

Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Síntese e Caracterização de Nanopartículas Baseadas em Óxidos de Ferro

Evandro Luiz Duarte



Orientador: Profa. Dra. Rosangela Itri

Co-Orientador: Prof. Dr. Mauricio S. Baptista

Tese de doutorado apresentada ao Instituto
de Física para a obtenção do título de
Doutor em Ciências

SBI-IFUSP



305M810T4338



Laboratório de Cristalografia

São Paulo
2005

4/20/06/05

Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Síntese e Caracterização de Nanopartículas Baseadas em Óxidos de Ferro

Evandro Luiz Duarte



Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Rosângela Itri
Co-Orientador: Prof. Dr. Mauricio S. Baptista

Tese de doutorado apresentada ao Instituto
de Física para a obtenção do título de
Doutor em Ciências

Banca Examinadora:

Prof^ª. Dr^ª. Rosângela Itri (Orientadora – IF-USP)
Prof. Dr. Antonio Domingues dos Santos (IF-USP)
Prof^ª. Dr^ª. Carmem Silva de Moya Partiti (IF-USP)
Prof^ª. Dr^ª. Liane Márcia Rossi (IQ-USP)
Prof. Dr. Jérôme Depeyrot (IF-UnB)

Rosângela Itri

São Paulo
2005

Armando Corbani Ferraz
Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Duarte, Evandro Luiz

Síntese e caracterização de nanopartículas baseadas em óxidos de ferro. São Paulo - 2005.

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo
Orientador: Profa. Dra. Rosangela Itri
Co-orientador: Prof. Dr. Mauricio da Silva Baptista

Instituto de Física - Departamento de Física Aplicada
Área de Concentração: Física

Unitermos:

1. Nanotecnologia – nanopartículas;
2. Física do estado sólido;
3. Estrutura dos sólidos;
4. Substância magnética – superparamagnetismo;
5. Bioquímica.

USP/IF/SBI-043/2005

À Deus

Dedico esta Tese aos meus pais:
Ezio e Telma;
irmãos: Sandra, Sirlene e Emerson;
e sobrinho Victor.

Gostaria de expressar os meus mais sinceros agradecimentos

à Dra. Rosangela Itri

pela orientação, paciência, amizade, incentivo e dedicação a este trabalho

AGRADECIMENTOS

Gostaria de manifestar meus agradecimentos também:

- Ao Dr. Mauricio S. Baptista, pela sua co-orientação e as valiosas discussões a respeito de síntese de nanopartículas e também pelo apoio sempre presente.

- Ao Dr. Gerardo Fabian Goya, por ter aberto as portas de seu laboratório para a realização das medidas de VSM, SQUID e espectroscopia Mössbauer, e também pelo grande apoio nas análises dos dados obtidos com estas técnicas, além de todas as discussões dos resultados.

- À Dra. Paula S. Haddad, pela grande amizade e pela colaboração na síntese e caracterização das nanopartículas recobertas com sílica.

- Ao Dr. Carlos Alberto Paula Leite, pelas medidas de microscopia eletrônica de transmissão.

- Ao Dr. Jivaldo R. de Matos, por ter permitido o uso dos aparelhos de *DSC* e *TG* e também pelas discussões dos resultados destas técnicas.

- À Dra. Maria Teresa Lamy, que me acolheu no laboratório de Biofísica onde trabalho como técnico especialista.

- Ao Sérgio Alexandre pela amizade e construção dos porta-amostras para medidas de *SAXS*, *XRD* e *VSM* que utilizei durante o doutorado.

- Aos meus amigos: Leandro, Ivan, Evaldo, Fábio, Tiago, Benatti, Roberto, Rafael, Francisco, Eric, Elisa, Nathaly, Luizão, Pri, Tina... , por todo o incentivo na realização desta tese;

- Aos colegas dos grupos de Cristalografia e Biofísica, sempre dispostos a ajudar quando necessário.

- À todos aqueles que estiveram presentes, cujos nomes não mencionei.

- Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

ABREVIATURAS

Principais abreviaturas utilizadas nesta Tese

ϕ	- Fração volume de gota;
ϕ_{calc}	- Fração volume de gota calculado;
ϕ_{sim}	- Fração volume de gota simulado;
σ_{TEM}	- Desvio padrão;
σ	- Magnetização específica;
σ_s	- Magnetização de saturação;
2θ	- Ângulo de espalhamento;
τ	- Tempo de relaxação;
τ_m	- Tempo de medida;
<i>AOT</i>	- Surfactante <i>bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sódio</i> ;
B_{hf}	- Campo magnético hiperfino;
D_{max}	- Dimensão máxima;
D_{TEM}	- Diâmetro típico;
$\langle D_{TEM} \rangle$	- Diâmetro médio;
d_o	- Diâmetro mediano;
<i>DSC</i>	- Calorimetria de Varredura Diferencial;
<i>FC</i>	- <i>Field Cooling</i> ;
<i>IS</i>	- Desvio Isomérico;
$P(r)$	- Função distribuição de distâncias;
<i>QS</i>	- Desdobramento Quadrupolar;
R_g	- Raio de Giro;
<i>SAXS</i>	- Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos;
<i>SPM</i>	- Estado superparamagnético;
<i>SQUID</i>	- <i>Superconducting Quantum Interference Devices</i> ;
T_B	- Temperatura de bloqueio;
<i>TEM</i>	- Microscopia Eletrônica de Transmissão;
<i>TG</i>	- Termogravimetria;
<i>VSM</i>	- Magnetômetro de amostra vibrante;
<i>XRD</i>	- Difração de Raios X;
$w_{y_água}$	- Soluções micelares na ausência de nanopartículas ($y=5,10, 20$ e 30);
w_x	- Soluções micelares na presença de nanopartículas ($x=10, 15, 20$ e 30);
w_{x_STT}	- Nanopartículas extraídas de micelas reversas Sem Tratamento Térmico ($x=10, 15, 20$ e 30);
w_{x_CTT}	- Nanopartículas extraídas de micelas reversas Com Tratamento Térmico ($x=10, 15, 20$ e 30);
<i>ZFC</i>	- <i>Zero Field Cooling</i> ;

RESUMO

Nanopartículas magnéticas têm importância para diversas áreas do conhecimento incluindo física, química e biologia. A obtenção de nanomateriais com características e formas definidas é um grande desafio para esta área. Neste trabalho, realizou-se dois processos de síntese em micelas reversas (*MRs*) e acopladas ao processo *sol-gel* e diversos métodos de caracterização de nanopartículas de óxidos de ferro. A utilização de micelas reversas como nanoreatores foi empregada com o intuito de se obter nanopartículas com tamanho e distribuição controladas. Caracterizamos as soluções micelares com a técnica de Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (*SAXS*) das partículas em suspensão e analisamos as nanopartículas do interior das *MR* após alguns passos de purificação, por termogravimetria, calorimetria de varredura diferencial e análise elementar. Além disso, as propriedades estruturais e morfológicas foram caracterizadas por Difração de Raios X (*XRD*) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (*TEM*). Suas propriedades magnéticas também foram investigadas usando as técnicas de magnetização (*VSM* e *SQUID*) e espectroscopia Mössbauer. As nanopartículas apresentaram tamanhos da ordem de 2 a 4 nanômetros, com pouca cristalinidade e impurezas decorrentes principalmente do surfactante. A estrutura cristalográfica indica que as nanopartículas são de ferridrita. Após tratamento térmico as propriedades destes materiais foram investigadas por *XRD*, *TEM*, espectroscopia Mössbauer e *VSM*. Uma transição de ferridrita para magnetita foi caracterizada com aquecimento. Na segunda parte do trabalho, realizamos várias rotas de síntese de nanopartículas de óxido de ferro por co-precipitação em meio metanólico, com o intuito de determinarmos a condição mais favorável para se criar um recobrimento de sílica na superfície da nanopartícula usando o processo *sol-gel*. A proporção de 25% metanol:base resultou na condição mais favorável para fazermos o recobrimento das nanopartículas com SiO_2 através de reação com *tetraetilortossilicato* (*TEOS*). A quantidade de *TEOS* foi variada na razão em volume de *Si* em relação ao *Fe*, seguindo as seguintes proporções 10, 20, 30, 50 e 70%. As caracterizações estruturais, morfológicas e magnética das nanopartículas foram feitas por *XRD*, espectroscopia de Transformada de Fourier por Infra-Vermelho (*FTIR*), *TEM*,

espectroscopia de imagem eletrônica (*ESI*), espectroscopia Mössbauer e medidas de magnetização (*VSM*), à temperatura ambiente. As partículas com menor concentração de sílica apresentaram cristalinidade com tamanho médio de $\sim 17\text{nm}$. Além disso, as propriedades magnéticas foram preservadas após o recobrimento, de tal forma que seu comportamento superparamagnético foi ainda observado, com uma redução da magnetização de saturação. A análise do *FTIR* sugere uma ligação da sílica nas partículas magnéticas, enquanto que as imagens de *ESI* sugerem que as nanopartículas de óxido de ferro funcionam como moldes para a ligação da sílica.

ABSTRACT

Magnetic nanoparticles have importance in several areas of knowledge including physics, chemistry and biology. Obtaining nanomaterials with well defined characteristic and shapes is a great challenge for this area of research.

In this work two synthetic processes for the synthesis of the magnetic nanoparticles were developed, in reversed micelles and *sol-gel* chemistry. Reverse micelles were used as nanoreactors with the goal of obtaining nanoparticles with controlled size and distribution. We characterized the nanoparticles in micelle solutions with small angle X-Ray scattering (SAXS) and analyzed the nanoparticles extracted from the reverse micelles after some purification steps using thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC), microanalysis (CHN). The structural and morphological properties were characterized by using X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The magnetic properties were also investigated by using magnetization techniques (VSM and SQUID) and Mössbauer spectroscopy. The nanoparticles presented sizes ranging from 2 to 4 nanometers, with small cristallinity and impurities due to the presence of surfactants. The nanoparticles were characterized to be ferrihydrite. After heat treatment the properties of these materials were also investigated by XRD, TEM, Mössbauer spectroscopy and VSM. A transition from ferrihydrite to magnetite was characterized. In the second part of the work, we realized several synthetic co-precipitation routes of iron oxides in methanolic media, with the goal of determining the most favorable condition to create a layer of silica into the iron-oxide particle, by using the *sol-gel* process. The proportion of 25% methanol:base resulted in the most favorable condition to do the recovery of the nanoparticles with SiO_2 , by the reaction with *tetraethylorthosilicate* (TEOS). The TEOS amount was varied in the Si to Fe ratio, following the proportions 10, 20, 30, 50 e 70%. The structural characterization of the nanoparticles was done by X-ray diffraction, Fourier Transform Infra-Red spectroscopy (FTIR), transmission electron microscopy with energy filter, electronic imaging spectroscopy (ESI), Mössbauer spectroscopy, magnetization measurements (VSM) at room temperature. The particles with smaller concentration of silica presented

crystallinity with average sizes of $\sim 17\text{nm}$. Also, the magnetic properties were preserved after the covering, and its superparamagnetic behavior was still observed with a reduction of the magnetization saturation. The *FTIR* analysis show the binding of the silica to the magnetic particles and the *ESI* images suggest that the iron oxide nanoparticles work as templates for the binding of silica.

ÍNDICE

Abreviaturas	v
Resumo	vi
Abstract	
viii	
Capítulo 1	1
1. Introdução	2
2. Propriedades Estruturais de Óxidos de Ferro	3
3. Propriedades Magnéticas de Nanopartículas	9
4. Objetivos do Trabalho	14
5. Apresentação da Tese	15
Referências	16
Capítulo 2	20
1. Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo – Análise Através da Função de Distribuição de Distâncias	21
1.1. Experimento de SAXS	24
1.1.1. Tratamento primário dos dados de SAXS	27
2. Difração de Raios X	29
2.1. Método Experimental	31
3. Microscopia Eletrônica	32
4. Análises Térmicas	34
4.1. Termogravimetria / Termogravimetria Derivada	34
4.1.1. Método Experimental	35
4.2. Calorimetria Diferencial de Varredura	36
4.2.1. Método Experimental	36
5. Espectroscopia Mössbauer	37
5.1. Interações Hiperfinas	39
5.1.1. Desvio Isomérico	39
5.1.2. Desdobramento Quadrupolar	40
5.1.3. Desdobramento Magnético – Campo Magnético Hiperfino	41
5.2. Espectrômetro Mössbauer	44
6. Técnicas de Magnetização	47
6.1. Magnetômetro de Amostra Vibrante	47
6.1.1. Método Experimental	49
6.2. SQUID	51
6.2.1. Curvas ZFC e FC	52

Referências	54
Capítulo 3	56
1. Introdução	57
2. Seção Experimental	60
2.1. Materiais	60
2.2. Síntese de Nanopartículas em Micelas Reversas	60
2.2.1. 1a Etapa: Diluições	61
2.2.2. 2a Etapa: Misturas (formação das soluções micelares)	62
2.2.3. 3a Etapa: Extração das nanopartículas do interior das micelas reversas	64
3. Resultados	66
3.1. SAXS de Soluções de Micelas Reversas	66
3.2. Amostras em pó sem tratamento térmico	76
3.2.1. Análises Térmicas e Elementar	76
3.2.2. Análise por: DRX, TEM	81
3.2.3. Análises por: VSM, SQUID e Espectroscopia Mössbauer ..	88
3.3. Amostras em pó com tratamento térmico	98
4. Discussão e Conclusões	107
Referências	111
Capítulo 4	114
1. Introdução	115
2. Seção Experimental	117
2.1. Materiais	117
2.2. Métodos de Síntese	117
2.2.1. Nanopartículas de Ferrita preparadas em soluções aquosas ..	117
2.2.2. Nanopartículas de Ferrita preparadas em soluções ácidas ..	118
2.2.3. Nanopartículas de Ferrita preparadas em soluções Metanólicas	119
2.2.4. Nanopartículas de Ferrita recobertas com sílica	120
3. Resultados e Discussões	121
3.1. Propriedades Estruturais e Morfológicas	121
3.1.1. Caracterização das amostras 4 e 5 após tratamento térmico ..	125
3.1.2. Caracterização das amostras 1, 2 e 3 sem tratamento térmico	127
3.1.3. Caracterização das amostras sintetizadas com o processo <i>sol-gel</i>	127
3.2. Propriedades Magnéticas	136
4. Conclusões	140
Referências	142
Capítulo 5	145
Referências	147
Anexo I	148

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	2
2. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE ÓXIDOS DE FERRO.....	3
3. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS	9
4. OBJETIVOS DO TRABALHO	14
5. APRESENTAÇÃO DA TESE	15
REFERÊNCIAS	16

1. INTRODUÇÃO

A síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas vêm sendo amplamente investigadas devido as suas aplicações em diferentes áreas tecnológicas, como: armazenamento de dados, catálises, dispositivos em micro-eletrônica, gravadores magnéticos de alta densidade, refrigeração magnética, entre outros [1-4].

Nanopartículas magnéticas contidas em um fluido carreador (ferrofluidos) ou incorporadas em lipossomos (magnetolipossomos) [5,6], também têm recebido atenção especial porque podem ser guiadas ou imobilizadas em um alvo biológico específico por um campo magnético externo [7-9]. Como exemplo, a imobilização de fármacos em fases sólidas nanométricas surge como uma alternativa ao emprego de agentes quimioterápicos e fototerápicos na forma molecular [10-12]. Quando administrada na forma livre [13], as drogas não têm especificidade pela região do tumor e inevitavelmente se espalham pelo corpo do paciente, causando efeitos colaterais diversos. Desta forma, o uso da droga imobilizada tem como propósito liberar a dose correta da droga especificamente nos tecidos ou células alvo, sem sobrecarregar o organismo com doses massivas, o que seria uma verdadeira revolução para drogas com efeitos colaterais severos.

As aplicações biomédicas potenciais dos sistemas magnéticos superam a atividade de carreadores de drogas, sendo usados também como agentes de contraste em imagens de ressonância magnética nuclear [13-18]. Baseada no comportamento diferente dos prótons de diferentes tecidos, a técnica fornece uma imagem das estruturas anatômicas, as quais podem ser melhor destacadas pelo uso de agentes de contraste. As nanopartículas magnéticas representam uma classe alternativa de agentes de contraste para ressonância magnética nuclear com vantagens do ponto de vista físico, pois destacam ainda mais o comportamento dos prótons de diferentes tecidos [13-18].

A hipertermia é o procedimento terapêutico empregado para proporcionar aumento de temperatura em uma região do corpo que esteja afetada por um tumor, com o objetivo de causar a morte das células cancerosas. Seu funcionamento se baseia no fato de que a temperatura de 41-42°C tem o efeito de destruir as células tumorais, uma vez que estas são menos resistentes a aumentos bruscos de temperatura do que as células

normais circunvizinhas. O aumento de temperatura requerido pela hipertermia pode ser atingido, entre outros métodos [19], pelo uso de nanopartículas magnéticas aplicando um campo magnético alternado [9,20,21].

Existem diversas rotas para a síntese de nanopartículas magnéticas de diferentes tamanhos. Estas são realizadas em solução aquosa [22 - 28] ou em sistemas estabilizados por surfactantes (micelas [29-31], vesículas [32] e monocamadas de Lagmuir [33-36]). Neste trabalho, focalizamos a obtenção de nanopartículas magnéticas utilizando: a co-precipitação em meio aquoso [37-39], a co-precipitação em meio ácido [40], a co-precipitação em meio alcoólico [41] e micelas reversas como nanoreatores [42 - 47]. A descrição e discussão de cada procedimento serão realizadas nos capítulos subsequentes. As principais propriedades estruturais e magnéticas das nanopartículas à base de óxido de ferro obtidas neste trabalho, são resumidas a seguir.

2. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE ÓXIDOS DE FERRO

As nanopartículas estudadas neste trabalho resultaram em três fases diferentes à base de óxidos de ferro. São elas: Ferridrita (2-linhas), magnetita e hematita.

- **Ferridritas** (fórmula aceita atualmente é $5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$) [48,49]: são óxidos de ferro de poucos nanômetros (2 a 6 nm), de coloração marrom avermelhada e pouca ordem estrutural. Elas contêm uma certa quantidade de moléculas de água fortemente ligadas a sua estrutura. O grau de ordenamento estrutural é variável e um conjunto de curvas de difração de raios X pode ser obtido com diferentes números de reflexões. Assim, as ferridritas são classificadas de acordo com o número destas reflexões. Por exemplo, ferridritas de 2-linhas (Figura 1.1-a) apresentam duas reflexões, enquanto a de 6-linhas (Figura 1.1-b) normalmente apresentam um número maior de reflexões, (originalmente, uma das primeiras estruturas conhecidas na literatura foi a de 6-linhas e, por isso, até hoje se usa essa nomenclatura). Quanto maior a quantidade de água em sua estrutura menor será sua ordem estrutural e, conseqüentemente, um menor número de linhas aparecerá num difratograma de raios X. Neste contexto, é muito comum encontrarmos na literatura

trabalhos que atribuem às curvas de difração, como as encontradas em ferridritas, como sendo de “materiais amorfos” [49-51].

A estrutura cristalográfica destes materiais ainda não é muito bem estabelecida apesar de vários modelos terem sido propostos [52-55]. Isto se deve a pouca informação que pode ser extraída dos difratogramas [56]. Atualmente dois modelos são aceitos e foram propostos por Towe e Brandley [52] e por Chukhrov e *col.* [53]. De acordo com estes modelos, a estrutura da ferridrita com 6-linhas pode ser visualizada como um tipo de hematita defeituosa, baseada num empacotamento hexagonal compacto (*hcp*) de ânions, mas com vacâncias de Fe^{3+} e uma considerável quantidade de água. A célula unitária desta estrutura tem os seguintes parâmetros de rede $a = 0,508 \text{ nm}$ e $c = 0,94 \text{ nm}$. Quanto a estrutura da ferridrita com 2-linhas, foi proposta como consistindo de quatro octaedros planares (Figura 1.2), onde as duas bandas de difração a *ca.* $0,26 \text{ nm}$ e $0,15 \text{ nm}$, têm sido atribuídas a cada uma das distâncias entre as camadas de *Fe*.

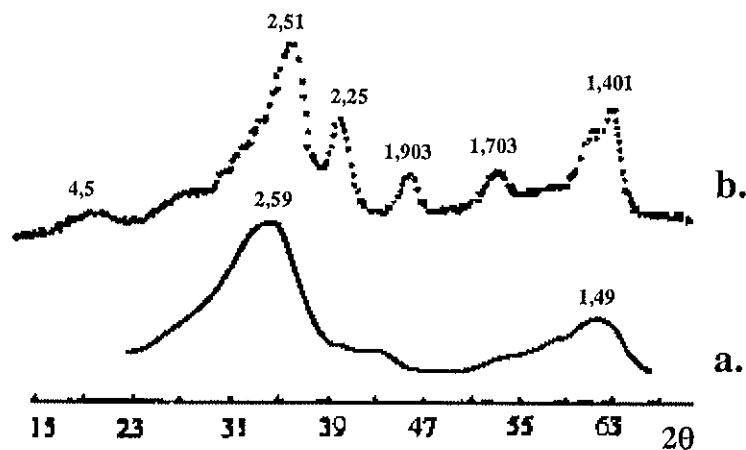


Figura 1.1: Curvas experimentais de difração de raios X para ferridritas de: (a) 2-linhas e (b) 6-linhas, obtidas com radiação $CuK\alpha$. Os valores dos espaçamentos interplanares (dados em Å) estão indicados nos máximos de cada reflexão. Esta figura foi extraída da referência [49].

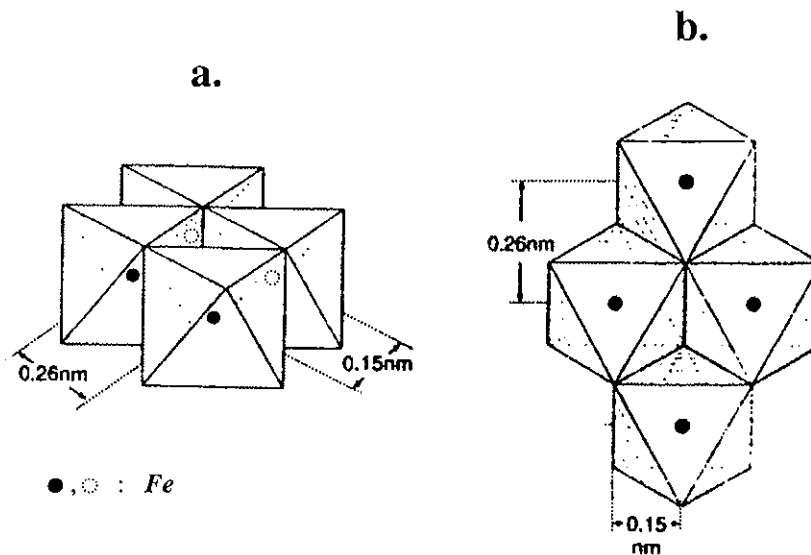


Figura 1.2: (a) Unidade tetramérica básica proposta para a ferridrita com 2 linhas; (b) Projeção desta estrutura para evidenciar as distâncias $Fe-Fe$ responsáveis pelas duas bandas observadas na curva de difração. Esta figura foi extraída da referência [48].

- Magnetita (Fe_3O_4) / Maghemita (γFe_2O_3):** Estes materiais apresentam uma estrutura conhecida como espinélio. Esta é caracterizada pelo empacotamento de íons de oxigênio (com raios $\sim 1,3 \text{ \AA}$) em um arranjo cúbico de face centrada, e os íons metálicos (com raios de $0,7$ a $0,8 \text{ \AA}$) ocupando os sítios entre os íons de oxigênio. Estes sítios são de dois tipos. No sítio tetraédrico (ou sítio **A**), o íon metálico está localizado no centro de um tetraedro cujos vértices são preenchidos por íons de oxigênio (Figura 1.3-a). No segundo sítio, chamado de octaédrico (ou sítio **B**), o íon metálico se localiza no centro de um octaedro cujos vértices são preenchidos por átomos de oxigênio (Figura 1.3-b). A célula unitária contém 8 íons metálicos de sítios **A**, 16 de sítios **B** e 32 oxigênios, fazendo com que uma representação da célula completa não seja muito informativa. Entretanto, podemos imaginar a célula unitária com aresta a dividida em oito octantes iguais, cada uma com aresta $a/2$, como mostrado na Figura 1.3-c. A Figura 1.3-d mostra dois destes octantes ampliados para melhor visualização. Nesta figura o sítio tetraédrico pode ser observado no centro do octante da direita (Figura 1.3-d) e outros sítios tetraédricos

ocorrem nos vértices deste octante. Quatro sítios octaédricos ocorrem no octante da esquerda (Figura 1.3-d) [48,57].

A estrutura também é encontrada em materiais da família das Ferritas com fórmula geral, $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ onde M^{2+} pode ser qualquer um dos seguintes metais divalentes ($M^{2+} : Mn, Zn, Cu, Co, Ni$ e Fe).

De fato, nem todos os sítios são preenchidos pelos íons metálicos. Somente 1/8 dos sítios **A** e 1/2 dos sítios **B** são ocupados (Tabela 1.1). Com relação à ordem de preenchimento destes sítios, podemos classificar os espinélios como normais, inversos ou mistos. Na estrutura normal, os íons metálicos divalentes M^{2+} ocupam os sítios tetraédricos, e os íons de ferro trivalentes (Fe^{3+}) ocupam os sítios octaédricos. Num espinélio inverso, os íons M^{2+} ocupam uma parte dos sítios octaédricos e os íons Fe^{3+} a outra parte dos sítios octaédricos e ainda os sítios tetraédricos. No caso de um espinélio misto, temos uma ocupação dos sítios intermediária entre a estrutura normal e inversa.

A magnetita e a maghemita apresentam estrutura semelhante [48] com parâmetros de rede $a = 0,839 \text{ nm}$ e $0,834 \text{ nm}$, respectivamente. O que as diferencia é o fato da magnetita consistir de íons Fe^{2+} ocupando 8 sítios tetraédricos (**A**) e íons Fe^{3+} ocupando 16 sítios octaédricos (**B**) numa célula unitária, enquanto na maghemita, ambos os sítios **A** e **B** são ocupados por átomos trivalentes Fe^{3+} . Neste contexto, existe uma grande dificuldade para se distinguir a magnetita da maghemita usando a técnica de difração de raios X, visto que ambas apresentam reflexões de raios X nas mesmas posições (Figura 1.4-a). Vários trabalhos encontrados na literatura relatam esta dificuldade em se distinguir a fase de um material quando este é baseado em magnetita ou maghemita [58-61].

Uma técnica tipicamente usada para diferenciar estas duas fases é a Espectroscopia Mössbauer (que veremos com maiores detalhes no próximo capítulo), visto que os espectros obtidos e conseqüentemente os parâmetros hiperfinos destas duas fases são muito diferentes [58-61].

- **Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)** [48]: A cela unitária é hexagonal, com parâmetros de $a = 0,50 \text{ nm}$ e de $c = 1,37 \text{ nm}$ [62], com seis fórmulas mínimas por cela unitária. A hematita também pode ser indexada no sistema romboédrico, cuja cela unitária seria $a_{rh} = 0,54$ e $\alpha = 55,3^\circ$, com duas fórmulas mínimas por célula unitária [48]. O arranjo dos cátions

produz pares de octaedros de $Fe(O)_6$, cada um compartilhando suas arestas com três octaedros vizinhos, no mesmo plano, e uma com um octaedro, em um plano adjacente. As principais reflexões obtidas por difração de raios X deste material pode ser observada na Figura 1.4-b.

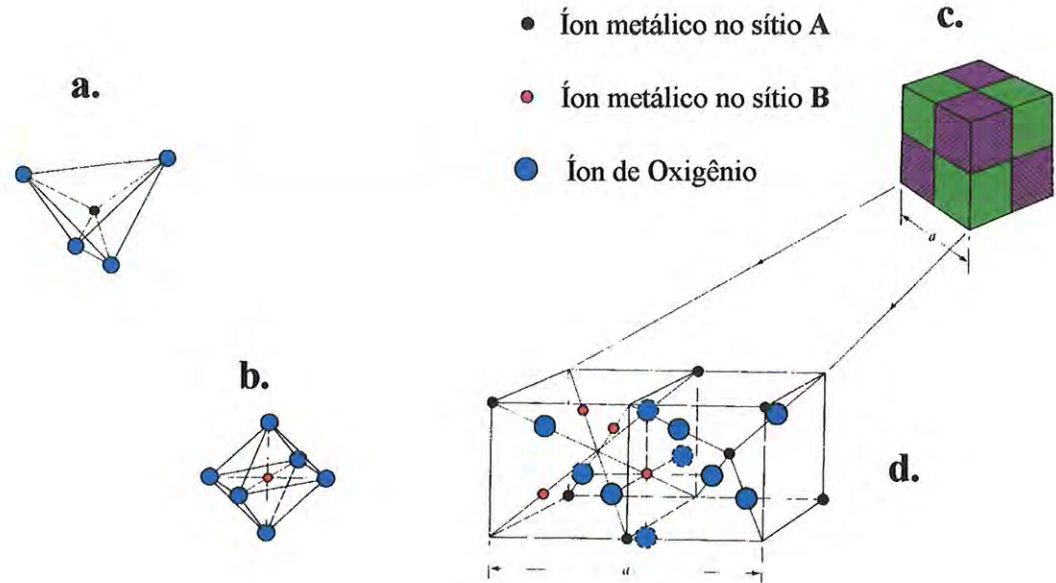


Figura 1.3: (a) sítio tetraédrico (também chamado de – Sítio A) de uma estrutura espinélio; (b) sítio octaédrico (também chamado de – Sítio B) de uma estrutura espinélio; (c) célula unitária da estrutura espinélio e (d) Ampliação de 2/8 da célula unitária de estrutura espinélio para melhor visualizar a disposição atômica dos sítios A e B [57].

Tabela 1.1: Arranjo dos íons metálicos na célula unitária de uma estrutura espinélio [57].

Sítio	Interstícios Existentes	Interstícios Ocupados	Ocupantes	
			Espinélio Normal	Espinélio Inverso
Tetraédrico (A)	64	8	$8 M^{2+}$	$8 Fe^{3+}$
Octaédrico (B)	32	16	$16 Fe^{3+}$	$8 M^{2+}$

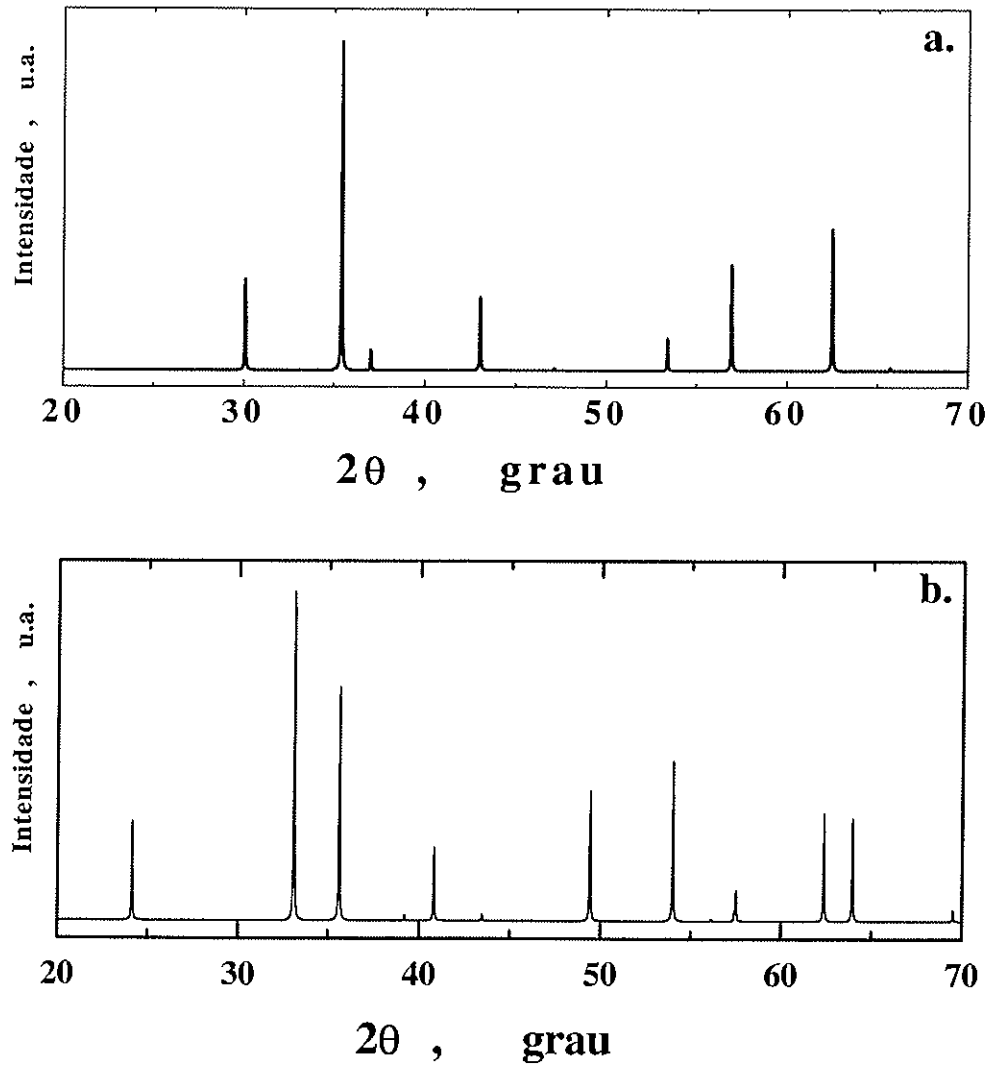


Figura 1.4: Curvas de difração de raios X: (a) da estrutura espinélio da magnetita, obtida da ficha catalográfica (JCPDF#19-0629). Esta é semelhante a maghemita [58-61]; (b) da estrutura hexagonal compacta da Hematita (JCPDF#33-0664)

3. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS

As propriedades magnéticas de um material são devidas inteiramente aos elétrons dos átomos, que têm um momento magnético (μ), em virtude de seus movimentos (em torno de seu próprio eixo e do núcleo do átomo). Este último também tem um momento magnético, mas é insignificante comparado ao dos elétrons e não afeta as propriedades magnéticas. O momento magnético associado a um elétron é determinado pelo seu giro em uma órbita circular com momento cinético orbital de valor unitário. O valor deste momento é dado em função do magnéton de Bohr (μ_B) [57]:

$$1\mu_B = \frac{eh}{4\pi \cdot mc} = 9,27 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$$

onde e é a carga do elétron, h é a constante de Planck, m é a massa do elétron e c é a velocidade da luz.

Um material magnético de volume V , composto de N átomos com momentos magnéticos, μ_i , apontando aleatoriamente no espaço, terá um momento magnético total igual a soma das contribuições de todos os μ_i desse volume:

$$\mu = \sum_i^N \mu_i \quad 1.1$$

Neste contexto, podemos definir a magnetização, M , de um material como sendo o momento magnético resultante por unidade de volume:

$$M = \frac{\mu}{V} \quad 1.2$$

A unidade da magnetização é a “*unidade eletromagnética / cm³*”, ou simplesmente “*emu / cm³*”. Nesta Tese adotamos a magnetização específica (σ) definida como: $\sigma = \frac{\mu}{m}$, onde m é a massa (unidade em gramas) do material.

Substâncias *Ferromagnéticas* têm momentos de dipolo magnéticos que tendem a se alinhar paralelamente uns aos outros, mesmo na presença de um campo magnético externo fraco. Uma vez alinhados os momentos, a substância permanecerá magnética até mesmo depois do campo externo ter sido removido. Um material ferromagnético no estado desmagnetizado é dividido em um número de pequenas regiões denominadas

domínios, onde todos os momentos magnéticos estão alinhados espontaneamente. Os limites entre os vários domínios com orientações diferentes são chamados de *fronteiras* dos domínios. Numa amostra desmagnetizada, os momentos magnéticos dos domínios estão orientados ao acaso, de modo que o momento magnético resultante é nulo (Figura 1.5-a). Quando a amostra é colocada num campo magnético externo, os domínios tendem a se alinhar com o campo (Figura 1.5-b), alcançando um valor de magnetização máximo (M_S – magnetização de saturação). Com a remoção do campo magnético externo a amostra retém a magnetização efetiva na direção do campo original.

Em materiais *paramagnéticos* os átomos possuem momentos magnéticos que interagem fracamente uns com os outros, e na ausência de um campo magnético uniforme estão orientados ao acaso. A magnetização neste caso é nula. Quando um campo magnético externo é aplicado ao material, o torque resultante sobre os momentos magnéticos tende a alinhá-los na direção do campo. Entretanto, a agitação térmica dos átomos se opõe a esta tendência e tende a manter os momentos magnéticos apontando aleatoriamente, resultando em um alinhamento parcial na direção do campo.

O efeito de um aumento na temperatura é de aumentar a desordem dos momentos e reduzir a magnetização. A relação entre a magnetização, M , a temperatura, T , e o campo magnético externo aplicado, H , é dada por: $M = C \cdot \frac{H}{T}$, conhecida como a *lei de Curie*, sendo C denominada de constante de Curie. Existe uma temperatura crítica tal que, quando uma substância ferromagnética a atinge ou excede, a energia térmica é suficiente para provocar a orientação aleatória dos momentos magnéticos, e a substância fica paramagnética. Esta temperatura crítica é conhecida com temperatura de Curie.

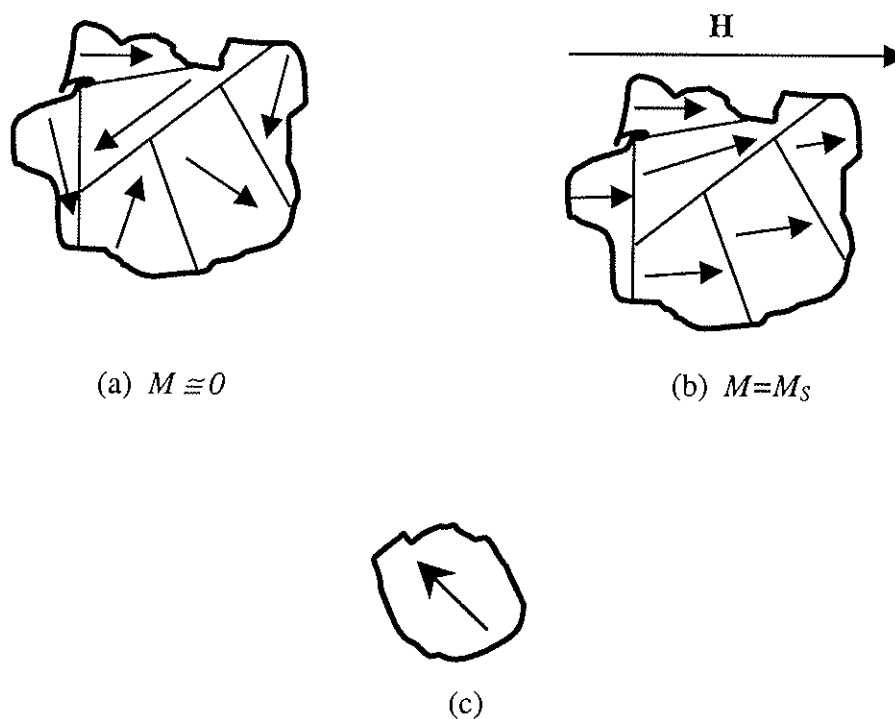


Figura 1.5: Representação esquemática de um material com multi-domínios magnéticos inicialmente desmagnetizado na ausência (a) e presença (b) de um campo magnético, H , externo. (c) Monodomínio magnético.

Vamos considerar agora materiais com dimensões extremamente reduzidas como as nanopartículas magnéticas, tal que o volume total corresponda a um único domínio magnético, denominado de *monodomínio* magnético (Figura 1.5-c). Neste contexto, cada átomo de uma partícula faz parte de um arranjo magneticamente ordenado com momentos magnéticos alinhados em uma única direção espacial e, portanto, o momento magnético total é a soma de todos os momentos atômicos da partícula. Como referência é interessante fazer a seguinte comparação: o momento magnético de um paramagneto normal é geralmente da ordem de alguns poucos magnétons de Bohr (μ_B), enquanto que o

de uma partícula esférica de *Fe* com 5 nm de diâmetro (que contém ~5.600 átomos) é de aproximadamente $12.000 \mu_B$ [57]. Por isso, o termo *superparamagnético* [63] é utilizado para descrever o comportamento magnético dos sistemas constituídos por esse tipo de partículas.

Partículas monodomínio apresentam contribuições anisotrópicas à sua energia total, associadas com sua forma, tensões sofridas ou à própria estrutura cristalina. Em muitos casos, a suposição de uma anisotropia uniaxial é bastante apropriada e, neste caso, a energia de anisotropia, E_A , terá dois mínimos, na direção do eixo de fácil magnetização dessa partícula. Esta energia pode ser escrita como [57,65]:

$$E_A = K_a V \cdot \text{sen}^2(\theta) \quad 1.3$$

onde K_a é a constante de anisotropia, V é o volume da partícula e θ é o ângulo entre o vetor momento magnético e o eixo de fácil magnetização (Figura 1.6-a). Assim, o momento magnético tem duas posições equivalentes do ponto de vista energético, mas para passar de uma para outra deve atravessar uma barreira de potencial de altura $K_a V$ (Figura 1.6-b). A energia térmica ($E_T = k_B T$, onde k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura) pode fazer com que os momentos magnéticos não fiquem em uma direção fixa o tempo todo, mas oscilem constantemente em todas as direções, desde que esta energia térmica seja maior que a energia de anisotropia. A frequência (f) com que o momento magnético oscila de um mínimo para outro é dado por:

$$f = \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{K_a V}{k_B T}\right)$$

onde o fator pré-exponencial $\tau_0 = 10^{-9}$ s [57]. Portanto, podemos definir um tempo de relaxação, τ , característico de cada partícula, que é essencialmente o tempo médio para reverter o momento magnético de um estado de equilíbrio a outro, da seguinte forma:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(+\frac{K_a V}{k_B T}\right) \quad 1.4$$

Se $k_B T \gg K_a V$ (altas temperaturas ou pequenos volumes), τ , tende a ser muito menor que o tempo característico de uma medida, τ_m , e a partícula se encontra no estado superparamagnético. Por outro lado, se $k_B T \ll K_a V$, τ pode ser muito maior que τ_m , e a magnetização da partícula permanece bloqueada no mesmo mínimo local de energia, e

portanto a partícula é dita bloqueada. No próximo capítulo discutiremos em mais detalhes os tempos de relaxação em função dos tempos de medidas de diferentes técnicas.

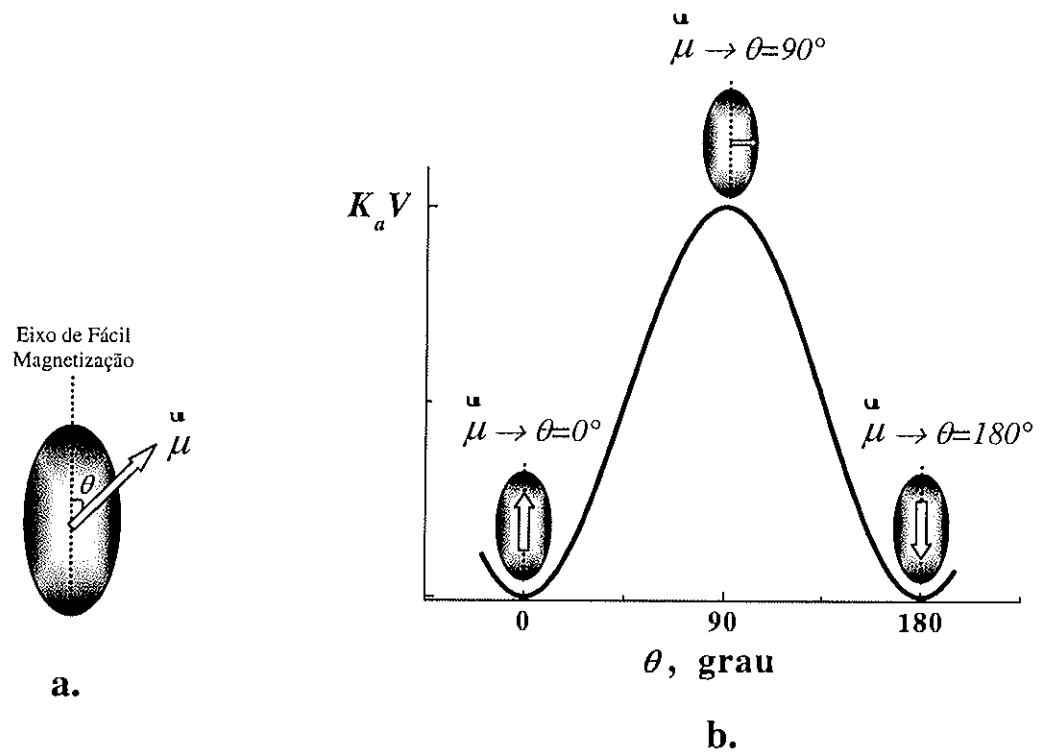


Figura 1.6: (a) Partícula magnética com eixo de fácil magnetização bem definido; (b) barreira de energia que o momento magnético deve ultrapassar para sofrer reversão.

Informações complementares a respeito do fenômeno de superparamagnetismo podem ser obtidas nas seguintes referências [57, 64-66].

4. OBJETIVOS DO TRABALHO

Visando aplicações biológicas, as nanopartículas devem apresentar baixos níveis de toxicidade, assim como um elevado momento de saturação (*superparamagnetismo*) que permita minimizar as doses requeridas. Neste contexto, a magnetita (Fe_3O_4) aparece como um promissor candidato, dado que apresenta uma alta temperatura de Curie (T_C), elevado momento de saturação ($90-98 \text{ emu/g}$), e tem apresentado os mais baixos índices de toxicidade em testes pré-clínicos [67]. Embora do ponto de vista da produção o material seja barato, podendo ser obtido com elevada pureza por métodos relativamente simples, a fabricação de nanopartículas magnéticas e estruturalmente ordenadas de poucos nanômetros é intrinsecamente problemática, pois a alta relação superfície / volume faz com que os efeitos da desordem superficial sejam dominantes (como veremos adiante). Esta situação requer a utilização de métodos de síntese controlada que garantam reprodutibilidade e eficiência na resposta magnética do material granular.

Assim, dois trabalhos foram desenvolvidos nesta tese:

- o primeiro, compreende a síntese de nanopartículas magnéticas utilizando micelas reversas como nanoreatores. Preparamos soluções com diferentes tamanhos de micelas para observarmos como estas poderiam influenciar no tamanho e na distribuição de tamanhos das nanopartículas. O intuito era obter nanopartículas magnéticas de tamanhos controlados devido à limitação espacial imposta pelo poço aquoso das micelas reversas;
- o segundo trabalho foi desenvolvido com o objetivo de encontrarmos uma rota alternativa para preparar nanopartículas magnéticas recobertas com sílica como perspectiva de funcionalizar moléculas foto-ativas na superfície das mesmas. Um emprego potencial desta nanopartícula seria, num futuro, em terapia fotodinâmica para tratamento de doenças degenerativas como câncer. Para isso, realizamos várias rotas para a síntese das nanopartículas de óxido de ferro, usando como base o método de co-precipitação (como veremos no capítulo 4). O revestimento das nanopartículas magnéticas com uma camada de sílica foi obtido pela hidrólise do precursor *tetraetilortossilicato* (TEOS).

