



Structural study, cationic distribution and oxidation state in magnetic core-shell nanoparticles based on ferrites

Fernando Henrique Martins da Silva

► To cite this version:

Fernando Henrique Martins da Silva. Structural study, cationic distribution and oxidation state in magnetic core-shell nanoparticles based on ferrites. Physics [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI; Universidade de Brasília, 2016. Portuguese. NNT : 2016PA066102 . tel-01511424

HAL Id: tel-01511424

<https://theses.hal.science/tel-01511424>

Submitted on 21 Apr 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Pierre et Marie Curie
Universidade de Brasília

Ecole doctorale 564
Physique en Ile-de-France

**Étude structurale, distribution cationique et état
d'oxydation dans des nanoparticules magnétiques de
ferrite du type cœur-coquille**

Par Fernando Henrique MARTINS da SILVA

Thèse de doctorat de Physique

Dirigée par Régine Perzynski et Jérôme Depeyrôt

Présentée et soutenue publiquement le 19 avril de 2016

Devant un jury composé de :

Mme. AMMAR Souad	ITODYS/UPD – Paris/Fr	Rapporteur
M. UGARTE Daniel	LNLS/UNICAMP – Campinas/Br	Rapporteur
Mme. PORCHER Florence	LLB – Saclay/Fr	Examineur
M. FURLAN Fábio	UFABC – São Paulo/Br	Examineur
M. J. da SILVA Geraldo	UnB – Brasília/Br	Examineur
M. SHUKLA Abhay	UPMC – Paris/Fr	Examineur
Mme. PERZYNSKI Régine	UPMC – Paris/Fr	Directrice de la thèse
M. DEPEYROT Jérôme	UnB – Brasília/Br	Directeur de la thèse



Tese de Doutorado em cotutela entre a Universidade de Brasília e a
Université Pierre et Marie Curie

Tese de Doutorado

**Estudo Estrutural, Distribuição Catiônica e Estado de
Oxidação em Nanopartículas Magnéticas de Ferrita do Tipo
*Core-Shell***

Fernando Henrique Martins da Silva

Brasília – DF

2016

Universidade de Brasília e a Université Pierre et Marie Curie

**Estudo Estrutural, Distribuição Catiônica e Estado de
Oxidação em Nanopartículas Magnéticas de Ferrita do Tipo
*Core-Shell***

Fernando Henrique Martins da Silva

Tese apresentada ao Programa de Pós graduação
em Física do Instituto de Física da Universidade de
Brasília – UnB, como requisito para obtenção do
título de Doutor em Física da Universidade de
Brasília e da Université Paris VI.

Comissão avaliadora composta por:

Dra. Florence Porcher	LLB – Saclay/Fr	Examinadora
Dr. Daniel Ugarte	LNLS/UNICAMP – Campinas/Br	Examinador
Dr. Geraldo J. da Silva	UnB – Brasília/Br	Examinador
Dr. Abhay Shukla	UPMC – Paris/Fr	Examinador
Dr. Fábio Furlan	UFABC – São Paulo/Br	Examinador
Dra. Souad Ammar	ITODYS/UPD – Paris/Fr	Examinadora
Dra. Régine Perzynski	UPMC – Paris/Fr	Orientadora
Dr. Jérôme Depeyrot	UnB – Brasília/Br	Orientador

Brasília – 2016

Aos meus pais Adelson e Maria Ivonete

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais volta
ao seu tamanho original.”
(Albert Einstein)

Aos meus pais, Maria Ivonete Martins de Oliveira e Adelson de Oliveira da Silva,

Gratidão por tudo que vocês fizeram por mim. Pelo apoio moral, pelo suporte financeiro, pelos vários momentos de descontração, por me buscar inúmeras vezes no aeroporto... Essa tese não seria nada sem o apoio de vocês. Vocês são de fato a minha maior fonte de inspiração. Amo vocês!!!

Ao meu irmão, Neil Martins da Silva,

Obrigado por ser aquele parceiro nos momentos difíceis, por ter sido meu confidente nos perrengues da vida. Seguimos caminhos diferentes, mas tenha certeza que essa tese se dedica a você também. Obrigado!

Ao meu querido filho, Henrique Martins Maros da Costa,

Esse pequenininho me suga. Pede minha atenção o tempo todo, me quer só pra ele! Obrigado por ser essa coisinha tão fofinha e linda que só você poderia ser na minha vida. Lindão, papai te ama muito!

Ao meu Tio, Osvaldo Soares de Oliveira Júnior,

Obrigado por ter realizado a correção ortográfica deste manuscrito. Obrigado pelos conselhos e dicas nesta longa trajetória. Você como foi o primeiro da família a obter o título de doutor e abriu nossos olhos para esta caminhada. Meu primeiro passo nessa direção foi naquele dia em que me levou de ônibus pela primeira vez à UnB. Disso eu nunca vou me esquecer. Muito obrigado.

A todos meus familiares,

Agradeço a todos vocês que me apoiaram e me descontraíram nas reuniões de família. Obrigado especial pra minha avó, Luisa Martins de Oliveira por ter afastado os *eguns* que apareceram no meu caminho (que não foram poucos). Cada um de vocês foi bastante especial para mim. Obrigado Ana Paula, por compreender meus momentos de ausência e por ter sido essa super companheira em Paris. Sem você aquele momento seria mais um, com você ele foi único.

AGRADECIMENTOS

Várias pessoas fizeram com que esse trabalho de tese fosse concluído. Sem o apoio de vocês nada disso seria realidade. Deixo aqui meus sinceros votos:

Ao meu orientador Jérôme Depeyrot, que me acolheu em 2006 quando eu ainda era aluno de graduação. Embarquei numa iniciação científica neste laboratório e cá estou desde então. Ingressei aluno e saio hoje doutor graças a você. Muito obrigado pelas discussões sobre os temas da minha dissertação e da minha tese. Crescemos juntos e aprimoramos nossos conhecimentos. Creio que hoje vamos estabelecer uma aliança sólida para futuras colaborações em relações horizontais que sem dúvida beneficiaram este belíssimo ramo da ciência;

À minha orientadora Régine Perzynski que me acolheu em seu laboratório na UPMC em um momento singelo e delicado de sua vida. Agradeço pelos momentos que trabalhamos juntos durante as medidas de difração de nêutrons. Grande parte deste trabalho se deve ao seu esforço. Muito obrigado;

Ao professor Francisco Augusto Tourinho. Onde quer que você esteja, que esteja bem. Várias discussões científicas foram iniciadas quando você entrava pela porta do laboratório batendo e fazendo barulho. “O Tourinho chegou!” Sempre chegava com uma piada nova e passava horas conversando com o Jérôme e não nos deixava fazer as reuniões de orientação. Mas quando discutíamos ciência seu enorme saber não nos deixava dúvidas sobre sua magnificência. Inequivocamente um exímio cientista;

Ao professor José Mestnik Filho, por ter me acolhido no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/USP. Obrigado pelo apoio, companhia, discussões e orientação durante as semanas em que fiquei na USP. Sou grato também pela paciência que teve em me ensinar o método de Refinamento de Rietveld dos difratogramas de nêutrons. Sem sombra de dúvidas os seus ensinamentos culminaram nos resultados obtidos nesta tese. Se hoje sei realizar refinamento de Rietveld bem feito é graças a você;

À professora Florence Porcher, primeiramente por ter aceitado participar desta banca de doutorado e por ter guiado o difratômetro 3T2 no LLB. Seu talento para com esta técnica é inquestionável. Obrigado por ter me ensinado a realizar o refinamento de Rietveld através do programa Fullprof;

À professora Renata Aquino, pela síntese das amostras de nanopartículas de ferrita de manganês e de ferrita de cobalto. Obrigado pelos esclarecimentos sobre química que me auxiliaram na redação deste trabalho;

Ao professor Geraldo J. da Silva, por ter aceitado compor esta banca examinadora e pelos vários momentos de descontração em congressos e nos corredores da UnB;

Aos professores Fábio Furlan, Daniel Ugarte, Abhay Shukla e Souad Ammar, por terem aceitado compor a banca examinadora deste trabalho de tese. Tenho certeza de que nossas discussões serão voltadas para o enriquecimento científico geral;

Aos professores e funcionários do Instituto de Física da Universidade de Brasília, pela participação direta e indireta neste trabalho;

Aos demais companheiros do Laboratório em especial Alex Fabiano, Fábio Luis, Cleilton, Franciscarlos Gomes, Rodolpho Carvalho, Guilherme, Priscilla Coppola, Cleber Lopes (por efetuar as dosagens químicas das amostras investigadas nesta obra), Tatiana, Thiago Fiuza e Cynara Kern, pelos momentos passados juntos ao longo desses anos e pelas participações em congressos científicos;

Ao amigo Juliano Gomes, obrigado por ter tido paciência em passar horas me ensinando os *fit* de EXAFS. Sem a sua ajuda minha tese seria bastante simplória. Se hoje eu posso defender esta tese é graças grande parte a você. Agradeço também pelos ensinamentos a respeito do refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios-x. Obrigado também por dividir comigo seus conhecimentos que ajudaram na concretização desta tese;

Ao meu amigo Rafael Cabreira, pelas inúmeras e incansáveis discussões sobre as técnicas utilizadas neste trabalho de tese. Pelos momentos de descontração que foram extremamente importantes para nós dois enquanto estávamos em Paris. Pelo apoio nas elaborações dos trabalhos e das medidas. Obrigado pelas discussões de EXAFS e por ter participado comigo dos cursos no Síncrotron. Sua ajuda foi crucial para que eu finalizasse este trabalho. Muitíssimo obrigado;

Ao CNPq e à CAPES pelo generoso apoio financeiro. Aos projetos CAPES-COFECUB No. 714/11 e PICS/CNRS 5939;

A todos vocês que contribuíram na realização desta obra, mais uma vez, obrigado!

Estudo Estrutural, Distribuição Catiônica e Estado de Oxidação em Nanopartículas Magnéticas de Ferrita do Tipo *Core-Shell*

Neste trabalho, investigamos as propriedades estruturais de nanopartículas de ferrita *core-shell* MFe_2O_4 ($M = Mn$ e Co) e de nanopartículas de ferrita *core-shell* mista de $Mn-Zn$. Tais nanopartículas são obtidas por co-precipitação hidrotérmica e são dispersas em meio ácido graças a um tratamento empírico de superfície em nitrato férrico, que impede que os nanogrãos sofram dissociação química a partir da incorporação de uma fina camada de maguemita. Medidas de dosagens químicas permitiram calcular as frações volumétricas do núcleo, da superfície bem como a espessura da camada superficial. Acompanhamos as modificações estruturais decorrentes do tempo de tratamento de superfície em nanocristais de ferrita $MnFe_2O_4$ e $CoFe_2O_4$ enquanto que as modificações estruturais em nanopartículas de ferrita mista de $Mn-Zn$ foram investigadas em função do teor de zinco presente nas amostras. As técnicas de Difractometria de Raios X e Nêutrons foram utilizadas para determinar parâmetros estruturais, em particular, a distribuição catiônica nos interstícios da ferrita espinélio. Os métodos de refinamento de Rietveld foram elaborados para a obtenção precisa dessas informações com alto grau de confiabilidade. Espectroscopia de Absorção de Raios X foi utilizada para realizar uma investigação da estrutura local desses materiais tais como distâncias interatômicas, estado de oxidação médio e grau de inversão catiônica. A morfologia, cristalinidade e tamanho das nanopartículas de ferrita mista de $Mn-Zn$ foram investigados pelas técnicas de microscopia TEM/HRTEM e Difração de Elétrons. Nas amostras de nanopartículas de ferrita de Mn e ferrita mista de $Mn-Zn$ foi constatada a presença de cátions de Mn^{3+} que em ambiente octaédrico são responsáveis por distorções anisotrópicas conhecidas como efeito Jahn-Teller. O grau de inversão obtido para os materiais investigados neste trabalho diverge dos valores apresentados pelos materiais maciços devido ao processo de síntese e à oxidação dos cátions presentes na estrutura.

Palavras-Chave: Ferrita de manganês, ferrita de cobalto, ferrita mista de $Mn-Zn$, XANES, EXAFS, difração de raios X, difração de nêutrons, refinamento de Rietveld, distribuição catiônica, oxidação, efeito Jahn-Teller.

Étude structurale, distribution cationique et état d'oxydation dans des nanoparticules magnétiques de ferrite du type cœur-coquille

Dans cette thèse, nous avons étudié les propriétés structurales des nanoparticules de ferrite *core-shell* MFe_2O_4 ($M = Mn$ et Co) et de nanoparticules de ferrite *core-shell* mixte de $Mn-Zn$. Ces nanoparticules sont obtenues par co-précipitation hydrothermique et sont dispersées dans un milieu acide par un traitement de surface empirique avec nitrate ferrique, ce qui empêche les nanograins de dissociation chimique en raison de l'incorporation d'une couche mince de maghémite. Dosages chimiques permettent de calculer la fraction volumétrique du coeur, de la surface et l'épaisseur de la couche de superficiel. Nous avons suivi les changements structurels résultant de la durée du traitement de surface en nanocristaux de ferrite $MnFe_2O_4$ et $CoFe_2O_4$ tandis que les changements structurels dans nanoparticule ferrite mixte de $Mn-Zn$ ont été étudiées en fonction de la teneur en zinc dans les échantillons. Les techniques de Diffraction des Rayons-x et de Neutrons ont été utilisés pour déterminer des paramètres de structure, en particulier la diffusion de cations dans les interstices de la ferrite spinelle. Les méthodes de raffinement de Rietveld sont développés pour obtenir les informations avec un degré élevé de fiabilité. Spectroscopie d'Absorption des Rayons-x a été utilisée pour une recherche de la structure locale de ces matières telles que les distances inter-atomiques, l'état d'oxydation moyenne et le degré d'inversion. La morphologie, cristallinité et la taille des nanoparticules mixtes de ferrite $Mn-Zn$ ont été étudiés par des techniques de microscopie TEM/HRTEM et Diffraction des Électrons. Dans les échantillons de nanoparticules de ferrite de manganèse et ferrite mixte de $Mn-Zn$ on a constaté la présence de cations de Mn^{3+} dans un environnement octaédrique qui sont responsables pour la déformation anisotrope connu comme l'effet Jahn-Teller. Le degré d'inversion obtenue pour les matériaux recherché dans cette travaille diffèrent des montants présentés par les matériaux *bulk* en raison du processus de synthèse, réduit à l'échelle nanométrique et augmentation du rapport surface/volume.

Mots-clé: Ferrite de manganèse, ferrite de cobalt, ferrite mixte de $Mn-Zn$, XANES, EXAFS, diffraction de rayons-x, diffraction de neutrons, raffinement de Rietveld, distribution de cations, oxydation, effet Jahn-Teller.

Structural Study, Cation Distribution and Oxidation State in Core-Shell Magnetic Nanoparticles

In this work, we investigated the structural proprieties of core-shell ferrite nanoparticles MFe_2O_4 ($M = Mn$ and Co) and $Mn-Zn$ ferrite nanoparticles. They were synthesized by hydrothermal co-precipitation and they were dispersed in acid medium thanks an empirical surface treatment in ferric nitrate which prevent the chemical dissociation since a thin maghemite layer is incorporated on the surface of the nanograins. Chemical titrations allowed us to calculate the volume fractions of core, shell as well the thickness of the surface layer. We followed the structural changes induced by the surface treatment time in $MnFe_2O_4$ and $CoFe_2O_4$ nanocrystals whereas the structural changes in $Mn-Zn$ ferrite nanoparticles were investigated in function of the zinc content in the samples. X-ray and Neutron diffractions were used to determine the structural parameter, in special the cation distribution in the spinel ferrite sites. The Rietveld refinement method was elaborated in order to obtain precise structural information with high degree of reliability. X-ray Absorption Spectroscopy was performed to investigate the local structure information of these materials such as interatomic distances, mean oxidation state and inversion degree. Morphology, crystallinity and size of the mixed ferrite nanoparticles were investigated by microscopy technique TEM/HRTEM and electron diffraction. In manganese de $Mn-Zn$ ferrite nanoparticles, the presence of Mn^{3+} in octahedral environment is responsible to perform anisotropic distortions known as Jahn-Teller effect. The inversion degree obtained for the materials investigated in this work diverges from the values presented for the bulk materials due to the cation oxidation and the synthesis process.

Keywords: manganese ferrite, cobalto ferrite, $Mn-Zn$ mixed ferrite, XANES, EXAFS, x-ray diffraction, neutron diffraction, Rietveld refinement, cation distribution, oxidation, Jahn-Teller effect.

Étude structurale, distribution cationique et état d'oxydation dans des nanoparticules magnétiques de ferrite du type cœur-coquille

Fernando Henrique MARTINS da SILVA

Résumé Long de la thèse réalisée en cotutelle entre l'UnB - Brasilia et l'UPMC - Paris 6

La nanotechnologie est liée à la médecine, l'électronique, l'informatique, la physique, la chimie, la biologie et l'ingénierie des matériaux, entre autres domaines de la connaissance. Dans ce champ de la science, les objets qui attirent l'attention des chercheurs sont ceux dont les dimensions sont de l'ordre du nanomètre. Les nanotubes de carbone, les films minces, les nanoparticules et les dispersions colloïdales sont quelques-uns des matériaux qui ont suscité le plus d'intérêt de la communauté scientifique au cours des dernières décennies.

Les fluides magnétiques sont des dispersions colloïdales de nanoparticules magnétiques dans un milieu liquide et ont été choisis pour être étudiés ici en raison de leur large gamme d'applications: en tant qu'encre et joints magnétiques¹, dans les haut-parleurs à bobine mobile, pour la vectorisation des drogues, pour la séparation cellulaire², pour le diagnostic de tumeurs par imagerie de résonance magnétique³ (IRM), pour le traitement localisé de certains cancers par hyperthermie⁴, en tant qu'agents de contraste⁵, entre autres.

Les particules utilisées dans la préparation d'un fluide magnétique doivent être de dimensions suffisamment réduites afin de rester grâce à l'agitation brownienne en suspension dans le milieu liquide. Toutefois, cette condition n'est pas suffisante pour garantir la stabilité colloïdale^{6,7} en raison de l'existence de forces d'attraction entre nanoparticules telles que les forces de van der Waals et les forces anisotropes entre dipôles magnétiques. Dans le cas des fluides magnétiques à double couche électrique (EDL-MF)^{8,9}, ces interactions attractives sont contrebalancées par des forces électrostatiques répulsives liées à l'introduction d'une densité superficielle de charge sur les nanoparticules.

De nombreux fluides magnétiques sont constitués de nanoparticules à base de ferrites et les ferrites ont un statut particulier dans la synthèse de ces produits. Ces matériaux sont des oxydes métalliques qui ont la formule chimique^{10,11,12} MFe_2O_4 (où M représente un métal de transition¹³ ou un mélange de ceux-ci¹⁴) et qui ont la même structure cristalline que le minéral spinelle ($MgAl_2O_4$). Les anions d'oxygène cristallisent dans un empilement cubique compact à faces centrées, formant des interstices de symétrie tétraédrique (sites A) et octaédrique (sites B). Les métaux sont répartis dans les interstices de la ferrite en fonction de leur rayon ionique, selon l'énergie de stabilisation du champ cristallin et l'affinité chimique pour un environnement spécifique, entre autres facteurs. Le magnétisme de ces matériaux provient des interactions entre les spins des cations métalliques situés dans un environnement tétraédrique avec ceux trouvés dans les sites octaédriques via les anions d'oxygène situés entre eux. Cette interaction est appelée interaction de super-échange. Ces caractéristiques particulières des ferrites sont décisives pour les applications des fluides magnétiques, dans la mesure où leur magnétisme (ferrite dure/ferrite molle) peut être contrôlé par les éléments chimiques utilisés pour leur fabrication.

Les fluides magnétiques, et en particulier ceux à base de nanoparticules magnétiques de ferrite, sont intéressants grâce à la conjonction des propriétés liquides du milieu porteur avec les propriétés exclusives des nanoparticules solides dispersées dans ce milieu. En particulier, les nanocristaux de ferrite peuvent être revêtus par une variété de composés organiques ou inorganiques pour réaliser les différentes applications biomédicales et technologiques. Il est également possible de produire avec ces matériaux des nanoparticules de structure *cœur-coquille*, constituées d'un noyau de ferrite revêtu d'une couche superficielle réalisée avec un autre type de ferrite. De telles structures hétérogènes permettent de combiner différentes phases magnétiques dure/douce ou douce/dure selon le choix du noyau et de la coquille de surface de ces nanoparticules^{15,16,17}. Les propriétés physiques résultantes de ces matériaux dépendent fortement de la structure du noyau, de la coquille et des interfaces. De cette manière, une connaissance satisfaisante de la structure de tels systèmes est devenue un sujet d'intérêt prioritaire pour la compréhension de ces propriétés.

Les nanoparticules de ferrite de manganèse $MnFe_2O_4$ sont bien connues pour leur résistance électrique élevée, leur haute perméabilité magnétique, leur bonne stabilité chimique, leur faible coercitivité, et pour leur aimantation à saturation

modérée^{14,18,19}. Par contre, les nanoparticules de ferrite de cobalt CoFe_2O_4 suscitent un intérêt particulier en raison des propriétés magnétiques de ce matériau en *bulk* tels que la haute coercivité à température ambiante et leur aimantation à saturation modérée ici combinées avec des propriétés typiques de nanoparticules telles que le superparamagnétisme. Ces matériaux sont effectivement bien adaptés pour des applications de type dispositifs de stockage des informations à haute densité^{20,21}. En outre, les nanoparticules de ferrite mixte de Mn-Zn sont tout à fait séduisantes parce que le moment magnétique dans ce matériau peut être modifié en fonction de la proportion de chaque composant et de l'état d'oxydation des ions métalliques dans la structure obtenue par les différents procédés de préparation²². Ces matériaux ont également une bonne stabilité chimique, sont résistants à la corrosion, ont une haute perméabilité, une aimantation à saturation modérée et une température de Curie élevée^{23,24}.

S'appuyant sur ces considérations, ce travail est dédié à l'étude des propriétés structurales et locales de nanoparticules *cœur-coquille* avec un cœur de ferrite et une coquille de maghémite ($\text{MFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ avec $\text{M} = \text{Mn}$ et Co) et de nanoparticules *cœur-coquille* avec un cœur de ferrite mixte de Mn-Zn et une coquille de maghémite. Ces nanoparticules sont utilisées dans la préparation de fluides magnétiques à double couche électrique (EDL-MF). Des nanoparticules de ferrite MnFe_2O_4 ont aussi été utilisées dans le contrôle de cellules souches mésenchymateuses humaines par imagerie par résonance magnétique²⁵. Dans une étude récente Silva *et al.* ont synthétisé des nanoparticules de ferrite de Mn ultra-petites²⁶ avec une taille moyenne de 3,3 nm revêtue d'une couche protectrice de maghémite, pour comprendre le rôle des interactions magnétiques en vigueur dans l'effet d' *Exchange Bias*. Par ailleurs, de telles nanoparticules sont remarquables en raison de leurs applications récentes comme agents de contraste et pour l'imagerie par résonance magnétique^{27,28,29}. De fait, les nanoparticules de ferrite MnFe_2O_4 ont été utilisés dans la détection des tumeurs et la définition des zones de dommages locaux dans l'œdème et les hémorragies²⁷.

Dans des travaux récents, certains chercheurs ont conçu des nanoparticules de ferrite de cobalt à partir du procédé de co-précipitation, en revêtant ensuite les particules avec des biopolymère PVP (polyvinylpyrrolidone) et PEG (polyéthylène glycol) pour des applications biomédicales³⁰. Afin de tester la toxicité de ces nanoparticules, elles ont été soumises à un mélange de micro-organismes de différents types avec des levures et aucun des matériaux étudiés n'a montré d'activité inhibitrice élevée sur la population

des colonies de micro-organismes. En visant également des applications biomédicales, des nanoparticules de ferrite $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ont été préparées récemment par la méthode de décomposition thermique³¹. Ces matériaux ont été préparés afin d'étudier l'effet d'hyperthermie sous champ alternatif appliqué, qui pourrait être accru par la structure *cœur-coquille* de ces composés, tout comme leurs propriétés d'*Exchange Bias*, phénomènes tous deux liés la présence de l'interface cœur/coquille qui augmente la dissipation d'énergie électromagnétique en chaleur³². Dans une stratégie d'ingénierie similaire, des nanoparticules *cœur-coquille*, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ont été synthétisées ici par co-précipitation. Leurs effets d'*Exchange Bias* ont été quantifiés par Cabreira¹⁷ et al. le potentiel ζ de ces mêmes nanoparticules et leur coefficient Soret en dispersion aqueuse diluée ont été étudiés Sehnem *et al*³³.

Des nanoparticules de ferrite mixte Mn-Zn peuvent être préparées de diverses manières, y compris par: des méthodes de micelles inversées³⁴, des réactions à l'état solide³⁵, combustion assistée par micro-ondes³⁶, des réactions sol-gel hydrolyse¹⁴ et co-précipitation hydrothermale^{24,37,38,39}. Des travaux récents^{14,22,40} ont été réalisés, qui utilisent la technique de spectroscopie d'absorption de rayons-x, sur de tels matériaux pour étudier leurs propriétés structurales et magnétiques. Beji¹⁴ *et al.* ont synthétisé des nanoparticules de ferrite mixte de Mn-Zn par des réactions d'hydrolyse avec respectivement 20% et 80% de teneur en zinc pour des applications à la catalyse. Les auteurs ont combiné les résultats obtenus par diverses techniques (XAS, XRD et XPS) pour étudier la distribution cationique et l'état d'oxydation moyen des cations métalliques. Les ferrites spinelles ainsi obtenues présentent des lacunes en Fe et des Mn de valences moyennes mixtes. Wiriya²² *et al.* ont examiné ces matériaux dans une gamme plus large de proportions de zinc dans la structure (20, 40, 60 et 80%). Les auteurs combinent des techniques de SEM, TEM, XRD, FT-IR, VSM et XANES et constatent que l'aimantation de ces matériaux diminue lorsque la proportion de zinc augmente dans la structure. Par ailleurs, les mesures XANES ont mis en évidence la présence de cations de Mn avec un état moyen d'oxydation +3 dans la structure de la ferrite. Jeyadevan²⁴ *et al.* ont utilisé la technique EXAFS pour analyser des nanoparticules de ferrite mixtes de Mn-Zn, toutefois, ce travail n'a pas effectué une analyse approfondie de l'état d'oxydation moyen des cations métalliques. Les auteurs ont comparé les matériaux préparés par trois méthodes différentes: co-précipitation, calcination et méthode céramique. Les auteurs ont observé des différences dans

l'aimantation de ces matériaux qui pouvaient être liées à une distribution cationique irrégulière et des différences des tailles entre les particules.

Dans ce contexte, l'objectif général de cette thèse est d'étudier les propriétés structurales liées à la taille réduite et à la composition chimique de nanoparticules, dédiées par ailleurs à des applications de type ferrofluide ou à des bio-applications. Des nanoparticules de type *cœur-coquille* ($\text{MFe}_2\text{O}_4 @ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ont été synthétisées par co-précipitation hydrothermale^{24,41,42,43} (en raison de son faible coût). Les compositions suivantes ont été sélectionnées:

- ✓ **Échantillons de nanoparticules cœur-coquille avec un cœur de ferrite simple**
Poudres (issues d'un fluide magnétique) de nanoparticules avec un cœur de ferrite de manganèse (MnFe_2O_4) et de ferrite de cobalt (CoFe_2O_4) avec un diamètre moyen de 8-17 nm. Afin d'étudier les changements structurels découlant de la durée du traitement thermique de surface des NPS par le nitrate ferrique conduisant à la coquille de maghémite – différentes durées de traitement sont ici comparées et les échantillons sont dénommés (type de ferrite, durée du traitement en minutes) : Mn0, Mn15, Mn30, Mn60, Mn120, Co0, Co15, Co30, Co60 et Co120.
- ✓ **Échantillons de nanoparticules cœur-coquille avec un cœur de ferrite mixte**
Poudres (issues d'un fluide magnétique) de nanoparticules de ferrite mixte de manganèse et de zinc avec des stœchiométries de différentes teneurs en zinc (y) nominalement décrits par la formule chimique $\text{Zn}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{Fe}_2\text{O}_4$, où $y = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8$ et $0,9$, échantillons appelés respectivement ZM1, ZM2, ZM3, ZM4, ZM5, ZM6, ZM7, ZM8 et ZM9. De cette manière, l'évolution des propriétés structurales est examinée dans une large gamme de proportions de zinc, comme jamais réalisé auparavant dans la littérature.

Pour assurer la stabilité chimique et colloïdale de ces matériaux, le traitement empirique de surface des NPs au nitrate ferrique a été effectué à 100 °C. Ce traitement a donné lieu à la formation d'une fine couche superficielle riche en fer qui prévient la dissolution chimique de ces composés dans un milieu aqueux fortement acide, milieu où la surface des nanoparticules est naturellement chargée assurant ainsi leur stabilité

colloïdale. Après le traitement de surface, les nanoparticules ont une structure de type *cœur-coquille* avec un noyau de ferrite (initialement supposée) stœchiométrique et une couche de surface formée de maghémite. Des mesures de dosages chimiques ont permis de vérifier les proportions de cations métalliques présents dans la composition chimique de ces matériaux afin de déterminer les fractions volumiques du noyau et de la surface ainsi que l'épaisseur de la couche de surface de la maghémite.

Dans un second temps, l'évolution des modifications structurales induites au cours du traitement thermique par le nitrate ferrique ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) ont été accompagnés par des ***techniques de diffraction des rayons-x et des neutrons*** dans les échantillons de ***nanoparticules de cœur MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Mn}$ et Co)***. Une analyse qualitative des diagrammes de diffraction des rayons-x permet de déterminer le paramètre de maille et la taille des cristaux des échantillons étudiés. D'une part, le temps de traitement thermique n'a pas provoqué de variations des paramètres structuraux pour les nanoparticules à base de ferrite de cobalt. Par contre, dans les composés nanométriques à base de ferrite de manganèse, le déplacement des pics de diffraction indique une réduction progressive du paramètre de maille lorsque la durée du traitement de surface augmente. Notons cependant que les tailles des nanoparticules à base de ferrite de Mn varient entre 8,1 et 10,9 nm, tandis que les échantillons de nanoparticules à base de ferrite de cobalt présentent des tailles moyennes d'environ 17,5 nm.

Parce que les nuages électroniques des cations Mn et Fe sont assez similaires, il n'a pas été possible de déterminer les fractions de l'occupation des cations dans les interstices de la ferrite spinelle, par la méthode de raffinement de Rietveld à partir de la diffraction des rayons-x. Ainsi, la ressource utilisée pour déterminer la distribution de cations et d'autres paramètres structuraux a été la diffraction des neutrons (voir la figure 1 de ce résumé). Les échantillons de ferrite de manganèse ont alors montré un degré d'inversion variant de 0,67 à 0,82 en fonction de la durée du traitement de surface, indiquant une augmentation de la migration des cations Mn des sites A vers les sites B. Pour les échantillons de nanoparticules à base de ferrite de cobalt la méthode de Rietveld a permis de déterminer un degré de inversion cationique de 0,65.

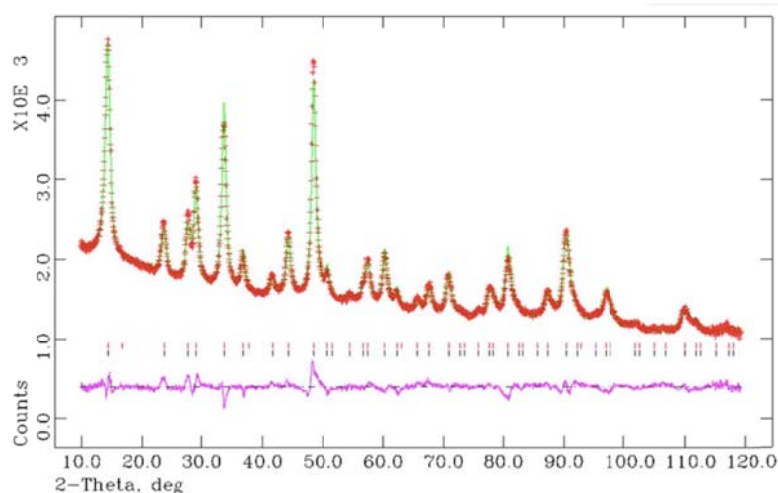


Fig 1 (Fig.5.3 de la thèse): Spectre de diffraction de neutrons obtenu sur la poudre MnO à l'étape initiale de la synthèse - (+) points expérimentaux, (ligne continue sur le spectre) ajustement de Rietveld, (ligne en bas de la figure) écart entre le spectre expérimental et l'ajustement.

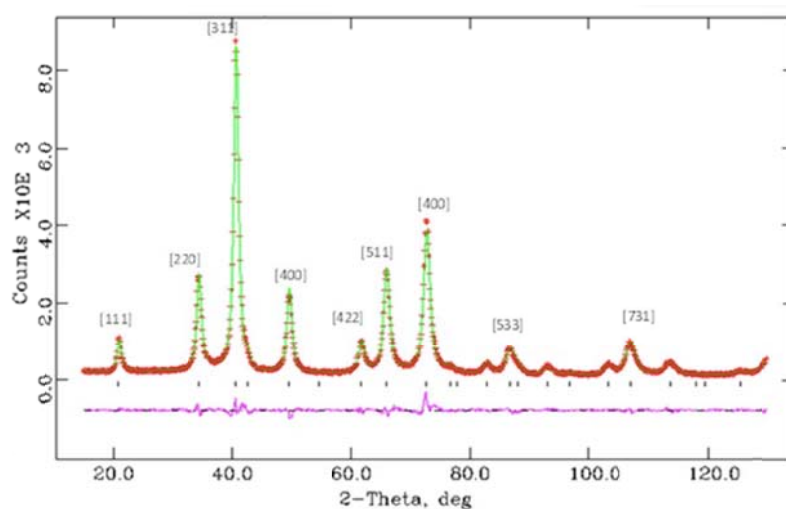


Fig 2 (Fig. 5.6 de la thèse): Spectre de diffraction de rayons x obtenu sur la poudre MnO à l'étape initiale de la synthèse - (+) points expérimentaux, (ligne continue sur le spectre) ajustement de Rietveld, (ligne en bas de la figure) écart entre le spectre expérimental et l'ajustement.

Une fois connue la distribution cationique de ces matériaux, notre stratégie a été de maintenir celle-ci fixe dans l'affinement de Rietveld de la diffraction des rayons-x, afin de comparer avec les résultats obtenus par l'affinement des diffractogrammes des neutrons. Il a été ainsi possible d'affiner la densité des paramètres de maille, les positions de l'oxygène du cœur et de la coquille des nanoparticules qui avaient été soumises au traitement de surface (voir la figure 2 de ce résumé). Les résultats ont montré un excellent accord avec ceux obtenus par l'analyse qualitative des

diffractogrammes et les valeurs obtenues par affinement de Rietveld des diffractogrammes de neutrons.

Pour analyser plus en détails les propriétés locales des nanoparticules de ferrite MFe_2O_4 ($M = Mn$ et Co) nous avons utilisé la technique de **spectroscopie d'absorption des rayons-x**. L'analyse de la région XANES des spectres XAS nous conduit à conclure que les états d'oxydation moyens des cations Co et Fe dans les échantillons de ferrite étudiés étaient respectivement +2 et +3. Cependant, pour les échantillons de ferrite de manganèse, des cations Mn ont montré un état d'oxydation intermédiaire entre ces deux valeurs. Il a donc été nécessaire d'effectuer des simulations de combinaisons linéaires d'oxydes pour déterminer le pourcentage de cations dans les états d'oxydation +2, +3 et +4 dans les échantillons étudiés. Des simulations LCF ont permis de conclure que les échantillons à base de ferrite de Mn présentent différentes proportions de cations Mn^{2+} , Mn^{3+} et Mn^{4+} . Le traitement thermique au nitrate ferrique provoque l'oxydation progressive des cations changeant ainsi les proportions présentes dans les matériaux étudiés. Par ailleurs, la présence de cations Mn^{3+} et Mn^{4+} dans les ferrites Mn induit des changements dans la stœchiométrie de ces matériaux, et afin de maintenir la neutralité de l'ensemble de la molécule, une plus grande proportion d'oxygène (quantifiée par le paramètre d'oxydation δ) devient nécessaire. En outre, la présence de cations de Mn^{3+} dans un environnement octaédrique provoque des distorsions anisotropes connues sous le nom d'effet Jahn-Teller qui se manifeste dans les spectres d'absorption des rayons-x comme un épaulement caractéristique juste avant le pic d'absorption. Cet épaulement se réduit progressivement et disparaît au fur et à mesure du traitement de surface au nitrate ferrique, qui provoque l'oxydation de Mn^{3+} en Mn^{4+} .

Dans la région EXAFS, les signaux d'oscillation peuvent être transformés en distributions radiales par transformée de Fourier, et de cette manière, nous pouvons explorer les distances inter-atomiques et la distribution des cations dans les sites octaédriques et tétraédriques. Dans les échantillons à base de ferrite de cobalt, on n'observe aucun changement structurel en fonction de la durée du traitement de surface.

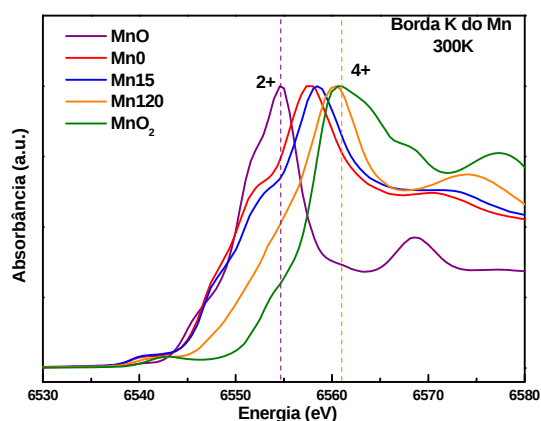


Fig 3 (Figure 4.1 de la thèse): Spectre d'absorption de rayons x dans la région du XANES, au bord K du manganèse à 300 K, pour les échantillons Mn0 (QMn7), Mn15 (QMn7a) et Mn120 (QMn7d) et des oxydes de manganèse. L'épaule caractéristique de l'effet Jahn-Teller, qui est présent pour de faibles durées de traitement par le nitrate ferrite, disparaît pour les traitements de très longue durée.

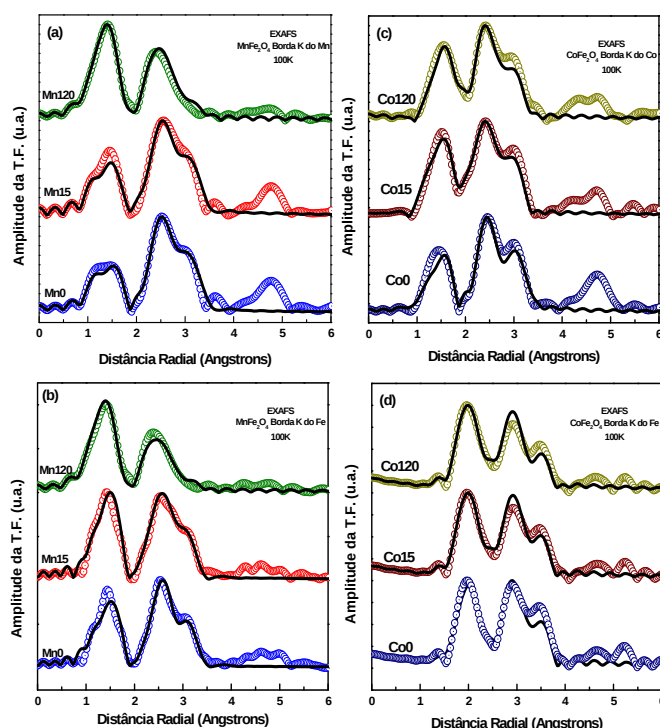


Fig 4 (Figure 4.9 de la thèse): Amplitude de la transformée de Fourier du signal d'EXAFS pour les nanoparticules à base de ferrite de manganèse (a) au bord K du manganèse, (b) au bord K du fer, et pour les nanoparticules à base de ferrite de cobalt (c) au bord K du cobalt, (d) au bord K du fer. Les mesures à 100K sont ici comparées aux ajustements réalisés avec le programme Artemis.

Cependant, les échantillons à base de ferrite Mn présentent des distances interatomiques Mn(A)-O, légèrement réduites par rapport au *bulk*. Ceci résulte de l'oxydation des cations Mn provoquée par le traitement au nitrate ferrite. Des changements soudains ont, de plus, été observés dans les distances Mn(B)-O. Ceux-ci

sont liés à des distorsions anisotropes causées par l'effet Jahn-Teller, précédemment suspecté par l'analyse qualitative des spectres dans la région XANES (voir la figure 3 de ce résumé). Enfin, les distributions cationiques de ces matériaux, obtenus par l'analyse des oscillations de la région EXAFS, sont en conformité à celles déterminées par les techniques de raffinement de Rietveld des diffractogrammes (voir la figure 4 de ce résumé).

La quatrième partie de cette thèse est consacrée à l'étude de ***l'évolution structurale des nanoparticules à base de ferrite mixte de Mn-Zn*** en relation avec l'incorporation progressive de cations de zinc dans ces matériaux. Ainsi, des ***mesures de TEM/HRTEM et de diffraction électronique*** ont été réalisées pour déterminer la distribution en taille, la morphologie et la cristallinité de ces nanoparticules. Des décomptes en taille de nanoparticules, obtenus par analyse des clichés micrographiques, ont été collectés sous la forme d'histogrammes. Ils ont permis de déterminer la taille moyenne des nanoparticules et leur polydispersité. Il a été constaté que la taille des nanoparticules diminue à mesure que la proportion de zinc dans leur structure augmente. En effet la métastabilité de la distribution cationique et l'affinité chimique des cations Zn^{2+} pour les sites tétraédriques favorisent la nucléation au détriment de la croissance cristalline, lorsque la proportion de cations Zn^{2+} dans la structure est assez élevée. La diffraction d'électrons a permis d'identifier la structure du type spinelle de ces matériaux et de vérifier l'absence de toute autre structure. Ces spectres de diffraction d'électrons permettent de conclure qu'il n'y a pas formation d'impuretés ni de matériau amorphe pendant le processus de synthèse.

Les techniques de ***diffraction de rayons-x et de neutrons*** ont également été utilisées pour obtenir des informations structurales sur les nanoparticules à base de ferrite mixte Mn-Zn. Les analyses qualitatives des diffractogrammes de rayons-x, ont également permis de conclure qu'aucune structure autre que spinelle n'est observée. Les taille des cristaux diminuent avec la proportion en zinc dans la structure de ces nanoparticules, et cette diminution en taille s'accompagne d'une réduction progressive du paramètre de maille. Ces effets sont liés à plusieurs facteurs, parmi lesquels on peut citer l'oxydation des cations Mn, la distribution cationique métastable et l'affinité chimique respective des éléments Zn et Mn, pour les sites tétraédriques et octaédriques.

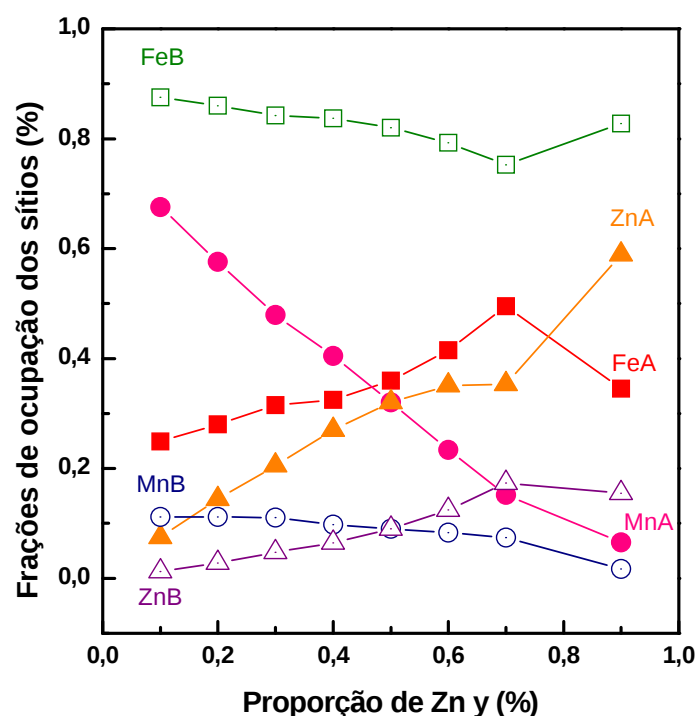


Fig 5 (Fig 8.6 de la thèse): Fraction d'occupation des cations métalliques dans les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B) de la spinelle en fonction de la proportion en Zn pour les nanoparticules à base de ferrite mixte Mn-Zn.

Les diffractogrammes des nanoparticules à base de ferrite mixte Mn-Zn par les neutrons présentent une réduction sensible de l'amplitude des pics magnétiques avec l'incorporation progressive des cations de Zn^{2+} dans ces matériaux qui ne sont pas magnétique, contrairement aux cations de Mn qui sont remplacés à mesure que la teneur en zinc augmente. L'affinement de Rietveld des diagrammes de diffraction de neutrons nous donne, par conséquent, des informations sur les paramètres structuraux de ces nanoparticules et en particulier sur la distribution de cations (voir la figure 5 de ce résumé). Les taux d'occupation des sites tétraédriques et octaédriques par les cations métalliques satisfont aux hypothèses de l'affinité chimique et de distribution métastable présentée par ces matériaux. Enfin, l'incorporation de cations Zn, non magnétiques, influence la valeur en magnétons de Bohr associée aux sites A, qui diminue en raison de l'augmentation en ions Zn^{2+} non magnétiques et de la diminution du nombre de cations de Mn, dans ces environnements tétraédriques. Parallèlement, la densité des nanoparticules augmente avec la teneur en zinc dans la structure des nanoparticules, très probablement en raison de la masse atomique des cations constituants et de leurs rayons ioniques. Pour finir, l'affinement de Rietveld de la diffraction des rayons-x a été effectuées en fixant la distribution cationique dans les interstices de la structure spinelle.

Les valeurs obtenues pour les paramètres structuraux sont en excellent accord avec ceux qui résultent de affinement de Rietveld des diffractogrammes des neutrons.

La *spectroscopie d'absorption des rayons-x* est utilisée pour chercher des changements structuraux causés localement par l'incorporation de cations Zn^{2+} dans la structure des nanoparticules à base de ferrites mixtes de Mn-Zn. À partir de l'analyse de la région XANES, il est possible de déterminer l'état d'oxydation moyen des cations métalliques de la structure de ces matériaux. Ainsi, les cations de Zn et Fe ont respectivement une valence moyenne +2 et +3, tandis que les cations de manganèse ont une valence moyenne entre ces deux valeurs, ce qui indique une hétérogénéité dans la compositions de ces nanoparticules. On identifie par analyse LCF les différentes fractions en cations Mn^{2+} , Mn^{3+} et Mn^{4+} dans la structure de ces nanoparticules.

Des analyses de la région pré-bord permettent d'étudier l'évolution de la proportion de cations métalliques dans un environnement tétraédrique. Ainsi, l'analyse de cette région dans le bord K du Fe et de Mn montrent que la proportion de cations de fer augmente dans les sites A, tandis que la fraction de Mn dans cet environnement diminue. Les deux résultats sont en excellent accord avec ceux présentés par le raffinement Rietveld de la diffraction des neutrons. Aucune conclusion ne peut être tirée sur le bord K de Zn, en raison du fait que sa couche d est complet et pré-pic correspondant à des transitions électroniques $1s \rightarrow 3d$ sont interdites. Les analyses obtenues par ajustements des oscillations d'EXAFS ont fourni des informations définitives sur les distances interatomiques et la distribution de cations de nanoparticules de ferrite mixte Mn-Zn (voir la figure 6 de ce résumé). Ces distances interatomique sont en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature. Les taux d'occupation des interstices de la ferrite spinelle présentées par ces matériaux sont également en accord avec les valeurs obtenues par diffraction de neutrons. Tout ceci revient à corroborer la forte affinité chimique que les cations métalliques présentent pour certains sites.

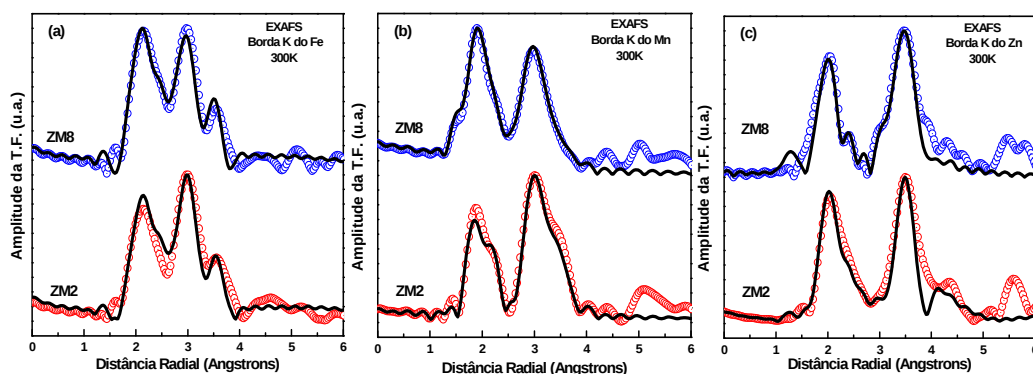


Fig 6 (Fig 7.7 de la thèse): Amplitude de la transformée de Fourier du signal d'EXAFS pour les nanoparticules à base de ferrite mixte Mn-Zn, ZM2 et ZM8 aux bords K du fer, du manganèse et du zinc. Les mesures à 300K sont ici comparées aux ajustements réalisés avec le programme Artemis.

Dans ce travail de thèse, l'objectif fixé initialement d'étudier l'évolution des propriétés structurales des nanoparticules magnétiques de structure cœur-couronne, à base de ferrites, en fonction de différents paramètres (durée du traitement chimique pour fabriquer la couronne, influence de la nature du cation (Co ou Mn), influence de l'incorporation de Zn dans la structure de la ferrite de Mn) a été réalisé avec succès. L'ensemble de ce travail a mis en jeu plusieurs techniques d'analyse sur grands instruments (absorption et diffraction de rayons x, diffraction de neutrons). Alliées à la microscopie et à la diffraction électronique, ces techniques jettent un éclairage précis et cohérent de l'organisation locale de ces nanoparticules, entrant dans la composition de fluides magnétiques. Notons qu'en raison d'obstacles, en termes de temps de mesures en ligne, nous n'avons pas pu effectuer les mesures d'absorption de rayons-x sur tous les échantillons de nanoparticules à base de ferrites mixtes, mesures qu'il faudra réaliser à brève échéance.

Ces études vont permettre à l'avenir de comprendre comment moduler les propriétés magnéto-thermiques des liquides magnétiques formés à partir de ces nanoparticules, par exemple dans le cadre de l'élaboration d'échangeurs thermiques ou bien encore pour les propriétés d'échange-bias et pour les bio-applications d'hyperthermie magnétique.

RÉFÉRENCES

- ¹ <http://www.liquidsresearch.com> (acessado no dia 27/01/2016).
- ² L. Nunez, B. A. Buchholz, M. Kaminski, S. B. Aase, N. R. Brown. G. F. Vandegrift. Actinide Separation of High-Level Waste Using Solvent Extractants on Magnetic Microparticles. *Separation Sci. and Technology*. 31: 1393-1407, 1996.
- ³ G. F. Goya, V. Grazu and M. R. Ibarra. Magnetic nanoparticles for cancer therapy. *Current Nanoscience*. 4: 1-16, 2008
- ⁴ A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fähling, R. Felix. Magnetic Fluid Hyperthermia (MFH): Cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mat.*, 201: 413-419, 1999.
- ⁵ D. Carta, M. F. Casula, P. Floris, A. Falqui, G. Mountjoy, A. Boni, C. Sangregorio, A. Corrias. Synthesis and Microstructure of Manganese Ferrite Colloidal Nanocrystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12: 5074-5083, 2010.
- ⁶ F. A. Tourinho, R. Franck, R. Massart, and R. Perzynski. Synthesis and Magnetic Properties of Manganese and Cobalt Ferrite Ferrofluids. *Progr. Colloid Polym Sci*, 79:128–134, 1989.
- ⁷ F. A. Tourinho, R. Franck, and R. Massart. Aqueous Ferrofluids Based on Manganese and Cobalt ferrites. *Journal of Materials Science*, 25(7):3249–3254, 1990.
- ⁸ A. F. C. Campos, Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, 2005.
- ⁹ J. A. Gomes. Thèse de Doctorat, Université Paris 6, Universidade de Brasília, 2007.
- ¹⁰ M. Y. Rafique, M. Ellahi, M. Z. Iqbal, Q. Javed and L. Pan. Gram scale synthesis of single crystalline nano-octahedron of NiFe_2O_4 : magnetic and optical properties. *Materials Letters*. 162, 269-272 (2016).
- ¹¹ E. A. Périgo, G. Hemery, O. Sandre, D. Ortega, E. Garaio, F. Plazaola, F. J. Teran. Fundamentals and advances in magnetic hyperthermia. *Applied Physical Review*. 1-104 (2015).
- ¹² T. Tangcharoen, W. Klysubun, C. Kongmark, and W. Pecharapa, Synchrotron X-Ray Absorption Spectroscopy and Magnetic Characteristics Studies of Metal Ferrites (metal = Ni, Mn, Cu) Synthesized by Sol-Gel Auto Combustion Method, *Phys. Status. Solidi A*, 211, 1903-1911, (2014).
- ¹³ E. Solano, C. Frontera, T. Puig. X. Obradors, S. Ricart and J. Ros. Neutron and x ray diffraction study of ferrite nanocrystals obtained by microwave-assisted growth. A structural comparison with the thermal synthetic route. *J. Appl. Cryst.*, 414-420 47 (2013).
- ¹⁴ Z. Beji, M. Sun, L. S. Smiri, F. Herbst, C. Mangeney and S. Ammar, Polyol synthesis of non-stoichiometric Mn–Zn ferrite nanocrystals: structural/microstructural characterization and catalytic application, *RSC Adv.*, 5, 65010–65022 (2015).
- ¹⁵ M. B. Gawande, P. S. Branco and R. S. Varma, Nano-magnetite (Fe_3O_4) as a support for recyclable catalysts in the development of sustainable methodologies, *Chem. Soc. Rev.*, 42, 3371–3393, (2013).

-
- ¹⁶ G. C. Lavorato, D. Peddis, E. Lima, H. E. Troiani, E. Agostinelli, D. Fiorani, R. D. Zysler, and E. L. Winkler, J. Magnetic Interactions and Energy Barrier Enhancement in Core/Shell Bimagnetic Nanoparticles, *Phys. Chem. C*, 119, 15755–15762, (2015).
- ¹⁷ R. Cabreira-Gomes, F. G. Silva, R. Aquino, P. Bonville, F. A. Tourinho, R. Perzynski and J. Depeyrot, Exchange bias of $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ core/shell nanoparticles *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 368, 409-414, (2014).
- ¹⁸ M. A. Ahmed, N. Okasha and S. I. El-Dek, Preparation and characterization of nanometric Mn ferrite via different methods, *Nanotechnology*, 19, 65603–65608, (2008).
- ¹⁹ L. N. Shao, Z. M. Ren, G. S. Zhang, L. L. Chen, Facile synthesis, characterization of a MnFe_2O_4 /activated carbon magnetic composite and its effectiveness in tetracycline removal, *Mater. Chem. Phys.*, 135, 16–24, (2012).
- ²⁰ D. Carta, G. Mountjoy, G. Navarra, M. F. Casula, D. Loche, S. Marras, and A. Corrias. X-ray Absorption Investigation of the Formation of Cobalt Ferrite Nanoparticles in an Aerogel Silica Matrix. *J. Phys. Chem. C*. 111, 6308-6317, (2007).
- ²¹ E. Hema, A. Manikandan, P. Karthika, S. A. Antony and B. R. Venkatraman. A novel synthesis of Zn^{2+} -doped CoFe_2O_4 spinel nanoparticles: structural, morphological, opto-magnetic and catalytic properties. *J. Supercond. Nov. Magn.*, (28): 2539-2552 (2015).
- ²² N. Wiriya, A. Bootchanont, S. Maensiri and E. Swatsitang. Magnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles prepared by hydrothermal method, *Microeletronic Engineering*, 1-8, 126 (2014).
- ²³ S. Calvin, E. E. Carpenter, V. G. Harris and S. A. Morrison. Use of multiple-edge refinement of extended x-ray absorption fine structure to determine site occupancy in mixed ferrite nanoparticles. *Applied Physics Letters*. 81(20), 11 November (2002).
- ²⁴ B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Nakatsuka and A. Narayanasamy. Irregular distribution of metal ions in ferrites prepared by co-precipitation technique structure analysis of Mn-Zn ferrite using extended X-ray absorption fine structure. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 217, 99-105, (2000).
- ²⁵ J. Yang, E. K. Lim, E. S. Lee, J. S. S, S. Haan, Y. M. Huh. Magnetoplex Based on MnFe_2O_4 Nanocrystals for Magnetic Labeling and MR Imaging of Human Mesenchymal Stem Cells. *J. Nanopart. Res.*, 12: 1275-1283, 2010.
- ²⁶ F. G. Silva, R. Aquino, F. A. Tourinho, V. I. Stepanov, Y. L. Raikher, R. Perzynski and J. Depeyrot. The role of magnetic interactions in exchange bias properties of $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ core/shell nanoparticles, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 285003 46 (2013)
- ²⁷ J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klbunde, G. C. Hadjipanayis, E. Devlin, A. Kostikas. Size-Dependent Magnetic Properties of MnFe_2O_4 Fine Particles Synthesized by Coprecipitation. *Phys. Rev. B.*, 54(13): 9288-9296, 1996.
- ²⁸ U. I. Tromsdorf, N. C. Bigall, M. G. Kaul, O. T. Bruns, M. S. Nikolic, B. Mollwitz, R. A. Sperling, R. Reimer, H. Hohenberg, W. J. Parak, S. Fo1rster, U. Beisiegel, G. Adam, H. Weller. Size and Surface Effects on the MRI Relaxivity of Manganese Ferrite Nanoparticle Contrast Agents. *Nano Lett.*, 7(8): 2422-2427, 2007.

-
- ²⁹ A. Boni, M. Marinone, C. Innocenti, C. Sangregorio, M. Corti, A. Lascialfari, M. Mariani, F. Orsini, G. Poletti, M. F. Casula. Magnetic and Relaxometric Properties of Mn Ferrites. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41: 134021, 2008.
- ³⁰ C. I. Covaliu, I. Jitaru, G. Paraschiv, E. Vasile, S.-S. Biris, L. Diamandescu, V. Ionita and H. Iovu. Core-shell hybrid nanomaterials based on CoFe_2O_4 particles coated with PVP or PEG biopolymers for applications in biomedicine. *Powder technology*. 237, 415-426 (2013).
- ³¹ M. Kim, C. S. Kim, H. J. Kim, K.-H. Yoo and E. Hahn. Effect Hyperthermia in $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{MnFe}_2\text{O}_4$ Nanoparticles Studied by using Field-induced Mössbauer Spectroscopy. *Journal of the Korean Physical Society*. 63, 11, 2175-2178, (2013).
- ³² J.-H. Lee, J.-T. Jang, J.-S. Choi, S. H. Moon, S.-H. Noh, J.-W. Kim, J.-G. Kim, I.-S. Kim, K. I. Park and J. Cheon, Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction *Nature Nanotechnology*, 6, 418-422, (2011).
- ³³ A. L. Sehnem, A. M. F. Neto, R. Aquino, A. F. C. Campos, F. A. Tourinho and J. Depeyrot. Temperature dependence of the Soret coefficient of ionic colloids. *Physical Review E*. 92, 042311 (2015).
- ³⁴ S. Calvin, E. E. Carpenter, V. G. Harris and S. A. Morrison. Use of multiple-edge refinement of extended x-ray absorption fine structure to determine site occupancy in mixed ferrite nanoparticles. *Applied Physics Letters*. 81(20), 11 November (2002).
- ³⁵ H. Mamiya, N. Terada, H. Kitazawa, A. Hoshikawa and T. Ishigaki. Structural and Magnetic Properties of Dilute Spinel Ferrites: Neutron Diffractometry and Magnetometry Investigations, *Journal of Magnetism*, 16(2) 134-139, (2011).
- ³⁶ M. Kooti and A. N. Sedeh. Glycine-assisted fabrication of zinc and manganese ferrite nanoparticles. *Scientia Iranica F*. 19(3):930-933 (2012).
- ³⁷ A. Kodre, I. Arčon, J. P. Gomilšek and D. Markovec. An expanded EXAFS model of Mn, Zn and Fe Spinel Nanoparticles. *Acta Chim. Slov.*, 55, 125-131, (2008).
- ³⁸ Y. Moro, H. Katayanagi, S. Kimura, D. Shigeoka, T. Hiroki, T. Mashino and Y. Ichiyaniagi. Size control of Mn–Zn ferrite nanoparticles and their XAFS spectra. *Surface and Interface Analysis*. 42, 1655-1658 (2010).
- ³⁹ E. Auzans, D. Zins, E. Blums and R. Massart. Synthesis and properties of Mn-Zn ferrite ferrofluids. *Journal of Materials Science*, 34: 1253-1260, (1999).
- ⁴⁰ Z. Klencsár, G. Tolnai, L. Korecz, I. Sajó, P. Németh, J. Osán, S. Mészáros and E. Kuzmann. Cation distribution and related properties of $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel nanoparticles. *Solid State Sciences*. 24, 90-100 (2013).
- ⁴¹ C. N. Chinnasamy, Aria Yang, S. D. Yoon, Kailin Hsu, M. D. Shultz, E. E. Carpenter, S. Mukerjee, C. Vittoria, and V. G. Harris. Size dependent magnetic properties and cation inversion in chemically synthesized MnFe_2O_4 nanoparticles. *Journal of Applied Physics* 101, 09M509 (2007).
- ⁴² R. Aquino, J. Depeyrot, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, E. Dubois and R. Perzynski. Magnetization Temperature Dependence and Freezing of Surface Spins in Magnetic Fluids Based on Ferrite Nanoparticles. *Phys Rev. B.*, 72: 184435, 2005.