5. APRESENTAÇÃO DA TESE

Neste capítulo introdutório, focalizamos nossa atenção nas aplicações de nanopartículas magnéticas. Fizemos também uma rápida descrição das propriedades estruturais e magnéticas tipicamente apresentadas por materiais à base de óxidos de ferro. Finalmente apresentamos os objetivos para o desenvolvimento deste trabalho.

No capítulo 2 apresentaremos as principais técnicas experimentais utilizadas para as caracterizações dos sistemas nanoestruturados, assim como faremos uma breve introdução sobre a metodologia empregada para a análise dos dados.

No capítulo 3 apresentaremos o processo de síntese de nanopartículas à base de óxido de ferro utilizando micelas reversas como nanoreatores. Ainda neste capítulo apresentaremos as caracterizações realizadas nestas partículas em três condições distintas: (1) em solução micelar; (2) em pó, previamente extraídas da solução micelar; (3) em pó, com tratamento térmico.

No capítulo 4 apresentaremos as rotas de síntese de nanopartículas utilizando como base o método de co-precipitação e, em seguida, a formação de uma camada de sílica na superfície destas nanopartículas. Na seqüência deste capítulo, apresentaremos os resultados obtidos das diferentes técnicas de caracterização empregadas.

No capítulo 5 faremos um resumo das principais conclusões deste trabalho e as perspectivas a serem desenvolvidas em trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS

- [1] S.H. Sun, C.B. Murray, *J. Appl. Phys.*, **85**, 4325-4330 (1999).
- [2] R.D. Shull, *IEEE Trans. Magn.*, **29**, 2614-2615 (1993).
- [3] R.W. Siegel, *MRS Bulletin*, **15**, 60-67 (1990).
- [4] Y.T. Han, *MRS Bulletin*, **14**, 13 (1989).
- [5] M. Yanase, M. Shinkai, H. Honda, T. Wakabayashi, J. Yoshida, T. Kobayashi, *Jpn. J. Cancer Res.*, **89**, 775-782 (1998).
- [6] M. Koneracká, P. Kopcanský, P. Sosa, J. Bagel'ová, M. Timko, *J. Magn. Magn. Mater.*, a ser publicado (2005).
- [7] A.K. Gupta, A.S.G. Curtis, *J. Mat. Scien: Mat. Med.*, **15**, 493-496 (2004).
- [8] J. Roger, J.N. Pons, R. Massart, A. Halbreich, J.C. Braci, *Eur. Phys. J. AP.*, **5**, 321 (1999).
- [9] A. Jordan, R. Scholz, M. Maier-Hauff, M. Johannsen, P. Wust, J. Nadobny, H. Schirra, H. Schmidt, S. Deger, S. Loening, W. Lanksch, R. Felix, *J. Magn. Magn. Mater.*, **225**, 118-126 (2001).
- [10] T. Ogiso, M. Iwaki, T. Paku, *J. Pharm. Sci.*, **84**, 482-488 (1995).
- [11] S.Z. Wang, R.M. Gao, F.M. Zhou, M. Selke, *J. Mater. Chem.*, **14**, 487-493 (2004).
- [12] I. Roy, T.H. Ohulchanskyy, H.E. Pudavar, E.J. Bergey, A.R. Oseroff, J. Morgan, T.J. Dougherty, P.N. Prasad, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7860-7865 (2003).
- [13] R. Kopelman, M. Philbert, Y.-E.L. Koo, B.A. Moffat, F.R. Reddy, P. McCouville, D.E. Hall, T.L. Chenevert, M. S. Bhojani, S.M. Buck, A. Rehemtulla, B.D. Ross, *J. Magn. Magn. Mater.*, a ser publicado (2005).
- [14] B. Bonnemain, *J. Drug Target.*, **6**, 167-174 (1998); Y. Okuhata, *Adv. Drug Delivery Rev.*, **37**, 121-137 (1999).
- [15] M.F. Kircher, J.R. Allport, E.E. Graves, V. Love, L. Josephson, A.H. Lichtman, R. Weissleder, *Cancer Research*, **63**, 6838-6846 (2003).
- [16] E.X. Wu, H.Y. Tang, K.K. Wong, J. Wang, *J. Magn. Reson Imaging*, **19**, 50-58 (2004).
- [17] R. Bachmann, R. Conrad, B. Kreft, O. Luzar, W. Block, S. Flacke, D. Pauleit, F. Traber, J. Gieseke, K. Saebo, H. Schild, *J. Magn. Reson Imaging*, **16**, 190-195 (2002).
- [18] J.R. Alger, J.H. Harreld, S. Chen, J. Mintorovitch, D.S.K. Lu, *J. Magn. Reson Imaging*, **14**, 586-594 (2001).
- [19] J. van der Zee, *Eur. Soc. Med. Onc.*, **13**, 1173-1184 (2002).

-
- [20] A. Ito, Y. Kuga, H. Honda, H. Kikkawa, A. Horiuchi, Y. Watanabe, T. Kobayashi, *Cancer Lett.*, **212**, 167-175 (2004).
- [21] G. Kong, R.D. Braun, M.W. Dewhirst, *Cancer Research*, **60**, 4440-4445 (2000).
- [22] F.A. Tourinho, J. Depeyrot, G.J. da Silva, M.C.F.L. Lara, *Braz. J. Phys.*, **28**, 413-427 (1998).
- [23] F.A. Tourinho, A.F.C. Campos, R. Aquino, M.C.F.L. Lara, J. Depeyrot, *J. Magn. Magn. Mater.*, **252**, 29-31 (2002).
- [24] J. Depeyrot, E.C. Sousa, R. Aquino, F.A. Tourinho, E. Dubois, J.-C. Bacri, R. Perzynski, *J. Magn. Magn. Mater.*, **252**, 375-377 (2002).
- [25] R. Itri, J. Depeyrot, F.A. Tourinho, M.H. Sousa, *Eur. Phys. J. E*, **4**, 201-208 (2001).
- [26] X.K. Zhao, P.J. Horve, J.H. Fendler, *J. Phys. Chem.*, **93**, 908 (1989).
- [27] X.K. Zhao, S. Xu, J.H. Fendler, *J. Phys. Chem.*, **94**, 2573 (1990).
- [28] F.C. Meldrum, N.A. Kotov, J.H. Fendler, *J. Phys. Chem.*, **98**, 4506 (1994).
- [29] M.P. Pileni, *J. Phys. Chem.*, **97**, 6961-6973 (1993).
- [30] M.P. Pileni, *Langmuir*, **13**, 3266-3276 (1997).
- [31] L. Motte, F. Billoudet, M.P. Pileni, *J. Phys. Chem.*, **99**, 16425-16429 (1995).
- [32] S. Mann, J.P. Hannington, *J. Coll. Int. Sci.*, **122**, 326 (1988).
- [33] X. Peng, Y. Zhang, J. Yang, B. Zou, L. Xiao, T. Li, *J. Phys. Chem.*, **96**, 3412 (1992).
- [34] X. Peng, M.L. Gao, Y.Y. Zhao, S.H. Kang, Y.H. Zhang, Y. Zhang, D.J. Wang, L.Z. Xiao, T. Li, *Chem. Phys. Lett.*, **209**, 233 (1993).
- [35] D. Brandl, C. Schoppmann, C. Tomaschko, J. Markl, H. Voit, *Thin Solid Film*, **249**, 113 (1994).
- [36] H. Okada, K. Sakata, T. Kunitake, *Chem. Mat.*, **2**, 89 (1990).
- [37] R. Massart, *IEEE Trans. Magn.*, **17**, 1247-1248 (1983).
- [38] Q. Chen, A.J. Rondinone, V.C. Chakoumakos, Z.J. Zhang, *J. Magn. Magn. Mat.*, **194**, 1-7 (1999).
- [39] J.P. Chen, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, G.C. Hadjipanayis, E. Devlin, A. Kostikas, *Phys. Rev. B*, **54**, 9288-9296 (1996).
- [40] P. Berger, N.B. Adelman, K.J. Beckman, D.J. Campbell, A.B. Ellis, G.C. Lisensky, *J. Chem. Ed.*, **76**, 943-948 (1999).
- [41] P. S. Haddad, E. L. Duarte, M. S. Baptista, G. F. Goya, C. A. P. Leite, R. Itri, *Prog. Coll. Pol. Sci.*, **128**, 232-238 (2004);

- [42] M.P. Pileni, *J. Phys. Chem.*, **97**, 6961-6973 (1993); L. Motte, F. Billoudet, M.P. Pileni, *J. Phys. Chem.*, **99**, 16425-16429 (1995); M.P. Pileni, *Langmuir*, **13**, 3266-3276 (1997); J.F. Hochepped, P. Bonville, M.P. Pileni, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 905-912 (2000).
- [43] V. Pillai, P. Kumar, M.J. Hou, P. Ayyub, D.O. Shah, *Adv. Coll. Int. Sci.*, **55**, 241-269 (1995).
- [44] L. Liz, M.A.L. Quintela, J. Mira, J. Rivas, *J. Mat. Scien.*, **29**, 3797-3801 (1994).
- [45] C. Liu, B.S. Zou, A.J. Rondinone, Z.J. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1141-1145 (2000).
- [46] S.A. Morrison, C.L. Cahill, E.E. Carpenter, S. Calvin, V.G. Harris, *J. Appl. Phys.*, **93**, 7489-7491 (2003).
- [47] K.M. Lee, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, G.C. Hadjipanayis, *IEEE Trans. Magn.*, **28** 3180-3182 (1992).
- [48] R.M. Cornell, U. Schwertmann, "The Iron Oxides", 1^a Ed. (VCH: Germany, 1996).
- [49] J.L. Jambor, J.E. Dutrizac, *Chem. Rev.*, **98**, 2549-2585 (1998).
- [50] C. Liu, B.S. Zou, A.J. Rondinone, Z.J. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1141-1145 (2000).
- [51] K.M. Lee, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, G.C. Hadjipanayis, *IEEE Trans. Magn.*, **28** 3180-3182 (1992).
- [52] K.M. Towe, W.F. Bradley., *J. Coll. Int. Sci.*, **24**, 384 (1967).
- [53] F.V. Chukhrov, B.B. Zvyagin, A.I. Gorshkov, L.P. Ermilova, V.V. Balashova., *Chem. Geol.*, **12**, 67 (1973).
- [54] A.A. Van der Giessen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 2155 (1966).
- [55] P.M. Harrison, F.A. Fischbach, T.G. Hoy, G.H. Haggis, *Nature*, **216**, 1188 (1967).
- [56] V.A. Drits, B.A. Sakharov, A.L. Salyn, A. Manceau, *Clay Miner.*, **28**, 185 (1993).
- [57] B.D. Cullity, "Introduction to Magnetic Materials", 1^a Ed. (Addison-Wesley: London, 1972).
- [58] Y.B. Khollla, S.R. Dhage, H.S. Potdar, S.B. Deshpande, P.P. Bakare, S.D. Kulkarni, S.K. Date, *Mat. Lett.*, **56**, 571-577 (2002).
- [59] L. Liz, M.A.L. Quintela, J. Mira, J. Rivas, *J. Mat. Scien.*, **29**, 3797-3801 (1994).
- [60] C. Balasubramaniam, Y.B. Kholllam, I. Banerjee, P.P. Bakare, S.K. Date, A.K. Das, S.V. Bhoraskar, *Mat. Lett.*, **58**, 3958-3926 (2004).
- [61] Y. Ni, X. Ge, Z. Zhang, Q. Ye, *Chem. Mat.*, **14**, 1048-1052 (2002).
- [62] R.L. Blake *et al.*, *Amer. Mineral*, **51**, 123-129 (1966).
- [63] C.P. Bean, J.D. Livingston, *J. Appl. Phys.*, **30**, 120-& (1959).
- [64] D. Predoi, V. Kuncser, E. Tronc, M. Nogues, U. Russo, G. Principi, G. Filoti, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 1797-1811 (2003)

[65] M. Knobel, *Rev. Bras. Ens. Fís.*, **22**, 387-395 (2000).

[66] <http://macbeth.if.usp.br/~goya/spm.htm>

[67] U. Häfeli, W. Schütt, J. Teller, M. Zborowski, “*Scientific and Clinical Applications of Magnetic Microspheres*”, 1^aEd. (Plenum Press: Nova Iorque, 1997).

Capítulo 2

MATERIAIS E MÉTODOS

ÍNDICE

1. ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO – ANÁLISE ATRAVÉS DA FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO DE DISTÂNCIAS.....	21
1.1. EXPERIMENTO DE SAXS.....	24
1.1.1. Tratamento primário dos dados de SAXS	27
2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	29
2.1. MÉTODO EXPERIMENTAL	31
3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA	32
4. ANÁLISES TÉRMICAS.....	34
4.1. TERMOGRAVIMETRIA / TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA.....	34
4.1.1. Método Experimental	35
4.2. CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL.....	36
4.2.1. Método Experimental	36
5. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	37
5.1. INTERAÇÕES HIPERFINAS.....	39
5.1.1. Desvio Isomérico	39
5.1.2. Desdobramento Quadrupolar	40
5.1.3. Desdobramento Magnético – Campo Magnético Hiperfino	41
5.2. ESPECTRÔMETRO MÖSSBAUER.....	44
6. TÉCNICAS DE MAGNETIZAÇÃO	47
6.1. MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE.....	47
6.1.1. Método Experimental	49
6.2. SQUID	51
6.2.1. Curvas ZFC e FC	52
REFERÊNCIAS	54

1. ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO – ANÁLISE ATRAVÉS DA FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO DE DISTÂNCIAS

A técnica de espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS – “*Small Angle X-Ray Scattering*”) permite estudar características estruturais (forma e tamanho) de partículas de dimensões coloidais (entre dezenas e centenas de Angström – $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$) dispersas numa matriz homogênea. Uma partícula espalhadora pode compreender um único objeto espalhador ou um aglomerado de objetos formando domínios dispersos numa matriz homogênea. O importante é que as partículas espalhadoras possuam uma densidade eletrônica ρ , que as diferencie da matriz ρ_0 .

Neste contexto, a intensidade de espalhamento de raios X, $I(q)$, de um conjunto de partículas distribuídas isotropicamente em uma matriz homogênea, pode ser representada por [1,2]:

$$I(q) \propto P(q) \cdot S(q) \quad 2.1$$

onde a média orientacional da forma da partícula é expressa pelo fator de forma, $P(q)$, que depende da forma da partícula e da distribuição de densidades eletrônicas, $\rho(r)$, em seu interior; a interação entre partículas é expressa pela função de interferência entre partículas ou também conhecida como fator de estrutura, $S(q)$, que depende da posição relativa entre centros espalhadores; e q corresponde ao módulo do vetor de espalhamento, relacionado ao ângulo de espalhamento, 2θ , e ao comprimento de onda, λ , por:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta). \quad 2.2$$

Para sistemas suficientemente diluídos tal que os objetos espalhadores possam ser considerados como não interagentes ($S(q) = 1$, eq. 2.1), a intensidade de espalhamento $I(q)$ é simplesmente proporcional a $P(q)$. Neste caso, é possível descrever $I(q)$ através de uma transformada de Fourier da função distribuição de distância, $p(r)$, tal que [3]:

$$I(q) = 4\pi \int_0^{D_{\text{max}}} p(r) \left[\frac{\text{sen}(q \cdot r)}{q \cdot r} \right] dr \quad 2.3$$

e a transformada inversa da eq. 2.3, permite calcular a função $p(r)$ a partir da intensidade espalhada:

$$p(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} I(q) [(q \cdot r) \cdot \text{sen}(q \cdot r)] dq \quad 2.4$$

onde, D_{max} , na eq. 2.3 corresponde à dimensão máxima do objeto espalhador de tal forma que $p(r)$ vai a zero para $r \geq D_{max}$. A princípio, a função $p(r)$ contém as mesmas informações que a intensidade de espalhamento $I(q)$, mas no espaço real a morfologia da partícula espalhadora (forma e tamanho) pode ser inferida da função $p(r)$. Como exemplo, apresentamos na Figura 2.1 curvas de espalhamento típicas e as respectivas funções $p(r)$ de diferentes corpos geométricos com a mesma dimensão máxima. No caso de partículas globulares (curva 1) a $p(r)$ tem a forma de um sino com o máximo em torno de $D_{max}/2$. Partículas alongadas apresentam um máximo da $p(r)$ a pequenas distâncias correspondendo ao raio da seção transversal (curva 2). Partículas em forma de disco mostram um máximo da $p(r)$ muito alargado (curva 3), e também deslocado para distâncias menores que $D_{max}/2$. Um máximo deslocado para distâncias maiores que $D_{max}/2$ pode ser indicativo de partículas ocas (curva 4). Partículas consistindo de subunidades podem mostrar múltiplos máximos. No exemplo, o primeiro máximo corresponde às distâncias intra-subunidades e o segundo à distâncias entre as subunidades (curva 5).

O efeito de interferência entre partículas é frequentemente observado em trabalhos de espalhamento a baixos ângulos. Tal efeito pode provocar consideráveis distorções na função $p(r)$. No caso de haver um potencial repulsivo de interação entre partículas homogêneas espalhadoras, a intensidade de espalhamento decresce com a concentração em ângulos pequenos ($q \rightarrow 0 \text{ \AA}^{-1}$), tendo como consequência uma aparente diminuição no valor de D_{max} da $p(r)$, seguida de um mínimo da função $p(r)$. A dimensão máxima D_{max} da partícula espalhadora pode ser estimada do valor de “ r ” na qual $p(r)$ possui seu valor mínimo. Além disso, a função $p(r)$ pode oscilar em torno do zero para grandes valores de r [3]. A Figura 2.2 ilustra um exemplo.

A partir da função $p(r)$, na ausência de interferência entre partículas, também é possível calcular o raio de giro R_g , da partícula espalhadora por:

$$R_g^2 = \frac{\int_0^{D_{\max}} p(r)r^2 dr}{2 \int_0^{D_{\max}} p(r) dr} \quad 2.5$$

A determinação da $p(r)$ como a transformada de Fourier de $I(q)$ (Eq. 2.4) apresenta alguns problemas referentes a efeitos de truncamento ($I(q)$ é somente conhecida no intervalo $q_{\min} \leq q \leq q_{\max}$) e a influência de um espalhamento de fundo remanescente. Estes podem causar oscilações artificiais errôneas na função $p(r)$. Para resolver estes problemas, foram propostos na literatura alguns métodos de transformada indireta. Em particular, neste trabalho utilizaremos o método de Transformada de Fourier Indireta Generalizada (*GIFT – Generalized Indirect Fourier Transformation*) desenvolvido por O. Glatter *e col.* [5-10], que gera funções $p(r)$ relativas as $I(q)$ que melhor se ajustam aos dados experimentais. Além disso, nos permite corrigir distorções nas curvas de SAXS introduzidas pela geometria do feixe. Detalhes a respeito deste método podem ser obtidos nas referências [2,3,5-12].

1.1. Experimento de SAXS

As curvas de espalhamento de raios X a baixos ângulos foram obtidas no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da USP. Foi utilizada uma câmara de espalhamento a baixos ângulos acoplada a uma das janelas de um gerador de raios X de anodo rotatório da Rigaku-Denki (radiação do Cu K_{α} , comprimento de onda $\lambda=1,5418\text{\AA}$), com geometria de transmissão e colimação de fendas linha. A potência utilizada para gerar os raios X foi de 10 kW (200 mA \times 50 kV). A fotografia deste aparelho pode ser vista na Figura 2.3-a.

A Figura 2.3-b apresenta um esquema do referido equipamento: da direita para a esquerda, existe na saída da fonte de raios X (**F**) um monocromador de cristal de grafite (**M**), definindo o comprimento de onda $\lambda_{\text{Cu K}\alpha}$.

O sistema de colimação compreende o seguinte conjunto de fendas linha:

F₁: fenda de seção transversal fixa (largura $u=0,5\text{ mm}$ e altura $h=10\text{ mm}$).

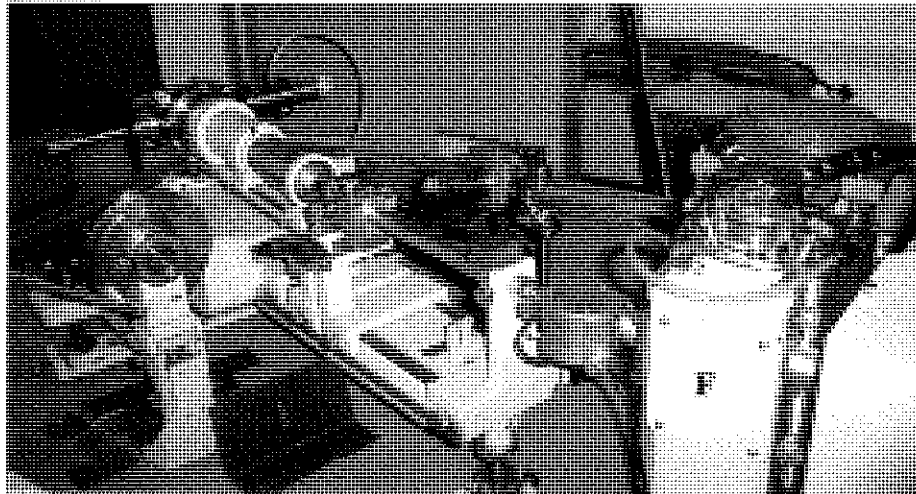
F₂: fenda de seção transversal fixa ($u=0,3\text{ mm}$ e $h=10\text{ mm}$).

F₃: fenda lábios (u variável e $h=10\text{ mm}$ fixa). Esta fenda elimina o espalhamento parasita ocasionado por **F₂**, suas bordas se aproximam, mas não tocam o feixe direto. Este sistema de colimação resulta em um feixe linha com dimensões no plano da amostra (**PA**) de $u=0,3\text{ mm}$ e $h=11\text{ mm}$.

A amostra em solução é acondicionada em capilar cilíndrico de vidro com diâmetro interno de $1,5\text{ mm}$. O capilar é inserido num porta-amostras (**PA**, Figura 2.3-b) cuja posição é alinhada usando-se uma base móvel acoplada a um parafuso micrômetro tal que o feixe de raios X passe através da amostra e seja registrado pelo detector (**D₁**). O espaço entre a amostra e o detector foi mantido em vácuo (**CV** – caminho de vácuo) para minimizar o efeito de espalhamento dos raios X pelo ar. Um bloqueador de feixe foi usado no plano do detector para evitar que o feixe não espalhado pela amostra atinja diretamente o detector, super expondo-o e danificando a medida. O detector (**D₁**), do tipo placa de imagem, foi posicionado na saída do caminho de vácuo a uma distância de $478(1)\text{ mm}$ da amostra. O tempo de exposição de cada medida foi de 4 horas.

Nas condições de alinhamento descritas, foi possível obter as curvas de SAXS no intervalo angular de: $0,2^\circ < 2\theta < 5,0^\circ$, que corresponde em termos de vetor de espalhamento (Eq. 2.2) a um intervalo de: $0,01\text{ \AA}^{-1} < q < 0,35\text{ \AA}^{-1}$.

a.



b.

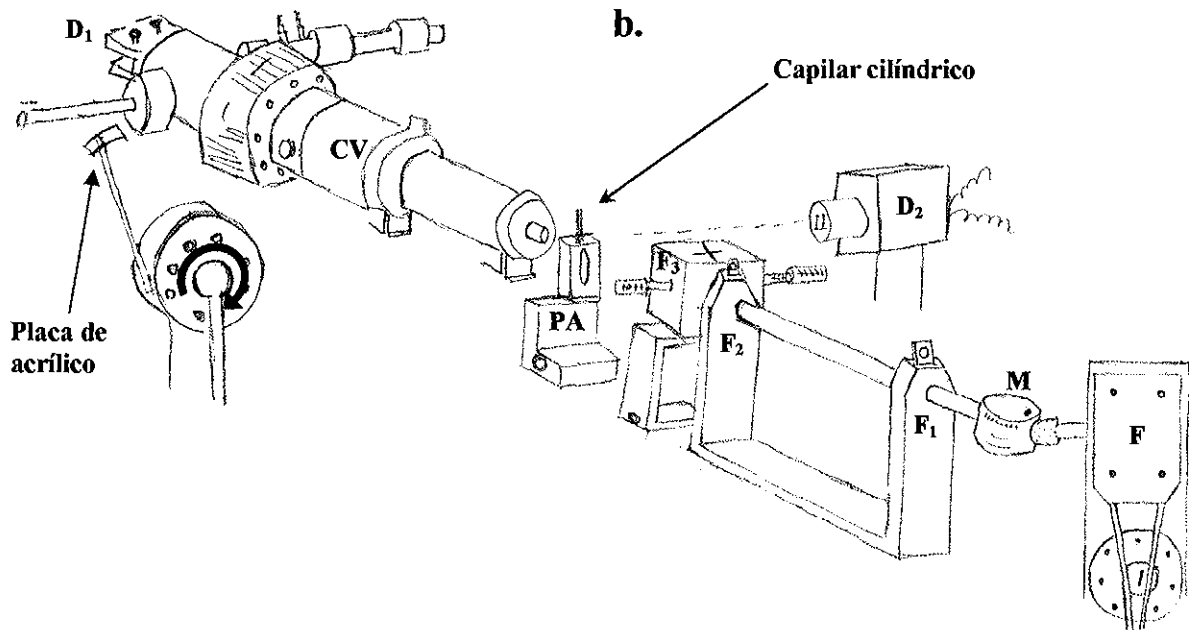


Figura 2.3: (a) Fotografia e (b) Arranjo experimental da câmara de espalhamento de raios X a baixos ângulos do Laboratório de Cristalografia do IF-USP.

1.1.1. Tratamento primário dos dados de SAXS

Inicialmente, o sistema de detecção (placa de imagem) nos fornece uma imagem bi-dimensional (como exemplo, veja a Figura 2.4-a) digitalizada, que é convertida em uma curva de intensidade de espalhamento em função das distâncias de espalhamento (I vs x). Para isso, foi utilizado um programa apropriado para este tipo de análise, denominado “*ImageQuant*” v. 5.2. Analisando a geometria de espalhamento (Figura 2.4-b), podemos relacionar as distâncias de espalhamento (x) e a distância entre a amostra e o detector[†] (d_{AD}), com os ângulos de espalhamento (2θ) da seguinte forma [13]:

$$\operatorname{tg}(2\theta) = \frac{x}{d_{AD}} \quad \Rightarrow \quad 2\theta = \operatorname{tg}^{-1}\left(\frac{x}{d_{AD}}\right). \quad 2.6$$

As curvas de *SAXS* têm a intensidade de espalhamento, I , no eixo da ordenada e o ângulo de espalhamento, 2θ , ou o vetor de espalhamento, q (eq. 2.2), no eixo da abscissa. Neste trabalho, escolhemos representar as curvas de *SAXS* como $I(q)$ versus q .

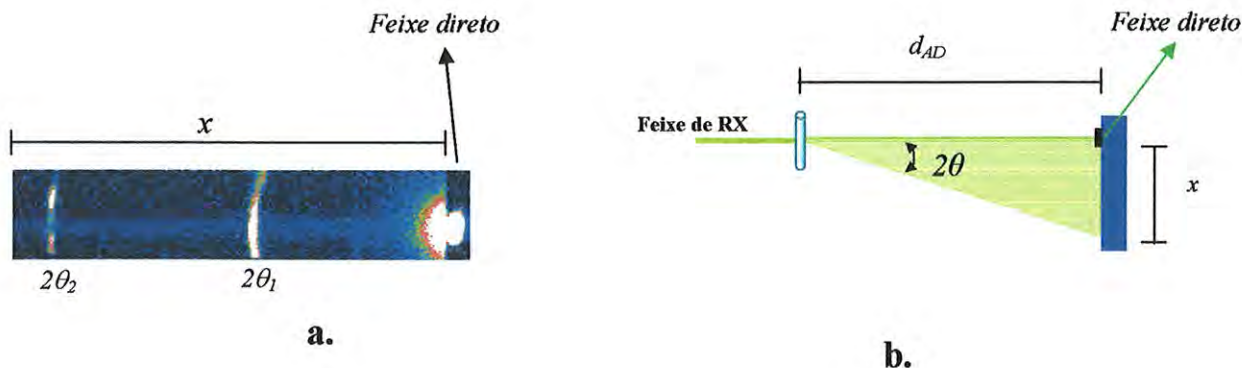


Figura 2.4: (a) Imagem de *SAXS* de uma amostra de *SLS*; (b) geometria de espalhamento para o cálculo da distância amostra-detector (d_{AD}).

[†] A distância amostra-detector é calibrada através de uma medida com um material cujas propriedades de espalhamento de raios X na região de baixos ângulos são conhecidas. No caso utilizamos o Lauril Sulfato de Sódio (*SLS*), que apresenta dois anéis de difração (Figura 2.4-a) nos seguintes ângulos de espalhamento: $2\theta_1 = 2,27^\circ$ e $2\theta_2 = 4,54^\circ$ [13].

Quando investigamos um sistema com duas fases (por exemplo, partículas em solução), nós estamos interessados no espalhamento produzido por uma das fases (partículas). Porém, a curva de espalhamento também contém contribuições da outra fase envolvida (solvente). Além disso, existem contribuições devido ao arranjo experimental, tais como: espalhamento pelas fendas e porta-amostra cilíndrico (espalhamento do vidro). Para corrigir estas contribuições na curva de espalhamento, podemos medir a intensidade de espalhamento de um solvente puro ($I_s(q)$) e subtraí-lo da intensidade de espalhamento medida experimentalmente da amostra ($I_m(q)$) (partículas + solvente). Se levarmos em consideração as correções devido aos diferentes coeficientes de transmissão das amostras e solvente, T_m e T_s , respectivamente, bem como, o tempo de exposição de ambas ao feixe de raios X (tempo de medida), t_m e t_s , respectivamente, podemos equacionar a intensidade de espalhamento corrigida, $I_{cor}(q)$, da seguinte forma:

$$I_{cor}(q) = \left(\frac{I_m(q)}{T_m \cdot t_m} \right) - \left(\frac{I_s(q)}{T_s \cdot t_s} \right). \quad 2.7$$

O coeficiente de transmissão é definido como a razão entre a intensidade transmitida (I_T) e a intensidade incidente (I_I):

$$T = \frac{I_T}{I_I}. \quad 2.8$$

Experimentalmente, utilizamos um sistema que consiste de uma placa de acrílico (removível, Figura 2.3-b) colocada em uma posição frontal ao feixe e localizada após a passagem do feixe de raios X na amostra. O intuito é provocar um espalhamento do feixe incidente na direção de um detector de cintilação D_2 (como mostrado na Figura 2.3-b). O protocolo experimental consiste de uma medida de 10 s sem amostra para obtermos a intensidade do feixe incidente, I_I , e uma medida de 10 s com amostra colocada no porta-amostras para obtermos a intensidade do feixe transmitido, I_T , pela amostra. Valores de T experimentalmente obtidos das amostras de micelas reversas (T_{MR}) e do solvente Isooctano (T_I) são 0,36(1) e 0,53(1), respectivamente.

2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 2.5 mostra a seção transversal de um cristal, com os átomos distribuídos ao longo dos planos 1, 2 e 3, espaçados por uma distância d . Assumimos que os feixes de raios X incidentes \mathbf{a} e \mathbf{e} a um ângulo θ_B (chamado de ângulo de Bragg) em relação ao plano considerado, sejam perfeitamente paralelos e monocromáticos com comprimento de onda λ . Sob estas condições, podemos dizer que os feixes \mathbf{a} e \mathbf{e} serão espalhados pelos átomos K e L resultando os feixes \mathbf{a}' e \mathbf{e}' . A diferença de caminho óptico dos raios $\mathbf{a}K\mathbf{a}'$ e $\mathbf{e}L\mathbf{e}'$, é dada por:

$$\overline{ML} + \overline{LN} = d \operatorname{sen}(\theta_B) + d \operatorname{sen}(\theta_B),$$

os raios espalhados \mathbf{a}' e \mathbf{e}' estarão completamente em fase se esta diferença de caminho óptico for igual a um número inteiro n de comprimento de onda. Assim, podemos escrever:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}(\theta_B). \quad 2.9$$

sendo n a ordem de difração. Esta relação foi primeiramente formulada por W.L. Bragg e é conhecida como *Lei de Bragg* [14,15].

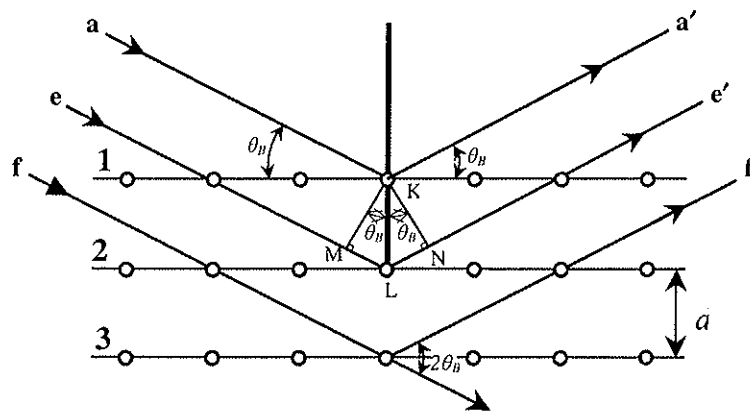


Figura 2.5: Difração de raios X por um cristal [14].

Neste contexto, podemos dizer que a diferença de caminho entre os feixes refletidos pelos dois primeiros planos (1 e 2 da Figura 2.5), é $\lambda = 2d \sin(\theta)$; entre os plano 1 e 3, tem-se $2\lambda = 4d \sin(\theta)$ e assim por diante, a condição de interferência construtiva é satisfeita entre todos os planos. Estas condições resultam em um perfil de difração em um ângulo de Bragg θ_B (Figura 2.6-a).

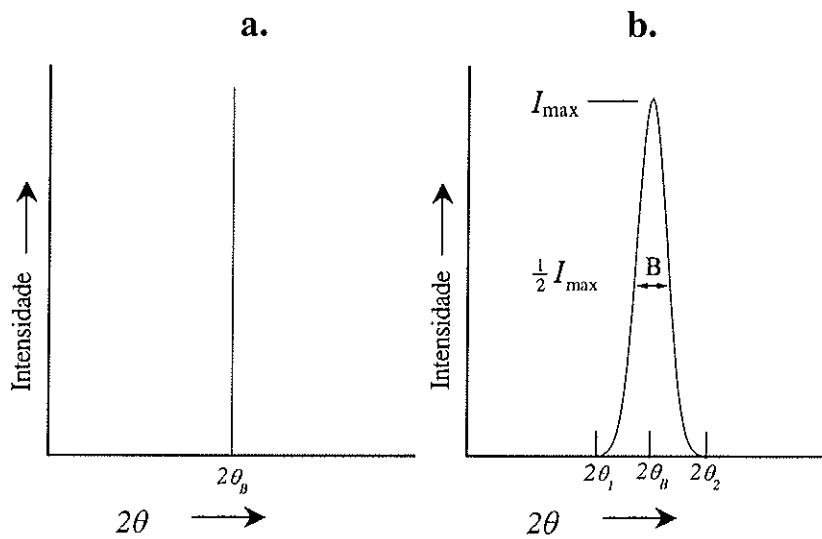


Figura 2.6: Efeito do tamanho da partícula sobre a curva de difração [14].

Por outro lado, a difração de raios X por um cristal, no qual o número de planos refletivos é limitado, conduz a um feixe difratado apresentando um certo alargamento como mostrado na Figura 2.6-b. Este alargamento está relacionado ao tamanho do grão cristalino [14,15]. Um tratamento do problema resulta em [14]:

$$t = \frac{0.89 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta_B)} \quad 2.10$$

que é conhecida como a *equação de Scherrer*, onde t é o tamanho do cristalito e β é o alargamento do pico causado pelo efeito de tamanho finito do grão cristalino. Ao utilizarmos a largura a meia altura de uma reflexão, devemos descontar a largura

intrínseca introduzida pelo tipo de difratômetro utilizado. Esta pode ser obtida a partir da largura a meia altura do pico observado utilizando-se um monocristal padrão. Assim teremos:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad 2.11$$

onde, B é a largura a meia altura do pico mais intenso obtida da amostra e b é a largura intrínseca obtida do cristal padrão. No nosso caso, utilizamos *Silício* como padrão.

A equação de Scherrer é muito usada para estimar o tamanho de partículas de cristais muito pequenos (da ordem de dezenas e centenas de Å) pela medida da largura e posição do pico de difração. Em particular, neste trabalho utilizamos a eq. 2.10, para determinarmos o tamanho de grãos das amostras em forma de pó de nanopartículas de Óxidos de Ferro.

2.1. Método Experimental

A identificação estrutural das amostras foi realizada através de medidas de difração de raios X (*XRD* – “*X-Ray Diffraction*”) no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da USP. O equipamento usado consiste de um difratômetro de pó da Rigaku-Denki (*Rint2000*) com um gerador de raios X convencional. A janela de saída dos raios X dispõe de um monocromador montado sobre um sistema de colimação para selecionar a radiação do Cu K_{α} ($\lambda = 1,5418\text{Å}$). A amostra em pó é compactada sobre uma lâmina de vidro em uma área de $\sim 2\text{ cm}^2$. O feixe de raios X refletido pela amostra é registrado por um detector de cintilação. A varredura angular compreende o intervalo de 20° a 70° com passos de $0,05^{\circ}$, medidos a cada 5 segundos.

A identificação estrutural das amostras analisadas foi feita comparando os difratogramas obtidos com padrões tabelados disponíveis em bancos de dados como *ICDD-PDF* (“*International Centre for Diffraction Data - Powder Diffraction File*” <http://www.ICDD.com>), disponível no laboratório. O tamanho médio de grão cristalino foi calculado através da análise da largura a meia altura da reflexão mais intensa das medidas de *XRD* utilizando-se a eq. 2.10.

3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA

As medidas de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica (*LME*) do Instituto de Química da Unicamp. O aparelho foi operado pelo especialista Dr. Carlos Alberto de Paula Leite, para se obter informações a respeito da morfologia das nanopartículas à base de óxido de ferro, sintetizadas em micelas reversas e pelo processo *sol-gel*.

Foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão Zeiss CEM-902 operando a 80 kV, nos modos *campo claro* e *campo escuro*. Destas duas modalidades a primeira é a mais comumente usada. Para a formação da imagem em campo claro o feixe direto não espalhado pela amostra atinge o plano da imagem, enquanto que as regiões escuras correspondem às regiões de maior espalhamento de elétrons (menor número de elétrons chega ao plano de imagem). Na outra modalidade (*campo escuro*), a formação da imagem ocorre com o feixe direto sendo interceptado antes de atingir o plano da imagem (regiões escuras da imagem) e os elétrons espalhados pela amostra são dirigidos para o sistema de formação da imagem final (regiões claras da imagem). A modalidade de campo escuro é muito interessante, particularmente para a observação de cristalitos através de suas reflexões de Bragg, pois a imagem é formada apenas pelos elétrons espalhados pelo plano cristalino desejado [16].

Na preparação das amostras, estas (pó) foram dispersas em acetona. Uma gota desta dispersão foi depositada sobre um filme de parafina recoberto com carbono e suportado por uma grade de ouro.

Todas as imagens foram registradas por uma câmara CCD. Em geral para cada amostra foram obtidas 3 imagens em regiões diferentes. Para cada imagem foram consideradas aproximadamente 100 partículas cujo diâmetro é avaliado pelo programa de análise de imagens "*AnalySis v.3.0*" disponível no *LME* do IQ/Unicamp. A partir dos resultados foi possível construir um histograma de distribuição de tamanhos que apresenta um comportamento típico de uma função *log-normal* [17,18]:

$$P(d) = \frac{1}{d \cdot \sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\ln^2\left(\frac{d}{d_o}\right)}{2\sigma^2}\right), \quad 2.12$$

onde $P(d)$ é a densidade de probabilidade da partícula ter um diâmetro d , d_o é a mediana (posição que separa a população na metade (50% acima e 50% abaixo)) e σ é o desvio padrão (que identificaremos como σ_{TEM}).

Existem três itens que podem ser usados para medir a posição de uma distribuição [19]. Estes estão listados abaixo e indicados na Figura 2.7:

1. O valor típico, que é a posição do máximo da densidade de probabilidade;

$$D_{TEM} = d_o e^{(-\sigma_{TEM}^2)} \quad 2.13$$

2. A mediana (d_o), que é a posição que separa a população na metade (50% acima e 50% abaixo);
3. O valor médio, que é o “centro de gravidade” da distribuição.

$$\langle D_{TEM} \rangle = d_o e^{\left(\frac{\sigma_{TEM}^2}{2}\right)} \quad 2.14$$

Para uma distribuição simétrica, as três posições têm o mesmo valor, mas para distribuições assimétricas (como a da Figura 2.7) eles têm valores diferentes.

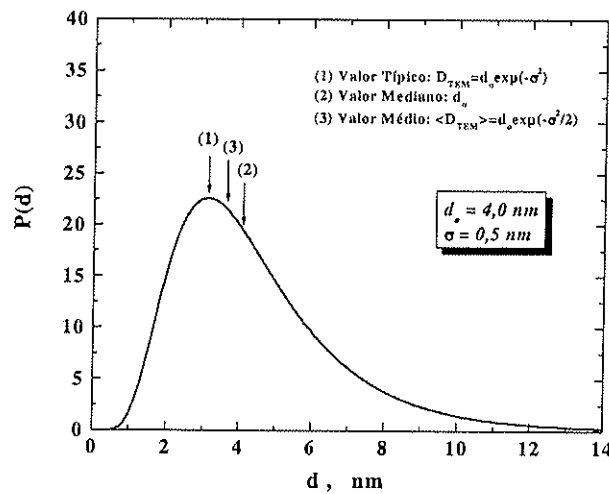


Figura 2.7: Distribuição *log-normal* de diâmetros ilustrando a diferença entre valores típico (1), mediano (2) e médio (3).

4. ANÁLISES TÉRMICAS

4.1. Termogravimetria / Termogravimetria Derivada

A Termogravimetria (*TG*, do inglês: “*Thermogravimetry*”) é um dos tipos de análise térmica no qual a variação de massa, m , de uma substância é analisada em função da temperatura, T [20]. O método *TG* dinâmico empregado neste trabalho, consiste no aquecimento da amostra, sendo que a temperatura é aumentada linearmente com o tempo. A medida da variação da massa m em função da temperatura T , é feita usando-se uma termobalança. Basicamente, é uma micro-balança eletrônica acoplada a um forno e a um controlador de temperatura. Este sistema também possibilita o controle do ambiente (N_2 , O_2 , etc...) onde a amostra é colocada.

A curva *TG* resultante (m vs T) nos permite obter informações sobre a estabilidade térmica do composto inicial e de qualquer composto intermediário que possa ser formado até o composto químico residual, obtido no final do processo de aquecimento. Além dessa informação, é possível também estimar a composição química dos compostos intermediários e residuais, partindo da composição inicial da substância analisada.

A forma de uma curva *TG* de uma amostra hipotética com perda de massa em um único estágio é ilustrada na Figura 2.8-a. Neste exemplo, duas temperaturas podem ser selecionadas, antes e depois do degrau correspondente à perda de massa: temperatura inicial T_i , que é a temperatura na qual a perda de massa atinge o valor que a sensibilidade da termobalança pode detectar; e a temperatura final T_f , é a temperatura na qual a perda de massa alcança o valor máximo correspondendo à reação completa.

No caso do exemplo da Figura 2.8-a, a perda de massa da substância com o aumento da temperatura é evidente. No entanto, não é sempre que estas variações são perceptíveis em uma curva de massa da amostra (m) em função da temperatura (T). Com o intuito de apresentar as informações de uma forma visualmente mais acessível, isto é, com uma maior resolução, a curva *TG* pode ser representada pela variação de massa em relação a temperatura (dm/dT). O gráfico de (dm/dT) vs. Temperatura, é conhecido como curva de Termogravimetria Diferencial (*DTG*, do inglês: “*Derivative*

Thermogravimetry”). No exemplo da Figura 2.8-b ilustramos a característica de uma curva *DTG* para o exemplo da Figura 2.8-a. Observe que o degrau foi substituído por um pico cuja área delimitada é proporcional à alteração de massa sofrida pela amostra [20,21].

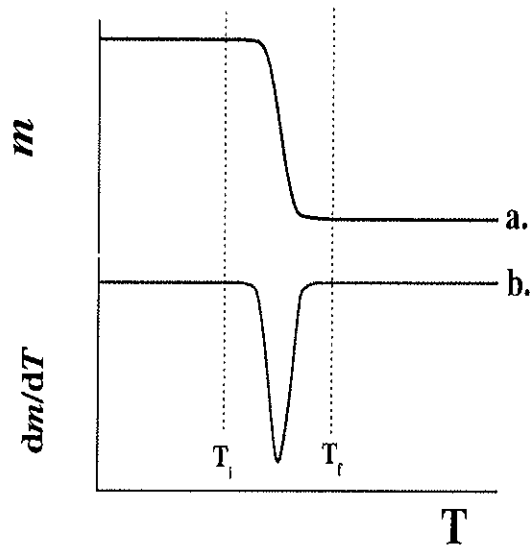


Figura 2.8: Comparação entre as curvas (a) *TG* e (b) *DTG*.

4.1.1. Método Experimental

Todas as medidas de *TG* foram realizadas com o auxílio do Sr. Luis Cides e sob a coordenação do Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos, no Laboratório de Análises Térmicas Ivo Giolito (LATIG) do Instituto de Química da USP. Foi empregada uma termobalança modelo TGA-50 da marca SHIMADZU. A sensibilidade do aparelho para detectar variações de massa é de $\pm 1 \mu\text{g}$, e pode operar com capacidade de $\approx 200 \text{ mg}$. O forno permite aquecimentos da temperatura ambiente até 1.000°C .

Neste trabalho, a técnica de *TG* e sua derivada *DTG* foram empregadas para avaliar a decomposição térmica das amostras de nanopartículas magnéticas sintetizadas em micelas reversas. As curvas *TG/DTG* foram obtidas sob fluxo de nitrogênio ($50\text{mL}/\text{min}$), no intervalo de temperatura entre 25 e 600°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. A quantidade de massa utilizada foi de aproximadamente 5 mg colocada em cadinho de platina. Para o tratamento dos dados foi usado o programa TA-60 (v. 1.4).

Antes de efetuarmos os experimentos, fizemos uma calibração do instrumento obtendo-se uma curva *TG* do cadinho vazio (curva em branco) para correção da linha base.

4.2. Calorimetria de Varredura Diferencial

A Calorimetria de Varredura Diferencial (*DSC*, do inglês: “*Differential Scanning Calorimetry*”) é uma técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência (cadinho de platina, termicamente inerte), em função da temperatura [13]. O *DSC* nos permite obter dados quantitativos, quanto às alterações físicas ou químicas da amostra que envolvem troca de calor (entalpia a pressão constante) com o meio, tais como: mudança de estado físico (fusão, ebulição, etc...), transições de fase (modificações na estrutura cristalina) ou reações de desidratação, decomposição, etc. Maiores detalhes sobre a técnica podem ser obtidos nas referências [21,22].

4.2.1. Método Experimental

Todas as medidas de *DSC* foram realizadas com o auxílio do Sr. Luis Cides e sob a coordenação do Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos, no Laboratório de Análises Térmicas Ivo Giolito (LATIG) do Instituto de Química da USP. Foi empregado um calorímetro modelo *DSC-50* da marca SHIMADZU.

As curvas de *DSC* foram obtidas somente no ciclo de aquecimento sob fluxo de nitrogênio (50 mL /min), no intervalo de temperatura entre 25 e $500 \text{ }^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento (v_a) de $10 \text{ }^\circ\text{C /min}$. A quantidade de massa utilizada foi de $(2,0 \pm 0,1) \text{ mg}$ colocada em cadinho de Alumínio. Para o tratamento dos dados foi usado o programa TA-60 (v. 1.4).

Antes de efetuarmos os experimentos, fizemos uma calibração do instrumento obtendo-se uma curva *DSC* com o cadinho vazio e o de referência para correção da linha base.

5. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A espectroscopia Mössbauer é o nome dado à técnica que estuda a absorção ressonante de raios γ pelo núcleo dos átomos. O processo nuclear que produz este efeito foi identificado e explicado por Rudolf L. Mössbauer em 1958 [23].

Um arranjo experimental típico para a espectroscopia Mössbauer envolve uma fonte radioativa contendo o isótopo Mössbauer em um estado excitado e um absorvedor consistindo de um material a ser investigado que contenha este mesmo isótopo no estado fundamental. Por exemplo, a fonte geralmente usada em espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe é o ^{57}Co radioativo que ao capturar um elétron, transita para um estado excitado do ^{57}Fe ($I=5/2$). Ao decair para o estado fundamental ($I=1/2$) ocorre a emissão de uma cascata de raios γ que inclui a energia $14,4\text{ keV}$ (raios γ de interesse na espectroscopia Mössbauer devido a sua baixa energia) (Figura 2.9) [24].

Em um experimento com geometria de transmissão, os raios γ emitidos pela fonte atravessam o absorvedor (amostra a ser analisada), onde eles podem ser parcialmente absorvidos e então atingem um detector apropriado (Figura 2.10). Com o intuito de investigar os níveis de energia dos núcleos Mössbauer do absorvedor, é necessário modificar a energia dos raios γ emitidos pela fonte, tal que eles possam ter a correta energia para a absorção ressonante. Isto é realizado movimentando a posição da fonte relativa ao absorvedor estacionário. Com isso, os raios γ possuem um desvio de energia como um resultado do efeito Doppler relativístico de 1ª ordem. O movimento da fonte é geralmente oscilatório com o intuito de fornecer uma varredura em energia [24 - 26].

A absorção ressonante ocorrerá somente quando a energia dos raios γ for igual à energia de transição nuclear de um núcleo Mössbauer do absorvedor. O espectro Mössbauer resultante consiste de um gráfico de contagens de raios γ (ou absorção relativa), em função da velocidade da fonte com respeito ao absorvedor (mm/s) que constitui o eixo da energia nesta espectroscopia. Num caso simples onde tanto a fonte quanto o absorvedor contêm o núcleo Mössbauer inserido em matrizes idênticas (ou seja, matrizes com idênticas propriedades estruturais, magnéticas e eletrônicas), o espectro consistirá de uma linha de absorção a velocidade zero (Figura 2.10).

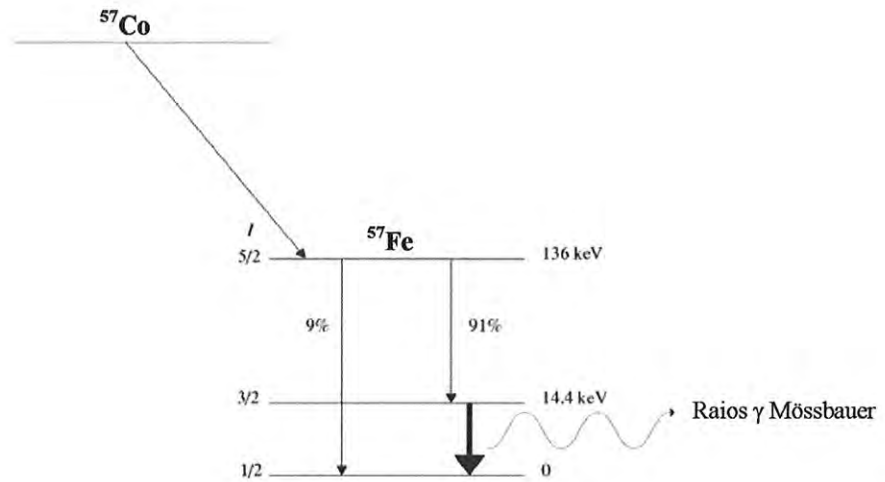


Figura 2.9: Esquema do decaimento nuclear do ^{57}Co para ^{57}Fe mostrando a transição resultando os raios γ com energia de $14,4\text{ keV}$ [24].

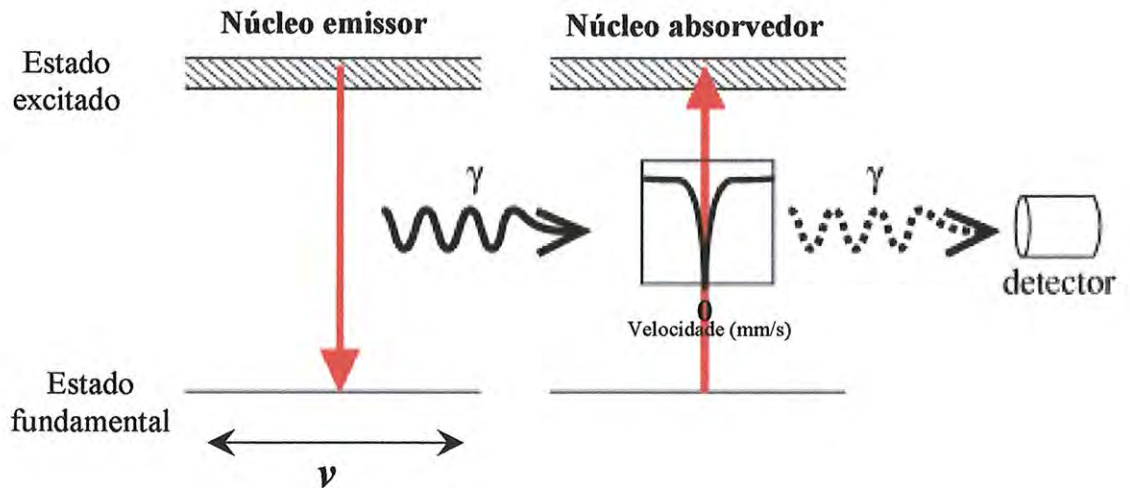


Figura 2.10: Representação esquemática da Espectroscopia Mössbauer com uma situação simples onde a fonte e o absorvedor estão em meios idênticos, e mostra o espectro Mössbauer resultante com uma linha de absorção a velocidade zero.

As diferenças de energia entre os níveis nucleares do emissor e absorvedor surgem das diferentes perturbações que as respectivas matrizes fazem sobre esses níveis nucleares. Estas interações núcleo-vizinhança são chamadas de interações hiperfinas e serão descritas a seguir.

5.1. Interações Hiperfinas

5.1.1. Desvio Isomérico

Considerando a interação entre o núcleo e elétrons, pode-se considerar em primeira aproximação, o primeiro como uma carga puntual que influencia os elétrons de sua vizinhança através do potencial Coulombiano. No entanto, o núcleo tem volume finito, o que afeta as interações elétron-núcleo, uma vez que as funções de onda dos elétrons-*s* permitem densidade de carga eletrônica não nula na região do volume nuclear. Outro fator importante a ser considerado é que durante a transição nuclear γ (devido à emissão ou absorção de um fóton- γ pelo núcleo considerado) o volume nuclear efetivo se altera, portanto, modificando a energia da interação elétron-núcleo.

Esta interação entre a densidade de carga eletrônica da região nuclear e a distribuição de carga nuclear, relativa ao volume finito do núcleo, pode ser verificada no espectro Mössbauer e é denominada de desvio isomérico. Revela-se como um desvio, devido à diferença de volume nuclear entre o estado fundamental e excitado e das funções de onda dos elétrons-*s* (densidade dos elétrons-*s*) entre o núcleo absorvedor e emissor. Embora a diferença de volume nuclear entre estados excitado e fundamental dos núcleos emissor e absorvedor do mesmo isótopo (no caso, ^{57}Fe) independa do ambiente químico de cada um, os distintos ambientes químicos do emissor/absorvedor modificam as densidades de elétrons-*s* no núcleo, sendo a diferença entre essas densidades uma função das propriedades eletrônicas do sistema, o que possibilita a obtenção de informações sobre estados de oxidação, tipo de ligação química, grau de covalência, etc..., para diferentes compostos químicos [24-26].

Considerando o potencial eletrostático gerado pelo núcleo, podemos escrever a energia de interação monopolar elétrica em função deste potencial e da densidade

eletrônica no volume finito nuclear [24-26], e mostrar que existe uma diferença de energia resultante ΔE_N (variação da energia monopolar elétrica) para os níveis excitado e fundamental do núcleo, pois os respectivos raios nucleares são diferentes nestes dois estados. Por outro lado, a densidade dos elétrons-*s* pode ser diferente na fonte (ΔE_F) e no absorvedor (ΔE_A). Esta diferença $\Delta E_F - \Delta E_A$ é proporcional ao Desvio Isomérico (*IS* – “*Isomer Shift*”), que aparece no espectro Mössbauer como um deslocamento da linha ressonante no eixo das velocidades (Figura 2.11-a). A aplicação de uma velocidade *Doppler* para a fonte é, portanto, necessária para atingir a ressonância e detectar o deslocamento da linha de ressonância da posição de velocidade zero (Figura 2.10). Quando interações hiperfinas adicionais estão presentes, o *IS*, fixa a posição no centro do espectro Mössbauer. O desvio isomérico não é uma quantidade absoluta visto que esta representa a diferença entre as interações monopolares elétricas na fonte e no absorvedor. Portanto, para fazermos comparações dos *IS*'s obtidos de diferentes absorvedores, os dados de *IS* são expressos em relação a um absorvedor padrão que é geralmente usado com o propósito duplo de (a) estabelecer o zero e (b) calibrar a escala no eixo da velocidade do espectro [24-26].

5.1.2. Desdobramento Quadrupolar

Ao considerarmos as interações monopolares elétricas resultando no deslocamento isomérico, implicitamente assumimos que a distribuição de carga nuclear apresentava simetria esférica [24-26]. Isso é possível para níveis nucleares com spin 0 ou $\frac{1}{2}$. Entretanto, núcleos com estados com número quântico de spin $I > \frac{1}{2}$, têm uma distribuição de carga nuclear não esférica, resultando numa distribuição como uma série de multipolos, fornecendo assim um termo quadrupolar. Este termo, conhecido como momento de quadrupolo nuclear (Q), pode ser interpretado como a amplitude da deformação da densidade nuclear de carga devido a não esfericidade da distribuição. Quando este momento quadrupolar interage com gradientes de campo elétrico, produzidos por uma eventual distribuição de carga eletrônica assimétrica gerada por átomos vizinhos no núcleo do átomo-sonda, ocorre um desdobramento dos níveis de energia nuclear correspondendo a diferentes alinhamentos de momentos de quadrupolos

com respeito ao eixo principal do gradiente do campo elétrico (devido as distribuições das cargas elétricas na vizinhança). Assim, a interação quadrupolar reflete mudanças na simetria local no núcleo do átomo-sonda, fornecendo informação extremamente sensível sobre a simetria das primeiras esferas de coordenação, que por sua vez é influenciada pelo tipo de ligação química, existência de vacâncias de oxigênio, e outros tipos de desordem estrutural [24-26].

No caso do ^{57}Fe , o estado fundamental $I=1/2$ e $Q=0$ se mantêm inalterado, enquanto o estado excitado com $I = 3/2$ e $Q \neq 0$, na presença de um gradiente de campo elétrico, se desdobra em dois sub-estados caracterizados por $m_I = \pm 1/2$ e $m_I = \pm 3/2$ [24-26]. Pelas regras de transição, que estabelecem a transição entre os dois estados e que permitem a alta probabilidade em transições nas quais a mudança nos números quânticos deve ser $\Delta m_I = 0$ ou ± 1 , gera-se um espectro de duas linhas, onde o centróide do dubleto corresponde à energia do fóton- γ sem a interação quadrupolar – de onde se pode medir o desvio isomérico. A separação entre as duas linhas do espectro corresponde ao desdobramento quadrupolar (QS) (Figura 2.11-b).

5.1.3. Desdobramento Magnético – Campo Magnético Hiperfino

A interação do momento magnético do núcleo com um campo magnético externo, produz o desdobramento dos níveis nucleares (desdobramento Zeeman nuclear). Esta interação se origina da degenerescência de um estado nuclear com momento angular $I > 0$ e se desdobra em $2I+1$ sub-estados. No caso de ^{57}Fe , o estado fundamental com $I=1/2$ é desdobrado em dois sub-estados, enquanto o estado excitado com $I=3/2$ em quatro sub-estados. Respeitando a regra de seleção, $\Delta m_I = 0$ ou ± 1 , seis transições são permitidas, e portanto, é possível se obter seis linhas de absorção no espectro Mössbauer (Figura 2.12) [24-26].

O campo magnético sentido pelo núcleo é conhecido por campo magnético hiperfino, B_{hf} . Este é uma soma de campos magnéticos hiperfinos originados de diversas fontes, tais como: campo magnético externo aplicado, campo dipolar devido a partículas vizinhas e campo magnético de troca [24]. Vale a pena ressaltar que, B_{hf} , pode se originar

também de elétrons desemparelhados do próprio átomo, e portanto, depende do estado de oxidação do átomo [24].

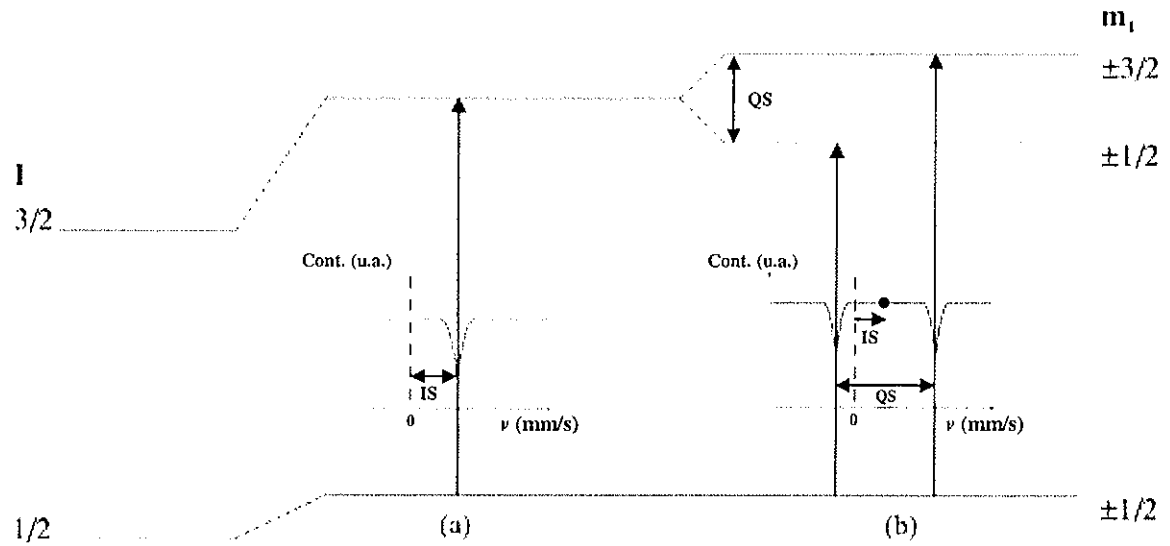


Figura 2.11: Efeitos sobre os níveis de energia nucleares de ^{57}Fe : (a) desvio isomérico e (b) desdobramento quadrupolar. As transições de absorção Mössbauer e o espectro resultante são também mostrados [24].

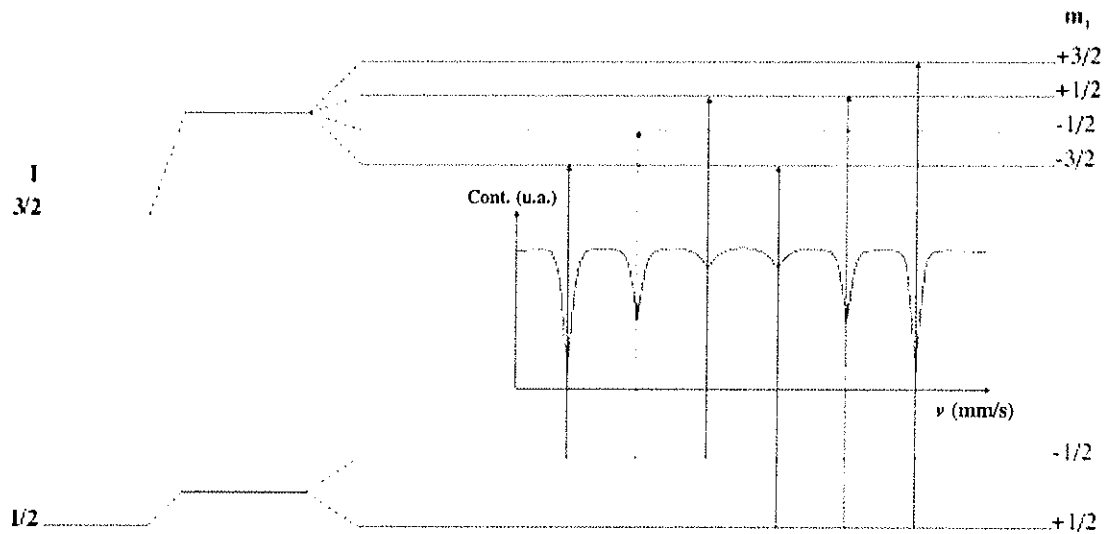


Figura 2.12: Diagrama dos níveis de energia do desdobramento magnético no ^{57}Fe e o espectro Mössbauer resultante [24].

Campos magnéticos hiperfinos são observados em espectros Mössbauer de sistemas magneticamente ordenados ou de sistemas (paramagnéticos e superparamagnéticos) cujo tempo de relaxação do momento magnético é longo. O momento magnético do núcleo precessiona em torno de um campo magnético H com a frequência de Larmor. Para que o núcleo interaja com o campo é preciso que seu spin nuclear efetue pelo menos uma precessão completa durante o tempo de vida do nível excitado [27].

Para partículas pequenas o vetor magnetização flutua com uma frequência que depende fortemente da temperatura T e do volume V da partícula. O tempo de relaxação magnética (τ) é então dado pelo modelo de Néel [28]:

$$\tau = \tau_o \exp\left(\frac{K_a V}{k_B T}\right) \quad 2.15$$

onde $\tau_o = 10^{-9}$ s [29], K_a é uma constante de anisotropia e k_B é a constante de Boltzmann. Na espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe , o tempo de medida (τ_m), é da ordem de $10^{-8} - 10^{-9}$ s. Este tempo é aproximadamente igual ao período de *precessão de Larmor*, que é o tempo de precessão do momento magnético do núcleo no campo magnético hiperfino. Sendo assim, para $\tau_m \ll \tau$, o campo magnético hiperfino é observado, gerando um espectro com desdobramento Zeeman (geralmente de seis linhas - sexteto). Para $\tau_m \gg \tau$, temos que a média do campo magnético é zero, devido às flutuações rápidas dentro do tempo de medida. Desta forma, as linhas com desdobramento Zeeman colapsam gerando um espectro superparamagnético (geralmente de duas linhas - dubleto).

Neste contexto, podemos definir a temperatura de bloqueio de Néel como a temperatura para a qual $\tau = \tau_m$, e acima da qual as partículas aparecem como superparamagnéticas. Na prática, porém, ao cruzarmos a temperatura de bloqueio T_B , as frações bloqueadas e superparamagnéticas coexistem, sendo portanto utilizado o critério de definir T_B como a temperatura na qual as duas frações são iguais.

É importante salientar que definir se uma partícula é superparamagnética ou não depende do tempo necessário para realizar as medidas. Por exemplo, uma medida de magnetização convencional demora da ordem de um minuto, ou até mais. Por outro lado, numa medida de espectroscopia Mössbauer, como mencionado anteriormente, a

informação é obtida em tempos da ordem de 10^{-8} s e, portanto, uma partícula que parece bloqueada em medidas de Mössbauer pode aparecer superparamagnética em medidas macroscópicas convencionais.

5.2. Espectrômetro Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram obtidos no Laboratório Mössbauer que pertence ao Laboratório de Materiais Magnéticos (LMM) do Departamento de Física dos Materiais (DFMT), IF-USP, com a colaboração do Prof. Dr. Gerardo Fabián Goya.

Para as medidas a temperatura ambiente foi utilizado o arranjo experimental representado esquematicamente na Figura 2.13. Este arranjo utiliza como núcleo emissor o ^{57}Co e como núcleo absorvedor o ^{57}Fe . A fonte radioativa ^{57}Co está presa na extremidade de um transdutor (modulador de velocidade, retro-alimentado eletronicamente) que pode executar movimentos periódicos, geralmente em direção horizontal. Na maioria dos espectrômetros convencionais utilizam-se dois tipos de movimento para a fonte: (a) aceleração constante e (b) velocidade senoidal. A velocidade máxima ($v_{\text{máx}}$) do movimento periódico é escolhida segundo o valor do desdobramento das linhas esperado para cada amostra. A detecção da radiação γ é feita com um contador proporcional gasoso, que transforma o fóton γ transmitido em um pulso elétrico através da ionização do gás no interior, sendo que a amplitude do pulso resultante proporcional à energia do fóton incidente. Os pulsos assim recebidos são amplificados e filtrados previamente a transferência para um contador-analisador multicanal. A aquisição dos dados é feita sincronicamente entre o transdutor e o contador (transmissão e velocidade, os dos eixos de um gráfico Mössbauer): para cada intervalo de tempo Δt em que a velocidade do transdutor aumenta ou diminui em Δv , o analisador multicanal deixa aberto um dos 512 canais para contagem dos pulsos da rama do detector. Assim, para cada ciclo completo entre as velocidades $-v_{\text{máx}}$ e $+v_{\text{máx}}$ o analisador multicanal realiza uma varredura de 512 canais armazenando as contagens dos fótons transmitidos.

Para as medidas realizadas a baixas temperaturas (até $4,2\text{ K}$ – Temperatura do Hélio líquido), um criostato (*Oxford*) foi acoplado ao sistema da Figura 2.13. Este consiste de um recipiente fechado contendo uma câmara para armazenamento de Hélio líquido, envolvido por uma segunda câmara para a contenção do nitrogênio líquido, visando um melhor isolamento térmico do recipiente interno. O resfriamento da amostra, que é inserida por uma haste no centro do criostato (numa posição frontal aos raios γ), é realizado através de uma câmara trocadora de calor, na qual se injeta hélio líquido por intermédio de uma micro-válvula e que envolve a câmara da amostra. O controle da temperatura é realizado através de um controlador digital (*Oxford*, *ITC 503*), aplicando-se corrente em um aquecedor resistivo que se encontra em torno da câmara trocadora de calor [30].

A amostra em pó, colocada em um porta-amostra de lucite, com geometria cilíndrica (achatada) com altura de $\sim 1\text{ mm}$ e 10 mm de diâmetro de seção transversal, era fixada na frente de um colimador com abertura circular de 10 mm de diâmetro. Este conjunto (amostra e porta-amostra) era colocado na posição frontal ao feixe de raios γ na geometria de transmissão. O tempo de medida variou de 24 h à 48 h dependendo da quantidade de amostra que era disponibilizada.

Para cada série de medidas em condições experimentais fixas (temperatura, velocidade da fonte, etc...), era preciso realizar uma medida de calibração com uma amostra padrão à temperatura ambiente. Esta amostra consiste de uma lâmina de ferro metálico ($\alpha\text{-Fe}$, $\sim 6\ \mu\text{m}$ de espessura), cujos parâmetros hiperfinos são bem conhecidos [31]. A medida é realizada para calibrar o eixo das velocidades (energias) a partir do valor do campo magnético hiperfino ($B_{hf} = 33\text{ T}$), e também referir os valores de deslocamento isomérico, IS , das amostras, ao valor do Fe ($IS_{\alpha\text{-Fe}} = -0,10(1)\text{ mm/s}$).

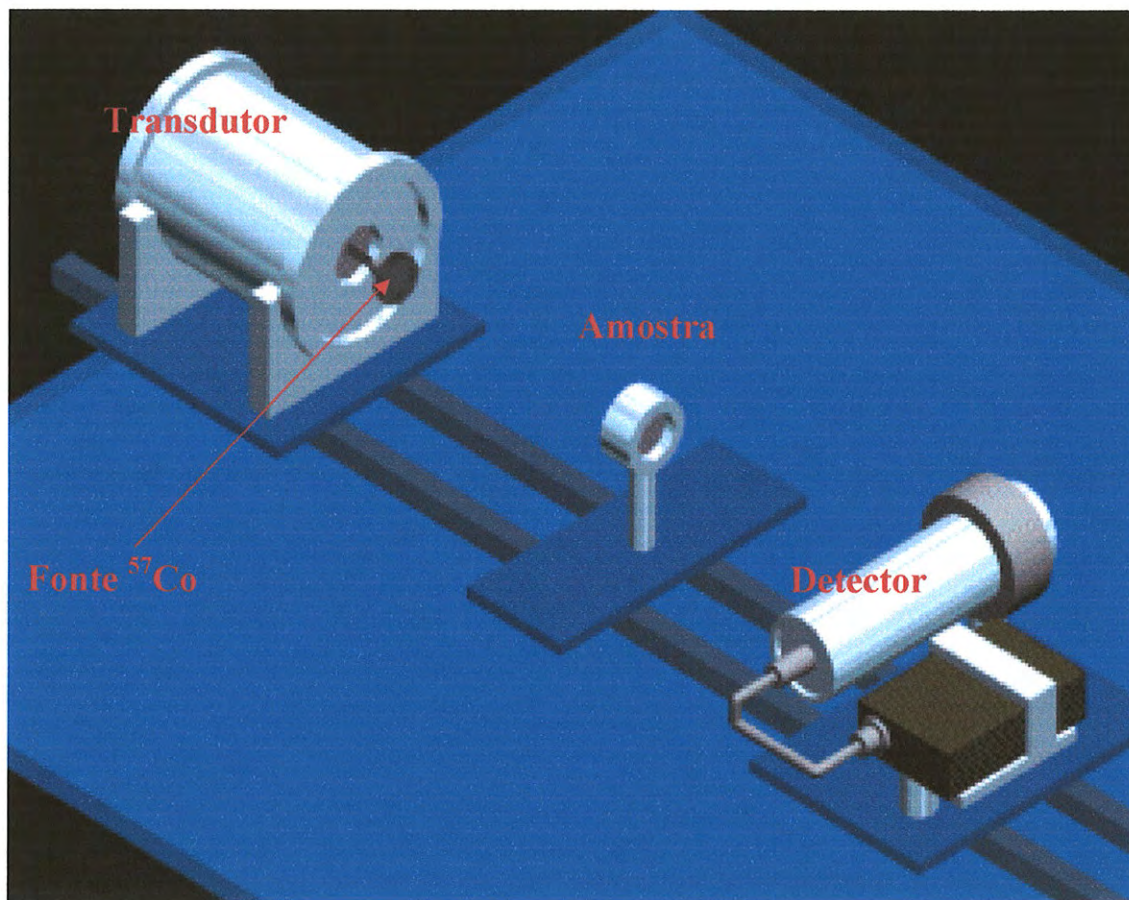


Figura 2.13: Representação esquemática do espectrômetro Mössbauer.

6. TÉCNICAS DE MAGNETIZAÇÃO

6.1. Magnetômetro de Amostra Vibrante

O princípio de funcionamento da técnica é bastante simples. Se um material magnético é colocado no interior de um campo magnético uniforme H , o momento magnético, M , deste material tenderá a se alinhar na direção de H . Fazendo uma varredura de H em função da magnetização σ , é possível construir a chamada curva de magnetização (σ vs. H). Esta nos permite obter informações a respeito das propriedades magnéticas de um dado material e classificá-lo de acordo com suas propriedades. Também conhecida como curva de histerese, a curva de magnetização é normalmente obtida da seguinte forma: um material (por exemplo, ferro- ou ferrimagnético) é colocado em um campo magnético uniforme (no nosso caso, entre os pólos de um eletro-ímã), inicialmente com o campo magnético nulo ($H = 0$ Oe) e com o material desmagnetizado, tal que, σ também seja igual a zero. Com o aumento do campo magnético, a magnetização cresce até atingir um valor constante (Figura 2.14), conhecida como magnetização de saturação, σ_s . Fisicamente podemos dizer que todos (ou a grande maioria) dos momentos magnéticos do material estão apontando na mesma direção de H . Após a saturação, um decréscimo no campo magnético até $H=0$ Oe não reduz σ a zero. Ao invés disto, o material permanece magnetizado[§], *i.e.*, os momentos magnéticos não perdem totalmente o alinhamento. Este ponto é conhecido como magnetização remanente, σ_r (Figura 2.14). Invertendo o sentido do campo magnético, a magnetização começa a reduzir até um valor de H onde a magnetização é nula (*i.e.*, total desordem dos momentos magnéticos). Este valor é chamado de campo magnético coercivo, H_c . Finalmente, com o aumento do módulo do campo magnético, a magnetização alcança novamente a $-\sigma_s$ (agora com H em sentido oposto). Estes parâmetros são obtidos através da análise direta da curva de magnetização (Figura 2.14).

Vale a pena ressaltar que as curvas de magnetização podem ter características diferentes dependendo do tamanho da partícula magnética analisada. Por exemplo, em

[§] Por esse motivo, alguns materiais ferro- e ferrimagnéticos são ímãs permanentes.

nanopartículas a relação superfície/volume é grande e defeitos na superfície devem influenciar nas propriedades da magnetização das mesmas. Kodama e *col.* [32] simularam curvas de magnetização para nanopartículas de ferrita de níquel de $2,5 \text{ nm}$. Num primeiro momento, todos os *spins* da nanopartícula estavam perfeitamente alinhados (sem desordem nos *spins* da superfície), como demonstrado na Figura 2.15-a. Observamos da curva de magnetização que o campo coercivo é nulo. Por outro lado, quando se leva em conta certa desordem superficial, o campo coercivo aumenta e a magnetização de saturação diminui (Figura 2.15-b). Vários trabalhos experimentais explicam curvas de magnetização baseada neste modelo, onde as nanopartículas são descritas por um núcleo magneticamente ordenado circundado por uma superfície com *spins* mal alinhados. Como exemplos, podemos citar trabalhos relacionados com nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [33], NiFe_2O_4 [34,35] e CoFe_2O_4 [36].

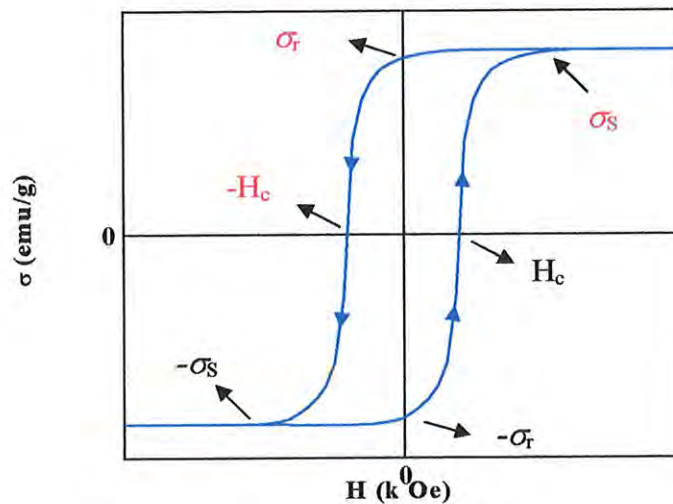


Figura 2.14: Curva de histerese representando os parâmetros σ_s , σ_r e H_c .

Curvas de magnetização podem ser obtidas por um magnetômetro de amostra vibrante (*VSM* – “*Vibrating Sample Magnetometer*”), conforme descrito abaixo, cujo tempo característico de medida $\tau_m = 100$ s. Voltando a relacionar a temperatura de bloqueio T_B com o volume da nanopartícula, agora para *VSM*, temos que T_B (eq. 2.15) pode ser estimada como:

$$T_B = \frac{K_a V}{k_B \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)} = \frac{K_a V}{25k_B} \quad 2.16$$

Assim, durante o tempo de uma medida, em *VSM* as partículas com volume V estarão no estado superparamagnético em temperaturas maiores que T_B e no estado bloqueado em temperaturas menores que T_B . Com a redução da temperatura do sistema, ocorre o aparecimento de histerese e conseqüente desaparecimento do superparamagnetismo. Se as partículas de um certo volume V são resfriadas até a temperatura T_B , onde a energia térmica do sistema não é mais suficiente para vencer a barreira de potencial criada pela energia anisotrópica, estas ficam então com seus momentos magnéticos bloqueados.

6.1.1. Método Experimental

O *VSM* foi desenvolvido por Simon Foner [37]. Este aparelho é baseado na variação de fluxo magnético em uma bobina quando um dipolo magnético vibra nas proximidades da mesma. A amostra no nosso caso, é colocada em um porta-amostra cilíndrico e fixada na extremidade de uma haste ligada a um vibrador mecânico (transdutor) que trabalha com uma frequência de vibração $f = 83,4$ Hz e amplitude A em torno de $1,0$ mm na direção do campo magnético aplicado. A variação do fluxo magnético gerado pelo movimento da amostra induz uma tensão nas bobinas de detecção dada por [38]:

$$V = \mu G A \cdot \cos(2\pi f) ,$$

onde G , é uma função da geometria das bobinas. O momento magnético, μ , é dado em unidades de *emu*, e a magnetização específica σ (em unidades de *emu/g*) é obtida

dividindo-se o momento magnético pela massa da amostra. O aparato experimental deve ser calibrado com um material de magnetização de saturação (σ_s) conhecido [29].

As medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado foram realizadas no Laboratório de Materiais Magnéticos do *IF - USP*, com a colaboração do prof. Dr. Gerardo Fabián Goya, utilizando níquel como padrão.

As amostras em pó com massa de aproximadamente *30 mg* eram colocadas em um porta-amostra cilíndrico (de lucite). O campo magnético uniforme (até *20 kOe*) é gerado por um eletroímã. As medidas de magnetização foram feitas à temperatura ambiente. Cada ciclo de histerese foi obtido com o tempo total de medida de 20 min. Iniciou-se o ciclo com $H = 20 \text{ kOe}$, reduzindo o campo magnético a uma taxa de aproximadamente -40 Oe/s para -20 kOe . Para completar o ciclo, aumentou-se H para 20 kOe a uma taxa de aproximadamente 40 Oe/s .

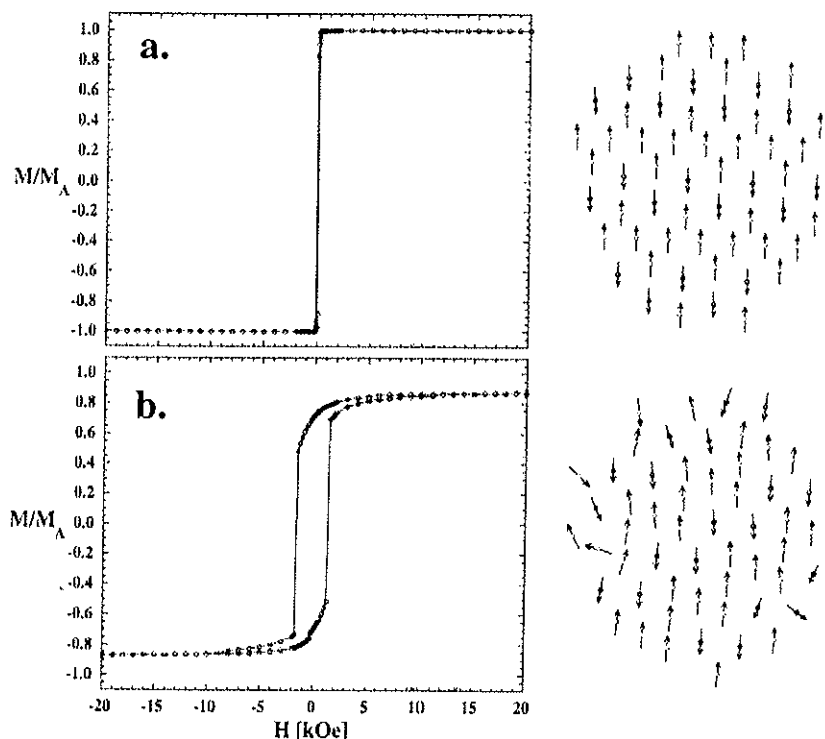


Figura 2.15: Curvas de magnetização calculadas para partículas de 2,5 nm de NiFe_2O_4 : (a) sem desordem de superfície e (b) com significativa desordem na superfície. Ao lado das curvas de magnetização existe um modelo do alinhamento dos *spins* para cada caso. Gráfico extraído da referência [32].

6.2. SQUID

Para a caracterização magnética em função da temperatura, utilizamos um sistema de interferência quântica, conhecido como *SQUID* (*Superconducting Quantum Interference Device*). O equipamento é um magnetômetro da Quantum Design, modelo MPMS (*Magnetic Properties Measurement System*), que pertence ao Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do *IF – USP*. As medidas foram realizadas com a colaboração do prof. Dr. Gerardo Fabián Goya.

O *SQUID* é capaz de detectar fluxos magnéticos externos da ordem de 10^{-15} Tesla. Esse magnetômetro supercondutor é composto basicamente dos seguintes componentes:

- a. Sistema de controle de temperatura. O controle preciso da temperatura da amostra, na faixa de $2K$ a $400K$, é obtido através do controle do fluxo de calor e de gás (resfriamento), dentro do espaço da amostra.
- b. Um ímã supercondutor, que fornece um campo magnético altamente estável e reversível, na faixa de -7 a 7 Tesla.
- c. Sistema de detecção do *SQUID* inclui: a bobina de detecção, a eletrônica de amplificação do sinal, filtros de ruído e o sensor *SQUID RF*.
- d. Sistema de aquisição computadorizado. Todas as operações para a aquisição de dados são controladas automaticamente por computador.

As medidas são feitas movendo-se a amostra através da bobina de detecção supercondutora, que está localizada fora da câmara da amostra, no centro do ímã. O momento magnético da amostra em movimento induz uma corrente na bobina de detecção e a bobina de entrada do *SQUID* formam um circuito supercondutor fechado. Qualquer variação de corrente na bobina de detecção produz uma variação correspondente na tensão de saída do *SQUID*, que é proporcional ao momento magnético da amostra. Resumindo, o *SQUID* é um conversor de fluxo magnético em tensão. Ele transforma uma pequena variação de fluxo, difícil de ser detectada, em uma variação de tensão mensurável [38].

6.2.1. Curvas ZFC e FC

As técnicas de resfriamento em campo nulo e resfriamento a campo magnético constante correspondem às técnicas denominadas em inglês “Zero Field Cooling” (ZFC) e “Field Cooling” (FC), respectivamente. São métodos experimentais utilizados para analisar transições magnéticas induzidas pela temperatura, e se aplicam principalmente para evidenciar propriedades superparamagnéticas [19].

O procedimento experimental é feito como segue:

Na condição inicial, as nanopartículas estão totalmente desmagnetizadas (*i.e.*, os momentos das partículas estão orientados aleatoriamente) numa temperatura muito maior que a temperatura de bloqueio (T_B) (no nosso caso a temperatura ambiente - T_a). Então, as nanopartículas são resfriadas sem campo magnético aplicado, até a uma temperatura T_o ($\sim 4,2 K$) menor que T_B . Em seguida, aplica-se um pequeno campo magnético (no caso usamos $H_m=100 Oe$), o qual é mantido fixo durante toda a medida. A medida de magnetização é iniciada neste momento, enquanto a temperatura, T , aumenta até alcançar a temperatura ambiente, T_a . A curva resultante, M_{ZFC} vs. T , é chamada “Zero Field Cooling - ZFC”. Na segunda parte deste processo, denominada agora de “Field Cooling - FC”, a amostra é resfriada novamente até a temperatura basal T_o , mantendo o mesmo campo $H_m=100 Oe$. Após atingir T_o , a curva M_{FC} vs. T é medida aumentando a temperatura de T_o a T_a . É preciso notar que este processo FC pode levar a resultados diferentes dos obtidos quando M_{FC} é medida no sentido das temperaturas decrescentes, especialmente em casos de comportamento irreversível das curvas M_{ZFC} e M_{FC} .

Analisando a Figura 2.16, quando o sistema é resfriado até a uma temperatura T_o sem campo (ZFC), não há orientação preferencial dos momentos magnéticos associados às partículas. À medida que se aplica um campo magnético de pequeno valor, os momentos continuam orientados em direções aleatórias. Conseqüentemente a magnetização é pequena. Com o aumento da temperatura, os momentos magnéticos relaxam, se alinham na direção do campo e a magnetização aumenta. Devido à distribuição de tamanhos, os momentos se desbloqueiam progressivamente, até atingir a temperatura de bloqueio T_B , e a magnetização passa a diminuir. Com o aumento da temperatura até T_a , a magnetização diminui progressivamente. Quando o sistema é resfriado na presença de campo (FC), os momentos são preferencialmente congelados até

chegar em T_o , paralelamente à direção do campo magnético aplicado. Quando a temperatura aumenta, ocorre uma relaxação dos momentos e conseqüentemente uma diminuição da magnetização. Na temperatura onde todos os momentos estão desbloqueados, a curva *ZFC* coincide com a curva *FC*

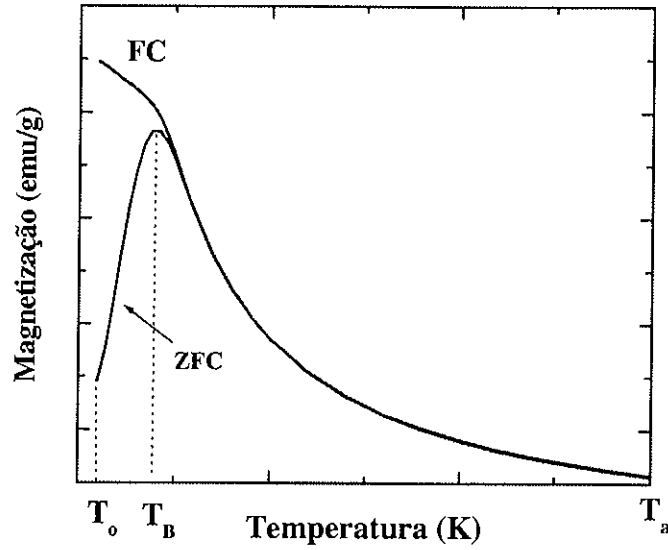


Figura 2.16: Aspecto típico das curvas *ZFC* e *FC*.

Referências

- [1] A. Guinier, G. Fournet, “*Small Angle Scattering of X-Rays*” (Wiley: New York, 1955).
- [2] R. Itri, “*Estudo de sistemas micelares nos estados isotrópicos e líquido-cristalino*”, Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Física da USP, São Paulo-SP (1991).
- [3] O. Glatter and O. Kratky, “*Small Angle X-Ray Scattering*” (Academic Press: New York, 1982).
- [4] D. Svergun, M.H.J. Koch, *Reports on Progress in Physics*, **66**, 1735-1782 (2003).
- [5] O. Glatter, *Acta Phys. Austr.*, **47**, 83 (1972).
- [6] O. Glatter, *J. Appl. Cryst.*, **10**, 415-421 (1977).
- [7] O. Glatter, *J. Appl. Cryst.*, **13**, 7-11 (1980).
- [8] J. Brunner-Popela, O. Glatter, *J. Appl. Cryst.*, **30**, 431-442 (1997).
- [9] B. Weyerich, J. Brunner-Popela, O. Glatter, *J. Appl. Cryst.* **32**, 197-209 (1999).
- [10] A. Bergmann, G. Fritz, O. Glatter, *J. Appl. Cryst.*, **33**, 1212-1216 (2000).
- [11] R. Itri, L.Q. Amaral, *J. Phys. Chem.*, **95**, 423-427 (1991).
- [12] R. Itri, L.Q. Amaral, *J. Appl. Cryst.*, **27**, 20-24 (1994).
- [13] E.L. Duarte, “*Estudo de fases termotrópicas por microscopia óptica, medidas de densidade, entálpicas e espalhamento de raios X*”, Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física da USP, São Paulo-SP (2000).
- [14] H.P. Klug and L.E. Alexander, “*X-Ray Diffraction Procedures – For Polycrystalline and Amorphous Materials*”, 2nd Ed. (Wiley: New York, 1974).
- [15] B.D. Cullity, “*Elements of X-Ray Diffraction*”, (Addison-Wesley: Massachusetts, 1967).
- [16] L.C. Sawyer and D.T. Grubb, “*Polymer Microscopy*”, 2nd Ed. (Chapman & Hall: New York, 1996).
- [17] R.W. Chantrell, J. Poppelwell, S.W. Charles, *IEEE Trans. Magn.*, **14**(5), 975-977 (1978).
- [18] J.F. Hochepped, P. Bonville, M.P. Pileni, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 905-912 (2000).
- [19] M. Knobel, J.C. Denardin, A.L. Brandl, J.C. Cezar, P. Panissod, “*Propriedades magnéticas e de transporte de sistemas nanocristalinos – Conceitos básicos com um exemplo ilustrativo*”, apostila do curso: III Escola Brasileira de Magnetismo Jorge André Swieca, Porto Alegre-RS (2001).
- [20] W.W. Wendlandt, “*Thermal Methods of Analysis*”, (John Wiley & Sons: New York, 1974).
- [21] M.E. Brown, “*Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*”, (Chapman & Hall: New York, 1988).