⁴³ C. Nordhei, A. Lund Ramstad and D. G. Nicholson. Nanophase cobalt, nickel and zinc ferrites: synchrotron XAS study on the crystallite size dependence of metal distribution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 1053–1066, (2008).

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
CAPÍTULO 2	12
2.1 – INTRODUÇÃO	14
2.2 – ESTRUTURA CRISTALINA	17
2.2.1 – Estrutura Cristalina das Ferritas do Tipo Espinélio	17
2.2.2 – O Nanomaterial: Distribuição Catiônica e Estado de Oxidação	19
Nanopartículas de Ferrita MnFe_2O_4 (Jacobsita)	20
Nanopartículas de Ferrita de Cobalto	21
Nanopartículas de Ferrita Mista $\text{Zn}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{Fe}_2\text{O}_4$	22
Nanopartículas Core-Shell de Ferrita $\text{MFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	24
2.3 – ESQUEMA GERAL DE SÍNTESE E DESIGN DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA CORE-SHELL	25
2.3.1 – Co-precipitação Hidrotérmica – Obtenção das Nanopartículas	26
2.3.2 – Condicionamento Químico de Superfície: Formação do “Shell”	27
2.3.3 – Dispersão das Nanopartículas em Meio Aquoso - Peptização	28
2.3.4 – Estudo do Sistema Modelo Baseado em Nanopartículas de Ferrita de Cobalto	29
2.3.5 – Parâmetros Utilizados Durante a Síntese das Amostras	30
2.3.6 – Composição Química das Nanopartículas – Dosagens químicas	33
2.4 – CONCLUSÃO	34
2.5 – REFERÊNCIAS	36

3.1 – INTRODUÇÃO	45
3.2 – MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO: TEM/HRTEM	47
3.2.1 – Morfologia e Polidispersão de Sistemas Nanoestruturados.....	47
3.2.2 – Obtenção e Análise de Micrografias Obtidas por TEM e HRTEM.....	48
3.3 – DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE ÁREA ESPECÍFICA - SAED	50
3.3.1 – Histórico	51
3.3.2 – Princípios do Método.....	51
3.3.3 – O Preparo das Amostras e Coleta dos Dados	53
3.4 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X - XRD	54
3.4.1 – Histórico	55
3.4.2 – Espalhamento por um Elétron	56
3.4.3 – Espalhamento por um Cristal.....	57
3.4.4 – Efeito Térmico: Fator de Debye-Waller	58
3.4.5 – Fator de Lorentz e de Polarização	59
3.4.6 – Fatores de Correção	60
3.4.7 – Largura do Feixe Difrato – Tamanho Cristalino.....	61
3.4.8 – Preparo das Amostras e Coleta de Dados	63
3.5 – DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS – NPD.....	63
3.5.1 – Histórico	65
3.5.2 – Espalhamento Nuclear	66
3.5.3 – Difração de Nêutrons por Materiais Magnéticos.....	68
3.5.4 – Difração de Raios-x versus Difração de nêutrons	69
3.5.5 – Preparo das Amostras e Coleta de Dados	70
3.6 – O MÉTODO DE REFINAMENTO DE RIETVELD	71
3.6.1 – Princípios do Método.....	72
3.6.2 – Intensidade Calculada.....	73
3.6.3 – Fatores de Qualidade do Refinamento.....	75
3.7 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS-X - XAS	76
3.7.1 – Princípios do Método.....	80

3.7.2 – Região de XANES	82
3.7.3 – Região de EXAFS.....	84
3.7.4 – Preparo das Amostras e Coleta de Dados	86
3.8 – CONCLUSÃO.....	87
3.9 – REFERÊNCIAS	95

4.1 – INTRODUÇÃO	102
4.2 – APLICAÇÃO AO ESTUDO DE SISTEMAS NANOMÉTRICOS	103
4.2.1 – Distribuição de Cátions em Sítios Intersticiais	104
4.2.2 – Estado de Oxidação dos Cátions Metálicos	106
4.2.3 – Distâncias Interatômicas	107
4.2.4 – Desordem Estrutural	107
4.2.5 – Número de Coordenação	108
4.3 – ANÁLISE NA REGIÃO DA BORDA (XANES)	109
4.3.1 – Nanopartículas de $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	109
4.3.1.1 – Estados de Oxidação dos Íons de Manganês	109
4.3.1.2 – Combinação Linear dos Óxidos Padrões	112
4.3.1.3 – Estequiometria das Nanopartículas de Ferritas	115
4.3.1.4 – Manifestação do Efeito Jahn-Teller no Espectro de XAS	116
4.3.1.5 – Análise na Borda K do Fe	117
4.3.2 – Nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	119
4.4 – OSCILAÇÕES DE EXAFS	122
4.4.1 – Análise Qualitativa das Oscilações de EXAFS	123
4.4.1.1 – Distribuição Catiônica e Desordem Estrutural	123
4.4.1.2 – Desordem Estrutural e Térmica	128
4.4.2 – Análise Quantitativa das Oscilações de EXAFS	129
4.4.2.1 – Processo Numérico de Ajuste dos Espectros de XAS na Região de EXAFS	129
4.4.2.2 – Distâncias Interatômicas	131
4.4.2.3 – Distribuição Catiônica	132
4.4.2.4 – Desordem Estrutural e Térmica	134
4.5 – CONCLUSÃO	135
4.6 – REFERÊNCIAS	137

5.1 – INTRODUÇÃO	142
5.2 – ANÁLISE ESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	143
5.2.1.1 – <i>Nanopartículas de Ferrita de $MnFe_2O_4@ \gamma\text{-}Fe_2O_3$.....</i>	<i>145</i>
5.2.1.1 – <i>Nanopartículas de Ferrita de $CoFe_2O_4@ \gamma\text{-}Fe_2O_3$.....</i>	<i>148</i>
5.3 – DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS.....	151
5.3.1 – Procedimentos Utilizados para o Refinamento de Rietveld dos Difractogramas de Nêutrons	151
5.3.2 – Inversão Catiônica e Valência dos Íons de Manganês em Nanopartículas $MnFe_2O_4@ \gamma\text{-}Fe_2O_3$	153
5.3.3 – Distribuição de Cátions Fora do Equilíbrio em Nanopartículas com Núcleo de $CoFe_2O_4$	157
5.4 – REFINAMENTO DE RIETVELD DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X REVISITADO	158
5.5 – CONCLUSÃO.....	162
5.6 – REFERÊNCIAS	164

6.1 – INTRODUÇÃO	171
6.2 – MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO ELETRÔNICA	173
6.2.1 - Observação Direta das Nanopartículas - TEM.....	173
6.2.2 – Resultados Obtidos por Microscopia de Transmissão Eletrônica	173
6.2.3 – Obtenção dos Histogramas	175
6.3 – INVESTIGAÇÃO DA CRISTALINIDADE POR HRTEM	178
6.4 – ANÁLISE DOS PADRÕES BIDIMENSIONAIS DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS	182
6.5 - CONCLUSÃO	189
6.6 - REFERÊNCIAS	190

7.1 – INTRODUÇÃO	195
7.2 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS-X NA REGIÃO DA BORDA - XANES.....	196
7.2.1 – Valência Média dos Íons	197
7.2.2 – Combinação Linear de Óxidos - LCF.....	199
7.2.3 – Análise da Região da Pré-borda	201
7.3 – OSCILAÇÕES DE EXAFS	201
7.3.1 – Análise Qualitativa dos espectros de XAS na região de EXAFS	203
7.3.2 – Análise Quantitativa dos Espectros de EXAFS.....	207
7.3.2.1 – Distâncias Interatômicas.....	207
7.3.2.2 – Distribuição catiônica e Valência do Íon Mn	209
7.4 – CONCLUSÃO.....	210
7.5 – REFERÊNCIAS	212

CAPÍTULO 8

214

8.1 – INTRODUÇÃO	217
8.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X – XRD	220
8.2.1 – Identificação da Estrutura Cristalina	221
8.3 – DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS – NPD.....	227
8.3.1 – Análise Qualitativa dos Difrátogramas de Nêutrons	227
8.3.2 – Refinamento de Rietveld dos Difrátogramas de Nêutrons	230
8.3.3 – Resultados Obtidos	232
8.4 – REFINAMENTO DE RIETVELD DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X	241
8.4.1 – Procedimentos Realizados para o Refinamento de Rietveld dos Difrátogramas de Raios-X	241
8.4.2 – Resultados do Refinamento de Rietveld dos Difrátogramas de Raios-X	242
8.5 – CONCLUSÃO.....	245
8.6 – REFERÊNCIAS	247

CONCLUSÕES

250

APÊNDICES

257

PREFÁCIO

A seguir, serão apresentados os objetivos centrais de cada capítulo contido neste manuscrito. Pelo fato de haver muitos temas, a introdução ao contexto científico será feita dentro dos próprios capítulos com a finalidade de se manter a coesão deste trabalho de tese. O ordenamento dos tópicos será dividido basicamente em três partes, descritas abaixo:

✓ **Parte I – Design e Estrutura Local de Nanopartículas do Tipo *Core-Shell* para Elaboração de Fluidos Magnéticos** – Essa primeira parte da tese aborda a síntese e caracterização dos materiais investigados e foi subdividida da seguinte maneira:

Cap. 1. Introdução ao Estudo da Estrutura Local de Nanopartículas de Ferrita *Core-Shell* – Este capítulo é voltado para uma abordagem teórica sobre os principais objetivos que o leitor irá encontrar nesta tese.

Cap. 2. Síntese e Caracterização Físico-Química de Nanopartículas do Tipo *Core-Shell* – Apresentaremos o método de co-precipitação hidrotérmica e vamos elucidar o processo de obtenção das amostras que serão investigadas ao longo desta tese. Faremos uma abordagem sobre as características dos materiais maciços e as modificações ocorridas quando os reduzimos à nanoescala. Além disso, neste capítulo serão ressaltadas a importância do condicionamento químico de superfície e as implicações químicas decorrentes.

✓ **Parte II – Técnicas Experimentais** – Aqui abordaremos alguns conceitos básicos relacionados às técnicas experimentais que servirão como ferramentas para coleta de dados neste trabalho. Essa parte será composta da seguinte maneira:

Cap. 3. Métodos Experimentais Utilizados na Investigação Estrutural das Nanopartículas do Tipo Espinélio – Aqui o leitor se familiarizará com as técnicas experimentais utilizadas para a investigação e caracterização estrutural dos materiais investigados. Abordaremos os conceitos teóricos e práticos das técnicas de TEM/HRTEM, SAED, XRD, NPD e XAS.

✓ **Parte III – Nanopartículas com Núcleo de Ferrita de Manganês e Ferrita de Cobalto** – Nessa parte da tese vamos apresentar os resultados obtidos pela utilização

das técnicas experimentais em sistemas nanométricos de ferrita *core-shell* $MFe_2O_4@ \gamma - Fe_2O_3$ onde M representa íons de Mn e Co. Para deixarmos o manuscrito mais didático, dividimos essa parte em dois capítulos:

Cap. 4. Investigação da Estrutura Local por Espectroscopia de Absorção de Raios-x – Os resultados obtidos pela utilização da técnica de absorção de raios-x serão apresentados neste capítulo e faremos um paralelo entre aqueles obtidos pelas análises de dados das ferritas de Mn e os obtidos pelas ferritas de cobalto. Realizaremos uma análise dos espectros na região de XANES em busca de obtermos informações sobre o estado de oxidação médio dos cátions metálicos. Em seguida, os ajustes das oscilações de EXAFS serão apresentados juntamente com informações sobre as distâncias interatômica, distribuição catiônica e fator de Debye-Waller.

Cap. 5. Análise dos Difratogramas de Raios-x e Nêutrons – Refinamento de Rietveld – Aqui serão apresentados os resultados obtidos pelas técnicas de difração de raios-x e nêutrons e apresentaremos os parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento de Rietveld desses difratogramas. Uma análise qualitativa dos espectros de difração será elaborada para obtenção das informações cristalográficas e em seguida aplicaremos o método de refinamento de Rietveld dos difratogramas. Realizaremos uma comparação entre os resultados obtidos para as ferritas de manganês e para as ferritas de cobalto.

✓ **Parte IV – Nanopartículas com Núcleo de Ferrita Mista de Manganês e Zinco** – Nessa parte da tese vamos apresentar os resultados obtidos pela utilização das técnicas experimentais arroladas no capítulo 3 em sistemas nanométricos do tipo *core-shell* à base de ferrita mista de manganês e zinco.

Cap. 6. Microscopia de Transmissão Eletrônica e Difração de Elétrons em Nanopartículas Core-Shell à base de Ferritas Mistadas de Manganês e Zinco – Nesse capítulo serão apresentados os principais resultados obtidos pela utilização das técnicas de difração de elétrons e microscopia de transmissão eletrônica na investigação estrutural de sistemas de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn. Veremos como as informações obtidas com o uso da difração de elétrons são úteis na obtenção da estrutura cristalina desses materiais.

Cap. 7. Espectroscopia de Absorção de Raios-x em Nanopartículas do Tipo Core-Shell à Base de Ferrita Mista de Mn-Zn – Apresentaremos os resultados obtidos por XAS das amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn. As análises dos

espectros de difração na região de XANES são úteis para obtermos o estado de oxidação médio dos cátions metálicos e veremos que é possível obter evidências de redistribuição catiônica conforme a proporção de zinco nesses materiais varia. Além disso, os ajustes dos sinais de absorção de raios-x na região EXAFS nos fornecerão informações sobre as distâncias interatômicas e distribuição catiônica nessas nanopartículas.

Cap. 8. Medidas de Difração de Raios-x e Nêutrons em Nanopartículas *Core-Shell* de Ferritas Mistas $\text{Zn}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ – Os parâmetros estruturais obtidas pela utilização das técnicas de XRD e NPD foram refinados pelo método de Rietveld e confrontadas para o estudo de sistemas nanoscópicos de nanopartículas de ferrita $\text{Zn}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Novamente, realizaremos uma abordagem qualitativa dos espectros seguidos dos procedimentos para realização de refinamento de Rietveld dos difratogramas para obtenção de informações sobre os parâmetros estruturais desses compostos.

PARTE I

DESING E ESTRUTURA LOCAL DE NANOPARTÍCULAS DO TIPO CORE-SHELL PARA ELABORAÇÃO DE FLUIDOS MAGNÉTICOS

CAPÍTULO 1

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO AO ESTUDO DA ESTRUTURA LOCAL DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA *CORE-SHELL*

A nanotecnologia está relacionada com a medicina, a eletrônica, a ciência da computação, a física, a química, a biologia e a engenharia de materiais, entre outras áreas do conhecimento. Neste ramo da ciência, os objetos que despertam a atenção dos cientistas são aqueles cujas dimensões são da ordem dos nanômetros. Nanotubos de carbono, filmes finos, nanopartículas e dispersões coloidais são alguns dos materiais que mais suscitaram interesse da comunidade científica nas últimas décadas.

Os fluidos magnéticos são dispersões coloidais de nanopartículas magnéticas em um líquido carreador e foram escolhidos para serem aqui investigados devido a seu vasto campo de aplicação, como: tinta, selos e juntas magnéticas¹, alto-falantes, vetorização de drogas, separação de células², diagnóstico de tumores por imagem de ressonância magnética (MRI)³, tratamento localizado de alguns tipos de câncer por hipertermia⁴, agentes de contraste (CA's)⁵, entre outras.

As partículas utilizadas na elaboração de um fluido magnético precisam ter dimensões suficientemente reduzidas para permanecer em suspensão no líquido carreador, graças à agitação browniana. Contudo, essa condição não é suficiente para manter a estabilidade coloidal^{6,7} devido à existência de forças de caráter atrativo, como a interação de van der Waals e a dipolar magnética. No caso de fluidos magnéticos de dupla camada elétrica (EDL-MF)^{8,9}, tais interações atrativas são contrabalanceadas por forças elétricas de caráter repulsivo devido à introdução de uma densidade superficial de carga.

As ferritas possuem um caráter particular na utilização para síntese de fluidos magnéticos. Esses materiais são óxidos metálicos que possuem fórmula química^{10,11,12} MFe_2O_4 (onde M representa um metal de transição¹³ ou uma mistura deles¹⁴) e têm estrutura cristalina idêntica a do mineral espinélio ($MgAl_2O_4$). Os ânions de oxigênio se cristalizam em um empacotamento cúbico compacto de faces centradas que formam

interstícios de simetria tetraédrica (sítio A) e octaédrica (sítio B). Os metais são distribuídos nos interstícios da ferrita de acordo com seu raio iônico, energia de estabilização do campo cristalino, afinidade química por algum ambiente específico, dentre outros fatores. O magnetismo desses materiais surge das interações entre os *spins* dos cátions metálicos localizados em ambiente tetraédrico com aqueles localizados em sítios octaédricos e, devido à existência de ânions de oxigênio entre eles, essa interação é chamada de *superexchange* (interação de super-troca). Portanto, essas características particulares das ferritas as tornam peculiares na aplicação em fluidos magnéticos uma vez que seu magnetismo pode ser controlado dependendo dos elementos químicos utilizados para sua confecção.

Fluidos magnéticos à base de nanopartículas magnéticas de ferrita são interessantes devido à conjunção de propriedades líquidas com propriedades exclusivas de sólidos. Além disso, os nanocristais de ferrita podem ser revestidos por uma série de compostos orgânicos e não orgânicos visando a potencialização de suas aplicações biomédicas e tecnológicas e desta maneira esses materiais passam a apresentar uma estrutura *core-shell* que consiste num núcleo de ferrita revestido por uma camada superficial. Com estruturas heterogêneas, é possível combinar diferentes fases dura/mole, mole/dura no núcleo e na superfície dessas estruturas magnéticas^{15,16,17}. As propriedades físicas resultantes desses materiais dependem fortemente da estrutura do núcleo, da superfície e da interface. Portanto, um conhecimento satisfatório da estrutura de tais sistemas se tornou um tema de interesse prioritário para uma compreensão de suas propriedades.

Nanopartículas de ferrita de manganês são bem conhecidas por sua alta resistência elétrica, alta permeabilidade magnética, boa estabilidade química, baixa coercividade, e moderada magnetização de saturação^{14,18,19}. Já as nanopartículas de ferrita de CoFe_2O_4 despertam interesse devido à combinação de propriedades dos materiais *bulk* como alta coercividade à temperatura ambiente e moderada magnetização de saturação com propriedades típicas de nanopartículas como por exemplo o superparamagnetismo, que torna esses materiais perfeitos para aplicações em dispositivos de armazenamento de informações de alta densidade^{20,21}. Ademais, nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn são bastante intrigantes devido ao fato de que o momento magnético nesse material pode ser alterado dependendo da proporção de cada composto e do estado de oxidação dos íons metálicos na estrutura obtida pelos

diferentes tipos de processos de elaboração²². Esses materiais ainda apresentam boa estabilidade química, são resistentes a corrosões, alta permeabilidade, alta magnetização de saturação e alta temperatura de Curie^{23,24}.

Com base nessas informações, este trabalho se dedica ao estudo das propriedades estruturais e locais de nanopartículas de ferrita *core-shell* $\text{MFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}$ e Co) e nanopartículas de ferrita *core-shell* mista de Mn-Zn utilizadas na elaboração de fluidos magnéticos de dupla camada elétrica (EDL-MF). Nanopartículas de ferrita MnFe_2O_4 foram investigadas no monitoramento de células-tronco humanas mesenquimais por imagem de ressonância magnética²⁵. Em um trabalho recente Silva *et al.* sintetizaram nanopartículas de ferrita de Mn ultrapequenas²⁶ com tamanho médio em torno de 3,3 nm revestidas por uma camada protetora de maghemita para compreender o papel das interações magnéticas no efeito de *Exchange Bias*. Além disso, tais partículas merecem destaque devido a suas recentes aplicações como agentes de contraste e imagem de ressonância magnética^{27,28,29}. De fato, nanopartículas de ferrita de MnFe_2O_4 foram utilizadas na detecção de tumores e definição de zonas de danos em edemas locais e hemorragias²⁷.

Em trabalhos recentes, alguns pesquisadores elaboraram nanopartículas de ferrita de cobalto a partir do método de co-precipitação e em seguida revestiram as partículas com biopolímeros PVP (polivinilpirrolidona) e PEG (polietilenoglicol) para aplicações biomédicas³⁰. Para testar a toxicidade desses materiais, as nanopartículas foram submetidas a misturas com leveduras de variados tipos de microorganismos e nenhum dos materiais investigados apresentou alta ação inibitória nas colônias de população de microorganismos. Também visando aplicações biomédicas, nanopartículas de ferrita de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{MnFe}_2\text{O}_4$ foram elaboradas pelo método de decomposição térmica³¹. Esses materiais foram elaborados com o intuito de se investigar os efeitos de hipertermia que poderiam ser potencializados pela estrutura *core-shell* apresentada por esses compostos. Também estudando materiais com engenharia *core-shell*, nanopartículas de ferrita $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ foram sintetizadas¹⁷ pelo método de co-precipitação para investigar efeitos de *Exchange Bias*. Os autores evidenciaram que o acoplamento entre o núcleo e a camada superficial potencializa a conversão de energia eletromagnética em calor em hipertermia em nanopartículas magnéticas³². Também investigando nanopartículas de ferrita de cobalto revestidas por uma camada superficial de maguemita³³, Sehnem *et al.* investigaram a dependência

temporal do coeficiente Soret e as mudanças decorrentes nos parâmetros físicos como o potencial ζ e o coeficiente Seebeck dos eletrólitos presentes nas soluções de fluidos magnéticos à base de nanopartículas de ferrita $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn podem ser elaboradas por vários métodos incluindo micelas reversas³⁴, reações de estado sólido³⁵, combustão assistida por microondas³⁶, via sol-gel³⁷, reações de hidrólise¹⁴ e co-precipitação hidrotérmica^{24,38,39,40}. Trabalhos recentes^{14,22,37} foram realizados utilizando a técnica de espectroscopia de absorção de raios-x nesses materiais para investigação de suas propriedades magnéticas e estruturais. Beji¹⁴ *et al.* sintetizaram nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn através de reações de hidrólise com 20 e 80% de teor de zinco na estrutura desses materiais visando aplicações em catálise. Os autores combinaram os resultados obtidos através das técnicas de XAS, XRD e XPS para estudar a distribuição catiônica e estado de oxidação médio dos cátions metálicos. Assim, as ferritas espinélio obtidas apresentaram vacâncias e os cátions de Fe e Mn apresentaram valências médias misturadas. Já Wiriya²² *et al.* analisaram esses materiais com uma faixa maior de proporção de zinco na estrutura (20, 40, 60 e 80% de zinco). Os autores utilizaram as técnicas de SEM, TEM, XRD, FT-IR, VSM e XANES e constataram que a magnetização desses materiais diminui com o aumento da proporção de zinco na estrutura. Além disso, medidas de XANES destacaram a presença de cátions de Mn com estado de oxidação médio 3+ na estrutura da ferrita. Jeyadevan²⁴ *et al.* utilizaram a técnica de EXAFS para investigar nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn, entretanto não realizaram uma análise profunda sobre o estado de oxidação médio dos cátions metálicos. Os autores sintetizaram os materiais através de três métodos de elaboração: co-precipitação, calcinação e método de cerâmica. Os autores observaram diferenças na magnetização desses materiais provavelmente ligadas a distribuição catiônica irregular e diferenças de tamanhos entre as partículas.

Assim, esse trabalho de tese tem como objetivo global, investigar as propriedades estruturais provenientes do tamanho reduzido e da composição química das partículas. Desta maneira foram sintetizadas nanopartículas do tipo *core-shell* ($\text{MFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) utilizando o método de co-precipitação hidrotérmica^{24,41,42,43} (devido a seu baixo custo) especiais para essas investigações da seguinte maneira.

✓ **Amostras de nanopartículas de ferrita simples** - Fluidos magnéticos compostos de nanopartículas *core-shell* de ferrita de manganês e ferrita de cobalto com diâmetros médios compreendidos entre 8 – 17 nm com diferentes tempos de tratamento térmico de superfície em nitrato férrico chamadas de Mn0, Mn15, Mn30, Mn60, Mn120, Co0, Co15, Co30, Co60 e Co120.

✓ **Amostras de nanopartículas de ferrita mista** – Ferrofluidos compostos de nanopartículas *core-shell* de ferrita mista de manganês e zinco com estequiometrias de diferentes teores de zinco (y) descritas nominalmente pela fórmula química $Zn_yMn_{(1-y)}Fe_2O_4$, onde $y = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8$ e $0,9$; chamadas respectivamente de ZM1, ZM2, ZM3, ZM4, ZM5, ZM6, ZM7, ZM8 e ZM9. Deste modo, iremos investigar as propriedades estruturais dentro de uma ampla faixa de proporções de zinco jamais realizadas antes na literatura.

Portanto, realizaremos uma investigação das modificações estruturais induzidas pela duração do condicionamento químico de superfície em nitrato férrico da superfície de nanopartículas de ferrita MFe_2O_4 (onde $M = Mn$ e Co) que reveste esse materiais com uma fina camada de maguemita, visando uma proteção contra dissolução química em meio ácido. Já em nanopartículas *core-shell* de ferrita mista de Mn-Zn investigaremos as modificações estruturais provocadas pela substituição de cátions de Mn por cátions de zinco na estrutura da ferrita espinélio.

REFERÊNCIAS

- ¹ <http://www.liquidsresearch.com> (acessado no dia 27/01/2016).
- ² L. Nunez, B. A. Buchholz, M. Kaminski, S. B. Aase, N. R. Brown. G. F. Vandegrift. Actinide Separation of High-Level Waste Using Solvent Extractants on Magnetic Microparticles. *Separation Sci. and Technology*. 31: 1393-1407, 1996.
- ³ G. F. Goya, V. Grazu and M. R. Ibarra. Magnetic nanoparticles for cancer therapy. *Current Nanoscience*. 4: 1-16, 2008
- ⁴ A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fähling, R. Felix. Magnetic Fluid Hyperthermia (MFH): Cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mat.*, 201: 413-419, 1999.
- ⁵ D. Carta, M. F. Casula, P. Floris, A. Falqui, G. Mountjoy, A. Boni, C. Sangregorio, A. Corrias. Synthesis and Microstructure of Manganese Ferrite Colloidal Nanocrystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12: 5074-5083, 2010.
- ⁶ F. A. Tourinho, R. Franck, R. Massart, and R. Perzynski. Synthesis and Magnetic Properties of Manganese and Cobalt Ferrite Ferrofluids. *Progr. Colloid Polym Sci*, 79:128–134, 1989.
- ⁷ F. A. Tourinho, R. Franck, and R. Massart. Aqueous Ferrofluids Based on Manganese and Cobalt ferrites. *Journal of Materials Science*, 25(7):3249–3254, 1990.
- ⁸ A. F. C. Campos, Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, 2005.
- ⁹ J. A. Gomes. Thèse de Doctorat, Université Paris 6, Universidade de Brasília, 2007.
- ¹⁰ M. Y. Rafique, M. Ellahi, M. Z. Iqbal, Q. Javed and L. Pan. Gram scale synthesis of single crystalline nano-octahedron of NiFe_2O_4 : magnetic and optical properties. *Materials Letters*. 162, 269-272 (2016).
- ¹¹ E. A. Périgo, G. Hemery, O. Sandre, D. Ortega, E. Garaio, F. Plazaola, F. J. Teran. Fundamentals and advances in magnetic hyperthermia. *Applied Physical Review*. 1-104 (2015).
- ¹² T. Tangcharoen, W. Klysubun, C. Kongmark, and W. Pecharapa, Synchrotron X-Ray Absorption Spectroscopy and Magnetic Characteristics Studies of Metal Ferrites (metal = Ni, Mn, Cu) Synthesized by Sol-Gel Auto Combustion Method, *Phys. Status. Solidi A*, 211, 1903-1911, (2014).
- ¹³ E. Solano, C. Frontera, T. Puig. X. Obradors, S. Ricart and J. Ros. Neutron and x ray diffraction study of ferrite nanocrystals obtained by microwave-assisted growth. A structural comparison with the thermal synthetic route. *J. Appl. Cryst.*, 414-420 47 (2013).
- ¹⁴ Z. Beji, M. Sun, L. S. Smiri, F. Herbst, C. Mangeney and S. Ammar, Polyol synthesis of non-stoichiometric Mn–Zn ferrite nanocrystals: structural/microstructural characterization and catalytic application, *RSC Adv.*, 5, 65010–65022 (2015).
- ¹⁵ M. B. Gawande, P. S. Branco and R. S. Varma, Nano-magnetite (Fe_3O_4) as a support for recyclable catalysts in the development of sustainable methodologies, *Chem. Soc. Rev.*, 42, 3371–3393, (2013).

- ¹⁶ G. C. Lavorato, D. Peddis, E. Lima, H. E. Troiani, E. Agostinelli, D. Fiorani, R. D. Zysler, and E. L. Winkler, J. Magnetic Interactions and Energy Barrier Enhancement in Core/Shell Bimagnetic Nanoparticles, *Phys. Chem. C*, 119, 15755–15762, (2015).
- ¹⁷ R. Cabreira-Gomes, F. G. Silva, R. Aquino, P. Bonville, F. A. Tourinho, R. Perzynski and J. Depeyrot, Exchange bias of $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ core/shell nanoparticles *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 368, 409-414, (2014).
- ¹⁸ M. A. Ahmed, N. Okasha and S. I. El-Dek, Preparation and characterization of nanometric Mn ferrite via different methods, *Nanotechnology*, 19, 65603–65608, (2008).
- ¹⁹ L. N. Shao, Z. M. Ren, G. S. Zhang, L. L. Chen, Facile synthesis, characterization of a MnFe_2O_4 /activated carbon magnetic composite and its effectiveness in tetracycline removal, *Mater. Chem. Phys.*, 135, 16–24, (2012).
- ²⁰ D. Carta, G. Mountjoy, G. Navarra, M. F. Casula, D. Loche, S. Marras, and A. Corrias. X-ray Absorption Investigation of the Formation of Cobalt Ferrite Nanoparticles in an Aerogel Silica Matrix. *J. Phys. Chem. C*. 111, 6308-6317, (2007).
- ²¹ E. Hema, A. Manikandan, P. Karthika, S. A. Antony and B. R. Venkatraman. A novel synthesis of Zn^{2+} -doped CoFe_2O_4 spinel nanoparticles: structural, morphological, opto-magnetic and catalytic properties. *J. Supercond. Nov. Magn.*, (28): 2539-2552 (2015).
- ²² N. Wiriya, A. Bootchanont, S. Maensiri and E. Swatsitang. Magnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles prepared by hydrothermal method, *Microeletronic Engineering*, 1-8, 126 (2014).
- ²³ S. Calvin, E. E. Carpenter, V. G. Harris and S. A. Morrison. Use of multiple-edge refinement of extended x-ray absorption fine structure to determine site occupancy in mixed ferrite nanoparticles. *Applied Physics Letters*. 81(20), 11 November (2002).
- ²⁴ B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Nakatsuka and A. Narayanasamy. Irregular distribution of metal ions in ferrites prepared by co-precipitation technique structure analysis of Mn-Zn ferrite using extended X-ray absorption fine structure. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 217, 99-105, (2000).
- ²⁵ J. Yang, E. K. Lim, E. S. Lee, J. S. S, S. Haan, Y. M. Huh. Magnetoplex Based on MnFe_2O_4 Nanocrystals for Magnetic Labeling and MR Imaging of Human Mesenchymal Stem Cells. *J. Nanopart. Res.*, 12: 1275-1283, 2010.
- ²⁶ F. G. Silva, R. Aquino, F. A. Tourinho, V. I. Stepanov, Y. L. Raikher, R. Perzynski and J. Depeyrot. The role of magnetic interactions in exchange bias properties of $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ core/shell nanoparticles, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 285003 46 (2013)
- ²⁷ J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klbunde, G. C. Hadjipanayis, E. Devlin and A. Kostikas. Size-Dependent Magnetic Properties of MnFe_2O_4 Fine Particles Synthesized by Coprecipitation. *Phys. Rev. B.*, 54(13): 9288-9296, 1996.
- ²⁸ U. I. Tromsdorf, N. C. Bigall, M. G. Kaul, O. T. Bruns, M. S. Nikolic, B. Mollwitz, R. A. Sperling, R. Reimer, H. Hohenberg, W. J. Parak, S. Fo1rster, U. Beisiegel, G. Adam and H. Weller. Size and Surface Effects on the MRI Relaxivity of Manganese Ferrite Nanoparticle Contrast Agents. *Nano Lett.*, 7(8): 2422-2427, 2007.

- ²⁹ A. Boni, M. Marinone, C. Innocenti, C. Sangregorio, M. Corti, A. Lascialfari, M. Mariani, F. Orsini, G. Poletti and M. F. Casula. Magnetic and Relaxometric Properties of Mn Ferrites. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41: 134021, 2008.
- ³⁰ C. I. Covaliu, I. Jitaru, G. Paraschiv, E. Vasile, S.-S. Biris, L. Diamandescu, V. Ionita and H. Iovu. Core-shell hybrid nanomaterials based on CoFe_2O_4 particles coated with PVP or PEG biopolymers for applications in biomedicine. *Powder technology*. 237, 415-426 (2013).
- ³¹ M. Kim, C. S. Kim, H. J. Kim, K.-H. Yoo and E. Hahn. Effect Hyperthermia in $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{MnFe}_2\text{O}_4$ Nanoparticles Studied by using Field-induced Mössbauer Spectroscopy. *Journal of the Korean Physical Society*. 63, 11, 2175-2178, (2013).
- ³² J.-H. Lee, J.-T. Jang, J.-S. Choi, S. H. Moon, S.-H. Noh, J.-W. Kim, J.-G. Kim, I.-S. Kim, K. I. Park and J. Cheon, Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction. *Nature Nanotechnology*, 6, 418-422, (2011).
- ³³ A. L. Sehnem, A. M. F. Neto, R. Aquino, A. F. C. Campos, F. A. Tourinho and J. Depeyrot. Temperature dependence of the Soret coefficient of ionic colloids. *Physical Review E*. 92, 042311 (2015).
- ³⁴ S. Calvin, E. E. Carpenter, V. G. Harris and S. A. Morrison. Use of multiple-edge refinement of extended x-ray absorption fine structure to determine site occupancy in mixed ferrite nanoparticles. *Applied Physics Letters*. 81(20), 11 November (2002).
- ³⁵ H. Mamiya, N. Terada, H. Kitazawa, A. Hoshikawa and T. Ishigaki. Structural and Magnetic Properties of Dilute Spinel Ferrites: Neutron Diffractometry and Magnetometry Investigations, *Journal of Magnetism*, 16(2) 134-139, (2011).
- ³⁶ M. Kooti and A. N. Sedeh. Glycine-assisted fabrication of zinc and manganese ferrite nanoparticles. *Scientia Iranica F*. 19(3):930-933 (2012).
- ³⁷ Z. Klencsár, G. Tolnai, L. Korecz, I. Sajó, P. Németh, J. Osán, S. Mészáros and E. Kuzmann. Cation distribution and related properties of $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel nanoparticles. *Solid State Sciences*. 24, 90-100 (2013).
- ³⁸ A. Kodre, I. Arčon, J. P. Gomilšek and D. Markovec. An expanded EXAFS model of Mn, Zn and Fe Spinel Nanoparticles. *Acta Chim. Slov.*, 55, 125-131, (2008).
- ³⁹ Y. Moro, H. Katayanagi, S. Kimura, D. Shigeoka, T. Hiroki, T. Mashino and Y. Ichiyanagi. Size control of Mn–Zn ferrite nanoparticles and their XAFS spectra. *Surface and Interface Analysis*. 42, 1655-1658 (2010).
- ⁴⁰ E. Auzans, D. Zins, E. Blums and R. Massart. Synthesis and properties of Mn-Zn ferrite ferrofluids. *Journal of Materials Science*, 34: 1253-1260, (1999).
- ⁴¹ C. N. Chinnasamy, Aria Yang, S. D. Yoon, Kailin Hsu, M. D. Shultz, E. E. Carpenter, S. Mukerjee, C. Vittoria, and V. G. Harris. Size dependent magnetic properties and cation inversion in chemically synthesized MnFe_2O_4 nanoparticles. *Journal of Applied Physics* 101, 09M509 (2007).
- ⁴² R. Aquino, J. Depeyrot, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, E. Dubois and R. Perzynski. Magnetization Temperature Dependence and Freezing of Surface Spins in Magnetic Fluids Based on Ferrite Nanoparticles. *Phys Rev. B.*, 72: 184435, 2005.

⁴³ C. Nordhei, A. Lund Ramstad and D. G. Nicholson. Nanophase cobalt, nickel and zinc ferrites: synchrotron XAS study on the crystallite size dependence of metal distribution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 1053–1066, (2008).

CAPÍTULO 2

CAPÍTULO 2 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DO TIPO *CORE-SHELL*

2.1 – INTRODUÇÃO	14
2.2 – ESTRUTURA CRISTALINA	17
2.2.1 – Estrutura Cristalina das Ferritas do Tipo Espinélio	17
2.2.2 – O Nanomaterial: Distribuição Catiônica e Estado de Oxidação	19
Nanopartículas de Ferrita $MnFe_2O_4$ (Jacobsita)	20
Nanopartículas de Ferrita de Cobalto	21
Nanopartículas de Ferrita Mista $Zn_yMn_{(1-y)}Fe_2O_4$	23
Nanopartículas Core-Shell de Ferrita $MFe_2O_4@ \gamma - Fe_2O_3$	24
2.3 – ESQUEMA GERAL DE SÍNTESE E DESIGN DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA <i>CORE-SHELL</i>	25
2.3.1 – Co-precipitação Hidrotérmica – Obtenção das Nanopartículas	26
2.3.2 – Condicionamento Químico de Superfície: Formação do “Shell”	27
2.3.3 – Dispersão das Nanopartículas em Meio Aquoso - Peptização	29
2.3.4 – Estudo do Sistema Modelo Baseado em Nanopartículas de Ferrita de Cobalto	29
2.3.5 – Parâmetros Utilizados Durante a Síntese das Amostras	31
2.3.6 – Composição Química das Nanopartículas – Dosagens químicas	33
2.4 – CONCLUSÃO	35
2.5 – REFERÊNCIAS	37

CAPÍTULO 2 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DO TIPO CORE-SHELL

2.1 – INTRODUÇÃO

Os processos de elaboração de nanopartículas magnéticas de ferrita espinélio foram bastante investigados ao longo dos anos no ramo da nanotecnologia que vem cada vez mais ganhando espaço. Nesta área da ciência, através da qual as dimensões (ou pelo menos umas delas) e as propriedades são tratadas na escala nanométrica, os materiais passam a apresentar propriedades diferentes daquelas apresentadas em escala macroscópica.

Analisando em termos tecnológicos, uma primeira motivação para o desenvolvimento dessa tecnologia está associada ao fato de que um número cada vez maior de possibilidades venha a ser reunido em sistemas de dimensões muito pequenas, aumentando assim sua compactação, capacidade de operação e eficiência. No entanto, mais que a procura pelo simples benefício direto da redução de tamanho, a grande motivação para o desenvolvimento de objetos e dispositivos nanométricos reside no fato de que novas propriedades físicas e químicas, antes ausentes no material macroscópico, são observadas.

Dentro desse contexto, uma classe interessante de materiais nanométricos são os fluidos magnéticos que consistem em dispersões coloidais de nanopartículas magnéticas num líquido carreador. Devido à conjunção única de propriedades líquidas e magnéticas, esses materiais são capazes de responder a parâmetros externos tais o campo magnético (figura 2.1), gradientes de concentração, gradientes de temperatura podendo ser confinados, deslocados, deformados e controlados. Essa é a principal diferença que encontramos ao comparar ferrofluidos com fluidos comuns. As manifestações magnéticas sempre estiveram ligadas aos materiais sólidos. A ideia de se obter um fluido que pudesse ser controlado pela ação de um campo magnético não é recente e desde então, muitos estudos foram elaborados no intuito de se desenvolver métodos de obtenção de fluidos que respondessem a um intenso campo magnético aplicado.



Figura 2.1 – Observação macroscópica do fenômeno de instabilidade de pico para um ferrofluido sob a ação de um campo magnético aplicado. Figura retirada da referência 1.

No final dos anos 70 Massart² desenvolveu um método de elaboração de ferrofluidos sem a presença de tensoativos chamado posteriormente de método “*bottom-up*” cuja tradução livre do inglês seria de baixo para cima. Desenvolvido inicialmente para finas partículas de magnetita, o ferrofluido era sintetizado quimicamente por condensação química dos íons Fe^{3+} e Fe^{2+} em meio alcalino. A superfície das partículas sintetizadas por esse procedimento é rica em sítios metálicos hidratados capazes de trocar prótons com o seio da dispersão e conferir uma densidade de carga positiva, negativa ou nula, dependendo do pH do meio. A estabilidade coloidal é alcançada graças à repulsão eletrostática entre as nanopartículas e, nesse caso, os fluidos magnéticos são chamados de ferrofluidos estabilizados por dupla camada elétrica (Electric Double Layered Magnetic Fluid ou EDL-MF). Algumas das vantagens desse método é o fato de ser barato e versátil devido ao fato de que vários parâmetros podem ser variados durante a síntese a fim de se controlar propriedades físico-químicas das partículas obtidas e, conseqüentemente, do coloide. Por exemplo, em razão da sua reatividade química elevada, as partículas podem ser peptizadas em diferentes meios polares graças à repulsão eletrostática, em solventes apolares com ajuda de tensoativos e também em meios biológicos após a adsorção de moléculas poli-funcionalizadas. Além disso, nos anos 80 foi possível a síntese de ferrofluidos constituídos de nanopartículas de ferritas de manganês e cobalto³. Hoje em dia, nanopartículas de várias ferritas são sintetizadas utilizando esse método^{4,5}.

Nesse contexto, são apresentados nesse capítulo os materiais investigados durante o trabalho de doutorado. É conveniente relatar que todas as amostras de nanopartículas foram obtidas durante a síntese de fluidos magnéticos elaboradas no Laboratório de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília (LFC-UnB). Trata-se de fluidos magnéticos do tipo EDL à base de nanopartículas *core-shell* de ferrita de manganês, cobalto e de ferrita mista de manganês e zinco com proporções de zinco variáveis. O que torna essas nanopartículas intrigantes é o fato de que para elaborar um fluido magnético estável, as nanopartículas passam por um processo de condicionamento químico de superfície o que promove uma fina camada superficial e o material apresenta uma heterogeneidade numa estrutura do tipo *core-shell*.

Os processos de elaboração de nanopartículas *core-shell* de ferrita de manganês e cobalto foram extensivamente investigados com o passar dos anos. Entretanto, nenhuma investigação mais aprofundada sobre as modificações estruturais ocasionadas pelo acoplamento de uma camada superficial em nanopartículas de ferrita numa estrutura *core-shell* foi elaborada. Utilizando nanoestruturas heterogêneas diferentes propriedades podem ser combinadas em um único objeto, que podem contribuir para sintonização de suas propriedades físicas e química, proporcionando melhoras em suas performances. Tendo em vista a anisotropia magnética, foram propostas a associação de fases moles e duras no núcleo e na casca superficial de nanoestruturas magnéticas^{6,7}. Como a anisotropia magnética depende da estrutura tanto do núcleo quanto da superfície dos materiais, um conhecimento detalhado da estrutura em tais sistemas se torna fundamental de modo que esses materiais possam ser utilizados em aplicações biomédicas e tecnológicas.

Variados processos de síntese^{8,9,10,11,12} de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn podem ser encontrados na literatura inclusive trabalhos que investigaram as propriedades magnéticas^{9,13} e estruturais^{8,10,11} desses materiais. Contudo, não é possível encontrar estudos que tenham sido realizados nesses materiais com estrutura do tipo *core-shell*. Além disso, poucos autores se dedicaram a investigar as propriedades estruturais em função da proporção de zinco na estrutura da ferrita espinélio dentro de uma ampla faixa de proporções.

Assim, a primeira seção é dedicada à apresentação da estrutura dos materiais investigados neste trabalho de tese. Em seguida será elucidado o processo de obtenção de nanopartículas de ferrita que são obtidas durante a síntese de um fluido magnético

com dupla camada elétrica – EDL-MF. Ademais, abordaremos as propriedades estruturais e magnéticas das ferritas na forma de material maciço, bem como os fenômenos induzidos pela redução de tamanho a nanoescala que provocam efeitos de tamanho finito e interface. Finalmente, mostraremos como o tratamento superficial afeta a composição química das nanopartículas através de uma investigação das concentrações metálicas durante e após a etapa de síntese. A partir desse método foi possível elaborar um modelo do tipo núcleo-superfície para descrever a heterogeneidade da composição química dos nanocristais de fluidos magnéticos.

2.2 – ESTRUTURA CRISTALINA

Um dos principais objetivos deste trabalho de tese reside na investigação estrutural de nanopartículas *core-shell* de ferrita MFe_2O_4 ($M = Mn$ e Co). Deste modo, vamos acompanhar as modificações decorrentes do processo de tratamento de superfície efetuado durante 15, 30, 60 e 120 minutos. Além disso, vamos investigar quais as mudanças ocasionadas pelo aumento da proporção de cátions de zinco na estrutura de nanopartículas *core-shell* de ferrita mista de Mn-Zn. Para isso, inicialmente a estrutura química dos materiais maciços (*bulk*) será apresentada e em seguida realizaremos uma abordagem sobre as modificações ocasionadas pela redução à nanoescala em termos da distribuição catiônica nos interstícios da ferrita espinélio.

2.2.1 – Estrutura Cristalina das Ferritas do Tipo Espinélio

Os materiais investigados neste trabalho de tese são nanopartículas *core-shell* de ferrita obtidas após o processo de elaboração de fluidos magnéticos com dupla camada elétrica. Tais materiais apresentam uma estrutura do tipo espinélio pelo fato de ser análoga à do mineral espinélio ($MgAl_2O_4$). Trata-se de um empacotamento cúbico compacto de 32 ânions de oxigênio formando 64 interstícios de simetria tetraédrica e 32 interstícios de simétrica octaédrica (figura 2.2), representados pelas letras A e B, respectivamente. Esses sítios são parcialmente ocupados nas proporções de 1/8 para os

sítios tetraédricos e de 1/2 para os sítios octaédricos. Esses interstícios são preenchidos por cátions metálicos.

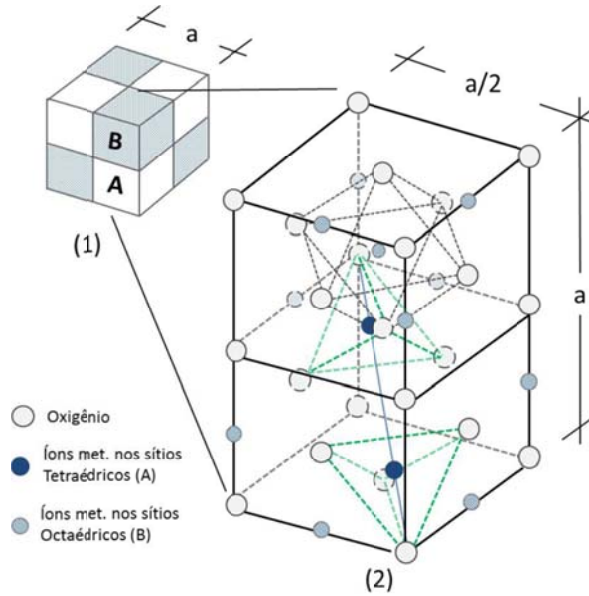


Figura 2.2 - Representação esquemática dos interstícios tetraédricos (sítios A) e interstícios octaédricos (sítios B) na estrutura espinélio.

Nos casos em que o metal trivalente é o ferro, esses materiais são chamados de ferrita. As ferritas do tipo espinélio têm fórmula geral MFe_2O_4 , onde **M** é um metal que no caso dos fluidos magnéticos é um metal de transição, geralmente do grupo do ferro (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+}) ou ainda, **M** pode representar uma mistura ponderada desses metais e nessa ocasião a ferrita é dita mista, como por exemplo as ferritas mistas de manganês e zinco, mistas de zinco e cobalto e etc.

Os espinélios são geralmente classificados em estrutura normal, inversa ou mista de acordo com a distribuição dos cátions nos interstícios. Deste modo, lançamos mão da fórmula química, que não leva em consideração a distribuição dos cátions metálicos nos sítios tetraédricos e octaédricos, e utilizamos a representação cristalográfica que pode ser usada para indicar os componentes de um espinélio, bem como a disposição destes nos interstícios:

$$\left[M_{(1-x)}^{2+} Fe_x^{3+} \right]_A \left[Fe_{(2-x)}^{3+} M_x^{2+} \right]_B O_4^{2-} \quad (2.1)$$

onde x é parâmetro de ocupação dos cátions metálicos ou simplesmente grau de inversão.

Se todos os metais divalentes M^{2+} estiverem concentrados nos sítios tetraédricos e os ferros trivalentes Fe^{3+} estiverem alocados nos sítios octaédricos ($x = 0$), o espinélio é dito normal ou direto e sua fórmula passa a ser representada por $(M^{2+})_A(Fe^{3+})_B O_4$. Quando os cátions trivalentes estiverem igualmente distribuídos nos sítios A e B enquanto os cátions divalentes ocuparem unicamente os sítios B ($x = 1$), o espinélio é dito inverso e passa a ser representado por $(Fe^{3+})_A(Fe^{3+}M^{2+})_B O_4$.

A cristalização numa estrutura espinélio normal, inversa ou mista, pelos metais aqui apresentados, é governada pela energia de estabilização, que resulta da influência do campo cristalino. Dependendo dos elementos, a configuração mais favorável será um ambiente tetraédrico ou octaédrico. No caso das ferritas, o metal trivalente é o ferro, cuja configuração eletrônica é d^5 , que não tem preferência entre os sítios A e B. Se o metal divalente tem configuração d^6 , d^7 , d^8 ou d^9 , a estrutura inversa é preferida e se a configuração é d^{10} , a estrutura normal é privilegiada. As estruturas normais e inversas representam os casos extremos e existem frequentemente estruturas onde a distribuição catiônica é intermediária, chamadas de ferritas mistas. Deste modo a ferrita de manganês (d^5) cristaliza-se numa estrutura mista, pois tanto Fe^{3+} e Mn^{2+} não têm preferência pelos sítios.

2.2.2 – O Nanomaterial: Distribuição Catiônica e Estado de Oxidação

O processo de redução à nanoescala geralmente é acompanhado por mudanças na distribuição dos cátions em sítios tetraédricos e octaédricos na estrutura das ferritas espinélio^{14,15,13}. Além disso, outro parâmetro que influencia nesta distribuição é o processo de elaboração desses materiais, ou seja, o tipo de síntese realizada pode alterar a disposição dos cátions metálicos nos materiais nanoestruturados^{16,17}. Os elementos químicos utilizados para elaboração de nanopartículas de ferrita também pode influenciar na distribuição de cátions uma vez que os elementos apresentam afinidades químicas pelos interstícios previstas pela teoria do campo cristalino¹⁸.

A distribuição de cátions nos interstícios da estrutura espinélio é de grande importância na determinação da magnetização de saturação das nanopartículas uma vez que esta é determinada pela diferença entre os spins localizados em sítios octaédricos e os spins em sítios tetraédricos¹⁹. Deste modo, uma eventual distribuição catiônica poderia mudar significativamente essa propriedade em relação ao material maciço. Ao invés de uma possível redução da magnetização, induzida pelo confinamento espacial, uma redistribuição catiônica poderia aumentar o momento magnético da partícula. Há vários trabalhos na literatura que evidenciam as modificações da distribuição catiônica em nanopartículas de ferrita os quais serão apresentados ao longo deste trabalho. A seguir, apresentaremos evidências de que o grau de inversão de materiais nanoestruturados depende de fatores como o processo de elaboração, temperatura de síntese, tipo de cátion utilizado, estado de oxidação médio e tamanho cristalino.

Nanopartículas de Ferrita $MnFe_2O_4$ (Jacobsita)

Ferrita de manganês na sua forma de material maciço se cristaliza na estrutura espinélio mista²⁰, ao contrário do que acontece com várias outras ferritas que se cristalizam em estruturas normais e inversas como o exemplo da ferrita de zinco (normal) e da ferrita de cobalto (inversa). Vários trabalhos apresentam um grau de ocupação de 20% de Mn^{2+} nos sítios octaédricos^{17,21,22}. Vale ressaltar que um grau de inversão em torno de 20% e é geralmente obtido através de processos de síntese realizados em altas temperaturas, como por exemplo, reações de estado sólido ou métodos de cerâmica^{16,23} assim como deposição de ablação a laser^{24,25}.

No que diz respeito às nanopartículas de ferrita de manganês, medidas de EXAFS foram realizadas em nanocristais sintetizados por métodos químicos¹⁷. Os autores determinaram um grau de inversão ao redor de $x = 0,6$, o que indica uma alta redistribuição catiônica. Além disso, Chinnassamy²⁶ *et al.* sintetizaram ferritas de manganês utilizando o método de co-precipitação e investigaram a dependência das propriedades magnéticas com o tamanho das nanopartículas. Neste trabalho, para partículas ultrapequenas com diâmetro de 4 nm os autores obtiveram um grau de inversão de 63% e para partículas maiores de 50 nm o grau de inversão obtido foi de 0,51. Kravtsov²⁷ *et al.* investigaram a estrutura local das ferritas de manganês utilizando

a técnica de difração ressonante (usualmente dita difração anômala) de raios X DAFS. Os autores observaram uma forte tendência de os cátions de manganês ocuparem sítios tetraédricos com um grau de inversão de 20%. Investigando a sintonização da temperatura de Néel através da distribuição catiônica²⁸ em nanopartículas de ferrita de manganês com diâmetros compreendidos na faixa de 4 a 50 nm, os autores obtiveram um grau de inversão que varia de 0,62 a 0,54 conforme o tamanho das nanopartículas aumenta.

Assim, podemos verificar que o processo de inversão parcial (na estrutura espinélio) é fortemente dependente do processo de elaboração do nanomaterial. Neste sentido, pode-se diferenciar métodos baseados em reação de estado sólido, que necessitam de altas temperaturas (superiores a 300 °C), processos de mecanossíntese (moagem) e processos mais suaves como a co-precipitação. Além disso, alguns autores^{16,17,29,30} verificaram que a oxidação dos íons de manganês na estrutura da ferrita de manganês favorece o processo de inversão catiônica já que Mn^{3+} e Mn^{4+} têm forte afinidade por sítios octaédricos devido à energia de estabilização do campo cristalino^{14,31} e o processo de oxidação desses cátions favorece a migração catiônica. Desta maneira, quando ocorrem variações na valência média dos cátions que constituem a estrutura espinélio da jacobscita, faz-se necessária uma investigação da sua distribuição catiônica.

Nanopartículas de Ferrita de Cobalto

O material maciço constituído por ferrita de cobalto se cristaliza em uma estrutura espinélio inversa³². Por outro lado, os parâmetros de síntese durante o processo de elaboração de nanopartículas de ferrita podem influenciar fortemente na distribuição de cátions nos sítios A e B da estrutura do espinélio. A título de exemplo, Safi³³ *et al.* investigaram o papel do pH no tamanho das partículas e nas propriedades magnéticas das ferritas de cobalto. Além de verificarem que a magnetização e campo coercivo aumentam com o aumento do pH, os autores ainda evidenciaram o surgimento de várias ferritas com graus de inversão que variam entre 0,51 a 0,90. As propriedades estruturais dessas ferritas foram investigadas através do refinamento de Rietveld de difratogramas de raios X. Nanopartículas de ferrita de cobalto foram sintetizadas utilizando o método

sol-gel³⁴. Na ocasião, os autores utilizaram a técnica de XPS para verificar a ocupação dos sítios A e B pelos cátions metálicos Co^{2+} e Fe^{3+} . Os autores encontram graus de inversão de 0,64 e 0,76 para partículas recozidas nas temperaturas de 500 e 900°C respectivamente. Carta²¹ *et al.* investigaram através da técnica de EXAFS o grau de inversão de nanopartículas de ferrita de manganês, cobalto e níquel obtidas pelo método sol-gel. Os autores utilizaram microscopia de transmissão eletrônica e difração de raios X para verificar a cristalinidade das partículas obtidas. Os autores encontram um grau de inversão de 0,68.

Nanopartículas de ferrita de cobalto foram investigadas por S. Li³⁵ *et al.* Na ocasião os autores sintetizaram as nanopartículas a partir da técnica de micelas reversas (microemulsões água-em óleo) variando a proporção de cátions e verificaram que as partículas exibiam superparamagnetismo e que a coercividade e a temperatura de bloqueio dependiam fortemente da relação $\text{Co}^{2+}:\text{Fe}^{2+}$. Em outro trabalho, foram investigadas as relações entre o *spin-canting* e do grau de inversão com a magnetização de saturação³⁶. Partículas ultrapequenas da ordem de 3 nanômetros foram sintetizadas para tal objetivo. Solano³⁷ *et al.* realizaram refinamento de Rietveld de difratogramas de nêutrons para investigar as propriedades estruturais de nanopartículas de ferrita de Mn, Fe, Co, Ni e Zn. As partículas foram sintetizadas com auxílio de um microondas e também pelo método solvotérmico. Os autores efetuaram o refinamento de Rietveld utilizando o *software* Fullprof[®] e verificaram que o grau de inversão varia de acordo com o tipo de síntese apresentada. Para a síntese utilizando o microondas, os autores encontraram um grau de inversão de 0,62 enquanto que a síntese solvotérmica forneceu nanopartículas de ferrita de cobalto com um grau de inversão de 0,64.

De modo geral, verificamos que dependendo do tipo de síntese realizada e a partir do controle de parâmetros de síntese podemos obter nanopartículas de ferrita de cobalto com variados graus de inversão. Assim, podemos controlar propriedades que dependam diretamente de como os cátions estão distribuídos nos interstícios da ferrita espinélio.

Nanopartículas de Ferrita Mista $Zn_yMn_{(1-y)}Fe_2O_4$

Ao contrário das ferritas simples, as ferritas mistas costumam apresentar uma distribuição irregular de cátions nos sítios da estrutura do espinélio. Nas ferritas de zinco maciças (*bulk*) os cátions divalentes Zn^{2+} têm forte preferência em ocupar os sítios tetraédricos¹⁹ ao passo que os cátions de Mn^{2+} não apresentam preferência por nenhuma dos dois sítios¹⁷. Entretanto, em nanopartículas de ferrita zinco a magnetização decresce com o aumento do tamanho da partícula³⁸.

Análise de resultados obtidos por EXAFS da estrutura local de nanopartículas de ferrita de zinco mostram que os íons de zinco ocupam tanto sítios tetraédricos quanto sítios octaédricos o que explica o comportamento irregular da magnetização desses materiais. O mesmo processo ocorre em nanopartículas de ferrita mista de manganês e zinco. Jeyadevan³⁸ *et al.* utilizaram a técnica de EXAFS para investigar a estrutura local das ferritas mista de manganês e zinco obtidas pelo método de co-precipitação. Os autores observaram as posições dos picos de absorção e as relações entre as intensidades dos picos para evidenciar uma distribuição catiônica dos cátions de Mn e Zn em ambos os sítios da estrutura do espinélio. Utilizando a técnica de difração de nêutrons, Mamiya³⁹ *et al.* investigaram a estrutura das ferritas mistas de manganês e zinco com base na distribuição catiônica. Utilizando o método de refinamento de Rietveld, foi possível determinar que uma parcela de cátions de Zn^{2+} é encontrada em sítios octaédricos e, além disso, os autores observaram a presença de cátions de Mn^{3+} que possui forte preferência por ocupar sítios octaédricos onde são capazes de produzir o efeito Jahn-Teller²⁹. Beji³¹ *et al.* sintetizaram nanopartículas de ferrita mista de manganês e zinco por hidrólise num solvente de poliol com 80% e 20% de teor de zinco, chamadas de pobre e rica em manganês. Os autores investigaram a estrutura local dessas nanopartículas através da técnica de EXAFS e verificaram a presença de frações de Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+} . Devido a essa heterogeneidade a estequiometria das partículas foi reescrita de forma a levar em conta as frações de cátions de manganês com vários graus de inversão. D. Markovec⁴⁰ *et al.* investigando nanopartículas de ferrita mista de manganês e zinco ultrapequenas com diâmetro da ordem de 2 nm obtidas pelo método de co-precipitação também encontraram cátions de Mn com vários valências médias

investigadas por EXAFS. Os autores obtiveram um grau de inversão que varia entre 0,23 e 0,35.