-
- [22] A. Blazek, "*Thermal Analysis*", (Van Nostrand Reinhold Company: London, 1973).
- [23] R. L. Mössbauer, *Z. Phys.* **151**, 124-143 (1958).
- [24] D.P.E Dickson, F.J. Berry, "*Mössbauer Spectroscopy*", (Cambridge University Press, London, 1986).
- [25] V. I. Goldanskii and E. F. Makarov, "*Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*", (Academic Press, New York, 1968).
- [26] G.M. Bancroft, "*Mössbauer Spectroscopy: An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists*", (McGraw Hill, London, 1973).
- [27] M. Knobel, *Rev. Bras. Ens. Fís.*, **22**(3), 387-395 (2000).
- [28] D. Predoi, V. Kuncser, E. Tronc, M. Nogues, U. Russo, G. Principi, G. Filoti, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 1797-1811 (2003)
- [29] B.D. Cullity, "*Introduction to Magnetic Materials*", 1st Ed. (Addison-Wesley: London, 1972).
- [30] E.C. Souza, "*Investigações experimentais a baixas temperaturas da dinâmica de nanopartículas de ferrita de níquel utilizadas na elaboração de fluidos magnéticos*", Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física da UnB, Brasília-DF (2003).
- [31] K. Racka, M. Gich, A. Slawska-Waniewska, A. Roig, E. Molins, *J. Magn. Magn. Mat.*, **290**, 127-130 (2005).
- [32] R.H. Kodama, *J. Magn. Magn. Mat.*, **200**, 359-372 (1999).
- [33] F. Gazeau, J.C. Bacri, F. Gendron, R. Perzynski, Y.L. Raikher, V.I. Stepanov, E. Dubois, *J. Magn. Magn. Mat.*, **186**, 175-187 (1998).
- [34] E.C. Sousa, , "*Investigações Experimentais a Baixas Temperaturas da Dinâmica de Nanopartículas de Ferrita de Níquel Utilizadas na Elaboração de Fluidos Magnéticos*", Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de Brasília, Brasília-DF (2003).
- [35] A.E. Berkowitz, J.A. Lahut, I.S. Jacobs, L.M. Levinson, D.W. Forester, *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 594-597 (1975).
- [36] D. Lin, A.C. Nunes, C.F. Majkrzak, A.E. Berkowitz, *J. Magn. Magn. Mat.*, **145**, 343-348 (1995).
- [37] S. Foner, *Rev. Sci. Instr.*, **30**(7), 548-557 (1959).
- [38] C.S. Martins, "*Magnetização e magnetoresistência gigante em ligas granulares CuNiFe*", Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Física da USP, São Paulo-SP (2000).

Capítulo 3

MICELAS REVERSAS COMO NANOREADORES PARA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	57
2. SEÇÃO EXPERIMENTAL	60
2.1. MATERIAIS.....	60
2.2. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS EM MICELAS REVERSAS.....	60
2.2.1. 1ª Etapa: Diluições	61
2.2.2. 2ª Etapa: Misturas (formação das soluções micelares).....	62
2.2.3. 3ª Etapa: Extração das nanopartículas do interior das micelas reversas.....	64
3. RESULTADOS	66
3.1. SAXS DE SOLUÇÕES DE MICELAS REVERSAS.....	66
3.2. AMOSTRAS EM PÓ SEM TRATAMENTO TÉRMICO.....	76
3.2.1. Análises Térmicas e Elementar	76
3.2.2. Análise por: XRD, TEM.....	81
3.2.3. Análises por: VSM, SQUID e Espectroscopia Mössbauer.....	88
3.3. AMOSTRAS EM PÓ COM TRATAMENTO TÉRMICO.....	98
4. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	107
REFERÊNCIAS	111

1. INTRODUÇÃO

Microemulsão pode ser definida como uma dispersão isotrópica termodinamicamente estável de dois líquidos imiscíveis consistindo de domínios nanométricos de um líquido sobre o outro, estabilizada por um filme interfacial de moléculas surfactantes [1-5]. Como exemplo de microemulsão podemos citar as micelas reversas (Figura 3.1), onde uma fase aquosa é dispersa como gotículas de tamanhos nanométricos (com diâmetros tipicamente de 2 a 25nm) limitadas por uma monocamada de moléculas surfactantes (Figura 3.1) em uma fase contínua de hidrocarbonetos (*óleo*) [1-3]. É importante salientar que os surfactantes são geralmente classificados de acordo com sua estrutura, podendo ser constituídos por uma ou duas cadeias de hidrocarbonetos (parte hidrofóbica) e por uma cabeça polar (parte hidrofílica) que pode ser iônica (aniônica ou catiônica), zwitteriônica (carga total nula) ou não possuir carga (não iônica) [6].

É possível controlar de forma precisa o tamanho das micelas reversas. Além disso, as mesmas colidem e coalescem continuamente resultando em uma troca contínua de soluto [7,8], o que torna possível o uso destes sistemas como meio reator para sínteses químicas. Uma aplicação é o uso de micelas reversas na preparação de nanopartículas controlando o crescimento e a distribuição do tamanho das mesmas [9 - 17].

Conceitualmente o processo de reação química no interior de micelas reversas pode ser resumido da seguinte forma. Se prepararmos duas soluções de micelas reversas idênticas e dissolvermos os reagentes A e B separadamente nas fases aquosas destas duas microemulsões (Figura 3.2-a), ao misturarmos as soluções (Figura 3.2-b), deve ocorrer troca de reagentes entre as micelas devido às colisões e coalescência das gotículas num intervalo de tempo muito pequeno (10^{-9} s). Tal fenômeno possibilita a formação de um precipitado AB que ficará confinado no interior da micela reversa (Figura 3.2-c). Este é o principal método utilizado para produzir nanopartículas em micelas reversas [2,5].

Nesta parte do trabalho utilizamos micelas reversas como nanoreatores de nanopartículas magnéticas. O objetivo era investigar se as micelas reversas poderiam

atuar como molde para o crescimento das nanopartículas, *i.e.*, se aumentássemos o tamanho das micelas reversas poderíamos controlar o tamanho das nanopartículas. Além disso, pretendíamos também investigar a possibilidade de se obter uma distribuição de tamanhos de nanopartículas bastante estreita diferentemente do que resulta num processo de síntese por co-precipitação em solução aquosa.

Neste contexto, nas próximas seções deste capítulo, descrevemos os detalhes do protocolo de síntese das nanopartículas e as caracterizações das amostras.

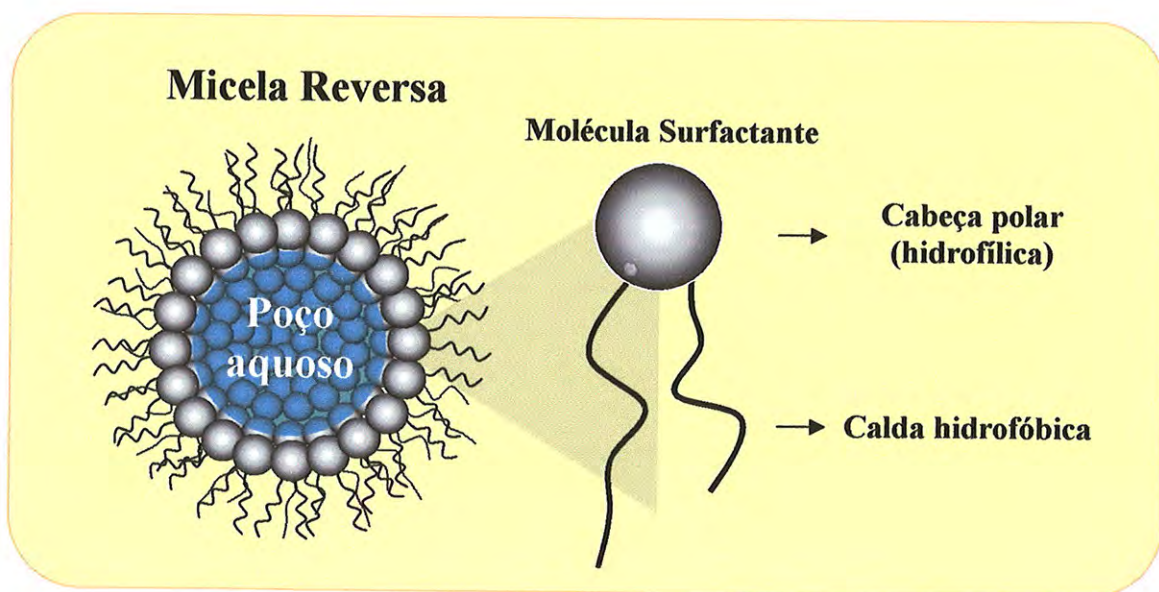


Figura 3.1: Representação esquemática de uma micela reversa e de uma molécula de surfactante contendo uma cabeça polar e duas cadeias hidrocarbônicas.

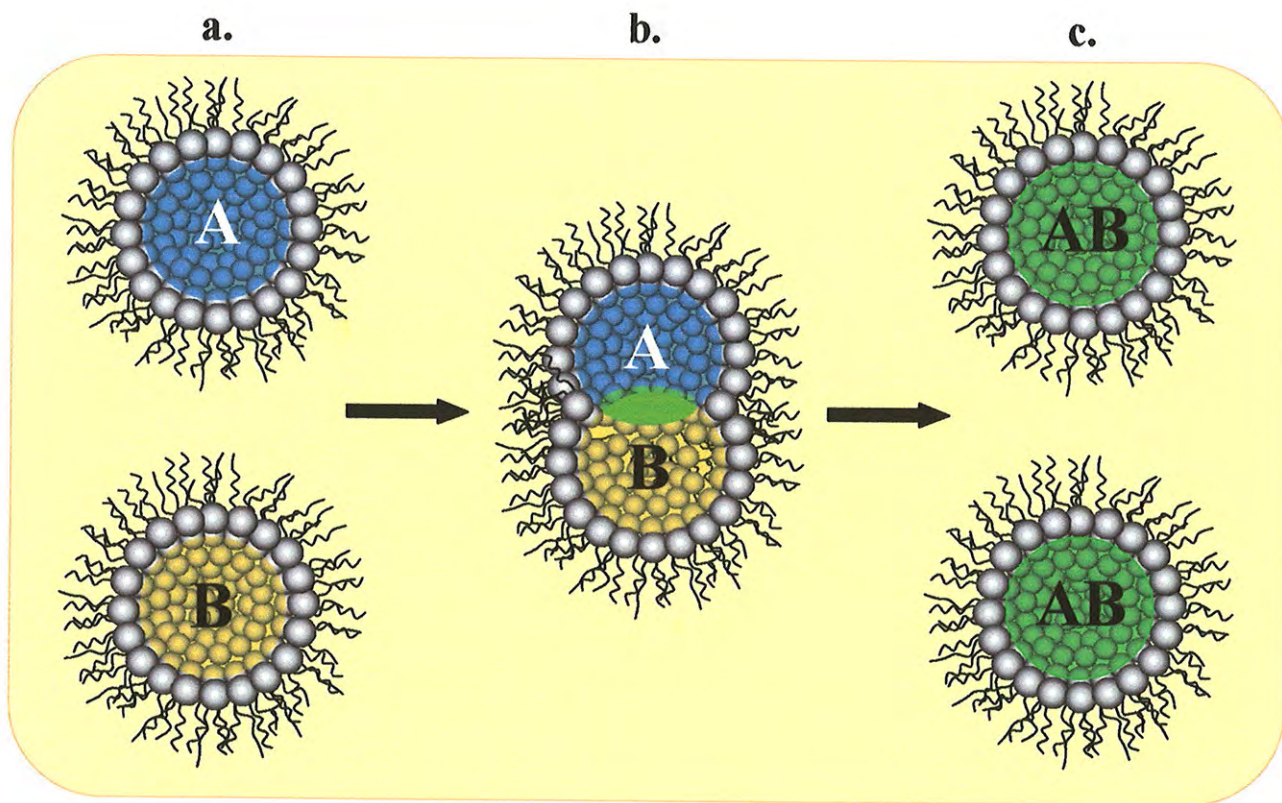


Figura 3.2: Representação esquemática do princípio da síntese de nanopartículas em micelas reversas usando (a) duas microemulsões (A e B), (b) posteriormente misturadas e (c) formando as nanopartículas (AB).

2. SEÇÃO EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

Para a preparação de micelas reversas, utilizamos o surfactante *bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sódio* conhecido pelo seu nome comercial Aerosol-OT ou AOT (Fluka), o solvente *2,2,4-trimetilpentano* conhecido como Isooctano (Synth), o Cloreto Ferroso tetra-hidratado ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$ – Merck) e o Hidróxido de Sódio ($NaOH$ – Merck), todos obtidos comercialmente e empregados sem purificação. A água era destilada, filtrada e deionizada (padrão Milli-Q). Álcool Etílico e acetona (ambos da Synth) foram utilizados no processo de extração das nanopartículas das micelas reversas como descrito a seguir. Todas as sínteses foram realizadas à temperatura ambiente ($T=23(1)^\circ C$).

2.2. Síntese de Nanopartículas em Micelas Reversas

O protocolo de síntese desta Tese foi estabelecido através da leitura e avaliação de vários trabalhos existentes na literatura entre os quais aqueles realizados pelo grupo da Pileni [12,13,18], de O'Connor [14,19] e Zhang [15], relacionados à síntese de nanopartículas de $CoFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, Fe_3O_4 , com tamanhos variando de 3 a 10 nm, usando micelas reversas como nanoreatores. Entretanto, os mecanismos de síntese não estão bem detalhados na literatura, o que dificulta a reprodução dos resultados. Neste contexto, realizamos uma série de testes para definirmos as concentrações de reagentes químicos, métodos de mistura dos mesmos, procedimentos para extração das nanopartículas até a obtenção do produto final, magnetita, objetivo do trabalho.

No nosso caso, o processo de síntese em meio micelar envolveu algumas etapas distintas descritas a seguir.

2.2.1. 1ª Etapa: Diluições

Os compostos químicos foram pesados em uma balança analítica com precisão de ($\pm 0,2$ mg), e os volumes da água e do Isooctano foram quantificados em pipetas graduadas.

Em testes iniciais, definimos (e fixamos) as concentrações do sal ($FeCl_2$) e da base ($NaOH$) utilizadas para a síntese das nanopartículas, com base em trabalhos que utilizaram o método de co-precipitação [20] e micelas reversas [14,15,19]. Já a concentração de surfactante foi escolhida para que tivéssemos um bom rendimento de nanopartículas quando estas fossem extraídas das micelas reversas. Inicialmente usamos uma pequena concentração de AOT (0,1M) resultando numa quantidade de nanopartículas insuficiente para a realização de todas as caracterizações propostas. As condições finais definidas foram:

- i. (Surfactante) AOT / Isooctano [0,4 M].
- ii. (Sal) Cloreto Ferroso / água [0,05 M].
- iii. (Base) Hidróxido de Sódio / água [0,2 M].

Geralmente, a síntese de magnetita por co-precipitação envolve uma mistura dos sais de Fe^{2+} e Fe^{3+} na razão molar de 1:2 [16,21]. Entretanto, o Cloreto Ferroso ($FeCl_2$ – Sal de Fe^{2+}) é facilmente oxidado transitando para Cloreto Férrico ($FeCl_3$ – Sal de Fe^{3+}). Portanto, com o intuito de obtermos a magnetita (cuja estrutura apresenta Fe^{2+} e Fe^{3+} , Figura 1.3) e evitarmos a total oxidação do $FeCl_2$ quando misturado ao $FeCl_3$, realizamos a síntese apenas com a adição do Fe^{2+} na reação, contando que parte deste oxidaria para Fe^{3+} . Este procedimento é comum quando se utiliza processos de síntese mais demorados [2,9,14].

2.2.2. 2ª Etapa: Misturas (formação das soluções micelares)

• **Micelas reversas sem nanopartículas:** Inicialmente fizemos soluções de micelas reversas sem nanopartículas, *i.e.*, com água no poço aquoso. Para isso, adicionamos água sem qualquer reagente químico na solução da etapa i, em diferentes w_o ($=5, 10, 20$ e 30), onde w_o é definido como a razão entre as concentrações molares de água (ou as soluções diluídas de $FeCl_2$ ou de $NaOH$) e o surfactante (AOT):

$$w_o = \frac{[H_2O]}{[AOT]} \quad 3.1$$

A fração volume de gotas (poços aquosos), ϕ , foi calculada usando a seguinte relação [22]:

$$\phi = \frac{V_a + V_{AOT}}{V_T} \quad 3.2$$

onde, V_a é o volume de água, V_{AOT} é o volume do surfactante AOT , calculado dividindo-se a massa de AOT por sua densidade ($\rho=1,14 \text{ g/cm}^3$) e V_T é o volume total da solução. Os valores calculados da fração volume de gotas, ϕ_{cal} , serão oportunamente utilizados na seção de resultados.

A aparência destas soluções era homogênea e transparente, típica de micelas reversas [23].

• **Micelas reversas com nanopartículas:** Para crescermos nanopartículas no interior das micelas reversas fizemos as seguintes misturas, nos $w_o=10, 15, 20$ e 30 :

iv. A solução de surfactante (item i) com a solução preparada no item ii. A aparência da solução a $w_o=15$ é mostrada na Figura 3.3-a, como exemplo. Nota-se que a solução é transparente e com uma coloração amarelada. O volume final desta solução para cada w_o foi de 200ml .

v. A solução de surfactante (item i) com a solução preparada no item iii. A aparência da solução a $w_o=15$ é mostrada na Figura 3.3-b. Nota-se que a solução é transparente e incolor. O volume final desta solução para cada w_o foi de 200ml .

vi. A solução resultante da etapa iv foi colocada num banho de ultra-som. Lentamente adicionamos a solução básica [20] (solução preparada na etapa v). O tempo para adicionar toda a solução foi de aproximadamente 30min (com tempo total de mistura de 2h [14,19]). Assim a solução básica tinha tempo suficiente de se difundir na solução com sal de Fe^{2+} resultando em uma mistura homogênea. A aparência da solução a $w_o=15$ é mostrada na Figura 3.3-c. Nota-se que a solução é transparente e com coloração marrom (avermelhada) devido a formação das nanopartículas de óxido de ferro [14,15].

O volume final da mistura (no item vi) foi de 400 ml para cada w_o . Uma alíquota de 10 ml de cada amostra foi separada para a caracterização por *SAXS*. O restante passou pelo processo de extração das nanopartículas como veremos na seqüência. É interessante chamar a atenção (válida para todas as amostras) sobre a transparência das amostras resultantes do item vi. As amostras de micelas reversas com nanopartículas à $w_o = 10, 15$ e 20 , ficaram transparentes após o processo de síntese e a solução permaneceu estável (sem separação de fases) durante pelo menos 4 semanas. Por outro lado, a amostra à $w_o = 30$ apresentou uma forte turbidez no final da síntese, e a solução perdeu a estabilidade em menos de uma semana.

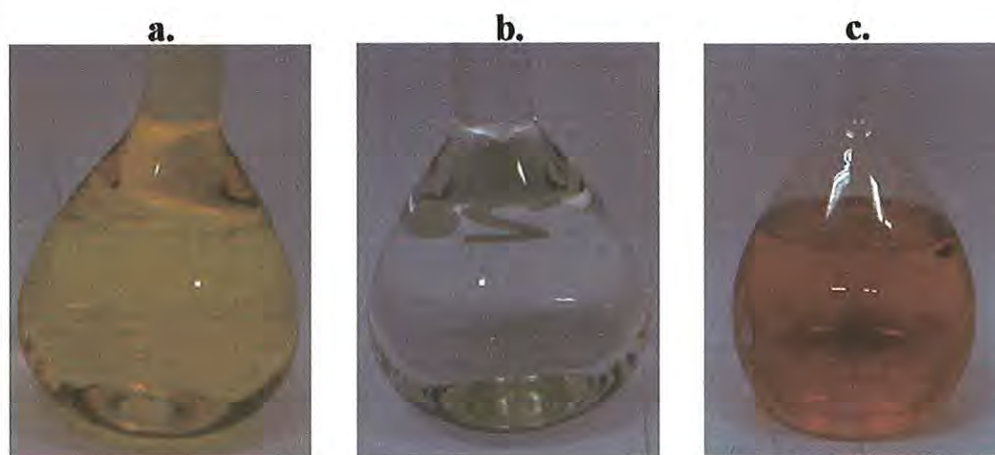


Figura 3.3: Soluções micelares contendo: (a) FeCl_2 (Volume da solução = 200 ml); (b) NaOH (Volume da solução = 200 ml) e (c) mistura das soluções dos itens (a) e (b) resultando na formação de nanopartículas (Volume da solução = 400 ml).

2.2.3. 3^a Etapa: *Extração das nanopartículas do interior das micelas reversas*

Com o intuito de investigarmos as propriedades magnéticas, morfológicas e estruturais do material crescido no interior das micelas reversas, realizamos um processo de extração de nanopartículas através das seguintes etapas:

- I. Inicialmente a solução foi colocada em um roto-evaporador para a volatilização do solvente Isooctano. No final deste processo, obteve-se um gel com coloração marrom escura.
- II. O gel concentrado foi diluído em álcool etílico e centrifugado à temperatura de 10°C e velocidade de 15.000 *rpm* por 10 *minutos*. Após a centrifugação, as nanopartículas depositam no fundo do tubo da centrífuga, e a solução sobrenadante (constituída em sua maior parte por álcool etílico e surfactante) foi totalmente descartada. Em seguida adicionávamos álcool etílico (~15 *ml*) sobre as nanopartículas, e esta solução era mantida por cerca de 5 minutos em ultra-som, para total dispersão das nanopartículas. Esta solução era novamente colocada na centrífuga sob as mesmas condições mencionadas acima.

A adição de álcool etílico e centrifugação foram repetidas por três vezes para cada amostra com o intuito de remover ao máximo o surfactante. No final do processo, o pó resultante foi disperso em acetona para agilizar a secagem. A secagem foi realizada colocando as amostras a baixa pressão em um dessecador com sílica gel. A quantidade de nanopartículas obtida (cor marrom avermelhada) foi da ordem de 100 *mg*, indicando um baixo rendimento deste método de síntese. Parte desta massa foi utilizada para as caracterizações morfológicas, estruturais e magnéticas e a outra parte passou por um tratamento térmico antes das caracterizações de suas propriedades, como será descrito a seguir. A Figura 3.4, esquematiza as principais etapas do processo de síntese com as diferentes técnicas de caracterizações empregadas nos estágios intermediários e final até a obtenção da magnetita.

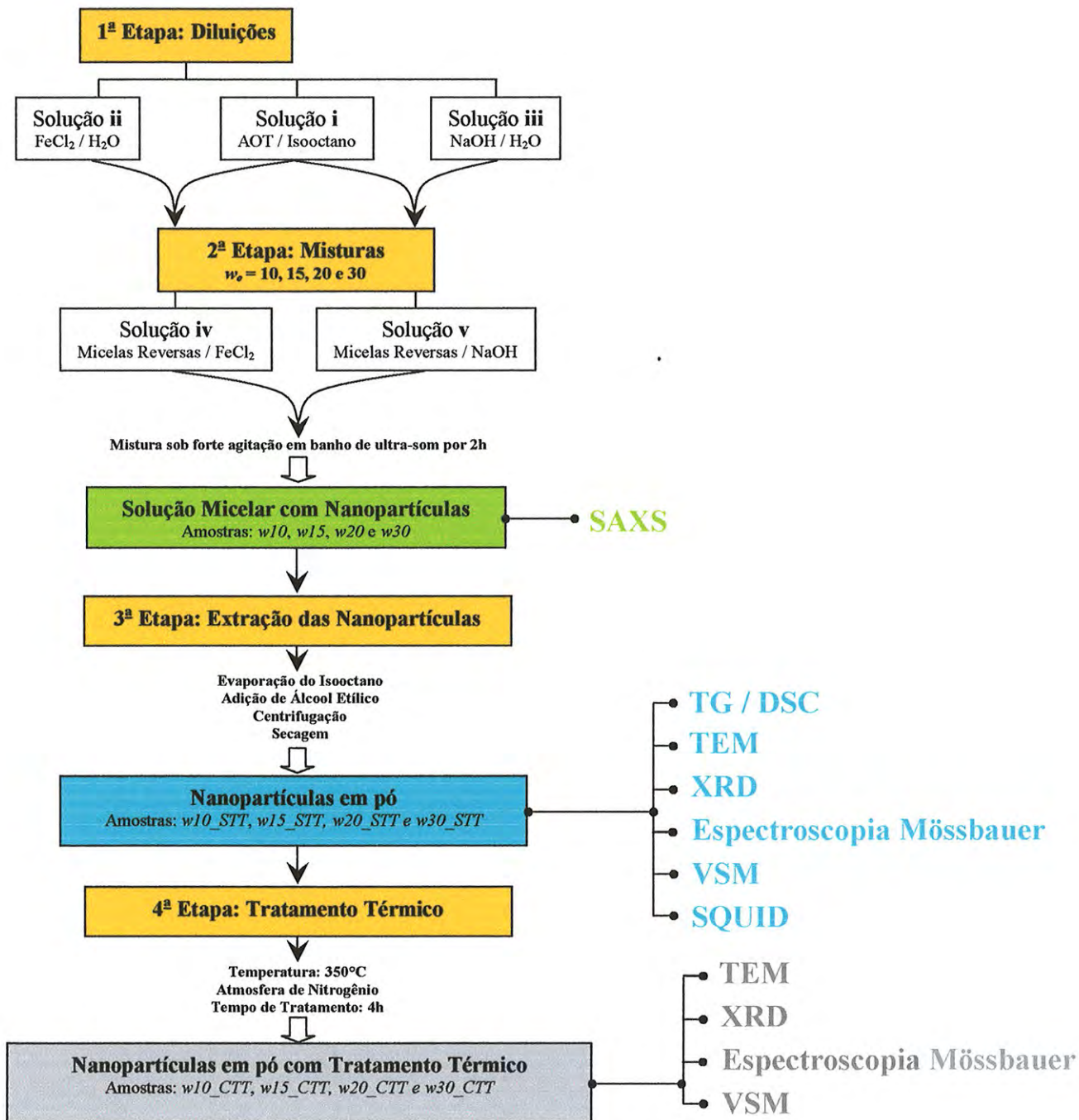


Figura 3.4: Esquema do protocolo de síntese das nanopartículas utilizado neste trabalho e indicação das técnicas de caracterizações aplicadas em cada etapa do processo.

3. RESULTADOS

Os resultados apresentados a seguir estão divididos em três itens. O primeiro corresponde aos dados de *SAXS* obtidos de soluções de micelas reversas contendo apenas água no seu interior polar comparativamente às soluções contendo nanopartículas após o processo de síntese. Estas amostras contendo nanopartículas serão identificadas segundo o valor de w_o , por exemplo, a amostra a $w_o=10$ será identificada simplesmente como “ $w10$ ”. No caso de micelas reversas contendo poço aquoso puro a $w_o=10$ será identificada como “ $w10_água$ ”.

O segundo item corresponde à caracterização das nanopartículas (pó) extraídas das micelas reversas nos diferentes w_o , sem tratamento térmico. Estas amostras serão identificadas de acordo com seu w_o e com a indicação *STT* (sem tratamento térmico). Por exemplo, a amostra em pó sintetizada a partir da solução micelar reversa a $w_o=10$, será identificada como “ $w10_STT$ ”.

O terceiro item corresponde às amostras em pó extraídas das micelas reversas e caracterizadas após o tratamento térmico. Estas amostras também serão identificadas de acordo com o w_o original da solução micelar e com a indicação *CTT* (com tratamento térmico). Por exemplo, a amostra em pó após tratamento térmico, extraída da solução micelar reversa a $w_o=10$, será identificada como “ $w10_CTT$ ”.

3.1. *SAXS* de Soluções de Micelas Reversas

A Figura 3.5-a apresenta as curvas de espalhamento de raios X a baixos ângulos obtidas das soluções ternárias de *AOT*/Isooctano/água, preparadas nas razões molares $w_o = 5, 10, 20$ e 30 . Qualitativamente notamos que a intensidade de espalhamento de raios X aumenta e tende para regiões de ângulos menores (valores de $q \rightarrow 0 \text{ \AA}^{-1}$) com o aumento de w_o , o que indica que as micelas reversas aumentam de tamanho com o w_o , conforme esperado [24].

Para a análise das curvas de *SAXS*, utilizamos o método de Transformada de Fourier Indireta Generalizada (*GIFT*) desenvolvido por O. Glatter [25]. Num primeiro

momento supomos um sistema composto de partículas monodispersas (tamanho e forma) e não interagentes. A Figura 3.5-b apresenta as funções de distribuição de distâncias $p(r)$ das amostras $w5_água$, $w10_água$, $w20_água$ e $w30_água$, enquanto a Figura 3.5-a os correspondentes ajustes teóricos. Conforme observamos, todas as funções $p(r)$ não tendem a zero para $r \approx D_{max}$, mas apresentam um mínimo que é mais acentuado quanto maior o w_o , refletindo a interação entre as micelas (item 1, capítulo 2). Neste caso, o ponto de mínimo de cada função $p(r)$ é uma estimativa da dimensão máxima, D_{max} , da micela a cada w_o [25].

Assim sendo, refizemos a análise considerando o efeito de interação entre partículas ($S(q) \rightarrow I$), incluindo uma polidispersão em tamanho das micelas reversas da ordem de 25%. Os resultados são apresentados na Figura 3.6-a e b, sendo que o inset na Figura 3.6-a mostra as funções $S(q)$ obtidas das modelagens. As funções $p(r)$ obtidas evidenciam a simetria esférica das micelas reversas para todos os w_o . A dimensão máxima das micelas, correspondente à posição, r , onde a função $p(r)=0$ pode agora ser inferida. Uma pequena diferença é observada entre os valores de D_{max} obtidos levando em conta ou não a interação entre micelas ($S(q)$). Portanto, fizemos uma média entre estes dois valores, $\langle D_{max} \rangle$, com uma incerteza associada aos valores dos D_{max} obtidos. A Tabela 3.1 apresenta os resultados juntamente com os raios de giros, R_g (calculados a partir das funções $p(r)$ da Figura 3.6-b, usando a eq. 2.5 do capítulo 2), e as frações volume de gotas calculada (ϕ_{calc} – usando a eq. 3.2) e simuladas (ϕ_{sim}). Esta última é um parâmetro de ajuste utilizado no programa *GIFT*. Portanto, a função $S(q)$ é mais acentuada nas curvas de SAXS quanto maior o valor de w_o , pois ϕ aumenta com w_o (Tabela 3.1).

Nota-se que a dimensão máxima e o raio de giro das micelas reversas aumentam linearmente com o w_o . A Figura 3.7 mostra este comportamento em função de w_o para as amostras sem nanopartículas. Este comportamento é consistente com o obtido por técnicas de espalhamento de raios X [24], de luz [23] e de nêutrons [26], para soluções micelares menos concentradas em comparação às preparadas nesta tese. Além disso, fazendo um ajuste linear sobre estes pontos (representado pela linha vermelha na Figura 3.7) o coeficiente angular obtido também está em boa concordância ao encontrado na literatura ($\sim 0,15 \text{ nm}$) [27].

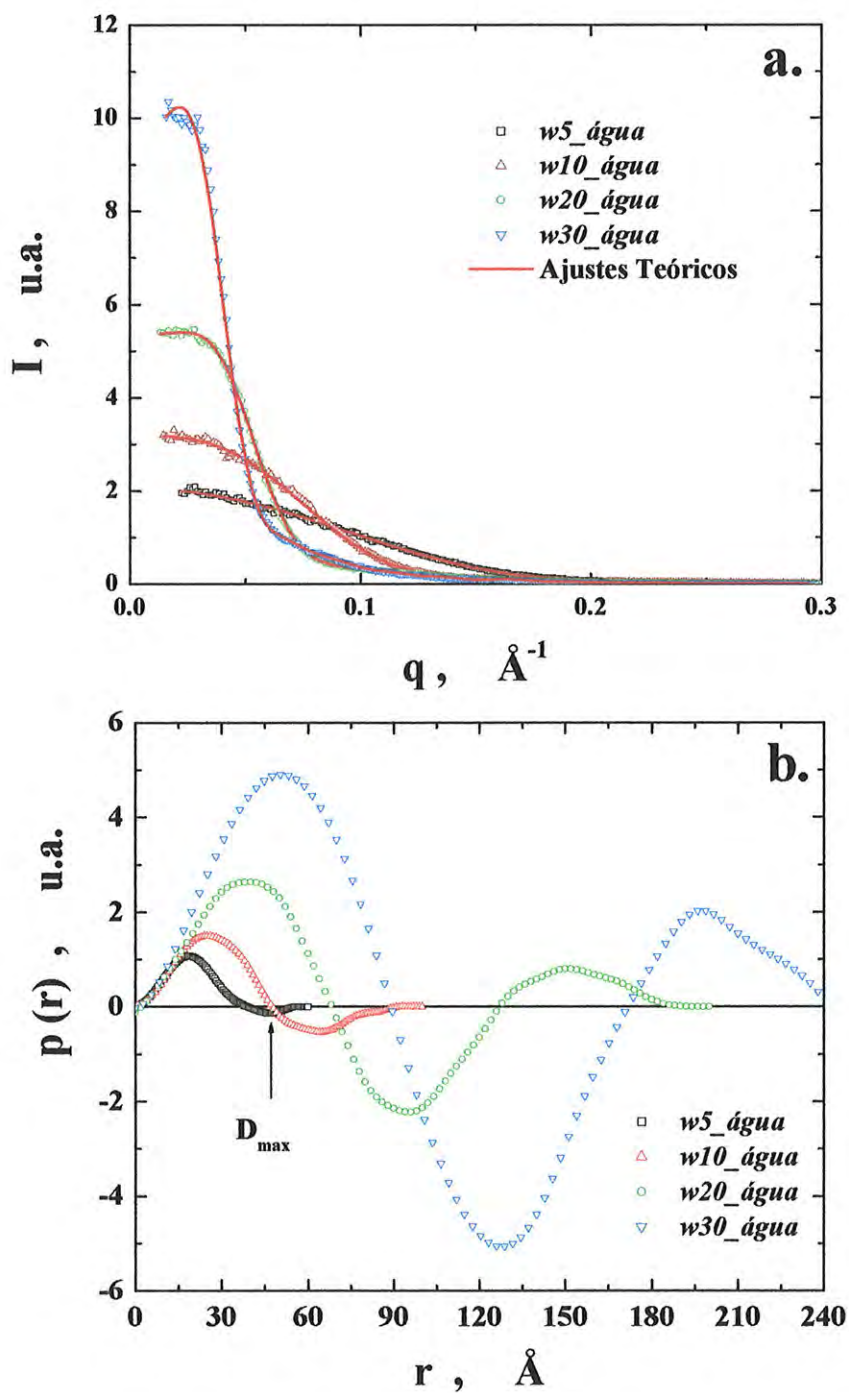


Figura 3.5: (a) Curvas de espalhamento de raios X a baixos ângulos (I vs q) e os respectivos ajustes teóricos sem considerar interações entre micelas ($S(q)=I$). (b) Funções de distribuição de distâncias ($p(r)$) correspondentes.

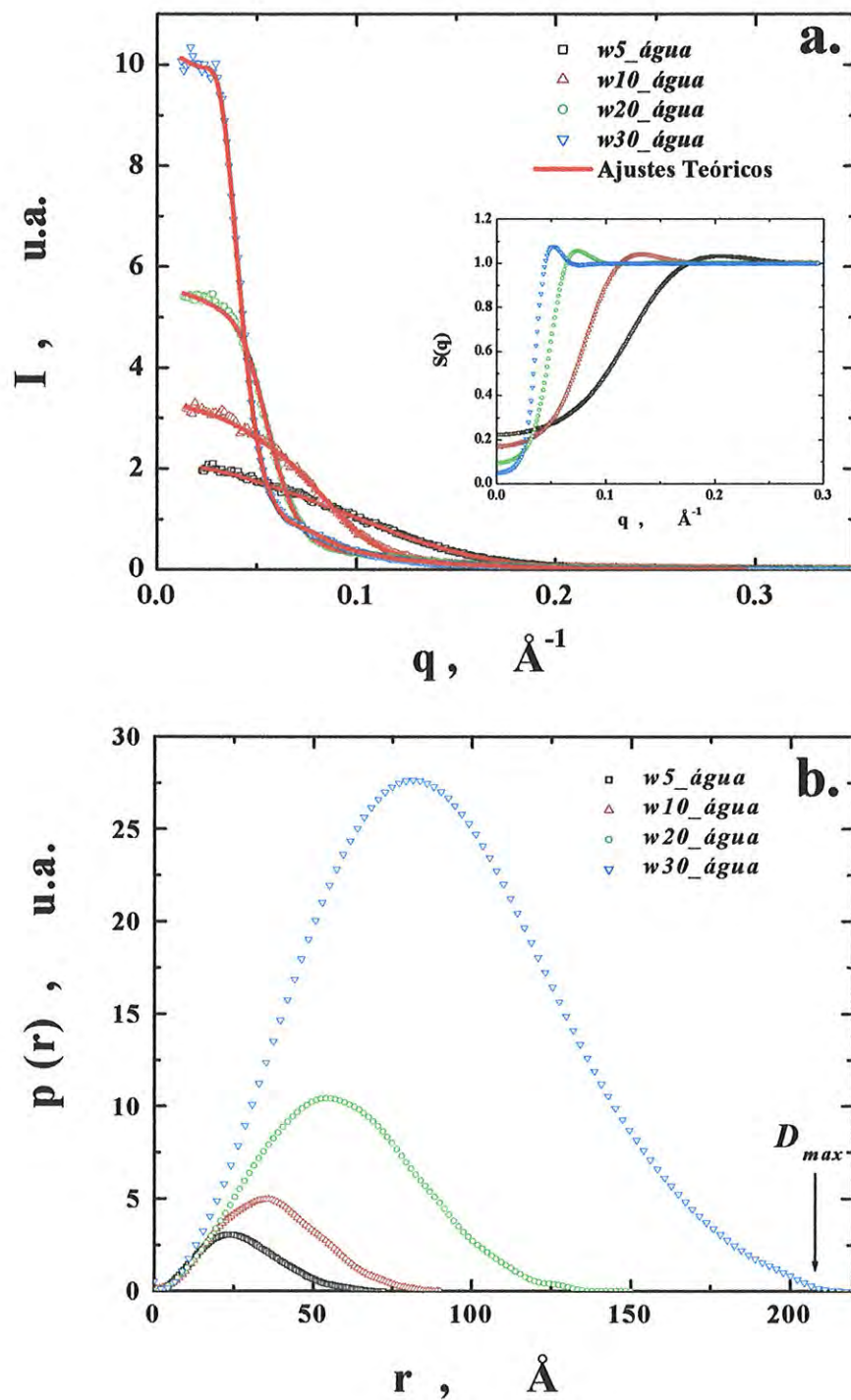


Figura 3.6: (a) Curvas de espalhamento de raios X a baixos ângulos (I vs q) e os respectivos ajustes teóricos considerando interações entre micelas ($S(q) \rightarrow I$, inset na mesma figura). (b) Funções de distribuição de distâncias ($p(r)$) correspondentes.

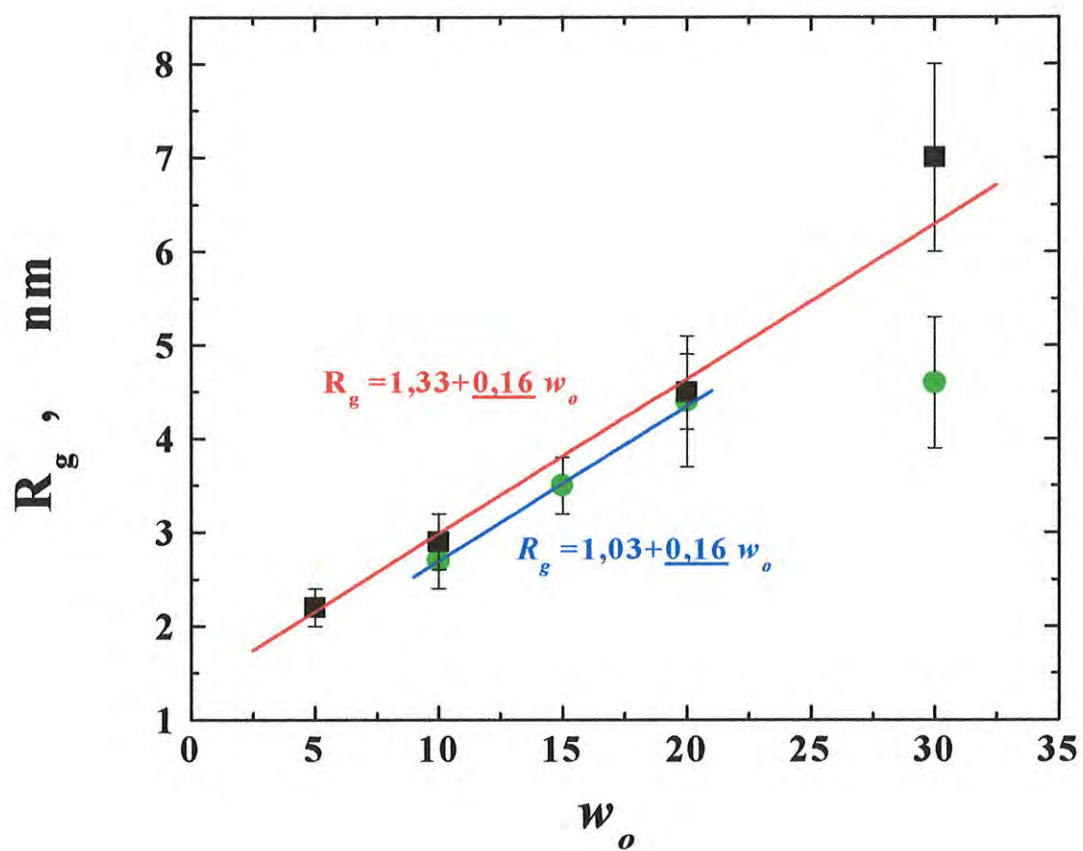


Figura 3.7: Parâmetros de raios de giro, R_g , como uma função de w_o para o sistema ternário AOT/Isooctano/água, $[AOT]=0,4M$ (■) e para as micelas reversas contendo nanopartículas (●). As equações indicadas na figura foram obtidas do ajuste linear dos pontos experimentais.

A Figura 3.8-a apresenta as curvas de (I vs. q) obtidas por SAXS de micelas reversas contendo nanopartículas preparadas a $w_o = 10, 15, 20$ e 30 . Assim como observado para as soluções micelares na ausência de nanopartículas, a intensidade de espalhamento de raios X aumenta e tende para regiões de ângulos menores (valores de $q \rightarrow 0 \text{ \AA}^{-1}$) com o aumento de w_o , o que indica que as micelas reversas contendo nanopartículas também aumentam de tamanho com o w_o *. É curioso notar que a curva de espalhamento da amostra $w30$ é semelhante a $w20$. Vale a pena ressaltar que, como foi mencionado anteriormente, esta amostra apresentou uma forte turbidez no final do processo de preparação, indicando uma tendência à separação de fase.

Seguindo os mesmos critérios de análise adotados para as soluções micelares sem nanopartículas, obtivemos os ajustes apresentados na Figura 3.8-a, onde observamos um comportamento semelhante ao das amostras sem nanopartículas, quanto às interações entre micelas reversas, *i.e.*, as funções $p(r)$ geradas pelo programa *GIFT* apresentam um mínimo associado à dimensão máxima das micelas (Figura 3.8-b). Novamente analisamos as curvas experimentais considerando interações entre micelas reversas, supondo que as mesmas apresentavam uma polidispersão em tamanho da ordem de 25%.

Observamos que as curvas de espalhamento de raios X das amostras $w10, w15$ e $w20$ (Figura 3.9-a), de uma forma geral não mudam em relação ao que foi observado para as micelas reversas sem nanopartículas. O mesmo pode ser observado pela função $p(r)$ (Figura 3.9-b), onde os parâmetros de dimensão máxima, $\langle D_{max} \rangle$ (que corresponde a média entre os D_{max} obtidos das simulações com e sem função de interferência) e raio de giro, R_g , extraídos desta curva estão listados na Tabela 3.2. Observe na Figura 3.7 que com o aumento de w_o , o R_g das micelas reversas contendo nanopartículas aumenta linearmente, onde o ajuste de uma função linear também resulta em um coeficiente angular de $0,16 \text{ nm}$, o que corrobora com resultados da literatura de micelas reversas contendo apenas água no poço. Assim, a partir da Figura 3.7 com exceção da amostra $w30$, parece que as micelas reversas seguem a mesma lei de crescimento com w_o ,

* Note que existe uma diferença nas intensidades das curvas de espalhamento obtidas de micelas reversas com e sem nanopartículas para cada w_o (Figura 3.8-a e Figura 3.5-a). Atribuímos esta diferença ao fato das medidas de SAXS das duas séries terem sido realizadas em épocas diferentes, em condições diferentes de alinhamento do equipamento.

independente da presença de solutos incorporados no poço aquoso. O comportamento linear entre o raio de giro e o w_o , observado para ambos os sistemas estudados com e sem nanopartículas, foi também observado por Pileni e *col.* [10,27] no mesmo sistema ternário por técnicas de espalhamento a baixos ângulos (a concentração de AOT neste caso foi de 0,1M).

Em relação à amostra $w30$, foi obtido um valor de $\phi_{sim}= 0,310$, muito menor do que o esperado ($\phi_{calc}= 0,372$) (Tabela 3.2). Inicialmente, para a simulação da curva de SAXS da amostra $w30$, a variação de ϕ_{sim} era de ($\pm 0,001$) e com valor inicial $\phi_{sim} = \phi_{calc}$, como feito para as simulações das outras amostras. Entretanto, não foi possível obter um bom ajuste da curva teórica em relação à experimental. Assim, fizemos com que ϕ_{sim} variasse livremente, sendo que este convergiu para um valor muito próximo ao da amostra $w20$. Isto já era previsto, uma vez que a forma das curvas de espalhamento são semelhantes para as duas amostras. Tal fato reforça a observação experimental de forte turbidez no tubo de ensaio, indicando que a solução não estava estável, propícia a uma separação de fase [23]. O valor crítico de w_o deve variar com a concentração e tipo de surfactante, e principalmente, com a concentração de sal no poço aquoso. Este último pode provocar a neutralização das cargas das micelas induzindo um potencial atrativo entre as mesmas e conseqüentemente à coagulação.

Dentro dos resultados de SAXS apresentados, ainda não podemos inferir a respeito da formação das nanopartículas. Por outro lado, podemos garantir que não ocorrem alterações significativas na morfologia (forma e tamanho) das micelas reversas até $w_o=20$.

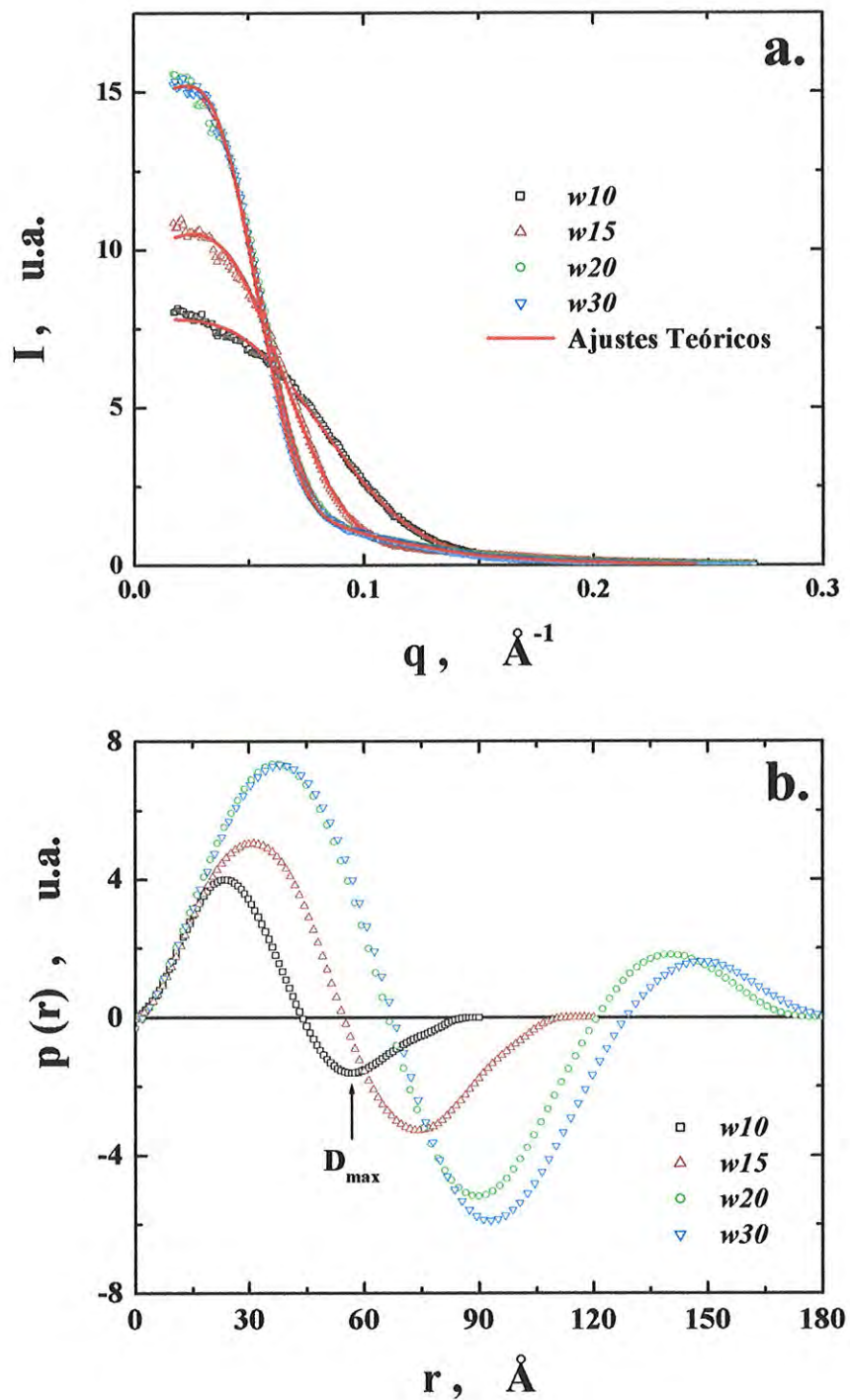


Figura 3.8: (a) Curvas de espalhamento de raios X a baixos ângulos (I vs q) e os respectivos ajustes teóricos sem considerar interações entre micelas ($S(q)=I$). (b) Funções de distribuição de distâncias ($p(r)$) correspondentes.

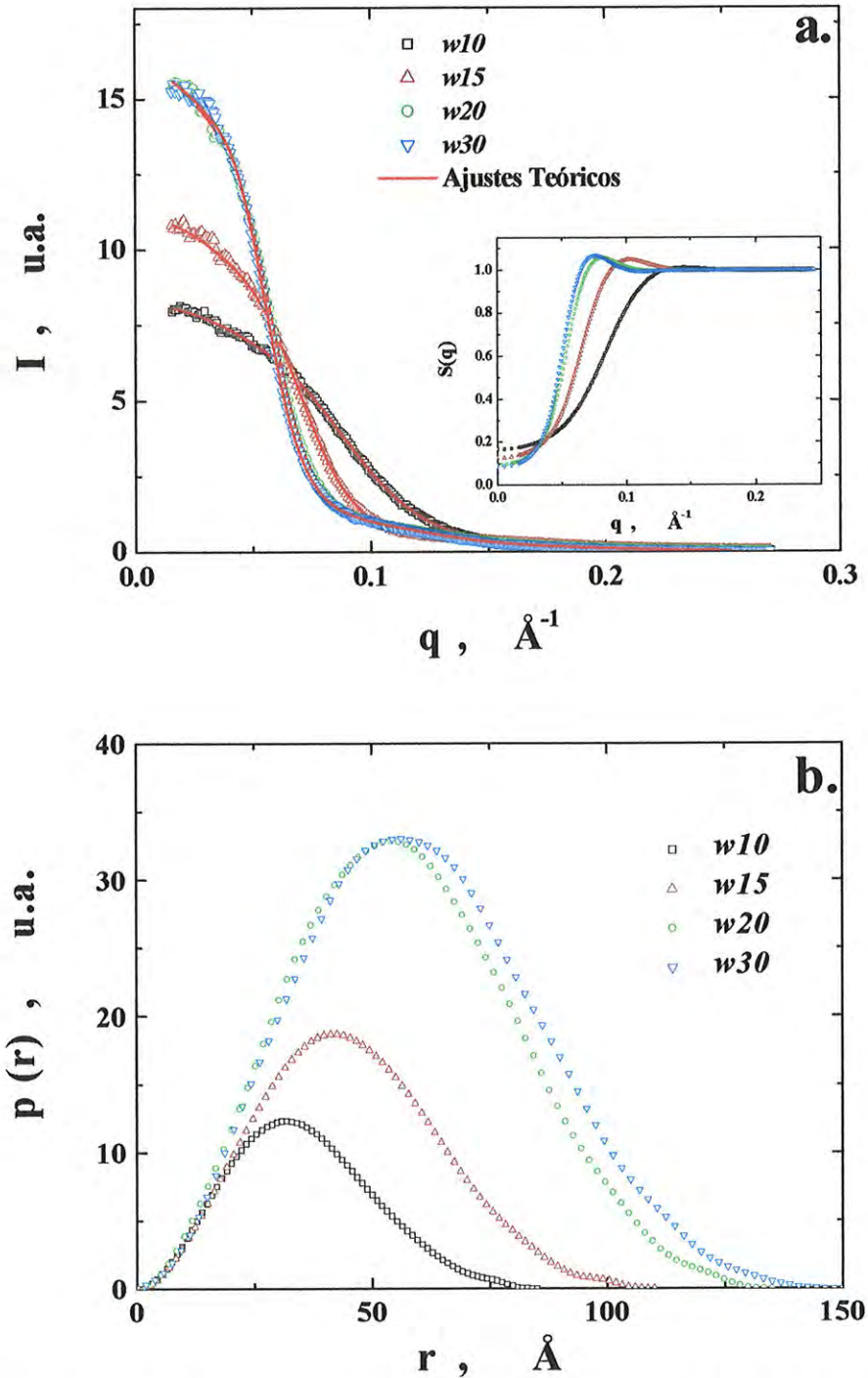


Figura 3.9: (a) Curvas de espalhamento de raios X a baixos ângulos (I vs q) e os respectivos ajustes teóricos considerando interações entre micelas ($S(q) \rightarrow I$, inset na mesma figura). (b) Funções de distribuição de distâncias ($p(r)$) correspondentes.

Tabela 3.1: Frações volume de gotas calculadas (ϕ_{calc} – usando a eq. 3.2) e obtidas (ϕ_{sim}) do melhor ajuste teórico aos dados experimentais realizado pelo programa *GIFT*. Dimensão máxima (e incerteza), $\langle D_{max} \rangle$ e raio de giro, R_g , das micelas reversas sem nanopartículas nos $w_o = 5, 10, 20$ e 30 .

Amostras	ϕ_{calc}	ϕ_{sim}	$\langle D_{max} \rangle$ (nm)	R_g (nm)
w5_água	0,192	0,192 (1)	5,4 (6)	2,2 (2)
w10_água	0,228	0,228 (1)	7,1 (7)	2,9 (3)
w20_água	0,300	0,300 (1)	11 (1)	4,5 (4)
w30_água	0,372	0,372 (1)	17 (4)	7 (1)

Tabela 3.2: Frações volume de gotas calculadas (ϕ_{calc}) e obtidas (ϕ_{sim}) do melhor ajuste teórico aos dados experimentais realizado pelo programa *GIFT*. Dimensão máxima (e incerteza), $\langle D_{max} \rangle$ e raio de giro, R_g , das micelas reversas com nanopartículas nos $w_o = 10, 15, 20$ e 30 .

Amostras	ϕ_{calc}	ϕ_{sim}	$\langle D_{max} \rangle$ (nm)	R_g (nm)
w 10	0,228	0,228(1)	6,6 (7)	2,7 (2)
w 15	0,264	0,264(1)	8,5 (9)	3,5 (3)
w 20	0,300	0,299(1)	11 (2)	4,4 (7)
w 30	0,372	0,310(1)	11 (2)	4,6 (7)

3.2. Amostras em pó sem tratamento térmico

Realizamos o processo de extração das nanopartículas das micelas reversas conforme descrito no item 2.2.3, para caracterizá-las estruturalmente e morfologicamente através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (*TEM*), Difração de Raios X (*XRD*) e Espectroscopia Mössbauer (Figura 3.4). Suas propriedades magnéticas também foram estudadas através das técnicas de magnetização (*VSM*) e *SQUID*.

Entretanto, antes de iniciarmos a apresentação dos resultados obtidos com as técnicas citadas acima, mostraremos resultados de análise elementar (*CHN*), termogravimetria (*TG*) e calorimetria de varredura diferencial (*DSC*), com o intuito de estabelecermos a composição química das amostras nos vários passos de lavagem.

Vale a pena ressaltar que os dados da literatura reportam a obtenção de um “material amorfo” por *XRD* [9,15] neste estágio de preparação da amostra (extração das nanopartículas das micelas reversas), seguida de aquecimento do pó até a obtenção de um material com estrutura cristalina. As caracterizações das propriedades estruturais e magnéticas são realizadas nas nanopartículas cristalinas após tratamento térmico.

Na realidade, neste trabalho percebemos, por *XRD*, que o “material amorfo” deve ser na realidade composto por nanopartículas de tamanhos bem pequenos (da ordem de 2 a 4 nm), com estrutura cristalina pobremente definida, cujas propriedades serão exploradas nos itens 3.2.2 e 3.2.3, em conjunção com a análise que segue no item abaixo.

3.2.1. Análises Térmicas e Elementar

Inicialmente determinamos a porcentagem de carbono e hidrogênio presentes nas amostras de nanopartículas extraídas diretamente das micelas reversas a $w_o=10, 20$ e 30 . A técnica utilizada foi de Análise Elementar e as medidas foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Os resultados mostraram que todas as amostras continham entre 12 e 15% de carbono e 2,3 a 2,8% de hidrogênio (Tabela 3.3). Assim, os dados evidenciaram que nem todo o surfactante foi retirado do produto final do processo de lavagem. Não foi possível discriminar, entretanto, se este resíduo, que contém carbono e hidrogênio em sua composição, encontra-se misturado na amostra (pó) ou adsorvido na superfície das nanopartículas extraídas das micelas reversas.

Com o intuito de eliminarmos o carbono e o hidrogênio da composição das amostras, realizamos um tratamento térmico em cada uma delas. Para isso, foi instrutivo determinarmos a temperatura de degradação térmica do AOT puro por Termogravimetria (TG) (Figura 3.10-AOT): analisando um primeiro intervalo de temperatura (até 200°C) temos uma perda de massa de 3,8% (Tabela 3.4), correspondendo à desidratação inicial do surfactante. Num segundo intervalo de temperatura (entre 200°C e 400°C) ocorre a maior perda de massa do AOT (à $T \approx 300^\circ\text{C}$, ca. 83,4% da massa de AOT diminui em relação à massa existente a 200°C que era de 5,1 mg). (Tabela 3.4). Acima de 300°C praticamente não observamos variação na massa residual do AOT (Figura 3.10-AOT). Portanto, podemos concluir que à $T \approx 300^\circ\text{C}$ deve ocorrer a combustão do carbono e hidrogênio, e a massa residual deve ser composta principalmente por Na_2SO_4 . A presença de Na_2SO_4 foi verificada por XRD como será apresentado no próximo item.

De maneira comparativa, a Figura 3.10 também apresenta os resultados de TG para as amostras de nanopartículas $w10_STT$, $w15_STT$, $w20_STT$ e $w30_STT$. A Tabela 3.4 inclui os valores iniciais de massa de cada amostra e os respectivos percentuais de perda de massa nos intervalos de temperatura estudados. Nota-se o comportamento similar de perda de massa em função da temperatura para todas as amostras compostas por nanopartículas extraídas das micelas reversas após o processo de lavagem. Diferentemente do AOT, ocorre uma perda contínua de massa do material com a temperatura, apresentando uma queda acentuada em torno de $T = 300^\circ\text{C}$ (ca. 20% para $w10_STT$, $w15_STT$ e $w20_STT$ e 12% para $w30_STT$). De maneira análoga, tal variação pode corresponder à combustão do carbono e do hidrogênio presentes nas amostras. Nota-se ainda que a perda de massa para $T < 100^\circ\text{C}$ pode estar relacionada

com a quantidade de água ligada à nanopartícula. A perda de massa até 200°C aumenta com w_0 , ou seja, com o tamanho do poço micelar original (Tabela 3.4).

Com base nesses resultados, realizamos um tratamento térmico em cada uma das amostras aquecendo-as até a $T=350^{\circ}\text{C}$, em atmosfera de nitrogênio por 4 horas [15,28]. Os resultados de análise elementar mostraram que a quantidade de carbono nas amostras foi reduzida à metade (Tabela 3.3) e hidrogênio a 0,5%.

Em paralelo, realizamos medidas de *DSC* em todas as amostras (Figura 3.11). Na faixa de temperatura abaixo de 300°C , os processos endotérmicos estão relacionados com a perda de material (água e solvente) por evaporação. Acima desta temperatura, temos os processos exotérmicos relacionados com a combustão do material orgânico presente na amostra (combustão do *AOT*). Nota-se que os processos endotérmicos são mais intensos nas amostras *w10_STT* e *w15_STT* que apresentam tamanhos menores de partículas (como será visto por *TEM* no próximo item) e portanto maior área superficial, como consequência, maior energia relacionada com a desorção do solvente.

Tabela 3.3: Análise Elementar das amostras com e sem tratamento térmico:

Amostras	%C	%H
<i>w 10_STT</i>	14,57	2,67
<i>w 10_CTT</i>	7,36	0,53
<i>w 20_STT</i>	11,61	2,28
<i>w 20_CTT</i>	5,31	0,58
<i>w 30_STT</i>	14,75	2,84
<i>w 30_CTT</i>	5,02	0,44

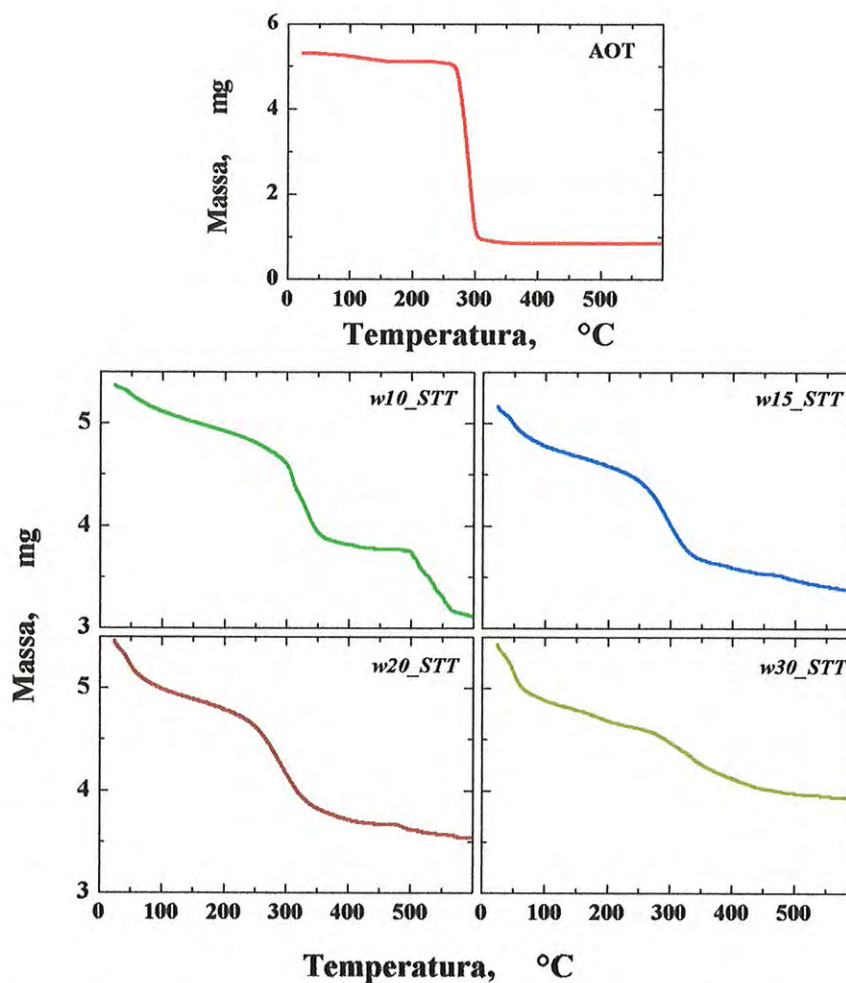


Figura 3.10: Curvas de termogravimetria obtidas do surfactante (AOT) puro e das amostras sem tratamento térmico.

Tabela 3.4: Massa inicial usada para as medidas de TG (m_i) e percentual de perda de massa nas faixas de temperatura indicadas.

Amostra	m_i (mg)	Perda de massa nas faixas de temperatura (%)		
		T= 25 a 200°C	T= 200 a 400°C	T= 400 a 600°C
AOT	5,3	3,8	83,4	0,0
w 10_STT	5,4	8,4	22,6	18,4
w 15_STT	5,2	11,4	21,6	6,1
w 20_STT	5,5	12,3	22,6	4,6
w 30_STT	5,4	13,9	12,0	4,6

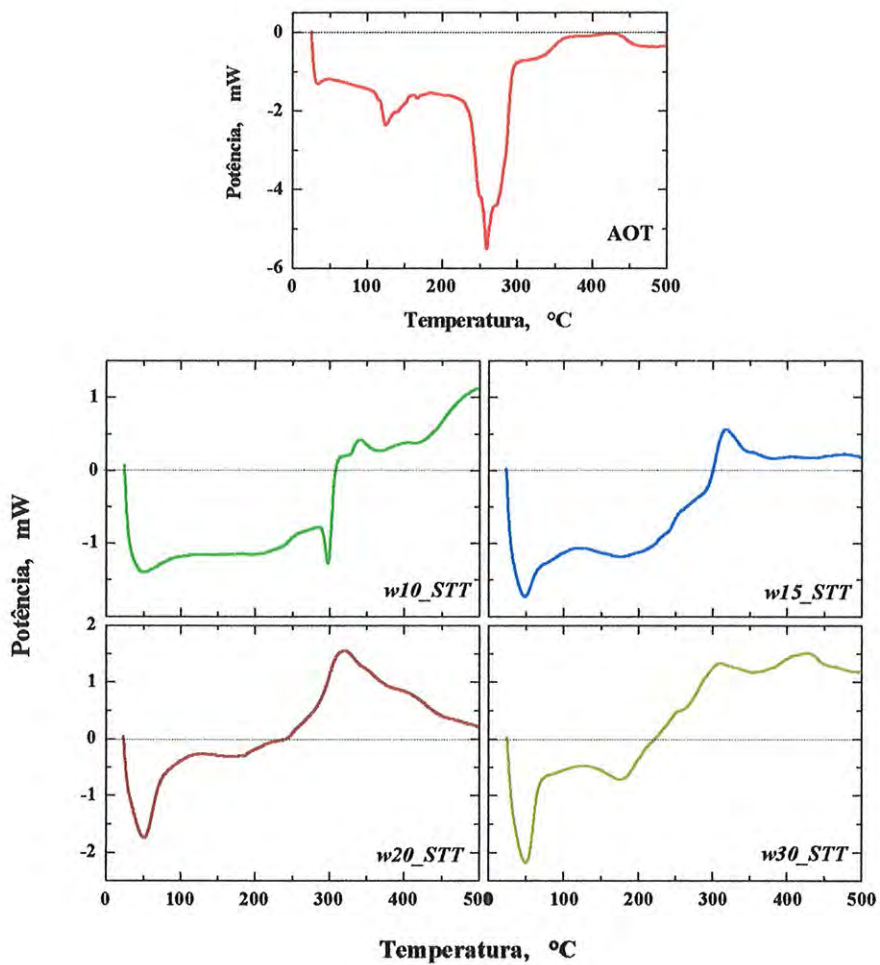


Figura 3.11: Curvas de Calorimetria de Varredura Diferencial obtidas das amostras sem tratamento térmico.

3.2.2. Análise por: XRD, TEM

As imagens de campo claro por TEM (Figura 3.12), foram registradas para as amostras em pó: $w10_STT$, $w15_STT$, $w20_STT$ e $w30_STT$. Todas as micrografias eletrônicas apresentam partículas muito pequenas da ordem de poucos nanômetros. A qualidade das imagens não é boa o suficiente para observarmos claramente as partículas individuais. Para a avaliação dos tamanhos das nanopartículas aproximadamente esféricas, utilizamos um programa específico (*AnalySis v.3.0*) que nos permite ampliar a micrografia e medir os diâmetros *partícula-por-partícula*. Adotamos o critério de sempre escolher as regiões da imagem onde as nanopartículas se encontravam mais dispersas. Desta forma poderíamos garantir uma amostragem de nanopartículas não aglomeradas. Para cada imagem medimos o diâmetro de aproximadamente 100 nanopartículas (3 imagens a campo claro foram obtidas para cada amostra). A Figura 3.13 apresenta os histogramas dos dados de TEM, onde a linha sobre cada histograma corresponde ao ajuste da função *log-normal* (capítulo 2, eq. 2.12) realizado usando o programa *Origin v.6.1*. Os parâmetros obtidos destes ajustes estão indicados em cada histograma. Na Tabela 3.5 estão listados o diâmetro típico (ou diâmetro mais provável [29]), D_{TEM} , e o diâmetro médio, $\langle D_{TEM} \rangle$, calculados usando as equações 2.13 e 2.14 (capítulo 2), respectivamente. Note que estes valores, D_{TEM} e $\langle D_{TEM} \rangle$, são iguais dentro do desvio padrão, σ_{TEM} , atribuído para cada amostra. Isto devido ao fato das distribuições de tamanhos serem quase simétricas (Figura 3.13). Os tamanhos das partículas, variam no intervalo de 1,5 a 3,7 nm (Tabela 3.5). É curioso notar na Figura 3.13 que os D_{TEM} das amostras $w10_STT$ e $w15_STT$ estão deslocados para tamanhos menores quando comparados aos histogramas das amostras $w20_STT$ e $w30_STT$, (as linhas pontilhadas na Figura 3.13 foram traçadas para facilitar a visualização deste efeito). Isto mostra que o tamanho do poço micelar pode ser um fator determinante no tamanho da nanopartícula formada. De fato, os dados de TEM sugerem que a síntese utilizando micelas reversas com valores de $w_o = 10$ e 15 resultam em partículas de $1,9(\pm 0,4)$ nm, enquanto, as micelas reversas preparadas a w_o maiores resultam em nanopartículas de $3,3(\pm 0,4)$ nm.

Recentemente, foi mostrado através de simulação computacional [30] que o tamanho das nanopartículas formadas depende principalmente da permeabilidade da interface micelar, ou seja, da maior ou menor facilidade que as micelas têm de trocar reagentes durante coalescência e da solubilidade do produto final, mas praticamente independe de w_o . Do ponto de vista experimental, estudos realizados variando o w_o para sintetizar nanopartículas mostraram a forte dependência do tamanho da mesma com w_o [31], e também da natureza do solvente e da concentração dos reagentes químicos [32]. O efeito da permeabilidade da interface também foi explorado experimentalmente onde os autores concluíram que se formam partículas maiores em micelas com interfaces mais flexíveis [33].

Tabela 3.5: Diâmetro típico, D_{TEM} , diâmetro médio e desvio padrão, σ_{TEM} , obtidos por *TEM* e tamanho médio de grãos, D_{XRD} , obtidos por *XRD*, das amostras sem tratamento térmico.

Amostras	D_{TEM} (nm)	$\langle D_{TEM} \rangle$ (nm)	σ_{TEM} (nm)	D_{XRD} (nm)
<i>w 10_STT</i>	2,3	2,4	0,3	-
<i>w 15_STT</i>	1,5	1,6	0,2	2 (1)
<i>w 20_STT</i>	3,7	3,7	0,2	2 (1)
<i>w 30_STT</i>	2,9	2,9	0,2	3 (1)

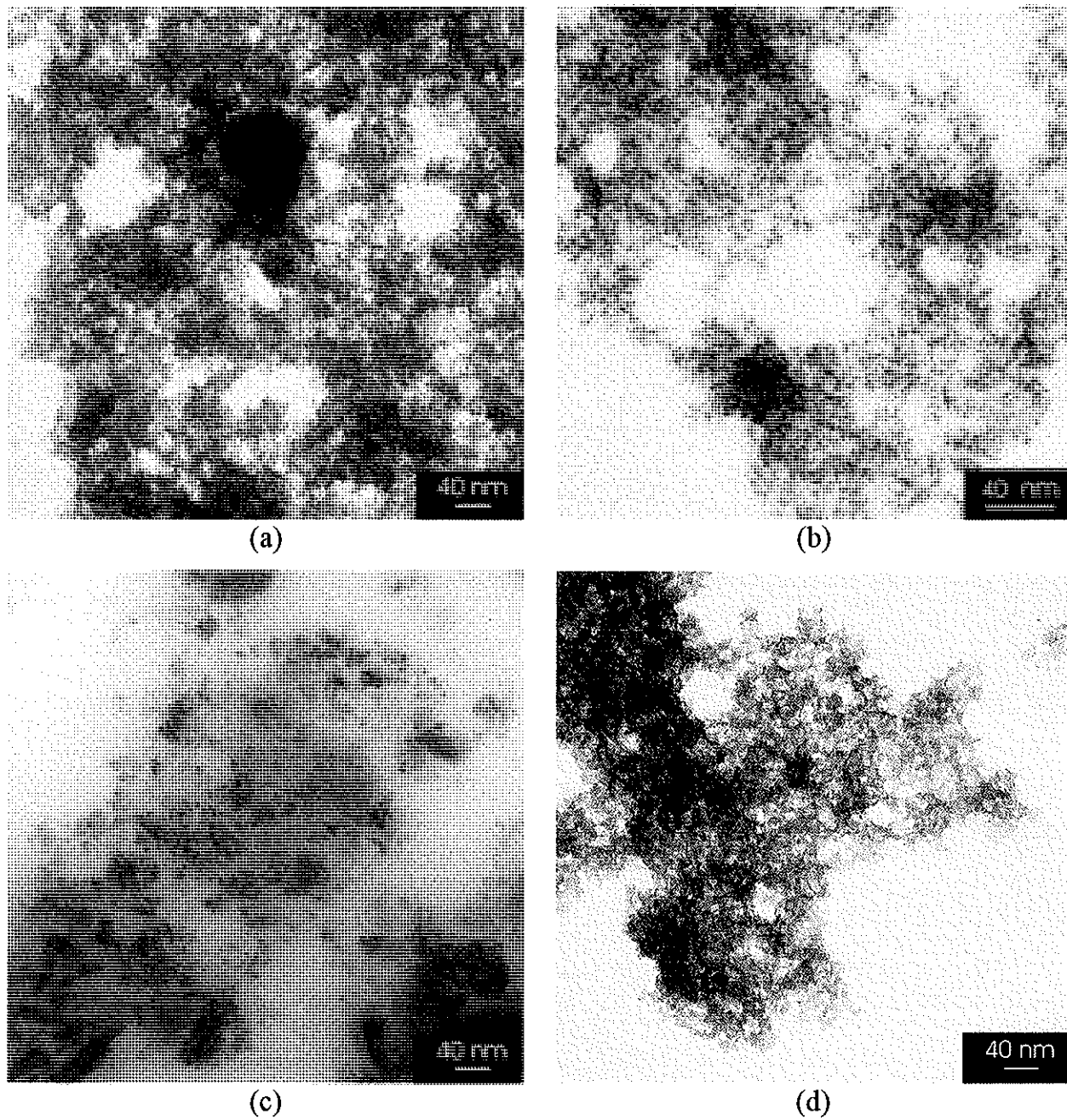


Figura 3.12: Micrografias obtidas a campo claro por *TEM* das amostras: (a) *w10_STT*, (b) *w15_STT*, (c) *w20_STT* e (d) *w30_STT*.

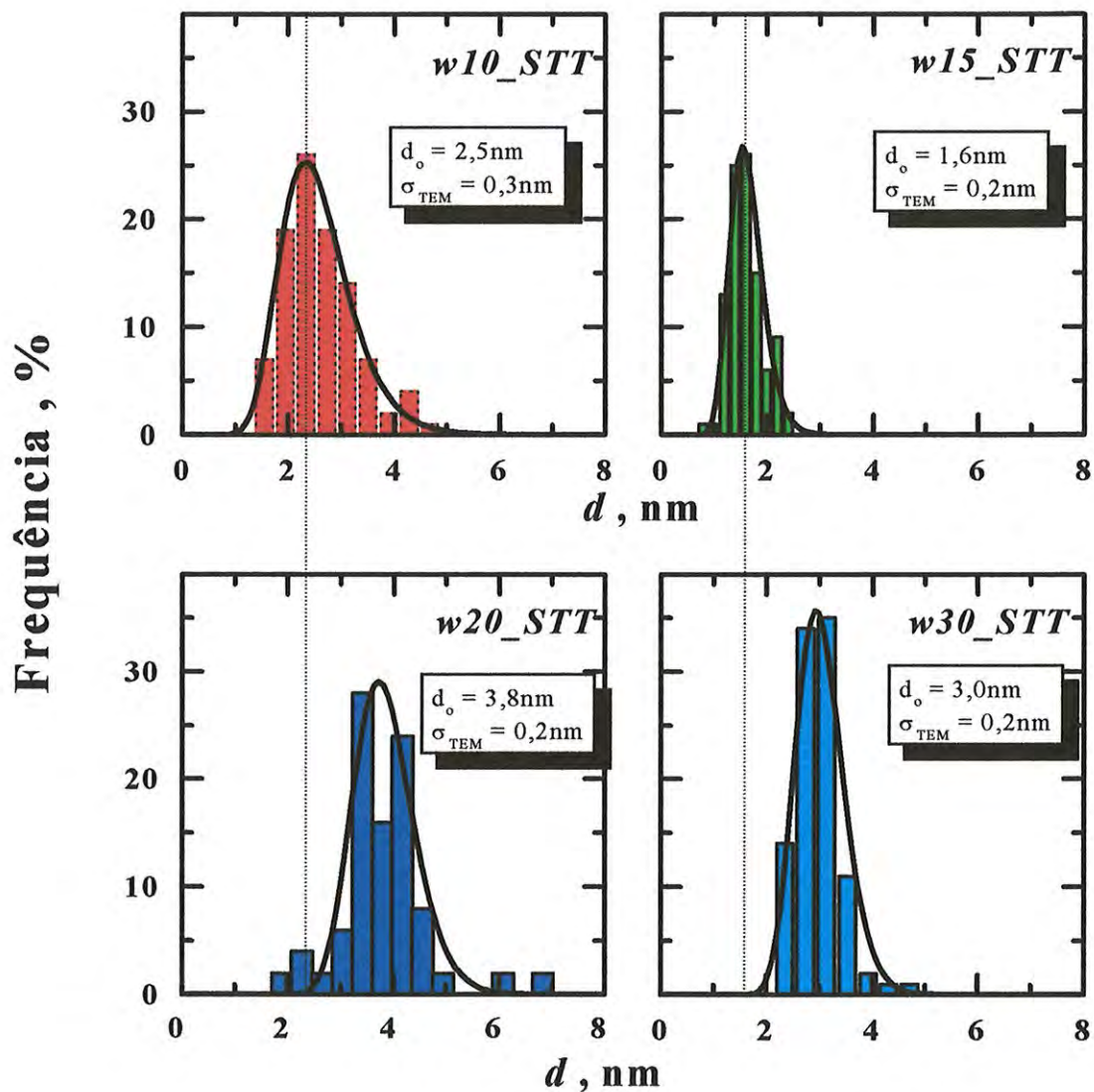


Figura 3.13: Histogramas obtidos a partir da análise das micrografias de *TEM* das amostras indicadas em cada gráfico. Também estão indicados: o diâmetro mediano (d_o) e o desvio padrão (σ_{TEM}), obtidos a partir do ajuste da função *log-normal* (—) (Cap. 2, eq. 13).

Do ponto de vista estrutural na Figura 3.14-a são apresentados os resultados obtidos por difração de raios X, *XRD*, das amostras: *w10_STT*, *w15_STT*, *w20_STT* e *w30_STT*. Desconsiderando, por enquanto, as reflexões observadas para a amostra *w10_STT*, notamos que as partículas apresentam uma estrutura de cristalinidade pobre devido primeiramente a seu tamanho bastante reduzido (da ordem de poucos nanômetros como verificado por *TEM* – Tabela 3.5). As posições das bandas ($\sim 35^\circ$ e $\sim 62^\circ$) sugere que a estrutura destes materiais pode ser do tipo espinélio, onde as principais reflexões cristalográficas estão indicadas na Figura 3.14-b (obtida da ficha JCPDF#19-0629). Entretanto uma outra possibilidade bastante provável, é que as nanopartículas sejam de ferridrita com 2-linhas (linha tracejada na Figura 3.14-a). Uma segunda evidência que reforça esta possibilidade é a perda de massa (apresentada por todas as amostras) analisada por *TG* na primeira faixa de temperatura (da ambiente até 200°C) (Tabela 3.4), onde esta perda foi atribuída a desidratação das amostras. Como vimos no capítulo 1, a ferridrita apresenta água estruturada em sua composição. Além disso, a coloração destas amostras são semelhantes a da ferridrita (marrom avermelhada).

Com o intuito de determinarmos a ordem de grandeza dos tamanhos de grãos médios (D_{XRD}) destas nanopartículas, fizemos ajustes usando a função de Lorentz sobre a banda com maior intensidade (a $2\theta \cong 35,5^\circ$). Da equação de Scherrer (eq. 2.10, cap. 2) obtivemos tamanhos de grão da ordem de 2 a 3 nm. Apesar de ser uma medida grosseira dos tamanhos (com desvio padrão de 50%), os D_{XRD} são muito próximos aos D_{TEM} obtidos por *TEM* (Tabela 3.5).

Algumas reflexões extras e não esperadas surgiram na amostra *w10_STT*, provavelmente devido a resíduos não extraídos durante o processo de lavagem. Como vimos por análise elementar (Tabela 3.3), existe a presença de carbono e hidrogênio provavelmente ligados à superfície das partículas que após o tratamento térmico foram reduzidos significativamente. Algumas destas reflexões foram identificadas como sendo de Sulfato de Sódio (Na_2SO_4). Por isso, na Figura 3.14-b, indicamos as principais reflexões deste material (obtida da ficha JCPDF#01-0990). A razão para ser a única amostra a apresentar estas reflexões adicionais pode ser devido ao fato do poço aquoso

das micelas reversas terem um volume muito pequeno. Neste caso, a maior parte deste volume é formada por moléculas de água fortemente ligadas às cabeças polares do surfactante e com grande concentração local de íons hidroxila que deve estar relacionado com o processo de hidrólise do *AOT*. Quando a nanopartícula é crescida neste ambiente, também deve estar ligada fortemente às cabeças polares. Com w_o maiores existe água “*bulk*” facilitando a solvatação da nanopartícula e diminuindo a concentração local de íons hidroxila. Neste contexto, no caso da amostra *w10_STT*, é provável que a cabeça polar do *AOT* tenha sofrido um processo de hidrólise formando o composto Na_2SO_4 na superfície das nanopartículas. Por essa razão optamos em trabalhar com micelas a $w_o \geq 10$, pois era evidente que para w_o menores deveríamos ter este efeito de impureza aumentando dramaticamente. É importante salientar que esta amostra (assim como as outras) foi sintetizada novamente repetindo o mesmo comportamento, o que reforça nossa conclusão a respeito da formação de Na_2SO_4 na superfície das nanopartículas devido ao processo de hidrólise sofrido pelo surfactante para $w_o = 10$. Por outro lado, observe que para a amostra *w10_STT*, mesmo com as impurezas a estrutura cristalográfica da ferridrita de duas linhas foi formada.

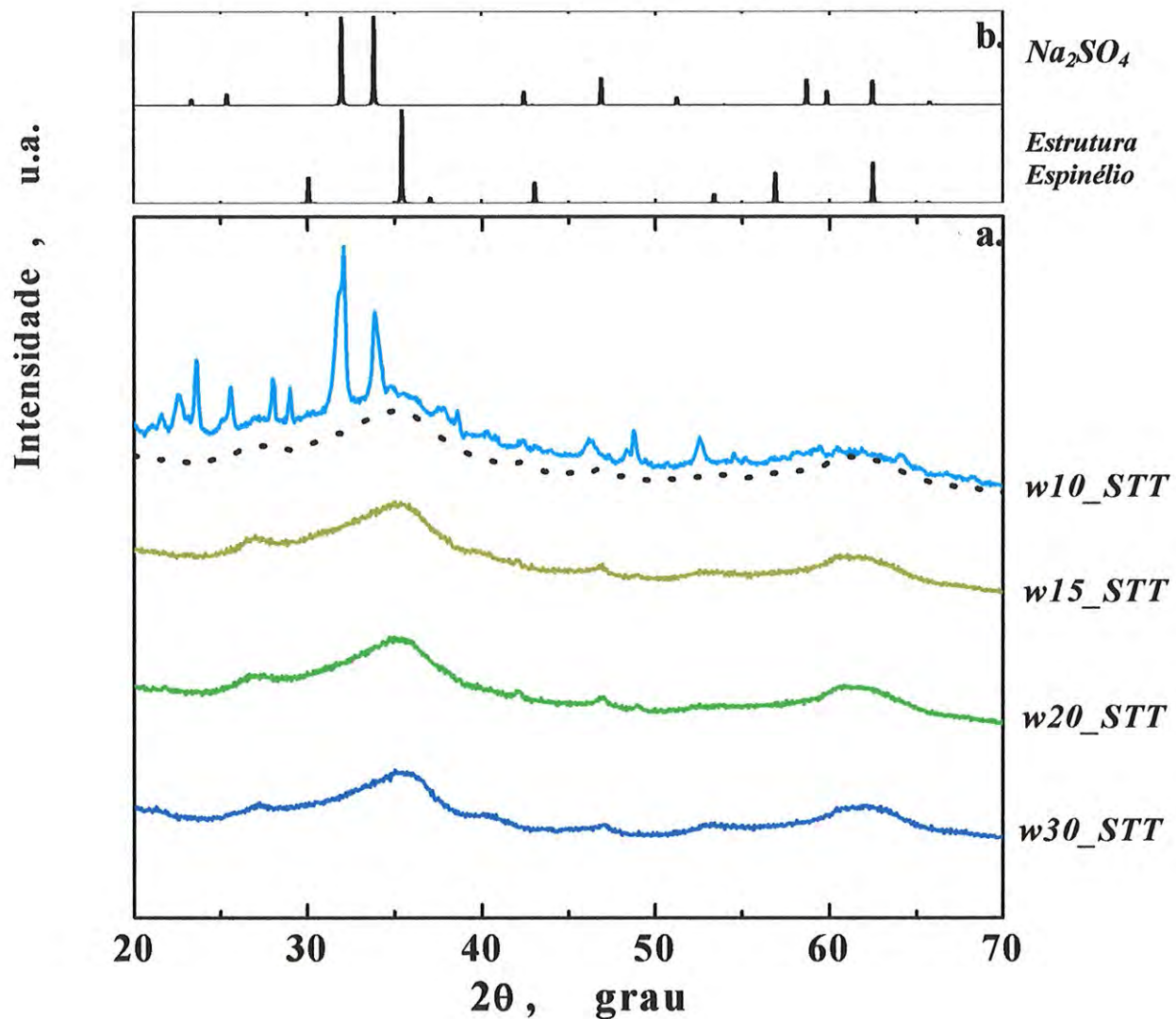


Figura 3.14: (a) XRD obtidos das nanopartículas sem tratamento: *w10_STT*, *w15_STT*, *w20_STT* e *w30_STT* e (.....) difratograma da ferridrita de 2-linhas [34]. (b) Corresponde às principais reflexões cristalográficas do Na_2SO_4 (JCPDF#01-0990) e da estrutura espinélio (JCPDF#19-0629);

3.2.3. Análises por: VSM, SQUID e Espectroscopia Mössbauer

A Figura 3.15 apresenta as medidas de magnetização em função da temperatura, realizadas no modo *ZFC-FC* (como descrito no capítulo 2) para as amostras: *w10_STT*, *w15_STT*, *w20_STT* e *w30_STT*. Todas as medidas foram realizadas com campo aplicado constante de $H = 100 \text{ Oe}$, com o intuito de determinarmos as temperaturas de bloqueio T_B em condições comparativas, pois sabe-se que T_B depende do campo aplicado.

De uma forma geral, as características das curvas obtidas refletem um caráter superparamagnético dos nossos sistemas, apresentando temperaturas de bloqueio T_B na faixa $20 - 50 \text{ K}$. Note que os valores de T_B para cada amostra, definidos a partir da temperatura onde a curva *ZFC* alcança o valor máximo (capítulo 2), se desloca para valores maiores, da amostra *w10_STT* para *w30_STT* (Tabela 3.6), indicando o efeito do volume da partícula sobre a barreira de energia do sistema, através da relação de

proporcionalidade (eq. 2.16) $T_B = \frac{K_a V}{25k_B}$. Assim, o aumento sistemático de T_B observado

experimentalmente sugere o aumento do tamanho das nanopartículas com o aumento do w_o . Lembrando que parte do objetivo do trabalho era investigar se a micela reversa realmente serviria como molde na morfologia da nanopartícula formada, podemos concluir que a micela reversa determina, de fato, um efeito mesmo que pequeno sobre o tamanho das nanopartículas.

Para temperaturas maiores que T_B , as flutuações térmicas podem mudar a orientação dos momentos magnéticos das partículas pois a energia de anisotropia é pequena comparada com a energia térmica $k_B T$, onde k_B é a constante de Boltzmann. Nesta situação, a magnetização $M(H, T)$ devida a N partículas com momento magnético μ é descrita através da função de Langevin [35],

$$M(H, T) = N\mu L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) = N\mu \left[\coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} \right] \quad 3.3$$

onde H é o campo externo aplicado. Da equação 3.3 podemos inferir que:

1. A magnetização de saturação $M_S = N\mu$ é atingida estritamente para $H = \infty$.

2. A magnetização reduzida M/M_S é a própria função de Langevin.
3. As curvas de magnetização medidas a diferentes temperaturas se sobrepõem quando traçadas num gráfico de M/M_S vs. H/T , sendo H o campo magnético e T a temperatura;
4. Curvas $M(H)$ para $T > T_B$ apresentam remanência e coercividade nulas.

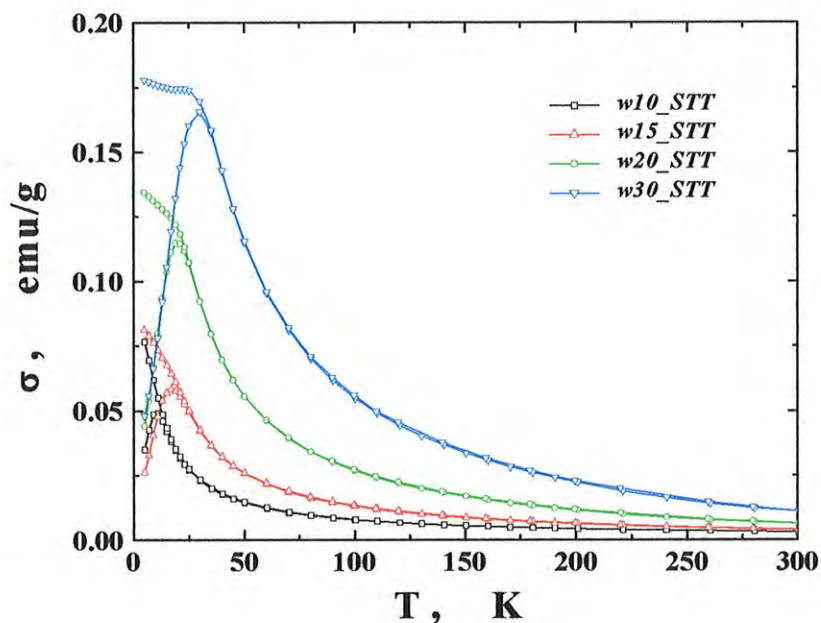


Figura 3.15: Curvas ZFC-FC das amostras sem tratamento térmico indicadas no gráfico.

Tabela 3.6: Temperaturas de bloqueio, T_B , obtidas das nanopartículas sem tratamento térmico por SQUID.

Amostra	$w10_STT$	$w15_STT$	$w20_STT$	$w30_STT$
T_B (K)	9,6	14,8	17,5	25,5

Na Figura 3.16-a apresentamos as curvas de magnetização obtidas das amostras $w10_STT$, $w15_STT$, $w20_STT$ e $w30_STT$, à temperatura ambiente (ou seja, no estado desbloqueado – também conhecido como estado superparamagnético ou simplesmente *SPM*). Para efeito comparativo, a Figura 3.17-1 apresenta curvas de magnetização de nanopartículas superparamagnéticas de Níquel a diversas temperaturas, mostrando tanto a ausência de coercividade quanto a superposição de todas as curvas medidas em $T > T_B$, e o ajuste universal a partir da equação 3.3. Também mostramos a curva $M(H)$ de nanopartículas de magnetita de tamanho de grão $5,7 (\pm 0,3) \text{ nm}$ obtidas pelo método de co-precipitação em solução [38] à temperatura ambiente (Figura 3.17-2). A Figura 3.17-3 também inclui curvas de magnetização de nanopartículas de ferridritas 6-linhas obtidas a 5 K [39]. Observe que as nossas amostras apresentam curvas muito diferentes das esperadas para nanopartículas *SPM*, seja de níquel, de magnetita e outras ferritas (como CoFe_2O_4 , por exemplo [28]). Nestes casos, as curvas apresentam reversibilidade, atingindo momentos de saturação bem definidos a campos magnéticos abaixo de 2 Tesla ($1 \text{ Tesla} = 10 \text{ kOe}$). Para as amostras $w10_STT$ a $w30_STT$, a magnetização (Figura 3.16-a) aumenta continuamente com a intensidade do campo magnético, H , sem atingir a saturação. Tal comportamento assemelha-se ao observado experimentalmente para ferridritas (Figura 3.17-3) [39]. A não saturação em nossas amostras foi verificada através de medidas $M(H)$ em baixas temperaturas ($T < T_B$) e campos de até 9 Tesla para a amostra $w10_STT$, como mostrado na (Figura 3.16-b).