Com base no que foi apresentado, podemos concluir que o grau de inversão é fortemente dependente do processo de elaboração, dos parâmetros de síntese e do estado de oxidação dos cátions constituintes da estrutura da ferrita espinélio. Desta maneira, se o estado de oxidação dos cátions varia e não corresponde ao valor apresentado pelo material maciço, este é um forte indício de que pode haver uma redistribuição catiônica.

Nanopartículas Core-Shell de Ferrita $MFe_2O_4@ \gamma\text{-}Fe_2O_3$

Quando a estrutura de materiais heterogêneos de duas fases pode ser tratada no modelo núcleo-casca (*core-shell*) podemos escrever suas fórmulas químicas ligadas da seguinte maneira: fase1@fase2. No caso das nanopartículas de ferrita revestidas por uma camada de maguemita, escrevemos $MFe_2O_4@ \gamma\text{-}Fe_2O_3$ onde M representa um metal de transição ou uma mistura deles.

O grau de inversão catiônica foi investigado através do uso da técnica de absorção de raios X¹⁹ em nanopartículas de ferrita *core-shell* obtidas por co-precipitação hidrotérmica. Neste trabalho os autores investigaram as modificações estruturais induzidas pelo tratamento de superfície confrontando os valores dos parâmetros obtidos para amostras de nanopartículas de ferrita $ZnFe_2O_4$ com e sem condicionamento químico de superfície em nitrato férrico. Apesar de promover uma fina camada de maguemita aos núcleos de ferrita estequiométrica, não foram constatadas variações estruturais principalmente em termos da distribuição catiônica que permaneceu inalterada após o tratamento de superfície.

Além disso, as propriedades locais de nanopartículas *core-shell* magnéticas à base de ferrita de cobre foram investigadas em trabalhos anteriores⁴¹. Através do método de refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios X, os autores obtiveram um grau de inversão de 0,8 diferente do esperado para os materiais maciços de 1,0. Essa diferença foi atribuída ao método de elaboração dos materiais e o grau de inversão não foi alterado com o condicionamento químico de superfície em nitrato férrico. Ademais, os autores utilizaram a técnica de EXAFS e através de uma análise qualitativa em

comparação com espectros de XAS dos materiais maciços, verificaram que de fato as nanopartículas apresentavam uma distribuição catiônica fora da ideal.

Em contrapartida, em nanopartículas de ferrita de manganês alguns autores observaram a presença de cátion de Mn divalentes, trivalentes e tetravalentes na estrutura desses materiais^{14,16,17,29}. Como os cátions Mn^{3+} e Mn^{4+} apresentam forte afinidade química por sítios octaédricos, a inversão catiônica ocorre favorecendo a migração de cátions de Mn de sítios tetraédricos para sítios B. Desta maneira, podemos supor que a distribuição catiônica poderia ser cation dependente e além disso, esses resultados mostram fortes evidências que a valência média dos cátions influencia o grau de inversão.

Nosso objetivo é elaborar nanopartículas *core-shell* de ferrita $MFe_2O_4@ \gamma\text{-Fe}_2O_3$ através do método de co-precipitação hidrotérmica e investigar as modificações estruturais decorrentes do condicionamento químico de superfície. Para verificarmos se a distribuição catiônica é cation dependente vamos comparar os efeitos da duração deste tratamento de superfície em nanopartículas *core-shell* de ferrita de manganês e de ferrita de cobalto. Além disso, vamos elaborar nanopartículas *core-shell* de ferrita mista de Mn-Zn e vamos investigar as modificações estruturais decorrentes da incorporação de cátions de Zn^{2+} na estrutura desses materiais.

A seguir, mostraremos os processos de obtenção e design de nanopartículas *core-shell* de ferrita espinélio. Em seguidas vamos elucidar os parâmetros envolvidos e as modificações químicas induzidas pelo condicionamento de superfície em nitrato férrico.

2.3 – ESQUEMA GERAL DE SÍNTESE E DESIGN DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA CORE-SHELL

O método de co-precipitação hidrotérmica é considerado o mais rápido para a síntese de nanopartículas. A partir do controle de parâmetros experimentais é possível produzir nanopartículas magnéticas na faixa de 3 – 20 nm, cujo limite superior é o máximo de tamanho de nanopartículas que ainda podem ser consideradas como monodomínios magnéticos.

Os cristais aqui investigados são nanopartículas de ferritas que foram obtidas durante a síntese de um fluido magnético de dupla camada elétrica^{5,42,43} (*Electric Double Layered Magnetic Fluid* – EDL-MF) ou apenas ferrofluido. O processo de elaboração de um ferrofluido consiste em três etapas representadas esquematicamente no diagrama da figura 2.3. São elas: obtenção das nanopartículas (etapa 1), o tratamento químico de superfície (etapa 2) e a peptização no meio carreador ácido (etapa 3). A seguir, faremos uma breve descrição dessas etapas.

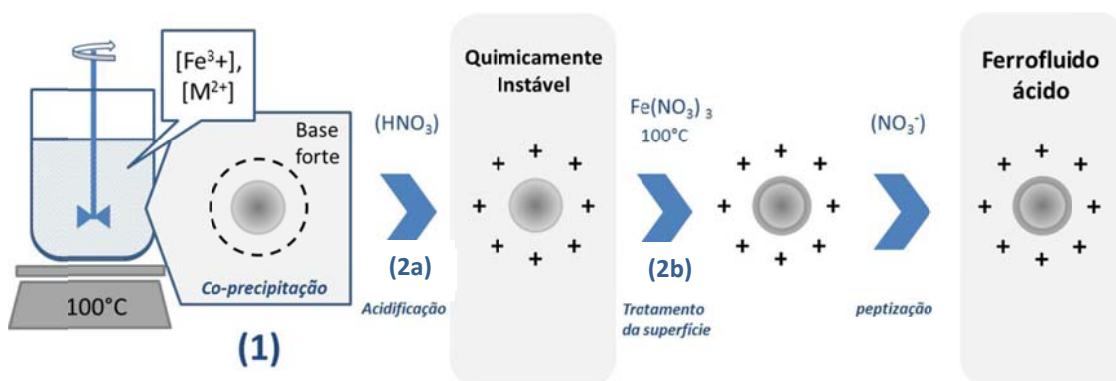
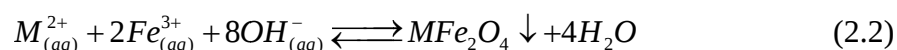


Figura 2.3 - Esquema do processo de elaboração de um fluido magnético EDL-MF.

2.3.1 – Co-precipitação Hidrotérmica – Obtenção das Nanopartículas

Nanopartículas de ferritas MFe_2O_4 , são obtidas a partir da alcalinização de soluções de metais divalentes (onde $M^{2+} = Mn^{2+}$, Co^{2+} e $Zn_yMn_{(1-y)}$) e de Fe^{3+} em agitação mecânica vigorosa.. Neste trabalho, esse processo, chamado de coprecipitação, será chamado de agora em diante de Etapa 1 (vide figura 2.3).. O balanço da coprecipitação é o seguinte:



Essa reação, porém, não nos revela as etapas intermediárias complexas de policondensação inorgânica. É durante essas etapas que podemos controlar a composição do material, seu tamanho e morfologia a partir de parâmetros químicos tais

como pH, concentração, temperatura, etc. Vale notar uma importante diferença entre os íons Fe^{2+} e os outros metais divalentes: a precipitação de soluções de Fe^{2+} e Fe^{3+} (partículas de magnetita Fe_3O_4) ocorre à temperatura ambiente ao passo que nas soluções de outros metais divalentes as nanopartículas de ferrita são obtidas após ebulição.

Durante a etapa de condensação das partículas, podemos verificar fenômenos de nucleação e formação de germes cristalinos que são cruciais para o controle do tamanho e da polidispersão das nanopartículas. Aquela é iniciada logo após a supersaturação das espécies iniciais e acaba à medida que a concentração dessas espécies vai diminuindo, quando o fenômeno de crescimento cristalino se torna predominante: os precursores se condensam ao redor dos germes já existentes. Ambos os mecanismos podem ocorrer ao mesmo tempo. Se o mecanismo de nucleação for predominante, dar-se-á preferência às partículas menores, enquanto que se o mecanismo de formação de germes for predominante obteremos partículas grandes. O monitoramento de tais fenômenos permite o controle de várias propriedades das partículas, como morfologia e distribuição geométrica. Como consequência, podemos monitorar algumas propriedades do fluido resultante, como a magnetização de saturação e anisotropia ótica (birrefringência), já que tais propriedades são governadas pelas características estruturais e morfológicas das nanopartículas sintetizadas.

2.3.2 – Condicionamento Químico de Superfície: Formação do “Shell”

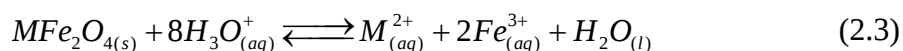
Ao final da etapa 1, as partículas são obtidas na forma de precipitado. Como essas partículas são preparadas em meio fortemente alcalino, elas possuem uma carga superficial negativa e são neutralizadas pelos íons Na^+ . Para obter dispersões em água faz-se necessária uma exploração da carga superficial das nanopartículas, pois, se os contra-íons são apropriados e a força iônica suficientemente baixa, as repulsões eletrostáticas permitem a obtenção de soluções estáveis.

A carga superficial das nanopartículas é negativa em meio básico e positiva em meio ácido. Porém, nesse estágio, sua estabilização ainda não é possível. Frente à alta força iônica presente no seio da dispersão, resultado dos co-íons e contra-íons dissociados pelos reagentes da síntese, a dupla camada elétrica é fortemente

comprimida, levando à formação de coágulos. Além disso, a presença de excesso de íons polarizantes (como cátions de sódio) impossibilita a peptização das partículas devido à possibilidade de adsorção⁴⁴.

Nesse contexto, torna-se necessário remover o excesso de co e contra-íons do meio. Essa remoção é obtida por meio de uma lavagem das nanopartículas com água, reduzindo-se ao máximo o volume do sobrenadante. Em seguida, o sistema é acidificado com ácido nítrico (HNO₃) 2 mol/L e deixado em repouso por um período de 12 horas, em média (etapa 2a) com o objetivo de limpar a superfície das partículas e eliminar os subprodutos indesejáveis provenientes da etapa anterior cuja estequiometria difere daquela da ferrita⁴⁵. Após o repouso, as partículas são novamente lavadas com água para se retirar o excesso de ácido adicionado.

Após a etapa 2a, as partículas são positivamente carregadas. Entretanto, não podem ser dispersas em meio ácido devido ao fato de serem termodinamicamente instáveis, ou seja, degradam-se espontaneamente com o tempo. Essa evolução acontece por um processo de dissolução das nanopartículas favorecido em pH's baixos, genericamente representado pela seguinte equação:



As taxas de dissolução das partículas em meio ácido variam dependendo principalmente do tamanho das nanopartículas, do pH do meio e da natureza da partícula sintetizada, reflexo das estabilidade termodinâmicas de cada ferrita.

A prevenção do ataque ácido às nanopartículas é obtida por meio de um método empírico que consiste num tratamento hidrotérmico superfície, na qual a dispersão coloidal magnética é aquecida a 100 °C, na presença de nitrato férrico (Fe(NO₃)₃), em concentração de 0,5 mol/L, por aproximadamente 15 minutos (vide figura 2.3, etapa 2b). Esse passo intermediário promove um enriquecimento em ferro da superfície das nanopartículas pela superposição de uma camada de ferro oxidada, fortemente estável em meio ácido e carregada positivamente.

2.3.3 – Dispersão das Nanopartículas em Meio Aquoso - Peptização

Como o objetivo deste trabalho não reside na investigação de propriedades das soluções líquidas, apenas efetuaremos uma abordagem rápida sobre os procedimentos para dispersão das nanopartículas no líquido carreador. Após a etapa 2b, a força iônica é muito alta para permitir a peptização das partículas. Para obtermos soluções estáveis, é preciso realizar sucessivas lavagens para diminuir a força iônica: as partículas são agitadas dentro de uma mistura água/acetona, em seguida decantadas sobre uma placa magnética antes da aspiração do sobrenadante. Após vários tratamentos, a força iônica é suficientemente baixa para permitir a dispersão dos nanogrãos dentro de uma solução de pH aproximadamente 2. Esse procedimento corresponde à etapa 3 da figura 2.3.

2.3.4 – Estudo do Sistema Modelo Baseado em Nanopartículas de Ferrita de Cobalto

Como já mencionado anteriormente, logo após a etapa 1 de síntese, as partículas não são próprias para peptização em meio ácido, pois se degradam com o tempo. A estabilidade é obtida após um tratamento térmico com nitrato férrico que provoca um enriquecimento em ferro das partículas, tornando-as mais resistentes em meio ácido^{3,4}. Esse tratamento permitiu a elaboração de ferrofluidos à base de nanopartículas de ferrita de cobalto. Um estudo detalhado foi realizado com o intuito de investigar o papel do tratamento superficial e como ele influencia a dispersão de nanopartículas de ferrita em meio aquoso^{4,43}. Este é fundamentado na síntese de ferrofluidos à base de nanopartículas de cobalto, durante a qual, a determinação sistemática da composição do precipitado e sobrenadante permite seguir a evolução da composição química dos materiais durante os diferentes estágios de síntese. Nesse sentido, para cada fração de material as concentrações em ferro e em cobalto foram determinadas por dosagens químicas clássicas⁴³. Após a etapa 1, o precipitado sempre apresenta uma fração molar em metal divalente:

$$\chi_M = \frac{[Co^{+2}]}{[Co^{+2}] + [Fe^{+3}]} = \frac{1}{3} \quad (2.4)$$

Este resultado que confirma a estequiometria ideal das nanopartículas sintetizadas. Uma análise química mais detalhada do precipitado e do sobrenadante mostra que, devido à condição ácida, parcial dissolução dos nanogrãos começa durante a etapa 2a (equação 2.3) e continua na etapa 2b. Contudo, a liberação de íons Fe^{3+} e Co^{2+} não acontece na razão estequiométrica de 2:1 como esperado a partir da fórmula da ferrita e consequentemente, χ_M é sempre inferior a 0,33. Além disso, o tratamento hidrotérmico com nitrato férrico diminui ainda mais o valor de χ_M pela incorporação de íons Fe^{3+} da solução na superfície das nanopartículas, processo que fica mais eficiente com o acréscimo da temperatura. Ainda, a análise química do sobrenadante mostra que íons de Fe^{3+} liberados durante o estágio 2a são re-precipitados nas nanopartículas, enquanto íons de Co permanecem na solução mesmo após o estágio 2b.

O monitoramento do pH da solução coloidal mostrou que, comparativamente com outros tipos de tratamento superficial, a amostra tratada hidrotermicamente a 100°C com $Fe(NO_3)_3$, cuja superfície é mais rica em Fe^{3+} , é muito estável em relação a dissolução em meio ácido.

Em geral, os precipitados resultantes da hidrólise do ferro em meio aquoso são muito menos solúveis que as ferritas mistas estudadas neste trabalho. A constante de solubilidade em meio fortemente ácido, calculada a partir das energias livres de formação, são da ordem de 10^{-10} à 10^{-2} para o produto na superfície, rico em ferro, e da ordem de 10^5 para as ferritas. Vale ressaltar que, em nossas condições experimentais, vários óxidos/hidróxidos de ferro podem ser formados, entretanto as taxas de dissolução em meio ácido de composto como goetita, hematita e maguemita são menores daquelas associadas a compostos como akaganeita, magnetita, lepidocrocita ou feridrita.

2.3.5 – Parâmetros Utilizados Durante a Síntese das Amostras

Todas as amostras investigadas nesse trabalho foram sintetizadas no Laboratório de Fluidos Complexos – LFC-UnB/Brasil que faz parte do Grupo de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília. As nanopartículas à base de manganês e cobalto foram elaboradas pela professora doutora Renata Aquino⁴⁶ ao passo que as nanopartículas de ferrita mista de manganês e zinco foram sintetizadas pela aluna Vanessa Pilati¹ sob a supervisão da professora doutora Renata Aquino.

Como mostrado anteriormente, a síntese química das amostras depende fortemente dos parâmetros utilizados tais como as soluções alcalinas, soluções metálicas, agitação mecânica, pH e etc. Desta maneira, apresentaremos aqui as informações relevantes utilizadas para síntese dos materiais investigados. A tabela 2.1 reúne informações sobre a composição básica das nanopartículas, a base química utilizada durante o processo de síntese, quais as soluções metálicas utilizadas e o tempo de tratamento térmico em nitrato férrico.

O método de elaboração é basicamente o mesmo descrito anteriormente na seção 2.3.1, entretanto as estratégias por conjunto de amostras são diferentes. As amostras de ferrita de manganês e cobalto foram sintetizadas utilizando como base alcalina a metilamina (pH ~ 9) e a amônia (pH ~ 11) respectivamente, enquanto as amostras de ferrita mista de manganês e zinco foram elaboradas em meio a uma solução básica de hidróxido de sódio (pH ~ 12). Durante os processos de síntese das nanopartículas de ferritas citadas acima, as soluções básicas foram aquecidas sob vigorosa agitação de 1000 rpm e somente quando a temperatura atingiu 100°C as soluções metálicas foram adicionadas. A seguir, uma descrição das soluções metálicas é apresentada para cada tipo de ferrita.

Para a ferrita de manganês, a proporção de adição das soluções metálicas foi tomada de forma estequiométrica MnFe_2O_4 , ou seja, para cada parte de solução de cloreto de manganês (MnCl_2) foram adicionadas duas de solução de cloreto de ferro (FeCl_3). As amostras de ferrita de cobalto, como para a ferrita de manganês, a proporção estequiométrica foi obedecida e a adição 1:2 de nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) e de cloreto de ferro (FeCl_3) foi utilizada. Já para as amostras de ferrita mista de manganês e zinco, as proporções dos metais foram tomadas na proporção Fe:Zn:Mn como 2:y(1-y),

onde y varia de 0,1 a 0,9 dependendo da amostra em questão. As soluções metálicas adicionadas foram as de cloreto de ferro (FeCl_3), cloreto de zinco (ZnCl_2) e cloreto de manganês (MnCl_2), respectivamente.

Nome	Composição básica	Base Química	Soluções Metálicas	Tempo de tratamento (minutos)
Mn0*				0
Mn15				15
Mn30	MnFe_2O_4	CH_3NH_2	FeCl_3 e MnCl_2	30
Mn60				60
Mn120				120
Co0*				0
Co15				15
Co30	CoFe_2O_4	NH_3	FeCl_3 e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	30
Co60				60
Co120				120
ZM1	$(\text{Zn}_{0,1}\text{Mn}_{0,9})\text{Fe}_2\text{O}_4$			
ZM2	$(\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8})\text{Fe}_2\text{O}_4$			
ZM3	$(\text{Zn}_{0,3}\text{Mn}_{0,7})\text{Fe}_2\text{O}_4$			
ZM4	$(\text{Zn}_{0,4}\text{Mn}_{0,6})\text{Fe}_2\text{O}_4$			
ZM5	$(\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{Fe}_2\text{O}_4$	NaOH	FeCl_3 , ZnCl_2 e MnCl_2	15
ZM6	$(\text{Zn}_{0,6}\text{Mn}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$			
ZM7	$(\text{Zn}_{0,7}\text{Mn}_{0,3})\text{Fe}_2\text{O}_4$			
ZM8	$(\text{Zn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2})\text{Fe}_2\text{O}_4$			
ZM9	$(\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1})\text{Fe}_2\text{O}_4$			

Tabela 2.1 - Resumo das condições de síntese utilizadas nas amostras investigadas. O asterisco * indica que essas amostras não sofreram condicionamento químico de superfície em nitrato férrico.

Logo após a etapa de coprecipitação, as partículas são lavadas e passam por um banho ácido de 12h e em seguida são submetidas ao tratamento térmico de superfície. Todas as amostras investigadas aqui passaram por esse procedimento, que consiste na fervura do precipitado com nitrato férrico ($\text{Fe}[\text{NO}_3]_3$), com exceção das amostras MnO e CoO que são “brutas” de síntese, ou seja, não sofreram o tratamento hidrotérmico em nitrato férrico. Foram escolhidos tempos específicos de 15, 30, 60 e 120 minutos de tratamento térmico para as amostras de manganês e cobalto e dessa maneira essas amostras foram nomeadas conforme estes tempo de tratamento de superfície (vide tabela 2.1). Já as amostras de ferrita mista de manganês e zinco foram tratadas durante 15 minutos.

As amostras de ferrita mista de manganês e zinco não foram nomeadas conforme o tempo de tratamento de superfície, mas sim conforme a proporção de zinco que cada amostra apresenta (veja tabela 2.1). Deste modo, por exemplo a amostra de ferrita mista nomeada ZM4 apresenta uma proporção de zinco de 40%.

2.3.6 – Composição Química das Nanopartículas – Dosagens químicas

Com o intuito de se verificar a qualidade e a composição química dos materiais elaborados, foram realizadas medidas de Espectroscopia de Absorção Atômica – EAA, na Central de Análises do Instituto de Química da Universidade de Brasília – IQ/UnB. Esta técnica nos permite obter informações sobre as concentrações dos metais que constituem a estrutura da ferrita. Assim, a tabela 2.2 resume as informações para as concentrações em metal trivalente e divalente, além da fração molar em metal divalente χ_M (através da qual podemos quantificar a quantidade de ferro na nanopartícula), as frações volumétricas do núcleo ϕ_c e da superfície ϕ_s e a espessura e da camada superficial rica em ferro.

Os resultados obtidos pelas dosagens químicas são aplicados ao modelo núcleo-casca (modelo *core-shell* apresentado no apêndice A) que nos permite calcular as informações relevantes das partículas logo após a síntese.

Nome	χ_M	ϕ_n/ϕ	ϕ_s/ϕ	e (nm)
Mn0*	0,33	-	-	-
Mn15	0,25	0,75	0,25	0,6
Mn30	0,25	0,75	0,25	0,5
Mn60	0,24	0,72	0,28	0,5
Mn120	0,18	0,54	0,46	0,9
Co0*	0,33	-	-	-
Co15	0,24	0,72	0,28	1,0
Co30	0,19	0,56	0,44	1,6
Co60	0,18	0,53	0,47	1,8
Co120	0,17	0,50	0,50	1,9
ZM1				1,0
ZM2	0,22	0,65	0,35	1,0
ZM3	0,21	0,61	0,39	0,9
ZM4	0,19	0,56	0,44	0,9
ZM5	0,18	0,54	0,46	1,0
ZM6	0,18	0,52	0,48	0,9
ZM7	0,16	0,45	0,55	1,1
ZM8	0,17	0,49	0,51	1,0
ZM9	0,14	0,40	0,60	1,1

Tabela 2.2 – Resultados das dosagens químicas por Espectroscopia de Absorção Atômica. χ_M representa a fração molar em metal divalente, ϕ_n/ϕ é a fração volumétrica do núcleo da partícula, ϕ_s/ϕ é a fração volumétrica da superfície e e é uma estimativa da espessura da camada superficial. O asterisco * indica que essas amostras não sofreram condicionamento químico de superfície em nitrato férrico.

Da tabela 2.2 acima podemos notar algumas conclusões interessantes da aplicação do modelo *core-shell* às nanopartículas investigadas neste trabalho. A fração em metal divalente χ_M tem como valor ideal 0,33 para uma ferrita estequiométrica. Entretanto, observamos valores inferiores a este o que é uma forte evidência que o tratamento térmico de superfície proporcionou num enriquecimento em ferro da nanopartícula contribuindo para redução do valor da fração em metal divalente. Em

trabalhos anteriores⁵ concluiu-se que o tratamento térmico em nitrato férrico além de promover um acréscimo na concentração de ferro acarreta também na remoção de cátions divalentes mal coordenados na superfície e ambos os fatores colaboram para a redução do valor da fração em metal divalente. Além disso, observa-se uma diminuição dos valores da fração do núcleo da partícula ϕ_n/ϕ evidenciando que o volume do núcleo estequiométrico diminui proporcionalmente com o valor de χ_M , e podemos concluir que a camada superficial rica em ferro detém grande parte do volume das nanopartículas.

2.4 – CONCLUSÃO

Apresentamos neste capítulo a técnica utilizada para a síntese de nanopartículas magnéticas *core-shell* de ferrita de manganês, ferrita de cobalto e ferrita mista de manganês e zinco para elaboração de fluidos magnéticos. Esse método de síntese oferece a vantagem de termos partículas que não são envolvidas por nenhum tipo de moléculas. A elaboração de um EDL-MF depende da qualidade das partículas sintetizadas (estrutura cristalina, tamanho), do estado da superfície das nanopartículas como também das condições físico-químicas da solução, que condicionam uma repulsão eletrostática eficaz. O sucesso na obtenção dos materiais reside na altíssima qualidade em que o processo de síntese ocorre.

Os materiais investigados neste trabalho de tese se cristalizam em uma estrutura cúbica de faces centradas (CFC) do tipo espinélio onde distribuição catiônica nos interstícios dos materiais maciços é governada pela teoria do campo cristalino o qual prevê que devido à distribuição eletrônica dos cátions envolvidos haverá uma energia de estabilização do campo cristalino. O processo de elaboração dos materiais, o estado de oxidação e o tipo de elemento químico utilizado para síntese são cruciais na distribuição de cátions nos materiais nanoestruturados e assim esperamos que nesses tipos de partículas haverá uma distribuição catiônica diferente da ideal.

Por fim, mostramos que podemos sintetizar nanopartículas de ferrita do tipo espinélio e dispersá-las em meio ácido graças a uma estratégia núcleo-superfície (*core-shell*) de composição química. Essa tática foi imposta devido ao fato de que em meio ácido, essas nanopartículas sofrem dissociação química devido à termodinâmica do processo de síntese. Contudo, o método utilizado para proteger as partículas da

dissolução induz a um enriquecimento com ferro da superfície dessas, dificultando o acesso às propriedades individuais. Um modelo que leva em conta um núcleo de ferrita estequiométrica envolvido por uma camada superficial de óxido de ferro, de composição $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, permite avaliar de forma satisfatória a fração volumétrica em material magnético. Dessa forma, o processo de elaboração desses materiais leva a uma composição heterogênea que é considerada num modelo *core-shell* ($\text{MFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) onde o núcleo consiste de uma ferrita estequiométrica e a casca é composta de maguemita responsável pela prevenção da dissociação química em meio ácido.

2.5 – REFERÊNCIAS

- ¹ Vanessa Pilati. Produção de Nanocoloides Magnéticos de Ferritas Mistas de Zn-Mn e Propriedades Magnéticas de Nanopartículas Isoladas. Master's Thesis, Universidade de Brasília, (2013).
- ² R. Massart. Preparation of Aqueous Liquids in Alkaline and Acid Media. IEEE Trans. Magnetism, MAG-17: 1247-1248. (1981).
- ³ F. A. Tourinho. Thèse de Doctorat d'Etat, Université Paris 6. (1988).
- ⁴ M.H. Sousa. Thèse de Doctorat, Université Paris 6, Universidade de Brasília. (2003).
- ⁵ J. A. Gomes, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, R. Aquino, G. J. da Silva, J. Depeyrot, E. Dubois and R. Perzynski, Synthesis of Core-Shell Ferrite Nanoparticles for Ferrofluids: Chemical and Magnetic Analysis, The Journal of Physical Chemistry C, 112(16):6220-6227. (2008).
- ⁶ G. C. Lavorato, D. Peddis, E. Lima, H. E. Troiani, E. Agostinelli, D. Fiorani, R. D. Zysler, and E. L. Winkler, J. Magnetic Interactions and Energy Barrier Enhancement in Core/Shell Bimagnetic Nanoparticles, Phys. Chem. C, 119, 15755–15762, (2015).
- ⁷ A. L.-Ortega, M. Estrader, G. S.-Alvarez, A. G. Roca and J. Nogués, Applications of Exchange Coupled Bi-Magnetic Hard/Soft and Soft/Hard Magnetic Core/Shell Nanoparticles, Phys. Rep., 553, 1-32 (2015).
- ⁸ S. Calvin, E. E. Carpenter, V. G. Harris and S. A. Morrison. Use of multiple-edge refinement of extended x-ray absorption fine structure to determine site occupancy in mixed ferrite nanoparticles. Applied Physics Letters. 81(20), 11 November (2002).
- ⁹ H. Mamiya, N. Terada, H. Kitazawa, A. Hoshikawa and T. Ishigaki. Structural and Magnetic Properties of Dilute Spinel Ferrites: Neutron Diffractometry and Magnetometry Investigations, Journal of Magnetism, 16(2) 134-139, (2011).
- ¹⁰ Z. Klencsár, G. Tolnai, L. Korecz, I. Sajó, P. Németh, J. Osán, S. Mészáros and E. Kuzmann. Cation distribution and related properties of $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ spinel nanoparticles. Solid State Sciences. 24, 90-100 (2013).
- ¹¹ A. Kodre, I. Arčon, J. P. Gomilšek and D. Markovec. An expanded EXAFS model of Mn, Zn and Fe Spinel Nanoparticles. Acta Chim. Slov., 55, 125-131, (2008).
- ¹² E. Auzans, D. Zins, E. Blums and R. Massart. Synthesis and properties of Mn-Zn ferrite ferrofluids. Journal of Materials Science, 34: 1253-1260, (1999).
- ¹³ C. N. Chinnasamy, Aria Yang, S. D. Yoon, Kailin Hsu, M. D. Shultz, E. E. Carpenter, S. Mukerjee, C. Vittoria, and V. G. Harris. Size dependent magnetic properties and cation inversion in chemically synthesized $MnFe_2O_4$ nanoparticles. Journal of Applied Physics 101, 09M509 (2007).
- ¹⁴ J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, E. Devlin and A. Kostikas, Size-dependent magnetic properties of $MnFe_2O_4$ fine particles synthesized by coprecipitation, Phys. Rev. B., 54, 92880, (1996).
- ¹⁵ E. E. Carpenter, C. J. O'Connor, and Vincent G. Harris. Atomic structure and magnetic properties of $MnFe_2O_4$ nanoparticles produced by reverse micelle synthesis. Journal of Applied Physics 85, 5175 (1999).

- ¹⁶ D. Carta, M. F. Casula, G. Mountjoy and A. Corrias, Formation and cation distribution in supported manganese ferrite nanoparticles: an X-ray absorption study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 3108-3117, (2008).
- ¹⁷ D. Carta, M. F. Casula, P. Floris, A. Falqui, G. Mountjoy, A. Boni, C. Sangregorio, A. Corrias. Synthesis and Microstructure of Manganese Ferrite Colloidal Nanocrystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**: (5074-5083), (2010).
- ¹⁸ B. D. Cullity and C. D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. John Wiley and Sons Ltd, New Jersey, second edition, Jun (2009).
- ¹⁹ J. A. Gomes, G. M. Azevedo, J. Depeyrot, J. Mestnik-Filho, F. L. O. Paula, F. A. Tourinho, and R. Perzynski, Structural, Chemical, and Magnetic Investigations of Core-Shell Zinc Ferrite Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, 116, 24281-24291, (2012).
- ²⁰ Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Manganese Iron Oxide (Jacobsite) - JCPDS, No 01-073-1964. Notas técnicas, International Centre for Diffraction Data, (2011).
- ²¹ D. Carta, M. F. Casula, A. Falqui, D. Loche, G. Mountjoy, C. Sangregorio, A. Corrias. A Structural and Magnetic Investigation of the Inversion Degree in Ferrite Nanocrystals MFe_2O_4 ($M = Mn, Co, Ni$). *J. Phys. Chem. C.*, 113:(8606-8615), (2009).
- ²² A. Yang, C. N. Chinnassamy, J. M. Greneche, Y. Chen, S. D. Yoon, Z. Chen, K. Hsu, Z. Cai, K. Ziener, C. Vittoria, V. G. Harris. Enhanced Néel Temperature in Mn Ferrite Nanoparticles Linked to Growth-Rate-Induced Cation Inversion. *Nanotechnology.*, 20: (1-9), (2009).
- ²³ T. Tangcharoen, W. Klysubun, C. Kongmark, and W. Pecharapa, Synchrotron X-Ray Absorption Spectroscopy and Magnetic Characteristics Studies of Metal Ferrites (metal = Ni, Mn, Cu) Synthesized by Sol-Gel Auto Combustion Method, *Phys. Status. Solidi A*, 211, 1903-1911, (2014).
- ²⁴ E. Kravtsov, D. Haskel, A. Cady, A. Yang, C. Vittoria and X. Zuo, V. G. Harris, Site-specific local structure of Mn in artificial manganese ferrite films, *Phys. Rev. B.*, 104114 (74) (2006).
- ²⁵ A. Yang, Z. Chen, A. L. Geiler, X. Zuo, D. Haskel, E. Kravtsov, C. Vittoria, V. G. Harris, Element- and site-specific oxidation state and cation distribution in manganese ferrite films by diffraction anomalous fine structure, *Appl. Phys. Lett.*, 93, 052504, (2008).
- ²⁶ C. N. Chinnassamy, A. Yang, S. D. Yoon, K. Hsu, M. D. Shultz, E. E. Carpenter, S. Mukerjee, C. Vittoria and V. G. Harris. Size dependent magnetic properties and cation inversion in chemically synthesized $MnFe_2O_4$. *Journal of Applied Physics*, 101, 09M509, (2007).
- ²⁷ E. Kravtsov, D. Haskel, A. Cady, A. Yang, C. Vittoria and X. Zuo, Site-specific local structure of Mn in artificial manganese ferrite films, *Phys. Rev. B.*, 104114 (74) (2006).
- ²⁸ A. Yang, C. N. Chinnassamy, J. M. Greneche, Y. Chen, S. D. Yoon, K. Hsu, C. Vittoria and V. G. Harris. Large tunability of Néel temperature by growth-rate-induced cation distribution in Mn-Ferrite nanoparticles. *Applied Physics Letter*, 94 113109, (2009).

- ²⁹ M. A. Denecke, W. Gunber, G. Buxbaum and P. Kuske, Manganese valence in precipitated manganese ferrite, *Mat. Res. Bull.*, 27, 507-514, (1992).
- ³⁰ T. Tangcharoen, W. Klysubun, C. Kongmark, and W. Pecharapa, Synchrotron X-Ray Absorption Spectroscopy and Magnetic Characteristics Studies of Metal Ferrites (metal = Ni, Mn, Cu) Synthesized by Sol-Gel Auto Combustion Method, *Phys. Status. Solidi A*, 211, 1903-1911, (2014).
- ³¹ Z. Beji, M. Sun, L. S. Smiri, F. Herbst, C. Mangeney and S. Ammar, Polyol synthesis of non-stoichiometric Mn–Zn ferrite nanocrystals: structural/microstructural characterization and catalytic application, *RSC Adv.*, 5, 65010–65022 (2015).
- ³² Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Cobalt Iron Oxide - JCPDS, No 00-022-1086. Notas técnicas, International Centre for Diffraction Data, (2011).
- ³³ R. Safi, A. Ghasemi, R. S-Razavi and M. Tavousi. The role of pH on the particle size and magnetic consequence of cobalt ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 396, 288–294, (2015).
- ³⁴ R. S. Yadav, J. Havlica, J. Masilko, L. Kalina, M. Hajdúchová, V. Enev, J. Wasserbauer, I. Kuřitka and Z. Kozakova. Structural, Cation Distribution, and Magnetic Properties of CoFe_2O_4 Spinel Ferrite Nanoparticles Synthesized Using a Starch-Assisted Sol–Gel Auto-Combustion Method. *J Supercond Nov Magn*. 28:1851–1861 (2015).
- ³⁵ S. Li, V. T. John, C. O'Connor, V. Harris and E. Carpenter. Cobalt-ferrite nanoparticles: Structure, cation distributions, and magnetic properties. *Journal of Applied Physics*, 87, 9: 6223-6225, (2000).
- ³⁶ D. Peddis, C. Cannas, G. Piccaluga, E. Agostinelli and D. Fiorani. Spin-glass-like freezing and enhanced magnetization in ultra-small CoFe_2O_4 nanoparticles. *Nanotechnology*, 21:125705, (2010).
- ³⁷ E. Solano, L. P.-Mirabet, F. M.-Julian, R. Guzmán, J. Arbiol, T. Puig, X. Obradors, R. Yañez, A. Pomar, S. Ricart and J. Ros, Facile and efficient one-pot solvothermal and microwaveassisted synthesis of stable colloidal solutions of MFe_2O_4 spinel magnetic nanoparticles, *J Nanopart Res*, 14:1034, (2012).
- ³⁸ B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Nakatsuka and A. Narayanasamy. Irregular distribution of metal ions in ferrites prepared by co-precipitation technique structure analysis of Mn-Zn ferrite using extended X-ray absorption fine structure. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 217, 99-105, (2000).
- ³⁹ H. Mamiya, N Terada, H. Kitazawa, A. Hoshikawa and T Ishigaki. Structural and Magnetic Properties of Dilute Spinel Ferrites: Neutron Diffractometry and Magnetometry Investigations, *Journal of Magnetism*, 16(2) 134-139, (2011).
- ⁴⁰ D. Markovec, A. Kodre, I. Arčon and M. Drofenik. Structure of Manganese zinc ferrite spinel nanoparticles prepared with co-precipitation in reversed microemulsions. *J. Nanopart. Res.* 11:1145-1158 (2009).
- ⁴¹ J.A. Gomes, M.H. Sousa, G.J. da Silva, F.A. Tourinho, J. Mestnik-Filho, R. Itri, G.de M. Azevedo and J. Depeyrot. Cation distribution in copper ferrite nanoparticles of ferrofluids: A synchrotron XRD and EXAFS investigation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 300, e213–e216 (2006).

-
- ⁴² F. A. Tourinho, R. Franck and R. Massat, Aqueous Ferrofluids Based on Manganese and Cobalt Ferrite, *Journal of Materials Science*, (25)(7): 3249-3254, (1990).
- ⁴³ M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J. da Silva and M. C. F. L. Lara, New Electric Double-Layered Magnetic Fluids Based on Copper, Nickel and Zinc Ferrite Nanostructures, *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(6):1168-1175, (2001).
- ⁴⁴ A. F. C. Campos, F. A. Tourinho, G. J. da Silva, M. C. F. L. Lara, J. Depeyrot. "Nanoparticles Superficial Density of Charge in Electric Double-Layered Magnetic Fluid: A Conductometric and Potentiometric Approach". *Eur. Phys. J.*, **6**: 29-35, (2001).
- ⁴⁵ R. Aquino, Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, (1998).
- ⁴⁶ Renata Aquino. Synthèse et caractérisation de ferrofluides basé en ferrites de manganèse et maghémite dopé avec des atomes de samarium et Yttrium: Étude magnétique et magnéto-optiques. PhD thesis, Université Paris 6 – Pierre et Marie Curie/Fr. (2003).

PARTE II

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

CAPÍTULO 3

CAPÍTULO 3 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS UTILIZADOS NA INVESTIGAÇÃO ESTRUTURAL DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DO TIPO ESPINÉLIO

3.1 – INTRODUÇÃO	45
3.2 – MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO: TEM/HRTEM	47
3.2.1 – Morfologia e Polidispersão de Sistemas Nanoestruturados.....	47
3.2.2 – Obtenção e Análise de Micrografias Obtidas por TEM e HRTEM.....	48
3.3 – DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE ÁREA ESPECÍFICA - SAED	50
3.3.1 – Histórico	51
3.3.2 – Princípios do Método.....	51
3.3.3 – O Preparo das Amostras e Coleta dos Dados	53
3.4 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X - XRD	54
3.4.1 – Histórico	55
3.4.2 – Espalhamento por um Elétron	56
3.4.3 – Espalhamento por um Cristal.....	57
3.4.4 – Efeito Térmico: Fator de Debey-Waller	58
3.4.5 – Fator de Lorentz e de Polarização	59
3.4.6 – Fatores de Correção	60
3.4.7 – Largura do Feixe Difrato – Tamanho Cristalino.....	61
3.4.8 – Preparo das Amostras e Coleta de Dados	63
3.5 – DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS – NPD.....	63
3.5.1 – Histórico	65
3.5.2 – Espalhamento Nuclear	66
3.5.3 – Difração de Nêutrons por Materiais Magnéticos.....	68
3.5.4 – Difração de Raios X versus Difração de nêutrons.....	69
3.5.5 – Preparo das Amostras e Coleta de Dados	70
3.6 – O MÉTODO DE REFINAMENTO DE RIETVELD	71
3.6.1 – Princípios do Método.....	72

3.6.2 – Intensidade Calculada	73
3.6.3 – Fatores de Qualidade do Refinamento.....	75
3.7 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X - XAS.....	76
3.7.1 – Princípios do Método.....	80
3.7.2 – Região de XANES	82
3.7.3 – Região de EXAFS.....	84
3.7.4 – Preparo das Amostras e Coleta de Dados	86
3.8 – CONCLUSÃO.....	87
3.9 – REFERÊNCIAS	95

CAPÍTULO 3 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS UTILIZADOS NA INVESTIGAÇÃO ESTRUTURAL DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DO TIPO ESPINÉLIO

3.1 – INTRODUÇÃO

Este capítulo tem por objetivo familiarizar o leitor com os conceitos básicos e com as técnicas experimentais utilizadas para caracterizar as amostras investigadas neste trabalho. Portanto, não tem a intenção de aprofundar detalhes teóricos a respeito dessas técnicas, uma vez que sua utilização no meio científico é bastante corriqueira. Para o leitor que está familiarizado com as técnicas experimentais elucidadas neste capítulo, recomenda-se que passe à leitura do próximo capítulo sem perda de coerência e conteúdo.

De maneira geral, após a síntese de fluidos magnéticos, faz-se necessária uma investigação das propriedades dos materiais obtidos por meio de técnicas experimentais que nos permite um olhar em escala atômica, por exemplo, da estrutura cristalina e um olhar micrométrico quando nos focamos em aglomerados de partículas.

Várias técnicas experimentais vêm sendo utilizadas usualmente no ramo científico para caracterizar sistemas nanométricos como aqueles que são objetos de estudo desta tese. No estudo de nanopartículas do tipo MFe_2O_4 (onde $M = Mn, Fe, Co, Ni$ e Zn), Solano¹ *et al* investigaram as propriedades estruturais através do refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios X e de nêutrons das amostras sintetizadas por crescimento assistido por microondas e por síntese solvotérmica. Os autores compararam os resultados da distribuição catiônica das partículas obtidos por esses dois métodos de síntese. Além disso, a cristalinidade e a estrutura dessas partículas foram verificadas por microscopia de transmissão eletrônica. Thomas² *et al* cruzaram os resultados obtidos de difração de nêutrons com os de Mössbauer para investigar dependência da temperatura das propriedades magnéticas de ferrita de zinco sintetizadas pelo método sol-gel. Além disso, os autores realizaram medidas ZFC/FC para se estudar a temperatura de bloqueio e a magnetização dessas amostras. Também investigando as propriedades magnéticas das ferritas de zinco, Yeary³ *et al* combinaram os resultados obtidos pelas técnicas de fluorescência e difração de raios X, difração de nêutrons e microscopia de transmissão eletrônica. As nanopartículas de ferrita bio-sintetizadas

melhoraram as propriedades magnéticas em comparação com aquelas obtidas por processos químicos. As propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn foram abordadas em vários trabalhos utilizando técnicas de difração de raios X^{4,5}, difração de nêutrons⁶, absorção de raios X^{7,8,9}, microscopia de transmissão eletrônica¹⁰, difração eletrônica¹¹, curvas ZFC/FC¹² e ciclos de histerese¹³. Já em ferritas espinélio do tipo MFe_2O_4 (M = Mn e Co) trabalhos anteriores utilizaram as técnicas de difração de raios X¹⁴, difração de nêutrons^{1,15}, absorção^{16,17,18} de raios X, estrutura fina de difração anômala¹⁹, SAED²⁰ e TEM/HRTEM^{21,22,23} para caracterização estrutural desses materiais.

Portanto, verificamos que uma ampla variedade de técnicas pode ser utilizada para investigação magnética e estrutural de sistemas nanoestruturados do tipo espinélio. Desta maneira, optamos por caracterizar em escala atômica os materiais investigados neste trabalho através da utilização das técnicas de Difração de Raios X (XRD), Difração de Nêutrons (NPD), Difração de Elétrons de Área Específica (SAED) e Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS). Já a análise micrométrica ficou a cargo das técnicas de Microscopia de Transmissão Eletrônica e Transmissão Eletrônica de Alta Resolução (TEM/HRTEM). Além disso, efetuamos uma caracterização mais elaborada utilizando o método de refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios X e de nêutrons e desta maneira obtivemos informações estruturais com alto grau de confiabilidade.

Deste modo, a estrutura desse capítulo será dividida da seguinte maneira. Inicialmente abordaremos as técnicas de investigação micrométrica de transmissão eletrônica TEM e HRTEM e passaremos ao estudo das técnicas de investigação em escala atômica difração eletrônica (SAED), difração de raios X (XRD), difração de nêutrons (NPD). Estudaremos também o método de refinamento de Rietveld para obtenção de parâmetros estruturais e por fim vamos abordar a técnica de absorção de raios X (XAS).

3.2 – MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO: TEM/HRTEM

A seguir faremos uma abordagem teórica e histórica dos conceitos físicos por trás das técnicas de Microscopia de Transmissão Eletrônica (*Transmission Electron Microscopy* – TEM) e Microscopia de Transmissão Eletrônica de Alta Resolução (*High Resolution Transmission Electron Microscopy* – HRTEM).

3.2.1 – Morfologia e Polidispersão de Sistemas Nanoestruturados

O tamanho médio das nanopartículas de ferrita pode ser determinado utilizando-se várias técnicas experimentais dentre as quais podemos citar as mais utilizadas corriqueiramente a Espectroscopia de Absorção de Raios X – XAS, Difração de Raios X – XRD, Difração de Nêutrons – NPD, etc. Apesar de essas técnicas fornecerem informações precisas sobre o diâmetro cristalino, nada pode ser obtido sobre a morfologia, cristalinidade e a polidispersão, embora esse seja um dos parâmetros estruturais mais importantes das nanopartículas. A Microscopia de Transmissão Eletrônica – TEM e a Microscopia de Transmissão Eletrônica de Alta Resolução – HRTEM são técnicas experimentais que nos permite investigar essas características de sistemas nanoestruturados como os das ferritas do tipo espinélio. Além disso, a técnica de TEM é única devido ao fato de fornecer uma imagem no espaço real da distribuição atômica em um nanocristal ou em sua superfície²⁴.

Em ambas as técnicas, os elétrons são gerados por um filamento em vácuo e acelerados por dois eletrodos carregados que formam uma diferença de potencial, ddp, de algumas centenas de kV. Os elétrons provenientes desse processo constituem um feixe que é então focalizado por uma série de lentes eletrostáticas ou magnéticas na amostra a ser investigada. O comprimento de onda λ do feixe se relaciona com a ddp pela seguinte equação

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e eU \left(1 + \frac{eU}{2m_e c^2} \right)}} \quad (3.1)$$

onde h é a constante de Planck, c a velocidade da luz no vácuo, e e m_e são a carga e a massa do elétron respectivamente.

O feixe de elétrons incide sobre a amostra por meio de lentes magnéticas (da mesma maneira como a luz é focalizada na ocular de um microscópio ótico) que permitem uma varredura do material investigado. Assim que os elétrons penetram o material, eles interagem e são espalhados em direções particulares que dependem das características do material investigado. Desta maneira, os elétrons transmitidos sofrem interferência com os elétrons difratados e as figuras de difração captadas por uma câmera ou placa fosforescente carregam informações sobre a estrutura cristalina, densidade e a composição do material.

3.2.2 – Obtenção e Análise de Micrografias Obtidas por TEM e HRTEM

As amostras investigadas são preparadas da seguinte maneira. Uma gota de ferrofluido à base de ferrita mista é cuidadosamente diluído em pH neutro e em seguida é depositado sobre uma grade de cobre recoberta de carbono, com uma área aproximada de 3 mm². Após a evaporação de todo o líquido, é obtida uma fina camada de nanopartículas dispersas formando um substrato. A coleta de dados é realizada utilizando-se um microscópio de transmissão eletrônica JEOL mod. JEM2010[©] como o apresentado na figura 3.1 e a análise das imagens é realizada com o auxílio do programa²⁵ ImageJ[©] que consiste numa ferramenta de processamento de imagens.



Figura 3.1 - Microscópio de transmissão eletrônica JEOL mod.JEM2010[©].

Modificações na geometria óptica do aparelho permitem a observação tanto no plano da amostra, espaço direto, quanto no plano de Fourier, espaço recíproco. No espaço direto da amostra, contam-se as imagens em alta resolução. A figura 3.2 apresenta a micrografia do pó da amostra de ferrita mista de Mn-Zn.

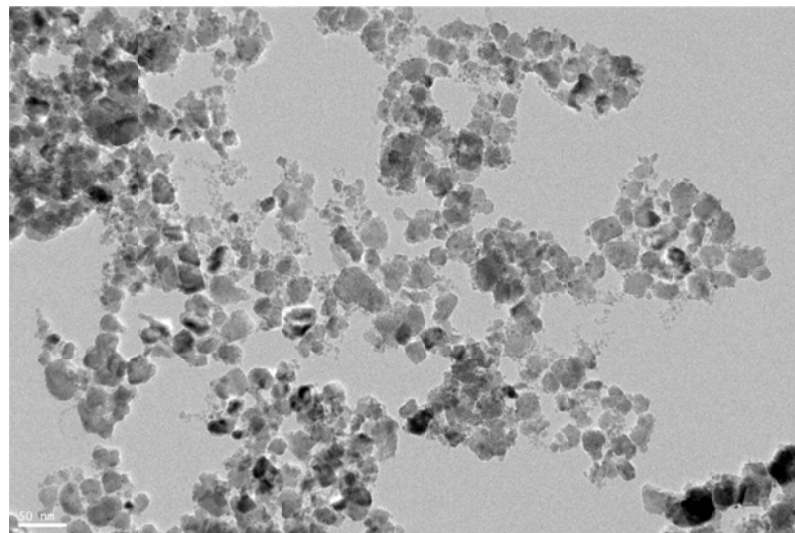


Figura 3.2 – Microscopia obtida da amostra de mista $\text{Zn}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

3.3 – DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE ÁREA ESPECÍFICA - SAED

A velocidade e consequentemente a quantidade de movimento linear de um elétron num microscópio de transmissão eletrônica depende da voltagem de aceleração V e é determinada subtraindo da energia cinética a energia potencial (perdida) eV . Resulta dessa relação um comprimento de onda bastante pequeno, por exemplo, para um microscópio operando com uma voltagem de 300 kV, tem um $\lambda = 0,0197$ nm e esta é claramente a base para utilização da técnica de difração de elétrons uma vez que podemos relacionar o comprimento de onda com a quantidade de movimento à partir da relações de Planck e de Broglie.

Enquanto os raios X são espalhados por elétrons nos átomos, os elétrons incidentes são primariamente espalhados pelos prótons no núcleo e a amplitude de espalhamento será proporcional ao número atômico Z . Entretanto, os elétrons da amostra produzem um importante papel blindando o núcleo dos elétrons do feixe incidente por uma quantidade proporcional ao fator de espalhamento atômico de raios X, f . Consequentemente, a amplitude de espalhamento atômico de elétrons, f_e é proporcional a $(Z - f)$. Deste modo, a técnica de difração de elétrons é empregada para constatar a cristalinidade da estrutura dos materiais investigados.

Vários autores utilizam esta técnica para auxiliá-los na determinação de estruturas cristalinas tais como a estrutura dos materiais investigados neste trabalho. Sun²⁶ *et al* utilizaram a técnica de difração eletrônica na investigação da estrutura de ferrita de manganês, cobalto e magnetita monodispersas para aplicações biomédicas. A evolução do tamanho e propriedades magnéticas de nanopartículas de ferrita de cobalto substituídas por cátions de manganês foram investigadas²⁷ confrontando informações obtidas por técnicas estruturais TEM, HRTEM, XRD e EDX com informações obtidas por *SQUID*. Deste modo, os autores concluíram que a substituição de cátions de cobalto por cátions de manganês reduz o tamanho dos cristalitos, provoca um aumento na magnetização de saturação e uma diminuição do campo coercivo. A evolução da substituição de cátions de Cr em nanopartículas de ferrita mista de manganês e zinco foi investigada por Hankare²⁸ *et al*. Os autores investigaram as mudanças estruturais e morfológicas dos materiais utilizando difração de elétrons, difração de raios X, espectroscopia de raios X de energia dispersiva e por estudo da transformada de Fourier

de infravermelho. Tendo em vista o vasto campo de aplicações da técnica de difração de elétrons, faremos agora um rápido levantamento teórico.

3.3.1 – Histórico

Em 1924, Louis de Broglie, físico experimental francês, propôs em sua tese de doutorado a hipótese de ondas de matéria. Desde então, outros físicos de renome como A. Einstein, C. J. Davisson, L. H. Germer e G. P. Thomson se preocuparam em constatar essas evidências experimentalmente. Pouco tempo depois, já em 1937, Davisson e Thomson foram contemplados com o Prêmio Nobel de Física pela demonstração do caráter dual dos elétrons através do fenômeno de difração eletrônico por cristais. J. J. Thomson ganhou o Nobel por demonstrar que o elétron é uma partícula e seu filho, G. P. Thomson ganhou por demonstrar que o elétron é uma onda, caracterizando assim o comportamento dual onda-partícula.

Difração eletrônica de materiais policristalinos tem uma longa história desde sua descoberta em 1929 por Thomson. Ao contrário dos microscópios eletrônicos atuais operados com uma voltagem de 200 kV (ou até voltagens superiores), os trabalhos pioneiros neste campo foram realizados com energias bem inferiores entre 10 e 80 kV.

As intensidades de espalhamento de elétrons são cerca de 10^6 vezes maior do que aquelas de raios X, o que favorece a utilização de difração eletrônica no estudo de amostras de volume extremamente pequenos e se torna, em princípio, uma técnica mais adequada para determinações de estrutura de materiais nanocristalinos.

3.3.2 – Princípios do Método

A técnica de Difração de Elétrons de Área Específica – SAED (*Specific Area Electron Diffraction*) é utilizada para a investigação da cristalinidade das amostras investigadas neste trabalho. Esta técnica experimental é realizada com o auxílio de microscópios de transmissão (TEM) que baseia a análise de estruturas por meio de padrões de difração em 2D a partir da formação de imagens por interferência

construtiva dos feixes de elétrons espalhados. A amostra irá difratar fortemente o feixe eletrônico em regiões bem definidas que dependem do comprimento de onda dos elétrons e da distância interplanar, d_{hkl} , de acordo com a lei de Bragg. Dependendo da natureza da amostra, o padrão de difração consiste em uma rede de pontos discretos (formados por monocristais) ou uma série de anéis concêntricos (para amostras com os cristais orientados aleatoriamente).

Embora a técnica de difração de elétrons forneça informações sobre as mesmas grandezas investigadas pela técnica de difração de raios X a opção pelo uso de uma em detrimento da outra se deve por alguns motivos, dentre eles:

- ✓ os elétrons têm um poder de penetração menor que o dos raios X e são facilmente absorvidos pela atmosfera, pois ionizam as moléculas do ar. Por essa razão alguns procedimentos são realizados para coleta dos dados como (i) utilizar amostras finas e (ii) inserir a amostra em ambiente a vácuo;
- ✓ o feixe de elétrons tem espalhamento mais intenso que os raios X (cerca de 10^6 mais intenso), o que acaba rendendo padrões de difração em tempo mais curto. Essa característica somada à seleção do comprimento de onda por meio da voltagem utilizada ajuda a extinguir efeitos como o retroespalhamento ou interações múltiplas dentro da amostra;
- ✓ a intensidade do espalhamento eletrônico decresce rapidamente com o acréscimo de 2θ , o que resulta em um espectro limitado por um intervalo angular muito pequeno de até $2\theta \approx 4^\circ$ quando comparado com a faixa obtida pela difração de raios X;
- ✓ com a difração de elétrons é possível sondar uma área muito pequena da amostra (em torno de $0,1$ a $1 \mu\text{m}^2$, enquanto que a técnica de difração de raios X precisa de alguns centímetros quadrados), aumentando a resolução e sensibilidade da medida, tornando-se um meio alternativo de avaliação das características intrínsecas da estrutura, como as distâncias interplanares e os defeitos estruturais.

3.3.3 – O Preparo das Amostras e Coleta dos Dados

O aparelho utilizado para obtenção dos padrões de difração eletrônica é o mesmo apresentado na seção 3.2.2; um microscópio JEOL mod.JEM2010[®], operando em 200 keV com $\lambda = 0,0025$ nm e as amostras foram preparadas da mesma maneira como para a obtenção das micrografias: diluídas e dispersadas numa grade de cobre revestida de carbono para a obtenção de uma fina camada de nanopartículas. Após esse passo de preparo, as amostras são submetidas à medida difração de elétrons e as análises envolvidas foram realizadas com auxílio do *software* livre *Diffraction Ring Profiler*²⁹ desenvolvido pelo *Department of Chemical and Materials Engineering* da *University of Alberta* (Edmonton/CA), que consiste em uma ferramenta de análise dedicada especialmente a esse tipo de medida.

O termo SAED refere-se à difração de elétrons de uma região específica de uma micrografia obtida por um microscópio de transmissão eletrônica. A figura 3.3 apresenta a micrografia de uma amostra do pó de ferrita mista de manganês e zinco com 10% de proporção de zinco, ZM1, realçando a região selecionada para realização da difração eletrônica.

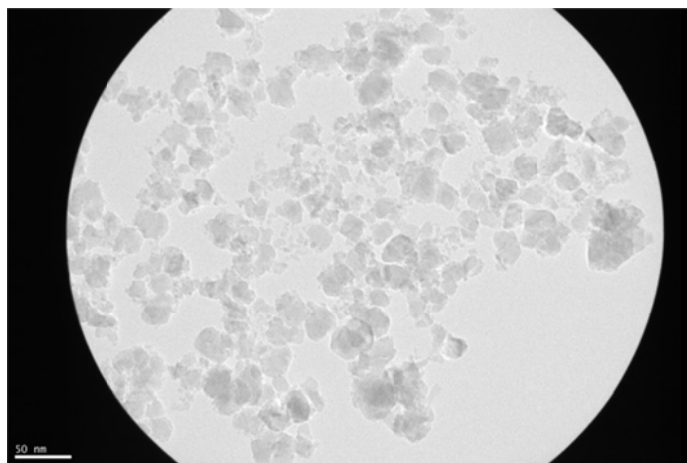


Figura 3.3 – Micrografia da amostra do pó de ferrita mista de manganês e zinco realçando a região selecionada para a medida de difração eletrônica.

Uma vez selecionada a região específica da micrografia inicia-se o processo de difração de elétrons e obtém-se o padrão 2D (figura 3.4) de difração referente à região

específica constituída de um conjunto de anéis concêntricos que representam a estrutura cristalina da amostra. Esses anéis surgem devido à interferência construtiva entre os feixes espalhados pelos cristais aleatoriamente orientados na estrutura da amostra. Desta forma, cada anel representa um plano cristalino das nanopartículas e o desafio é identificar quais planos cristalinos os anéis estão relacionados. A figura 3.4 apresenta o padrão 2D de difração de elétrons da amostra ZM1 correspondente à região específica selecionada na micrografia da figura 3.3.

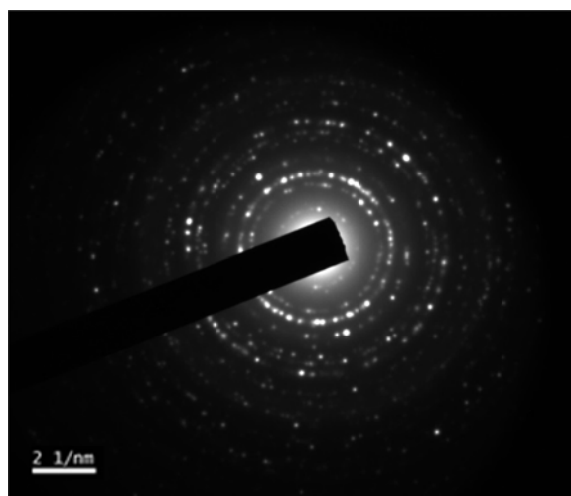


Figura 3.4 – Padrão 2D de difração de elétrons da amostra do pó de ferrita mista de manganês e zinco com 10% de teor de zinco, ZM1.