Embora nanopartículas sintetizadas em micelas reversas em diferentes tamanhos de poços aquosos sejam similares por *XRD* e *TEM*, elas apresentam variações gradativas (em função de w_0) nas propriedades magnéticas, refletidas nas curvas $M(H)$ e $M(T)$. Em relação aos valores de magnetização observados experimentalmente ($2\text{-}4 \text{ emu/g}$), a redução em um fator ≈ 50 em relação ao valor esperado para magnetita ($90\text{-}98 \text{ emu/g}$) sugere que não pode ser associada a efeitos como a presença de uma camada não magnética na superfície ou defeitos na superfície.

Concluindo, o comportamento observado nos dados de magnetização em nossas amostras sem tratamento térmico não podem ser explicados em função das características esperadas para a magnetita e outras ferritas. Por outro lado, tanto o valor

da magnetização quanto a não saturação das curvas $M(H)$ até campos de 9 Tesla são consistentes com os dados previamente reportados na literatura sobre a ferridrita [36]. Assim, a hipótese da formação de ferridrita como fase principal nas micelas reversas de conteúdo aquoso está de acordo com os resultados de XRD aqui apresentados, sendo também corroborada pelos dados da espectroscopia Mossbauer que serão apresentados a seguir.

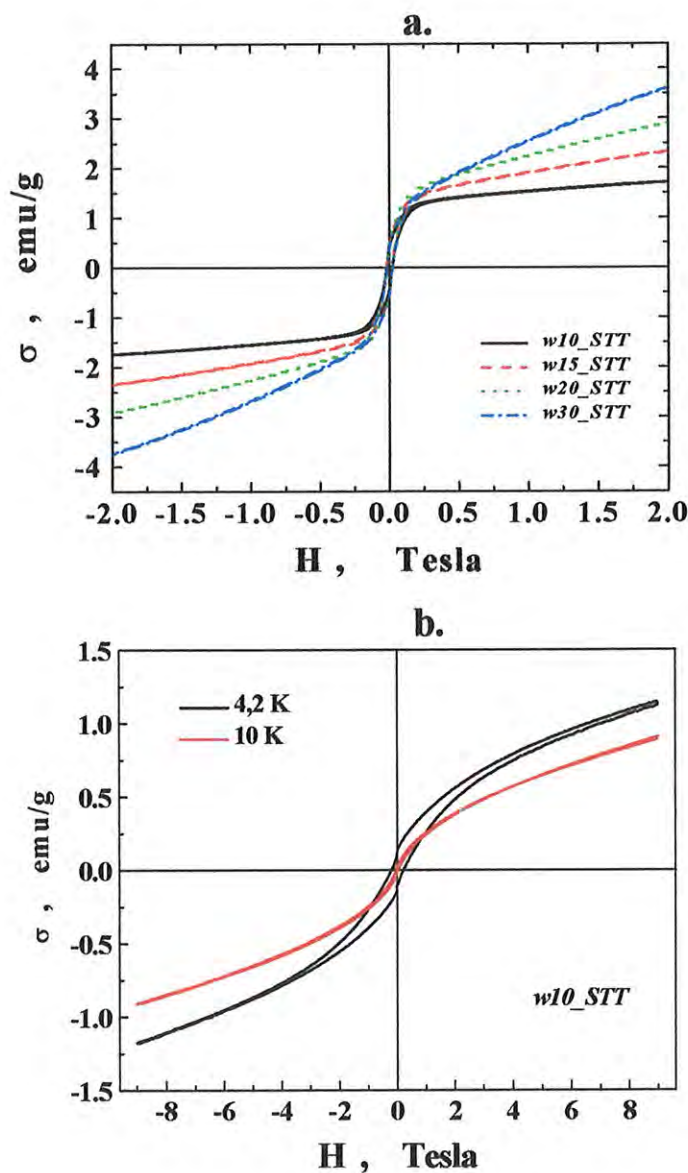


Figura 3.16: (a) Curvas de magnetização das amostras sem tratamento térmico a temperatura ambiente; (b) Curvas de magnetização obtidas experimentalmente à temperaturas $T < T_B$ para a amostra $w10_STT$, mostrando a não saturação até campos de $H=9$ Tesla.

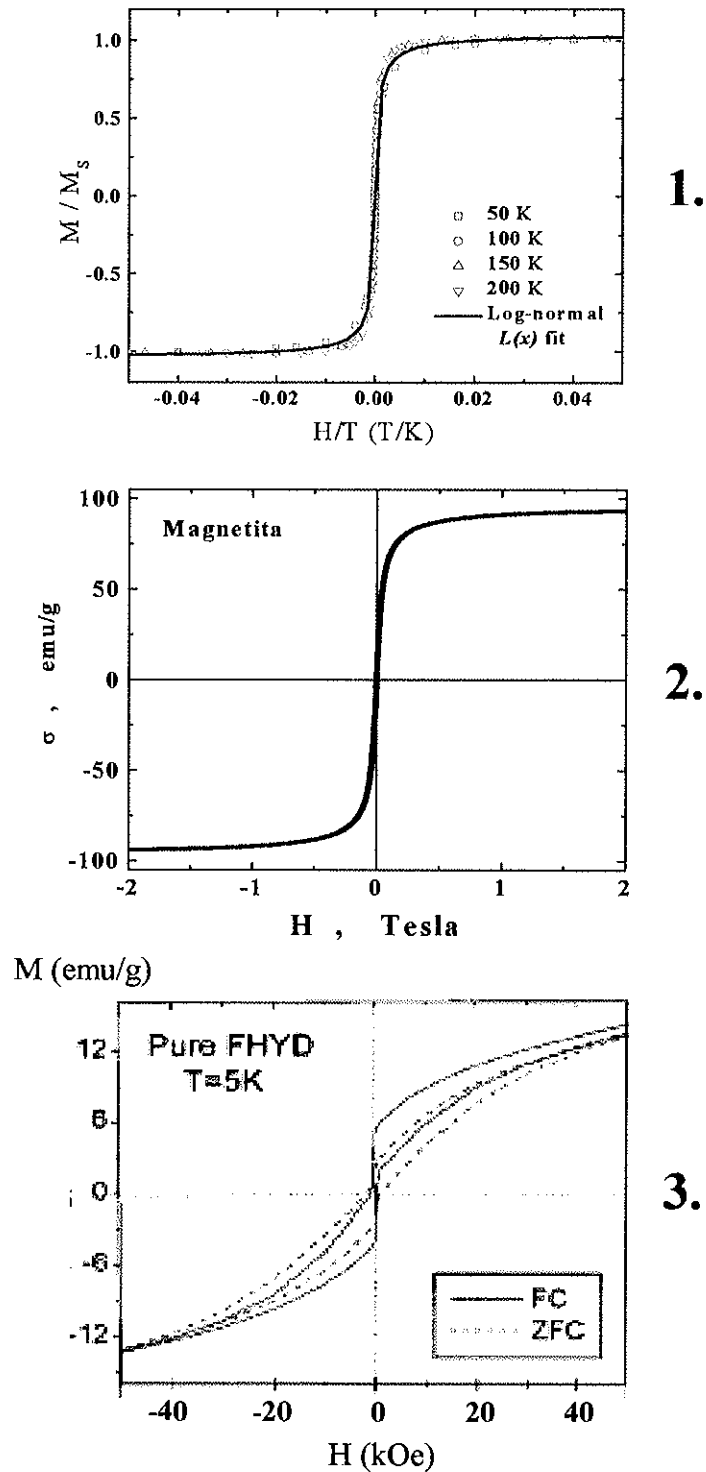


Figura 3.17: Curvas de magnetização obtidas experimentalmente: (1) superposição das curvas M/M_S vs. H/T para partículas superparamagnéticas de Níquel com $\langle d \rangle \approx 4 \text{ nm}$ para $T = 300 \text{ K}$, e o ajuste universal com a equação 3.3 [37]; (2) à temperatura ambiente, para nanopartículas de magnetita com tamanhos (obtidos por TEM) de $5,7(\pm 0,3) \text{ nm}$ [38]; (3) à temperatura de 5 K , amostras de nanopartículas de Ferridritas de 6-linhas com tamanhos $\sim 5 \text{ nm}$ [39].

A Figura 3.18 apresenta os espectros Mössbauer obtidos a temperatura ambiente ($\sim 296\text{ K}$), das amostras $w10_STT$, $w15_STT$, $w20_STT$ e $w30_STT$ (círculos), e os respectivos ajustes teóricos (linhas). O dubleto observado para cada amostra revela o comportamento superparamagnético, *SPM*, das mesmas, o que indica que as partículas estão acima da temperatura de bloqueio, T_B [21,40]. Os valores dos parâmetros hiperfinos de cada uma destas amostras estão listados na Tabela 3.7. Note que o campo magnético hiperfino, B_{hf} , que é o parâmetro que nos fornece informações a respeito do desdobramento dos níveis nucleares é nulo, devido ao fato da interação magnética ser medida num tempo longo comparado com a flutuação térmica, levando a um valor médio nulo. É importante mencionar o fato que não existe, ainda, uma teoria geral sobre a forma em que um espectro magneticamente ordenado colapsa para um dubleto quando o sistema transita para o estado *SPM*. Isto faz com que não seja possível extrair outras informações a partir de um espectro Mössbauer no estado *SPM*, além do fato do sistema estar no estado *SPM*.

Assim, para extrair informação a respeito das interações magnéticas, realizamos medidas adicionais em temperatura abaixo de T_B . No estado bloqueado, a condição $\tau \ll \tau_m$ é satisfeita, e teremos um sistema magneticamente ordenado a partir do qual podemos estudar as propriedades magnéticas e estruturais do material constituinte. Para realizarmos estas medidas, utilizamos um criostato desenhado para trabalhar a baixas temperaturas (até $T = 4,2\text{ K}$), com o intuito de analisarmos estas amostras abaixo da temperatura de bloqueio.

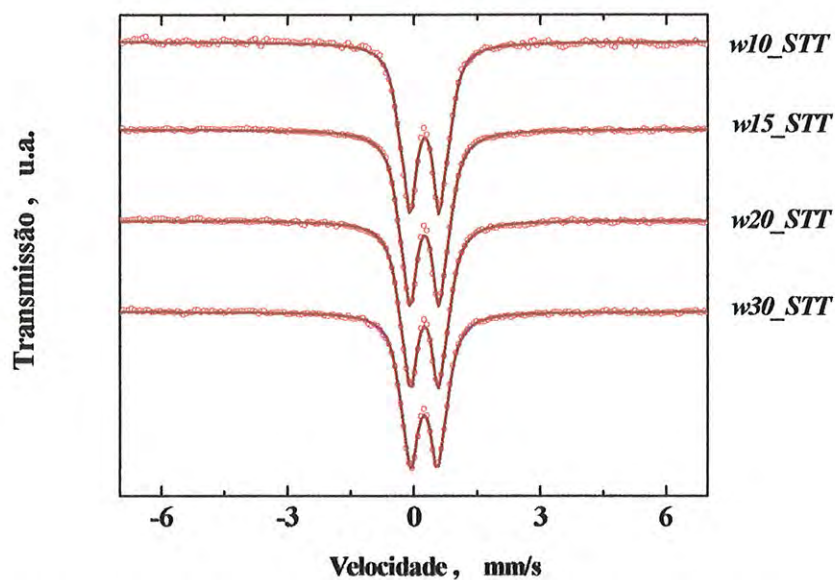


Figura 3.18: Espectros Mössbauer à temperatura ambiente de nanopartículas magnéticas sem tratamento térmico sintetizadas nos w_o indicados na figura. Os pontos correspondem aos dados experimentais e as linhas aos ajustes teóricos para obtenção dos parâmetros hiperfinos.

Tabela 3.7: Parâmetros hiperfinos extraídos dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente das nanopartículas sem tratamento térmico. Campo magnético hiperfino (B_{hf}), desdobramento quadrupolar (QS) e desvio isomérico (IS).

Amostras	B_{hf} (Tesla)	QS (mm/s)	IS (mm/s)
$w\ 10_STT$	0	0,37(1)	0,26(1)
$w\ 15_STT$	0	0,36(1)	0,26(1)
$w\ 20_STT$	0	0,35(1)	0,25(1)
$w\ 30_STT$	0	0,33(1)	0,25(1)

Os espectros resultantes mostraram características similares (Figura 3.19-a), com as linhas de absorção bastante alargadas, o que sugere que não existem um ou mais sítios cristalinos com parâmetros hiperfinos definidos. Nos casos de compostos com algum grau de desordem estrutural e/ou química, quando o espectro Mössbauer resultante é composto de linhas alargadas, utiliza-se freqüentemente uma análise quantitativa em termos de distribuições de parâmetros espectrais hiperfinos [41-43]. Basicamente, o procedimento adotado supõe: (a) a existência de uma distribuição de campos hiperfinos, e (b) que as relações entre intensidade e largura de linhas observadas para sítios únicos de uma componente são ainda válidas para determinar funções de distribuição suaves, como as encontradas em materiais desordenados e amorfos. Contudo, este método não assume, a priori, a forma da distribuição.

Utilizando este método de análise, cada sexteto correspondente ao sistema bloqueado (Figura 3.19-a) foi ajustado com 100 sub-espectros, dos quais foram construídas curvas de distribuição de campos hiperfinos (Figura 3.19-b). A Tabela 3.8 mostra os principais parâmetros extraídos destas distribuições, incluindo os parâmetros hiperfinos encontrados na literatura para a ferridrita de 6- e 2-linhas. Conforme podemos observar, nossos resultados são compatíveis com os valores de B_{max} e $B_{médio}$ encontrados na literatura para ferridritas. Mais ainda, o valor dos B_{max} ($B_{médio}$) (Tabela 3.8) aumenta com o aumento do tamanho do w_o , sendo que o desdobramento quadrupolar é nulo. No caso da amostra $w30_STT$, observamos uma distribuição bastante estreita deslocada para campos maiores, junto com o desenvolvimento incipiente de uma segunda banda a ~ 44 Tesla (Figura 3.19-b). A evolução das distribuições observada pode ser um indício que as partículas apresentam um caroço com cristalinidade crescente para w_o maiores, apresentando no caso da amostra $w30$ uma camada superficial com uma estrutura diferente do caroço.

Contudo, podemos observar um pequeno decréscimo do valor de B_{max} ($B_{médio}$) para a amostra $w10_STT$, que corresponde ao menor tamanho de partícula segundo os resultados de T_B . Esta diminuição está provavelmente associada a efeitos de superfície, já que os átomos possuem quebras nos caminhos de supertroca na superfície, fazendo com que o campo hiperfino diminua. Estes efeitos só podem ser observados em

partículas extremamente pequenas ($d < 5 \text{ nm}$) cuja fração de átomos na superfície é dominante.

Portanto, similar ao efeito evidenciado nas curvas de magnetização das amostras em função de w_o , os dados de campo hiperfino também indicam uma pequena diferença nas propriedades estruturais e magnéticas das nanopartículas tipo ferridrita em função de w_o .

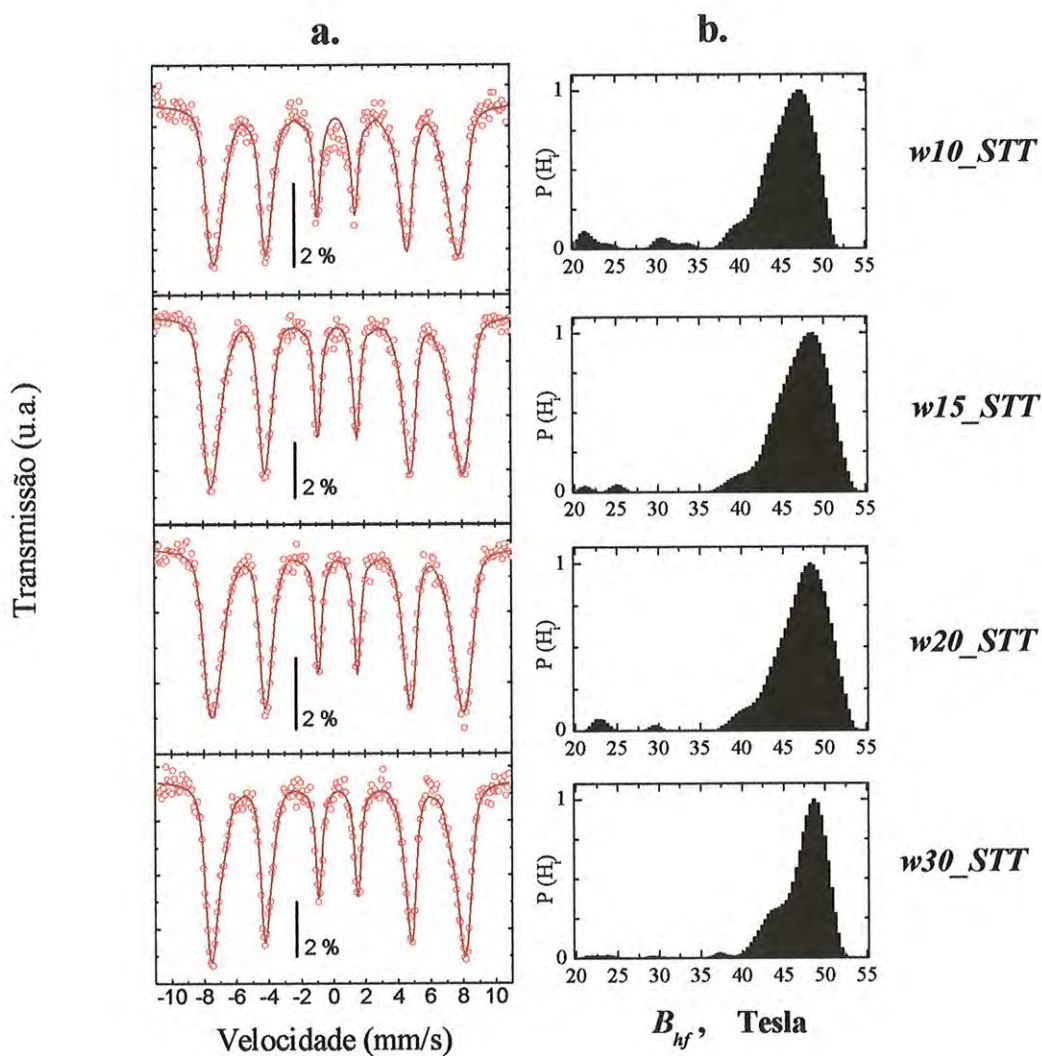


Figura 3.19: (a) Espectros Mössbauer a temperatura de 4,2 K, das amostras: $w10_STT$, $w15_STT$, $w20_STT$ e $w30_STT$. (○) Dados experimentais; (—) ajustes teóricos. (b) Funções de distribuição dos campos hiperfinos.

Tabela 3.8: Campo magnético hiperfino máximo (B_{max}), desdobramento quadrupolar máximo (QS_{max}) e desvio isomérico máximo (IS_{max}).

Amostra	$B_{médio}$ (Tesla)	B_{max} (Tesla)	QS (mm/s)	IS_{max} (mm/s)
<i>w10_STT</i>	44,5	47,1(1)	-0,03(1)	0,42(1)
<i>w15_STT</i>	46,6	48,3(1)	-0,06(2)	0,42(1)
<i>w20_STT</i>	46,8	48,5(1)	-0,02(2)	0,43(1)
<i>w30_STT</i>	46,9	48,7(1)	-0,03(1)	0,41(1)
<i>Ferridrita 2-linhas</i> ^(a)	-	46,5	-0,02	0,49
<i>Ferridrita 6-linhas</i> ^(a)	-	50,0	-0,1	0,49
<i>Ferridrita 2-linhas</i> ^(b)	49,0	-	0	-

^(a) O espectro de Mössbauer da ferridrita foi ajustada considerando uma distribuição de campos hiperfinos [34].

^(b) Para a análise foram feitos ajustes sobre a curva experimental considerando uma distribuição de campos hiperfinos [44].

3.3. Amostras em pó com tratamento térmico

As mesmas amostras analisadas no item anterior foram submetidas ao tratamento térmico (350°C por $4h$, sob ambiente de Nitrogênio), com o intuito de observarmos o efeito da temperatura, do ponto de vista estrutural, morfológico e magnético, além da remoção dos resíduos remanescentes após o processo de lavagem (item 2.2.3). Para isso, utilizamos as técnicas de: *XRD*, Espectroscopia Mössbauer, *TEM* e *VSM*.

As imagens de campo claro obtidas por *TEM* mostradas na Figura 3.20 foram registradas para as amostras em pó: *w10_CTT*, *w15_CTT*, *w20_CTT* e *w30_CTT*, como indicado na figura. Comparando estas imagens com as obtidas para as amostras sem tratamento térmico (Figura 3.12) para cada w_0 , notamos um aumento significativo no tamanho das partículas devido ao crescimento das mesmas durante o tratamento. Além disso, nestas imagens (Figura 3.20) é possível notar que as partículas durante o tratamento térmico crescem de maneira aleatória, tal que o tamanho e a forma das partículas não são controlados. Neste sentido, observamos uma larga distribuição de tamanhos das nanopartículas, sem forma muito definida.

Para a avaliação dos tamanhos das nanopartículas adotamos o mesmo critério mencionado anteriormente, onde sempre escolhemos as regiões da imagem onde as nanopartículas se encontram mais dispersas. Além disso, para cada imagem eram avaliadas aproximadamente 50 partículas (para cada amostra eram obtidas 3 imagens a campo claro). A Figura 3.21 apresenta os histogramas obtidos por *TEM*, e a linha sobre cada histograma corresponde ao ajuste da função *log-normal*. Observe que os diâmetros típicos, D_{TEM} , variam no intervalo de aproximadamente 8,5 a 17,5 nm (Tabela 3.9), sem uma relação linear com o w_0 das micelas reversas (comparando o D_{max} na Tabela 3.2). Estes tamanhos são bem maiores que os observados para as amostras sem tratamento térmico (Tabela 3.5).

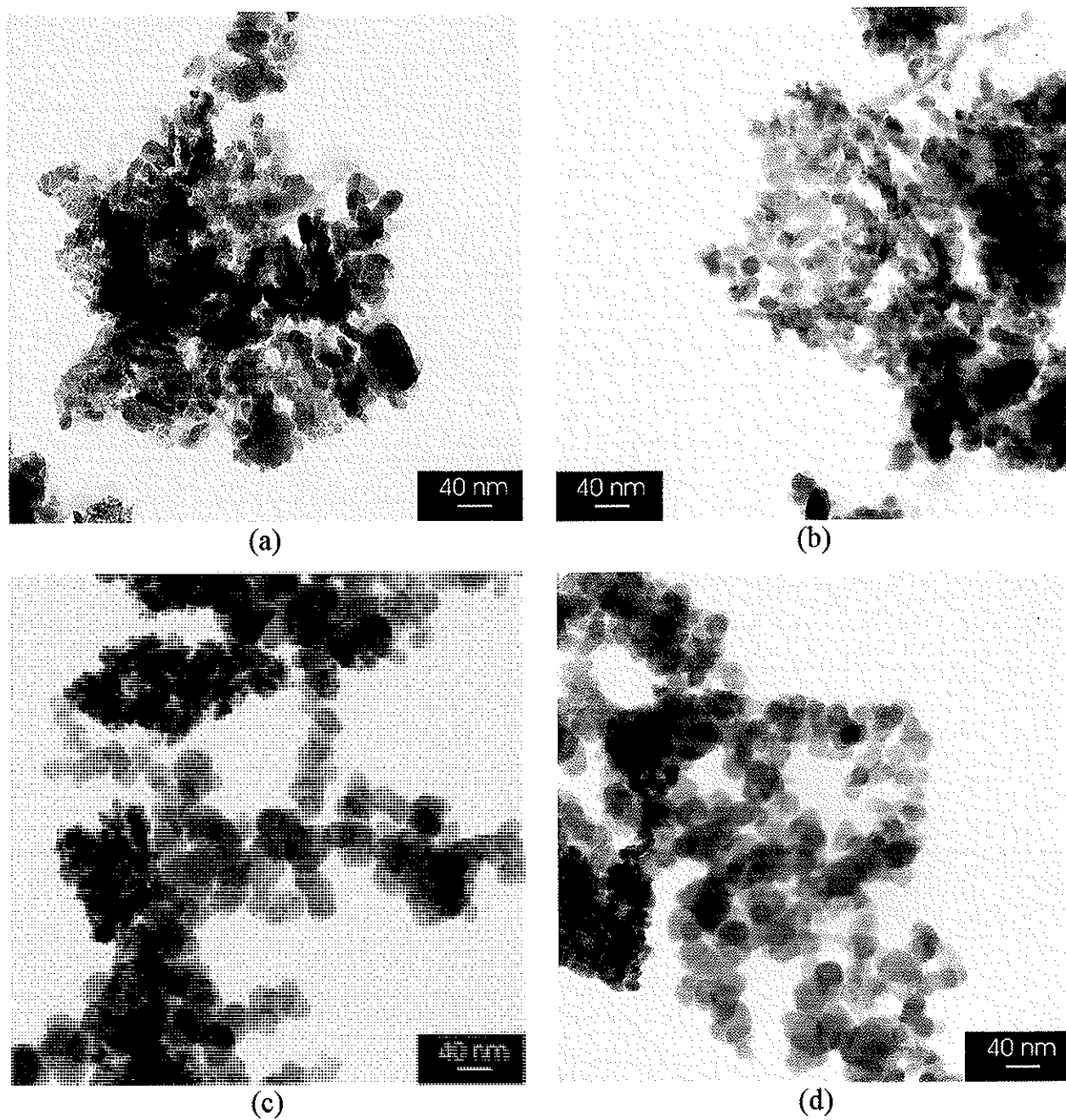


Figura 3.20: Micrografias obtidas a campo claro por *TEM* das amostras: (a) $w10_CTT$, (b) $w15_CTT$, (c) $w20_CTT$ e (d) $w30_CTT$.

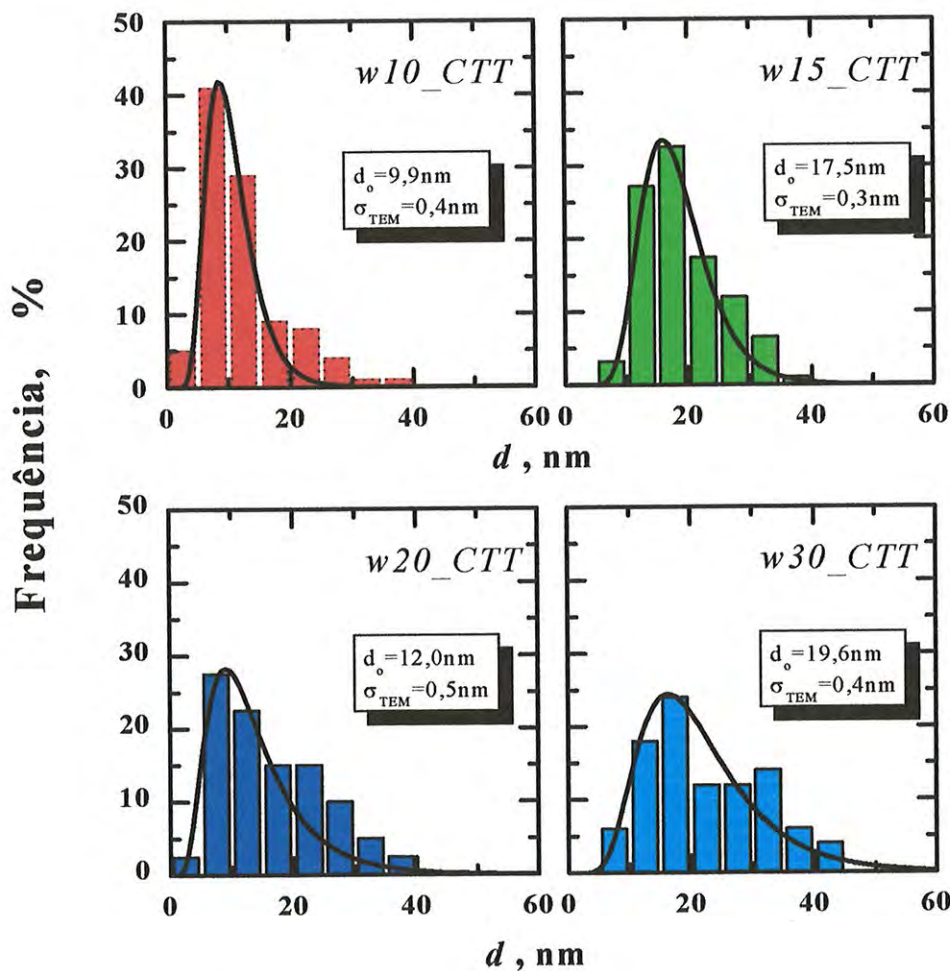


Figura 3.21: Histogramas obtidos a partir da análise das micrografias de TEM das amostras indicadas em cada gráfico. Na Tabela 3.9, estão indicados os diâmetros médios das partículas (D_{TEM}) e seus desvios padrão (σ_{TEM}), obtidos com o ajuste da função log-normal (—) (Cap. 2, eq. 13).

Tabela 3.9: Diâmetro típico (cap. 2, eq. 2.13), D_{TEM} , diâmetro médio (cap. 2, eq. 2.14), $\langle D_{TEM} \rangle$, e desvio padrão, σ_{TEM} , obtidos por TEM e tamanho médio de grãos, D_{XRD} , obtidos por XRD, das amostras com tratamento térmico.

Amostras	D_{TEM} (nm)	$\langle D_{TEM} \rangle$	σ_{TEM} (nm)	D_{XRD} (nm)
<i>w 10_CTT</i>	8,7	8,2	0,4	10 (2)
<i>w 15_CTT</i>	16,0	15,3	0,3	16 (1)
<i>w 20_CTT</i>	9,1	7,9	0,5	11 (1)
<i>w 30_CTT</i>	17,5	14,9	0,4	17 (1)

Medidas de *XRD* das nanopartículas tratadas termicamente (Figura 3.22-a) mostraram que as amostras ficaram cristalinas com estrutura do tipo espinélio (magnetita ou maghemita) para todas as partículas sintetizadas com $w_o=10, 15, 20$ e 30 (as reflexões desta estrutura estão indicadas na Figura 3.22-b). Entretanto, além da estrutura espinélio observamos algumas reflexões adicionais. Este efeito está mais evidente na amostra (*w10_CTT*), onde identificamos algumas das reflexões como sendo semelhantes à estrutura do Na_2SO_4 (JCPDF#01-0990) (Figura 3.22-b). Este resultado corrobora com a análise térmica realizada por *TG*, onde foi observada a presença de Na_2SO_4 nas nanopartículas como resíduo do processo de perda de material orgânico por combustão.

Analisando a reflexão mais intensa da estrutura espinélio (Figura 3.22-a), obtivemos os tamanhos de grãos (D_{XRD} – Tabela 3.9). Estes tamanhos de grãos são maiores que as dimensões máximas das micelas reversas utilizadas para crescer as nanopartículas (Tabela 3.2) e também maiores que as partículas sem tratamento térmico (Tabela 3.5). Este resultado deixa claro que após o tratamento térmico, as nanopartículas crescem de maneira aleatória, o que torna impossível inferir a respeito do controle de tamanho das nanopartículas quando sintetizadas em micelas reversas.

A Figura 3.23 apresenta os espectros Mössbauer obtidos a temperatura ambiente de $\sim 297K$, das amostras: *w10_CTT*, *w15_CTT*, *w20_CTT* e *w30_CTT*, e os respectivos ajustes teóricos. Os espectros Mössbauer apresentaram sextetos já a temperatura ambiente, ao contrário do comportamento apresentado pelas partículas antes de passarem pelo tratamento térmico que apresentaram um dubleto característico de sistemas superparamagnéticos acima da temperatura de bloqueio. Este comportamento indica o crescimento das nanopartículas em relação ao observado para as amostras sem tratamento térmico, uma vez que a condição $\tau \ll \tau_m$ já foi satisfeita, e teremos um sistema magneticamente ordenado representado pelos sextetos.

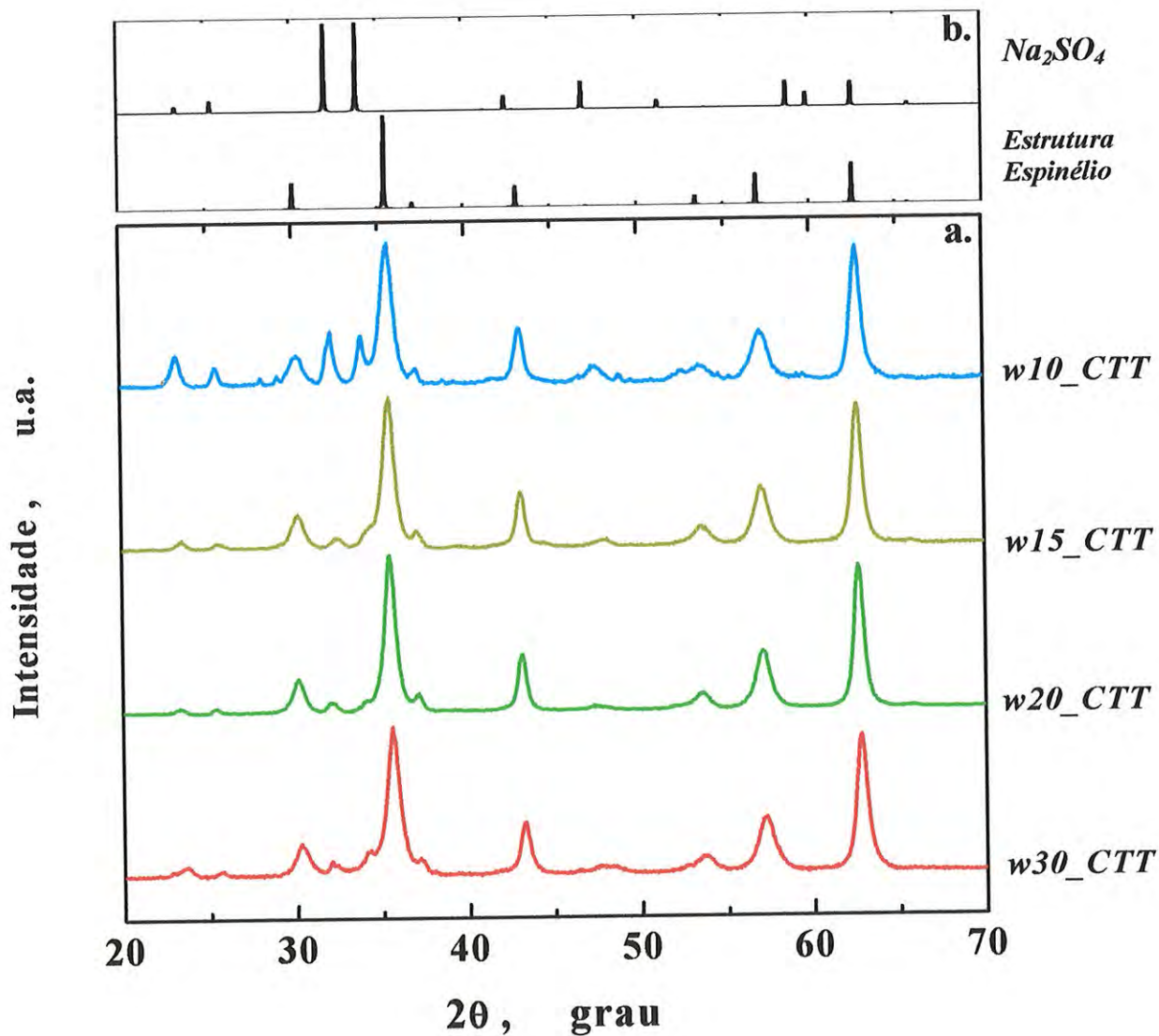


Figura 3.22: (a) corresponde às curvas de XRD obtidas das nanopartículas com tratamento: $w10_CTT$, $w15_CTT$, $w20_CTT$ e $w30_CTT$. (b) Corresponde às principais reflexões cristalográficas do Na_2SO_4 (JCPDF#01-0990) e da estrutura espinélio (JCPDF#19-0629);

Para os ajustes teóricos consideramos dois sub-espectros correspondentes aos sítios **A** e **B** da fase magnetita (Fe_3O_4) cujos valores dos parâmetros hiperfinos estão listados na Tabela 3.10. Comparando estes valores com os tipicamente encontrados na literatura (Tabela 3.11), podemos concluir que a fase formada das nanopartículas com tratamento térmico sintetizadas usando o processo de micelas reversas é a magnetita. Para as amostras $w10_CTT$, $w15_CTT$ e $w30_CTT$, foi necessário considerarmos além dos dois sub-espectros da magnetita, um terceiro correspondente a um dubleto superparamagnético. Podemos concluir que, devido à larga distribuição de tamanhos de nanopartículas nas amostras após o tratamento térmico, o componente sexteto magnético coexiste com um componente onde o campo hiperfino está colapsado devido a relaxação superparamagnética das partículas pequenas.

Quanto ao comportamento magnético destas amostras, fizemos medidas de magnetização (por *VSM*) à temperatura ambiente, onde os resultados estão mostrados na Figura 3.24. As curvas indicam que todas as amostras que passaram pelo tratamento térmico apresentam um comportamento superparamagnético, com o campo magnético coercivo, H_C , muito pequeno (Tabela 3.12). A magnetização de saturação, σ_s , é igual para as amostras $w10_CTT$, $w15_CTT$ e $w30_CTT$, com $\sigma_s \sim 42,0(5) \text{ emu/g}$, abaixo do esperado para partículas de magnetita ($\sigma_s \sim 92,0 \text{ emu/g}$ [34,35]). É interessante notar que nestas mesmas amostras, foi observada por espectroscopia Mössbauer uma contribuição superparamagnética de partículas muito pequenas que provavelmente esteja reduzindo a magnetização de saturação [28]. Já a amostra $w20_CTT$, apresentou uma $\sigma_s \sim 63,0(1) \text{ emu/g}$. Novamente, como vimos pelos resultados de Mössbauer, esta amostra não apresenta a mesma contribuição superparamagnética de partículas muito pequenas, neste sentido já era esperado um aumento da magnetização de saturação. Entretanto, o tamanho das partículas ainda é muito reduzido, o que reflete em um valor um pouco abaixo do esperado em relação a mesmo material maciço.

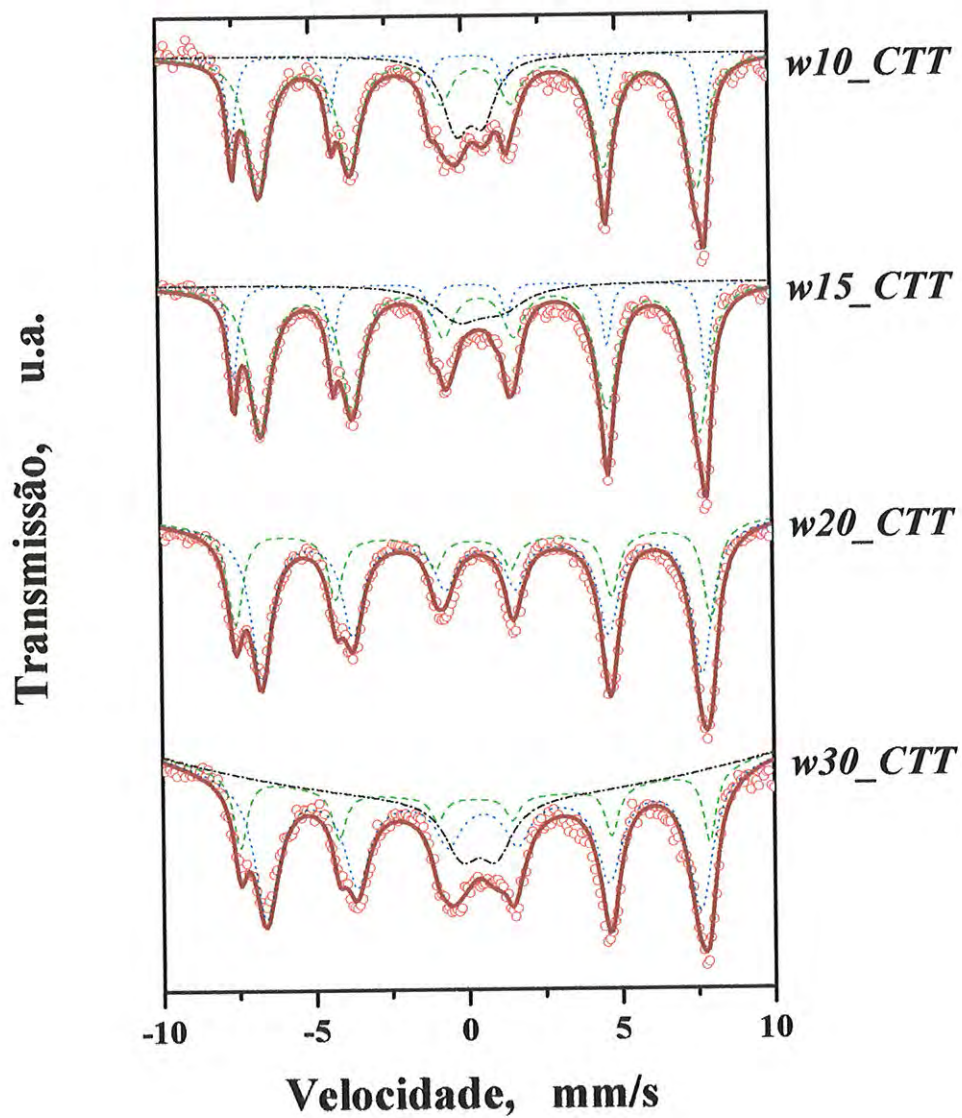


Figura 3.23: Espectros Mössbauer à temperatura ambiente de nanopartículas magnéticas com tratamento térmico sintetizadas nos w_0 indicados na figura. Os pontos correspondem aos dados experimentais e as linhas aos ajustes teóricos para obtenção dos parâmetros hiperfinos.

Tabela 3.10: Parâmetros hiperfinos extraídos dos espectros Mössbauer de nanopartículas com tratamento térmico sintetizadas em micelas reversas nos $w_o = 10, 15, 20$ e 30 . Campo hiperfino (B_{hf}), desdobramento quadrupolar (QS) e deslocamento isomérico (IS).

Amostras	Sítios	B_{hf} (Tesla)	QS (mm/s)	IS (mm/s)
w_{10_CTT}	A	47,9(1)	0,00(1)	0,19(1)
	B	44,4(1)	0,00(1)	0,49(1)
	Contribuição SPM	0,0(1)	0,43(1)	0,28(1)
w_{15_CTT}	A	48,0(1)	0,00(1)	0,19(1)
	B	44,5(1)	0,00(1)	0,50(1)
	Contribuição SPM	0,0(1)	0,69(1)	0,54(1)
w_{20_CTT}	A	48,3(1)	0,00(1)	0,33(1)
	B	44,7(1)	0,00(1)	0,58(1)
w_{30_CTT}	A	47,7(1)	0,00(1)	0,33(1)
	B	44,1(1)	0,00(1)	0,58(1)
	Contribuição SPM	0,0(1)	0,35(1)	0,43(1)

Tabela 3.11: Parâmetros hiperfinos extraídos da literatura para as fases de magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$). Campo magnético hiperfino (B_{hf}), desdobramento quadrupolar (QS) e desvio isomérico (IS), tamanhos das partículas e temperaturas de medida.

Fase	Tamanhos	Temperatura	Sítio	B_{hf} (Tesla)	QS (mm/s)	IS (mm/s)	Ref.
Fe_3O_4	Maciço	297 K	A	48,53(4)	-0,07(1)	0,147(6)	[45]
			B	46,39(4)	0,07(1)	0,638(5)	
Fe_3O_4	8 nm	90 K	A	50,2(4)	-	-	[46]
			B	47,0(5)	-	-	
$\gamma-Fe_2O_3$	7,4 nm	77 K	-	51,3	-	-	[47]
$\gamma-Fe_2O_3$	7,5 nm	13 K	-	51	-	-	[48]

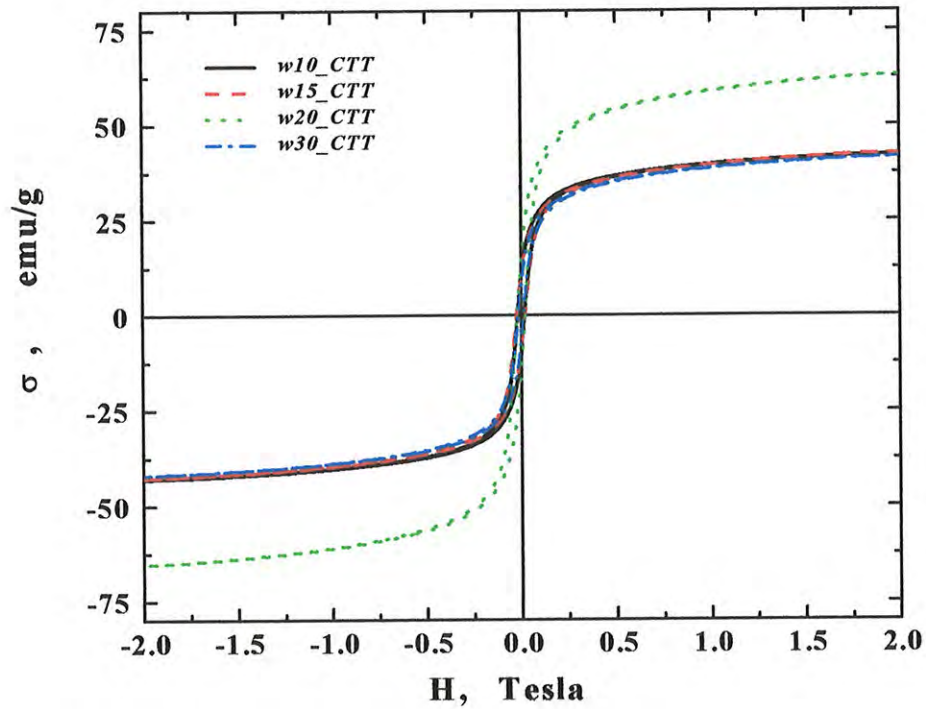


Figura 3.24: Curvas de magnetização das amostras com tratamento térmico.

Tabela 3.12: Magnetização de Saturação, σ_s e campo coercivo, H_C , extraídos das curvas de magnetização Figura 3.24.