Após a obtenção do padrão 2D de difração eletrônica, os anéis são investigados com auxílio²⁹ do *software* livre *Diffraction Ring Profiler*[®], que nos permite indexar os anéis, determinar as distâncias interplanares às quais eles correspondem e obter uma espectro de distribuição correspondente às intensidades dos anéis. Assim, a partir de uma comparação entre os resultados obtidos pela análise de dados de difração de elétrons e aqueles tabelados pela JCPDS^{30,31} podemos investigar a cristalografia das amostras estudadas.

3.4 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X - XRD

Uma investigação experimental em estado sólido, quase sempre começa por um estudo da estrutura do material sob a análise. De uma maneira geral podemos afirmar

que todas as propriedades de um sólido cristalino se relacionam de um modo ou outro à sua estrutura cristalina. A técnica mais comum usada para a determinação destas estruturas é a difração de raios X. Esta radiação possui um comprimento de onda da ordem de alguns angstroms, a mesma ordem do espaçamento entre os átomos em um cristal. As figuras de difração são comparadas com materiais padrões cuja estrutura já é bastante conhecida para se conhecer a estrutura do material analisado.

Em trabalhos recentes¹¹ foi utilizada esta técnica para caracterizar nanopartículas de ferrita mista de manganês e zinco obtidos pelo método de coprecipitação com diferentes proporções de manganês. Solano¹ *et al* utilizaram a técnica de difração de raios X paralelamente com a técnica de difração de nêutrons para caracterizar nanopartículas à base de ferrita de vários metais de transição dentre eles Mn, Fe, Co, Ni e Zn. A técnica de difração de raios X também foi utilizada³² junto com a técnica de absorção de raios X para caracterizar nanopartículas de ferrita de níquel, manganês e cobre sintetizadas pelo método de autocombustão sol-gel com o intuito de investigar o grau de inversão catiônica desses materiais. Passaremos ao estudo mais detalhado deste fenômeno físico.

3.4.1 – Histórico

Os raios X foram descobertos pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen em 1895, quando este realizava experimentos com descargas elétricas em gases rarefeitos através de um tubo de Crookes. Esta descoberta lhe rendeu o Prêmio Nobel de 1901.

Anos mais tarde, o físico Max Von Laue, em sua tese de doutorado aplicaria os raios X na física de difração em cristais ao discutir um modelo teórico com Ewald, modelo este que consistia em pequenos osciladores tridimensionais espaçados periodicamente, com distâncias da ordem dos angstroms. Laue, sabendo que o comprimento de onda dos raios X era da mesma ordem de grandeza que essa distância, propôs considerar o cristal como uma grade ideal para a difração dos raios X. A partir dessas considerações, Laue conseguiu obter então o primeiro diagrama de difração e formulou a primeira teoria de difração de raios X pelos cristais, recebendo assim o Prêmio Nobel de 1914.

Em 1915, William Henry Bragg e William Lawrence Bragg desenvolveram uma teoria mais prática de difração de raios X, como instrumento de análise estrutural dos materiais. Esta descoberta reside no fato de os raios X serem difratados pelos cristais e também no fato de eles serem ondas eletromagnéticas com comprimento de onda da ordem das distâncias inter-atômicas. Essas formulações lhes renderam o Prêmio Nobel daquele ano.

3.4.2 – *Espalhamento por um Elétron*

Suponha uma partícula pontual de carga elétrica e e massa m e que uma onda plana eletromagnética monocromática se propaga em sua direção. O campo elétrico associado à onda exerce uma força sobre a partícula, produzindo um movimento oscilatório com aceleração dependente do campo elétrico. De acordo com a teoria clássica do eletromagnetismo³³, uma partícula em movimento acelerado gera uma radiação eletromagnética. Thomson mostrou que a intensidade espalhada por um elétron, num ponto r do espaço é dada por:

$$I_{Th} = I_0 \frac{e^4}{m^2 r^2 c^4} \sin^2 \varphi \quad (3.2)$$

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

$$\sin \varphi = P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (3.3)$$

Este termo, $\sin \varphi = P$, chama-se fator de Polarização. Este sugere que a intensidade espalhada é máxima na direção do feixe enquanto é mínima na direção perpendicular a este.

3.4.3 – Espalhamento por um Cristal

Trataremos agora das figuras de difração obtidas a partir da interação entre a radiação e a matéria. Esses padrões de difração são produzidos por sistemas de átomos que são, em primeira aproximação, considerados estacionários pertencendo a uma estrutura cristalina organizadas em planos reticulares. Supõe-se que a radiação eletromagnética incida sobre esses planos reticulares e seja refletida de forma especular, ou seja, o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão, conforme mostra a figura 3.5.

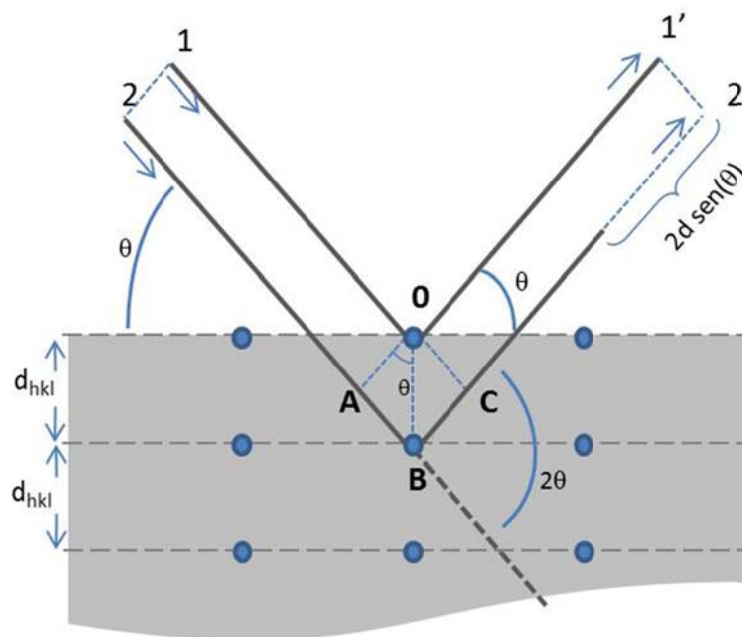


Figura 3.5 - Explicação esquemática da lei de Bragg para o fenômeno de difração de raios X em retículos cristalinos. Feixes de raios X coerentes penetram na amostra e refletem no mesmo ângulo θ de incidência.

A condição para que ocorra interferência construtiva, isto é, quando a diferença de percurso é igual a um número inteiro n de comprimentos de onda λ , é dada por³⁴:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3.4)$$

onde, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} é a distância interplanar característica de uma família de planos (hkl) e n é a ordem de interferência. A relação dada pela equação 3.4 é chamada de lei de Bragg e é usada com exatidão no estudo de difração.

Consideremos a interação da radiação eletromagnética com um cristal, que é uma repetição infinita e periódica de uma base (conjunto de átomos idênticos ou não) em cada nó do retículo. A amplitude da onda difratada pelo plano hkl , normalizada pela radiação espalhada por um único elétron, é dada pelo fator de estrutura, F_{hkl} :

$$F_{hkl} = \sum_j n_j f_{j0} \exp \left[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \right] \quad (3.5)$$

onde, a somatória é realizada sobre todos os átomos j da malha, h, k e l são os índices de Miller, x_j, y_j e z_j são as coordenadas do j -ésimo átomo espalhador na posição r_j , n_j é a multiplicidade do sítio ocupado pelo j -ésimo átomo e f_{j0} é o seu fator de espalhamento em repouso. A intensidade espalhada é proporcional ao quadrado do módulo do fator de estrutura multiplicado pela intensidade de espalhamento por um elétron, I_{Th} (equação 3.2).

3.4.4 – Efeito Térmico: Fator de Debey-Waller

Quando analisamos um edifício cristalino, os átomos constituintes não estão em repouso, mas oscilam em torno de suas posições de equilíbrio r_j . Essas condições modificam a densidade eletrônica de cada átomo e, conseqüentemente, a sua capacidade de espalhar a radiação incidente. Desse modo faz-se necessário introduzir no cálculo do fator de estrutura um termo de flutuação Δr_j e a equação 3.4 pode ser reescrita substituindo o fator de espalhamento do átomo em repouso f_{j0} por um fator de espalhamento f_j que leva em conta essas oscilações. Considerando um modelo isotrópico, este termo pode ser escrito por:

$$f_j = f_{j0} \exp \left[-B_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right] \quad (3.6)$$

onde, $B_j = 8\pi^2 U_j$ é o parâmetro de vibração isotrópica do átomo j , U_j é o quadrado da amplitude média de vibração do átomo em relação a sua posição de equilíbrio. Assim, uma consequência direta é que a densidade eletrônica do átomo se torna mais difusa na medida em que se aumentam os valores de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$, reduzindo assim a capacidade de espalhamento deste átomo.

3.4.5 – Fator de Lorentz e de Polarização

Em estado sólido, a descrição de Ewald considera que o fenômeno de difração somente ocorre quando os nós da rede recíproca interceptam a esfera de reflexão. Se o nó está numa posição de difração por um tempo maior, a intensidade da reflexão correspondente é proporcionalmente maior. Esse fator não é importante se o método utilizado para coletar a intensidade assegura que cada nó da rede recíproca estará em posição de difração durante o mesmo tempo. Contudo, não conseguimos este feito na prática, e esse tempo é diferente para cada nó do espaço recíproco, ou seja, para cada posição de difração. Fatores de divergência do feixe e feixe monocromatizado podem contribuir para uma maior probabilidade de reflexão do plano em virtude de sua orientação ou do tempo em que ele permanece em posição de reflexão. A soma desses efeitos é chamada de fator de Lorentz e, no caso de um difratômetro de pó ($\theta - 2\theta$), é dado por:

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta \sin \theta} \quad (3.7)$$

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

$$L_p = \frac{P_h + (1 - P_h) \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 \theta \cos \theta} \quad (3.8)$$

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

3.4.6 – Fatores de Correção

São três os fatores utilizados para correção da intensidade da radiação espalhada: o coeficiente de extinção, absorção e a correção de fundo contínuo. Abordaremos cada um destes fatores a seguir.

Coeficiente de Extinção

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

A extinção secundária ocorre devido à atenuação da intensidade do feixe de raios X quando este atravessa um material. A intensidade do feixe é reduzida devido à absorção e conservação em energia térmica. Desse modo, a difração em planos sucessivos da rede causa, nos planos mais profundos, uma redução da intensidade incidente e, assim, da intensidade espalhada.

Correção de Absorção

Quando um feixe de raios X incide num determinado material, as várias formas de interação desta radiação com os átomos do material fazem com que o feixe emergente tenha uma intensidade menor que a do feixe incidente. Quando isto ocorre, diz-se que houve uma absorção da radiação pelo material.

Essa absorção da radiação pela matéria ocorre devido a interações entre a radiação e os átomos do material, como: efeito fotoelétrico, espalhamento de Compton e Rayleigh, entre outros.

Correção de Fundo Contínuo (“background”)

O fundo contínuo *background* é consequência de vários fatores, como fluorescência da amostra, ruído do detector, espalhamento por difusão térmica, fases amorfas, espalhamento incoerente, espalhamento dos raios X no ar, fendas do difratômetro, espalhamento pelo porta-amostra, entre outros.

3.4.7 – Largura do Feixe Difrato – Tamanho Cristalino

Tamanho Finito do Cristal

Define-se cristal pela repetição infinita e periódica de uma base (cristal = rede + base) utilizando-se operações de simetria de posição e translação. Desta forma, a intensidade do feixe espalhado corresponderá a uma linha infinitamente fina. A redução da extensão do cristal conduz a um alargamento do pico de difração. Esse alargamento dos picos de difração foi observado por Scherrer³⁵ em 1918. O diâmetro cristalino está relacionado com a largura do pico de difração a partir da “fórmula de Scherrer”, dada por:

$$D_{RX} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.9)$$

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

Efeitos Instrumentais

Quando utilizamos a técnica de difração de raios X para investigação estrutural, é preciso levar em conta a largura intrínseca (instrumental), introduzida pelo tipo de difratômetro utilizado e pelos erros de instrumentação. Os efeitos instrumentais podem ser obtidos a partir da largura a meia altura dos picos do difratograma de um material padrão. No nosso caso, utilizamos como material padrão uma amostra de silício. A amostra deve ser livre de deformação e ter cristalito suficientemente grande para não causar alargamento físico.

Apesar de a técnica de difração de raios X ser a mais utilizada para caracterizar amostras maciças do tipo *bulk*, para materiais nanocristalinos ela não nos fornece informações completas e de boa qualidade para determinação de parâmetros estruturais. Desde modo, devemos sempre utilizar essa técnica de maneira complementar a outras técnicas de investigação estrutural tais como a técnica de espectroscopia Mössbauer, a espectroscopia de absorção de raios X e a difração de nêutrons. Além disso, o método de refinamento de Rietveld pode fornecer informações estruturais com maior fator de confiabilidade já que este método utiliza cálculos de mínimos quadrados o que nos proporciona uma maneira de mensurar a qualidade do refinamento através de fatores de qualidade e precisão.

3.4.8 – Preparo das Amostras e Coleta de Dados

As medidas de difração de raios X são realizadas no pó das ferritas do tipo espinélio investigadas neste trabalho. Desta maneira, uma porção de cada amostra dos ferrofluidos sintetizados é inserida dentro de uma estufa para que o todo o líquido evapore. Em seguida, com o auxílio de um almofariz e um pistilo as partículas são moídas e peneiradas por uma membrana de 10 micra. Realizada esta etapa, as amostras são prensadas com auxílio de placa de acrílico num porta-amostra.

A técnica de difração de raios X é simples de ser efetuada. A coleta de dados utilizada nesse trabalho é realizada à temperatura ambiente (300K) e o porta-amostra é fixado sobre uma base giratória a qual impede que alguns planos cristalográficos sejam privilegiados e certas direções sejam favorecidas nas figuras de difração de raios X. Luz síncrotron proveniente do anel é direcionada por espelhos refletores e em seguida é refletida³⁶ por um monocromador de cristal de Si (111).

3.5 – DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS – NPD

Os nêutrons são partículas eletricamente neutras com massa próxima à massa do próton, e com spin $I = 1/2$. O que torna os nêutrons interessantes para aplicações no estado sólido é o fato de eles possuírem momento magnético diferente de zero.

Nêutrons utilizados no estudo dos sólidos são obtidos em reatores de fissão com uma energia da ordem de 0,025 eV, o que equivale à energia térmica à temperatura ambiente (300K). Por essa razão são chamados algumas vezes de nêutrons térmicos. O comprimento de onda dos nêutrons térmicos é de aproximadamente $\lambda = 1,5 \text{ \AA}$, ou seja, da ordem das distâncias interatômicas nos sólidos cristalinos. Consequentemente, nêutrons podem ser difratados por cristais. Além disso, a sua energia é da mesma ordem de magnitude da energia de excitações elementares, como fônons e mágnons, o que os torna úteis para o estudo do espectro dessas excitações.

Quando um nêutron atravessa uma região onde existe um campo magnético produzido por uma magnetização local, ele é espalhado por causa da interação entre seu momento magnético e campo. A *direção* do espalhamento depende do *ângulo* entre o

momento magnético do nêutron e aquele do centro espalhador, enquanto que a sua *intensidade* depende da *magnitude* do momento do centro espalhador. Portanto, um difratograma de nêutrons contém informações tanto sobre a estrutura magnética do material quanto sobre a magnitude dos momentos magnéticos na amostra.

Em um reator de fissão (do tipo do que é usado em usinas nucleares), nêutrons de baixa energia são capturados por núcleos de ^{235}U que se dividem por fissão, liberando outros nêutrons mais energéticos. A fim de que esses possam ser absorvidos por outros núcleos de ^{235}U , e mantendo, portanto uma reação autossustentada, eles devem ser freados. Para isso usam-se os chamados moderadores da reação, em geral o hidrogênio da água ou o deutério da água pesada (D_2O).

O fato de os nêutrons não possuírem carga torna sua detecção mais difícil. Em um detector comum, como por exemplo, um contador Geiger, a partícula detectada deve produzir ionização. Isso não ocorre para o nêutron e, portanto a sua detecção é feita através de uma reação nuclear secundária, no qual partículas carregadas são liberadas. O detector deve ser altamente sensível a nêutrons térmicos e pouco sensível a fótons ou nêutrons rápidos (que formam o *background* na região de um reator).

Vale ainda mencionar que os nêutrons espalhados elasticamente fornecem as mesmas informações que a difração de raios X. Como exemplo, consideremos o caso da liga metálica FeCo. Esta liga se cristaliza na estrutura BCC, e a altas temperaturas os átomos de FeCo se distribuem aleatoriamente nos sítios da rede. Quando a amostra é resfriada lentamente, ocorre uma transição para uma fase ordenada, onde o sítio no centro da cela unitária só é ocupado por um dos átomos. Esse ordenamento espacial causa uma mudança no espectro de difração de nêutrons. Esse tipo de transição³⁷ de fase não é detectável por raios X, devido à proximidade dos fatores de espalhamento atômicos do Fe e do Co.

A técnica de difração de nêutrons foi utilizada na investigação da distribuição catiônica de nanopartículas de ferrita de manganês elaboradas por síntese de estado sólido com diferentes tempos e temperaturas de cozimento³⁸. Os autores encontraram graus de inversão entre 0,79 e 0,81 dependendo das condições de síntese. König³⁹ *et al* investigaram os arranjos colineares e não colineares dos spins em ferritas de zinco. Os autores cruzaram os dados obtidos por difração de nêutrons com os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer. Também investigando nanopartículas de ferrita de zinco,

Goya⁴⁰ *et al* utilizaram difração de nêutrons, espectroscopia Mössbauer e curvas ZFC/FC para estudar as propriedades magnéticas dessas nanopartículas obtidas pelo método de mecanossíntese. Além disso, nanopartículas do tipo MFe_2O_4 ($M = Mn, Fe, Co, Ni$ e Zn) foram investigadas através dos resultados obtidos por difração de raios X e nêutrons¹. Os autores utilizaram o método de refinamento de Rietveld para obter informações estruturais sobre as ferritas sintetizadas por duas rotinas diferentes, uma com crescimento auxiliado por um microondas e a segunda por meio de síntese solvotérmica. Os autores obtiveram pequenas variações de graus de inversão para as ferritas de Fe, Mn, Co e Ni e para as ferritas de Zn um grau de inversão de 0,36 foi obtido para síntese solvotérmica e de 0,59 para nanoprtículas sintetizadas com auxílio de um microondas. Por fim, nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn foram investigadas por Mamiya⁶ *et al*. Estudos foram realizados nas ferritas mistas de manganês e zinco para verificar a aplicabilidade desses materiais. Os resultados obtidos indicam que as amostras têm uma estrutura de espinélio quase normal e a substituição de cátion não magnéticos de zinco causa a diluição de íons magnéticos em sítios tetraédricos. Além disso, os efeitos de distorções anisotrópicas causadas pelo efeito Jahn-Teller pela ocupação de manganês em sítios octaédricos são gradualmente enfraquecidos com a substituição de cátions de zinco. Os efeitos de anisotropia causados pelo efeito Jahn-Teller são gradualmente enfraquecidos devido à diminuição de cátions de Mn^{3+} em sítios octaédricos, como é indicado no refinamento de Rietveld o qual aponta uma diminuição do número de cátions Mn^{3+} em sítios B.

Desta maneira, verificamos a aplicabilidade da técnica de difração de nêutrons - NPD em sistemas nanoscópicos como os apresentados por nanopartículas de ferritas do tipo espinélio. A seguir abordaremos os princípios básicos que governam esse método de investigação estrutural.

3.5.1 – Histórico

O desenvolvimento da técnica de difração de nêutrons em muito tem a ver com o aumento do interesse da interação dos nêutrons com a matéria. Tais estudos são de bastante valor por dois aspectos principais, primeiro como uma fonte de informação sobre o núcleo atômico e, segundo, como meio de investigação de como os átomos

constroem a estrutura dos materiais. O estudo de difração de nêutrons tem sido usado como um suplemento aos estudos de difração de raios X e abriu novos campos de investigação que estavam fora das possibilidades desta técnica.

A espectroscopia e espalhamento de nêutrons foram desenvolvidos pelo físico canadense Bertram Neville Brockhouse⁴¹, o que lhe rendeu o Prêmio Nobel de 1994. A difração de nêutrons é um método no qual os nêutrons são usados para se determinar a estrutura atômica e magnética do material investigado. A técnica de difração de nêutrons é semelhante à técnica de difração de raios X, exceto pelas diferenças nas propriedades de espalhamento daqueles.

As numerosas propriedades dos nêutrons os fazem ferramentas valiosas no estudo dos sólidos. São partículas sem carga, um pouco mais pesadas que o núcleo do hidrogênio, de dimensões muito pequenas (aproximadamente 10^{-4} vezes o tamanho dos átomos num cristal) e possuem alto poder de penetração. Para nêutrons com temperatura próxima à temperatura ambiente vale a relação:

$$\frac{1}{2}mv^2 = kT \quad (3.10)$$

onde m é a massa do nêutron, v é a velocidade, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Nestas condições, os nêutrons possuem comprimentos de onda comparáveis com as distâncias inter-atômicas. Os físicos Halban e Preiswerk, paralelamente com os físicos Mitchell e Powers, demonstraram (guiados pelas sugestões de Elsasses em 1936) pela primeira vez que de fato os nêutrons poderiam ser difratados por sólidos.

3.5.2 – Espalhamento Nuclear

Na busca de uma investigação sobre a estrutura dos sólidos utilizando-se feixe de nêutrons, efetuam-se medidas da intensidade versus posição angular para se obter informações sobre o arranjo atômico. A posição angular do espectro será determinada pelas dimensões da malha unitária, e assim poderemos descrever tridimensionalmente a

periodicidade que existe nos sólidos. A intensidade dos difratogramas é determinada pela maneira como os átomos se distribuem na malha unitária e pela maneira como a radiação incidente interage individualmente com os átomos.

Considerando que o processo de espalhamento de raios X seja puramente eletrônico, ou seja, a radiação eletromagnética interage com a nuvem eletrônica que circunda o núcleo, os nêutrons, na maioria dos casos, são espalhados apenas pelo núcleo. Uma importante exceção é o exemplo de íons magnéticos que fornecem um espalhamento adicional em virtude de seus spins eletrônicos que interagem com o momento magnético do nêutron.

Consideremos que o espalhamento nuclear seja puramente nuclear e essa diferença fundamental entre raios X e nêutron leva a importantes consequências. Para raios X, os fatores de espalhamento atômico crescem progressivamente de acordo com a classificação periódica, de acordo com um contínuo aumento de elétrons. Por outro lado, embora haja um ligeiro aumento do fator de espalhamento nuclear para os nêutrons, com o número de massa, devido ao crescimento nuclear, esse aumento é camuflado pelos efeitos de ressonância, os quais variam de átomo para átomo. O fato é que, para nêutrons, o fator de espalhamento atômico para diferentes núcleos é, em geral, da mesma ordem, aproximadamente da magnitude do espalhamento de raios X para o átomo de oxigênio.

Outro fato é que o fator de espalhamento atômico para os raios X é marcadamente dependente angular, de acordo com o fator de forma atômico, o qual aumenta com 2θ , ângulo entre o feixe incidente e o feixe difratado. Isto ocorre porque a nuvem eletrônica de espalhamento possui dimensões da ordem de $1\text{\AA}$, que é comparável com o comprimento de onda dos raios X. Entretanto, o raio de um núcleo é de aproximadamente 10^{-13} cm e, assim, muito menor do que o comprimento de onda do feixe de nêutrons. Então, efetivamente, o núcleo deve ser considerado como um ponto espalhador e assim o fator de forma atômico para nêutrons não deve ter dependência com θ .

3.5.3 – Difração de Nêutrons por Materiais Magnéticos

Na diferenciação de estruturas de espinélios normais e inversos se faz necessário um discernimento entre átomos. Para se distinguir essas duas estruturas experimentalmente, os fatores de espalhamento dos cátions devem ser suficientemente distintos. Utilizando difração de nêutrons, Bacon⁴² determinou a distribuição catiônica no mineral MgAl_2O_4 e o mesmo procedimento pode ser usado para se distinguir sistemas espinélios compostos de átomos com semelhantes fatores de espalhamento como MnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 e $\text{Zn}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Átomos que possuem spin resultante interagem fortemente com nêutrons e as observações para espalhamento de nêutrons por materiais magnéticos podem ser resumidas das seguintes formas:

- a) Espalhamento por materiais paramagnéticos pode ser usado para fornecer a distribuição radial da densidade eletrônica nas camadas 3d e 4f;
- b) Espalhamento de materiais antiferromagnéticos pode mostrar picos de super-rede e as intensidades desses picos variam com a temperatura e desaparecem quando próximos da temperatura de Curie. As intensidades desses picos, a uma dada temperatura, dependem da orientação dos spins opostos relativos às ondas incidentes e espalhadas e, em princípio, é possível determinar a orientação magnética dos spins dos íons (edifícios cristalinos magnéticos);
- c) Espalhamento por materiais antiferromagnéticos pode indicar uma malha magnética unitária similar em tamanho à malha química unitária, porém os picos de difração terão intensidades diferentes;
- d) Espalhamento por materiais ferromagnéticos sempre irá mostrar uma malha magnética unitária similar à malha química unitária, porém, a intensidade dos picos, que será a soma das intensidades químicas e magnéticas, será dependente da força e da direção de qualquer campo magnético externo aplicado ao material.

A magnetita, Fe_3O_4 , possui uma estrutura do tipo ferrimagnética devido à diferença existente entre os interstícios tetraédricos e octaédricos. Este mineral possui uma estrutura espinélio inversa, na qual os dezesseis sítios octaédricos são ocupados

aleatoriamente pelos íons de ferro divalente e trivalentes enquanto que os oito sítios tetraédricos são ocupados apenas por íons de ferro trivalentes. A sugestão foi elaborada por Verwey e Heilmann em 1947 e por Néel em 1948 que considerava o momento magnético dos íons nos sítios octaédricos acoplados antiferromagneticamente com aqueles dos sítios tetraédricos, fornecendo assim um momento magnético resultante.

3.5.4 – Difração de Raios X versus Difração de nêutrons

O método de difração de raios X obteve triunfos marcantes na análise de estruturas de moléculas e cristais de considerável complexidade, mas existem algumas limitações que este método não supera:

- (i) é praticamente impossível distinguir entre átomos como Fe, Mn e Co, que possuem números atômicos vizinhos e, assim, possuem um fator de espalhamento muito próximo.
- (ii) as posições dos núcleos não podem ser localizadas por raios X exceto na consideração de que o núcleo se posicione no centro da nuvem de densidade eletrônica.
- (iii) raios X não detectam momentos de spin ou alinhamentos de spins.

A esta última limitação se adiciona o fato de que raios X não distinguem isótopos e assim não podem ser utilizados para se determinar a proporção de isótopos num cristal. Todos esses campos se revelaram adequados para difração de nêutrons. Segue que a difração de nêutrons pode ser usada para suplementar a informação fornecida pelos métodos de difração de raios X. Além disso, existem outras diferenças importantes entre as duas técnicas que podem restringir ou ampliar a utilidade de uma ou de outra:

- (1) Nêutrons não podem ser rigorosamente monocromatizados sem uma perda significativa de intensidade.
- (2) Absorção de nêutrons é variável de elemento para elemento e em alguns casos inibe seu uso.

- (3) Seções de choque de espalhamento coerente são determinadas empiricamente para o caso de interação do núcleo com nêutrons e são conhecidos apenas por aproximação para alguns elementos.
- (4) Exceto nos casos de átomos com spins desemparelhados, a distribuição da nuvem eletrônica não pode ser determinada por difração de nêutrons e assim não se observa diferença entre íons com diferentes valências. Este problema não ocorre para os raios X.

Assim, observamos que as técnicas de difração de raios X e de nêutrons podem ser usadas paralelamente, de forma suplementar, na medida em que existem limitações para ambas as técnicas. Logo, para se obter uma informação mais completa sobre a estrutura do material que está sendo analisado pode ser necessário realizar tanto experimentos de difração de raios X quanto de nêutrons.

3.5.5 – Preparo das Amostras e Coleta de Dados

O preparo das amostras para realização de medidas de difração de nêutrons é feito de maneira análoga ao realizado para medidas de difração de raios X, exceto pelo fato de ser necessário um tratamento em água pesada (D_2O) para remoção de íons H^+ resultantes dos processos de síntese. Apesar de as amostras terem sido aquecidas em estufa, íons H^+ ainda podem ser encontrados nas amostras. Esse fato é evidenciado devido ao enorme espalhamento difuso que esses íons apresentam quando submetidos a medidas de difração de nêutrons e um *background* bastante intenso é observado nos difratogramas como observado na figura 3.6.

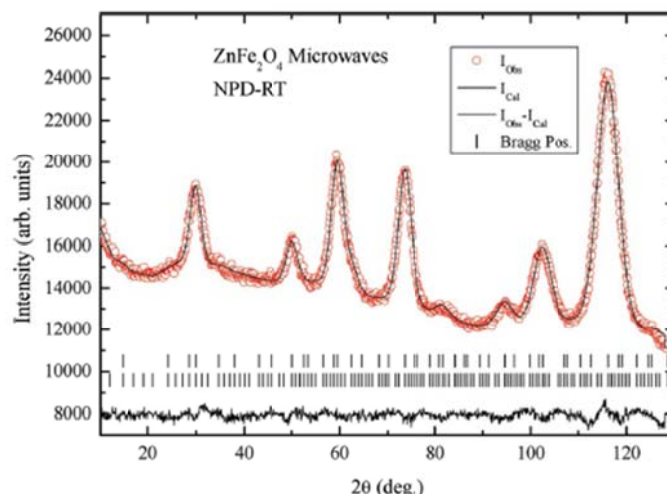


Figura 3.6 – Difratoograma de nêutrons obtido após o refinamento de Rietveld, retirado da referência 1. Observa-se que os picos apresentam um elevado *background* ocasionado pela presença de íons H^+ na amostra investigada.

Portanto, para as amostras de ferrita mista de Mn-Zn investigadas nesse trabalho efetuamos um tratamento em água pesada (D_2O) para remover íons H^+ da estrutura dessas partículas. As amostras foram diluídas em soluções de D_2O e deixadas em repouso durante 24h. Após essa etapa, as amostras foram submetidas ao processo de liofilização e transferidas para tubos *Eppendorfs* e isoladas com uma fina camada de gás argônio para mantê-las em atmosfera inerte.

Após essa etapa, porções de aproximadamente 2 cm^3 das amostras foram transferidas para um porta-amostra de vanádio e submetidas a difração de nêutrons. Um feixe de nêutrons com um comprimento de onda de aproximadamente $1,22\text{ \AA}$ provenientes de um reator nuclear atravessa um monocromador de $Ge(335)$ e é difratado pela amostra. Os padrões de difração são obtidos após um detector efetuar um giro de aproximadamente 115° .

3.6 – O MÉTODO DE REFINAMENTO DE RIETVELD

Amostras cristalinas são utilizadas na técnica conhecida como método do pó, onde se utiliza um pó fino constituído por cristalitos orientados aleatoriamente. A incidência de um feixe de radiação monocromática na amostra irá produzir um padrão de difração que resulta num gráfico de intensidade, medida em contagens de fótons por

segundo em função da posição angular. A geometria mais utilizada é a de Bragg-Brentano na qual um feixe de radiação monocromática incide na amostra descrevendo um ângulo θ , enquanto os dados são coletados por um detector que se move em 2θ .

Esta técnica é bastante utilizada devido à facilidade tanto na preparação das amostras como na interpretação dos resultados obtidos. Essa facilidade desencadeou no desenvolvimento de inúmeros métodos cristalográficos que têm sido extensivamente utilizados na determinação da estrutura dos materiais analisados, dentre eles o método de Rietveld.

3.6.1 – Princípios do Método

Em 1969, Rietveld, procurando soluções analíticas no estudo de difração de nêutrons, criou o primeiro programa computacional de tratamento de dados, o que possibilitou uma obtenção de informações mais confiáveis sobre a estrutura cristalina e permitiu uma maior precisão na determinação dos parâmetros de malha, do tamanho dos cristalitos, da orientação preferencial e da análise quantitativa de amostras polifásicas. Mais tarde, o método foi estendido também para o estudo de difração de raios X. O método de Rietveld⁴³ é um procedimento de refinamento de estruturas cristalinas que utiliza dados de difração de pó de raios X ou de nêutrons. Nesse contexto, o refinamento consiste em ajustar uma curva teórica aos picos do difratograma experimental, minimizando a diferença entre o padrão de pontos experimentais e o padrão de pontos calculados, utilizando para isso o método de mínimos quadrados. Esta função de minimização é dada por:

$$M_p = \sum w(I_0 - I_c)^2 \quad (3.11)$$

onde I_0 é a intensidade medida no i -ésimo passo, I_c é a intensidade calculada para o mesmo dado, multiplicada por um fator de ponderação $w=1/I_0$.

Para se obter um bom refinamento, deve-se antes de tudo ter dados de boa qualidade e inicialmente fornecer alguns parâmetros que sejam próximos com a

estrutura ideal como um modelo inicial, já que o padrão de difração calculado é ajustado com base neste modelo pré-estabelecido.

3.6.2 – Intensidade Calculada

Como uma variedade de cálculos está envolvida no método, são necessários programas computacionais de alta precisão para realizá-los com confiabilidade. Existem atualmente vários programas computacionais com essa finalidade, dentre eles escolhemos para efetuarmos o refinamento de Rietveld dos dados experimentais deste trabalho o programa “*General Structure Analysis System*” (GSAS), desenvolvido por Larson e Von Dreele⁴⁴.

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

$$I_c = I_b + S \sum_p \left(\frac{S_p F_p^2 H_p E_p A_p O_p M_p L_p}{V_p} \right) \quad (3.12)$$

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

Fator de Escala (S)

O fator de escala é a constante que ajusta a intensidade em relação à altura dos picos e é aplicada à reflexão de todas as fases presentes na amostra.

Fator de Escala Específico de cada Fase (S_p)

A análise quantitativa das fases se baseia em três considerações: se (I) cada material cristalino produz um padrão de difração característico; (II) as intensidade dos picos de cada fase são proporcionais à massa da fase presente na amostra e (III) o fator de escala é proporcional à intensidade do padrão de difração de cada fase. Isso significa que as quantidades de massa presentes em cada fase que constitui a amostra podem ser obtidas dos fatores de escala obtidos pelo refinamento de Rietveld.

Função Perfil do Pico (H_p)

A redução em tamanho das amostras nanométricas faz com que os picos de difração se alarguem e sejam diferentes dos picos da função delta-de-Dirac. Desse modo, os picos de difração devem ser descritos por uma função analítica de distribuição. Para o estudo de materiais nanoestruturados, a função mais utilizada para o ajuste do perfil de difração é a pseudo-Voigt, que é uma combinação linear das funções lorentziana e gaussiana. O perfil calculado é ajustado ao padrão observado pela variação dos parâmetros da largura a meia altura, estruturais e instrumentais.

Fator de Correção da Orientação Preferencial (O_p)

A orientação preferencial ocorre quando os cristalitos presentes numa amostra tendem a se orientar mais numa direção (ou conjunto de direções) do que em outras, ao invés de assumirem uma distribuição aleatória provocando alterações nas intensidades relativas das reflexões reticulares. Nos experimentos efetuados, o porta-amostra foi mantido numa base rotatória de modo a eliminar tal orientação preferencial, tornando a medida o mais aleatória possível.

3.6.3 – Fatores de Qualidade do Refinamento

Além da observação entre a diferença da curva ajustada pelo programa e a curva de dados experimentais podemos verificar a qualidade do refinamento a partir de critérios quantitativos tais como os fatores de qualidade e precisão do ajuste.

Fator de qualidade (χ^2)

O fator de qualidade χ^2 ou “goodness of fit” (Gof) é uma medida estatística da qualidade do ajuste. Funciona não somente para ajustes que utilizam o método de Rietvel, mas também para qualquer outro tipo de ajuste. Este fator é dado por:

$$\chi^2 = \frac{M_p}{N_{\text{observáveis}} - N_{\text{variáveis}}} \quad (3.13)$$

onde M_p é a função minimização, $N_{\text{observáveis}}$ é o número de pontos experimentais e $N_{\text{variáveis}}$ é o número de variáveis no processo de ajuste. O indicador de qualidade nos informa então o quanto, em média, os dados estão distantes da curva ajustada (desvios ao quadrado). A literatura define um nível crítico⁴⁵ abaixo do qual se presume uma boa qualidade do ajuste de 6,5 e sempre próximo de 1.

Fator de Precisão (R_{wp})

O indicador de precisão R_{wp} ou “reliability factor” é dado por:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{M_p}{\sum w I_0^2}} \quad (3.14)$$

Esse indicador é útil para avaliação de um refinamento, especialmente no exemplo de melhorias pequenas efetuadas entre um refinamento de outro. A literatura define um nível crítico para esse fator de 10% abaixo do qual se presume uma boa qualidade do ajuste⁴⁵.

3.7 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X - XAS

A espectroscopia de absorção de raios X (X-Ray Absorption Spectroscopy – XAS) é uma ferramenta única para que possamos estudar, em uma escala atômica e molecular, a estrutura local em torno de elementos selecionados que compõem o material que desejamos investigar com energia próxima e acima da energia de ligação dos elétrons localizados nas camadas adjacentes ao núcleo desse átomo específico. XAS pode ser aplicada não apenas a cristais, mas também a qualquer material que possua uma ordem translacional curta ou longa como sistemas amorfos, vidros, quase-cristais, filmes desordenados, membranas, soluções, líquidos, metallo-proteínas e até mesmo gases moleculares. Essa enorme versatilidade permite que possamos utilizar esta técnica numa ampla variedade de disciplinas tais como física, química, biologia, biofísica, medicina, engenharia, ciência dos materiais e geologia.

A quantidade física básica que é mensurada na técnica de XAS é o coeficiente de absorção $\mu(E)$ o qual descreve quão forte os raios X são absorvidos em função da energia do feixe incidente E . Geralmente, o coeficiente de absorção decresce à medida que a energia aumenta e desta maneira, os raios X se tornam mais penetrantes. Entretanto, em determinadas energias que são características do átomo no material, há um aumento abrupto do coeficiente $\mu(E)$, chamado de borda de absorção. Este fenômeno ocorre quando o fóton de raios X tem energia suficiente para remover um elétron do estado ligado de mais baixa energia do átomo.

O espectro de absorção de raios X é principalmente sensível ao estado de oxidação do átomo, à coordenação química e às distâncias, ao número de coordenação e às espécies de átomos imediatamente vizinhos ao elemento selecionado. Devido a essa dependência, a técnica de XAS permite uma maneira prática de determinar o estado químico e a estrutura local atômica para uma espécie de átomo selecionado. Essa espectroscopia pode ser utilizada numa variedade de sistemas, inclusive em nano-

estruturas e é rotineiramente aplicada em um largo espectro de campos científicos, como na ciência dos materiais, na cristalografia, na física das superfícies, na química, na geoquímica, na biofísica e na medicina.

Devido ao fato de a XAS ser uma investigação atômica, existe poucas restrições no tipo de amostra que pode ser estudada, não sendo requerido que o material seja cristalino, o que torna possível sua aplicabilidade a materiais não cristalinos e a estruturas altamente desordenadas, incluindo soluções. Em muitos casos, a medida pode ser feita em elementos em baixas concentrações permitindo, dessa forma, uma medida única e direta do estado químico e físico desses elementos.

Medidas de absorção de raios X são relativamente simples quando se possui uma fonte de raios X com alta intensidade e que se possa variar continuamente a energia. Na prática, essas medidas são feitas com o auxílio de fontes de luz síncrotron⁴⁶ e a história e o desenvolvimento da XAS é bastante próxima ao desenvolvimento dessas fontes de luz, existindo a possibilidade de medidas rápidas de processos químicos *in situ*, com alta resolução espacial e em extremas condições de temperaturas e pressões. São as estações experimentais das fontes síncrotrons que ditam qual o intervalo de energia, o tamanho do feixe e a intensidade permitida, limitando as condições experimentais de medidas, mesmo se existem pouquíssimas restrições na utilização dessa espectroscopia.

Apesar de a medida em si ser simples, um amplo entendimento dessa espectroscopia envolve uma mistura complexa de química e física moderna, sendo que um tratamento confiável dos dados pode ser, às vezes, um desafio. O fenômeno básico é bem conhecido. Entretanto, um tratamento teórico bem feito é complicado e, em alguns aspectos, ainda é uma área de ativa pesquisa, sendo que um significativo progresso foi feito na década passada.

O espectro de absorção de raios X (figura 3.7) é tipicamente dividido em dois regimes: X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy (XANES) e Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (EXAFS). Ambas as regiões possuem a mesma origem física, sendo essa distinção conveniente somente para a interpretação dos resultados.

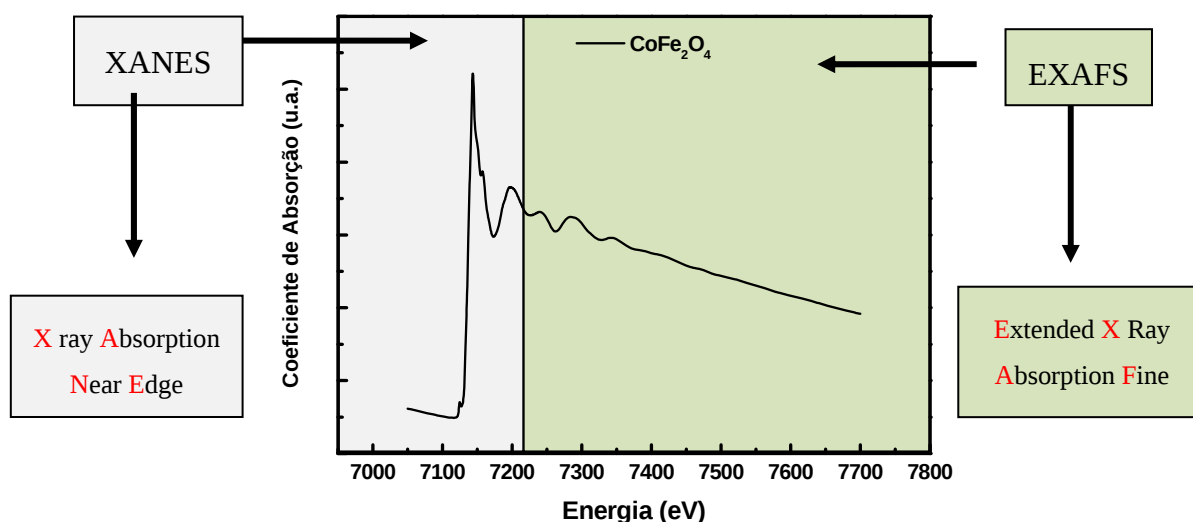


Figura 3.7 – Espectro típico de absorção de raios X, mostrando ambas as regiões: XANES e EXAFS – para o caso de uma amostra de ferrita de cobalto, na Borda K do ferro, adquirido no modo de transmissão a 300K.

Desde a borda de absorção até 50 eV acima desta, temos a região de XANES, onde o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias interatômicas e, portanto, é rico em informações cristaloquímicas do átomo absorvedor, como o estado de oxidação e a coordenação química (em geral, coordenações octaédricas e tetraédricas). Nesse sentido, o espectro XANES é considerado uma impressão digital da estrutura tridimensional local.

O termo EXAFS refere-se às oscilações do coeficiente de absorção de raios X com energias acima da borda de absorção. É uma técnica complementar à difração de raios X, pois permite, devido a sua especificidade elementar, obter informações a respeito da distância, do número de coordenação e do tipo de elemento vizinho ao átomo absorvedor, fornecendo, dessa forma, informações estruturais sobre as duas ou três primeiras camadas de coordenação em torno do átomo central.

A energia de absorção de raios X é da ordem de grandeza da energia de ligação de um elétron da camada profunda de um átomo. O espectro de absorção de fótons pela matéria é obtido variando-se a energia do fóton incidente e os fotoelétrons espalhados possuem uma energia cinética (E_c) dada pela diferença entre a energia dos fótons ($h\nu$) e a energia de ligação do elétron do átomo (E_0):

$$E_c = h\nu - E_0 \quad (3.15)$$

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

Assim, o livre caminho médio dos elétrons é função de sua energia cinética, uma vez que um fotoelétron que apresenta baixa energia cinética possui elevado livre caminho médio em relação ao de um de elevada energia cinética. A diferença entre as regiões de XANES e EXAFS está na energia cinética do fotoelétron espalhado. À baixa energia, o espalhamento atômico ocorre em todas as direções, sobre várias camadas de vizinhos, e as oscilações eletrônicas contém um termo de espalhamento múltiplo. Por outro lado, no domínio de EXAFS, o livre caminho médio dos elétrons é limitado segundo um espalhamento simples e provável. Contudo, é difícil determinar, precisamente, a energia do fotoelétron que corresponde à transição do regime de espalhamento múltiplo daquele do espalhamento simples.

Alguns autores afirmam que a aproximação de espalhamento simples não é mais válida quando o comprimento de onda associado ao fotoelétron é maior que a distancia interatômica (R), ou seja, para um vetor de onda k menor que k_c (onde $k_c = \frac{2\pi}{R}$).

As medidas de absorção que foram executadas neste trabalho foram obtidas por geometria de transmissão na qual câmaras de ionização gravavam a dependência de energia do fluxo de raios X incidente e transmitido. A figura 3.8 mostra o aparato experimental utilizado para a obtenção dos espectros de absorção de raios X.

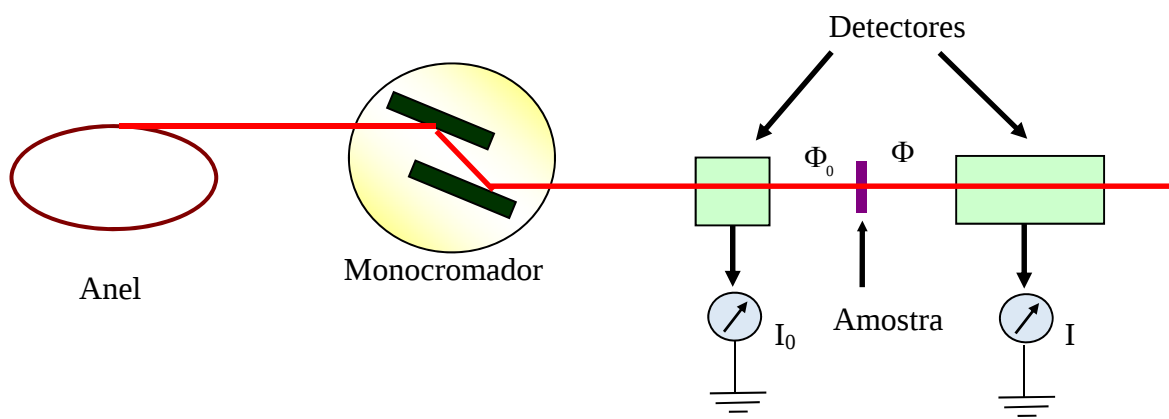


Figura 3.8 – Esquema do aparato experimental para obtenção do espectro de absorção de raios X.

3.7.1 – Princípios do Método

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

Num experimento de transmissão, o coeficiente de absorção, ou μx , é dado por:

$$I = I_0 e^{-\mu(E)x} \Rightarrow \mu(E)x = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (3.16)$$

onde x é a espessura da amostra, I_0 e I são as intensidades de luz incidente e transmitida respectivamente.

Transições eletrônicas, causadas pela absorção de energias menores que a energia de ligação E_0 , ocorrerão somente quando o átomo absorvedor possuir orbitais vazios. Essa faixa de energia caracteriza a região de baixa absorção, denominada pré-borda. Um aumento abrupto da absorção, denominado borda de absorção (borda K correspondendo à retirada de um elétron do nível 1s), é observado quando a energia absorvida é suficiente para arrancar elétrons do átomo absorvedor, produzindo oscilações no coeficiente de absorção de raios X, acima da borda de absorção (figura 3.9a). Consideremos o espectro de absorção de um átomo isolado (figura 3.9b) e de uma molécula diatômica **AB** (figura 3.9c). Em ambos os casos, **A** é o átomo central ou absorvedor, e seus níveis eletrônicos são apresentados, esquematicamente, na figura 3b. Pela absorção de energias maiores que E_0 , ocorrem transições para estados do contínuo, não localizados nos átomos absorvedores, e o excesso de energia é transferido ao fotoelétron na forma de energia cinética, E_c . Se o átomo absorvedor não possuir nenhum vizinho suficientemente próximo, o espectro de absorção terá um aumento abrupto na borda de absorção (salto) e, depois desta, uma queda suave (figura 3.9b). As modulações no coeficiente de absorção, M , aparecem ao considerarmos uma molécula diatômica. O fotoelétron emitido por **A** é suficientemente rápido, podendo ser tratado como um elétron livre, e sua função de onda, para o nível s, possui simetria esférica. Ao

atingir o potencial do átomo **B**, a onda é espalhada em todas as direções com uma amplitude que depende da direção e da energia cinética do elétron. A onda retro-espalhada retorna ao absorvedor **A** com uma diferença de fase total, dada pelo caminho óptico percorrido (ida e volta) até **B** e, também, por atravessar duas vezes o potencial do átomo central **A** (figura 3.9c). Estudaremos a seguir, com mais detalhes, a região de XANES do espectro.

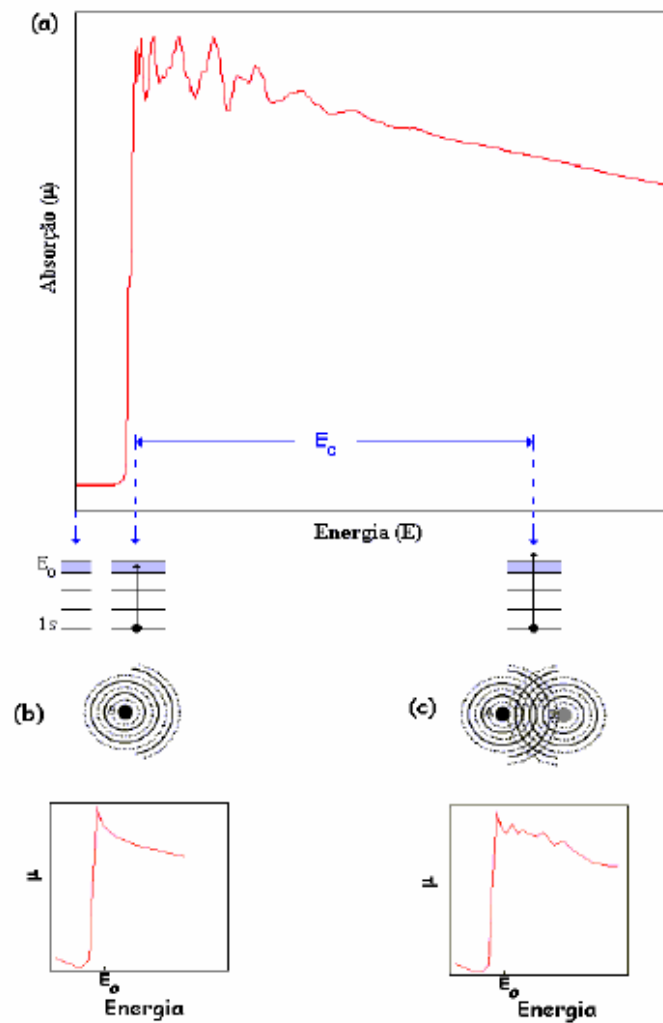


Figura 3.9 - Representação esquemática (a) do espectro de EXAFS e transições eletrônicas correspondentes às características básicas do espectro; (b) espectro de absorção de um átomo isolado e (c) espectro de absorção de uma molécula diatômica AB.

3.7.2 – Região de XANES

A região de XANES, que envolve processos físicos como espalhamentos múltiplos e transições eletrônicas para níveis desocupados, próximos de nível de Fermi, podem fornecer uma identificação imediata da simetria local em torno do átomo absorvedor, através da comparação direta com espectros de referência (padrões de simetria conhecida). A descrição em termos de densidade de estados está baseada em cálculos de estrutura de bandas e se aplica a materiais que apresentam uma ordem à longa distância. A análise de XANES é feita através do arranjo geométrico de átomos de forma que os espectros de metais de transição, que possuem uma mesma configuração eletrônica, são similares e, desta forma, a borda de absorção evidenciará seu estado de oxidação.

Por conveniência. Divide-se a região de XANES em três regiões distintas como podemos observar na figura 3.10. A primeira parte, imediatamente antes do salto de absorção, é denominada pré-borda; a segunda é a borda de absorção propriamente dita; a terceira porção é a verdadeira região de XANES que corresponde à região desde pico de absorção até aproximadamente 50 eV acima deste.

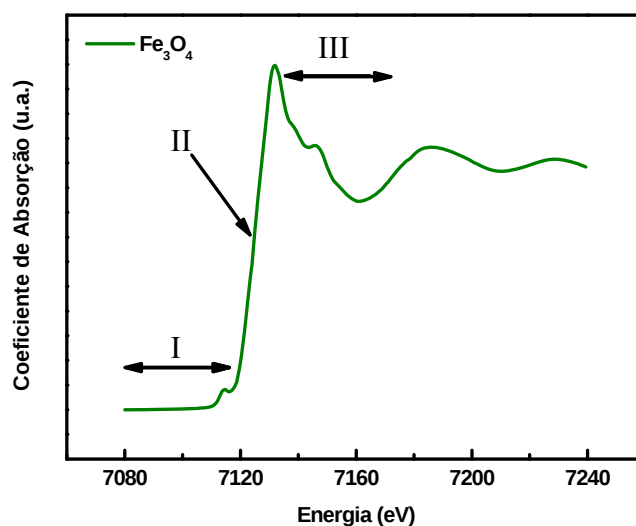


Figura 3.10 - Espectro de XANES (Pré-borda (I) + borda (II) + XANES (III)) para uma amostra padrão de magnetita Fe_3O_4 , na borda do K do ferro a 300 K.

Eventualmente, pode aparecer um pico de pequena intensidade na região da pré-borda, geralmente entre 15-20 eV antes do pico principal, correspondente a transições eletrônicas $1s \rightarrow 3d$ com uma mistura de transições $1s \rightarrow 3d/4p$ ⁴⁷. A intensidade do pré-pico aumenta quando o grau de centro-simetria do átomo absorvedor diminui⁴⁸. Para sítios tetraédricos e octaédricos, o comportamento do pré-pico é bem conhecido, sendo mais estreito e mais intenso para os sítios tetraédricos e mais largos e menos intensos nos sítios octaédricos. Isto ocorre devido ao fato de que a simetria tetraédrica é altamente não centrossimétrica permitindo assim transições $p \rightarrow d$ as quais contribuem para o pré-pico. Além disso, a forma do pré-pico é influenciada pela divisão dos sub-níveis dos orbitais d , que é diferente para os sítios de simetria tetraédrica e octaédrica.

Quando os dois sítios estão ocupados, a intensidade do pré-pico será uma soma dessas contribuições e aumentará diretamente com a proporção de ocupação dos sítios tetraédricos. A posição do pré-pico sofre um aumento ligeiro de aproximadamente 0,3 eV quando se caminha de um sítio de simetria tetraédrica para um de simetria octaédrica, o que é pequeno quando comparado ao aumento de aproximadamente 1,5 eV na posição do pico quando a oxidação do átomo absorvedor aumenta de 2+ para 3+.

A borda define o ponto inicial de ionização para estados do contínuo. Uma aplicação importante e comum dessa região é de usar o deslocamento dessa borda para determinar, com precisão e confiabilidade, a carga efetiva do átomo absorvedor. Um deslocamento da energia da borda de absorção no sentido crescente da energia é relacionado com um estado de oxidação maior (aproximadamente 3 eV para uma mudança unitária de carga^{48,49,50,51}). Isto é feito a partir da comparação dos espectros relativos ao composto estudado e os materiais de referência (padrões conhecidos) medidos nas mesmas condições.

Acima da borda, a região de XANES é dominada por ressonância de espalhamentos múltiplos dos fotoelétrons ejetados com baixa energia cinética. Aqui, o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias inter-atômicas, portanto essa região é rica em informações cristaloquímicas do átomo absorvedor⁵². Mesmo que não haja uma equação para essa região, é possível realizar cálculos *ab initio* no intuito de ajustar os espectro e determinar a posição atômica dos vizinhos, assim como as distâncias inter-atômicas e ângulos de ligação. Deste modo, o espectro de XANES é

utilizado frequentemente como uma “impressão digital simples” para identificar a presença de uma espécie química particular.

3.7.3 – Região de EXAFS

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

EXAFS é o estado final do efeito da interferência envolvendo o espalhamento do fotoelétron nos átomos vizinhos. Para um gás monoatômico sem átomos vizinhos, o fotoelétron ejetado pela absorção do fóton do raio x se propagará como uma onda esférica (pacote de onda) com comprimento da onda $\left(\lambda = 2\pi/k\right)$, expresso por:

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)} \quad (3.17)$$

onde, k é o vetor de onda do fotoelétron, E corresponde a energia do fóton incidente e E_0 a energia da borda de absorção em particular. Na presença de átomos vizinhos, o fotoelétron pode ser retroespalhado e, desta maneira, haverá a produção de uma oscilação eletromagnética, que pode interferir construtiva/destrutivamente com a oscilação de saída, tendo como resultado um comportamento oscilatório do coeficiente de absorção μ . A amplitude e frequência desta modulação senoidal dependem do tipo e das ligações existentes com os átomos vizinhos, assim como da sua distância em relação ao átomo absorvedor. Esta aproximação simplificada na formulação de EXAFS é feita com base na teoria do *espalhamento único*^{53,54}. Aqui, estamos interessados na dependência da energia da oscilação $\mu(E)$, pois desta maneira a equação nos diz

algumas coisas sobre os átomos vizinhos, ou seja, a equação se torna mais física, mais falante. Então, definimos o EXAFS como:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad (3.18)$$

Do coeficiente de absorção subtraímos um fundo contínuo $\mu_0(E)$ (como mostra a figura 3.11) e, normalizamos pelo salto em energia $\Delta\mu_0(E)$ para obter o coeficiente de absorção normalizado $\chi(E)$.

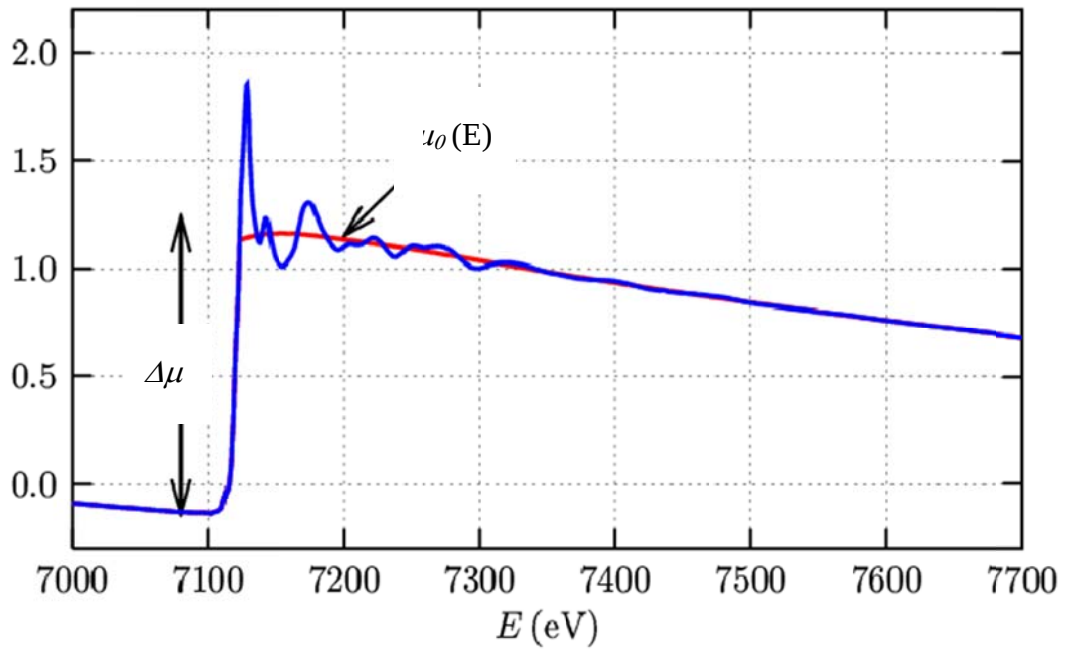


Figura 3.11 – Coeficiente de absorção $\mu(E)$ em função da energia. Destacamos o background a ser subtraído e o salto de absorção.

Para relacionar $\chi(E)$ com os parâmetros estruturais, é necessário converter a energia E em um vetor de onda k do fotoelétron (Equação 3.17). Esta transformação de $\chi(E)$ no espaço E resulta em $\chi(k)$ no espaço k :

$$\chi(k) = \sum_j N_j S_j(k) F_j(k) \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \exp\left(\frac{-2r_j}{\lambda(k)}\right) \frac{\sin[2kr_j + \phi_j(k)]}{kr_j^2} \quad (3.19)$$

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

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

3.7.4 – Preparo das Amostras e Coleta de Dados

As medidas de absorção de raios X também são realizadas no pó das ferritas do tipo espinélio investigadas neste trabalho. Desta maneira, uma porção de cada amostra dos ferrofluidos sintetizados é inserida dentro de uma estufa para que o todo o líquido evapore. Em seguida, é realizado um cálculo de massa de amostra necessário para se efetuar o salto de absorção e com o auxílio de um almofariz e um pistilo as partículas são moídas e peneiradas por uma membrana de 10 micra. As amostras são então transferidas para um béquer, diluídas em água destilada e submetidas a um banho com ultrassom durante 5 minutos. Após essa etapa, a solução é filtrada e em seguida e depositada sobre uma fina membrana de papel. Finalmente a membrana é revestida por

uma fita de kapton e as amostras podem ser submetidas aos experimentos de absorção de raios X.

Após o preparo, as amostras são inseridas num porta-amostras e alocadas em frente ao feixe de luz síncrotron. Um feixe de luz proveniente do anel atravessa a amostra e sua intensidade é modificada obedecendo à equação 3.16. Todas as coletas de dados são seguidas de coletas de medidas do coeficiente de absorção de uma folha metálica de referência cujo metal varia dependendo da borda de absorção na qual se queira realizar as medidas.

Os dados brutos obtidos pela técnica de absorção de raios X são analisados com o auxílio de *softwares* que nos auxiliam na calibração das energias das folhas de referências, na remoção do *background* e na normalização do espectro de absorção. Utilizamos para esse propósito o pacote de programas IFEFFIT⁵⁵ e Demeter⁵⁶ e as simulações dos caminhos de retroespalhamentos foram obtidas através de cálculos *ab initio* realizadas pelo *software*⁵⁷ FEFF8.

3.8 – CONCLUSÃO

Expomos aqui os métodos experimentais, utilizados nesta tese, nas análises estruturais dos materiais investigados. De maneira geral, as técnicas de TEM e HRTEM possibilitam uma investigação da morfologia, cristalinidade e polidispersão das amostras estudadas. Já a espectroscopia de absorção de raios X, na região de XANES pode fornecer informações sobre o estado de oxidação médio do átomo absorvedor, bem como informações sobre os elementos que circundam sua vizinhança enquanto que EXAFS é capaz de nos fornecer informações precisas sobre a distribuição catiônica além das distâncias interatômicas dos átomos que circundam o elemento absorvedor. As técnicas de difração de raios X e nêutrons fornecem informações sobre a estrutura cristalográfica e magnética do material investigado e são utilizadas de forma complementar, na medida em que existem limitações a ambas as técnicas. Por fim, um refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios X e de nêutrons, pode fornecer, com mais confiabilidade, informações estruturais a partir de cálculos de mínimos quadrados que ajustam os pontos experimentais com uma curva calculada pelo programa GSAS[®].

A qualidade do ajuste é determinada a partir de fatores de qualidade e precisão e ambos devem estar abaixo dos limites considerados aceitáveis pela literatura.

Assim, verificamos que a utilização dessas técnicas experimentais em conjunto é capaz de nos fornecer informações sobre propriedades estruturais importantes do material investigado a fim de que possamos entender as suas relações com outras propriedades tais como magnética, ópticas e termodifusivas, entre outras, uma vez que essas propriedades estão altamente ligadas com parâmetros estruturais.

3.9 – REFERÊNCIAS

- ¹ E. Solano, C. Frontera, T. Puig, X. Obradors, S. Ricart and J. Ros. Neutron and x ray diffraction study of ferrite nanocrystals obtained by microwave-assisted growth. A structural comparison with the thermal synthetic route. *J. Appl. Cryst.*, 414-420 47 (2013).
- ² J. J. Thomas, A. B. Shinde, P. S. R. Krishna and N. Kalarikkal. Temperature dependent neutron diffraction and Mössbauer studies in zinc ferrite nanoparticles. *Materials Research Bulletin*. 48:1506-1511, (2013).
- ³ L. W. Yeary, J-W. Moon, C. J. Rawn, L. J. Love, A. J. Rondinone, J. R. Thompson, B. C. Chakoumakos and T. J. Phelps. Magnetic properties of bio-sintetized zinc ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323:3043-3048 (2011).
- ⁴ S. A. Morrison, C. L. Cahill, E. E. Carpenter, S. Calvin, and V. G. Harris. Preparation and characterization of MnZn–ferrite nanoparticles using reverse micelles. *Journal of Applied Physics*. 93, 7489 (2003).
- ⁵ C. Rath, S. Anand, R. P. Das, K. K. Sahu, S. D. Kulkarni, S. K. Date and N. C. Mishra. Dependence on cation distribution of particle size, lattice parameter and magnetic properties in nanosize Mn-Zn ferrite, *Journal of Applied Physics*, 2211-2215, 91 (2002).
- ⁶ H. Mamiya, N. Terada, H. Kitazawa, A. Hoshikawa and T. Ishigaki. Structural and Magnetic Properties of Dilute Spinel Ferrites: Neutron Diffractometry and Magnetometry Investigations, *Journal of Magnetism*, 16(2) 134-139 (2011).
- ⁷ M. D. Shultz, E. E. Carpenter, S. A. Morrison, and S. Calvin. Cation occupancy determination in manganese zinc ferrites using Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Applied Physics*. 99, 08M901 (2006).
- ⁸ S. Calvin, E. E. Carpenter, V. G. Harris and S. A. Morrison. Use of multiple-edge refinement of extended x-ray absorption fine structure to determine site occupancy in mixed ferrite nanoparticles. *Applied Physics Letters*. 81(20), 11 November (2002).
- ⁹ Z. Beji, M. Sun, L. S. Smiri, F. Herbst, C. Mangeney and S. Ammar, Polyol synthesis of non-stoichiometric Mn–Zn ferrite nanocrystals: structural/microstructural characterization and catalytic application, *RSC Adv.*, 5, 65010–65022 (2015).
- ¹⁰ M. D. Shultz, M. J. Allsbrook, and E. E. Carpenter. Control of the cation occupancies of MnZn ferrite synthesized via reverse micelles. *Journal of Applied Physics* 101, 09M518 (2007).
- ¹¹ N. Wiriya, A. Bootchanont, S. Maensiri and E. Swatsitang. Magnetic properties of $Zn_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ nanoparticles prepared by hydrothermal method, *Microelectronic Engineering*, 1-8, 126 (2014).
- ¹² P. Poddar, H. Srikanth, S. A. Morrison and E.E. Carpenter. Inter-particle interactions and magnetism in manganese–zinc ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 288, 443–451 (2005).
- ¹³ B. Jeyadevan, C. N. Chinnasamy, K. Shinoda, K. Tohji, and H. Oka. Mn–Zn ferrite with higher magnetization for temperature sensitive magnetic fluid. *Journal of Applied Physics*. 93, 8450 (2003).

- ¹⁴ S. Phumying, S. Labuayai, E. Swatsitang, V. Amornkitbamrung and S. Maensiri. Nanocrystalline spinel ferrite (MFe_2O_4 , $\text{M} = \text{Ni, Co, Mn, Mg, Zn}$) powders prepared by a simple aloe vera plant-extracted solution hydrothermal route. *Materials Research Bulletin*. 48, 2060–2065 (2013).
- ¹⁵ D. Levy, L. Pastero, A. Hoser and G. Viscovo. Thermal expansion and cation partitioning of MnFe_2O_4 (Jacobsite) from 1.6 to 1276 K studied by using neutron powder diffraction. *Solid State Communications*. 201, 15–19, (2015)
- ¹⁶ E. E. Carpenter, C. J. O'Connor, and Vincent G. Harris. Atomic structure and magnetic properties of MnFe_2O_4 nanoparticles produced by reverse micelle synthesis. *Journal of Applied Physics* 85, 5175 (1999).
- ¹⁷ C. N. Chinnasamy, Aria Yang, S. D. Yoon, Kailin Hsu, M. D. Shultz, E. E. Carpenter, S. Mukerjee, C. Vittoria, and V. G. Harris. Size dependent magnetic properties and cation inversion in chemically synthesized MnFe_2O_4 nanoparticles. *Journal of Applied Physics* 101, 09M509 (2007).
- ¹⁸ A. Yang, C. N. Chinnasamy, J. M. Greneche, Y. Chen, S. D. Yoon, K. Hsu, C. Vittoria and V. G. Harris. Large tunability of Néel temperature by growth-rate-induced cation distribution in Mn-Ferrite nanoparticles. *Applied Physics Letter*, 94 113109, (2009).
- ¹⁹ E. Kravtsov, D. Haskel, A. Cady, A. Yang, C. Vittoria and X. Zuo, Site-specific local structure of Mn in artificial manganese ferrite films, *Phys. Rev. B.*, 104-114 (74) (2006).
- ²⁰ J.-G. Kim, J. -W Seo, J. Cheon and Y.-J. Kim. Rietveld Analysis of Nano-crystalline MnFe_2O_4 with Electron Powder Diffraction. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 30, 183-187, (2009).
- ²¹ C. I. Covaliu, I. Jitaru, G. Paraschiv, E. Vasile, S.-S. Biris, L. Diamandescu, V. Ionita and H. Iovu. Core-shell hybrid nanomaterials based on CoFe_2O_4 particles coated with PVP or PEG biopolymers for applications in biomedicine. *Powder technology*. 237, 415-426 (2013).
- ²² K. O. Abdulwahab, M. A. Malik , P. O'Brien and G. A. Timco. A direct synthesis of water soluble monodisperse cobalt and manganese ferrite nanoparticles from iron based pivalate clusters by the hot injection thermolysis method. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 27, 303–308, (2014).
- ²³ A. Boni, M. Marinone, C. Innocenti, C. Sangregorio, M. Corti, A. Lascialfari, M. Mariani, F. Orsini, G. Poletti and M. F. Casula, Magnetic and relaxometric properties of Mn ferrites, *J. Phys. D.*, 41, 134021, (2008).
- ²⁴ P. Buseck, J. M. Cowley e L. Eyring. *High Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques*, New York, London, Amsterdam, Oxford University Press, (1988).
- ²⁵ ImageJ[®] website. Visite a página: <http://imagej.nih.gov/ij/>
- ²⁶ S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, and G. Li, Monodisperse MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Fe, Co, Mn}$) Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 273-279 (2004).

- ²⁷ P. Vlazan, I. Miron and P. Sfirloaga, Cobalt ferrite substituted with Mn: Synthesis method, characterization and magnetic properties, *Ceramics International*, 41 3760–3765 (2015).
- ²⁸ P. P. Hankare, R. P. Patil, U. B. Sankpal, S. D. Jadhav, K. M. Garadkar and S. N. Achary, Synthesis and morphological study of chromium substituted Zn–Mn ferrites nanostructures via sol–gel method, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 276–280, (2011).
- ²⁹ Visite a página: <https://code.google.com/p/diffraction-ring-profiler/>
- ³⁰ Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Zinc Iron Oxide - JCPDS, No 22-1012. Notas técnicas, International Centre for Diffraction Data, (2008).
- ³¹ Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Manganese Iron Oxide (Jacobsite) - JCPDS, No 01-073-1964. Notas técnicas, International Centre for Diffraction Data, (2011).
- ³² T. Tangcharoen, W. Klysubun, C. Kongmark, and W. Pecharapa, Synchrotron X-Ray Absorption Spectroscopy and Magnetic Characteristics Studies of Metal Ferrites (metal = Ni, Mn, Cu) Synthesized by Sol-Gel Auto Combustion Method, *Phys. Status. Solidi A*, 211, 1903-1911, (2014).
- ³³ K. D. Machado. Teoria do Eletromagnetismo. Ponta Grossa: UEPG, Volume III, (2006).
- ³⁴ C. Hammond. The basics of Crystallography and diffraction, Oxford University Press. New York USA, (1997).
- ³⁵ P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*. 26, 98 (1918).
- ³⁶ H Canova, A Fontoura, R T Neuenschwander, B Diaz and C B Rodella. Upgrades to the XRD1 beamline optics and endstation at the LNLS. *Journal of Physics: Conference Series* 493, 012004, (2014).
- ³⁷ I. S. Oliveira e V. L. B. de Jesus, *Introdução à física do Estado Sólido*, 2 Ed. São Paulo, Editora Livraria da Física, (2011).
- ³⁸ J. M. Hasting and L. M. Corliss, Neutron Diffraction Study of Manganese Ferrite, *Phys. Rev.*, 104, 328, (1956).
- ³⁹ U. König, E. F. Bertaut, Y. Gros, M. Mitrikov and G. Chol. Models of the magnetic structure of zinc ferrite. *Solid State Communications*, 8: 759-764, (1970).
- ⁴⁰ G. F. Goya, H. R. Rechenberg, M. Chen and W. B. Yelon. Magnetic Irreversibility in Ultrafine ZnFe₂O₄ Particles. *J. Appl. Phys.*, 87(11): 8005-8007, (2000).
- ⁴¹ B. N. Brockhouse, *Physica. A* , 136, 26 -31 (1986)
- ⁴² G. E. Bacon, K. Lonsdale. Neutron Diffraction. Atomic Energy Research Establishment, (1955).
- ⁴³ G. Giacovazzo, H. L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordar, G. Gilli, G. Zanotti, M Catti. “Fundamentals of Crystallography”, International Union of Crystallography (IUCr), Oxford Science Publications, (1995).
- ⁴⁴ C. Larson, R. B. Von Dreele. General Structure Analysis System, Los Alamos National Laboratory.

<http://www.ccp14.ac.uk/ccp/ccp14/ftp-irror/gsas/public/gsas/manual/GSASManual.pdf>

⁴⁵ D. Ko, K. R. Poeppelmeier, D. R. Kammler, G. B. Gonzalez, T. O. Mason, D. L. Williamson, D. L. Young, T. J. Coutts. Cation Distribution of the Transparent Conductor and Spinel Oxide Solution $\text{Cd}_{1+x}\text{In}_{2-2x}\text{Sn}_x\text{O}_4$. *J. Solid State Chem.*, **163**: 259-266, (2002).

⁴⁶ H. Winick and S. Doniach. *Synchrotron Radiation Research*. New York: Plenum Press, (1980).

⁴⁷ J. A. Gomes, G. M. Azevedo, J. Depeyrot, J. Mestnik-Filho, F. A. Tourinho, R. Perzynski. ZnFe_2O_4 Nanoparticles, for Ferrofluids: A Combined XANES and XRD Study. *J. Magn. Magn. Mater.*, (2010).

⁴⁸ D. Carta, M. F. Casula, A. Falqui, D. Loche, G. Mountjoy, C. Sangregorio, A. Corrias. A Structural and Magnetic Investigation of the Inversion Degree in Ferrite Nanocrystals MFe_2O_4 (M = Mn, Co, Ni). *J. Phys. Chem. C.*, **113**: 8606-8615, (2009).

⁴⁹ D. Carta, M. F. Casula, P. Floris, A. Falqui, G. Mountjoy, A. Boni, C. Sangregorio, A. Corrias. Synthesis and Microstructure of Manganese Ferrite Colloidal Nanocrystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**: 5074-5083, (2010).

⁵⁰ J. A. Gomes. Thèse de Doctorat, Université Paris 6, Universidade de Brasília, (2007).

⁵¹ J. A. Gomes, G. M. Azevedo, J. Depeyrot, J. Mestnik-Filho, F. L. O. Paula, F. A. Tourinho, and R. Perzynski, Structural, Chemical, and Magnetic Investigations of Core-Shell Zinc Ferrite Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 24281–24291, (2012).

⁵² B. K. Teo. *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*. New York, (1986).

⁵³ E. A. Stern. Theory of the extended x-ray-absorption fine structure. *Phys. Rev. B*. **10**, 3027 (1974).

⁵⁴ C. A. Ashley and S. Doniach. Theory of extended x-ray absorption edge fine structure (EXAFS) in crystalline solids. *Phys. Rev. B*. **11**(4), 1279 (1975).

⁵⁵ M. Newville, IFEFFIT: interactive XAFS analysis and FEFF fitting, *J. Synchrotron Radiat.*, **8**, 322-324, (2001).

⁵⁶ Visite a página da web <http://bruceravel.github.io/demeter/>

⁵⁷ Visite a página da web FEFFIT Web site : <http://cars9.uchicago.edu/feffit/>

PARTE III

NANOPARTÍCULAS COM NÚCLEO DE FERRITA DE MANGANÊS E FERRITA DE COBALTO

CAPÍTULO 4

CAPÍTULO 4 – INVESTIGAÇÃO DA ESTRUTURA LOCAL POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X

4.1 – INTRODUÇÃO	102
4.2 – APLICAÇÃO AO ESTUDO DE SISTEMAS NANOMÉTRICOS	103
4.2.1 – Distribuição de Cátions em Sítios Intersticiais	104
4.2.2 – Estado de Oxidação dos Cátions Metálicos	106
4.2.3 – Distâncias Interatômicas	107
4.2.4 – Desordem Estrutural	107
4.2.5 – Número de Coordenação	108
4.3 – ANÁLISE NA REGIÃO DA BORDA (XANES)	109
4.3.1 – Nanopartículas de $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	109
4.3.1.1 – Estados de Oxidação dos Íons de Manganês	109
4.3.1.2 – Combinação Linear dos Óxidos Padrões	112
4.3.1.3 – Estequiometria das Nanopartículas de Ferritas	115
4.3.1.4 – Manifestação do Efeito Jahn-Teller no Espectro de XAS	116
4.3.1.5 – Análise na Borda K do Fe	117
4.3.2 – Nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	119
4.4 – OSCILAÇÕES DE EXAFS	122
4.4.1 – Análise Qualitativa das Oscilações de EXAFS	123
4.4.1.1 – Distribuição Catiônica e Desordem Estrutural	124
4.4.1.2 – Desordem Estrutural e Térmica	128
4.4.2 – Análise Quantitativa das Oscilações de EXAFS	129
4.4.2.1 – Processo Numérico de Ajuste dos Espectros de XAS na Região de EXAFS	129
4.4.2.2 – Distâncias Interatômicas	131
4.4.2.3 – Distribuição Catiônica	132
4.4.2.4 – Desordem Estrutural e Térmica	134
4.5 – CONCLUSÃO	135
4.6 – REFERÊNCIAS	137

CAPÍTULO 4 – INVESTIGAÇÃO DA ESTRUTURA LOCAL POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X

4.1 – INTRODUÇÃO

Este capítulo será dedicado à apresentação dos resultados obtidos através da utilização da técnica de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) em pó de nanopartículas de ferrita de manganês e cobalto. Inicialmente apresentaremos os resultados obtidos pela análise da região de XANES, seguidos dos resultados qualitativos obtidos por EXAFS e por fim, mostraremos os ajustes dos espectros de absorção para obtenção de dados quantitativos.

Como mencionado no capítulo 2, para elaborar dispersões coloidais estáveis em meio ácido, as nanopartículas obtidas logo após a etapa de co-precipitação devem ser protegidas contra dissolução em meio ácido. Isto é obtido por meio de um tratamento hidrotérmico de superfície efetuado durante tipicamente entre 15 e 30 minutos com uma solução de nitrato férrico a 100°C. Com o intuito de melhor compreender os efeitos induzidos por esse tratamento superficial, propomos a investigação da estrutura local como função do tempo de tratamento. Nesse sentido, foram recolhidas alíquotas de nanopartículas à base de ferrita de manganês, de ferrita de cobalto sem tratamento de superfície e nanopartículas *core-shell* à base de MnFe_2O_4 e CoFe_2O_4 tratadas durante 15, 30, 60 e 120 minutos. Em seguida, a estrutura local dos nanocristais obtidos foi investigada por absorção de raios X nas bordas do manganês, do cobalto e do ferro. Nesse trabalho, apresentamos os resultados obtidos na região de baixas energias cinéticas dos fotoelétrons ou região de XANES (*X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy*) e na região de altas energias cinéticas dos fotoelétrons ou região de EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) para as amostras obtidas logo após a etapa de coprecipitação (Mn0 e Co0), tratadas durante 15 minutos (Mn15 e Co15) e 120 minutos (Mn120 e Co120). Infelizmente por uma questão de tempo de medida na linha de luz, não foi possível realizar medidas de absorção de raios X nas amostras com 30 e 60 minutos de tratamento de superfície.

As medidas de absorção de raios X foram realizadas na *beamline* D04B-XAFS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas/Brasil. Para calibração energética dos espectros de referência, remoção do fundo contínuo e

normalização do salto de absorção, foram utilizados os programas^{1,2,3} IFEFFIT[®] e Demeter[®]. Além disso, para determinar a valência dos cátions metálicos, também efetuamos medidas em padrões de diversos óxidos (pós-comerciais de FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, MnO, Mn₂O₃, MnO₂, CoO e Co₂O₃), nos quais o metal possui diferentes estados de oxidação, além das folhas de ferro, cobalto e manganês como materiais de referência.

Apresentaremos agora os resultados obtidos pela investigação de ordem local em torno do ferro, manganês e cobalto em sistemas nanoestruturados de ferrita espinélio a partir da análise dos espectros de absorção de raios X nas regiões de XANES e EXAFS.

4.2 – APLICAÇÃO AO ESTUDO DE SISTEMAS NANOMÉTRICOS

O amplo uso da técnica de XAS na pesquisa de materiais tem levado ao desenvolvimento de robustos procedimentos para o uso dessa técnica em sistemas maciços. Como mencionado no capítulo 3, uma análise da região de XANES do espectro de absorção de raios X pode fornecer informações sobre o estado de oxidação médio do átomo absorvedor a partir da comparação direta com espectros de referência. A seletividade química e seu caráter local fazem com que a técnica de XAS seja particularmente útil ao estudo da estrutura eletrônica de nanopartículas. Como somente o ambiente local do átomo excitado é investigado, tanto os métodos experimentais como os procedimentos de análise dos dados podem ser aplicados no caso de sistemas nano-estruturados. Nesse sentido, utilizamos a espectroscopia de absorção de raios X para investigar em detalhe a estrutura local em torno dos íons ferro, manganês e cobalto presentes nos nanocristais sintetizados à base de ferrita MFe₂O₄ (M = Mn e Co).

A seguir será apresentada uma série de resultados recentes encontrados na literatura sobre distribuição catiônica, estado de oxidação médio dos cátions metálicos, distâncias interatômicas, desordem estrutural e térmica e número de coordenação química em sistemas nanométricos como as ferritas do tipo espinélio.

4.2.1 – Distribuição de Cátions em Sítios Intersticiais

Devido à seletividade química e seu caráter local, a espectroscopia de absorção de raios X é particularmente útil no estudo da estrutura de nanopartículas, o que nos permite investigar e obter o grau de inversão de maneira mais rápida e eficaz quando comparada com outras técnicas utilizadas para determinação da distribuição catiônica. Atualmente existe uma variedade de métodos utilizados para obtenção do grau de inversão tais como difração de raios X, difração de nêutrons, espectroscopia Mössbauer, dentre outros. Entretanto, a técnica de difração de raios X é limitada devido ao fato de alguns elementos apresentarem fatores de espalhamento bastante próximos como no caso dos metais de Mn, Fe, Co e Ni e também devido ao alargamento dos picos de difração de partículas de dimensões manométricas o que dificulta na determinação, por exemplo, do tamanho cristalino pelo método de Scherrer⁴. Já a difração de nêutrons é uma técnica bastante dispendiosa com pouca acessibilidade o que torna sua utilização bastante restrita e onerosa. A espectroscopia Mössbauer é bastante eficiente na determinação do ambiente em torno dos cátions de Fe, mas não nos fornece informação alguma sobre o ambiente ao redor dos cátions divalentes. Deste modo, a técnica de EXAFS se torna a mais promissora no estudo da distribuição de cátions nos interstícios da estrutura da ferrita.

Em trabalhos anteriores, a espectroscopia de absorção de raios X foi utilizada nas bordas do Co e do Fe para investigar a formação de nanopartículas de ferrita de cobalto embebidas em uma matriz de aero gel de sílica⁵. Na ocasião os autores determinaram que 69% dos cátions de cobalto estariam localizados em sítios octaédricos, resultado diferente do encontrado em materiais *bulk* já que a ferrita de cobalto se cristaliza em uma estrutura do tipo inversa na qual todos os metais divalentes deveriam estar localizados em ambiente octaédrico. A estrutura local de nanopartículas de ferrita de Mn, Co e Ni também foram investigadas por XAS⁶. Na ocasião, os autores constataram que o grau de inversão cresce na série de espinélios Mn, Co e Ni apresentando valores de 0,20 para MnFe_2O_4 , 0,68 para CoFe_2O_4 e 1,0 para nanopartículas de ferrita de níquel, demonstrando desta maneira que o grau de inversão é cation dependente. Chinnassamy⁷ *et al.* investigaram nanopartículas de ferrita de manganês obtidas pelo método de co-precipitação química com diâmetros compreendidos na faixa de 4 a 50 nm. Para as nanopartículas de 4 nm foi observado um

grau de inversão catiônica de 63% enquanto que nas partículas maiores foi constatada uma distribuição catiônica de 51%. Os autores ainda verificaram que devido ao fato das nanopartículas de 4 nm terem uma fração significativa de átomos na superfície, as interações de troca seriam mais fracas devido à coordenação e consequentemente reduziria a temperatura de Néel em comparação com a temperatura observada para nanopartículas de maior diâmetro. Valores de grau de inversão próximo a esses foram encontrados por outros autores investigando o mesmo tipo de material^{8,9}. Nanopartículas de ferrita de cobalto, níquel e zinco foram sintetizadas¹⁷ pelo método de co-precipitação seguida por recozimento em altas temperaturas entre 300 e 500°C. Os autores evidenciaram que assim como os materiais *bulk*, as nanopartículas de ferrita de níquel permaneciam totalmente invertidas apresentando um grau de inversão de 1,0 enquanto que as nanopartículas de ferrita de zinco e de cobalto se cristalizaram numa estrutura parcialmente invertida com 38% e 83% de distribuição catiônica respectivamente. D. Markovec¹⁰ *et al* investigando nanopartículas de ferrita mista de manganês e zinco ultrapequenas com diâmetro da ordem de 2 nm obtidas pelo método de co-precipitação também encontraram cátions de Mn com várias valências médias investigadas por EXAFS. Os autores obtiveram um grau de inversão que varia entre 0,23 e 0,35 (onde, neste caso, entende-se unicamente como grau de inversão a fração de cátions de Fe³⁺ em sítios tetraédricos). Também investigando nanopartículas de ferrita mista¹¹ de Mn-Zn, os autores constataram que uma fração de 10% dos cátions de Zn ocupariam os sítios octaédricos enquanto que os cátions de Mn e Fe seriam distribuídos aleatoriamente entre os sítios A e B da estrutura do espinélio já que esses cátions não apresentam preferências de serem encontrados nesses ambientes. A distribuição catiônica em nanopartículas de ferrita *core-shell* foi investigada por Gomes¹² *et al*. Os autores investigaram a estrutura local de nanopartículas de ferrita ZnFe₂O₄@γ-Fe₂O₃ utilizando técnicas de difração e absorção de raios X. Um condicionamento químico de superfície não alterou o estado de oxidação médio dos cátions metálicos presentes na estrutura desses materiais e não promoveu mudanças na distribuição dos cátions nos interstícios da ferrita.

4.2.2 – Estado de Oxidação dos Cátions Metálicos

Os efeitos do estado de oxidação médio na distribuição catiônica em nanopartículas de ferrita de manganês foram extensivamente investigados por vários pesquisadores. Carta^{9,13} *et al.* atribuíram a distribuição catiônica de nanopartículas de ferrita de manganês à valência média dos cátions. Os cátions de Mn^{2+} de acordo com a energia de estabilização do campo cristalino não apresentam preferência química por ocupar nenhum dos interstícios da estrutura espinélio. Porém, cátions de Mn^{3+} apresentam forte afinidade por ambiente octaédrico. Deste modo, em nanopartículas de ferrita de manganês a distribuição catiônica difere daquela apresentada pelos materiais *bulk* devido principalmente à oxidação dos cátions de manganês na estrutura, além de efeitos de tamanho reduzido à nanoescala. Outros autores⁸ também observaram essa forte relação entre a oxidação dos cátions de Mn e a distribuição catiônica nos sítios A e B. Chen¹⁴ *et al.* além de constatar a forte dependência da inversão catiônica com a oxidação média verificaram que a presença de cátions de Mn^{3+} provocam distorções anisotrópicas conhecidas como efeito Jahn-Teller em sítios octaédricos que por ser um íon d^4 apresenta uma maior energia de estabilização do campo cristalino em relação aos cátions Mn^{2+} . Além disso, os autores atribuíram à distribuição catiônica fora do equilíbrio aos efeitos de tamanho finito. Ainda alguns trabalhos^{8,14,15} afirmam que processos de elaboração de nanopartículas de ferrita de Mn em baixas temperaturas tendem a produzir materiais com distribuição catiônica irregular enquanto que processos de síntese em altas temperaturas resultariam em materiais com distribuição catiônica próxima da ideal. Deste modo, se torna indispensável uma investigação sobre o estado de oxidação dos materiais investigados neste trabalho de tese uma vez que a distribuição catiônica é dependente do processo de síntese, das condições de elaboração em particular da temperatura, dos efeitos de redução de tamanho à nanoescala e do estado de oxidação médio dos cátions metálicos constituintes desses materiais.

4.2.3 – Distâncias Interatômicas

Um dos principais resultados, senão o mais importante, que pode ser obtido pelo uso da técnica de EXAFS é a precisa determinação das distâncias interatômicas. Essa técnica é bastante apropriada para a determinação desse parâmetro estrutural devido ao fato de não necessitar de ordem de longo alcance e pode ser utilizada para determinar diretamente mudanças nas distâncias dos átomos vizinhos mais próximos.

Em sistemas do tipo espinélio, os cátions localizados em sítios tetraédricos são circundados por quatro átomos de oxigênios localizados a uma distância aproximada de 1,9 Å, enquanto que os cátions localizados em sítios octaédricos possuem seis átomos de oxigênios vizinhos a uma distância de aproximadamente^{6,16,17,18} 2,1 Å. Uma análise quantitativa dos espectros de EXAFS para nanopartículas *core-shell* de ferrita de zinco¹² permitiu determinar os valores das distâncias interatômicas como sendo 1,85 Å e 2,02 Å respectivamente para Fe(A)-O (ferro em ambiente tetraédrico) e Fe(B)-O (Fe em ambiente octaédrico). Já na borda de absorção do metal divalente, os autores encontraram os valores 1,92 Å e 2,09 Å respectivamente para as distâncias Zn(A)-O em sítios tetraédricos e Zn(B)-O em sítios octaédricos. Além disso, nenhuma modificação estrutural foi observada devido ao condicionamento químico de superfície que permitiu com que essas nanopartículas fossem revestidas por uma camada superficial de maguemita dentro de um modelo estrutural *core-shell* químico. Fazendo os mesmos ajustes⁵, foi encontrado um valor médio de 1,96 Å para a distância Fe-O na estrutura da ferridrita e para nanopartículas de ferrita de cobalto, os autores encontraram distâncias interatômicas de 1,84 Å para Fe(A)-O e 1,98 Å para Fe(B)-O. Na borda do cobalto, as distâncias Co(A)-O e Co(B)-O encontradas foram de 1,89 Å e 2,06 Å respectivamente. Vale ressaltar que as distâncias interatômicas em sistemas nanoestruturados não variam em relação àquelas apresentadas pelos materiais maciços.

4.2.4 – Desordem Estrutural

Por intermédio do fator Debye-Waller medidas experimentais podem ser utilizadas^{19,20,21} para obter informações estruturais adicionais sobre a ordem local ao redor do átomo absorvedor. Baseados em estudos da superfície, podemos presumir que

a relação superfície/volume resulte numa desordem estrutural em sistemas de tamanhos nanométricos. Sabe-se que a quebra da simetria de translação em superfícies é capaz de promover uma reorganização catiônica, mudando as distribuições das ligações químicas. Em materiais nanométricos, esse efeito tende a aumentar à medida que o tamanho cristalino das partículas diminui, pois se aumenta a contribuição estrutural do fator de Debye-Waller.

Recentemente, nanopartículas de ferrita de zinco com tamanho cristalino compreendido na faixa de 9,6 a 13,9 nm foram sintetizadas por co-precipitação e sofreram um tratamento de superfície em nitrato férrico¹². Medidas de EXAFS coletadas em diferentes temperaturas permitiram que os autores separassem as contribuições estruturais e térmicas do fator de Debye-Waller constatando que para essas partículas a contribuição térmica deste fator aumenta com o aumento da temperatura devido ao gradativo aumento do grau de agitação térmico das moléculas.

Situações similares foram observadas em outros materiais nanoestruturados como, por exemplo, em partículas de ZnAl_2O_4 , foi confirmado que à medida que a temperatura aumenta o fator Debye-Waller também aumenta²² devido o grau de agitação térmica das moléculas. Também em estruturas nanométricas de ferritas mistas de níquel e zinco, sintetizadas pelo método de co-precipitação, os autores²³ observaram que à medida que o tamanho dos nanogrãos aumenta, devido ao aumento da temperatura no tratamento térmico, o fator Debye-Waller diminui, indicando um melhor ordenamento estrutural.

4.2.5 – Número de Coordenação

Sabe-se que um reduzido tamanho de partículas pode levar ao decréscimo do número médio de coordenação (N), devido a efeito de confinamento espacial. Assim, divergências na medida desse valor, a partir do valor encontrado para o material maciço, podem ser utilizadas de modo grosseiro para estimar o diâmetro das nanopartículas, levando-se em conta outros fatores que também podem influenciar essa medida¹⁹.

Em um estudo realizado em nanopartículas de germânio²⁴, os autores analisaram simultaneamente espectros de EXAFS tomados em diferentes temperaturas. Deste modo foi possível separar as componentes térmica e estrutural do fator Debye-Waller, assim

como a determinação do número de coordenação. Outros autores¹² realizaram um procedimento semelhante em nanopartículas *core-shell* de ferrita de zinco. Na ocasião, foram realizadas simulações utilizando código Fortram considerando uma ferrita de zinco de estrutura ideal e calculou-se o número de coordenação médio de cada camada de coordenação em função do diâmetro cristalino. Assim, foi constatado que as variações dos números de coordenação médio das camadas de coordenação em relação ao seu valor na estrutura *bulk* somente são relevantes para partículas menores que 5 nm. Portanto, os efeitos de desordem estrutural relativos ao número de coordenação têm maiores contribuições para amostras de nanopartículas com tamanho cristalino inferior a 5 nm.

4.3 – ANÁLISE NA REGIÃO DA BORDA (XANES)

Analisando o espectro de absorção de raios X na região de XANES podemos obter informações cristaloquímicas do átomo absorvedor, como o estado de oxidação e a coordenação química (em geral, coordenações octaédricas e tetraédricas). A seguir são apresentados os principais resultados obtidos pela análise da região de XANES nas bordas do Mn, Co e Fe. Separamos os resultados obtidos para as nanopartículas de ferrita de manganês e cobalto objetivando uma apresentação mais didática. Inicialmente vamos apresentar as informações obtidas na borda do Mn e do Fe para nanopartículas de ferrita de manganês seguidos dos resultados na borda do Co e do Fe para nanopartículas de ferrita CoFe_2O_4 .

4.3.1 – Nanopartículas de $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

4.3.1.1 – Estados de Oxidação dos Íons de Manganês

Nessa subseção, objetivamos determinar o estado de oxidação médio do íon de Mn por comparação direta entre as energias das bordas de absorção dos óxidos padrões, nos quais a valência do íon Mn é conhecida, com as energias das bordas de absorção das amostras de nanopartículas. Os espectros de XANES obtidos a temperatura ambiente para alguns compostos de referências e das amostras de nanopartículas *core-shell* de

ferrita $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na borda K do manganês estão apresentados na figura 4.1, após remoção do fundo contínuo e normalização do salto de absorção.

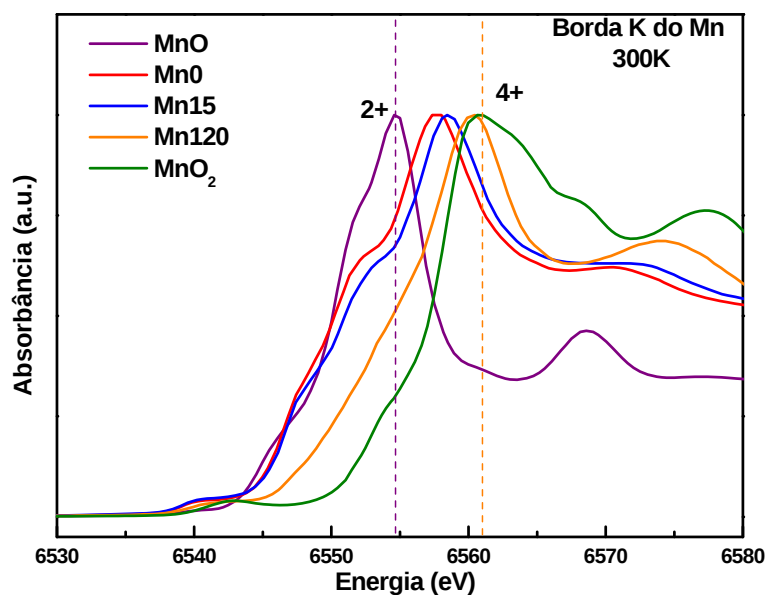


Figura 4.1 – Espectros de Absorção de raios X normalizados na região de XANES de alguns óxidos padrões de manganês, na borda k do Mn, e das amostras de nanopartículas *core-shell* de ferrita de manganês a temperatura ambiente.

Determinamos o estado de oxidação médio dos cátions de Mn nos nanocristais por comparação direta da borda de absorção obtida par as amostras de nanopartículas *core-shell* com aquelas obtidas para os compostos óxidos. A energia da borda de absorção é normalmente obtida como sendo o ponto de máximo da primeira derivada do espectro da absorbância normalizada, o que geralmente corresponde à metade do salto de absorção^{9,12}. Entretanto, observamos a presença de alguns ombros nos espectros das amostras de nanopartículas que tornam a determinação da borda de absorção uma tarefa relativamente árdua. Deste modo, objetivando evitar interpretações errôneas na borda de absorção E_0 , decidimos defini-la para todos os espectros como sendo o ponto onde a primeira derivada é nula²⁵.

A figura 4.1 mostra que a energia da borda de absorção das amostras de nanopartículas está deslocado em relação ao óxido de referência MnO que apresenta uma borda de absorção em torno de 6554,7 eV associado ao estado de valência média 2+. O que indica então que o estado de oxidação médio das amostras de nanopartículas *core-shell* de ferrita de manganês investigadas neste trabalho de tese é maior do que o

valor esperado de 2+ para uma estrutura de ferrita espinélio ideal²⁶. Uma análise mais detalhada mostra que a energia da borda de absorção da amostra Mn0 é de 6557,7 eV, da amostra Mn15 é de 6558,4 eV enquanto que da amostra Mn120 é de 6560, 4 eV. Este último valor está bem próximo da energia do pico de absorção do composto de referência MnO₂ localizado em 6561,0 eV. Sabemos que um deslocamento de aproximadamente 3 eV está associado a uma variação unitária do estado de oxidação médio^{12,13,25}, portanto esses resultados mostram inequivocamente que o condicionamento térmico de superfície em nitrato férrico produz nanoestruturas *core-shell* e também promove uma oxidação dos cátions de manganês na estrutura da ferrita espinélio.

Padrões	E_0 (eV)	Valência	Amostras	E_0 (eV)	Valência
MnO	6554,7 ($\pm$ 0,5)	2+	Mn0	6557,7 ($\pm$ 0,5)	3+
Mn ₂ O ₃	6558,5 ($\pm$ 0,5)	3+	Mn15	6558,4 ($\pm$ 0,5)	3+
MnO ₂	6561,0 ($\pm$ 0,5)	4+	Mn120	6560, 4 ($\pm$ 0,5)	4+

Tabela 1.1 – Energia da borda de absorção para os óxidos padrões de Mn e para as nanopartículas de ferrita de manganês. A energia da borda foi determinada no ponto onde a primeira derivada do espectro de absorção se anula.

A tabela 4.1 reúne os valores das bordas de absorção, tanto para os óxidos padrões de manganês quanto para as nanopartículas. Assim, verifica-se sem ambiguidade que nas amostras sem tratamento e com 15 minutos de tratamento de superfície (Mn0 e Mn15) o estado de oxidação médio do íon manganês é 3+. Para a amostra com 120 minutos de tratamento de superfície, o valor encontrado para o estado de oxidação médio dos cátions de Mn foi de 4+. Desta maneira, observamos que os íons de manganês se cristalizam na estrutura da ferrita com valência média 3+ (amostra Mn0) logo após a síntese, ao invés de 2+ como seria esperado uma vez que o processo de elaboração dessas partículas conta a adição de solução de metal divalente MnCl₂ durante a etapa 1 de síntese (vide capítulo 2 seção 2.3.1). Além disso, um tratamento de superfície em nitrato férrico realizado durante duas horas é suficiente para promover uma oxidação dos íons de manganês que se apresentam com um estado de oxidação médio 4+.

Os valores das bordas de absorção das amostras de nanopartículas de ferrita de manganês não correspondem exatamente aos valores das bordas de absorção dos óxidos padrões apresentados na tabela 1.1. Por exemplo, a amostra MnO possui uma borda de absorção correspondente à energia $E_0 = 6557,7$ eV, *i.e.*, um valor compreendido entre as energias das bordas de absorção dos óxidos padrões MnO ($E_0 = 6554,7$ eV) e Mn₂O₃ ($E_0 = 6558,5$ eV). Isto nos leva a crer que provavelmente a estrutura da amostra de ferrita de manganês MnO seja composta por uma fração de cátions de Mn³⁺ e não somente por íons divalentes Mn²⁺ o que de fato poderia justificar o valor encontrado para a borda de absorção dessa amostra, mostrando desta maneira que ela seria constituída por cátions divalentes e trivalentes numa combinação heterogênea dessas quantidades assim como observado por outros autores^{8,9,13,14,25}. É possível determinar exatamente a fração de cátions com diferentes estados de oxidação presentes nas amostras a partir de cálculos de combinação linear dos óxidos padrões. Mostraremos a seguir como é realizado esse procedimento.

4.3.1.2 – Combinação Linear dos Óxidos Padrões

Para verificarmos a confiabilidade dos dados apresentados na tabela 4.1 realizamos combinações lineares (*Linear Combination Fit* - LCF) dos espectros de absorção na região de XANES das nanopartículas com os dos óxidos padrões de manganês. Esse procedimento foi realizado utilizando o programa^{2,3} Athena[®] do pacote de programas de análise de dados de absorção de raios X Demeter[®]. Dentre os parâmetros que influenciam o espectro de absorção de raios X na região de XANES podemos citar a simetria de coordenação e o estado de oxidação médio do átomo absorvedor. Dessa maneira, é possível obter informações mais refinadas sobre a valência dos íons a partir do método de combinação linear dos óxidos padrões e investigar a estrutura local das ferritas de manganês e as modificações induzidas pelo efeito do tratamento térmico de superfície em nitrato férrico²⁷. A janela utilizada para realização do ajuste está compreendida entre -20 e 30 eV em torno da borda de absorção na região de XANES²⁵. Cada espectro foi analisado considerando proporções dos óxidos de manganês de referência MnO, Mn₂O₃ e MnO₂ onde os cátions de manganês apresentam estados de oxidação médios iguais a 2+, 3+ e 4+ respectivamente. A figura 4.2 mostra os ajustes de combinações lineares para as amostras de ferrita de manganês

investigadas neste trabalho. Todos os *fits* de LCF apresentaram *R-factors* inferiores a 2% demonstrando assim a qualidade dos ajustes realizados.

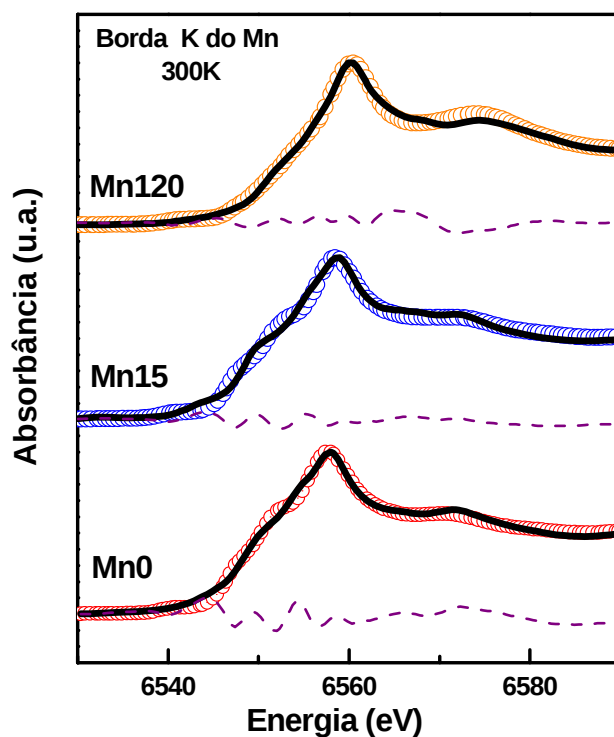


Figura 4.2 – Ajuste de combinação linear (LCF) da região de XANES das amostras Mn0, Mn15 e Mn120. A linha abaixo de cada espectro mostra a divergência entre os pontos experimentais e o ajuste feito pelo programa.

A tabela 4.2 reúne os valores das frações de cátions de manganês com diferentes estados de oxidação que compõem as amostras Mn0, Mn15 e Mn120 de ferrita de manganês investigadas neste trabalho.

Amostra	% Mn ²⁺	% Mn ³⁺	% Mn ⁴⁺
Mn0	31,0	41,9	27,1
Mn15	31,3	36,4	32,2
Mn120	28,2	25,1	46,7

Tabela 4.2 – Resultados da simulação de combinação linear dos óxidos padrões para as amostras Mn0, Mn15 e Mn120. As porcentagens correspondem à proporção de manganês com estado de oxidação médio igual Mn²⁺, Mn³⁺ e Mn⁴⁺.

Da tabela 4.2 podemos concluir que as amostras de ferrita de manganês com diferentes tempos de tratamento de superfície em nitrato férrico apresentam combinações de íon manganês com vários estados de oxidação. A amostra Mn0 apresenta 31,0% de Mn^{2+} , 41,9% de Mn^{3+} e 27,1% de Mn^{4+} . Confrontando essas informações com aquelas reunidas na tabela 1.1 verificamos que a energia da borda de absorção de dessa amostra (6557,7 eV) é ligeiramente menor daquela do óxido padrão Mn_2O_3 (6558,5 eV). Essa ligeira redução está relacionada com as frações de Mn^{2+} e Mn^{4+} também presentes na estrutura desta amostra. Assim, o ambiente no qual o processo de elaboração de nanopartículas de ferrita de manganês ocorre e as condições de síntese são energeticamente favoráveis para provocar uma parcial oxidação dos íons de Mn^{2+} na estrutura. Já para amostra Mn15 verificamos uma redução na fração de cátions de Mn^{3+} e um aumento na fração de cátions Mn^{4+} , indicando assim que um tratamento de superfície em nitrato férrico a 100°C durante 15 minutos é energeticamente suficiente para provocar uma nova oxidação parcial dos íons de manganês na estrutura. Finalmente, para amostra com duas horas de tratamento de superfície (Mn120) observa-se uma redução das frações de cátions Mn^{2+} e Mn^{3+} ao contrário do que acontece com a fração de cátion Mn^{4+} que aumenta. Portanto, uma vez que há a presença de mais de cátions com estado de oxidação médio 4+ na estrutura, esperamos que a energia da borda de absorção para essa amostra (6561,0 eV) se aproxime do valor correspondente da borda de absorção do óxido de referência MnO_2 (6560,4 eV). Deste modo, verifica-se que um tratamento de superfície em nitrato férrico a 100°C durante 120 minutos é capaz de provocar uma oxidação dos íons Mn^{2+} e Mn^{3+} . Infelizmente o método não é sensível o bastante para verificar se houve uma oxidação direta de Mn^{2+} para Mn^{4+} . Suspeitamos que a oxidação ocorra gradualmente devido ao fato de que as populações de íons Mn^{3+} e Mn^{4+} na estrutura da ferrita aumentarem gradualmente com o tempo de tratamento térmico de superfície. Além disso, espera-se que a oxidação dos cátions de manganês na estrutura das ferritas provoquem contrações do parâmetro de rede. Esse fato será investigado no próximo capítulo.

A ocorrência de nanopartículas de ferrita de manganês com cátions Mn com diferentes estados de oxidação não é caso isolado. Outros autores também encontraram frações de cátions de Mn^{3+} e Mn^{4+} na estrutura de ferritas de manganês. Tangcharoen¹⁸ *et al.* obtiveram nanopartículas de ferrita de Mn sintetizadas pelo método de auto combustão sol-gel com estados de oxidação 2+ e 3+. Em outro trabalho⁸, os

pesquisadores sintetizaram nanopartículas de ferrita de manganês pelo método de co-precipitação com 55% de cátions Mn^{2+} , 35% de cátions de Mn com estado de oxidação $3+$ e 10% de cátions de manganês tetravalentes. Chen¹⁴ *et al.*, também utilizando o método de co-precipitação, obtiveram nanopartículas de ferrita de Mn com frações de Mn^{2+} e Mn^{3+} presentes na estrutura do espinélio. Carpenter²⁸ *et al.* atribuíram o alto grau de inversão encontrado para nanopartículas de ferrita de Mn à presença de Mn^{3+} na estrutura da ferrita que tem forte preferência por sítios octaédricos. Em sistemas nanoestruturados de ferrita mista de Mn-Zn sintetizadas pelo método de co-precipitação²⁹, alguns autores constataram a presença de cátions trivalentes e tetravalentes de Mn na estrutura da jacobsita.

4.3.1.3 – Estequiometria das Nanopartículas de Ferritas

Mostramos que o valor obtido para o estado de oxidação médio dos íons manganês na amostra Mn0 (sem tratamento de superfície) é de $3+$, valor diferente do encontrado para a ferrita maciça, igual a $2+$. Entretanto, apesar de a valência média dos cátions de Mn na estrutura dessa amostra ser $3+$, medidas de LCF mostram que frações de Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+} são encontrados. Esse resultado implica numa estequiometria diferente daquela ideal de modo a conservar o balanço de carga (eletro-neutralidade). Essas observações levam a ligeiras modificações na fórmula química deste material. Para manter a eletro-neutralidade deve haver um excesso de íons O^{2-} nessa estrutura. Estas evidências são levadas em consideração através do parâmetro de oxidação δ e a fórmula química da ferrita passa a ser escrita^{25,30,31} como $\text{MnFe}_2\text{O}_{4+\delta}$. No caso das nanopartículas sem tratamento de superfície (Mn0), o valor de δ encontrado é de 0,48. Pelo fato de que o processo de obtenção das nanopartículas tenha sido realizado em meio aquoso, a hipótese de excesso de ânions de oxigênio é bastante plausível. De fato, outros autores^{25,30} obtiveram nanopartículas de ferrita espinélio através do método de co-precipitação hidrotérmica e, devido à presença heterogênea de cátions de Mn^{3+} e Mn^{4+} , exige-se um excesso de oxigênio presente na superfície das nanopartículas para efetuar o balanço de cargas e manter a neutralidade de toda estrutura.

Essa mudança de valência do íon de manganês observada nas nanopartículas sintetizadas em relação a sua valência na solução de MnCl_2 utilizada para efetuar a coprecipitação é uma questão interessante, pois a oxidação do íon de manganês, a

princípio, não é espontânea no caso de soluções verdadeiras do íon livre. Uma explicação possível consiste em considerar as peculiaridades do íon de manganês decorrentes de sua configuração eletrônica dentro da teoria do campo cristalino. De fato, durante a formação do nanocristal e dos seus oxi-hidróxidos complexos intermediários (reações de olação e oxolação), o íon de manganês pode sofrer distorções espontâneas, pois o custo energético causado pela deformação elástica é compensado por um ganho de energia realizada pelo rearranjo dos níveis eletrônicos provocado pela própria distorção causada pelo efeito Jahn-Teller^{8,14,32} (vide apêndice B). Como consequência, o potencial eletroquímico do manganês diminui e o sistema se torna menos oxidante, favorecendo o processo de oxidação.

Para as amostras de nanopartículas de ferrita de manganês com tratamento térmico de superfície, também são encontrados frações de cátion de Mn com diferentes estados de oxidação. Para as amostras Mn15 e Mn120 os valores obtidos para o parâmetro de oxidação δ foram de 0,5 e 0,59 respectivamente para manter a neutralidade da estrutura.

4.3.1.4 – Manifestação do Efeito Jahn-Teller no Espectro de XAS

A configuração eletrônica do íon manganês permite a existência de distorções tetragonais em ambiente octaédrico e o surgimento do efeito Jahn-Teller^{8,14,25,32} (vide apêndice B). A figura 4.1 permite observar que no caso das nanopartículas obtidas logo após a etapa de coprecipitação (Mn0) e após 15 minutos de tratamento com nitrato férrico (Mn15), o salto de absorção apresenta um ombro característico em torno de 6552 eV. Este ombro está diretamente relacionado com as distorções do octaedro-MnO₆ como já observado em nanopartículas de ferrita de manganês também obtidas por coprecipitação^{8,14,25} e em outros compostos apresentando efeito Jahn-Teller^{33,34}. Por outro lado, no caso das nanopartículas tratadas durante 120 minutos (Mn120), que apresenta uma maior proporção de cátions de Mn⁴⁺, o salto de absorção não apresenta o ombro característico que indica a presença do efeito Jahn-Teller. O fato de este íon não apresentar o efeito se baseia na energia de estabilização do campo cristalino. O íon Mn⁴⁺, cuja configuração eletrônica d³, apresenta-se como $t_{2g}^3 e_g^0$ e, neste caso não ocorre

aumento da energia de estabilização do campo cristalino e assim não há distorções na simetria deste (vide apêndice B).

4.3.1.5 – Análise na Borda K do Fe

Os espectros de XANES obtidos a 300 K para os compostos de referências FeO, Fe₃O₄ e Fe₂O₃ na borda K do ferro estão apresentados, após remoção do fundo contínuo e normalização do salto de absorção, na figura 4.3.

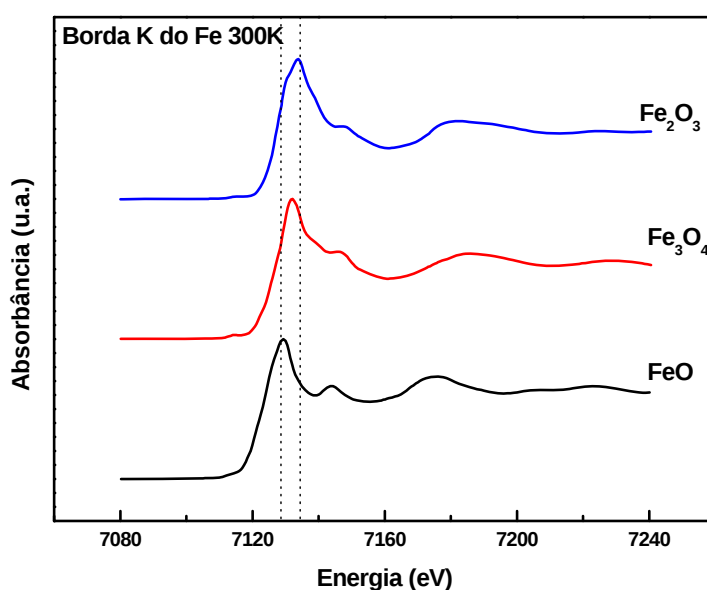


Figura 4.3 – Espectros de XANES para compostos de referências na borda K do ferro a temperatura ambiente.

É possível verificar um deslocamento da borda de absorção no sentido das energias maiores à medida que aumenta o estado de oxidação (2+ para FeO, 2,67+ para Fe₃O₄ e 3+ para Fe₂O₃). Uma primeira e rápida avaliação desse deslocamento fornece um valor típico em torno de 3 eV para uma mudança unitária no estado de oxidação em bom acordo com a literatura^{9,12}.

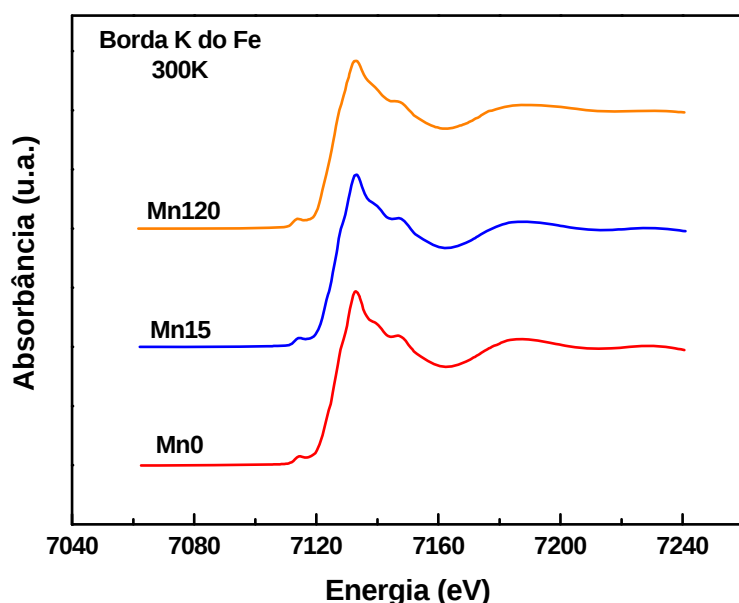


Figura 4.4 – Espectros de absorção de raios X, na região de XANES a temperatura ambiente das amostras de nanopartículas de ferrita de manganês Mn0, Mn15 e Mn120.

Para cada padrão, a energia de borda foi determinada utilizando-se a mesma metodologia que no caso da borda do manganês, ou seja, esta corresponde à posição onde a primeira derivada do espectro de absorção se anula. Os valores obtidos para as bordas de absorção dos óxidos padrões de Fe da figura 4.3 e das amostras de nanopartículas de ferrita apresentadas na figura 4.4 estão reunidos na tabela 4.3. Podemos verificar claramente o deslocamento da posição energética da borda no sentido das energias crescentes à medida que a valência do ferro aumenta. Observa-se que a diferença energética entre os vários estados de oxidação é sempre da ordem de alguns elétrons-volts.

De modo geral, os perfis dos espectros associados às nanopartículas *core-shell* de ferrita de manganês apresentam grande similaridade entre si. A energia da borda sempre em torno de 7133,0 eV demonstra sem ambiguidade que a valência média dos íons de ferro compondo as nanopartículas sintetizadas é sempre igual a 3+. Ainda podemos notar que o tratamento hidrotérmico de superfície com nitrato férrico a 100°C não modifica a valência dos íons de ferro.

Padrões	E_0 (eV)	Valência	Amostras	E_0 (eV)	Valência
FeO	7129,3 ($\pm$ 0,5)	2+	Mn0	7133,0 ($\pm$ 0,5)	3+
Fe ₃ O ₄	7131,8 ($\pm$ 0,5)	2,67+	Mn15	7133,1 ($\pm$ 0,5)	3+
Fe ₂ O ₃	7133,7 ($\pm$ 0,5)	3+	Mn120	7133,0 ($\pm$ 0,5)	3+

Tabela 4.3 – Energia da borda de absorção para os óxidos padrões de Fe e para as nanopartículas de ferrita de manganês.

Ajustes de combinação linear (LCF) dos óxidos padrões de ferro nas amostras de nanopartículas de ferrita de Mn na borda K do ferro também foram realizadas. Para todas as combinações foi verificada a presença majoritária de cátions de Fe³⁺ e uma pequena quantidade (inferior a 3%) de cátions Fe²⁺ na estrutura da ferrita, o que está em bom acordo com medidas de Mössbauer efetuadas na literatura²⁷. Outros autores¹⁵ também constataram a presença de uma fração muito pequena de Fe²⁺ na estrutura de nanopartículas de ferrita de manganês sintetizadas pelo método de co-precipitação a partir de combinação linear de óxidos padrões. Entretanto, medidas de espectroscopia Mössbauer mostram apenas a presença de cátions Fe³⁺ de alto spin e nenhuma quantidade de Fe²⁺ detectável pela precisão das medidas realizadas.

4.3.2 – Nanopartículas de CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃

Apresentaremos agora os resultados obtidos pelas análises da região de XANES dos espectros de absorção de raios X das amostras de nanopartículas de ferrita de cobalto com diferentes tempos de tratamento de superfície investigadas nesta tese.