<i>Amostra</i>	σ_s (emu/g)	$H_C \times 10^{-4}$ (Tesla)
<i>w 10_CTT</i>	42,0(1)	185
<i>w 15_CTT</i>	42,5(1)	220
<i>w 20_CTT</i>	63,0(1)	220
<i>w 30_CTT</i>	41,5(1)	141

4. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Nesta parte do trabalho, focalizamos nossa atenção na síntese e caracterização de nanopartículas à base de óxido de ferro, utilizando micelas reversas como nanoreatores. Este tipo de procedimento já vem sendo amplamente utilizado na literatura para vários tipos de partícula de interesse tecnológico, pois permite um controle do tamanho da mesma com uma estreita distribuição de tamanho, comparado aos protocolos convencionais de síntese por co-precipitação em solução aquosa [38]. Existem alguns trabalhos experimentais [31] que sugerem que o tamanho das nanopartículas é modulado por w_o , enquanto outros não [49]. Simulações teóricas recentes apontam também para uma independência do tamanho da nanopartícula com o tamanho micelar [30]. No nosso caso, estudamos nanopartículas sintetizadas no interior de micelas reversas variando-se a razão molar w_o (10, 15, 20 e 30).

A análise das amostras em solução por SAXS mostrou um comportamento semelhante para as micelas reversas contendo ou não nanopartículas no interior aquoso para os $w_o = 10, 15$ e 20 . Observamos uma relação linear entre o raio de giro, R_g , das micelas e o w_o , dada por: $R_g = a + 0,16w_o$, em concordância com resultados anteriores de literatura para o sistema AOT/isooctano/água [10,27]. Portanto, concluímos que a presença de nanopartículas crescidas no interior das micelas reversas não altera a morfologia micelar (forma e tamanho). No caso da solução micelar a $w_o=30$ contendo nanopartículas, observamos um desvio da relação linear entre R_g e w_o . De fato, os parâmetros morfológicos das micelas a $w_o=30$ são similares aos das micelas a $w_o=20$. Isto pode ser explicado devido a grande concentração de sal utilizada nesta fase ($w_o=30$), que pode provocar a neutralização de cargas das micelas levando, como consequência, à coagulação induzida por um potencial atrativo. De fato, foi observada uma turbidez dessa solução e, possivelmente, uma separação de fase durante a medida, o que faz com que o w_o real da solução seja inferior ao proposto inicialmente.

Análises elementares acusaram a presença de carbono e hidrogênio nas nanopartículas extraídas das micelas reversas, provavelmente resíduos provenientes do surfactante e do solvente. O comportamento destas amostras em função da temperatura

foi analisado por *TG* e *DSC*, onde inicialmente foi observada uma desidratação das nanopartículas, seguida da combustão de material orgânico (à temperatura de $\sim 350^\circ\text{C}$) presentes nas amostras. Após o processo de aquecimento, observamos a formação de Na_2SO_4 na amostra (identificada por *XRD*), mas não podemos inferir se este composto está misturado na amostra ou adsorvido na superfície das nanopartículas. Entretanto, sua quantidade é maior nas nanopartículas sintetizadas em micelas reversas com menor poço aquoso. Além disso, dados de análise elementar também revelaram uma pequena porcentagem de carbono remanescente após o aquecimento a 350°C .

A análise das micrografias obtidas por *TEM* mostrou que as nanopartículas sem tratamento térmico são aproximadamente esféricas com tamanhos médios que variam de $\sim 1,5$ a $3,7$ nm. Os difratogramas (*XRD*) são característicos de uma estrutura cristalina pobre, típica de ferridrita 2-linhas [34] com tamanho de grão da ordem de 2 nm a 3 nm. A desidratação das amostras observada por *TG* e *DSC* reforça a possibilidade da formação da ferridrita visto que esta apresenta moléculas de água em sua estrutura. Reflexões adicionais observadas na amostra *w10_STT* foram identificadas como sendo de Na_2SO_4 , onde a formação deste composto envolve um processo de hidrólise do *AOT*. Os dados de *VSM* e Mossbauer corroboram com a formação de ferridrita. Devido a baixa cristalinidade e pequeno tamanho da nanopartícula, com campo magnético a 2 Tesla a magnetização é da ordem de 2 a 4 emu/g, muito abaixo do esperado para magnetita (92 emu/g).

A única indicação que as micelas reversas podem controlar o tamanho das nanopartículas foi observada nas curvas *ZFC/FC*, onde a temperatura de bloqueio foi deslocada para temperaturas maiores com o aumento do w_o empregado para a síntese das nanopartículas. Sabendo que T_B está diretamente relacionada com o volume da partícula, podemos concluir que a nanopartícula está aumentando de tamanho com o aumento da temperatura de bloqueio. Este controle de tamanho dependente de w_o concorda com dados experimentais da literatura [31], mas contrariam uma previsão teórica de independência do tamanho da nanopartículas em função de w_o [30]. De fato, o tamanho da nanopartícula deve depender da permeabilidade da interface micelar e da solubilidade do produto formado [32], que se alteram dependendo do sistema micelar e

do composto formado. No nosso caso, uma pequena dependência entre o tamanho da partícula tipo ferrita e w_o pode ser evidenciado.

Parece que a micela reversa atua como molde na germinação de nanogrãos não muito bem estruturados (do ponto de vista cristalográfico), devido a grande quantidade de água ligada. Após passarem por um tratamento térmico, a desidratação das nanopartículas favorece o crescimento das mesmas, mas o controle de tamanho é perdido.

Os resultados de *VSM* obtidos à temperatura ambiente mostraram o comportamento superparamagnético para todas as amostras após tratamento térmico, diferentemente ao observado para as ferridritas. Constatamos que se formam partículas de magnetita, identificadas por *XRD* e Mossbauer, com tamanhos de grão entre 10 e 16 nm, independente do w_o original. Uma larga distribuição de tamanhos para cada amostra foi observada em cada imagem de *TEM*. Além disso, os espectros de Mossbauer, à temperatura ambiente, também tiveram de ser analisados utilizando-se dois sextetos correspondentes aos sítios A e B da magnetita, e um dubleto superparamagnético para as amostras *w10_CTT*, *w15_CTT*, e *w30_CTT*, indicando a presença de partículas menores (que se encontram no estado não bloqueado). Para a amostra *w20_CTT* não foi necessário ajustar o dubleto sobre o espectro Mössbauer, corroborando com dados de *VSM* nos quais a magnetização de saturação apresentou o maior valor de todas as amostras. Vale a pena ressaltar aqui que, embora tenhamos um comportamento superparamagnético das nanopartículas, a magnetização de saturação é menor que da magnetita maciça (92 emu/g). Isto provavelmente está relacionado ao tamanho das nanopartículas formadas e aos efeitos de superfície (resíduos adsorvidos, formação de uma camada superficial não magnética, além da própria quebra de super-troca).

Portanto, nossos resultados experimentais nos dão suporte para concluir que as micelas reversas podem atuar como molde no controle do tamanho das nanopartículas. Além disso, sua forma e distribuição de tamanhos são bem controladas por este método de síntese. Entretanto, as partículas sintetizadas são bem pequenas (menores que 3 nm) com pouca cristalinidade, contendo algumas impurezas provenientes principalmente do surfactante. Tanto quanto seja de nosso conhecimento, esta é a primeira vez que se

realizou um estudo detalhado sobre as partículas sintetizadas antes do tratamento térmico. Geralmente, na literatura estes materiais são identificados, a priori, como “materiais amorfos” e, por isso, tratados termicamente propiciando o crescimento associado ao ordenamento estrutural.

Referências

- [1] J.H. Fendler, “*Membrane Mimetic Chemistry: Characterizations and Applications of Micelles, Microemulsions, Monolayers, Bilayers, Vesicles, Host-Guest Systems, and Polyions*”, 1^a Ed. (John Willey & Sons: New York, 1982).
- [2] R.J. Hunter, “*Foundations of Colloid Science*”, 5^a Ed., V.1 (Clarendon Press:Oxford, 1993).
- [3] V. Pillai, P. Kumar, M.J. Hou, P. Ayyub, D.O. Shah, *Adv. Coll. Int. Sci.*, **55**, 241-269 (1995).
- [4] I. Danielsson, B. Lindman, *Coll. Surf.*, **3**, 391-392 (1981).
- [5] J. Sjöblom, R. Lindberg, S.E. Friberg, *Adv. Coll. Int. Sci.*, **95**, 125-287 (1996).
- [6] J.N. Israelachvili, “*Intermolecular & Surface Forces*”, 2^a Ed. (Academic Press: London, 1991).
- [7] P.D.I. Fletcher, A.M. Howe, B.H. Robinson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **83**, 985-1006 (1987).
- [8] H.F. Eicke, J.C.W. Shepherd and A. Steinemann, *J. Coll. Int. Sci.*, **56**, 168-176 (1976).
- [9] K.M. Lee, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, G.C. Hadjipanayis, *IEEE Trans. Magn.*, **28**(5) 3180-3182 (1992).
- [10] M.P. Pileni, *J. Phys. Chem.*, **97**, 6961-6973 (1993).
- [11] L. Liz, M.A.L. Quintela, J. Mira, J. Rivas, *J. Mat. Scien.*, **29**, 3797-3801 (1994).
- [12] M.P. Pileni, *Langmuir*, **13**, 3266-3276 (1997).
- [13] L. Motte, F. Billoudet, M.P. Pileni, *J. Phys. Chem.*, **99**, 16425-16429 (1995).
- [14] C.J. O’Connor, C.T. Seip, E.E. Carpenter, S. Li, V.T. John, *Nanostructured Mat.*, **12**, 65-70 (1999).
- [15] C. Liu, B.S. Zou, A.J. Rondinone, Z.J. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1141-1145 (2000).
- [16] Z.H. Zhou, J. Wang, X. Liu, H.S.O. Chan, *J. Mater. Chem.*, **11**, 1704-1709 (2001).
- [17] M.A. López-Quintela, *Cur. Op. Coll. Int. Sci.*, **8**, 137-144 (2003).
- [18] J.F. Hochepped, P. Bonville, M.P. Pileni, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 905-912 (2000).
- [19] E.E. Carpenter, C.J. O’Connor, *J. Appl. Phys.*, **85**, 5175-5177 (1999).
- [20] P. Berger, N.B. Adelman, K.J. Beckman, D.J. Campbell, A.B. Ellis, G.C. Lisensky, *J. Chem. Ed.*, **76**, 943-948 (1999).
- [21] D. Predoi, V. Kuncser, E. Tronc, M. Nogues, U. Russo, G. Principi, G. Filoti, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 1797-1811 (2003).
- [22] R. Itri, C.L.C. Amaral, M.J. Politi, *J. Chem. Phys.*, **111**, 7668-7674 (1999).
- [23] M. Zulauf, H-F.Eicke, *J. Phys. Chem.*, **83**, 480-486 (1979).

- [24] M. Hirai, R.K. Hirai, S. Yabuki, T. Takizawa, T. Hirai, K. Kobayashi, Y. Amemiya, M. Oya, *J. Phys. Chem.*, **99**, 6652-6660 (1995).
- [25] O. Glatter and O. Kratky, “*Small Angle X-Ray Scattering*” (Academic Press: New York, 1982).
- [26] B.H. Robinson, C. Toprakcioglu, J.C. Dore, P. Chieux, *J. Chem. Soc.: Faraday Trans. 1*, **80**, 13-27 (1984).
- [27] M.P. Pileni, T. Zemb, C. Petit, *Chem Phys. Lett.*, **118**, 414-420 (1985).
- [28] M. Rajendran, R.C. Pullar, A.K. Bhattacharya, D. Das, S.N. Chintalapudi, C.K. Majumdar, *J. Magn. Magn. Mat.*, **232**, 71-83 (2001).
- [29] M. Knobel, J.C. Denardin, A.L. Brandl, J.C. Cezar, P. Panissod, “*Propriedades magnéticas e de transporte de sistemas nanocristalinos – Conceitos básicos com um exemplo ilustrativo*”, apostila do curso: III Escola Brasileira de Magnetismo Jorge André Swieca, Porto Alegre-RS (2001).
- [30] F. Ferrante, V.T. Liveri, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **259**, 7-13 (2005).
- [31] S. Qiu, J. Dong, G. Chen, *J. Coll. Int. Scien.*, **216**, 230-234 (2005).
- [32] C. Petit, P. Lixon, M-P. Pileni, *J. Phys. Chem.*, **97**, 12974-12983 (1993).
- [33] D.H. Chen, S.H. Wu, *Chem. Mater.*, **12**, 1354-1316 (2000).
- [34] R.M. Cornell, U. Schwertmann. “*The iron oxides*”, 1^a Ed. (VHC: Germany, 1996).
- [35] B.D. Cullity, “*Introduction to Magnetic Materials*”, 1st Ed. (Addison-Wesley: London, 1972).
- [36] J.L. Jambor, J.E. Dutrizac, *Chem. Rev.*, **98**, 2549-2585 (1998).
- [37] F.C. Fonseca, G.F. Goya, R.F. Jardim, R. Muccillo, N.L.V. Carreño, E. Longo, E.R. Leite., *Phys. Rev. B.*, **66**, 104406 (2002).
- [38] P. S. Haddad, E. L. Duarte, M. S. Baptista, G. F. Goya, C. A. P. Leite, R. Itri, *Prog. Coll. Pol. Sci.*, **128**, 232-238 (2004);
- [39] A. Punnoose, T. Phanthavady, M.S. Seehra, N. Shah, G.P. Huffman, *Phys. Rev. B*, **69**, 054425:1-9 (2004);
- [40] M. Knobel, *Rev. Bras. Ens. Fis.*, **22**, 387-395 (2000).
- [41] B. Window, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **4**, 401 (1971).
- [42] J. Hesse, L. Rubartsch, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **7**, 526 (1974).
- [43] G. LeCaer, J.M. Dubois, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **12**, 1083 (1979).
- [44] U. Schwertmann, J. Friedl, H. Stanjek. *J. Coll. Int. Scien.*, **209**, 215-223 (1999).

-
- [45] L.Wang, J.M. Li, W.P. Ding, T.J. Zhou, B. Liu, W. Zhong, J. Wu, Y.W. Du, *J. Magn. Magn. Mat.*, **207**, 111-117 (1999).
- [46] R.V. Kumar, Y. Koltypin, X.N. Xu, Y. Yeshurun, A. Gedanken, I. Felner, *J. Appl. Phys.*, **89**, 6324-6328 (2001).
- [47] N. Feltin, M.P. Pileni, *Langmuir*, **13**, 3927-3933 (1997).
- [48] S. Morup, F. Bodker, P.V. Hendriksem, S. Linderoth, *Phys. Rev. B*, **52**, 287-294 (1995).
- [49] M. Andersson, L. Österlund, S. Ljungström, A. Palmqvist, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 10674-10679 (2002);

Capítulo 4

NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS RECOBERTAS COM SÍLICA

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	115
2. SEÇÃO EXPERIMENTAL	117
2.1. MATERIAIS.....	117
2.2. MÉTODOS DE SÍNTESE	117
2.2.1. Nanopartículas de Ferrita preparadas em soluções aquosas	117
2.2.2. Nanopartículas de Ferrita partindo-se de soluções ácidas	118
2.2.3. Nanopartículas de Ferrita preparadas em soluções Metanólicas	119
2.2.4. Nanopartículas de Ferrita recobertas com sílica	120
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	121
3.1. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS	121
3.1.1. Caracterização das amostras 4 e 5 após tratamento térmico.....	125
3.1.2. Caracterização das amostras 1, 2 e 3 sem tratamento térmico	127
3.1.3. Caracterização das amostras sintetizadas com o processo sol-gel.....	127
3.2. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	136
4. CONCLUSÕES	140
REFERÊNCIAS	142

1. INTRODUÇÃO

Como vimos anteriormente, métodos de preparação de nanocompósitos tipo ferrita (como, Fe_3O_4 e $\gamma-Fe_2O_3$) são muito importantes devido as suas perspectivas tecnológicas e fundamentais. Nanopartículas exibem propriedades muito peculiares quando comparadas àquelas apresentadas pelo mesmo material em seu estado sólido (maciço) que podem fornecer novas formas de se usar estruturas magnéticas também em biotecnologia [1]. Um desafio no campo de nanomagnetismo é desenvolver estratégias para funcionalizar estas nanopartículas. Uma nova nanopartícula magnética biocompatível recoberta por drogas pode ter potencial aplicação na área de medicina [2].

Vários métodos estão sendo testados para funcionalizar estas nanopartículas, incluindo reações com ácido *dimercaptosuccínico* (DMSA) [2], que tem sido usado para ligar uma variedade de moléculas e biomoléculas em nanopartículas magnéticas [2-4]. Porém, estas rotas provém pontes relativamente instáveis com as nanopartículas magnéticas [2-4]. Outra possível rota para funcionalizar estas nanopartículas tem recebido especial atenção nos últimos anos, envolvendo o uso de material inorgânico tal como a Sílica [5 - 12]. Este interesse especial é baseado no fato que a sílica funcionalizada de certo modo estabiliza as partículas no estado ferromagnético, por exemplo, do tipo $\gamma-Fe_2O_3$, reduzindo a eficiência da transição para o estado antiferromagnético $\alpha-Fe_2O_3$ com o aumento da temperatura [2,8,11]. Além disso, cria uma camada superficial que pode ser usada para estabilizar as partículas em suspensão, sendo uma rota que facilita a funcionalização desta com moléculas orgânicas [5,6,8,13,14].

Geralmente, são encontradas na literatura duas estratégias para rotas de síntese para se obter compostos de *Óxidos de Ferro* (Fe_3O_4 , $\alpha-Fe_2O_3$, $\gamma-Fe_2O_3$, entre outros) recobertos com SiO_2 :

i - dispersando nanopartículas do óxido de ferro (previamente sintetizadas), em diferentes matrizes de *sol-gel* [7-16]. Usualmente se utiliza o método de co-precipitação em solução aquosa (ou ácida) para sintetizar as nanopartículas,

filtrando-as e re-dispersando-as em solução alcoólica (ou aquosa) para preparar as nanopartículas com uma camada de sílica por hidrólise de um precursor;

ii - precipitação *in situ* de nanopartículas magnéticas durante a formação da matriz [8-12]. Este método não envolve os passos de filtragem e redispersão. Entretanto, pode-se levar um tempo relativamente longo para preparação (as vezes mais de 9 dias [12,17]) e aquecimento a temperaturas relativamente altas da solução ($>700^{\circ}\text{C}$) [2,8,12,17].

Neste contexto, desenvolvemos esta parte do trabalho com o objetivo de encontrar uma rota alternativa para preparar nanopartículas magnéticas recobertas com sílica, com perspectivas de funcionalizar estas nanopartículas com moléculas fotoativas. Este trabalho já foi publicado no “*Progress in Colloid and Polymer Science*” em 2004. Estas nanopartículas teriam potencial aplicação em Terapia Fotodinâmica (PDT) para o tratamento de câncer. Para isso, realizamos várias rotas para a síntese das nanopartículas de óxido de ferro. Os métodos estudados foram:

1. oxidação de Fe^{2+} e Fe^{3+} em meio aquoso com a adição de uma base;
2. oxidação de Fe^{2+} e Fe^{3+} em meio ácido com a adição de uma base;
3. oxidação de Fe^{2+} e Fe^{3+} em meio ácido com a adição de uma base em meio alcoólico, variando a razão volumétrica de álcool em relação à base.

Esta última resultou na condição mais favorável para fazermos o recobrimento das nanopartículas com SiO_2 . Em seguida, fizemos a mistura das soluções ácidas de Fe^{2+} e Fe^{3+} em meio alcoólico adicionando *tetraetilortossilicato* (TEOS) no mesmo processo de reação. Com este procedimento não foram necessárias as filtrações e redispersões características do método “i”, nem longos tempos para gelatinização e tratamento térmico como no método “ii”.

Vários métodos de investigação estruturais e espectroscópicos foram empregados para caracterizar estas partículas. Caracterização estrutural das nanopartículas foi feita por difração de raios X (XRD). Espectroscopia de Transformada de Fourier por infravermelho (FTIR) foi usada para identificar as vibrações de estiramento de Si-O-Fe. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) com filtro de energia foi usada para observarmos o tamanho e a forma. Espectroscopia de imagem eletrônica (ESI) foi usada para investigarmos a distribuição elementar das partículas. Espectroscopia Mössbauer e

medidas de magnetização (*VSM*), a temperatura ambiente, foram usadas para caracterizar as propriedades magnéticas das nanopartículas.

2. SEÇÃO EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

Todos os reagentes químicos foram obtidos comercialmente e usados sem qualquer purificação. O sal divalente (Fe^{2+}) Cloreto Ferroso tetra-hidratado ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) e o sal trivalente (Fe^{3+}) Cloreto Ferrico hexa-hidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) foram obtidos da Merck. O Hidróxido de Amônia (NH_4OH) foi obtida da Aldrich. O ácido clorídrico foi obtido da J.T. Baker. O *tetra-etil-ortosilicato* (*TEOS* – $Si(OC_2H_5)_4$), utilizado como fonte de Silício, foi obtido da Aldrich. A água era destilada, filtrada e deionizada (padrão *Milli-Q*). Álcool Metílico e acetona foram obtidos da Synth. Todas as reações químicas foram realizadas à temperatura ambiente ($T=23(1)^\circ C$).

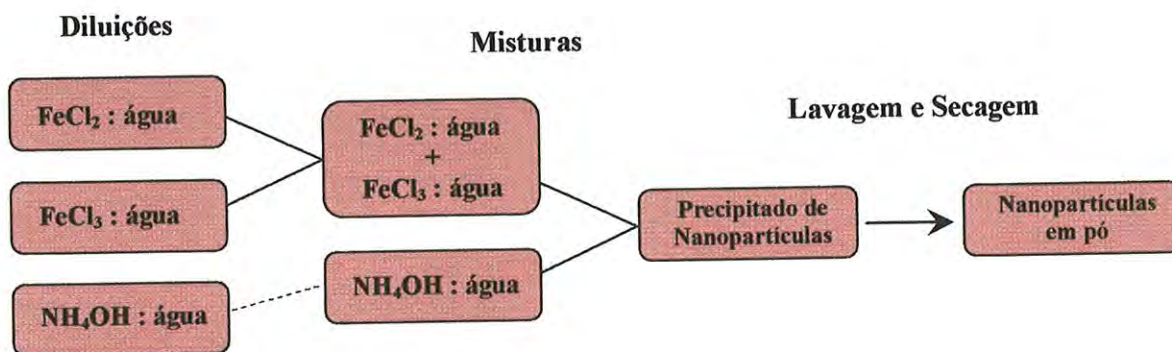
2.2. Métodos de Síntese

Aplicamos quatro métodos diferentes de síntese de nanopartículas, com o intuito de encontrarmos uma rota alternativa para preparar nanopartículas magnéticas recobertas com sílica. Seguem abaixo os detalhes destas preparações:

2.2.1. *Nanopartículas de Ferrita preparadas em soluções aquosas*

Este protocolo, representado resumidamente no Esquema 4.1, consiste na síntese de nanopartículas em meio aquoso segundo uma metodologia muito bem estabelecida na literatura [18- 20]. Neste método chamado de co-precipitação, realizamos uma mistura das soluções aquosas de $FeCl_2$ (1,0 M) e $FeCl_3$ (0,5 M) na razão volumétrica de 1:4, num

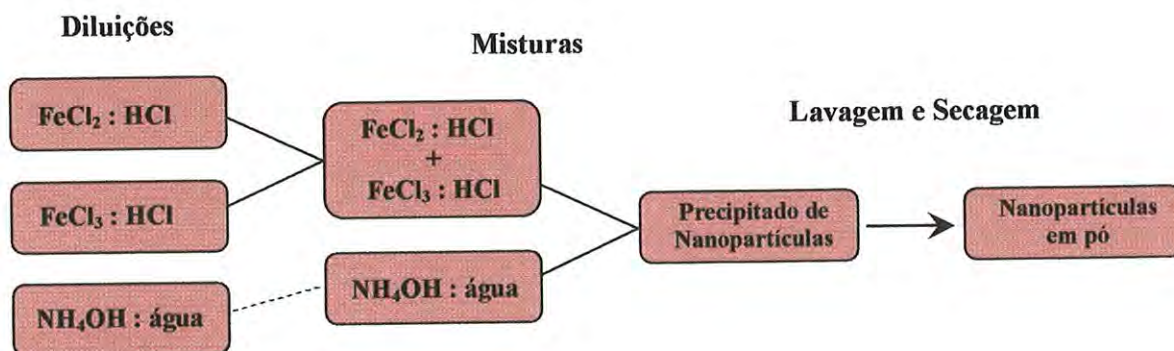
volume total de 5 ml. Em seguida, esta mistura foi mantida sob forte agitação em agitador mecânico à temperatura ambiente, enquanto 50 ml de uma solução de hidróxido de amônia (0,7 M) era lentamente [21] adicionada (~20min), resultando imediatamente em um precipitado negro. O sólido resultante foi decantado, lavado com acetona e seco em uma câmara de dessecação a baixa pressão. O produto final obtido foi um pó muito fino e negro (coloração típica da magnetita [22]).



Esquema 4.1: Etapas de preparação de nanopartículas partindo de soluções aquosas.

2.2.2. Nanopartículas de Ferrita partindo-se de soluções ácidas

Este método, representado resumidamente no Esquema 4.2, segue o mesmo protocolo descrito para a síntese de nanopartículas em meio aquoso. Entretanto, as soluções de $FeCl_2$ e $FeCl_3$ são preparadas em meio ácido (a solução ácida previne a formação de hidróxidos [21]), onde foi utilizado o ácido clorídrico diluído a (1,0 M) em água. As condições volumétricas para a síntese foram mantidas as mesmas, assim como os processo de lavagem e secagem. No final desta síntese obtivemos também um pó bastante fino e negro.

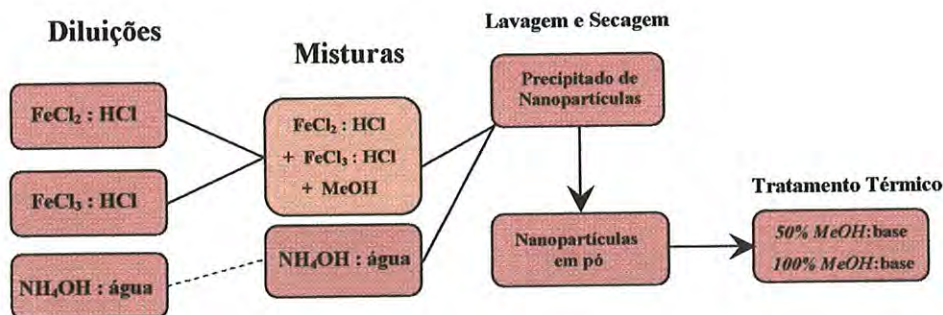


Esquema 4.2: Etapas de preparação de nanopartículas partindo de soluções ácidas.

2.2.3. *Nanopartículas de Ferrita preparadas em soluções Metanólicas*

Este método, de síntese de nanopartículas (Esquema 4.3) envolve as mesmas condições de preparação dos cloretos de ferro em solução ácida descrita na seção anterior. Entretanto, a mistura destas soluções foi feita em meio alcoólico (Metanol - *MeOH*), com o intuito de tornar a solução resultante da síntese factível de ser utilizada para o processo *sol-gel* [23]. Variamos o volume de metanol utilizado com relação ao volume da base usada na reação, correspondendo a 25, 50 e 100% do volume de *NH₄OH* (50 ml). No entanto, com o intuito de caracterizarmos o efeito do *MeOH* na formação das nanopartículas, estas foram lavadas e secas antes do processo *sol-gel*.

Como veremos na seção de resultados, as amostras preparadas à razão volumétrica 50% e 100% de *MeOH*:base apresentaram estrutura pobremente cristalina. Com o intuito de aumentarmos o tamanho das nanopartículas (e talvez a cristalinidade), realizamos um tratamento térmico nestas amostras. O protocolo deste tratamento térmico consiste em colocar a amostra em uma câmara com gás inerte (nitrogênio) no interior de um forno. As temperaturas de tratamento adotadas foram 150, 250, 350 e 500°C, sendo que a amostra era mantida por 4 horas a cada temperatura [24].

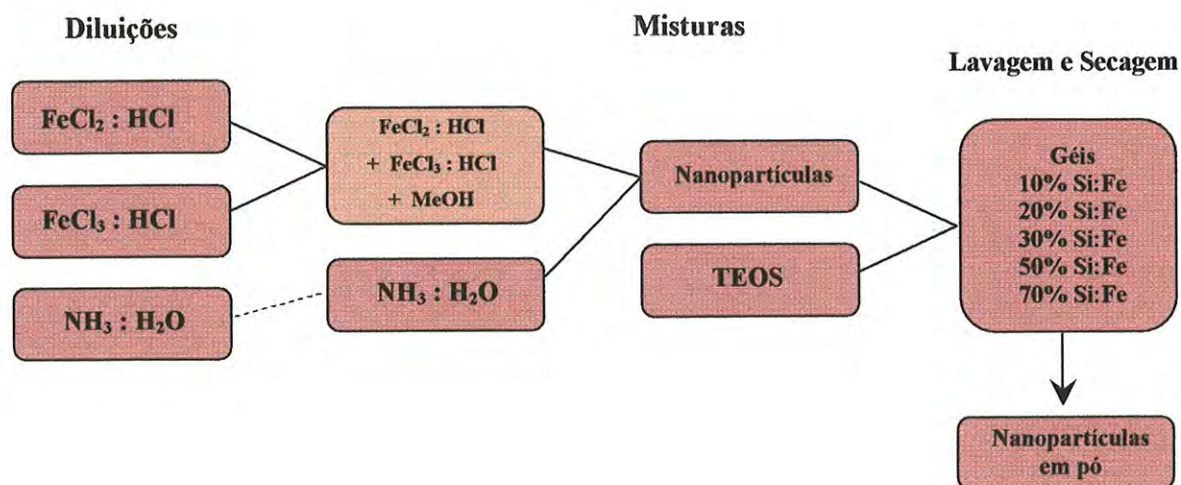


Esquema 4.3: Etapas de preparação de nanopartículas partindo de soluções ácidas, onde a mistura foi realizada em meio alcoólico. Em duas amostras foi feito tratamento térmico. Veja o texto para maiores detalhes.

2.2.4. Nanopartículas de Ferrita recobertas com sílica

De acordo com os resultados obtidos com a reação feita em meio metanólico descrita na seção anterior optamos em fazer o recobrimento de sílica em nanopartículas sintetizadas com a proporção de 25% de *MeOH* em relação ao volume da solução aquosa de *NH₄OH* (veja Esquema 4.4).

Utilizamos o *TEOS* como fonte de Silício, sendo este, adicionado à solução de 25% *MeOH*:base, com nanopartículas já previamente sintetizadas. Variamos a quantidade de *TEOS* de acordo com a razão em volume de *Si* em relação ao *Fe*, seguindo as seguintes proporções (10, 20, 30, 50 e 70%). Para todas as amostras foi obtido imediatamente um gel marrom, sendo este lavado com acetona. As partículas foram isoladas por decantação.



Esquema 4.4: Etapas de preparação de nanopartículas com recobrimento de Sílica, partindo de soluções ácidas, misturadas em meio alcoólico (sem tratamento térmico), nas proporções de Si:Fe indicadas no esquema.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Propriedades Estruturais e Morfológicas

A Figura 4.1-a, apresenta os resultados de difração de raios X (*XRD*) obtidos das nanopartículas sintetizadas nos seguintes meios: (1) aquoso, (2) ácido, (3) 25% *MeOH*:Base, (4) 50% *MeOH*:Base e (5) 100% *MeOH*:Base. Observe que somente as amostras (1), (2) e (3) apresentam estrutura tipo espinélio, característico de magnetita ou maghemita (Figura 4.1, JCPDF#19-0629). Conforme será identificado por espectroscopia

Mössbauer, a fase é de fato magnetita (item 3.2). Para as amostras (4) e (5), são observadas duas bandas bastante largas, uma a $2\theta \sim 35^\circ$ e a outra a $2\theta \sim 62^\circ$. O grande alargamento sugere que os materiais são pobremente estruturados com características semelhantes à da ferridrita com duas linhas [25], como vimos no capítulo anterior.

Usamos a equação de Scherrer para calcularmos o tamanho médio de grãos (D_{XRD}) das amostras (1), (2), (3), (4) e (5). Para isso, analisamos a largura a meia altura e a posição da reflexão mais intensa da estrutura espinélio e da ferridrita. Os D_{XRD} 's obtidos das amostras (1) e (2) foram de $10(1) \text{ nm}$ e da amostra sintetizada em meio alcoólico (3) $D_{XRD} = 17(1) \text{ nm}$ (Tabela 4.1). Isto indica que o metanol induz a formação de nanopartículas maiores durante a reação química. Entretanto, é curioso notar que quando a síntese é realizada a proporções maiores de *MeOH* em relação à base (50% e 100%), as nanopartículas resultantes têm uma redução drástica no tamanho ($\sim 2(1) \text{ nm}$), além de apresentarem pouca cristalinidade. Isto, como vimos, é bastante característico de nanopartículas de ferridrita [25]. Não é de nosso conhecimento qualquer trabalho que tenha realizado estudos a respeito da influência do álcool em um processo de síntese na formação da estrutura de óxidos de ferro. Neste contexto, realizamos um tratamento térmico nestas duas amostras para estudarmos a evolução estrutural destes materiais em função da temperatura.

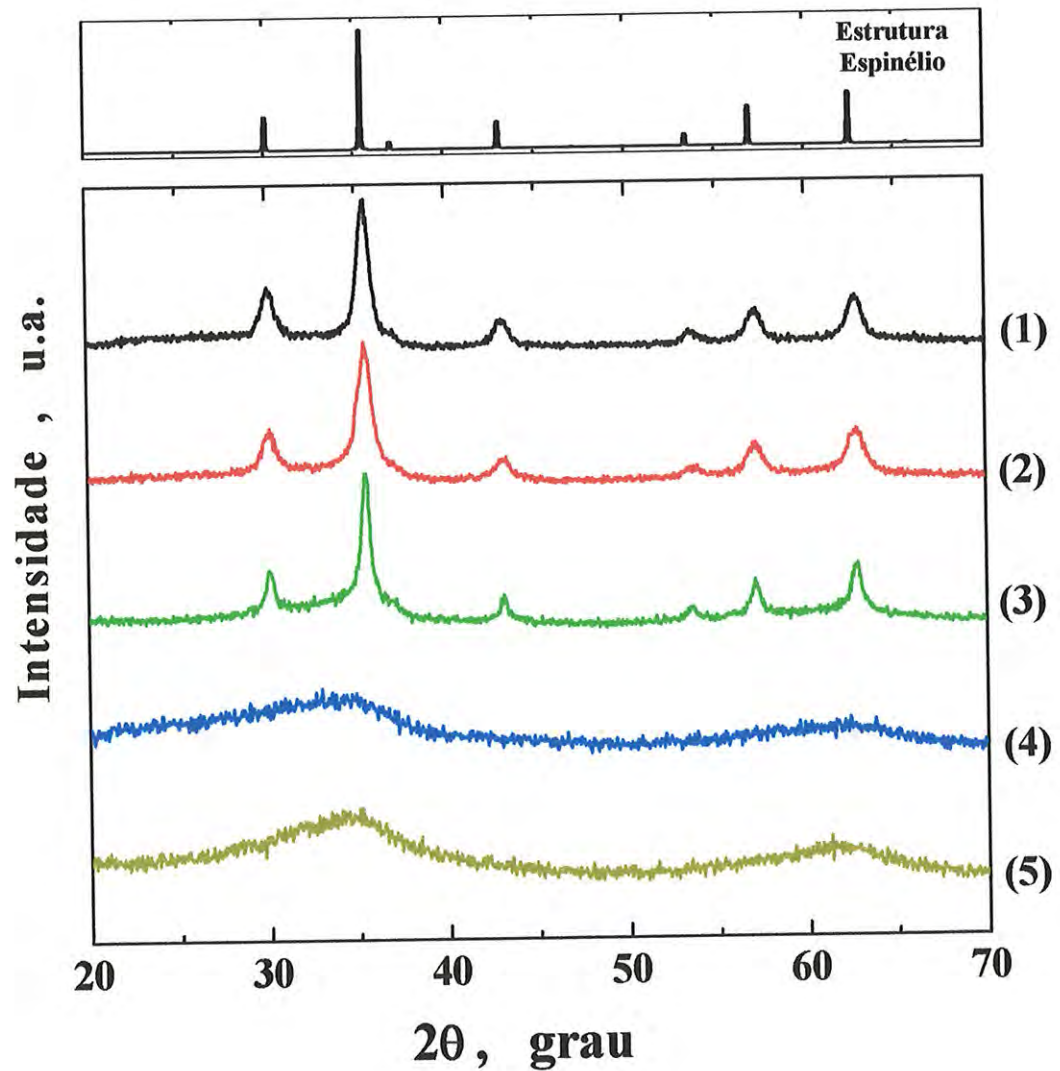


Figura 4.1: Padrão de difração de raios X da estrutura espinélio da fase magnetita obtida da ficha (JCPDF#19-0629). Difração de raios X das amostras em pó sintetizadas: (1) em meio aquoso; (2) em meio ácido; (3) em meio metanólico a razão de (25% MeOH: base); (4) em meio metanólico a razão de (50% MeOH: base) e (5) em meio metanólico a razão de (100% MeOH: base).

Tabela 4.1: Estrutura e tamanho médio de grãos, D_{XRD} , obtidos por XRD e diâmetro médio, $\langle D_{TEM} \rangle$, das nanopartículas e desvio padrão obtido da análise por TEM.

<i>Amostra</i>	<i>Estrutura</i> ^a	D_{XRD} (nm)	$\langle D_{TEM} \rangle$ (nm)	σ_{TEM} (nm)
(1)	Espinélio	10(1)	-	-
(2)	Espinélio	10(1)	5,7	0,3
(3)	Espinélio	17(1)	2 a 30	-
(4)	Tipo ferridrita	2(1)	-	-
(5)	Tipo ferridrita	2(1)	-	-

^a Maiores detalhes podem ser obtidos no capítulo 1.

Onde:

Amostra (1): Nanopartículas sintetizadas em meio aquoso;

Amostra (2): Nanopartículas sintetizadas em meio ácido;

Amostra (3): Nanopartículas sintetizadas em meio alcoólico a 25% MeOH:Base;

Amostra (4): Nanopartículas sintetizadas em meio alcoólico a 50% MeOH:Base;

Amostra (5): Nanopartículas sintetizadas em meio alcoólico a 100% MeOH:Base.

Tabela 4.2: Temperatura de tratamento térmico, TTT , fase e tamanho médio de grãos, D_{XRD} , das amostras (4) e (5).

<i>Amostra</i>	TTT (°C)	<i>Fase</i>	D_{XRD} (nm)
(4)	25	Ferridrita	2(1)
	150	Ferridrita	2(1)
	250	Hematita	27(1)
	350	Hematita+(Magnetita/Maghemita)	-
	500	Hematita+(Magnetita/Maghemita)	-
(5)	25	Ferridrita	2(1)
	150	Hematita	60(1)
	250	Hematita+(Magnetita/Maghemita)	-
	350	Hematita+(Magnetita/Maghemita)	-
	500	Magnetita/Maghemita	51(1)

3.1.1. Caracterização das amostras 4 e 5 após tratamento térmico

A Figura 4.2-a mostra os difratogramas de raios X da amostra preparada à razão em volume de 50% de *MeOH*:base (amostra 4) em função da temperatura. Observe que aparentemente a amostra (4) não sofre alterações a 150°C, mostrando uma mudança estrutural a 250°C, para hematita (comparando com a ficha cristalográfica, JCPDF#33-0664) [26-22], e com tamanho médio de grãos de 27(2) nm. Existem discussões na literatura que a ferridrita seria um precursor de hematita pobremente estruturada [22]. No nosso caso, mostramos que as ferridritas formadas por esta rota de síntese, que apresentam água estruturada (fortemente ligada à estrutura do material), se transformam em hematita a 250°C. Seguindo com o tratamento térmico a amostra apresenta uma mistura de cristais de hematita e magnetita (ou maghemita) a 350°C. Esta mistura se mantém a 500°C, agora com o predomínio da estrutura da magnetita (ou maghemita). Quanto aos tamanhos das amostras com mistura de fases não foi possível calcular os tamanhos pois as linhas das reflexões mais intensas são muito próximas ocorrendo a sobreposição das linhas. Assim, ocorre um alargamento das reflexões mais intensas (as que se sobrepõem) mascarando o tamanho real da partícula. Na Tabela 4.2 estão listadas as temperaturas de tratamento térmico aplicadas às amostras (4 e 5), e também as fases que as mesmas apresentam nas respectivas temperaturas. Além disso, calculamos os tamanhos de grão para as amostras que apresentaram apenas uma fase a partir da reflexão mais intensa das curvas de *XRD* apresentadas na Figura 4.2.

Com o aumento da razão em volume para 100% *MeOH*: base (Figura 4.2-b), observamos que a hematita já é formada a 150°C, mostrando que o álcool provoca uma redução na temperatura desta transição quando comparada com a amostra a 50% *MeOH*: base. Com o aumento da temperatura ocorre a formação da magnetita (ou maghemita), o qual podemos observar (Figura 4.2-b) devido ao surgimento das reflexões adicionais ao padrão de difração obtido para a hematita. É importante salientar que a identificação das fases nas misturas foi feita observando-se as reflexões de *XRD* adicionais sobre uma fase pura e como estas reflexões se alteram em relação a esta fase. Em todas as amostras observamos transições de Ferridrita → Hematita → Magnetita (ou Maghemita).

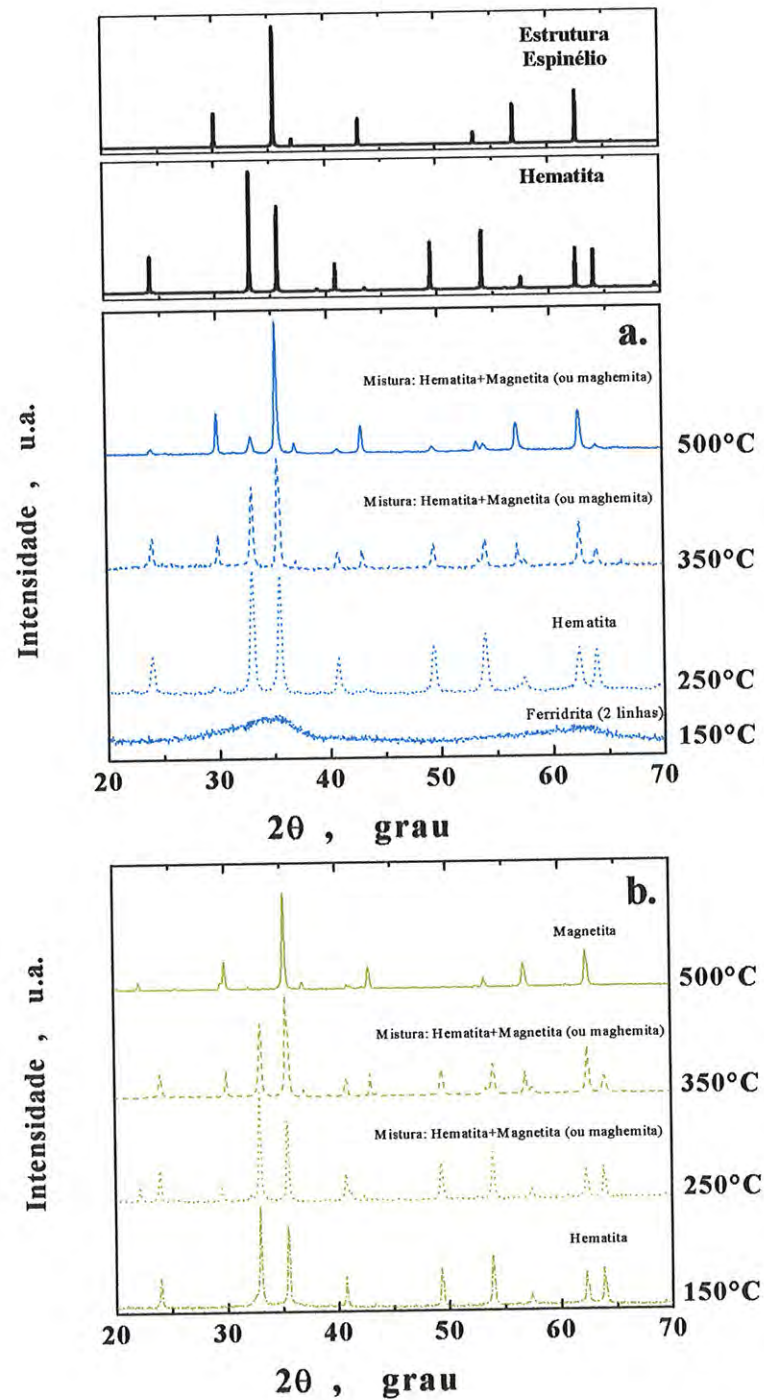


Figura 4.2: Padrões de difração de raios X da estrutura Espinélio obtida da ficha (JCPDF#19-0629) e da hematita (JCPDF#33-0664). (a) Curvas de XRD da amostra em pó sintetizada em meio metanólico (50% MeOH: base – amostra (4)) tratada termicamente nas temperaturas indicadas na figura. (b) Curvas de XRD da amostra em pó sintetizada em meio metanólico (100% MeOH: base – amostra (5)) tratada termicamente nas temperaturas indicadas na figura.

3.1.2. *Caracterização das amostras 1, 2 e 3 sem tratamento térmico*

Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, *TEM*, (Figura 4.3-a) revelam que a amostra (2) é constituída por partículas com contornos de forma esférica bem definida. Analisando esta imagem obtivemos o histograma representado na Figura 4.3-b, onde através do ajuste da função *log-normal* (eq. 2.10 ,capítulo 2), representada no gráfico como uma linha sólida, calculamos o diâmetro médio das nanopartículas sintetizadas em meio ácido $\langle D_{TEM} \rangle = 5,7 \text{ nm}$ e o desvio padrão $\sigma_{TEM} = 0,3 \text{ nm}$. Portanto, a largura obtida da reflexão de raios X é predominantemente alargada por partículas com tamanhos maiores. Por outro lado, micrografias com menor qualidade foram obtidas para a amostra (3) sintetizada em meio alcoólico (a 25% *MeOH*:base). Várias imagens não continham partículas isoladas o que dificultou definir sua morfologia e tamanho. Além disso, as imagens mostraram partículas com uma distribuição de tamanhos muito grande, incluindo pequenas partículas com tamanho médio da ordem de 2 nm (Figura 4.3-c) e grandes partículas com dimensões de 20 – 30 nm (Figura 4.3-c). Assim, a presença de metanol na síntese também induz um aumento na polidispersão do sistema.

Salientamos que as nanopartículas preparadas pelo método usual de coprecipitação em solução aquosa (amostra 1) [18] apresentam resultados de *XRD* e *TEM* semelhantes aos obtidos com as nanopartículas sintetizadas em meio ácido (amostra 2). Neste contexto, para evitar repetições, não mostramos todos os resultados obtidos da amostra (1), visto que já foram muito explorados na literatura [18,19].