A figura 4.5 apresenta os espectros de absorção de raios X das amostras de nanopartículas de ferrita de cobalto Co0, Co15 e Co120 com 0, 15 e 120 minutos de tratamento térmico de superfície em nitrato férrico a 100°C e dos óxidos padrões de cobalto de referência. Uma análise direta desta figura nos permite concluir que os espectros das amostras de nanopartículas de cobalto estão alinhados em relação ao espectro de absorção do óxido padrão CoO o que nos permite concluir qualitativamente que os cátions de Co presentes na estrutura dessas amostras apresentam em média o mesmo estado de oxidação dos íons de cobalto na amostra de referência CoO, ou seja,

2+. As linhas tracejadas realçam o deslocamento da borda de absorção do óxido padrão Co_2O_3 (no qual os cátions de cobalto se apresentam com um estado de oxidação 3+) em relação ao E_0 do óxido padrão CoO (onde há a ocorrência de cátions Co^{2+}). Comparando as energias das bordas de absorção das nanopartículas com as energias das bordas de absorção dos óxidos padrões podemos aferir qual a valência média dos cátions de Co. Para as amostras de ferrita de cobalto, determinamos a energia da borda da mesma maneira como foi determinada para as amostras de ferrita de manganês apresentadas na seção anterior, como sendo o ponto onde a primeira derivada do espectro de absorção se anula, ou seja, o ponto de máximo do espectro de absorção.

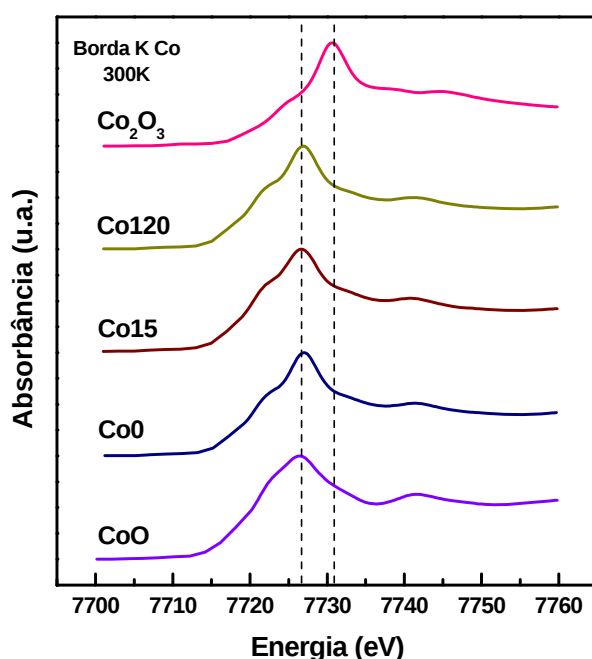


Figura 4.5 – Espectro de absorção de raios X das amostras de nanopartículas de ferrita de cobalto Co0 (sem tratamento de superfície), Co15 (com 15 minutos de tratamento de superfície), Co120 (com duas horas de tratamento) e dos óxidos padrões de cobalto CoO e Co_2O_3 .

A tabela 4.4 reúne os valores encontrados para as bordas de absorção dos óxidos padrões de cobalto e para as amostras de nanopartículas de cobalto. Assim, constata-se sem ambiguidade que a valência média dos cátions de cobalto na estrutura das nanopartículas estudadas nesse trabalho é 2+. Outros autores¹⁷ também investigando nanopartículas de ferrita de cobalto sintetizadas pelo método de co-precipitação encontraram um estado de valência médio para os cátions de cobalto de 2+. Já Carta⁵ *et al.* sintetizaram nanopartículas de ferrita de cobalto através do método sol-gel seguidas

por diferentes temperaturas de recozimento e também obtiveram uma valência média 2+ para os cátions de cobalto.

Padrões	E_0 (eV)	Valência	Amostras	E_0 (eV)	Valência
Co	7719,3 ($\pm$ 0,5)	0	Co0	7727,0 ($\pm$ 0,5)	2+
CoO	7726,5 ($\pm$ 0,5)	2+	Co15	7726,8 ($\pm$ 0,5)	2+
Co ₂ O ₃	7730,7 ($\pm$ 0,5)	3+	Co120	7726,8 ($\pm$ 0,5)	2+

Tabela 4.4 - Energia da borda de absorção dos óxidos padrões de Co e das nanopartículas de ferrita de cobalto. A energia da borda foi obtida a partir do ponto do espectro da primeira derivada do espectro de absorção se anula.

Os espectros de absorção de raios X na região de XANES da borda K do Fe das amostras de nanopartículas de ferrita de cobalto e dos óxidos padrão de ferro são apresentados na figura 4.6. Verifica-se que os espectros das amostras de nanopartículas estão alinhados com o espectro de absorção do óxido padrão Fe₂O₃ sugerindo que os cátions de ferro possuam o mesmo estado de oxidação apresentados pelos cátions Fe na estrutura do óxido Fe₂O₃. A linha tracejada auxilia na constatação de que o estado de oxidação dos cátions de Fe nessa amostra correspondem à mesma valência dos cátions de Fe no óxido padrão Fe₂O₃.

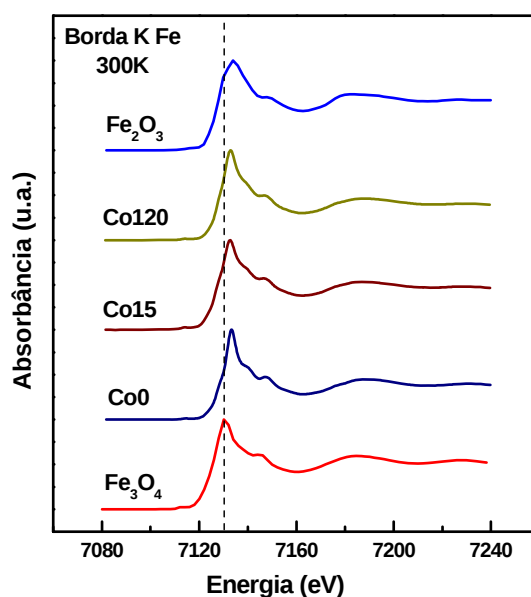


Figura 4.6 - Espectro de absorção de raios X das amostras de nanopartículas de ferrita de cobalto Co0 (sem tratamento de superfície), Co15 (com 15 minutos de tratamento de superfície), Co120 (com duas horas de tratamento) e dos óxidos padrões de ferro Fe₃O₄ e Fe₂O₃.

A tabela 4.5 apresenta os valores das bordas de absorção das amostras de nanopartículas e dos óxidos padrões de ferro e verifica-se que o estado de oxidação médio dos cátions de Fe na estrutura das nanopartículas de ferritas de cobalto é 3+. Desta maneira, a duração do tratamento de superfície não modifica a valência média dos cátions de Fe que se apresentam com estado de oxidação 3+ em todas as nanopartículas de ferrita de cobalto investigadas nesta tese.

Padrões	E_0 (eV)	Valência	Amostras	E_0 (eV)	Valência
FeO	7127,7 ($\pm 0,5$)	2+	Co0	7133,4 ($\pm 0,5$)	3+
Fe ₃ O ₄	7130,1 ($\pm 0,5$)	2,67+	Co15	7133,6 ($\pm 0,5$)	3+
Fe ₂ O ₃	7733,8 ($\pm 0,5$)	3+	Co120	7133,8 ($\pm 0,5$)	3+

Tabela 4.5 - Energia da borda de absorção dos óxidos padrões de Co e das nanopartículas de ferrita de cobalto. A energia da borda foi obtida a partir do ponto do espectro da primeira derivada do espectro de absorção se anula.

De modo geral, os efeitos do condicionamento químico de superfície em nanopartículas de ferrita de cobalto não alteram a estrutura local desses materiais. Ou seja, o tratamento em nitrato férrico não provoca a oxidação dos cátions de Fe e de Co presentes na estrutura dessas partículas, ao contrário do que foi constatado para amostras de nanopartículas de ferrita de manganês. Portanto, podemos concluir que as alterações estruturais decorrentes do tratamento térmico de superfície dependem do tipo de cátion presente na estrutura do espinélio, podendo provocar alterações no estado de oxidação desses íons bem como modificar a distribuição destes nos interstícios da estrutura espinélio.

4.4 – OSCILAÇÕES DE EXAFS

Nessa seção será apresentada a análise de dados do espectro de absorção de raios X na região de EXAFS. Os procedimentos realizados para a extração do sinal das oscilações de EXAFS além das contribuições filtradas dos espectros em função de k e q são apresentados no apêndice C. Vale ressaltar que a transformada de Fourier (TF) fornece uma representação da distribuição dos átomos em função da distância radial R

(em Angstroms) em torno do átomo absorvedor. Em certos materiais, cada pico da transformada de Fourier do sinal de EXAFS está centrado em uma distância R_n , correspondente a n -ésima esfera de coordenação, e sua amplitude é proporcional ao número de átomos nessa esfera dentre outras contribuições. Em outros materiais, essas contribuições podem se sobrepor devido à possibilidade das camadas de coordenações vizinhas serem muito próximas entre si, e assim, cada pico representa mais de uma camada de coordenação.

Inicialmente faremos uma breve análise qualitativa dos resultados que permite evidenciar fenômenos de redistribuição catiônica nas nanopartículas sintetizadas. Em seguida serão apresentados os resultados obtidos através dos *fits* dos espectros obtidos, os quais permitem, principalmente, ressaltar efeitos de confinamento espacial na escala nanométrica.

4.4.1 – Análise Qualitativa das Oscilações de EXAFS

Os dados experimentais brutos em energia foram reduzidos a vetores de onda dos fotoelétrons no espaço dos k 's e transformados em coordenadas radiais através da Transformada de Fourier (TF) usando uma janela do tipo Kaiser-Bessel. Para os sinais obtidos para as amostras de ferrita de manganês os intervalos escolhidos para a Transformada de Fourier foram entre 2,3 e 11,4 $\text{\AA}^{-1}$ para as medidas na borda K do Mn e entre 2,4 e 15,5 $\text{\AA}^{-1}$ para as medidas na borda K do Fe. Já para os espectros de absorção das amostras de ferrita de cobalto os limites escolhidos para a TF foram entre 2 e 11,2 $\text{\AA}^{-1}$ para as medidas na borda K do Co e entre 2 e 11 $\text{\AA}^{-1}$ para as medidas na borda K do Fe. Dessa maneira, os dados refletem diretamente o ambiente local médio em torno dos átomos absorvedores. Esses passos foram realizados com o auxílio dos *softwares*^{1,2,3} IFEFFIT[©] e Demeter[©].

A seguir serão apresentadas as principais características obtidas pelas análises qualitativas dos espectros de absorção de raios X das amostras de nanopartículas de ferrita de manganês e cobalto com diferentes tempos de tratamento de superfície em nitrato férrico.

4.4.1.1 – Distribuição Catiônica e Desordem Estrutural

As amplitudes das Transformadas de Fourier (TF) das amostras Mn0, Mn15 e Mn120 de nanopartículas de ferrita de manganês foram extraídas do sinal de EXAFS e coletadas na borda K do Mn a temperatura ambiente e apresentadas na figura 4.7(a) para cada amostra. Os espectros da (TF) foram obtidos utilizando os mesmo parâmetros para todas as amostras e então representam os mesmos sistemas coordenados permitindo assim uma comparação direta entre eles. Todos os espectros exibem duas contribuições principais que estão localizadas sempre em valores similares de distância radial.

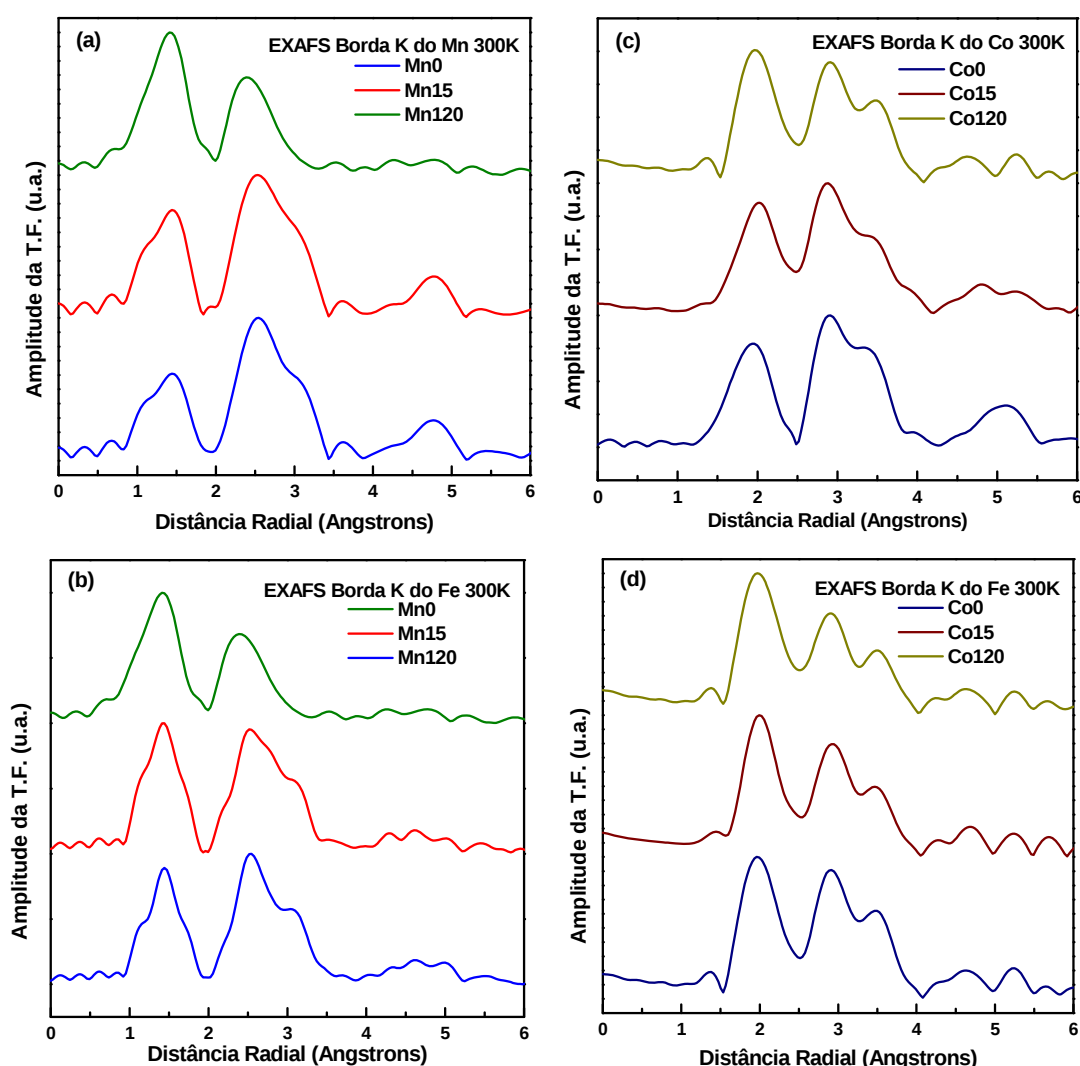


Figura 4.7 – Magnitude das Transformadas de Fourier das oscilações de EXAFS, ponderados por um fator k^2 , no espaço das distâncias e coletados à temperatura ambiente das amostras de nanopartículas de ferrita de manganês Mn0, Mn15 e Mn120 (a) na borda K do Mn, (b) na borda K do Fe e das amostras de nanopartículas de ferrita de cobalto Co0, Co15 e Co120 (c) na borda K Co e (d) na borda K do Fe.

A primeira contribuição, centrada em 1,4 Å, está associada à primeira camada de coordenação de átomos de oxigênio em torno dos cátions de manganês. Uma observação cuidadosa indica que este pico corresponde à deconvolução de dois picos, um localizado a distâncias curtas Mn-O e outro centrado numa distância mais longa³⁵. Observa-se também que a intensidade deste primeiro pico aumenta em detrimento do outro à medida que o tempo de tratamento de superfície aumenta. Isto provavelmente reflete que uma grande fração de cátions de manganês esteja coordenada em uma geometria octaédrica o que está de acordo com o alto valor de estado de oxidação médio encontrado para os cátions de Mn quando a duração do tempo de tratamento de superfície aumenta. A amplitude de todo o pico está relacionado com os vizinhos mais próximos em torno do manganês e cresce progressivamente da amostra Mn0 para a amostra Mn120. Este fato está relacionado com o aumento do número de coordenação observado para cátions de Mn de nanopartículas tratadas durante o processo de formação da estrutura *core-shell*. De fato, já foi mostrado que o tratamento hidrotérmico, o qual ocorre em solução ácida de nitrato férrico, remove cátions divalentes mal coordenados e incorpora mais íons de ferro na superfície das nanopartículas¹². Portanto, um número de coordenação menor é observado para os íons de ferro já que uma fração relativamente considerável desses metais permanece localizada na superfície e são mal coordenados. Por outro lado, a remoção de cátions de manganês da camada superficial induz o aumento de seu número de coordenação já que cátions de Mn localizados no coração da estrutura dos nanocristais estão mais bem coordenados.

Ainda analisando a figura 4.7(a), observamos uma segunda contribuição entre 2,0 e 3,5 Å com um primeiro pico mais intenso em torno de 2,5 Å, relacionado a espalhamentos simples de uma grande proporção de cátions de Mn localizados em sítios octaédricos e um segundo pico menos intenso em torno de 3 Å, relacionado com espalhamentos múltiplos de cátions de Mn localizados em ambos os sítios A e B. À medida que o tempo de tratamento aumenta para 120 minutos, a razão entre as intensidades do primeiro e segundo picos aumenta, sugerindo uma migração de cátions de manganês de sítios A para sítios B. Além disso, para a amostra Mn120 é ainda possível verificar que a posição do pico associado à segunda camada de coordenação está deslocada para esquerda (menor coordenada radial), indicando provavelmente uma redução das distâncias interatômicas entre os cátions de Mn absorvedores e os vizinhos

metálicos localizados na segunda camada de coordenação. Este fato pode estar relacionado com a oxidação de cátions de manganês de Mn^{3+} para Mn^{4+} , e uma consequente redução do raio iônico dos cátions de manganês. Uma redução dos raios iônicos dos cátions de Mn podem refletir em contrações do parâmetro de malha da estrutura espinélio.

A figura 4.7(b) apresenta a Transformada de Fourier (TF) dos espectros das nanopartículas de ferrita de manganês na borda K do Fe. A primeira contribuição localizada em torno de 1,5 Å está associada às contribuições entre os íons de ferro e seus primeiros vizinhos, *i.e.*, ânions de oxigênio. À medida que o tempo de tratamento térmico aumenta, observamos que se desenvolve um ombro do lado esquerdo de sua primeira contribuição que provavelmente está relacionado com espalhamentos entre caminhos que envolvam íons de Fe localizados em ambiente tetraédrico com menor distância Fe-O. Uma transferência parcial de cátions de Mn de sítios tetraédricos para octaédricos acompanha uma transferência parcial de cátions de Fe no sentido contrário o que justifica o desenvolvimento do ombro do pico centrado em 1,5 Å.

A segunda contribuição associada com a segunda camada de coordenação de cátions metálicos resulta em dois picos. O primeiro (distância mais curta) relacionado com o espalhamento simples de Fe^{3+} localizados em sítios B e o segundo (distância mais longa) que corresponde aos espalhamentos simples e múltiplos de cátions de Fe^{3+} localizados em ambos os sítios A e B. A razão entre as amplitudes desses dois picos diminui indicando uma migração de cátions de ferro de sítios B para sítios A, de acordo com as observações realizadas na borda K do manganês. Além disso, a redução da amplitude da segunda camada de coordenação observada com o aumento do tempo de tratamento térmico indica uma redução do número de coordenação e um aumento na desordem local. De fato, os íons de Fe localizados na camada superficial são mal coordenados e sua proporção aumenta com a duração do tratamento térmico de superfície.

A Transformada de Fourier (TF) dos espectros de raios X na borda K do Co das nanopartículas de cobalto está apresentada na figura 4.7(c). Observa-se a presença de um pico centrado em torno de 2,0 Å relacionado à primeira camada de coordenação de átomos de oxigênio e contribuições do tipo Co-O. Conforme o tempo de tratamento térmico de superfície aumenta, ocorre um aumento na intensidade desse pico relacionado com o aumento do número de coordenação já que o tratamento em nitrato

férrico promove a remoção de cátions de cobalto mal coordenados da superfície e introduz cátions de Fe blindando os cátions de cobalto localizados no *core* da estrutura do espinélio.

A segunda camada de coordenação de cátions metálicos corresponde a dois picos, o primeiro centrado em torno de 2,9 Å atribuído às contribuições de espalhamento simples de cátions de Co localizados em sítios octaédricos. O segundo pico, centrado em torno de 3,5 Å, corresponde aos espalhamentos simples e múltiplos de cátions de Co localizados em sítios A e B. A razão entre as intensidade do primeiro e segundo picos pode ser utilizada para constatar qualitativamente uma migração catiônica conforme o tempo de tratamento térmico aumenta. Sabe-se que a ferrita de cobalto se cristaliza numa estrutura inversa na qual todos os cátions Co^{2+} se localizam exclusivamente em ambiente octaédricos. Entretanto a constatação de um pico em torno de 3,5 Å para as amostras de nanopartículas de ferrita de cobalto realça o fato de que essas partículas são elaboradas parcialmente invertidas. Deste modo, o tipo de síntese elaborada, o confinamento em escala nanométrica e o aumento da razão superfície/volume podem acarretar numa redistribuição catiônica quando comparamos amostras de nanopartículas de ferrita de cobalto com o material *bulk*.

Finalmente, a figura 4.7(d) mostra a TF dos espectros de EXAFS na borda K do Fe para as amostras de nanopartículas de ferrita de cobalto. Observa-se a presença de um pico centrado em torno de 1,9 Å que corresponde às contribuições da primeira camada de coordenação de ânions de oxigênio vizinhos ao átomo absorvedor de Fe. A segunda camada de coordenação correspondente cátions metálicos pode ser interpretada pela presença de dois picos centrados em torno de 2,9 e 3,5 Å respectivamente. O pico com centro em torno de 2,9 Å corresponde às contribuições por espalhamentos simples de Fe localizados em ambientes octaédricos enquanto que o segundo pico centrado em 3,5 Å sofre forte influência de espalhamentos simples e múltiplos de cátions de Fe localizados em ambos os sítios A e B. Nota-se uma redução das amplitudes dos picos da segunda camada de coordenação com a duração do tratamento térmico de superfície, reflexo da redução do número de coordenação e aumento da desordem devido à remoção à introdução de cátions de Fe mal coordenados na camada superficial das nanopartículas de ferrita.

De modo geral, a análise qualitativa das transformada de Fourier dos espectros de absorção de raios X nas bordas do Fe, Co e Mn nos fornecem fortes indícios de distribuição catiônica nos interstícios da estrutura das ferritas espinélio investigadas neste trabalho e que o tempo de tratamento térmico em nitrato férrico influencia na ordem local dos cátions que compõem essas nanopartículas.

4.4.1.2 – Desordem Estrutural e Térmica

Na figura 4.8, estão representadas as transformadas de Fourier do sinal de EXAFS, na borda K do ferro, para a amostra Mn0 de nanopartículas de ferrita de Mn, em função da temperatura.

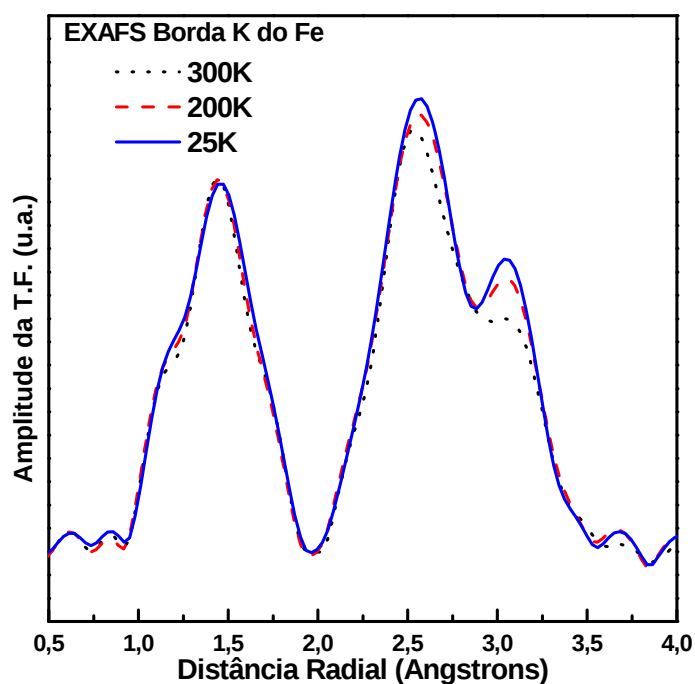


Figura 4.8 – Amplitude da transformada de Fourier do sinal de EXAFS, tomado na borda K do ferro para uma amostra de nanopartícula ferrita de manganês em função da temperatura.

Podemos ver claramente um decréscimo na intensidade da transformada de Fourier à medida que a temperatura aumenta. Esse fato é reflexo do aumento da contribuição da desordem térmica, devido ao aumento da temperatura. Análises criteriosas das oscilações de EXAFS efetuadas simultaneamente em diferentes

temperaturas serão utilizadas para separar as contribuições dinâmicas e estáticas do fator de Debye-Waller conforme apresentaremos nas seções subsequentes.

4.4.2 – Análise Quantitativa das Oscilações de EXAFS

4.4.2.1 – Processo Numérico de Ajuste dos Espectros de XAS na Região de EXAFS

Todos os espectros de EXAFS foram analisados utilizando os programas Athena e Artemis dos pacotes de programa IFEFFIT e Demeter^{1,2,3}, baseando-se no conhecimento da estrutura cristalina e na simulação de todas as contribuições de retroespalhamento, calculadas utilizando-se o código³ FEFF 8.4.

Os parâmetros utilizados para o ajuste dos espectros variaram dependendo do tipo de ferrita investigada. Para as nanopartículas de ferrita de Mn, os ajustes na borda K do Fe foi realizado num intervalo em R compreendido entre 1,2 e 4,2 Å e na borda K do Mn foi realizado um ajuste num intervalo em R entre 1,3 e 4,0 Å, utilizando uma janela do tipo Kaiser-Bessel. Isto correspondeu a um intervalo de valores de vetores de onda do fotoelétron k , variando de 2,4 e 15,5 Å⁻¹ na borda K do Fe e de 2,3 a 11,4 Å⁻¹ na borda K do Mn, de acordo com a qualidade dos dados. A qualidade do ajuste é caracterizada por um parâmetro chamado *R-factor*, que deve ser menor² que 10% no caso de um ajuste de boa qualidade. Em todas as amostras investigadas nesse trabalho sempre obtemos valores do “*R-factor*” menores que 5%.

Inicialmente, ajustamos os espectros relativos às nanopartículas de ferrita espinélio, fixando-se o valor do número de coordenação e da distribuição dos cátions em sítios intersticiais de acordo com os valores correspondentes a estruturas ideais para cada material analisado. Esse procedimento permite a obtenção dos parâmetros atômicos de EXAFS da equação 3.19 (capítulo 3), como o livre caminho médio, a amplitude de retroespalhamento, o fator de redução da amplitude e o deslocamento total de fase do fotoelétron. Uma vez determinados os parâmetros atômicos, o ajuste permite determinar parâmetros estruturais dos nanocristais tais como as distâncias interatômicas, a distribuição dos cátions metálicos em ambos os sítios da estrutura espinélio e os fatores de Debye-Waller. O número de coordenação foi mantido fixo durante a

determinação dos parâmetros atômicos como procedem outros autores^{9,18} uma vez que os efeitos de uma redução do número de coordenação médio são amplificados¹² em partículas que apresentam um tamanho cristalino inferior a 5 nm e as amostras de nanopartículas possuem um diâmetro muito maior que esse limite apresentado pelos autores. Objetivando obter resultados mais preciso, efetuamos o ajuste em diversas temperaturas simultaneamente, quando possível. Dessa maneira, foi possível também separar as contribuições estruturais e térmicas do fator de Debye-Waller.

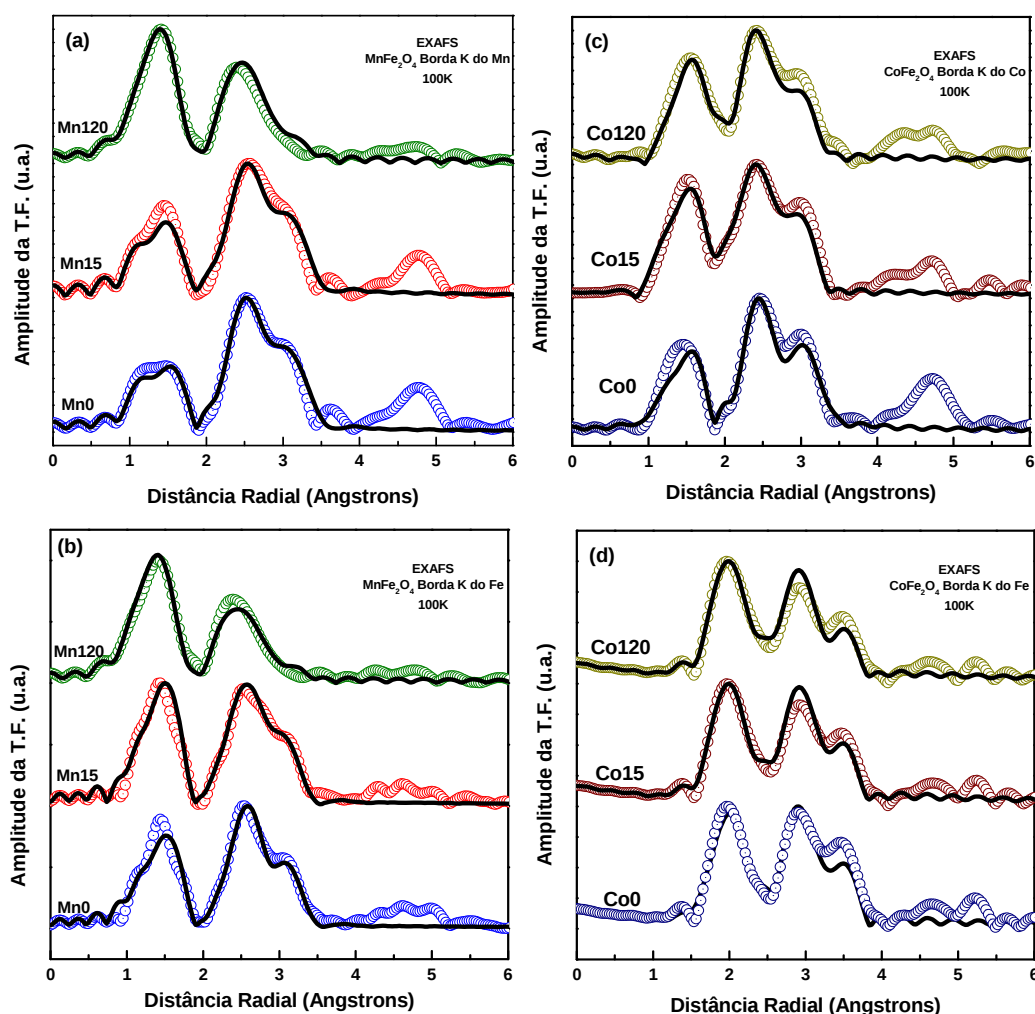


Figura 4.9 – Amplitude da transformada de Fourier do sinal de EXAFS das amostras de nanopartículas de ferrita de manganês (a) na borda K do manganês, (b) na borda K do Fe e das amostras de nanopartículas de ferrita de cobalto (c) na borda K do Co e (d) na borda K do Fe. Os ajustes foram realizados à temperatura de 100K. Os círculos representam os pontos experimentais enquanto as linhas sólidas são os ajustes realizados pelo *software* Artemis. (*R-factor* $\leq 5\%$)

As figuras 4.9 mostram a amplitude das transformadas de Fourier das amostras de nanopartículas *core-shell* de ferrita de manganês (a) na borda K do Mn, (b) na borda

K do Fe e das amostras nanopartículas *core-shell* de ferrita de cobalto (c) na borda K do Co e (d) na borda K do Fe. Nessas figuras os pontos experimentais são representados por círculos enquanto os melhores ajustes são representados por linhas sólidas. Os ajustes apresentados foram obtidos à temperatura de 100K. Em todos os ajustes realizados nesta tese, o *R-factor* esteve abaixo dos níveis críticos aceitáveis pela literatura e os valores obtidos sempre estiveram abaixo de 5%.

4.4.2.2 – Distâncias Interatômicas

A tabela 4.6 reúne os resultados obtidos nas três bordas de absorção Fe, Mn e Co para as distâncias interatômicas, em Å, para todas as amostras de nanopartículas de ferrita MFe_2O_4 (M = Mn e Co) investigadas neste trabalho com diferentes tempos de tratamento de superfície. A tabela ainda reúne as distâncias interatômicas dos materiais maciços de ferrita de manganês e cobalto retiradas das referências^{5,9}. Fe(A)-O representa a distância entre um ferro localizado em ambiente tetraédrico e a primeira camada de oxigênio, enquanto que Fe(B)-M é a distância interatomica entre um ferro localizado em ambiente octaédrico e a primeira camada de cátions metálicos (que pode ser composta de cátions de Fe, Mn ou Co dependendo da distribuição catiônica do material) e assim por diante para as outras distâncias apresentadas.

Amostra	Fe(A)-O	Fe(B)-O	Fe(B)-M	Fe(A)-M	Mn(A)-O	Mn(B)-O	Mn(B)-M	Mn(A)-M
<i>Bulk</i> ⁹	1,89(1)	2,04(1)	3,01(1)	3,52(1)	1,92(2)	2,11(1)	3,00(1)	3,52(1)
Mn0	1,833	1,995	3,016	3,513	1,891	2,058	3,004	3,507
Mn15	1,821	1,983	3,011	3,486	1,861	2,027	3,000	3,498
Mn120	1,809	1,969	3,026	3,475	1,752	1,907	2,972	3,464
Amostra	Fe(A)-O	Fe(B)-O	Fe(B)-M	Fe(A)-M	Co(A)-O	Co(B)-O	Co(B)-M	Co(A)-M
<i>Bulk</i> ⁵	1,84(1)	1,98(1)	2,97(1)	3,48(1)	1,89(1)	2,06(1)	2,95(1)	3,47(1)
Co0	1,829	1,991	2,975	3,459	1,852	2,016	2,943	3,456
Co15	1,822	1,984	2,986	3,449	1,875	2,041	2,945	3,452
Co120	1,821	1,982	2,989	3,452	1,852	2,016	2,943	3,448

Tabela 4.6 – Distâncias interatômicas, em Å, obtidas pelo ajuste das transformadas de Fourier do sinal de EXAFS nas bordas K do Fe, Mn e Co das amostras de nanopartículas de ferrita investigadas neste trabalho. O erro associado à distância é de $\pm 0,001$.

É possível verificar que os valores relativos às amostras nanométricas são bastante próximas daqueles apresentados pelo material *bulk* de referência mostrando

que de fato as amostras sintetizadas se cristalizaram numa estrutura do tipo espinélio. Entretanto, na borda K do Mn, é possível notar que existe uma ligeira redução das distâncias interatômicas Mn(A)-O quando comparadas com o valor encontrado para o material *bulk*. Este fato pode ser explicado pela presença de cátions de Mn^{3+} e Mn^{4+} na estrutura da ferrita espinélio evidenciadas a partir do método de combinação linear (LCF) dos óxidos padrões de manganês. Essa redução também pode ser verificada para as distâncias Mn(B)-O. Além disso, essas distorções observadas no sítio octaédrico são causadas pela presença de cátions Mn^{3+} que apresentam uma maior energia de estabilização do campo cristalino induzido pela remoção da degenerescência do orbital e_g , fenômeno esse conhecido como efeito Jahn-Teller^{8,14,15,25} (veja o apêndice B). Desta forma, o condicionamento químico de superfície provoca a oxidação parcial dos cátions de manganês que quando localizados em ambiente octaédrico causam deformações para melhor alocar esses cátions. O efeito Jahn-Teller é refletido no espectro de absorção de raios X pela presença de um ombro característico imediatamente antes do salto de absorção. Ainda observando os dados apresentados pela tabela 4.6 verificamos que as distâncias interatômicas na borda K do Mn para a amostra Mn120 são ainda menores. Isso se deve ao fato de que nessa amostra há uma maior quantidade de cátions Mn^{4+} . Pela configuração eletrônica desses íons, a quebra de degenerescência causada pelo efeito Jahn-Teller não é mais permitida e esses cátions não causam distorções no octaédrico.

Além disso, para todas as amostras investigadas, as distâncias Fe(A)-O obtidas são bastante próximas das distâncias interatômicas $Fe^{3+}(A)-O$ em os óxidos tabeladas na literatura^{35,36}. De fato, as distâncias $Fe^{2+}(A)-O$ e $Fe^{3+}(A)-O$ são respectivamente 2,01 e 1,89Å o que reforça a evidência de que não há a presença de cátions de Fe^{2+} na estrutura dos materiais investigados neste trabalho de tese.

4.4.2.3 – Distribuição Catiônica

Apresentaremos nesta seção as análises realizadas para a obtenção do grau de inversão catiônica das amostras de ferrita analisadas neste trabalho. Na borda K do Fe, o grau de inversão é igual à taxa de ocupação dos sítios A, enquanto que na borda do metal divalente, o grau de inversão catiônica é obtido pela ocupação dos cátions em

sítios octaédricos de acordo com a equação 2.1 apresentada no capítulo 2. A tabela 4.7 reúne os valores dos graus de inversão obtidos para as amostras investigadas neste capítulo.

Amostra	Nome	x	Amostra	Nome	x
MnFe ₂ O ₄	Mn0	0,61	CoFe ₂ O ₄	Co0	0,68
	Mn15	0,63		Co15	0,62
	Mn120	0,82		Co120	0,69

Tabela 4.7 – Valores obtidos de distribuição catiônica para as amostras de nanopartículas de ferrita investigadas nesse trabalho.

Os resultados apresentado na tabela 4.7 mostram que as nanopartículas de ferrita de manganês se cristalizam com um grau de inversão de 0,61, valor superior ao apresentado pelo material *bulk* de referência de 0,20. Isso se deve à oxidação parcial dos cátions de Mn²⁺ e ao tipo de síntese elaborada. Os resultados das simulações de combinações lineares de óxidos padrões mostram que as amostras de nanopartículas de ferrita MnFe₂O₄ sem tratamento de superfície apresenta proporções de cátions de manganês divalentes, trivalentes e tetravalentes. Sabe-se cátions de Mn³⁺ e Mn⁴⁺ apresentam forte afinidade química pelos ambientes octaédricos^{14,29}. Deste modo, a oxidação dos cátions de manganês favorece a migração catiônica o que justifica o grau de inversão apresentar valores diferentes da estrutura ideal.

O efeito de um condicionamento químico de superfície em nitrato férrico durante 15 minutos altera o grau de inversão que passa para 63%. Esse fato deve ser levado em conta em conjunto com os dados contidos na tabela 4.2. O efeito do condicionamento químico de superfície durante 15 minutos provocou a oxidação parcial dos cátions de Mn³⁺ aumentando assim a proporção de cátions Mn⁴⁺ na estrutura do material. Esses cátions apresentam uma afinidade por ambiente octaédrico^{14,29} o que justifica o aumento do grau de inversão em relação à amostra de nanopartícula de ferrita de manganês Mn0.

Após duas horas de tratamento térmico de superfície, o grau de inversão aumenta para 0,82. Desta forma, verificamos que mais cátions de Mn migraram para sítios octaédricos. De fato, recorrendo novamente à tabela 4.2 observamos que a quantidade de cátions Mn²⁺ assim como a fração de cátions Mn³⁺ diminuiu. Em contrapartida, a proporção de cátions de Mn⁴⁺ aumenta consideravelmente devido à

oxidação parcial dos cátions com a duração do condicionamento químico em nitrato férrico e como esses cátions apresentam forte afinidade química por sítios B ocorre a migração desses íons para os sítios octaédricos.

Vale ressaltar que a presença de cátions de Mn com diferentes estados de oxidação é observada em outros trabalhos que também consideraram esse tipo de heterogeneidade^{9,18,29}.

Para as amostras de nanopartículas de ferrita de cobalto, o grau de inversão obtido na borda K do Fe para a amostra Co0 foi de 0,68. Já para as amostras Co15 e Co120 apresentaram um grau de inversão de 0,62 e 0,69 respectivamente, valor que difere do encontrado para o material *bulk* que se cristaliza numa estrutura espinélio inversa ($x = 1$), onde todos os cátions de Co se localizam em ambiente octaédrico.

Os valores encontrados para o grau de inversão das amostras de nanopartículas de ferrita de cobalto assim como aqueles encontrados para as nanopartículas de ferrita de Mn não correspondem àqueles atribuídos aos materiais maciços. Outros autores^{5,6,7,18} também encontraram graus de inversão para amostras de nanopartículas de ferrita que não correspondem aos encontrados para os materiais *bulk*. As razões atribuídas para essa divergência são o tipo de elemento químico utilizado para síntese das nanopartículas, estado de oxidação dos cátions, tipo de síntese realizada, a redução à nanoescala e o aumento da razão superfície/volume.

4.4.2.4 – Desordem Estrutural e Térmica

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

A tabela 4.8 apresenta os valores encontrados para o fator Debye-Waller total (estrutural + térmico) para a primeira camada de coordenação em torno dos íons Fe^{3+} , na borda do ferro, para as amostras Mn0, Mn15 e Mn120 à base de ferrita de manganês. Podemos ver que à medida que a temperatura aumenta o fator Debye-Waller também aumenta, devido ao fato de o grau de agitação térmica atômica aumentar.

Nome	$\sigma^2_{\text{estrutural}}$ ($10^{-3}\text{\AA}^2$)	$\sigma^2 (10^{-3}\text{\AA}^2)$			
		25 K	100 K	200 K	300 K
Mn0	7,7	9,84	9,84	9,88	10,04
Mn15	8,3	10,17	10,17	10,19	10,28
Mn120	9,1	13,00	13,06	13,70	14,82

Tabela 4.8 - Resultados do fator Debye-Waller determinados pelo ajuste dos dados de EXAFS, para as amostras de ferrita de manganês estudadas nesse trabalho. (O erro associados é de $\pm 0,2 \cdot 10^{-3}\text{\AA}^2$)

O valor do fator Debye-Waller estrutural ($\sigma^2_{\text{estrutural}}$) também é apresentado na tabela 4.8. Esse parâmetro aumenta à medida que o tempo de tratamento térmico de superfície aumenta e desta maneira, quando se efetua o condicionamento químico da superfície das nanopartículas, aumentamos a desordem estrutural devido ao incorporação de íons Fe^{3+} na camada superficial dos nanogrãos.

4.5 – CONCLUSÃO

Nanopartículas *core-shell* magnéticas baseadas em ferritas de manganês e cobalto revestidas por uma camada de maguemita foram sintetizadas pelo método de coprecipitação com tempos crescentes de tratamento de superfície em nitrato férrico e as modificações estruturais decorrentes deste tratamento foram investigadas pelo método de espectroscopia de absorção de raios X nas regiões de XANES e EXAFS. As análises dos espectros de absorção combinados com simulações de combinações lineares de óxidos padrões concluíram que as nanopartículas de ferrita de manganês apresentaram frações de cátions Mn^{3+} e Mn^{4+} que podem acarretar numa redução do parâmetro de malha das nanopartículas de ferrita devido aos baixos valores de raios iônicos desses cátions. Além disso, a presença de cátions de Mn^{3+} em ambiente octaédrico promove distorções anisotrópicas devido à configuração eletrônica deste íon, chamada de efeito Jahn-Teller. O progressivo aumento do tempo de tratamento térmico de superfície em nitrato férrico é capaz de provocar a oxidação parcial dos cátions de Mn e a proporção de íons Mn^{4+} na estrutura espinélio aumenta com a duração do condicionamento de superfície e devido a sua configuração eletrônica não causa deformações no octaedro. A

manifestação do efeito Jahn-Teller nos espectros de XANES é caracterizada pela presença de um ombro em torno de 6552 eV.

Devido à essa característica heterogênea de composição de cátions de manganês divalente, trivalente e tetravalente é necessário mudanças estequiométrica para garantir o balanço de cargas nas nanopartículas de ferrita de manganês. Assim, devido à oxidação dos cátions e ao processo de síntese em meio aquoso, o excesso de cargas positivas é contrabalanceado por um excesso de ânions de oxigênio na superfície das nanopartículas e a estequiometria passa a ser escrita como $\text{MnFe}_2\text{O}_{4+\delta}$, onde δ é chamado de parâmetro de oxidação, que varia conforme a proporção de cátions de Mn com diferentes estados de oxidação varia. Em contrapartida, em nanopartículas *core-shell* de núcleo de ferrita de cobalto, o tempo de condicionamento de superfície não altera o estado de oxidação dos cátions de Fe e Co presentes na estrutura desses materiais.

Análises das oscilações de EXAFS das amostras de ferrita de Mn permitiram concluir que de fato ocorrem distorções dos sítios octaédricos pela presença de cátions Mn^{3+} na estrutura da ferrita caracterizada pela redução das distâncias interatômicas. Além disso, essa redução é mais acentuada para a amostra Mn120 com duas horas de tratamento térmico, o que está em excelente acordo com os resultados obtidos pelas simulações de combinações lineares de óxidos padrões LCF. As mudanças estruturais decorrentes do tempo de tratamento térmico nas amostras de nanopartículas de ferritas de cobalto também foram investigadas pela técnica de EXAFS. Conforme o tempo de tratamento térmico aumenta nenhuma alteração estrutural é verificada nessas nanopartículas.

Finalmente, devido ao tipo de elemento químico utilizado para síntese das nanopartículas, estado de oxidação dos cátions, tipo de síntese realizada, a redução à nanoescala e o aumento da razão superfície/volume as nanopartículas de ferrita de Mn e Co investigadas neste trabalho se cristalizaram com um grau de inversão que não corresponde àquele apresentado pelos materiais de referência *bulk*. Assim as nanopartículas de ferrita de Mn apresentaram um grau de inversão que varia entre 0,61 e 0,82 dependendo do tempo de tratamento térmico de superfície em nitrato férrico enquanto que as nanopartículas de ferrita de cobalto apresentaram graus de inversão que oscilam em torno de 62 e 69%.

4.6 – REFERÊNCIAS

- ¹ Visite a página da web <http://bruceravel.github.io/demeter/>
- ² Visite a página da web FEFFIT Web site: <http://cars9.uchicago.edu/feffit/>
- ³ B. Ravel and M. Newville. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*. 12, 537–541, (2005).
- ⁴ B. D. Hall, D. Zanchet and D. Ugarte. Estimating nanoparticle size from diffraction measurements. *Journal of Applied Crystallography*, 33: 1335-1341 (2000).
- ⁵ D. Carta, G. Mountjoy, G. Navarra, M. F. Casula, D. Loche, S. Marras, and A. Corrias. X-ray Absorption Investigation of the Formation of Cobalt Ferrite Nanoparticles in an Aerogel Silica Matrix. *J. Phys. Chem. C*. 111, 6308-6317, (2007).
- ⁶ D. Carta, M. F. Casula, A. Falqui, D. Loche, G. Mountjoy, C. Sangregorio, A. Corrias. A Structural and Magnetic Investigation of the Inversion Degree in Ferrite Nanocrystals MFe_2O_4 ($M = Mn, Co, Ni$). *J. Phys. Chem. C.*, 113:(8606-8615), (2009).
- ⁷ C. N. Chinnasamy, Aria Yang, S. D. Yoon, Kailin Hsu, M. D. Shultz, E. E. Carpenter, S. Mukerjee, C. Vittoria, and V. G. Harris. Size dependent magnetic properties and cation inversion in chemically synthesized $MnFe_2O_4$ nanoparticles. *Journal of Applied Physics* 101, 09M509 (2007).
- ⁸ A. Yang, C. N. Chinnasamy, J. M. Greneche, Y. Chen, S. D. Yoon, K. Hsu, C. Vittoria and V. G. Harris. Large tunability of Néel temperature by growth-rate-induced cation distribution in Mn-Ferrite nanoparticles. *Applied Physics Letter*, 94 113109, (2009).
- ⁹ D. Carta, M. F. Casula, P. Floris, A. Falqui, G. Mountjoy, A. Boni, C. Sangregorio, A. Corrias. Synthesis and Microstructure of Manganese Ferrite Colloidal Nanocrystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12: 5074-5083, (2010).
- ¹⁰ D. Markovec, A. Kodre, I. Arčon and M. Drofenik. Structure of Manganese zinc ferrite spinel nanoparticles prepared with co-precipitation in reversed microemulsions. *J. Nanopart. Res.* 11:1145-1158 (2009).
- ¹¹ S. Calvin, E. E. Carpenter, B. Ravel, V. G. Harris and S. A. Morrison. Multiedge refinement of extended x-ray-absorption fine structure of manganese zinc ferrite nanoparticles, *Physical Review B*. 66, 224405 (2002).
- ¹² J. A. Gomes, G. M. Azevedo, J. Depeyrot, J. Mestnik-Filho, F. L. O. Paula, F. A. Tourinho, and R. Perzynski, Structural, Chemical, and Magnetic Investigations of Core–Shell Zinc Ferrite Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, 116, 24281–24291, (2012).
- ¹³ D. Carta, M. F. Casula, G. Mountjoy and A. Corrias. Formation and cation distribution in supported manganese ferrite nanoparticles: an X-ray absorption study. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 10, 3108-3117 (2008).
- ¹⁴ J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, E. Devlin and A. Kostikas, Size-dependent magnetic properties of $MnFe_2O_4$ fine particles synthesized by coprecipitation, *Phys. Rev. B.*, 54, 92880, (1996).
- ¹⁵ A. Yang, C. N. Chinnasamy, J. M. Greneche, Y. Chen, S. D. Yoon, Z. Chen, K. Hsu, Z. Cai, K. Ziemer, C. Vittoria, V. G. Harris. Enhanced Néel Temperature in Mn Ferrite

Nanoparticles Linked to Growth-Rate-Induced Cation Inversion. *Nanotechnology.*, 20: (1-9), (2009).

¹⁶ C. M. B. Henderson, J. M. Charnock and D. A. Plant. Cation occupancies in Mg, Co, Ni, Zn, Al ferrite spinels: a multi-element EXAFS study. *Journal of Physics: Condensed Matter.* 19, (2007).

¹⁷ C. Nordhei, A. Lund Ramstad and D. G. Nicholson. Nanophase cobalt, nickel and zinc ferrites: synchrotron XAS study on the crystallite size dependence of metal distribution. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 1053–1066, (2008).

¹⁸ T. Tangcharoen, W. Klysubun, C. Kongmark, and W. Pecharapa, Synchrotron X-Ray Absorption Spectroscopy and Magnetic Characteristics Studies of Metal Ferrites (metal = Ni, Mn, Cu) Synthesized by Sol-Gel Auto Combustion Method, *Phys. Status. Solidi A*, 211, 1903-1911, (2014).

¹⁹ J. Rockenberger, L. Trolger, A. Kornowski, T. Vossmeier, A. Eychmüller, J. Feldhaus, and H. Weller. EXAFS Studies on the Size Dependence of Structural and Dynamic Properties of CdS Nanoparticles. *J. Phys. Chem.* 101, 2691 (1997).

²⁰ A. Balerna and S. Mobilio. Dynamic properties and Debye temperatures of bulk Au and Au clusters studied using extended x-ray-absorption fine-structure spectroscopy. *Phys. Rev. B* 34, 2293 (1986).

²¹ A. Paolone, C. Castellano, R. Cantelli, G. Rousse and C. Masquelier. Evidence of a splitting of the Mn-O distance and of a large lattice disorder in the charge-ordered phase of LiMn_2O_4 obtained by EXAFS. *Phys. Rev. B.* 68, 014108 (2003).

²² R. Revel, D. Bazin, E. Elkaim, Y. Kihn and H. Dexpert. An in Situ Study Using Anomalous Wide-Angle X-ray Scattering and X-ray Absorption Spectroscopy of the Catalytic System ZnAl_2O_4 Supported on Alumina. *J. Phys. Chem. B.* 104, 9829 (2000).

²³ A. S. Albuquerque, J. D. Ardisson, W. A. A. Macedo and M. C. M. Alves. Nanosized powders of NiZn ferrite: Synthesis, structure, and magnetism. *J. Appl. Phys.* 87(9), 4352 (2000).

²⁴ M. C. Ridgway, G. de M. Azevedo, R. G. Elliman, C. J. Glover, D. J. Llewellyn, R. Miller, W. Wesch, G. J. Foran, J. Hansen and A. Nylandsted-Larsen. Vibrational properties of Ge nanocrystals determined by EXAFS. *Phys. Rev. B* 71, 094107 (2005).

²⁵ M. A. Denecke, W. Gunber, G. Buxbaum and P. Kuske. Manganese Valence in Precipitated Ferrite. *Mat. Res. Bull.*, 27: 507-514, (1992).

²⁶ M. B. Gawande, A. Goswami, T. Asefa, H. Guo, A. V. Biradar, D.-L. Peng, R. Zboril and R. S. Varma, Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis, *Chem. Soc. Rev.*, 44, 7540, (2015).

²⁷ F. H. Martins, J. A. Gomes, F. G. da Silva, F. L. O. Paula, R. Aquino, J. Mestnik-Filho, P. Bonville, R. Perzynski and J. Depeyrot. Local Structure of Core-Shell $\text{MnFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ Based Nanocrystals: Cation Distribution and Valence State of Manganese Ions. *J. Phys. Chem C.* About to be published in (2016).

²⁸ E. E. Carpenter, C. J. O'Connor, and Vincent G. Harris. Atomic structure and magnetic properties of MnFe_2O_4 nanoparticles produced by reverse micelle synthesis. *Journal of Applied Physics* 85, 5175 (1999).

-
- ²⁹ D. Makovec, A. Kodre, I. Arčon and M. Drofenik, Structure of manganese zinc ferrite spinel nanoparticles prepared with co-precipitation in reversed microemulsions, *J Nanopart Res.*, 11: 1145–1158 (2009).
- ³⁰ Z. Klencsár, G. Tolnai, L. Korecz, I. Sajó, P. Németh, J. Osán, S. Mészáros and E. Kuzmann. Cation distribution and related properties of $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ spinel nanoparticles. *Solid State Sciences*. 24, 90-100 (2013).
- ³¹ F. Agnoli, B. Albouy, P. Tailhades and A. Rousset. Manganites de fer de structure spinelle déformée à très fort champ coercitif. Exemple de l'oxyde lacunaire à valence mixte $Mn_{1,7}Fe_{1,3}O_{4+\delta}$. *C. R. Acad. Sci. Paris. t.2, série II*, 525-530, (1999).
- ³² A. Kodre, I. Arčon, J. P. Gomilšek and D. Markovec. An expanded EXAFS model of Mn, Zn and Fe Spinel Nanoparticles. *Acta Chim. Slov.*, 55, 125-131, (2008).
- ³³ A. Bianconi, M. D. Ariccia, P. J. Durham and J. B. Pendry. Multiple-Scattering Resonances and Structural Effects in the X-Ray-Absorption Near-Edge Spectra of Fe II and Fe III Hexacyanide Complexes *Phys. Rev. B*. 26(12):6502-6508, (1992).
- ³⁴ L. S. Kau, E. I. Solomon and K. O. Hodgson. XANES/EXAFS Study of the Copper Active Site in Methanol Synthesis. *J. Phys. C*. 18(12): (289-292), (1986).
- ³⁵ Z. Beji, M. Sun, L. S. Smiri, F. Herbst, C. Mangeney and S. Ammar, Polyol synthesis of non-stoichiometric Mn–Zn ferrite nanocrystals: structural/microstructural characterization and catalytic application, *RSC Adv.*, 5, 65010–65022 (2015).
- ³⁶ P. Tailhades, A. Rousset, R. Bendaoud, A. R. Fert and B. Gillot. Structural study of new manganese defect ferrites. *Materials Chemistry and Physics*, 17, 521-529 (1987).

CAPÍTULO 5

CAPÍTULO 5 – ANÁLISE DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X E NÊUTRONS – REFINAMENTO DE RIETVELD

5.1 – INTRODUÇÃO	142
5.2 – ANÁLISE ESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	143
5.2.1.1 – <i>Nanopartículas de Ferrita de $MnFe_2O_4@ \gamma - Fe_2O_3$.....</i>	<i>145</i>
5.2.1.1 – <i>Nanopartículas de Ferrita de $CoFe_2O_4@ \gamma - Fe_2O_3$.....</i>	<i>148</i>
5.3 – DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS.....	151
5.3.1 – Procedimentos Utilizados para o Refinamento de Rietveld dos Difratogramas de Nêutrons	151
5.3.2 – Inversão Catiônica e Valência dos Íons de Manganês em Nanopartículas $MnFe_2O_4@ \gamma - Fe_2O_3$	153
5.3.3 – Distribuição de Cátions Fora do Equilíbrio em Nanopartículas com Núcleo de $CoFe_2O_4$	157
5.4 – REFINAMENTO DE RIETVELD DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X REVISITADO.....	158
5.5 – CONCLUSÃO.....	162
5.6 – REFERÊNCIAS	164

CAPÍTULO 5 – ANÁLISE DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X E NÊUTRONS – REFINAMENTO DE RIETVELD

5.1 – INTRODUÇÃO

Vimos no capítulo 4 que as nanopartículas de ferrita de manganês obtidas logo após o processo de síntese apresentam uma distribuição de cátions Mn divalentes, trivalentes e tetravalentes. Além disso, o tratamento térmico em nitrato férrico promove a oxidação parcial de cátions Mn modificando dessa maneira as proporções desses cátions na estrutura espinélio, além de revestir as nanopartículas de ferrita com uma camada superficial de maguemita. O efeito do tratamento térmico durante duas horas por sua vez promove uma oxidação parcial desses cátions o que diminui a proporção de cátions Mn^{2+} e aumenta a quantidade de Mn^{4+} na estrutura. Essa heterogeneidade de cátions de manganês com vários estados de oxidação foi constada em trabalhos anteriores sobre nanopartículas de ferrita $MnFe_2O_4$ obtidas por co-precipitação¹, por decomposição térmica², por sol-gel³ e em nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn^{4,5,6,7}. Nesses trabalhos, as nanopartículas de ferrita apresentam uma distribuição catiônica fora do equilíbrio, devido, dentre outros fatores, à oxidação dos cátions de Mn uma vez que cátions de manganês divalentes não apresentam preferência química por nenhum interstício enquanto que cátions de Mn^{3+} apresentam forte afinidade por ambiente octaédrico. Em contrapartida, em nanopartículas *core-shell* de ferrita de cobalto, o estado de oxidação dos cátions Co não foi alterado pelo condicionamento químico de superfície. Além disso, investigando nanopartículas de ferrita $CoFe_2O_4$, outros pesquisadores não observaram mudanças na valência média dos cátions de cobalto na estrutura da ferrita espinélio^{8,9}.

A estrutura da ferrita de manganês ideal apresenta um grau de inversão em torno de 20% e é geralmente produzida em altas temperaturas por reações de estado sólido ou métodos de cerâmica^{3,10} assim como deposição de ablação a laser^{11,12}. Entretanto, nanopartículas de ferrita preparadas em baixas temperaturas por *soft chemistry* como co-precipitação hidrotérmica^{13,14,15}, decomposição térmica^{2,16}, micelas reversas ou sol gel³ e moagem¹⁷ costumam apresentar uma distribuição catiônica fora do equilíbrio. Vários métodos experimentais são geralmente empregados para determinar a distribuição

catiônica e assim fornecer uma nova visão sobre a estrutura local em nível atômico e consequentemente o comportamento magnético de nanopartículas e interfaces. O grau de inversão em nanopartículas de ferrita de manganês tem sido determinado com sucesso através de técnicas de espectroscopia como absorção de raios X^{1,10,13,16}, difração anômala^{11,12}, espectroscopia Mössbauer¹ e difração de nêutrons¹⁸. O estudo da inversão catiônica em nanopartículas de ferrita de Mn está relacionado com a temperatura de Néel^{19,20,21}. Apesar de o aumento do valor da temperatura de Néel ter sido atribuído, vários estudos demonstraram inequivocamente que a distribuição catiônica influencia na redistribuição catiônica devido a interações de supertroca enfraquecidas quando uma grande quantidade de cátions Mn está localizada em sítios octaédricos.

Deste modo, buscando uma compreensão mais aprofundada das propriedades estruturais de nanopartículas em sistemas *core-shell* MFe_2O_4 (M = Mn e Co), em particular sobre a distribuição de cátions nesses materiais, apresentaremos neste capítulo os resultados das análises dos difratogramas de raios X e nêutrons obtidos por meio do refinamento de Rietveld utilizando o pacote de programas GSAS[®]. Iniciaremos a discussão analisando os difratogramas de raios X e em seguida recorreremos à técnica de difração de nêutrons uma vez que os fatores de espalhamento nuclear dos cátions metálicos de Mn, Co e Fe são distintos. De posse dos resultados obtidos pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas de nêutrons é possível refinar os difratogramas de raios X e comparar com os resultados obtidos pelo uso de outras técnicas experimentais realizadas na literatura.

5.2 – ANÁLISE ESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os dados experimentais de difração de raios X das amostras de nanopartículas de ferrita do tipo MFe_2O_4 (M = Mn e Co) foram obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e coletados na linha XRD1 com um feixe monocromático de energia igual a 6,99 keV ($\lambda = 1,77126 \text{ \AA}$), apresentando uma área da ordem de 3mm^2 . O intervalo angular de difração 2θ explorado está compreendido entre 20° e 130° , com passo angular de $0,1^\circ$ e tempo de contagem em cada passo de aproximadamente 10 segundos. Além disso, uma rotação do porta-amostra foi efetuada de maneira a eliminar

a possibilidade de se obter direções cristalinas privilegiadas provocadas por algum tipo de eventual ordenamento.

O método de refinamento de Rietveld foi empregado para obtermos informações sobre o ordenamento estrutural desses materiais e em particular investigar as influências do tratamento de superfície em nitrato férrico na distribuição catiônica, no parâmetro de malha e no tamanho dessas nanopartículas. Já sabemos que o tratamento hidrotérmico com nitrato férrico promove mudanças químicas nas partículas evidenciadas por medidas de dosagens químicas. Além disso, vimos no capítulo 4 que o tratamento térmico promove uma oxidação parcial dos cátions de Mn e altera as proporções de íons de Mn com diferentes estados de oxidação presentes na estrutura espinélio. Nosso objetivo agora reside na investigação de alterações estruturais ocasionadas pelo tempo desse tratamento de superfície. Assim apresentaremos os resultados obtidos pelas análises das medidas de difratometria das amostras de manganês seguidas pelas amostras de ferrita de cobalto e finalizaremos apresentando os resultados dos refinamentos de Rietveld.

Quando um precipitado é obtido por co-precipitação, a difração de raios X permite determinar a natureza do sólido. Essa técnica se baseia na interação da radiação eletromagnética com a estrutura cristalina, cujas dimensões características são da ordem dos comprimentos de onda da radiação. A periodicidade da rede cristalina induz a existência de um feixe difratado (interferência construtiva) em certas direções do espaço e essas direções são características do retículo cristalino. A relação entre o ângulo de difração 2θ , o comprimento de onda λ dos raios X e as distâncias inter-planares da estrutura d_{hkl} é dada²² pela lei de Bragg (equação 3.4 capítulo 3).

Uma primeira análise consiste em calcular as distâncias inter-reticulares através da equação 3.4, avaliar a intensidade relativa dos picos de difração e comparar seus valores àqueles das tabelas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) para cada material. Esse método permite a indexação dos picos característicos associados às famílias de plano (hkl) da estrutura cristalina. Para estruturas de simetria cúbica como o caso das ferritas do tipo espinélio, a distância inter-reticular está relacionada de maneira simples com os índices de Miller (hkl):

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (5.1)$$

A equação 5.1 permite deduzir, uma vez o difratograma indexado, o parâmetro de malha cúbico a e comparar seu valor aos valores de referência dados pelas fichas JCPDS.

A seguir, apresentaremos os principais resultados obtidos pelas análises qualitativas dos difratogramas de raios X das amostras de nanopartículas *core-shell* de ferrita MFe_2O_4 ($M = Mn$ e Co) investigadas neste trabalho de tese.

5.2.1.1 – Nanopartículas de Ferrita de $MnFe_2O_4@ \gamma\text{-Fe}_2O_3$

Nesta seção, apresentaremos a análise dos dados de difração das amostras de nanopartículas *core-shell* de ferrita de manganês investigadas neste trabalho. A figura 5.1(a) mostra os difratogramas de raios X das amostras da série Mn composta de nanopartículas *core-shell* de ferrita de manganês com vários tempos de tratamento de superfície em nitrato férrico (com exceção da amostra Mn0 que é “bruta” de síntese e não passou pelo condicionamento químico de superfície em nitrato férrico, etapa 2b de síntese).

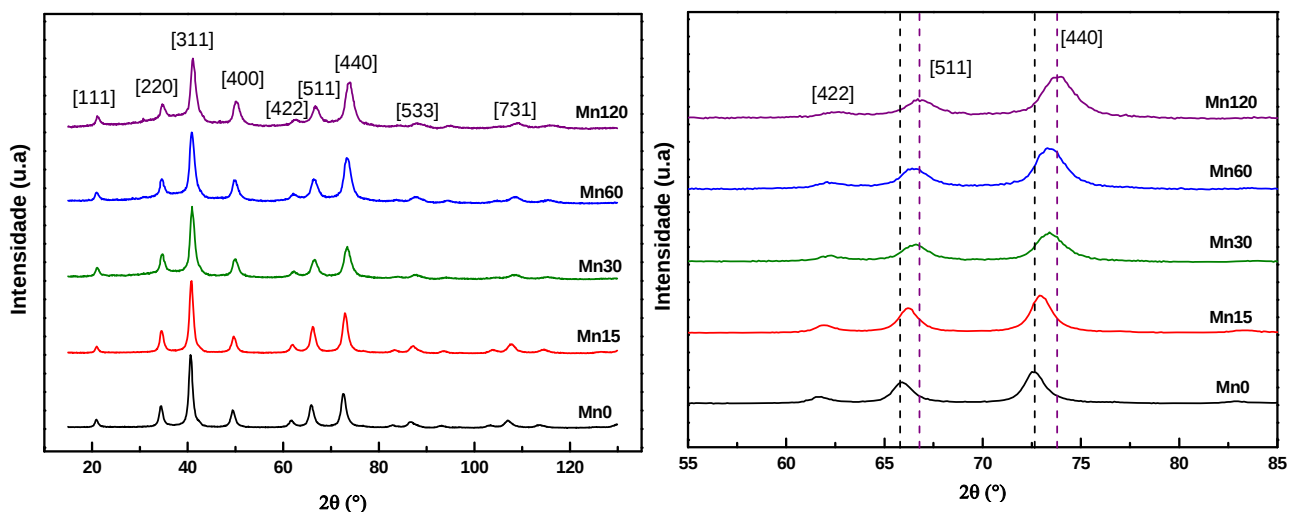


Figura 5.1 – (a) Difratomogramas de raios X das amostras da série Mn de nanopartículas de ferrita de manganês com variados tempos de tratamento de superfície em nitrato férrico a 100°C (0, 15, 30, 60 e 120 minutos). A intensidade do feixe difratado é representada em função do ângulo de espalhamento, 2θ , em graus. (b) Ampliação dos espectros de difração de raios X das amostras da série Mn de ferrita de manganês evidenciando o deslocamento dos picos de difração para grandes ângulos de Bragg 2θ ($\lambda = 1,77126 \text{ \AA}$)

Utilizando a equação da lei de Bragg (equação 3.4), a equação 5.1 de simetria cúbica e comparando os resultados com aqueles apresentados pelas tabelas JCPDS podemos concluir que a estrutura desses materiais corresponde à estrutura das ferritas do tipo espinélio. Deste modo, todos os picos apresentados no difratograma correspondem àqueles da estrutura espinélio e durante o processo de síntese desses materiais não há a produção de nenhum outro material que não possua a estrutura e simetria apresentadas pelas ferritas espinélio. Além disso, nos difratogramas das amostras de nanopartículas *core-shell* de ferrita de manganês podemos verificar que não há ocorrência de picos cristalinos que não sejam aqueles correspondentes da estrutura do tipo de espinélio e o tratamento de superfície não modifica nem a estrutura nem a simetria dos materiais investigados neste trabalho. Assim, para as amostras elaboradas com tratamento de superfície em nitrato férrico $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, para assegurar a estabilidade química em meio ácido, poderiam ser encontrados picos de difração relacionados a óxidos de ferro cristalizados em estruturas diferentes do espinélio, entretanto isso não foi constatado. Deste modo, o tratamento de superfície promove a formação de uma camada de maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) na superfície do material com estrutura e simetria idênticas às do núcleo de ferrita estequiométrica.

Em todos os difratogramas analisados, não foram observados picos de intensidade relacionados a qualquer outro tipo de estrutura cristalina o que nos permite concluir que não existem subprodutos de qualquer natureza nas amostras estudadas, tanto cristalina na forma de picos em posições angulares diferentes da estrutura espinélio, quanto amorfas (evidenciada pela presença de uma grande curvatura do espectro de fundo *background*).

Fazendo uso da lei de Bragg (equação 3.4) e da relação entre as distâncias interplanares e o parâmetro de malha em sistemas de simetria cúbica (equação 5.1), podemos obter analiticamente uma média para os parâmetros de rede.

A tabela 5.1 reúne os valores obtidos para os parâmetros de rede das ferritas de manganês, da série Mn, analisadas neste trabalho. Nota-se que a amostra de ferrita MnO sem tratamento térmico (“bruta” de síntese) apresenta um parâmetro de malha de 8,454 Å. Esse valor difere daquele tabelado pela JCPDS para a ferrita *bulk*²³ de manganês (8,515 Å). A razão para essa diferença pode ser explicada pela desordem estrutural ocasionada pela redução a nano-escala e da redução de coordenação devido a efeitos de tamanho finito e interface²⁴. Outros autores^{2,3,4,13,25,26} atribuem essa redução do

parâmetro de malha à presença de cátions Mn^{3+} e Mn^{4+} que possuem raios iônicos inferiores²⁷ aos dos cátions Mn^{2+} . Desta maneira a redução do parâmetro de malha da amostra de ferrita de manganês Mn0 é justificada não apenas pela redução de coordenação devido a efeitos de tamanho finito, mas também devido à presença de cátions de manganês com raios iônicos inferiores ao do cátion Mn^{2+} o que ocasiona um encurtamento do parâmetro de rede. No capítulo 4 mostramos que os resultados das análises dos espectros de absorção de raios X na região de XANES comprovam a presença de Mn^{3+} e Mn^{4+} na estrutura das ferritas de manganês investigadas nesse trabalho o que corrobora as evidências levantadas aqui.

Amostra	Nome	$\langle a \rangle$ (Å)	D_{RX} (nm)
MnFe ₂ O ₄	Mn0	8,45(4)	10,9 (± 0,5)
	Mn15	8,42(2)	10,7 (± 0,5)
	Mn30	8,38(1)	8,9 (± 0,5)
	Mn60	8,38(3)	8,3 (± 0,5)
	Mn120	8,34(4)	8,1 (± 0,5)

Tabela 5.1 – Valores dos parâmetros de malha e do diâmetro cristalino das amostras de ferrita de manganês da série Mn para diferentes tempos de tratamento de superfície.

Ainda em relação à tabela 5.1, observamos ainda que os valores dos parâmetros de malha encontrados para as amostras de ferrita de manganês da série Mn diminuem com o aumento do tempo de tratamento térmico. Além disso, essa redução do parâmetro de malha é mais significativa quando a duração do tratamento é de 120 minutos. Essa progressiva redução do parâmetro de malha é evidenciada na figura 5.1(b) que mostra o deslocamento típico para a direita (grandes ângulos de Bragg 2θ) dos picos de difração [422], [511] e [400] observado para as amostras com tratamento de superfície em nitrato férrico. As linhas tracejadas mostram que essa redução é mais proeminente para a amostra com duas horas de tratamento de superfície em nitrato férrico. Novamente aqui, esse progressivo deslocamento dos picos de difração está relacionado com um encurtamento do parâmetro de rede devido à presença de cátions Mn^{3+} e Mn^{4+} .

Vimos (vide capítulo 4) que o progressivo aumento do tempo de tratamento térmico em nitrato férrico promove a oxidação dos cátions de Mn^{2+} e assim a

porcentagem de cátions Mn^{3+} e Mn^{4+} na estrutura da ferrita também aumenta. Já que os raios iônicos destes componentes são menores²⁷ que o raio iônico do Mn^{2+} essa redução é refletida nos difratogramas de raios X deslocando os picos de difração para direita.

O diâmetro das amostras investigadas pode ser estimado utilizando o formalismo de Scherrer²⁸ (equação 3.9) e os valores encontrados estão reunidos na tabela 5.1. Na figura 5.1 é possível verificar um progressivo alargamento dos picos de difração conforme o tempo de tratamento térmico aumenta. Esse alargamento dos picos de difração está relacionado à redução do tamanho apresentada pelas partículas e ao aumento de distorções do retículo cristalino. Os tamanhos cristalinos das partículas analisadas serão refinados através do método de Rietveld que apresentaremos logo em seguida.

Vale ressaltar que o método de Scherrer utilizado para estimar o tamanho cristalino das amostras investigadas neste trabalho de tese é questionável, pois a suposição de uma estrutura cristalina básica (simetria translacional) geralmente é inválida devido a uma série de imperfeições tais como estruturas FCC imperfeitas, alta proporção de átomos na superfície de agregados e a existência de partículas múltiplas geminadas²⁹. Esses efeitos são amplificados em amostras de nanométrico inferiores a 5 nm. Apesar das amostras estudadas neste trabalho de tese apresentarem tamanho superior a 5 nm o tamanho cristalino também será calculado a seguir na seção 5.3 a partir do refinamento de Rietveld de difratogramas de nêutrons, o que nos dará confiabilidade nos resultados apresentados.

5.2.1.1 – Nanopartículas de Ferrita de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Apresentaremos agora a análise dos dados de difração das amostras de nanopartículas *core-shell* de ferritas de cobalto investigadas neste trabalho. A figura 5.2(a) mostra os difratogramas de raios X das amostras da série Co composta de nanopartículas *core-shell* de ferrita de cobalto com vários tempos de tratamento de superfície em nitrato férrico.

Esses materiais também apresentam a estrutura e simetria dos materiais do tipo espinélio e a comparação direta desses espectros com os padrões fornecidos pelas

tabelas JCPDS nos permite indexar os picos de difração dos espectros apresentados. Novamente fazendo uso da lei de Bragg (equação 3.4) e da relação entre as distâncias inter-planares e o parâmetro de malha em sistemas de simetria cúbica (equação 5.1), podemos obter analiticamente uma média para o parâmetro de malha. A tabela 5.2 reúne os valores obtidos para os parâmetros de rede das ferritas de cobalto, da série Co, analisadas neste trabalho.

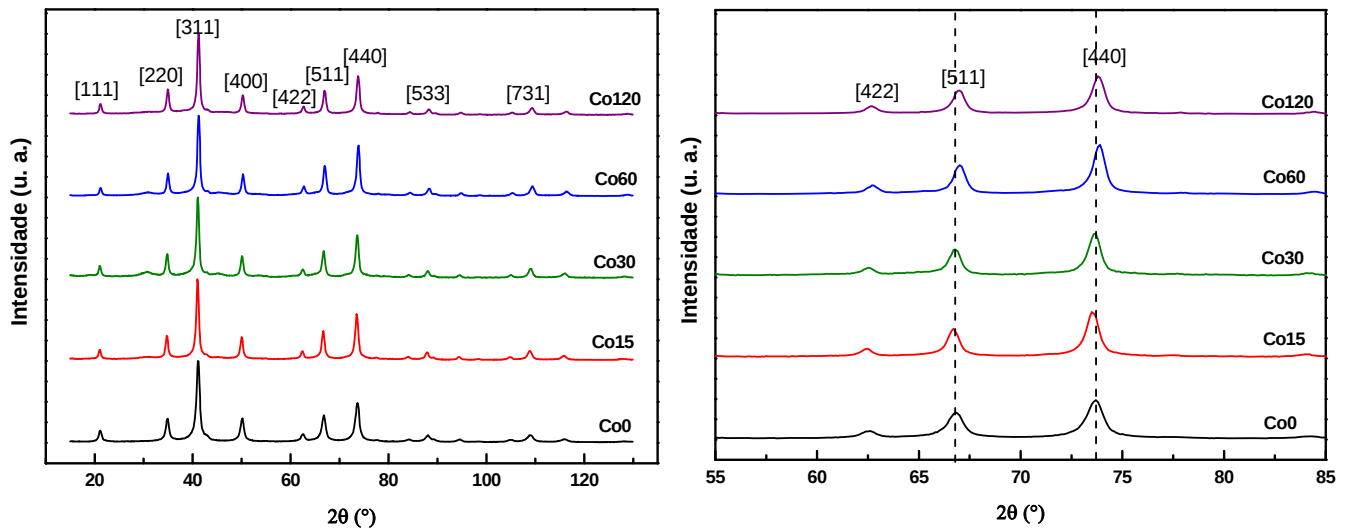


Figura 5.2 – (a) Difractogramas de raios X das amostras da série Co de nanopartículas *core-shell* de ferrita de cobalto com variados tempos de tratamento de superfície em nitrato férrico a 100°C (0, 15, 30, 60 e 120 minutos). A intensidade do feixe difratado é representada em função do ângulo de espalhamento, 2θ , em graus. (b) Ampliação dos espectros de difração de raios X das amostras da série Co de ferrita de cobalto. ($\lambda = 1,77126 \text{ \AA}$)

Os valores obtidos para os parâmetros de malha das amostras de ferrita de cobalto da série Co diferem do valor tabelado³⁰ pela JCPDS para o material *bulk* de ferrita de cobalto (8,392 Å). Mais uma vez, a diferença entre o valor tabelado e aqueles encontrados para as nanopartículas de ferrita de cobalto investigadas neste trabalho é devida à redução à nano-escala e da redução de coordenação devido a efeitos de tamanho finito e interface²⁴ e principalmente do método de síntese realizado. A figura 5.2(b) mostra que a variação do parâmetro de rede ocasionada pelo tratamento térmico de superfície é bastante pequena quando comparada às variações ocorridas nas amostras de ferrita de manganês na série Mn (veja figura 5.1b).

Amostra	Nome	$\langle a \rangle$ (Å)	D_{RX} (nm)
CoFe ₂ O ₄	Co0	8,35(9)	17,1 (± 0,5)
	Co15	8,37(4)	17,4 (± 0,5)
	Co30	8,36(5)	17,2 (± 0,5)
	Co60	8,33(7)	17,9 (± 0,5)
	Co120	8,34(1)	17,7 (± 0,5)

Tabela 5.2 - Valores dos parâmetros de malha e do diâmetro cristalino das amostras de ferrita de cobalto da série Co para diferentes tempos de tratamento de superfície.

Podemos estimar o tamanho das nanopartículas através do formalismo de Scherrer. A tabela 5.2 também apresenta os valores obtidos para os diâmetros cristalinos encontrados para as amostras de ferrita de cobalto. Verificamos que o diâmetro médio cristalino (D_{RX}) varia após o tratamento de superfície em nitrato férrico quando essa modificação no tamanho não pode ser diretamente correlacionada com o crescimento dos nanogrãos (devido à deposição de ferro), pois durante os tratamentos com ácido HNO₃ e nitrato férrico Fe(NO₃)₃, o meio ácido induz inicialmente a dissolução das partículas de menores diâmetros médios. Vale lembrar que o meio ácido pode também levar à dissolução de subprodutos de síntese menos solúveis (normalmente óxidos pobremente ordenados, que contribui para o aumento do ruído de fundo), desta forma contribuindo para o aumento do diâmetro médio dessas amostras polidispersas.

Finalmente, a partir das análises apresentadas dos difratogramas de raios X das amostras de nanopartículas *core-shell* de ferrita de manganês e de ferrita de cobalto, concluímos que as partículas apresentam estrutura típica do espinélio e que o condicionamento químico de superfície não modifica a simetria nem a estrutura desses materiais. Entretanto, modificações do parâmetro de rede vinculados com deslocamentos dos picos de difração foram constatados nas amostras de nanopartículas *core-shell* de ferrita MnFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃ devido principalmente a progressiva e parcial oxidação dos cátions de manganês presentes na estrutura espinélio desses materiais. Nenhuma variação do parâmetro de rede foi observada nas amostras de nanopartículas *core-shell* de ferrita de cobalto.

A seguir, serão apresentados os resultados das análises dos difratogramas de nêutrons das amostras investigadas neste trabalho de tese. Obteremos a distribuição catiônica nos interstícios da ferrita espinélio para podermos efetuar o refinamento de

Rietveld dos difratogramas de raios X uma vez que os fatores de espalhamento nuclear dos cátions envolvidos são bastantes distintos¹⁴ possibilitando assim a determinação coerente das frações de ocupação nos sítios A e B.

5.3 – DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS

Os dados experimentais foram obtidos no Laboratoire Léon Brilouin - LLB, em Saclay/França e foram coletados à temperatura de 300 K no difratômetro de alta resolução 3T2, acoplado com um monocromador de Ge (335), com um feixe monocromático de energia igual a 10,11 keV ($\lambda=1,2251$ Å), apresentando uma área de no máximo 20 x 60 mm². O intervalo angular 2θ explorado está compreendido entre 4° e 118° com um passo de 0,05°. Efetuamos medidas de difração de nêutrons nas amostras Mn0, Mn15 e Mn120 de nanopartículas de ferrita de manganês com diferentes tempos de tratamento térmico de superfície e na amostra Co0 de nanopartículas de ferrita de cobalto, a fim de se obter a distribuição de cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura do espinélio e investigar as modificações estruturais induzidas pelo tempo de tratamento de superfície.

Nas seções seguintes, explicitaremos os procedimentos utilizados no refinamento de Rietveld dos difratogramas de nêutrons utilizando-se o programa³¹ GSAS e apresentaremos os resultados do refinamento para as ferritas de manganês e cobalto investigadas nesta tese.

5.3.1 – Procedimentos Utilizados para o Refinamento de Rietveld dos Difratogramas de Nêutrons

Para efetuarmos o refinamento de Rietveld dos difratogramas de nêutrons um procedimento semelhante ao elaborado para o refinamento dos difratogramas de raios X foi adotado, com alguns detalhes adicionais. Primeiramente, para as amostras sem tratamento de superfície Mn0 e Co0, consideramos para efeitos de refinamento, duas fases: uma correspondente à ferrita estrutura cristalográfica $Fd3m$ MFe_2O_4 e outra fase correspondente à estrutura magnética do material de grupo espacial $F1$ ^{32,33,34}.

Uma completa interpretação dos difratogramas de nêutrons envolve a determinação dessas duas estruturas “química” e “magnética”. A estrutura química é responsável por espalhamento puramente nuclear e é caracterizada principalmente por dois fatores. O grau de inversão x e a posição do oxigênio u . A estrutura magnética fornece outro tipo de espalhamento que é adicionado ao espalhamento nuclear. O espalhamento pela estrutura magnética depende dos momentos magnéticos associados a sítios específicos, sua orientação em relação a outros momentos magnéticos de outros sítios e do fator de forma magnético³⁵.

Para as amostras de ferrita com tratamento térmico de superfície devemos ainda considerar a presença de uma terceira fase. Esta última é devida à presença de uma camada superficial de maguemita proveniente do tratamento hidrotérmico de superfície em nitrato férrico. Como as nanopartículas que sofreram esse tipo de tratamento são abordadas num modelo *core-shell* químico³⁶, no qual núcleo e superfície possuem a mesma estrutura e simetria, o grupo espacial dessa fase é também Fd3m.

Os valores dos parâmetros de malha utilizados como dados de entrada no programa GSAS foram retirados das tabelas JCPDS^{23,30} e a ocupação dos cátions metálicos, a partir dos quais iniciamos o processo de refinamento, são os valores correspondentes às ferritas maciças^{2,15,37,38}. Mais uma vez consideramos que não há vacâncias de cátions metálicos no núcleo de nossas nanoestruturas, ou seja, na estrutura da ferrita estequiométrica. Já para a camada superficial de maguemita, consideramos uma taxa de ocupação do sítio octaédrico de 83,3% da estrutura ideal^{39,40}. Para o refinamento da fase magnética, consideramos que os spins estivessem orientados ao longo do eixo z em um ordenamento ferrimagnético^{35,37} entre os sítios A e B. Os valores dos momentos magnéticos resultantes dos sítios A e B utilizados como parâmetros iniciais para efetuarmos os refinamentos foram retirados da referência³⁵ para o refinamento da fase magnética de nanopartículas de ferrita de manganês e da referência⁴¹ para o refinamento dos difratogramas de nêutrons das ferritas de cobalto.

Para as amostras de nanopartículas *core-shell* de ferrita de manganês, devido à oxidação dos cátions de Mn presentes na estrutura desses materiais, levamos em consideração um excesso de ânions de oxigênio presentes na superfície das nanopartículas^{6,13,42}. O excesso de oxigênio que deverá ser considerado para manter a neutralidade da estrutura é levado em conta através do parâmetro de oxidação δ cujos valores são de 0,48 para amostras Mn0, de 0,5 para amostra Mn15 e 0,59 para amostra

Mn120. Esses valores de parâmetro de oxidação mostram que o excesso de oxigênio nas amostras de nanopartículas de ferrita de manganês investigadas neste trabalho de tese está entre 12 e 14%, o que é absolutamente plausível uma vez que a síntese das amostras é realizada em meio aquoso.

A função de perfil que melhor ajusta os picos experimentais é uma função do tipo pseudo-Voigt, que consiste na combinação linear de funções gaussiana e lorentziana. Além disso, os parâmetros estruturais UVW foram obtidos através do refinamento do composto padrão de NAC ($\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$). Assim, as variáveis ajustadas foram o fator de escala, o parâmetro de malha, a posição dos íons de oxigênio, a fração de ocupação dos cátions metálicos, os fatores Uiso dos cátions localizados nos sítios tetraédricos, octaédricos e dos ânions de oxigênio, os momentos magnéticos resultantes dos sítios tetraédricos e octaédricos e o diâmetro médio das nanopartículas. Os difratogramas foram refinados até os critérios de convergência χ^2 e R_{wp} apresentarem valores abaixo dos níveis críticos⁴³ ($\chi^2 < 6,5$ e $R_{wp} < 10\%$).

Foram estabelecidos vínculos entre os parâmetros de malha e os diâmetros cristalinos das fases cristalográfica e magnética das ferritas investigadas. Além disso, foram estabelecidos os seguintes vínculos: (i) nos momentos magnéticos ao longo do eixo z dos cátions nos sítios A e nos momentos magnéticos dos cátions nos sítios B de cada fase separadamente, (ii) nos parâmetros Uiso dos cátions metálicos dos sítios A e B e nos Uiso dos oxigênios correspondentes às três fases. Por fim, o *background* foi ajustado utilizando uma função de tipo 1, composta por polinômios de Chebyshev, com 10 termos.

5.3.2 – Inversão Catiônica e Valência dos Íons de Manganês em Nanopartículas $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

A figura 5.3 apresenta o resultado do refinamento de Rietveld do difratograma de nêutrons correspondendo à amostra Mn0, baseada em nanopartículas obtidas logo após a etapa 1 de coprecipitação. Nesta figura, os pontos experimentais são representados pelos símbolos (+), enquanto o ajuste é representado pela linha sólida em verde. Logo abaixo, a diferença entre os pontos experimentais e a curva ajustada pelo refinamento de Rietveld conduzido com auxílio do pacote de programas GSAS.

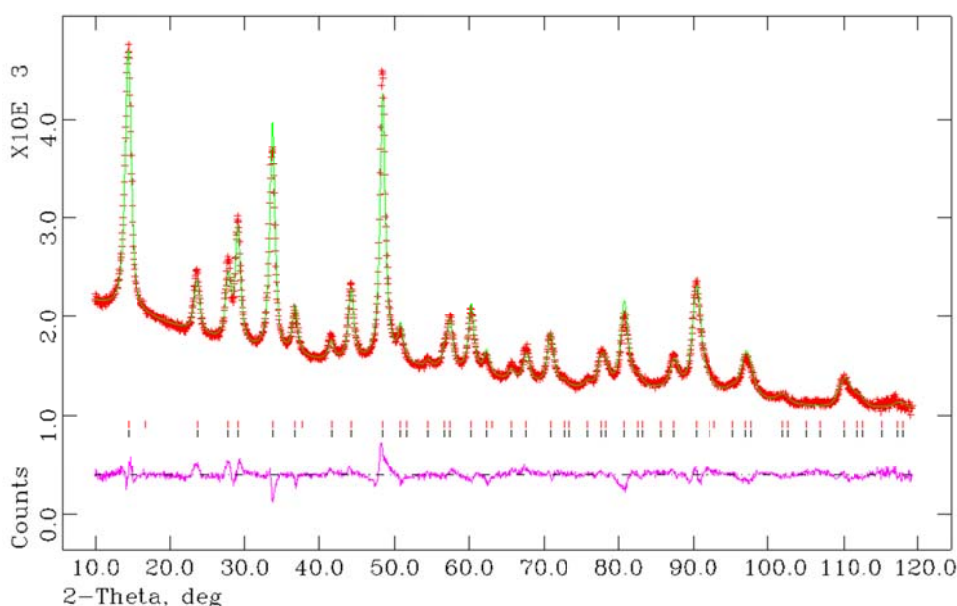


Figura 5.3 - Espectro de difração de nêutrons para o pó de uma amostra Mn0 de ferrita de manganês sem tratamento de superfície, mostrando os pontos experimentais (+), o ajuste (linha sólida) e logo abaixo, a diferença entre os pontos experimentais e a curva ajustada pelo refinamento de Rietveld, indicando a qualidade do ajuste.

Comparando o perfil do difratograma de nêutrons apresentado na figura 5.3 podemos notar uma diferença quando comparado com o perfil dos difratogramas de raios X. Devido à presença de átomos de hidrogênio na amostra, há a produção de um ruído para baixos ângulos de Bragg no espectro de difração de nêutrons e um intenso decaimento que não ocorre nos espectros de difração de XRD. A detecção deste background já foi observada em outros trabalhos³⁷, entretanto a presença de átomos H⁺ na estrutura não interfere na determinação dos parâmetros estruturais muito menos altera a distribuição dos cátions nos interstícios da estrutura do espinélio.

A tabela 5.3 apresenta as informações estruturais obtidas após o refinamento de Rietveld dos difratogramas de nêutrons das amostras de ferrita Mn0, Mn15 e Mn120 da série Mn de ferrita de manganês. Primeiramente os valores obtidos para o parâmetro de rede estão em bom acordo com aqueles obtidos utilizando a lei de Bragg e apresentados na tabela 5.1 e verificamos uma redução em comparação com o valor apresentado pelas tabelas JCPDS, variando de 8,515 Å nas ferritas *bulk* para 8,4657(5) Å para a amostra de nanopartículas de ferrita de manganês Mn0. Essa redução pode estar relacionada com a presença de íons Mn³⁺ e Mn⁴⁺ já que esses cátions apresentam raios iônicos menores²⁷. Para as amostras Mn15 e Mn120, observa-se uma progressiva redução do

parâmetro de malha de 8,427(1) (para a amostra com 15 minutos de tratamento térmico de superfície) para 8,328(3) para a amostra Mn120. Essa redução pode ser também explicada pela progressiva oxidação dos cátions de manganês na estrutura da ferrita conforme o tempo de tratamento térmico aumenta. A presença de cátions de manganês com estado de oxidação 2+, 3+ e 4+ foi evidenciada no capítulo 4. Vimos que para a amostra com duas horas de tratamento térmico a redução do parâmetro de malha é mais proeminente devido a maior presença de cátions Mn^{4+} que apresentam um menor raio iônico. Além disso, simulações de combinações lineares – LCF de óxidos de manganês nos guiam exatamente para essas conclusões corroborando nossos resultados.

Amostra	D_{NPD} (nm)	e (nm)	a (Å)	x	u	$\mu_B(A)$ (J T ⁻¹)	$\mu_B(B)$ (J T ⁻¹)	χ^2	R_{wp} (%)	R_p (%)
Mn0	11,05	-	8,4657(5)	0,667(5)	0,2580(1)	4,47(5)	-3,61(4)	1,005	2,44	1,94
Mn15	11,23	0,5	8,427(1)	0,684(7)	0,2584(4)	4,92(7)	-3,65(5)	1,600	2,35	1,81
Mn120	9,46	0,9	8,328(3)	0,82(1)	0,25(4)	3,6(2)	-3,5(1)	1,216	2,88	2,02

Tabela 5.3 – Parâmetros estruturais obtidos após o refinamento de Rietveld dos espectros de difração de nêutrons. D_{NPD} representa o tamanho das nanopartículas, e é a espessura da camada superficial de maguemita, a é o parâmetro de rede, u é a posição do oxigênio, $\mu_B(A)$ e $\mu_B(B)$ são os momentos magnéticos resultantes dos sítios tetraédricos e octaédricos respectivamente, χ^2 , R_{wp} e R_p são os fatores de qualidade e convergência.

O tamanho cristalino obtido por refinamento de Rietveld está em excelente acordo com aquele apresentado na tabela 5.1. Para as amostras de nanopartículas *core-shell* de ferrita de manganês o refinamento fornece dois diâmetros cristalinos referentes ao núcleo de ferrita estequiométrica e à camada superficial de maguemita. Assim, como o volume total das nanopartículas é obtido pela soma dos volumes do *core* e do *shell* e o diâmetro cristalino da partícula d_p se relaciona com o diâmetro do núcleo d_n e a espessura da camada superficial e pela equação: $d_p = d_n + 2e$, podemos obter o tamanho cristalino da partícula e a espessura da camada superficial. Ambos os valores são apresentados na tabela 5.3 e estão em excelente acordo com os valores contidos nas tabelas 5.1 e 2.2. Vale ressaltar que o diâmetro obtido pelo refinamento de Rietveld está em excelente acordo com aquele obtido pelo formalismo de Scherrer na seção 5.2.1.1.

Verificamos também que a posição do oxigênio para todas as amostras investigadas não correspondem àquela de um empacotamento cúbico compacto perfeito onde $u = 0,25$. Essa observação é comum em estruturas de ferrita do tipo espinélio já

que diferenças nos raios iônicos dos cátions podem facilmente promover distorções nas posições dos oxigênios⁴⁴.

O valor do grau de inversão obtido pelo refinamento para a amostra Mn0 foi de 0,667(5) indicando que 3,7 cátions de manganês migraram dos sítios A para os sítios B. Esse valor de distribuição catiônica é atribuído ao processo de síntese química, à significativa influência da superfície das partículas quando reduzidas à nanoescala e também à oxidação dos íons de manganês. Resultados similares foram encontrados na literatura. Zhang¹⁴ *et al.* investigaram a dependência catiônica com o tratamento térmico em ferritas de manganês, sintetizadas pelo método de co-precipitação, obtendo um grau de inversão variando de 0,29 até 0,61. Carta² *et al.* investigando ferrita de manganês para aplicações como agentes de contraste na obtenção de imagens de ressonância magnética obtiveram um grau de inversão entre 0,57 e 0,60. Chen⁴⁵ *et al.* obtiveram uma distribuição catiônica de 0,67 para nanopartículas de ferrita de manganês preparadas pelo método de *soft chemistry*. O valor do grau de inversão para a amostra Mn15 é bastante próximo do valor encontrado para amostra Mn0 indicando que um tratamento térmico de superfície em nitrato férrico durante 15 minutos é incapaz de promover variações na distribuição catiônica entre os sítios da ferrita espinélio. Entretanto, para a amostra Mn120 observamos que o grau de inversão é maior do que as outras amostras. Isto pode ser explicado pelo fato de que os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} possuem forte afinidade para serem alocados em sítios octaédricos⁴. À medida que o tratamento de superfície aumenta para 120 minutos, mais íons de manganês são oxidados e migram para os sítios octaédricos aumentando o grau de inversão da amostra Mn120 que apresenta mais cátions Mn^{3+} e Mn^{4+} na estrutura como verificado anteriormente no capítulo 4.

De acordo com o grau de inversão obtido para as amostras de nanopartículas de ferrita de manganês investigadas neste trabalho de tese, podemos sugerir uma estequiometria que leve em conta a distribuição dos cátions metálicos nos interstícios da estrutura do espinélio. Desta maneira, a tabela 5.4 apresenta a estequiometria sugerida para as amostras Mn0, Mn15 e Mn120 de acordo com os graus de inversão obtidos pelo método de refinamento de Rietveld dos difratogramas de nêutrons.

Amostra	x	Estequiometria
Mn0	0,67	$[\text{Mn}_{0,33}\text{Fe}_{0,67}]^{\text{A}}[\text{Mn}_{0,67}\text{Fe}_{1,33}]^{\text{B}}\text{O}_{4,48}$
Mn15	0,68	$[\text{Mn}_{0,32}\text{Fe}_{0,68}]^{\text{A}}[\text{Mn}_{0,68}\text{Fe}_{1,32}]^{\text{B}}\text{O}_{4,5}$
Mn120	0,82	$[\text{Mn}_{0,18}\text{Fe}_{0,82}]^{\text{A}}[\text{Mn}_{0,82}\text{Fe}_{1,18}]^{\text{B}}\text{O}_{4,59}$

Tabela 5.4 – Estequiometria proposta de acordo com os valores de distribuição catiônica obtido pelos refinamento dos difratogramas de nêutrons das amostras Mn0, Mn15 e Mn120 de nanopartículas de ferrita de manganês.

Por fim, os valores obtidos para os momentos magnéticos resultantes dos sítios A e B estão em bom acordo com aqueles encontrados na literatura³⁵ e em bom acordo com medidas de magnetometria obtidas por SQUID realizadas por Solano⁴⁶ *et al.*

5.3.3 – Distribuição de Cátions Fora do Equilíbrio em Nanopartículas com Núcleo de CoFe_2O_4

Realizando os mesmos procedimentos apresentados na seção 5.3.1, foi efetuado o refinamento de Rietveld do difratograma da amostra Co0 de ferrita de cobalto. A figura 5.4 mostra o perfil do difratograma obtido após o refinamento da amostra de nanopartículas de ferrita de cobalto sem tratamento de superfície Co0.

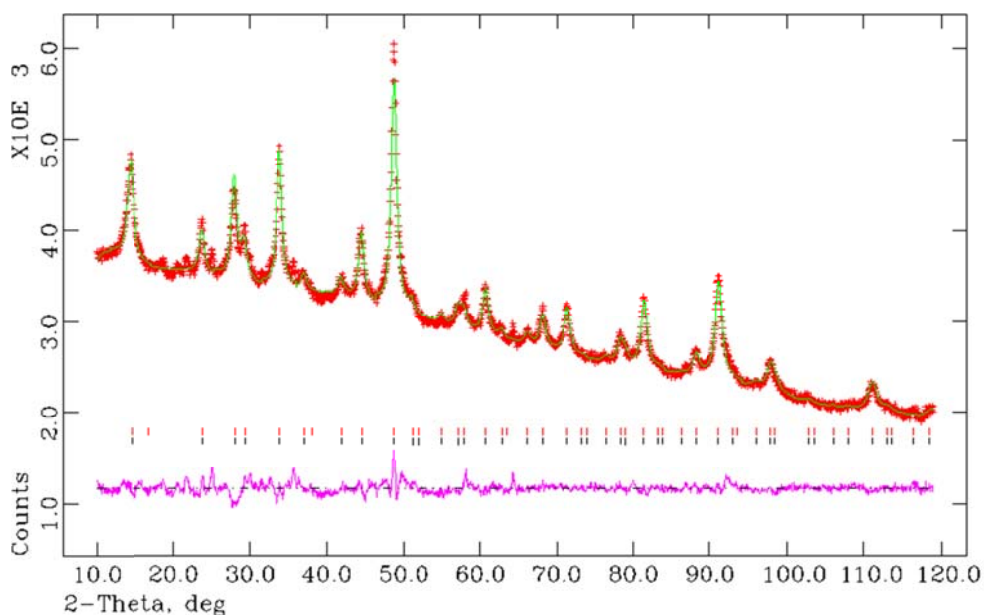


Figura 5.4 - Difratograma de nêutrons para o pó de uma amostra Co0 de ferrita de cobalto sem tratamento de superfície, mostrando os pontos experimentais (+), o ajuste (linha sólida) e logo abaixo, a diferença entre os pontos experimentais e a curva ajustada pelo refinamento de Rietveld, indicando a qualidade do ajuste.

Novamente observamos o intenso background produzido pelos átomos de H presentes nas ferritas investigadas neste trabalho, mas que não prejudica na determinação e interpretação dos parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento de Rietveld. Para essa amostra, os fatores de qualidade $\chi^2 = 2,368$ e precisão $R_p = 1,25\%$ $R_{wp} = 1,65\%$ apresentaram valores abaixo dos níveis críticos aceitáveis pela literatura⁴³ demonstrando a qualidade do ajuste efetuado pelo programa. O valor obtido para o parâmetro de malha e para o tamanho cristalino (8,4077(7) Å e 17,01 nm respectivamente) estão em bom acordo com aqueles apresentados na tabela 5.2 obtidos pelas análises dos difratogramas de raios X. O valor encontrado para a posição do oxigênio de 0,2554(2) está de acordo com os valores encontrados na literatura já que diferenças entre os raios iônicos de cada metal divalente podem induzir uma leve distorção nas posições dos íons oxigênio⁴⁴. Como resultado do refinamento foi obtido um valor de 0,65(1) de grau de inversão. Sabemos que a ferrita *bulk* de cobalto se cristaliza numa estrutura inversa⁸, ou seja, todos os cátions Co^{2+} são encontrados nos sítios octaédricos. Desta maneira, para a amostra de nanopartícula de ferrita de cobalto Co 2,8 cátions de cobalto migraram dos sítios octaédricos para sítios tetraédricos. Este valor está em excelente acordo com os resultados encontrados na literatura^{8,37,47} e este valor difere do encontrado para os materiais maciços principalmente devido ao método de síntese elaborado, pela redução à nanoescala e a o aumento da relação superfície/volume em partículas muito pequenas. Para a amostra de nanopartículas de ferrita de cobalto, CoO a estequiometria que leve em conta a distribuição catiônica nos interstícios da estrutura do espinélio é $[\text{Co}_{0,35}\text{Fe}_{0,65}]^{\text{A}}[\text{Fe}_{1,35}\text{Co}_{0,35}]^{\text{B}}\text{O}_4$.

5.4 – REFINAMENTO DE RIETVELD DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X REVISITADO

Seguindo nosso objetivo de investigação estrutural, efetuamos o refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios X das amostras de ferrita MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Mn}$ e Co). De posse dos valores das frações de ocupação dos cátions metálicos apresentados na seção anterior, a estratégia será mantê-las fixas durante o refinamento dos difratogramas. Além do grau de inversão, manteremos fixos também os valores dos diâmetros cristalinos (obtidos pelo formalismo de Scherrer), do *strain* e também os valores do parâmetro *U*iso dos átomos que compõem a estrutura do espinélio.

O procedimento utilizado para realizar o refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios X é a mesma utilizada para o refinamento dos difratogramas de nêutrons, exceto claro, pela fase magnética presente nestes últimos. Para as amostras de nanopartículas de ferrita com tempos de tratamento de superfície foram consideradas duas fases: um *core* de ferrita estequiométrica de manganês ou cobalto e uma segunda fase correspondente à camada superficial de maguemita (*shell*). O núcleo tem composição estequiométrica com uma fração molar em metal divalente igual a 0,33 e a camada superficial apresenta uma composição química média do tipo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que reflete a substituição dos cátions divalentes na superfície dos nanogrãos por íons Fe^{3+} , como verificado no capítulo 2 (tabela 2.2) por resultados de dosagens químicas.

Nesse processo de refinamento que utiliza duas fases, o valor da porcentagem de cada fase foi fixado utilizando os valores das frações volumétricas de núcleos e de camadas superficiais normalizadas pela fração volumétrica de partícula (vide tabela 2.2) Novamente aqui, os valores dos parâmetros de malha utilizados para iniciar o refinamento são os valores retirados das tabelas JCPDS. Assim, os parâmetros estruturais ajustados pelo programa GSAS foram os parâmetros de malha a , posições do oxigênio u e densidade d das nanopartículas.

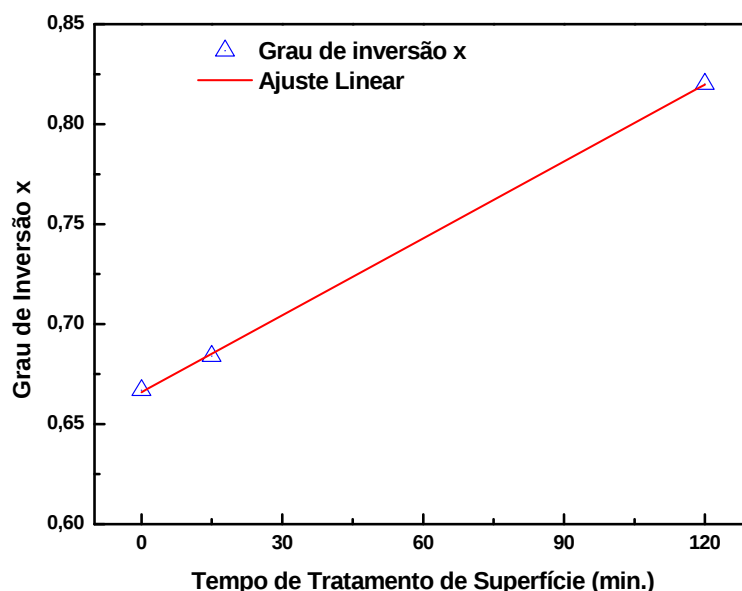


Figura 5.5 – Dependência do grau de inversão com o tempo de tratamento térmico de superfície em nitrato férrico. A linha reta representa a regressão linear utilizada para se obter os valores dos graus de inversão das amostras Mn30 e Mn60 de nanopartículas de ferrita de manganês.

A estratégia traçada para a realização dos refinamentos foi a seguinte. Para as nanopartículas de ferrita de manganês obtivemos para as amostras Mn0, Mn15 e Mn120 os graus de inversão 0,667; 0,68 e 0,82 respectivamente como mostra a figura 5.5. Observa-se uma tendência linear em função do tempo de tratamento de superfície em $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Desta maneira, realizando uma regressão linear simples podemos encontrar os valores de grau de inversão de 0,705 e 0,744 para as amostras Mn30 e Mn60. Mantivemos esses valores fixos durante todo o refinamento dos difratogramas de raios X das amostras de ferrita de manganês.

Já para as nanopartículas de ferrita de cobalto, obtivemos apenas o grau de inversão para a amostra sem tratamento de superfície, Co0 ($x = 0,65$). Entretanto, trabalhos anteriores^{36,44} investigando nanopartículas de ferrita de cobre e zinco, verificaram que o tratamento de superfície em nitrato férrico era energeticamente incapaz de efetuar uma modificação na distribuição dos cátions nos interstícios da ferrita espinélio e, portanto variações de tempo de tratamento de superfície apenas alteraria a camada superficial rica em ferro. Vale ressaltar que essas evidências não ocorrem em nanopartículas de ferrita de manganês, pois já mostramos através do refinamento de Rietveld de difratogramas de nêutrons que o tempo de tratamento térmico altera a distribuição de cátions nos sítios A e B da ferrita espinélio. Baseado nessas constatações, utilizaremos o mesmo grau de inversão obtido para a amostra Co0 na amostra de ferrita de cobalto com tratamento de superfície em nitrato férrico.

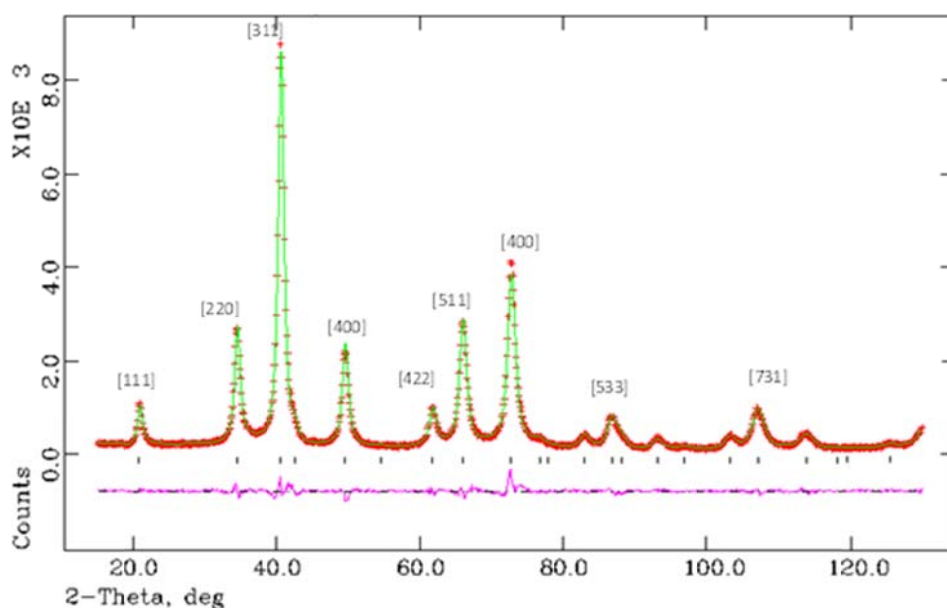


Figura 5.6 – Espectro de difração de raios X para o pó de uma amostra de ferrita de manganês obtido após a etapa 1 de síntese (Mn0), mostrando os pontos experimentais (+), o ajuste (linha sólida) e logo abaixo a diferença entre os pontos experimentais e o ajustado pelo método de refinamento de Rietveld.

A figura 5.6 apresenta o difratograma de raios X obtido após o refinamento de Rietveld da amostra Mn0. Verificamos que após serem fixados alguns parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento dos difratogramas de nêutrons foi possível realizar o refinamento de Rietveld sem contratempos.

Observamos pela figura 5.6 um bom acordo entre os pontos experimentais e o resultado do ajuste efetuado pelo refinamento de Rietveld e os valores dos fatores de qualidade e precisão de todos os refinamentos realizados apresentaram fatores de qualidade e precisão abaixo dos limites críticos aceitáveis pela literatura⁴³. A tabela 5.5 reúne os valores obtidos para o parâmetro de malha, posição espacial do oxigênio de todas as amostras de ferrita MFe_2O_4 ($M = Mn$ e Co) investigadas neste trabalho. Para as nanopartículas que sofreram o tratamento térmico de superfície ainda são apresentados os valores obtidos para o parâmetro de rede e posição do oxigênio para a camada superficial de maguemita.

Após o refinamento, os parâmetros de malha, tanto do núcleo quanto da superfície, não correspondem aos valores determinados pelas tabelas JCPDS de 8,515 para a ferrita de manganês e 8,355 para a maguemita. Isto decorre do fato de que, após o tratamento de superfície em nitrato férrico, a introdução de uma camada superficial faz com que os parâmetros de malha se modifiquem para que esta seja mais bem alocada na partícula. Além disso, podemos verificar que os valores encontrados para a posição espacial do oxigênio não corresponde ao valor obtido para um empacotamento cúbico compacto ideal. Como mencionado anteriormente, diferenças nos raios iônicos dos cátions podem facilmente promover distorções nas posições dos oxigênios, especialmente quando foram produzidas distorções no parâmetro de malha para melhor ajustar a camada superficial de maguemita. Vale salientar que a contração do parâmetro de malha somente ocorre no núcleo das nanopartículas de ferrita de manganês devido à oxidação parcial dos cátions Mn presentes na estrutura desses materiais enquanto que o parâmetro de malha da camada superficial oscila em torno de valores próximos ao valor ideal da maguemita. O sucesso do refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios X, antes impossíveis de serem realizados, na obtenção de informações estruturais importantes sobre nanopartículas *core-shell*.

Amostra	Nome	D _{RX} (nm)	a _{núcleo} (Å)	a _{superfície} (Å)	u _{núcleo}	u _{superfície}
MnFe ₂ O ₄	Mn0	10,9	8,452(1)	-	0,2569(4)	-
	Mn15	10,7	8,401(2)	8,354(3)	0,2572(8)	0,252(3)
	Mn30	8,9	8,401(4)	8,364(5)	0,257(1)	0,259(4)
	Mn60	8,3	8,375(5)	8,321(8)	0,256(1)	0,254(9)
	Mn120	8,1	8,331(6)	8,38(1)	0,251(3)	0,256(6)
CoFe ₂ O ₄	Co0	17,09	8,358(4)	-	0,258(1)	-
	Co15	17,35	8,377(1)	8,365(3)	0,257(2)	0,255(5)
	Co30	17,15	8,373(2)	8,359(3)	0,259(2)	0,251(4)
	Co60	17,88	8,336(1)	8,325(2)	0,254(2)	0,256(2)
	Co120	17,72	8,341(1)	8,326(2)	0,258(2)	0,256(2)

Tabela 5.5 – Parâmetros estruturais refinados (posição espacial do oxigênio e parâmetro de rede) para ambas as fases (núcleo de ferrita estequiométrica e superfície de maguemita).

5.5 – CONCLUSÃO

Para melhor compreendermos a estrutura das nanopartículas *core-shell* e acompanharmos as modificações decorrentes do condicionamento químico de superfície em nitrato férrico, efetuamos medidas de difração de raios X e nêutrons. Deste modo, a partir do método de refinamento de Rietveld podemos obter informações estruturais com alto grau de confiabilidade, em particular a distribuição catiônica nos interstícios da ferrita espinélio.

Análises qualitativas dos difratogramas de raios X nos permitem determinar que a estrutura das nanopartículas sintetizadas é de fato espinélio e que o progressivo aumento do tempo de tratamento térmico de superfície provoca uma redução do parâmetro de malha das amostras de nanopartículas *core-shell* de ferrita de manganês. Esta observação está em excelente acordo com os resultados obtidos pelas simulações LCF realizadas no capítulo anterior, onde verificamos que esses materiais são constituídos por cátions Mn³⁺ e Mn⁴⁺, que devido ao fato de apresentarem raios iônicos menores que os cátions Mn²⁺ promovem uma contração do parâmetro de rede. Em

contrapartida, nenhuma alteração do parâmetro de malha foi constatada par as nanopartículas *core-shell* de ferrita de cobalto.

Devido ao fato de as nuvens eletrônicas do Fe^{3+} ser idêntica à do Mn^{2+} o refinamento dos difratogramas de raios X se tornaram inviáveis a ponto de fornecer valores negativos para as ocupações dos cátions metálicos nos sítios A e B. Desta maneira, optou-se por realizar medidas de difração de nêutrons uma vez que os fatores de espalhamento nucleares desses dois cátions são bastante distintos garantido assim um contraste entre os cátions localizados nos diferentes interstícios da ferrita espinélio. Uma vez encontrada a distribuição de cátions em sítios tetraédricos e octaédricos, a partir do refinamento de Rietveld dos difratogramas de nêutrons, realizamos então o refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios X das amostras investigadas neste trabalho de tese. Assim, efetuamos um ajuste que se mostra adequado, visto que os fatores de precisão e qualidade encontrados estão todos abaixo dos limites aceitáveis pela literatura. Os valores obtidos para os graus de inversão das amostras estão em excelente acordo com aqueles obtidos pelas análises de EXAFS realizadas no capítulo anterior o que nos permitiu reescrever a estequiometria desses materiais de acordo com os parâmetros de oxidação e com os graus de inversão obtidos pelos refinamentos de Rietveld.

Fixando a distribuição catiônica obtida por refinamento de Rietveld dos difratogramas de nêutrons, pudemos realizar um refinamento dos difratogramas de raios X das amostras investigadas e foi possível obter informações estruturais do *core* e do *shell*. Assim, constatou-se que, para as amostras *core-shell* de ferrita de manganês, apenas ocorre uma redução do parâmetro de rede do núcleo enquanto que o parâmetro de malha da superfície oscila em torno do valor apresentado pela maguemita ideal. O sucesso desse *fit* consiste em podermos separarmos os parâmetros do núcleo e da superfície e investigarmos as modificações ocorridas em cada uma das fases.

5.6 – REFERÊNCIAS

- ¹ A. Yang, C. N. Chinnasamy, J. M. Greneche, Y. Chen, S. D. Yoon, K. Hsu, C. Vittoria and V. G. Harris. Large tunability of Néel temperature by growth-rate-induced cation distribution in Mn-Ferrite nanoparticles. *Applied Physics Letter*, 94 113109, (2009).
- ² D. Carta, M. F. Casula, P. Floris, A. Falqui, G. Mountjoy, A. Boni, C. Sangregorio, A. Corrias. Synthesis and Microstructure of Manganese Ferrite Colloidal Nanocrystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12: 5074-5083, (2010).
- ³ D. Carta, M. F. Casula, G. Mountjoy and A. Corrias. Formation and cation distribution in supported manganese ferrite nanoparticles: an X-ray absorption study. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 10, 3108-3117 (2008).
- ⁴ Z. Beji, M. Sun, L. S. Smiri, F. Herbst, C. Mangeney and S. Ammar, Polyol synthesis of non-stoichiometric Mn–Zn ferrite nanocrystals: structural/microstructural characterization and catalytic application, *RSC Adv.*, 5, 65010–65022 (2015).
- ⁵ S. Sakurai, S. Sasaki, M. Okube, H. Ohara, T. Toyoda. Cation distribution and valence state in Mn–Zn ferrite examined by synchrotron X-rays. *Physica B*. 403, 3589– 3595 (2008).
- ⁶ Z. Klencsár, G. Tolnai, L. Korecz, I. Sajó, P. Németh, J. Osán, S. Mészáros and E. Kuzmann. Cation distribution and related properties of $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ spinel nanoparticles. *Solid State Sciences*. 24, 90-100 (2013).
- ⁷ H. Mamiya, N. Terada, H. Kitazawa, A. Hoshikawa and T. Ishigaki, Structural and Magnetic Properties of Dilute Spinel Ferrites: Neutron Diffractometry and Magnetometry Investigations, *Journal of Magnetism*, 16(2) 134-139 (2011).
- ⁸ C. Nordhei, A. Lund Ramstad and D. G. Nicholson. Nanophase cobalt, nickel and zinc ferrites: synchrotron XAS study on the crystallite size dependence of metal distribution. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 1053–1066, (2008).
- ⁹ D. Carta, G. Mountjoy, G. Navarra, M. F. Casula, D. Loche, S. Marras, and A. Corrias. X-ray Absorption Investigation of the Formation of Cobalt Ferrite Nanoparticles in an Aerogel Silica Matrix. *J. Phys. Chem. C*. 111, 6308-6317, (2007).
- ¹⁰ T. Tangcharoen, W. Klysubun, C. Kongmark, and W. Pecharapa, Synchrotron X-Ray Absorption Spectroscopy and Magnetic Characteristics Studies of Metal Ferrites (metal = Ni, Mn, Cu) Synthesized by Sol-Gel Auto Combustion Method, *Phys. Status. Solidi A*, 211, 1903-1911, (2014).
- ¹¹ E. Kravtsov, D. Haskel, A. Cady, A. Yang, C. Vittoria and X. Zuo, V. G. Harris, Site-specific local structure of Mn in artificial manganese ferrite films, *Phys. Rev. B.*, 104114 (74) (2006).
- ¹² A. Yang, Z. Chen, A. L. Geiler, X. Zuo, D. Haskel, E. Kravtsov, C. Vittoria, V. G. Harris, Element- and site-specific oxidation state and cation distribution in manganese ferrite films by diffraction anomalous fine structure, *Appl. Phys. Lett.*, 93, 052504, (2008).
- ¹³ M. A. Denecke, W. Gunber, G. Buxbaum and P. Kuske, Manganese valence in precipitated manganese ferrite, *Mat. Res. Bull.*, 27, 507-514, (1992).