3.1.3. *Caracterização das amostras sintetizadas com o processo sol-gel*

Seguindo o objetivo deste trabalho, pretendíamos determinar uma rota de síntese, para se obter partículas cristalinas com tamanhos nanométricos em meio alcoólico, com o intuito de realizarmos a etapa *sol-gel* em um único frasco de reação. Neste contexto, a

amostra que se enquadra nas características propostas era a (3), principalmente pelo fato desta apresentar uma boa cristalinidade sem a necessidade de um tratamento térmico.

Portanto, utilizamos a rota de síntese de nanopartículas em meio alcoólico na proporção de 25% *MeOH*:base, para realizarmos um tratamento na superfície destas nanopartículas, com uma camada de Sílica.

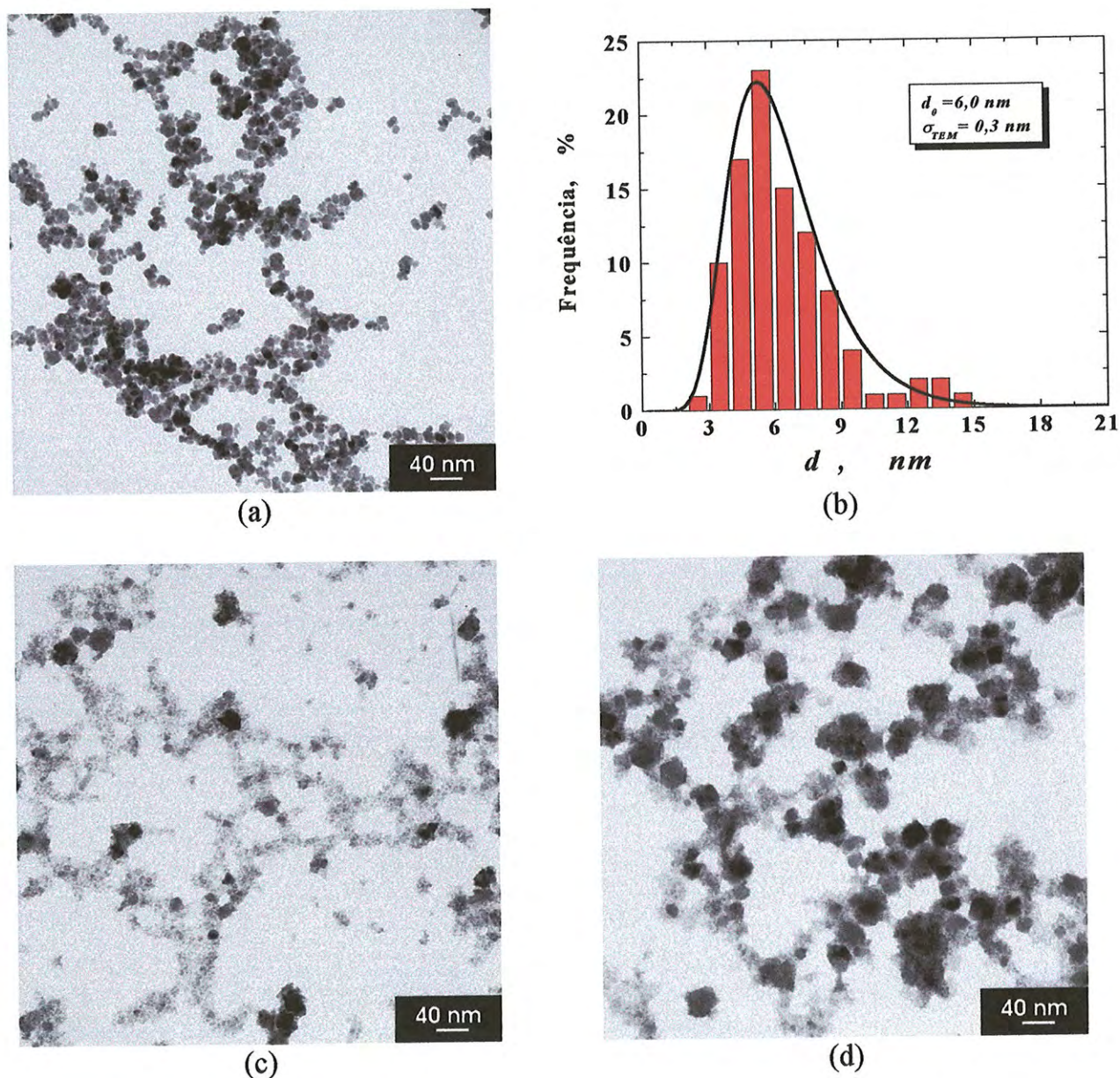


Figura 4.3: Micrografias de *TEM* obtidas das amostras preparadas em: (a) meio ácido (2), onde o histograma representado no item (b) corresponde a distribuição de tamanhos das partículas para esta amostra, com o ajuste *log-normal* (—); e meio metanólico (25% *MeOH*: base) (3) representando nanopartículas menores (c) e maiores (d).

A Figura 4.4, mostra os resultados obtidos por *XRD* das nanopartículas sintetizadas em meio alcoólico a (25% *MeOH*:base), aumentando a proporção de silício em relação ao ferro em 10, 20, 30, 50 e 70%. Lembre que o *Si* foi adicionado ao sistema somente depois de concluída a formação das nanopartículas.

As amostras contendo 10% e 20% de *Si:Fe* apresentam cristalinidade, evidenciada pela reflexão mais intensa de raios X (Figura 4.4). A estrutura das nanopartículas continua sendo do tipo espinélio, *i.e.*, a estrutura das nanopartículas não sofreu alterações com a adição do *Si* no processo de síntese. Analisando a reflexão mais intensa destas estruturas observamos que o tamanho médio de grãos se mantém em $\sim 17(1)$ nm. O pico extra a $2\theta=32,5^\circ$ é identificado como de uma reflexão do *SiO*₂, evidenciando sua formação durante o processo de síntese. Além disso, observamos uma banda larga no intervalo angular de 20° a 40° , que aumenta com a adição de sílica. Isto indica a formação de *SiO*₂ amorfo tal que para grandes quantidades de sílica (30, 50 e 70% de *Si:Fe*), existe um predomínio da fase amorfa atribuída à *SiO*₂ no espectro de raios X. Esta fase amorfa é tipicamente observada em sistemas com recobrimento de sílica [12,28-30]. Entretanto, uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão obtida na modalidade de campo escuro*, realizada na amostra com 50% de *Si:Fe*, indica que a cristalinidade das nanopartículas é preservada (regiões brancas na Figura 4.5). Neste contexto, acreditamos que as partículas ainda mantêm sua estrutura. Por outro lado, com a adição de *SiO*₂ amorfa no sistema esta cristalinidade não pode ser observada por *XRD*. Em geral, para nanopartículas muito parecidas com as obtidas neste trabalho, a altas concentrações de *Si* em relação ao *Fe*, utiliza-se um tratamento térmico para se chegar a cristalinidade do óxido de ferro [12,28].

* Maiores detalhes e referências sobre esta modalidade de imagem em microscopia eletrônica de transmissão podem ser obtidos no capítulo 1.

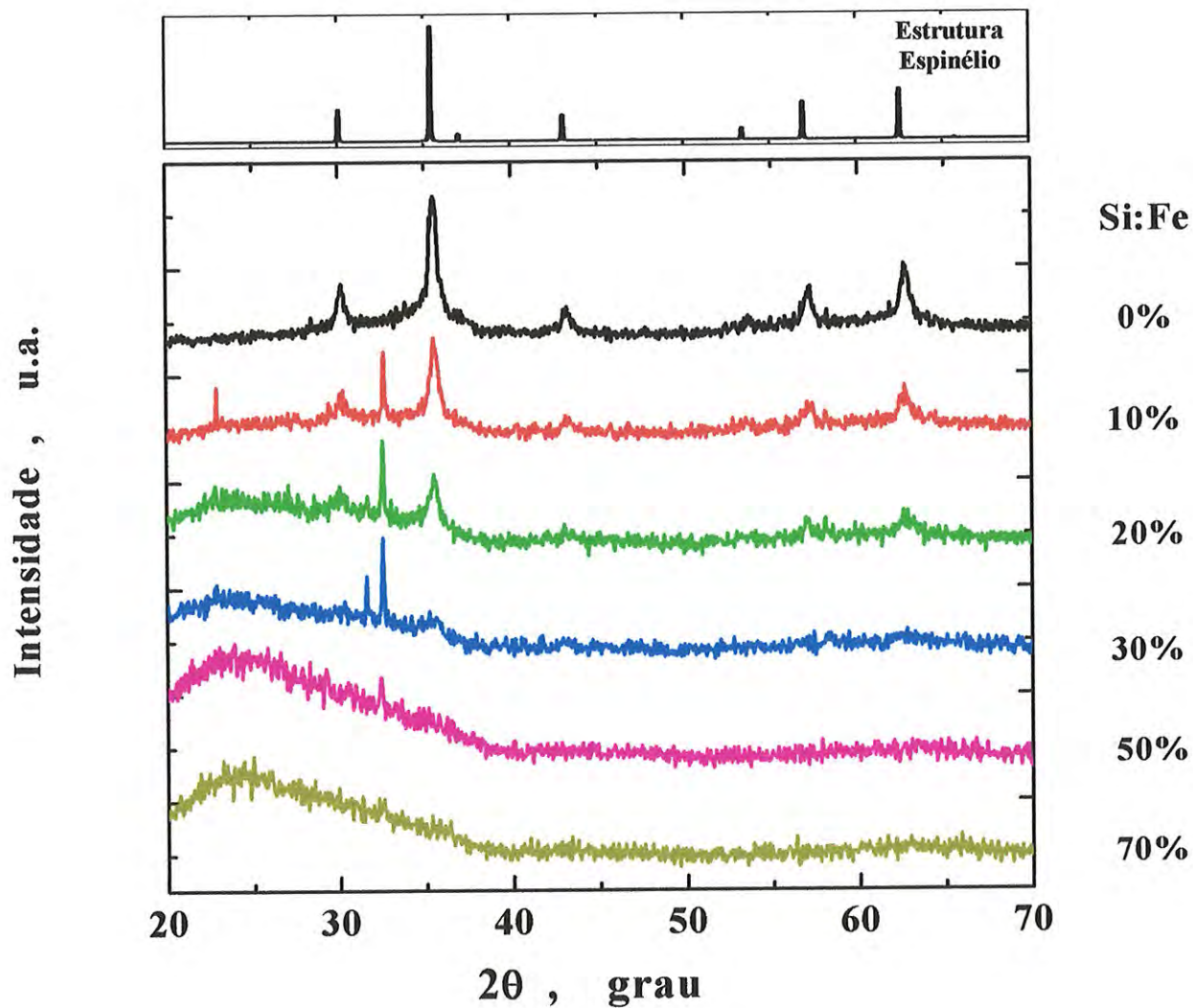


Figura 4.4: Padrão de difração de raios X da estrutura espinélio da fase magnetita obtida da ficha (JCPDF#19-0629). Difração de raios X das nanopartículas em pó sintetizadas em meio metanólico (25% MeOH:base) aumentando a razão volumétrica de Si:Fe (como indicado na figura), no intervalo de 0% (amostra 3, pura) a 70%, à temperatura ambiente.



Figura 4.5: Micrografia a campo escuro obtida por *TEM* da amostra preparada na proporção de 50% *Si:Fe*. Regiões claras indicam cristalinidade na amostra.

A Figura 4.6 mostra os espectros obtidos por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier [31,32] (*FTIR* - “*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*”), das amostras contendo de 10 a 70% de *Si:Fe*, como indicado na figura. A técnica de *FTIR* é muito usada na identificação de ligações químicas em moléculas, pela interpretação do espectro de absorção no infravermelho. O espectro *FTIR* é representado pelo percentual de intensidade transmitida em função do número de onda ($%T$ vs k). Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos no Espectrofotômetro Nicolet *FT-IR 400*, na região de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, (UNESP de Araraquara – SP).

As frequências (cm^{-1}) com bandas de maior importância estão indicadas na Figura 4.6. Especificamente, *FTIR* nos ajudou a identificar vibrações de estiramento das ligações entre *Si-O*, *Si-O-Fe* e *Fe-O-Fe* [7,33-35], que são de interesse neste trabalho. Além destas ligações, identificamos também algumas bandas de absorção no infravermelho, referentes aos modos vibracionais de estiramento (ν - “*Stretching*”) e de deformação angular (δ - “*bending*”). Estes modos vibracionais podem ser movimentos periódicos de estiramento e relaxamento (ν) ou movimentos que ocorrem na direção perpendicular a ligação entre os átomos (δ). Para uma definição mais detalhada destes modos vibracionais veja as referências [31,32].

Os espectros de *FTIR* de todas as amostras (Figura 4.6) mostram bandas a 3440 e 1640 cm^{-1} , identificadas como sendo dos modos vibracionais ν_{OH} e δ_{OH} , respectivamente. As bandas em torno de 1100 , 1400 e 470 cm^{-1} são atribuídas à ligação *Si-O*. O δ_{SiO} aumenta com a adição de Sílica no sistema. A forma da banda em torno de 800 cm^{-1} sugere a presença das ligações *Si-O-Fe*. A banda a 600 cm^{-1} é uma forte evidência da ligação entre *Fe-O-Fe* [7,36-38]. O aumento da quantidade de Sílica implica no decréscimo de tal banda, enquanto a banda *Si-O-Fe* aumenta. As bandas não se deslocam significativamente. A presença da banda *Si-O-Fe* e o seu aumento com %*Si* implica na formação de compostos *Si-Fe* que aumentam com a proporção de Sílica. Portanto, a análise de *FTIR* sugere uma ligação de sílica nas nanopartículas magnéticas.

A Figura 4.7 mostra imagens de *TEM* utilizando-se um filtro de energia, tal que, é possível selecionar as bordas de energia de um material que se queira observar. Esta

técnica é conhecida como Espectroscopia Eletrônica de Imagem (*ESI* – “*Electron Spectroscopy Imaging*”) [39-41] e é acoplada ao microscópio eletrônico de transmissão utilizado no Instituto de Química da Unicamp. As imagens obtidas são conhecidas como mapas elementares, por permitir a visualização de um único elemento através da seleção de energia que a amostra será observada. Neste contexto, a Figura 4.7 representa os mapas elementares do Silício e do Ferro obtidos das amostras de 10% e 50% de *Si:Fe*. Como é possível notar, a Figura 4.7-a evidencia o mapa elementar do *Si* (isto é, a região clara corresponde a alta concentração do elemento *Si*) obtida da amostra preparada com 10% de *Si:Fe*, ao passo que a Figura 4.7-b representa a distribuição do elemento *Fe* na mesma amostra. É importante salientar que as duas imagens foram obtidas com a amostra na mesma posição. É evidente pelas imagens que ambas as distribuições são equivalentes e que tanto o silício quanto o ferro ocupam os mesmos lugares. Neste sentido, sabendo que a “magnetita” já havia sido preparada antes da adição do silício, podemos concluir que as nanopartículas de ferro serviram como molde para a camada de sílica. Um comportamento semelhante é observado para a amostra a 50% de *Si:Fe* (Figura 4.7-c e Figura 4.7-d). Estas indicações corroboram com os resultados obtidos por *FTIR*, onde a banda a 800 cm^{-1} sugere a presença da ligação *Si-O-Fe* [8].

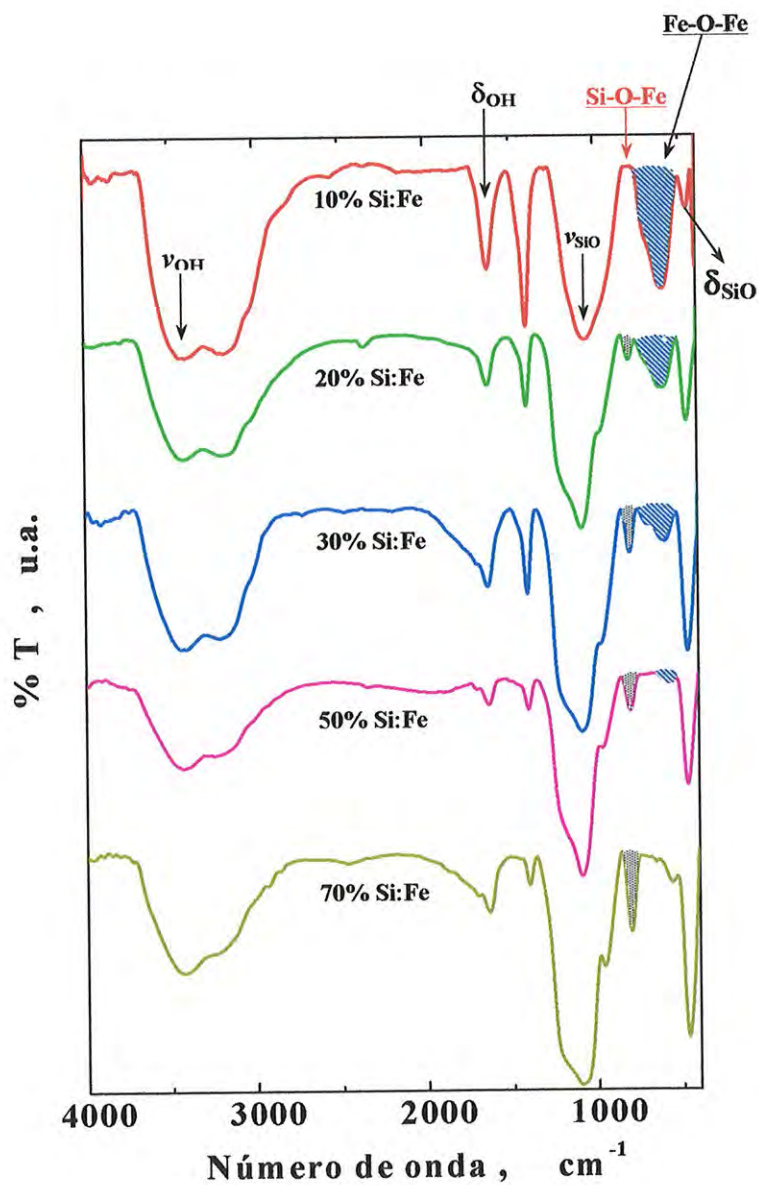


Figura 4.6: Espectros de FTIR das nanopartículas sintetizadas em meio metanólico (25% MeOH: base) aumentando a razão volumétrica de Si:Fe de 10% a 70% como indicado na figura, a temperatura ambiente.

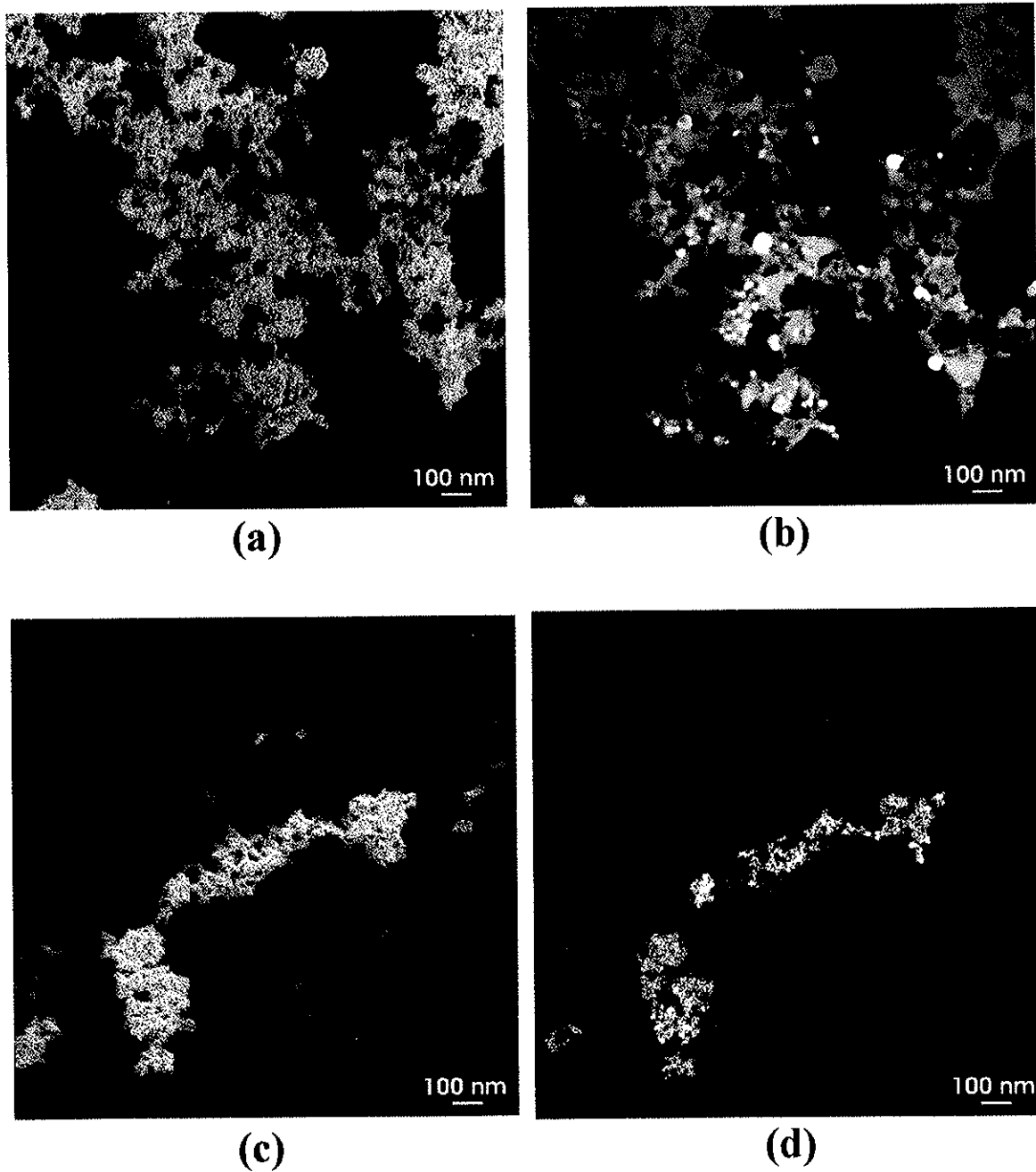


Figura 4.7: Micrografias obtidas por *ESI* representado os elementos: (a) *Si* e (b) *Fe* da amostra a 10% *Si:Fe* e (c) *Si* e (d) *Fe* da amostra a 50% *Si:Fe*.

3.2. Propriedades Magnéticas

Com o intuito de determinarmos a fase (magnetita ou maghemita) em que as nanopartículas se encontram, fizemos medidas de espectroscopia Mössbauer a temperatura ambiente. Para a amostra (3, 25% MeOH:Base), o espectro (Figura 4.8) mostra uma mistura de duas contribuições, uma magneticamente bloqueada (representada pelos dois sextetos, sítios **A** e **B**) e a outra superparamagnética (representada pelo dubleto central). Este resultado corrobora com os dados de microscopia apresentados anteriormente (Figura 4.3-c e -d, veja também a amostra (3) Tabela 4.1), onde observamos uma mistura de partículas maiores (da ordem de 30 nm), que no espectro Mössbauer contribuem para os sextetos magneticamente bloqueados e partículas menores (da ordem de 2 nm) que contribuem para o dubleto correspondente estado superparamagnético. Os parâmetros hiperfinos dos sextetos magneticamente bloqueados e do dubleto central estão mostrados na Tabela 4.3. Estes valores correspondem aos sítios **A** e **B** da fase magnetita [24,42-44] (Tabela 3.11, capítulo 3).

A Figura 4.9 apresenta os espectros Mössbauer para a amostra (3) com a adição de 30% Si:Fe à temperatura ambiente e a 80 K. Note que, mesmo a baixa temperatura, a contribuição superparamagnética é predominante. Em amostras com altas quantidades de sílica, o espectro mostrou somente dubletos à temperatura ambiente. Por isso, não foi possível obter nenhuma informação adicional sobre as propriedades magnéticas ou estruturais do sistema.

A Figura 4.10 mostra as curvas de magnetização obtidas à temperatura ambiente através da análise por VSM. As amostras apresentam curvas de magnetização características de materiais superparamagnéticos pela completa reversibilidade da curva σ vs. H , [45]. Os valores da magnetização de saturação (σ_S) e do campo coercivo (H_C) de cada amostra estão listados na Tabela 4.4. Observe que σ_S da amostra (2) preparada em meio ácido foi de $\sigma_S = 92(2)$ emu/g, que é o mesmo valor obtido pela magnetita em sua forma maciça [26]. Por outro lado, o forte decréscimo da σ_S (~ 38 emu/g) observado com a adição de metanol (amostra 3) pode ser devido ao aumento da polidispersão no tamanho das partículas, como evidenciado pelas micrografias por TEM (Figura 4.3). Conforme discutimos no capítulo anterior e na introdução, em partículas menores, os defeitos da

superfície e quebra de super-troca, podem levar a uma redução no valor da magnetização [46]. Com a adição de *Si* nas proporções de 10 e 20% em relação ao *Fe*, observamos uma redução da magnetização de saturação. Embora tenha ocorrido esta redução de σ_s , as propriedades magnéticas deste material ainda são de interesse para aplicações biotecnológicas [29,30]. Com a adição de *TEOS* nas nanopartículas, a σ_s decresce até ~ 1 emu/g para a amostra com maior razão em volume (*Si:Fe* 70%) (*inset*, Figura 4.10). Este comportamento era esperado uma vez que foi adicionado material não magnético, como a sílica [38].

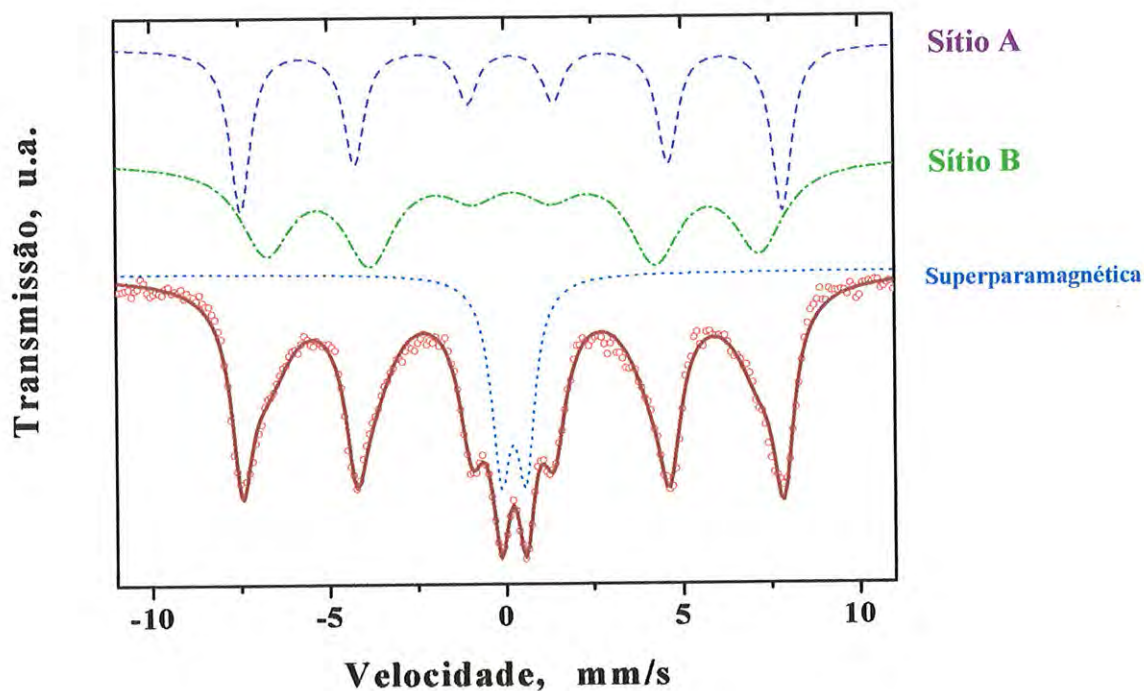


Figura 4.8: Espectro Mössbauer da amostra (3), obtido à temperatura ambiente. A linha sólida é o melhor ajuste dos dados experimentais representados pelo símbolo (\circ).

Tabela 4.3: Parâmetros hiperfinos extraídos do espectros Mössbauer de nanopartículas sintetizadas em meio alcoólico na proporção de 25% MeOH:base (amostra 3). Campo hiperfino (B_{hf}), desdobramento quadrupolar (QS) e deslocamento isomérico (IS).

Amostra	Sítios	B_{hf} (Tesla)	QS (mm/s)	IS (mm/s)
3	A	47,0(1)	0,00(1)	0,31(1)
	B	43,0(1)	0,00(1)	0,33(1)
	Contribuição SPM	0,0(1)	0,35(1)	0,22(1)

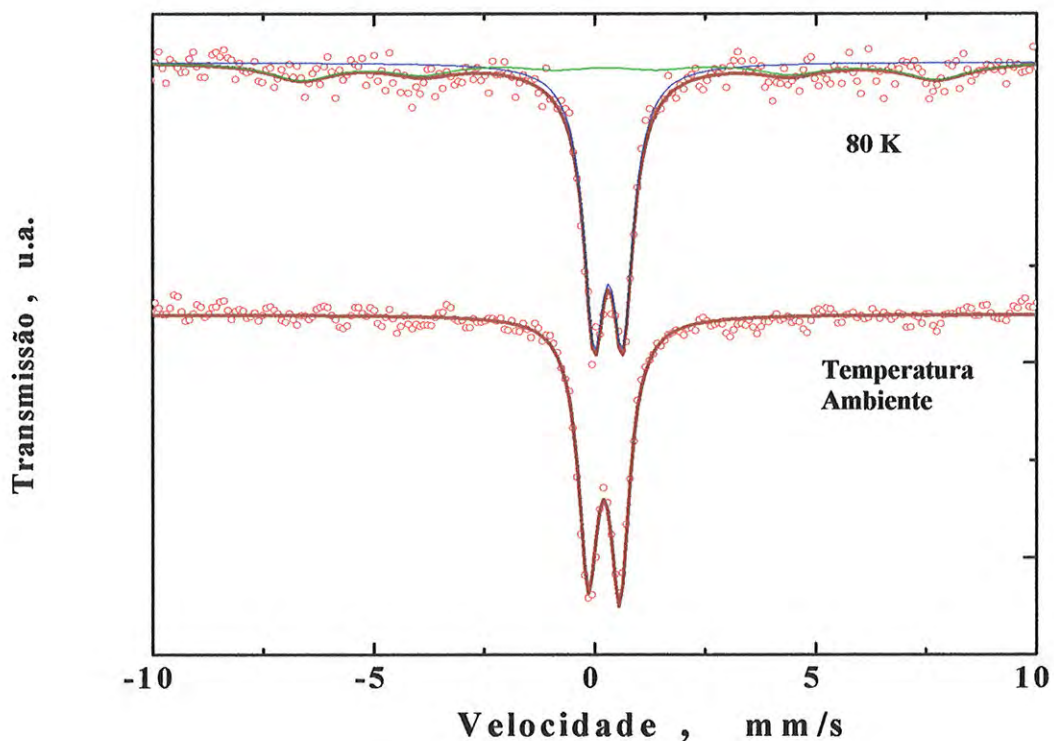


Figura 4.9: Espectros Mössbauer da amostra com 30% Si:Fe, obtidos a temperatura ambiente e a 80 K. As linhas sólidas são os melhores ajustes dos dados experimentais representados pelo símbolo (○).

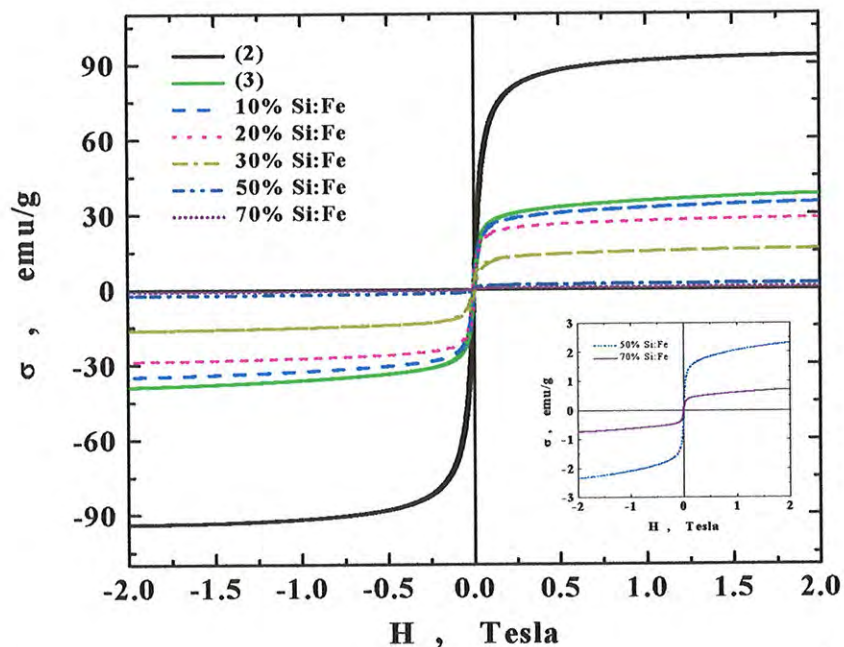


Figura 4.10: Curvas de magnetização obtidas à temperatura ambiente das amostras preparadas em: meio ácido (2); meio metanólico (3) (25% MeOH: base) aumentando a razão de volume Si:Fe, como indicado na figura, no intervalo de 0% (3) a 70%. O insert corresponde à ampliação do comportamento das amostras contendo maiores quantidades de Sílica.

Tabela 4.4: Magnetização de Saturação, σ_s e campo coercivo, H_c , extraídos das curvas de magnetização (Figura 4.10).

Amostra	σ_s (emu/g)	$H_c \times 10^{-4}$ (Tesla)
(2)	92(2)	50(5)
(3)	38(1)	50(5)
(3) + 10% Si:Fe	35(1)	60(6)
(3) + 20% Si:Fe	28(1)	50(5)
(3) + 30% Si:Fe	16(1)	60(6)
(3) + 50% Si:Fe	2,3(3)	70(7)
(3) + 70% Si:Fe	0,7(3)	50(5)

4. CONCLUSÕES

Apresentamos, nesta parte do trabalho, um método de síntese de nanopartículas magnéticas misturando soluções ácidas de $FeCl_2$ e $FeCl_3$ em meio alcoólico nas proporções de 25, 50 e 100% $MeOH:Base$. A amostra sintetizada a 25% $MeOH:base$ resultou numa estrutura do tipo espinélio (como observado por XRD), enquanto as outras duas amostras resultaram numa estrutura com pouca cristalinidade, característica de um material do tipo ferridrita de 2-linhas. As duas amostras foram tratadas termicamente a várias temperaturas onde observamos por difração de raios X sua evolução estrutural. No intervalo da temperatura ambiente até $500^\circ C$, ambas apresentaram as transições: ferridrita \rightarrow hematita \rightarrow magnetita (ou maghemita). Observamos que, com o aumento da temperatura ocorre a coexistência das fases hematita + magnetita (ou maghemita). Para as nanopartículas sintetizadas com 50% $MeOH:base$, esta coexistência se manteve até a $500^\circ C$. Já para a amostra sintetizada com a razão de 100% $MeOH:base$, observamos uma fase pura correspondente a magnetita (ou maghemita) nesta temperatura.

Dentro dos resultados apresentados decidimos escolher as nanopartículas com menor razão $MeOH:base$ para prosseguir com o recobrimento de sílica pelo processo sol-gel, por apresentarem cristalinidade à temperatura ambiente. Medidas de ESI e $FTIR$ nos dão suporte para concluir que as nanopartículas de óxido de ferro estão recobertas por Sílica. Além disso, dados de Mössbauer e as reflexões de XRD são consistentes com a estrutura da magnetita para as nanopartículas preparadas em solução contendo 10 e 20 % de $Si:Fe$. As partículas formadas têm tamanho de cristalito médio de $\sim 17\text{ nm}$, idênticos aos obtidos na ausência de $TEOS$. As propriedades magnéticas foram preservadas após o recobrimento, de tal forma que seu comportamento superparamagnético foi ainda observado. Além disso, a magnetização de saturação decresce seus valores suavemente, provavelmente devido a um aumento da desordem da superfície e do recobrimento não magnético da sílica. Vale a pena ressaltar que os valores de magnetização encontrados seguindo nosso procedimento são muito maiores que os reportados na literatura utilizando uma metodologia diferente de recobrimento de magnetita por pirólise a laser [47].

Portanto, nós somos agora capazes de prosseguir em nosso trabalho tendo como perspectiva a síntese de novas nanopartículas magnéticas que contenham moléculas fotoativas ligadas na superfície, através da funcionalização da camada de sílica com moléculas fotoativas [48].

Referências

- [1] U. Häfeli, W. Schüt, J. Teller, M. Zborowski, “*Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers*”, 1st Ed., (Plenum Press: New York, 1997).
- [2] J. Roger, J.N. Pons, R. Massart, A. Halbreich, J.C. Braci, *Eur. Phys. J. AP.*, **5**, 321 (1999).
- [3] N. Fauconnier, J.N. Pons, J. Roger, A. Bee, *J. Coll. Interf. Sci.*, **194**, 427 (1997).
- [4] I. Safarik, M. Safarikova, *J. Chromat. B*, **722**, 33 (1999).
- [5] M. Klotz, A. Ayral, C. Guizard, C. Ménaer, V. Cabuil, *J. Coll. Int. Sci.*, **220**, 357 (1999).
- [6] M. Ma, Y. Zhang, W. Yu, H.Y. Shenm, H.Q. Zhang, N. Gu, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspec.*, **212**, 219 (2003).
- [7] M.P. Morales, M.J. Munoz-Aguado, J.L. Garcia-Palacio, F.J. Lazaro, C.J. Serna, *J. Mag. Mag. Mater.*, **183**, 232 (1998).
- [8] E.M. Moreno, M. Zayat, M.P. Morales, C.J. Serna, A. Roig, D. Levy, *Langmuir*, **18**, 4972-4978 (2002).
- [9] P. Tartaj, T. González- Carreño, C.J. Sena, *J. Phys. Chem.*, **107**, 20 (2003).
- [10] E. Del Barco, J. Asenjo, X.X. Zhang, R. Pieczynsky, A. Juliá, J. Tejada, R.F. Ziolo, D. Fiorani, A.M. Testa, *Chem. Mater.*, **13**, 219 (2001).
- [11] C. Cannas, M.F. Casula, G. Concas, A. Corrias, D. Gatteschi, A. Falqui, A. Musinu, C. Sangregorio, G. Spano, *J. Mater. Chem.*, **11**, 3180-3187 (2001).
- [12] G. Ennas, A. Musinu, G. Piccaluga, D. Zedda, D. Gatteschi, C. Sangregorio, J.L Stanger, G. Concas, G. Spano, *Chem. Mater.*, **10**, 495-502 (1998).
- [13] M.A. Rodrigues, D.B. Tada, M.J. Politi, M.S. Baptista, *J. Non-Cryst. Sol.*, **304**, 116 (2002).
- [14] M.A. Rodrigues, M.J. Politi, M.T.M. Miranda, M.P. Bemquerer, S. Brochsztain, M.S. Baptista, *Chem. Lett.*, **6**, 604 (2002).
- [15] I.J. Bruce, J. Taylor, M. Todd, M.J. Davies, E. Borioni, C. Sangregorio, T. Sen, *J. Mag. Mag. Mater.*, **284**, 145-160 (2004).
- [16] S.H. Im, T. Herricks, Y.T. Lee, Y. Xia, *Chem. Phys. Lett.*, **401**, 19-23 (2005).
- [17] C. Savii, M. Popovici, C. Enache, J. Subrt, D. Niznansky, S. Bakardzieva, C. Caizer, I. Hrianca, *Solid State Ionics.*, **151**, 219-227 (2002).
- [18] R. Massart, *IEEE Trans. Magn.*, **17**, 1247-1248 (1983).
- [19] Q. Chen, A.J. Rondinone, V.C. Chakoumakos, Z.J. Zhang, *J. Magn. Magn. Mat.*, **194**, 1-7 (1999).

- [20] Y. Sahoo, M. Cheon, S. Wang, H. Luo, E.P. Furlani, P.N. Prasad, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 3380-3383 (2004).
- [21] P. Berger, N.B. Adelman, K.J. Beckman, D.J. Campbell, A.B. Ellis, G.C. Lisensky, *J. Chem. Ed.*, **76**, 943-948 (1999).
- [22] R.M. Cornell, U. Schwertmann, "*The Iron Oxides*", 1st Ed. (VCH: Germany, 1996).
- [23] E. Bourgeat-Lami, *J. Nanosci. Nanotech.*, **2**, 1-24 (2002).
- [24] M. Rajendran, R.C. Pullar, A.K. Bhattacharya, D. Das, S.N. Chintalapudi, C.K. Majumdar, *J. Magn. Magn. Mat.*, **232**, 71-83 (2001).
- [25] J.L. Jambor, J.E. Dutrizac, *Chem. Rev.*, **98**, 2549-2585 (1999).
- [26] B.D. Cullity, "*Introduction to Magnetic Material*", 1st Ed (Addison-Wesley: London, 1972).
- [27] L.C. Varanda, M. Jafelicci, P. Tartaj, K. O'Gray, T. González-Carreño, M.P. Morales, C.J. Serna, *J. Appl. Phys.*, **92**, 2079-2085 (2002).
- [28] M. Wu, Y. Xiong, Z. Peng, N. Jiang, H. Qi, Q. Chen, *Mat. Res. Bull.*, **39**, 1875-1880 (2004).
- [29] X. Liu, Z. Ma, J. Xing, H. Liu, *J. Magn. Magn. Mat.*, **270**, 1-6 (2004).
- [30] Y. Sun, L. Duan, Z. Guo, Y. DuanMu, M. Ma, L. Xu, Y. Zhang, N. Gu, *J. Magn. Magn. Mat.*, **285**, 65-70 (2005).
- [31] N. B. Colthup, "*Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*", 2nd Ed. (Academic Press, 1975).
- [32] R. T. Conley, "*Infrared Spectroscopy*", (Allyn and Bacon, 1966).
- [33] M. Nogami, N. Asuha, *J. Mater. Sci. Lett.*, **12**, 1705-1707 (1993).
- [34] J.Y. Ying, J.B. Benziger, A. Navrotsky, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2571-2582 (1993).
- [35] M.R. Ayers, X.Y. Song, A.J. Hunt, *J. Mater. Sci.*, **31**, 6251-6257 (1996).
- [36] R.A. Nyquist, R.O. Kagel, "*Infrared spectra of Inorganic Compounds: 3800-45 cm⁻¹*" 1st Ed., (Academic Press, New York, 1971).
- [37] N.T. McDevitt, W.L. Baun, "*Spectrochim. Acta*", **20**, 799-808 (1964).
- [38] F. Del Monte, M.P. Morales, D. Levy, A. Fernandez, M. Ocaña, E. Mollins, K. O'Gray, C.J. Serna, *Langmuir*, **13**, 3627-3634 (1997).
- [39] M. Diociaiuti, *J. Elec. Spect. Rel. Phen.*, **143**, 189-203 (2005).
- [40] D. Liu, I. Kottke, *Cell Biol. Toxic.*, **19**, 299-300 (2003).
- [41] R.F. Egerton, M. Malac, *J. Elec. Spect. Rel. Phen.*, **143**, 43-50 (2005).
- [42] R.V. Kumar, Y. Koltypin, X.N. Xu, Y. Yeshurun, A. Gedanken, I. Felner, *J. Appl. Phys.*, **89**, 6324-6328 (2001).
- [43] G.F. Goya, T.S. Berquó, F.C. Fonseca, M.P. Morales, *J. Appl. Phys.*, **94**, 3520-3528 (2003).

-
- [44] L.Wang, J.M. Li, W.P. Ding, T.J. Zhou, B. Liu, W. Zhong, J. Wu, Y.W. Du, *J. Magn. Magn. Mat.*, **207**, 111-117 (1999).
- [45] G.B. Biddlecombe, Y.K. Gun`ko, J.M. Kelly, S.C. Pillai, J.M.D. Coey, M. Venkatesan, A.P. Douvalis, *J. Mater. Chem.*, **11**, 2937-2939 (2001).
- [46] L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, "Advances in Chemical Physics", (Ed. by I. Prigogine and S.A. Rice, New York, 1997); F.C. Voogt, T. Hibma, P. Smulders, L. Niesen, *J. Cryst. Growth*, **174**, 440 (1997).
- [47] O.Bomatí-Miguel, Y. Leconte, M.P. Morales, N. herlin-Boime, S. Veintemillas-Verdaguer, *J. Magn. Magn. Mat.*, **290-291**, 272-275 (2005).
- [48] P. S. Haddad, E. L. Duarte, M. S. Baptista, G. F. Goya, C. A. P. Leite, R. Itri, *Prog. Coll. Pol. Sci.*, **128**, 232-238 (2004);

Capítulo 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através deste trabalho fomos capazes de:

1. Sintetizar nanopartículas à base de óxido de ferro em micelas, cujos resultados foram bastante interessantes. Percebemos que num estágio inicial de extração direta das nanopartículas das micelas reversas, as partículas que se formam são extremamente pequenas (podemos chamar de embriões) e pouco estruturadas com poucas células unitárias. De fato, a estrutura formada a temperatura ambiente é do tipo ferridrita de 2-linhas, com uma grande quantidade de água ligada à estrutura, além de alguns resíduos do surfactante e solvente utilizados. Esta identificação é nova na literatura, pois todos os trabalhos até hoje relacionados com este tipo de amostra e processo de síntese (micelas reversas como nanoreatores) caracterizam tal nanogrão como “amorfo”. Além disto, é a primeira vez que se fala em formação de nanopartículas de ferridrita em micelas reversas, pois estas são bastante encontradas na natureza (minas de ferro [1]) e vem sendo recentemente sintetizadas [2] devido à similaridade com a estrutura da ferritina. Já estamos redigindo um artigo relacionado a esta parte do trabalho, para submissão em breve a uma revista especializada. Acreditamos que este trabalho seja bastante relevante devido à caracterização completa estrutural e magnética da partícula formada a temperatura ambiente. Por outro lado, atingimos a fase de magnetita, que era um dos objetivos do trabalho, após tratamento térmico.

2. Sintetizar nanopartículas de magnetita recobertas com sílica. Agora, estamos aptos a prosseguir em nosso trabalho tendo como perspectiva a síntese de novas nanopartículas magnéticas que contenham moléculas fotoativas ligadas na superfície, através da funcionalização da camada de sílica com moléculas fotoativas [3]. Esta parte do trabalho já foi publicada:

P. S. Haddad, E. L. Duarte, M. S. Baptista, G. F. Goya, C. A. P. Leite, R. Itri, *Progress in Colloid Polymer Science*, **128**, 232-238 (2004).

Referências

- [1] J.M. Bigham, U. Schwertmann, L. Carls, E. Murad, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 2743 (1990);
- [2] J.L. Jambor, J.E. Dutrizac, *Chem. Rev.*, **98**, 2549-2585 (1999).
- [3] P. S. Haddad, E. L. Duarte, M. S. Baptista, G. F. Goya, C. A. P. Leite, R. Itri, *Prog. Coll. Pol. Sci.*, **128**, 232-238 (2004);