- ¹⁴ Z. J. Zhang, Y. Wo and Y. Zhu, Temperature Dependence of Cation Distribution and Oxidation State in Magnetic Mn-Fe Ferrite Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 120: 1800-1804, (1998).
- ¹⁵ A. Yang, C. N. Chinnasamy, J. M. Greneche, Y. Chen, S. D. Yoon, Z. Chen, K. Hsu, Z. Cai, K. Ziemer, C. Vittoria and V. G. Harris, Enhanced Néel temperature in Mn ferrite nanoparticles linked to growth-rate-induced cation inversion. *Nanotechnology* 20, 185704 (2009).
- ¹⁶ E. E. Carpenter, C. J. O'Connor, V. G. Harris, Atomic Structure and magnetic properties of MnFe₂O₄ nanoparticles produced by reverse micelle synthesis, *J. Appl. Phys.*, 85: 5175-5177, (1999).
- ¹⁷ M. H. Mahmoud, H. H. Hamdeh, J. C. Ho, M. J. O'Shea, J. C. Walker, Mössbauer studies of manganese ferrite fine particles processed by ball-milled, *J. Magn. Magn. Mater.*, 220, 130-145 (2000)
- ¹⁸ Z. J. Zhang, Y. Wo and Y. Zhu, Temperature Dependence of Cation Distribution and Oxidation State in Magnetic Mn-Fe Ferrite Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 120: 1800-1804, (1998).
- ¹⁹ Z. X. Tang, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, Size-dependent Curie temperature in nanoscale MnFe₂O₄ nanoparticles, *Phys. Rev. Lett.*, 67, 3602 (1991).
- ²⁰ P. J. van der Zaag, A. Noordermeer, M. T. Johnson, P. F. Bongers, Comment on Size-dependent Curie temperature in nanoscale MnFe₂O₄ nanoparticles, *Phys. Rev. Lett.*, 68, 3112 (1992).
- ²¹ P. J. van der Zaag, V. A. M. Brabers, M. T. Johnson, A. Noordermeer, P. F. Bongers, Comment on "Particle size effects on the value of TC of MnFe₂O₄: evidence for finite-size scaling, of Curie temperature in nanoscale nanoparticles", *Phys. Rev. B*, 51, 12009 (1995).
- ²² C. Hammond. "The basics of Crystallography and diffraction", Oxford University Press. New York USA, (1997).
- ²³ Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Manganese Iron Oxide (Jacobsite) - JCPDS, No 01-073-1964. Notas técnicas, International Centre for Diffraction Data, (2011).
- ²⁴ V. G. Harris, D. J. Fatemi, V. M. Browning, M. S. Osofsky, and T. A. Vanderah. Extended x-ray absorption fine structure measurements of nonsuperconducting PrBa₂Cu₃O_{6.9}: Evidence against Ba site Pr substitution. *Journal of Applied Physics* 83, 6783 (1998).
- ²⁵ P. Tailhades, A. Rousset, R. Bendaoud, A. R. Fert and B. Gillot. Structural study of new manganese defect ferrites. *Materials Chemistry and Physics*, 17, 521-529 (1987).
- ²⁶ T. Tangcharoen, W. Klysubun, C. Kongmark, and W. Pecharapa, Synchrotron X-Ray Absorption Spectroscopy and Magnetic Characteristics Studies of Metal Ferrites (metal = Ni, Mn, Cu) Synthesized by Sol-Gel Auto Combustion Method, *Phys. Status. Solidi A*, 211, 1903-1911, (2014).
- ²⁷ D. F. Shriver, P. W. Atkins and C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, (1990).

-
- ²⁸ P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*. 26, 98 (1918).
- ²⁹ B. D. Hall, D. Zanchet and D. Ugarte. Estimating nanoparticle size from diffraction measurements. *Journal of Applied Crystallography*, 33: 1335-1341 (2000).
- ³⁰ Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Cobalt Iron Oxide - JCPDS, No 00-022-1086. Notas técnicas, International Centre for Diffraction Data, (2011).
- ³¹ C. Larson, R. B. Von Dreele. "General Structure Analysis System", Los Alamos National Laboratory.
<http://www.ccp14.ac.uk/ccp/ccp14/ftp-irror/gsas/public/gsas/manual/GSASManual.pdf>
(Acessado 23.06.2015).
- ³² B. D. Litvin, Tables of crystallographic properties of magnetic space groups, *Acta Cryst.* A64 419–424 (2008).
- ³³ G. F. Goya, H. R. Rechenberg, M. Chen, W. B. Yelon. Magnetic Irreversibility in Ultrafine ZnFe₂O₄ Particles. *J. Appl. Phys.*, **87**(11): 8005-8007 (2000).
- ³⁴ S. A. Ivanov, R. Tellgren, F. Porcher, G. André, T. Ericsson, P. Nordblad, N. Sadosvskaya, G. Kaleva, E. Politova, M. Baldini, C. Sun, D. Arvanitis, P. Anil Kumar and R. Mathieu. Structural and magnetic properties of nickel antimony ferrosinels. *Materials Chemistry and Physics*. 158, 127-137(2015).
- ³⁵ J. M. Hasting, L. M. Corliss. Neutron Diffraction Study of Manganese Ferrite. *Phys. Rev.*, 104(2): 328-331, (1956).
- ³⁶ J. A. Gomes, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, R. Aquino, G. J. da Silva, J. Depeyrot, E. Dubois and R. Perzynski, Synthesis of Core-Shell Ferrite Nanoparticles for Ferrofluids: Chemical and Magnetic Analysis, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(16):6220-6227. (2008).
- ³⁷ E. Solano, C. Frontera, T. Puig. X. Obradors, S. Ricart and J. Ros. Neutron and x ray diffraction study of ferrite nanocrystals obtained by microwave-assisted growth. A structural comparison with the thermal synthetic route. *J. Appl. Cryst.*, 414-420 47 (2013).
- ³⁸ J.-H. Lee, J.-T. Jang, J.-S. Choi, S. H. Moon, S.-H. Noh, J.-W. Kim, J.-G. Kim, I.-S. Kim, K. I. Park and J. Cheon, Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction. *Nature Nanotechnology*, 6, 418-422, (2011).
- ³⁹ J. Jasinski, K. E. Pinkerton, I. M. Kennedy and V. J. Leppert, Surface oxidation state of combustion-synthesized γ -Fe₂O₃ nanoparticles determined by electron energy loss spectroscopy in the transmission electron microscope, *Sensors and Actuators B*, 109, 19–23, (2005).
- ⁴⁰ I. V. Golosovsky, M. Tovar, U. Hoffman, I. Mirebeau, F. Fauth, D. A. Kurdyukov and Y. A. Kumzerov. Diffraction Studies of the Crystalline and Magnetic Structures of γ -Fe₂O₃ Nanostructured in Porous Glass. *JETP Letters*. 83(7), (2006).
- ⁴¹ J. Teillet, F. Bouree, and R. Krishnan. Magnetic structure of CoFe₂O₄. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 123, 93-96 (1993).

-
- ⁴² F. Agnoli, B. Albouy, P. Tailhades and A. Rousset. Manganites de fer de structure spinelle déformée à très fort champ coercitif. Exemple de l'oxyde lacunaire à valence mixte $\text{Mn}_{1,7}\text{Fe}_{1,3}\text{O}_{4+\delta}$. C. R. Acad. Sci. Paris. t.2, série II, 525-530, (1999).
- ⁴³ D. Ko, K. R. Poeppelmeier, D. R. Kammler, G. B. Gonzalez, T. O. Mason, D. L. Williamson, D. L. Young, T. J. Coutts. Cation Distribution of the Transparent Conductor and Spinel Oxide Solution $\text{Cd}_{1+x}\text{In}_{2-2x}\text{Sn}_x\text{O}_4$. J. Solid State Chem., **163**: 259-266 (2002).
- ⁴⁴ J. A. Gomes, G. M. Azevedo, J. Depeyrot, J. Mestnik-Filho, F. L. O. Paula, F. A. Tourinho, and R. Perzynski, Structural, Chemical, and Magnetic Investigations of Core-Shell Zinc Ferrite Nanoparticles, J. Phys. Chem. C, 116, 24281–24291, (2012).
- ⁴⁵ J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, E. Devlin and A. Kostikas, Size-dependent magnetic properties of MnFe_2O_4 fine particles synthesized by coprecipitation, Phys. Rev. B., 54, 92880, (1996).
- ⁴⁶ E. Solano, L. P.-Mirabet, F. M.-Julian, R. Guzmán, J. Arbiol, T. Puig, X. Obradors, R. Yañez, A. Pomar, S. Ricart and J. Ros, Facile and efficient one-pot solvothermal and microwaveassisted synthesis of stable colloidal solutions of MFe_2O_4 spinel magnetic nanoparticles, J Nanopart Res, 14:1034, (2012).
- ⁴⁷ D. Carta, M. F. Casula, A. Falqui, D. Loche, G. Mountjoy, C. Sangregorio, A. Corrias. A Structural and Magnetic Investigation of the Inversion Degree in Ferrite Nanocrystals MFe_2O_4 (M = Mn, Co, Ni). J. Phys. Chem. C., 113:8606-8615 (2009).

PARTE IV

NANOPARTÍCULAS COM NÚCLEO DE FERRITA MISTA DE MANGANÊS E ZINCO

CAPÍTULO 6

CAPÍTULO 6 – MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO ELETRÔNICA E DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS EM FERRITAS MISTAS DE MANGANÊS E ZINCO

6.1 – INTRODUÇÃO	171
6.2 – MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO ELETRÔNICA	173
6.2.1 - Observação Direta das Nanopartículas - TEM.....	173
6.2.2 – Resultados Obtidos por Microscopia de Transmissão Eletrônica	173
6.2.3 – Obtenção dos Histogramas	175
6.3 – INVESTIGAÇÃO DA CRISTALINIDADE POR HRTEM	178
6.4 – ANÁLISE DOS PADRÕES BIDIMENSIONAIS DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS	182
6.5 - CONCLUSÃO	189
6.6 - REFERÊNCIAS	190

CAPÍTULO 6 – MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO ELETRÔNICA E DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS EM FERRITAS MISTAS DE MANGANÊS E ZINCO

6.1 – INTRODUÇÃO

Apresentaremos os resultados obtidos pela análise das técnicas de Microscopia de Transmissão Eletrônica (*Transmission Electron Microscopy* - TEM) e Difração de Elétrons (*Selected Area Electron Diffraction* - SAED) realizadas em amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn investigadas neste trabalho de tese. As informações sobre a cristalinidade e morfologia dos nanocristais foram obtidas por meio das técnicas de Microscopia de Transmissão Eletrônica (TEM) e Microscopia de Transmissão Eletrônica de Alta Resolução (*High Resolution Transmission Electron Microscopy* - HRTEM). A utilização de um feixe de elétrons de alta energia permite o acesso a informações na escala nanométrica. Os princípios básicos deste método de investigação foram descritos com detalhes no capítulo 3.

Diversas combinações de técnicas experimentais com a técnica de microscopia foram utilizadas para investigar as mais variadas propriedades de materiais nanoestruturados em particular sistemas do tipo espinélio. Podemos citar a utilização da Microscopia de Transmissão Eletrônica - TEM na investigação de propriedades magnéticas¹ de nanopartículas de ferritas de Mn, Fe, Co, Ni, Zn e Cu, no aprimoramento de imagens de ressonância magnética² (*Magnetic Resonance Imaging* – MRI) e agentes de contraste (*Contrast Agents* CA) utilizando nanopartículas de manganês, cobalto e níquel, refinamento de Rietveld de padrões de difração de elétrons por nanopartículas de ferrita de manganês³, no estudo de propriedades magnéticas e estruturais⁴ de nanopartículas de ferrita de Mn, Co e Ni, na investigação de propriedades magnéticas de ferritas de manganês⁵, na determinação da distribuição catiônica em nanopartículas de ferrita de manganês⁶, investigação do estado de oxidação da superfície de nanopartículas de maguemita combinando TEM e EELS Espectroscopia de Perdas de Energia Eletrônica (*Electron Energy Loss Spectroscopy*)⁷ e investigação de propriedades magnéticas de ferrita de manganês elaboradas por métodos de mecanossíntese⁸. Trabalhos recentes utilizando TEM, HRTEM e SAED foram realizados para investigar nanopartículas altamente monodispersas de ferrita de manganês e

cobalto solúveis em água⁹, para investigar o fenômeno de Exchange Bias em nanopartículas de ferrita de Mn e Co revestidas por uma camada de maguemita¹⁰, nanomateriais de partículas de CoFe_2O_4 revestidas com biopolímeros PVP e PEG para aplicações na biomedicina¹¹, para estudar a síntese de nanopartículas de Ni, Co, Mn, Mg e Zn a partir de extrato de aloe vera pelo método hidrotérmico¹² e no estudo de propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de ferrita de Mn, Fe, Co, Ni e Zn pela combinação das técnicas de difração de raios X e nêutrons e microscopia de transmissão eletrônica.

Em sistemas nanoestruturados de partículas de ferrita mista de manganês e zinco, as técnicas de Microscopia de Transmissão Eletrônica – TEM e HRTEM combinadas com outras técnicas experimentais foram utilizadas para investigações estruturais^{13,14,15} e magnéticas^{16,17,18,19} desses materiais. Recentemente, microscopia de transmissão eletrônica foi utilizada na investigação estrutural e morfológica de nanopartículas de ferrita de Mn-Zn sintetizadas por hidrólise no solvente polyol²⁰, na investigação de propriedades magnéticas de ferritas mistas de Mn-Zn com 20, 40, 60 e 80% de zinco na estrutura desses materiais obtidos por síntese hidrotérmica²¹, no estudo da distribuição catiônica combinada com as técnicas de espectroscopia Mössbauer, XANES e difração de raios X²² de nanocristais de ferrita mista de manganês e zinco, na investigação da estrutura e morfologia de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn obtidas através de síntese assistida por glicina²³ e na determinação da influência do tamanho nas propriedades estruturais de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn combinada com as técnicas de difração de raios X e espectroscopia de absorção de raios X²⁴.

Basicamente este capítulo será dividido em três partes. Na primeira os resultados obtidos através da análise das micrografias obtidas serão apresentados fornecendo informações sobre a morfologia e estrutura cristalina do material investigado. Em seguida abordaremos os resultados obtidos pela técnica HRTEM e por fim faremos uma abordagem da técnica de difração de elétrons utilizada para complementar as informações obtidas por difração de raios X e nêutrons e, assim, realizarmos uma caracterização estrutural completa das nanopartículas de ferrita mista de manganês e zinco.

6.2 – MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO ELETRÔNICA

6.2.1 - *Observação Direta das Nanopartículas - TEM*

Medidas de Microscopia de Transmissão Eletrônica (TEM) foram realizadas no laboratório PHENIX na *Université Pierre et Marie Curie* (UPMC) Paris Sorbonne VI em Paris/França utilizando-se um microscópio do tipo JEOL mod. JEM2010[®] como descrito na sessão 3.2.2 do capítulo 3. Foram realizadas medidas nas amostras de ferrita mista de manganês e zinco com proporções de zinco variando de 0,1 a 0,9. Esse tipo de medida é realizado para melhor compreendermos a morfologia e a estrutura cristalina uma vez que podemos obter informações importantes tais como a cristalinidade, parâmetro de malha e grupo espacial a partir de comparação direta com materiais de referência disponibilizados na literatura.

O procedimento utilizado para o preparo das amostras é descrito com detalhes na sessão 3.3.3 do capítulo 3 e todas as amostras foram preparadas da mesma maneira. Uma gota de ferrofluido à base de ferrita mista é cuidadosamente diluído em pH neutro e em seguida é depositado sobre uma grade de cobre recoberta de carbono, com uma área aproximada de 3 mm². Após a evaporação de todo o líquido, é obtida uma fina camada de nanopartículas dispersas formando um substrato. Após o preparo, as amostras são submetidas à microscopia e analisadas com auxílio do *software* livre²⁵ IMAGEJ[®], que consiste numa ferramenta de processamento de imagens que é dedicado aos mais diversos tipos de técnicas de microscopia.

6.2.2 – *Resultados Obtidos por Microscopia de Transmissão Eletrônica*

As figuras 6.1(a)–(i) apresentam as imagens obtidas pelo Microscópio de Transmissão Eletrônica JEOL mod. JEM2010[®]. São reunidas algumas micrografias das amostras ZM1, ZM2, ZM3, ZM4, ZM5, ZM6, ZM7, ZM8 e ZM9. Imagens semelhantes são observadas para outras amostras sintetizadas pelo método de co-precipitação hidrotérmica.

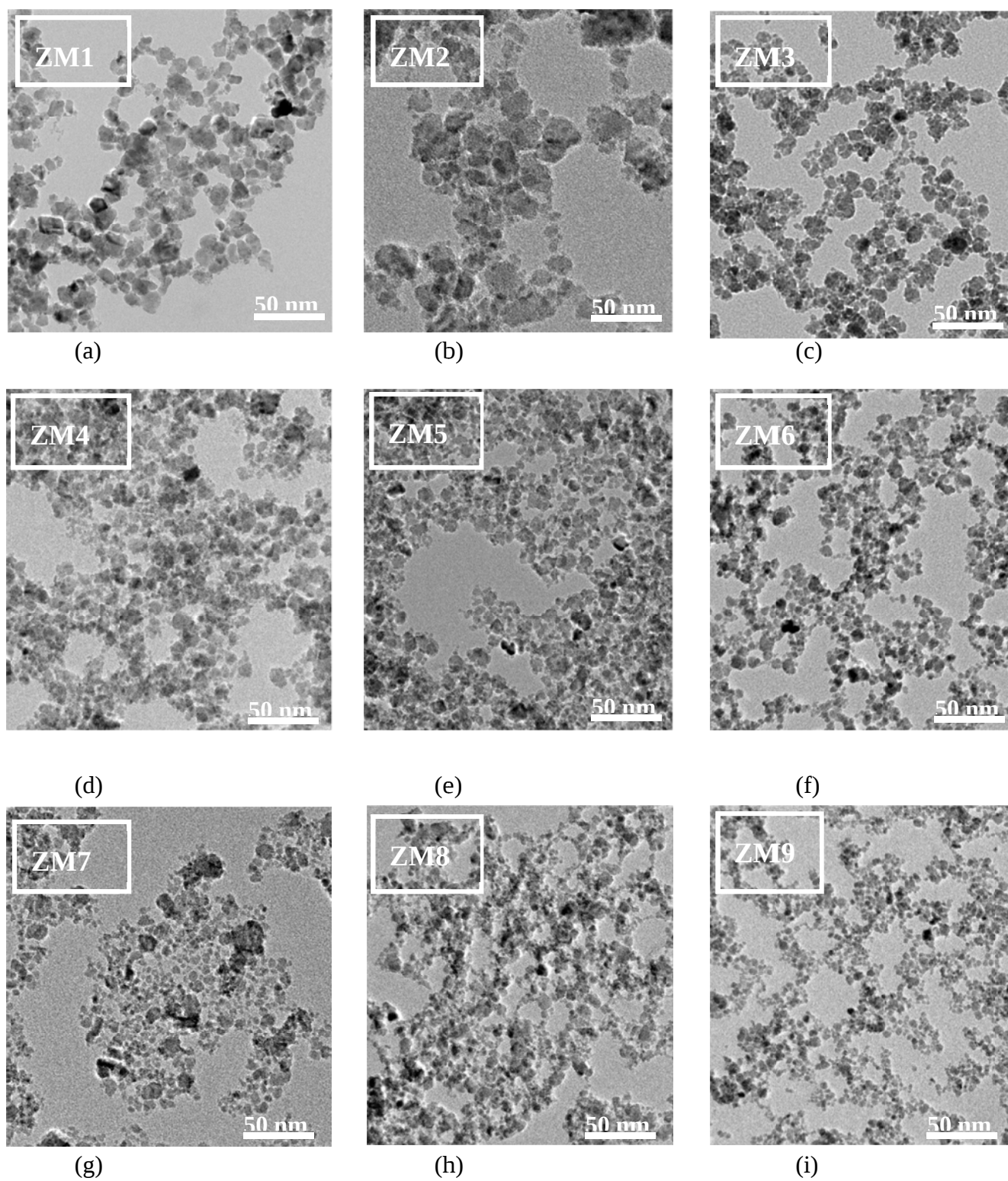


Figura 6.1: Micrografias das amostras de ferrita mista de Mn-Zn com diferentes proporções de zinco variando entre 0,1 e 0,9.

Deste modo, podemos tirar algumas conclusões ligadas ao processo de elaboração desses materiais. A maioria das partículas observadas nas micrografias apresenta formato arredondado e, além disso, nota-se que as nanopartículas são homogêneas de modo que não são observados buracos ou descontinuidade. Não são observados subprodutos das etapas de síntese. Este fato pode ser verificado nos difratogramas de raios X que serão analisados no capítulo 8. Ainda, não são observadas cadeias de nanopartículas, entretanto podemos observar que as partículas tem uma forte tendência a se aglomerarem provavelmente devida à magnetização apresentada pelo material.

6.2.3 – Obtenção dos Histogramas

Além de podermos visualizar as nanopartículas, é possível estimar o tamanho cristalino (d_0) e determinar o tipo de distribuição de tamanhos esses materiais apresentam. Desta maneira, são realizadas medidas de diâmetro de aproximadamente de 500 partículas não aglomeradas ou de espécimes cujo limite do grão é suficientemente visível para determinar seu tamanho. Os histogramas obtidos das contagens dos tamanhos das amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn são apresentados na figura 6.2 e mostram que existe um intervalo de tamanho no qual concentra-se grande parte dos nanocristais investigados, caracterizando desta forma uma larga distribuição em tamanho.

A função de densidade de probabilidade que melhor ajusta esta distribuição em tamanho dos histogramas apresentados na figura 6.2 é uma função do tipo log-normal, escrita da seguinte maneira:

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}x\sigma} \exp\left(-\frac{\ln_2 x / x_0}{2\sigma^2}\right) \quad (6.1)$$

onde x_0 é a mediana da distribuição e σ é o desvio padrão. A função do tipo log-normal se caracteriza por ser uma distribuição contínua de variáveis aleatórias.

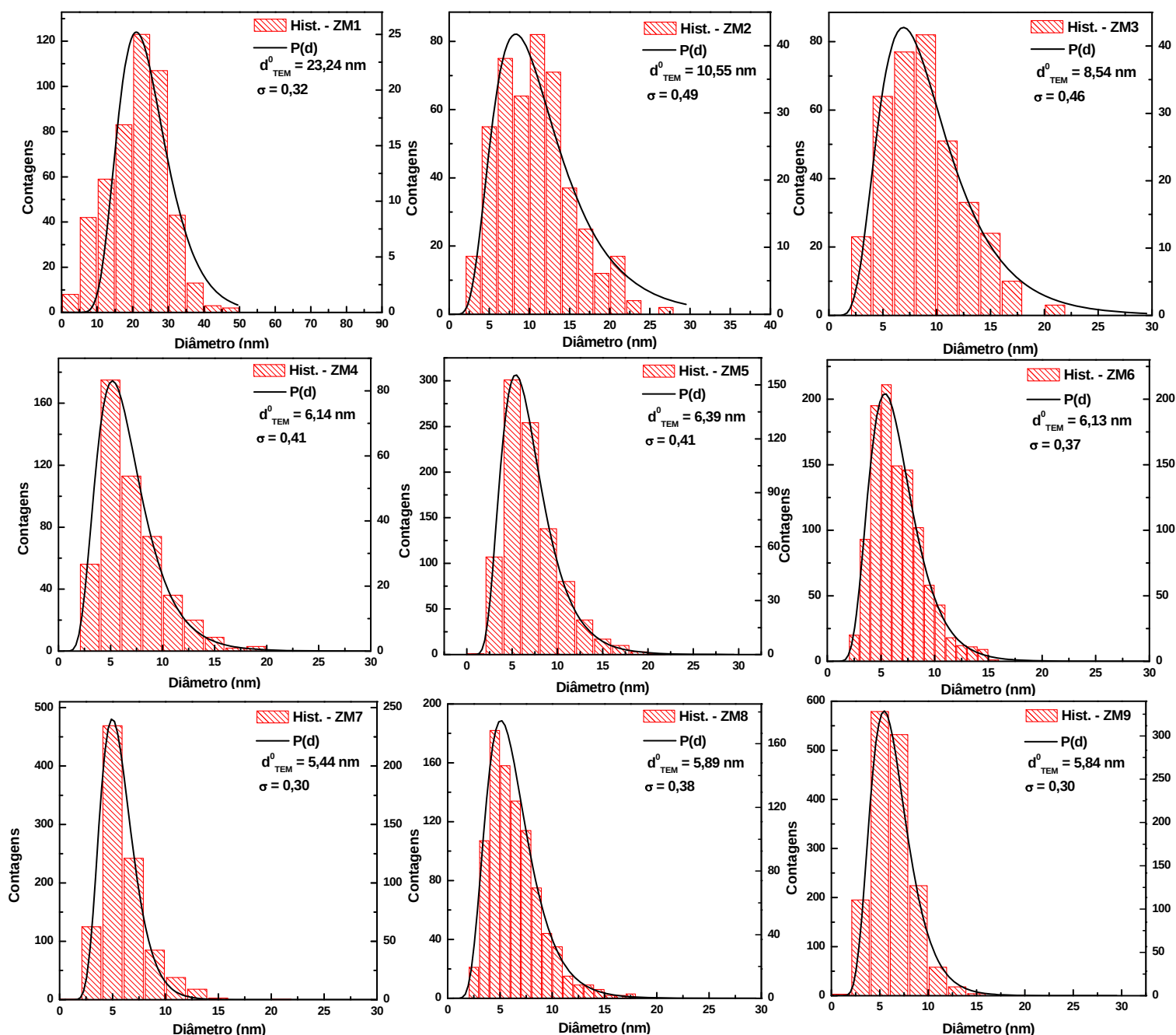


Figura 6.2 – Histogramas obtidos pelas análises das imagens micrográficas apresentadas na figura 6.1 das amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn investigadas neste trabalho. As linhas sólidas representam os ajustes da frequência de diâmetros em função da densidade de probabilidade do tipo Log-normal.

Fisicamente, as variáveis ajustáveis são x_0 e σ que representam respectivamente o tamanho cristalino (d_0) e a polidispersão. Vale ressaltar que as nanopartículas sintetizadas neste trabalho para elaboração de suspensões coloidais de fluidos magnéticos não sofreram nenhum tipo de procedimento de seleção de tamanho e os valores de polidispersão encontrados são característicos das etapas de síntese. A tabela

6.1 reúne os parâmetros estruturais obtidos após os ajustes dos histogramas das amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn utilizando a equação 6.1.

Amostra	d_{TEM}^0 (nm)	σ
ZM1	23,24	0,32
ZM2	10,55	0,49
ZM3	8,54	0,46
ZM4	6,14	0,41
ZM5	6,39	0,41
ZM6	6,13	0,37
ZM7	5,44	0,30
ZM8	5,89	0,38
ZM9	5,84	0,30

Tabela 6.1 – Resultados obtidos pelos ajustes realizados nos histogramas das amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn a partir da equação 6.1 para o tamanho cristalino (d_0) e polidispersão (σ).

A variação do tamanho cristalino em função da proporção de zinco na estrutura é apresentada na figura 6.3. Nota-se que ocorre uma progressiva diminuição do tamanho desses materiais conforme aumenta a incorporação de cátions de Zn^{2+} na estrutura desses materiais também verificada em vários trabalhos anteriores^{15,18,26,27,28}.

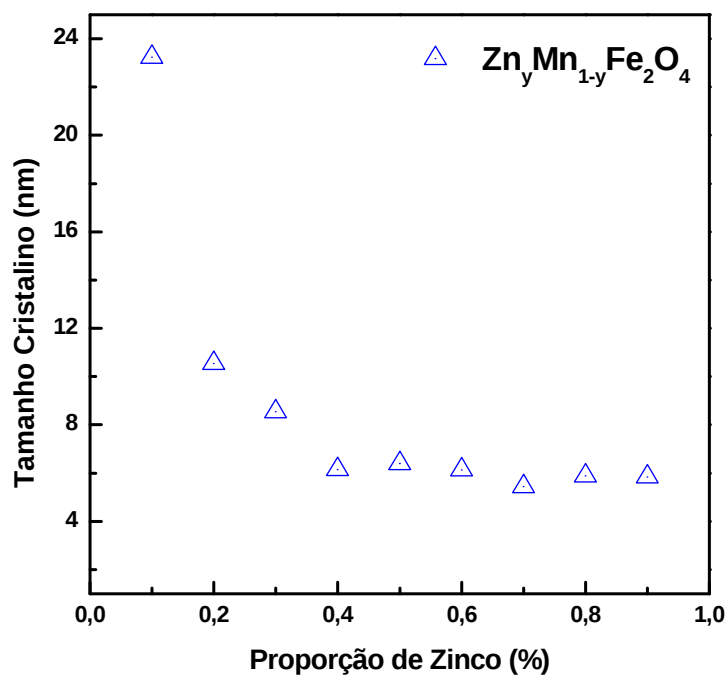


Figura 6.3 - Diâmetro das nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn obtido por TEM em função da proporção de zinco y (%). A linha tracejada ajuda a mostrar a tendência de variação do diâmetro.

6.3 – INVESTIGAÇÃO DA CRISTALINIDADE POR HRTEM

Além da morfologia e tamanho manométrico podemos obter informações sobre a cristalinidade dos materiais investigados através da técnica de Microscopia de Transmissão Eletrônica de Alta Resolução – HRTEM. Esta técnica é utilizada para complementar as informações obtidas por difração de raios X e elétrons. Para isso, é necessário um processamento digital das micrografias que também será realizado através do *software* livre ImageJ[®].

A figura 6.4 apresenta as imagens micrográficas obtidas através da técnica de HRTEM para as amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn com diferentes proporções de zinco investigadas neste trabalho de tese. As linhas tracejadas ajudam a definir o limite dos nanogrãos.

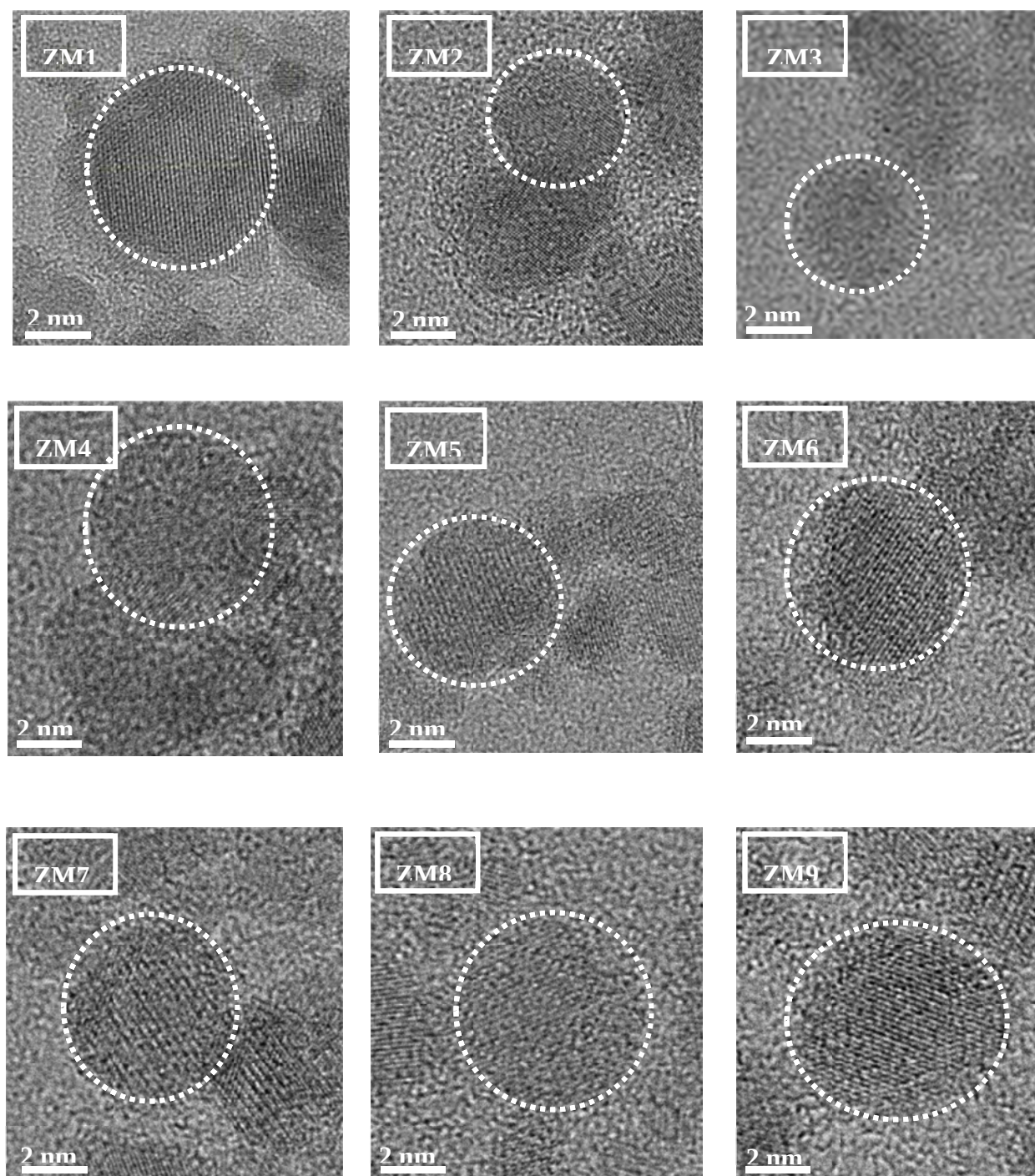


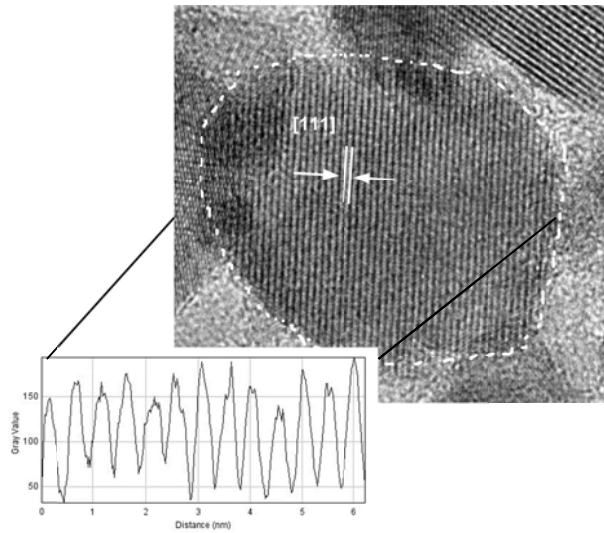
Figura 6.4 – Imagens micrográficas obtidas por HRTEM das amostras de nanopartículas de ferita mista de Mn-Zn com diferentes proporções de zinco na estrutura. As linhas tracejadas ajudam na percepção do limite do grão.

A ferramenta utilizada para realizar o processamento digital das imagens apresentadas na figura 6.4 foi a Transformada de Fourier – TF que converte uma determinada função (f) numa combinação de senos e cossenos. Desta maneira, a função que antes era definida no domínio espacial passa agora para o espaço das frequências

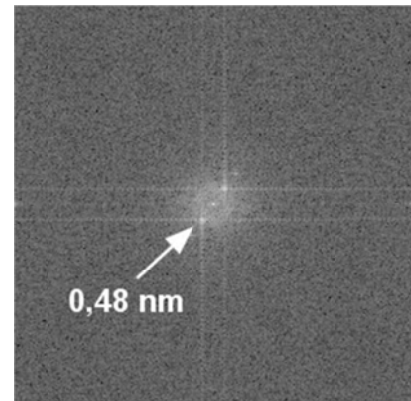
denominado espaço recíproco. Estendendo esse conceito às imagens micrográficas de alta resolução (que são imagens digitais 2D compostas de tons de cinza) podemos descrever espacialmente o objeto investigado com uma boa resolução. Assim, observamos um padrão discreto das imagens que se torna mais bem resolvido com a aplicação da ferramenta da Transformada de Fourier Rápida – FFT (*Fast Fourier Transform*). Portanto, para uma imagem 2D de tamanho $n \times n$, a FFT é escrita da seguinte maneira:

$$\mathfrak{F}(k,l) = \sum_{x=0}^{n-1} \sum_{y=0}^{n-1} f(x,y) \exp \left[-i2\pi \left(\frac{kx}{n} + \frac{ly}{n} \right) \right] \quad (6.2)$$

onde $f(x,y)$ é a imagem no domínio espacial e o termo exponencial é a função de base no espaço recíproco. Cada *pixel* da imagem original corresponde a uma determinada frequência existente no espaço recíproco (espaço de Fourier). Portanto, a imagem resultante da TF tem o mesmo tamanho da imagem “bruta”.



(a) Micrografia da amostra ZM1



(b) FFT da imagem 6.5(a)

Figura 6.5 – (a) Imagem micrográfica “bruta” da amostra de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn ZM1. A ampliação representa as variações senoidais de contraste que representam os planos cristalinos. A linha tracejada indica o limite do grão. (b) Resultado da FFT aplicada a imagem 6.5(a)

A figura 6.5(a) apresenta uma micrografia de alta resolução da amostra de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn ZM1 com 10% de zinco. Nessa figura é possível ver o limite do grão indicado pela linha tracejada e o plano cristalino [111]. A ampliação nesta figura representa as variações senoidais de contraste que representam os planos cristalinos que difratam o feixe de elétrons. A figura 6.5(b) apresenta o resultado obtido através do processamento digital pela aplicação da FFT à figura 6.5(a). Como dito anteriormente, esta é uma imagem do espaço recíproco (plano de Fourier) na qual os pontos claros representam as frequências contidas no plano espacial. A distância de cada ponto em relação ao centro (1/nm) representa a distância interplanar d_{hkl} e assim, o valor d_{hkl} medido na figura 6.5(b) representa o plano cristalino [111].

Amostra	Plano cristalino	d_{hkl}^{HRTEM} (nm)	d_{hkl}^{XRD} (nm)	d_{hkl} (nm) JCPDS
ZM1	[311]	0,25(5)	0,25(4)	0,254 [‡] 0,256 [£]
	[111]	0,48(0)	0,48(7)	0,487 [‡] 0,491 [£]
ZM2	[311]	0,25(2)	0,25(3)	0,254 [‡] 0,256 [£]
	[220]	0,30(0)	0,29(7)	0,298 [‡] 0,301 [£]
ZM3	[311]	0,25(5)	0,25(3)	0,254 [‡] 0,256 [£]
	[400]	0,21(0)	0,21(0)	0,210 [‡] 0,212 [£]
ZM4	[311]	0,25(7)	0,25(3)	0,254 [‡] 0,256 [£]
	[220]	0,30(3)	0,29(6)	0,298 [‡] 0,301 [£]
ZM5	[311]	0,25(7)	0,25(3)	0,254 [‡] 0,256 [£]
	[400]	0,21(2)	0,20(9)	0,210 [‡] 0,212 [£]
ZM6	[111]	0,49(0)	0,48(1)	0,487 [‡] 0,491 [£]
	[311]	0,25(5)	0,25(3)	0,254 [‡] 0,256 [£]
ZM7	[311]	0,25(7)	0,25(3)	0,254 [‡] 0,256 [£]
	[111]	0,49(3)	0,48(2)	0,487 [‡] 0,491 [£]
ZM8	[311]	0,25(7)	0,253	0,254 [‡] 0,256 [£]
	[220]	0,29(9)	0,296	0,298 [‡] 0,301 [£]
ZM9	[311]	0,25(2)	0,253	0,254 [‡] 0,256 [£]
	[220]	0,30(2)	0,296	0,298 [‡] 0,301 [£]

Tabela 6.2 – Tabela de comparação dos valores de distâncias interplanares d_{hkl} obtidos por HRTEM e XRD. Os valores de referência dos materiais maciços *bulk* de ferrita de zinco[‡] e *bulk* de ferrita de zinco[£] foram extraídos das tabelas JCPDS^{29,30}.

A tabela 6.2 reúne os valores obtidos para as distâncias interplanares para todas as amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn investigadas neste trabalho de tese e calculadas através do procedimento descrito acima. Os dados obtidos por HRTEM foram comparados com os dados de distâncias interplanares obtidos por difração de raios X e com aqueles apresentados nas tabelas JCPDS para o material *bulk* de ferrita ZnFe_2O_4 e ferrita MnFe_2O_4 . Desta maneira, podemos verificar que não há a ocorrência de nenhuma estrutura que não seja espinélio e não foi verificada a existência de subprodutos amorfos provenientes das etapas de síntese.

Resumindo, a utilização da técnica de Microscopia de Transmissão Eletrônica de Alta Resolução – HRTEM proporcionou a determinação de quais planos cristalinos são observados nas amostras de nanopartícula de ferrita mista de Mn-Zn e assim pudemos comparar os resultados obtidos com as tabelas de referência para nos certificar sobre a cristalinidade desses materiais e, além disso, salientar que o processo de síntese não proporcionou a produção de subprodutos com outros tipos de simetria diferentes da ferrita espinélio mostrando que obtivemos nanopartículas homogêneas com cristalinidade bem definida.

6.4 – ANÁLISE DOS PADRÕES BIDIMENSIONAIS DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS

A partir dos dados obtidos por TEM e HRTEM sabemos que as nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn apresentam forma aproximadamente arredondada com estrutura da ferrita espinélio. Podemos constatar a cristalinidade desses materiais utilizando a difração de elétrons de área selecionada (*Selected Area Electron Diffraction* – SAED), que é uma técnica cristalográfica realizada com microscópios de transmissão eletrônica que fornecem padrões de difração bidimensionais. Da mesma maneira que a difração de raios X, SAED consiste no fenômeno de interferência entre os feixes de elétrons espalhados pelo material investigado. Assim, uma amostra difrata os elétrons contidos no feixe nas direções de alguns ângulos específicos (ângulos de Bragg) que dependem do comprimento de onda (λ) do feixe eletrônico utilizado e das distâncias interplanares (d_{hkl}). Essas variáveis se relacionam através da lei de Bragg, equação 3.4 descrita com detalhes no capítulo 3. Dependendo da natureza do material investigado, o

padrão bidimensional gerado pode consistir em um conjunto de pontos discretos formando uma rede (geralmente esse padrão é gerado por monocristais) ou pode se dar em forma de anéis concêntricos (para amostras de cristais que possuam orientação aleatória).

Apesar de que a técnica de difração eletrônica determinar os mesmo parâmetros estruturais que a técnica de difração de raios X, algumas características podem trazer vantagens e desvantagens. Os elétrons apresentam um poder de penetração menor que os raios X e são facilmente absorvidos pela atmosfera ionizando as moléculas do ar. Para evitar que isso ocorra, são tomadas algumas precauções tais como elaborar uma amostra fina o suficiente, trabalhar com as amostras numa câmara à vácuo e utilizar feixes energéticos. Apesar de o poder de penetração dos elétrons ser menor que o dos raios X, o feixe de elétrons tem espalhamento mais intenso o que torna o tempo de coleta dos padrões mais curto. Por fim, utilizando um feixe de elétrons é possível selecionar uma área muito pequena para sondar a amostras (aproximadamente de $0,1 - 1 \mu\text{m}^2$) o que aumenta a resolução e a sensibilidade da medida.

O aparelho utilizado para realizar as medidas é o mesmo apresentado anteriormente na seção 6.2.1, um microscópio JEOL mod. JEM2010[®] operado a 200 kV com $\lambda = 0,025 \text{ \AA}$. As amostras foram preparadas do mesmo modo para realização de medidas de TEM/HRTEM descrito na seção 3.3.3 do capítulo 3. Após o preparo, as amostras são submetidas à medida e as análises dos padrões 2D apresentadas na seção subsequente.

Os padrões de difração de elétrons obtidas através de um microscópio de transmissão de amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn são analisados com auxílio do *software* livre *Diffraction Ring Profiler*³¹ desenvolvido pelo Departamento de Química e Engenharia dos Materiais da Universidade de Alberta/EUA (Edmonton/CA).

As figuras 6.6(a)–(c) apresentam as etapas realizadas para o processamento dos padrões bidimensionais obtidos por SAED que envolvem a seleção da área, aquisição e tratamento dos dados obtidos. A figura 6.6(a) mostra a região da amostra ZM1 selecionada para realização da difração de elétrons onde é possível ver algumas centenas de partículas. A figura 6.6(b) apresenta o padrão 2D de difração eletrônica da região selecionada que é constituído por um conjunto de anéis concêntricos que

representam a estrutura cristalina da amostra. Os anéis claros são resultados da interferência construtiva dos feixes de elétrons espalhados pelo cristal de maneira que cada anel representa um plano cristalino. O nosso desafio é identificar esses planos e relacioná-los a que tipo de estrutura eles pertencem.

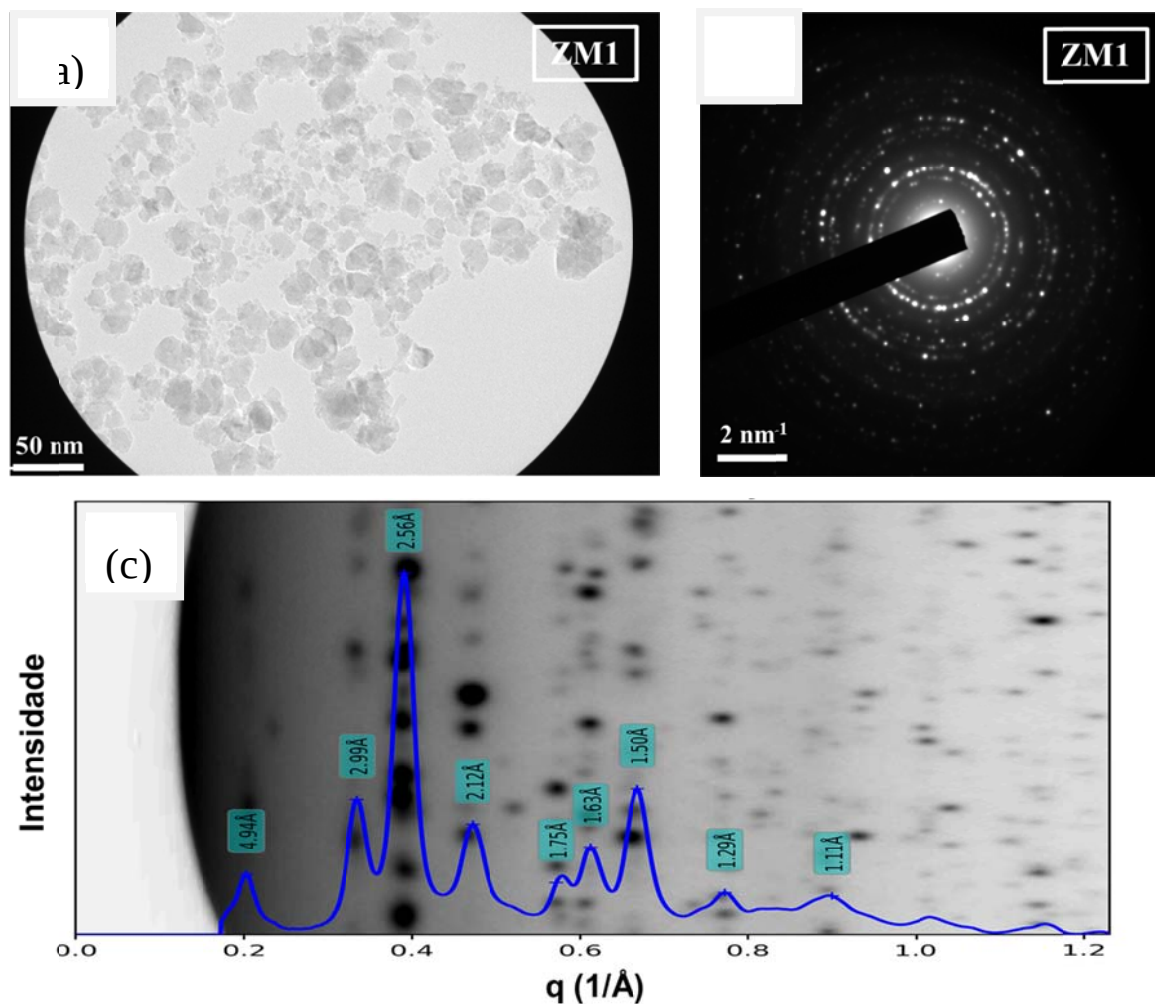


Figura 6.6 – (a) Área selecionada para a realização da medida de difração de elétrons. (b) Padrão bidimensional obtido por difração eletrônica da região selecionada na figura 6.6(a). (c) Difratoograma eletrônico obtido através das intensidades distribuídas radialmente. A imagem ao fundo representa o negativo de uma parte da figura 6.6(b) em coordenadas polares.

O programa *Diffraction Ring Profiler* é utilizado para realizar o processamento digital que consiste na indexação dos anéis existentes nessa figura e na conversão numa distribuição radial apresentada na figura 6.6(c). O difratograma obtido possui uma dependência em q (vetor de onda) onde as posições dos picos estão relacionadas com as

distâncias interplanares (d_{hkl}). Os padrões bidimensionais das outras amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn estão reunidos na figura 6.7.

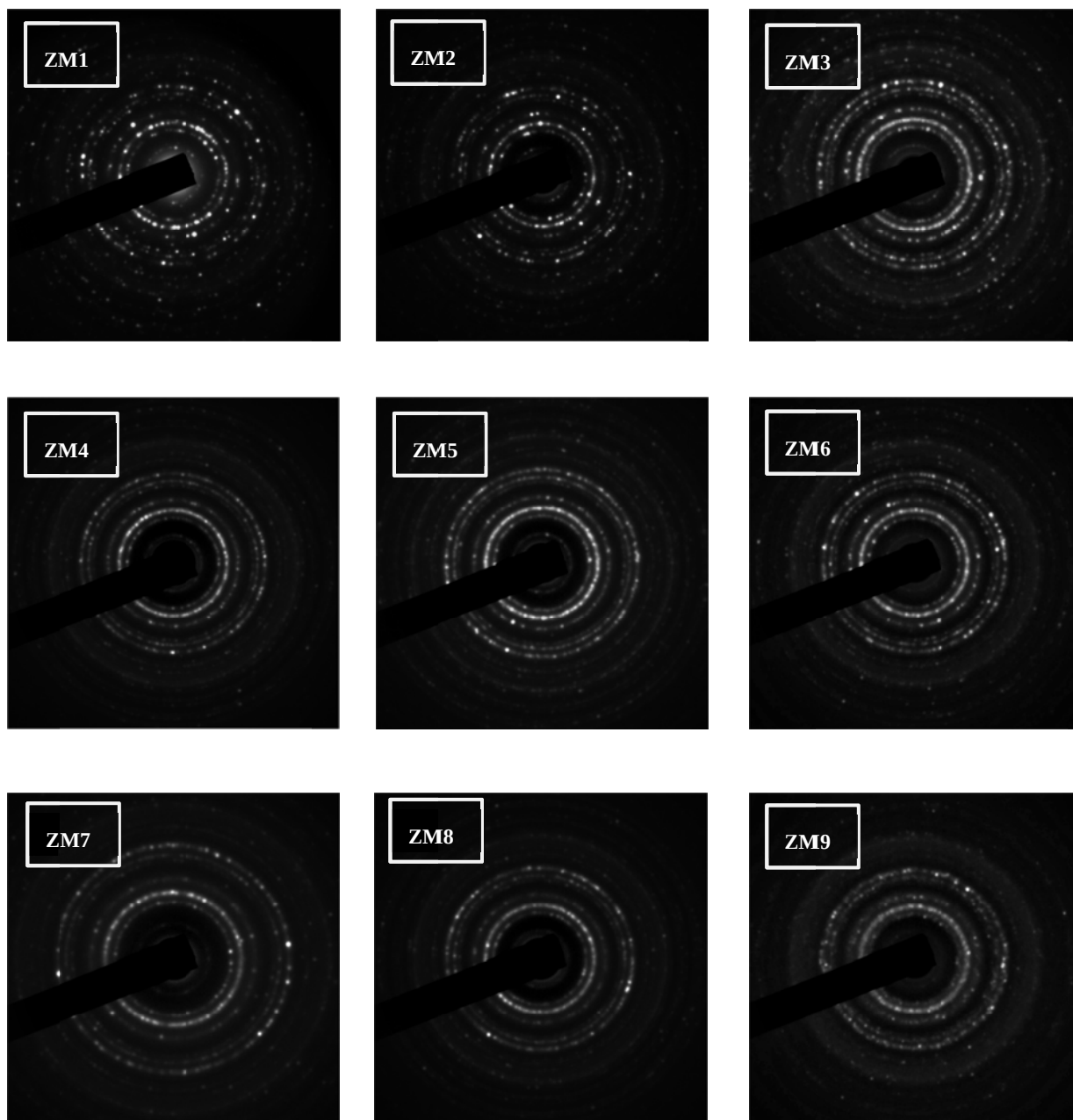


Figura 6.7 – Imagens de difração eletrônica das amostras de ferrita mista de Mn-Zn com varias proporções de zinco.

As bandas brilhantes e escuras causadas pelos feixes de elétrons que estão em fase ou fora de fase uns com os outros são observados nos padrões de SAED da figura 6.7 e indicam que as amostras são bem cristalizadas e os perfis dos picos representam a

estrutura cúbica do espinélio o que é bem consistente³² com as análises de difração de raios x. Além disso, podemos comparar os resultados obtidos por SAED com aqueles apresentados pelas tabelas JCPDS.

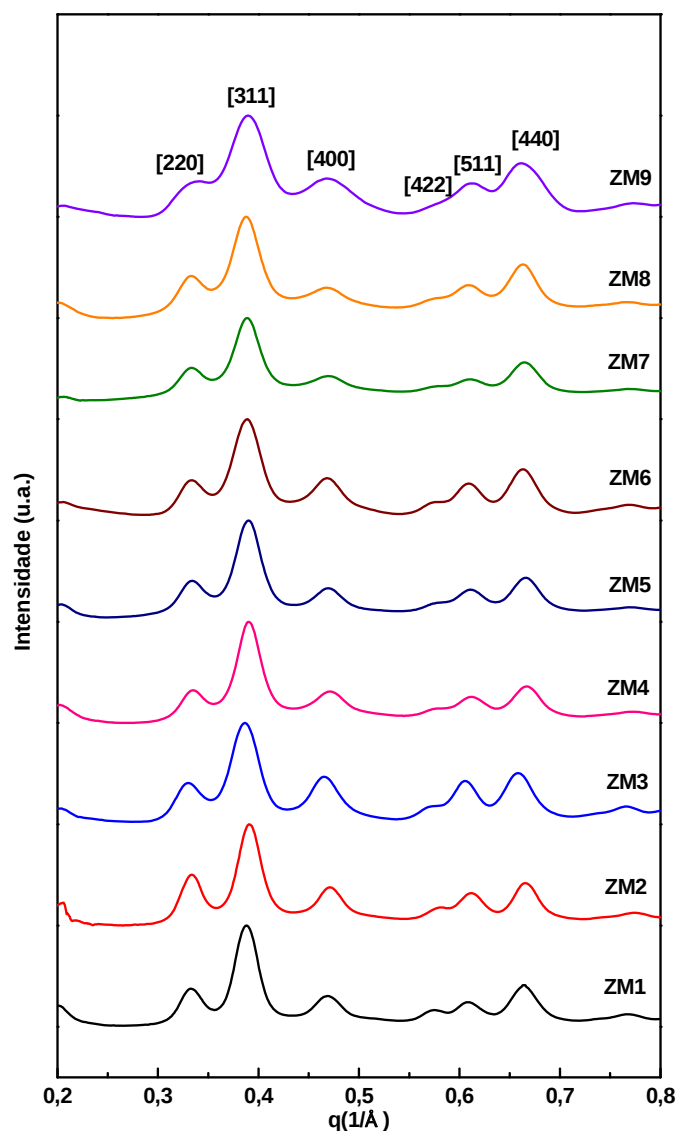


Figura 6.8 – Diagrama de difração eletrônica das amostras de nanopartículas de ferrita de Mn-Zn com diferentes proporções de zinco. (Radiação utilizada $\lambda = 0,025 \text{ \AA}$)

Os difratogramas eletrônicos obtidos após o processamento dos padrões 2D são apresentados na figura 6.8. É possível observar que os picos coincidem entre eles nas mesmas posições o que nos leva a concluir que todas as amostras possuem o mesmo tipo de simetria e estrutura. Entretanto, nota-se que os picos de difração de elétrons são mais alargados quando comparados com os picos de difração de raios X. Isto pode ser

explicado pelo fato de que o feixe de elétrons ilumina uma área menor da amostra o que acaba selecionando partículas menores o que acaba alargando os picos de difração. Já o feixe de raios X ilumina uma região maior da amostra selecionando tanto partículas menores quanto maiores, tornando os picos de difração mais finos.

A tabela 6.3 reúne os valores obtidos para as distancias interplanares obtidos por difração de elétrons e por difração de raios X para fins de comparação. Os planos cristalinos referentes às distâncias interplanares também são apresentados nesta tabela. Observamos que os valores são diferentes entre si mostrando boa consistência e coerência com os padrões apresentados pelas tabelas JCPDS dos materiais *bulk* de ferrita de zinco e *bulk* de ferrita de manganês.

Amostra	Anel	Plano Cristalino	d_{hkl}^{SAED} (nm)	d_{hkl}^{XRD} (nm)	d_{hkl} (nm) JCPDS Zn	d_{hkl} (nm) JCPDS Mn
ZM1	1	[111]	0,49(4)	0,48(7)	0,487	0,491
	2	[220]	0,29(9)	0,29(8)	0,298	0,301
	3	[311]	0,25(6)	0,25(4)	0,254	0,256
	4	[400]	0,21(2)	0,21(1)	0,210	0,212
	5	[422]	0,17(5)	0,17(2)	0,172	0,173
	6	[511]	0,16(3)	0,16(2)	0,162	0,163
	7	[440]	0,15(0)	0,14(9)	0,149	0,150
	8	[533]	0,12(9)	0,12(8)	0,128	0,129
	9	[642]	0,11(1)	0,11(2)	0,112	0,113
ZM2	1	[111]	0,49(1)	0,48(5)	0,487	0,491
	2	[220]	0,30(1)	0,29(7)	0,298	0,301
	3	[311]	0,25(6)	0,25(3)	0,254	0,256
	4	[400]	0,21(3)	0,21(0)	0,210	0,212
	5	[422]	0,17(5)	0,17(1)	0,172	0,173
	6	[511]	0,16(7)	0,16(2)	0,162	0,163
	7	[440]	0,14(9)	0,14(8)	0,149	0,150
	8	[533]	0,12(9)	0,12(8)	0,128	0,129
	9	[642]	0,11(1)	0,11(2)	0,112	0,113
ZM3	1	[111]	0,48(7)	0,48(3)	0,487	0,491
	2	[220]	0,29(9)	0,29(6)	0,298	0,301
	3	[311]	0,25(6)	0,25(3)	0,254	0,256
	4	[400]	0,21(3)	0,21(0)	0,210	0,212
	5	[422]	0,17(6)	0,17(1)	0,172	0,173
	6	[511]	0,16(3)	0,16(1)	0,162	0,163
	7	[440]	0,15(0)	0,14(8)	0,149	0,150
	8	[533]	0,12(9)	0,12(8)	0,128	0,129
	9	[642]	0,11(1)	0,11(1)	0,112	0,113

Tabela 6.3 – Resultados obtidos através dos espectros de difração de elétrons das amostras de ferrita mista de Mn-Zn. A tabela ainda compara os valores obtidos pela técnica de difração eletrônica com aqueles obtidos por difração de raios X e aqueles apresentados pelas tabelas JCPDS dos materiais *bulk* de ferrita de zinco e manganês.

Amostra	Anel	Plano Cristalino	d_{hkl}^{SAED} (nm)	d_{hkl}^{XRD} (nm)	d_{hkl} (nm) JCPDS Zn	d_{hkl} (nm) JCPDS Mn
ZM4	1	[111]	0,48(4)	0,48(2)	0,487	0,491
	2	[220]	0,30(3)	0,29(6)	0,298	0,301
	3	[311]	0,25(6)	0,25(3)	0,254	0,256
	4	[400]	0,21(2)	0,21(0)	0,210	0,212
	5	[422]	0,17(6)	0,17(1)	0,172	0,173
	6	[511]	0,16(3)	0,16(1)	0,162	0,163
	7	[440]	0,15(0)	0,14(8)	0,149	0,150
	8	[533]	0,13(0)	0,12(8)	0,128	0,129
	9	[642]	0,11(1)	0,11(1)	0,112	0,113
ZM5	1	[111]	0,49(9)	0,48(3)	0,487	0,491
	2	[220]	0,30(0)	0,29(6)	0,298	0,301
	3	[311]	0,25(6)	0,25(3)	0,254	0,256
	4	[400]	0,21(3)	0,20(9)	0,210	0,212
	5	[422]	0,17(4)	0,17(1)	0,172	0,173
	6	[511]	0,16(4)	0,16(1)	0,162	0,163
	7	[440]	0,15(0)	0,14(8)	0,149	0,150
	8	[533]	0,13(0)	0,12(8)	0,128	0,129
	9	[642]	0,11(1)	0,11(2)	0,112	0,113
ZM6	1	[111]	0,48(9)	0,48(1)	0,487	0,491
	2	[220]	0,30(0)	0,29(6)	0,298	0,301
	3	[311]	0,25(7)	0,25(3)	0,254	0,256
	4	[400]	0,21(4)	0,20(9)	0,210	0,212
	5	[422]	0,17(9)	0,17(1)	0,172	0,173
	6	[511]	0,16(4)	0,16(1)	0,162	0,163
	7	[440]	0,15(1)	0,14(8)	0,149	0,150
	8	[533]	0,13(0)	0,12(8)	0,128	0,129
	9	[642]	0,11(2)	0,11(2)	0,112	0,113
ZM7	1	[111]	0,49(4)	0,48(2)	0,487	0,491
	2	[220]	0,30(1)	0,29(6)	0,298	0,301
	3	[311]	0,25(8)	0,25(3)	0,254	0,256
	4	[400]	0,21(4)	0,20(9)	0,210	0,212
	5	[422]	0,17(5)	0,17(1)	0,172	0,173
	6	[511]	0,16(4)	0,16(1)	0,162	0,163
	7	[440]	0,15(1)	0,14(8)	0,149	0,150
	8	[533]	0,13(0)	0,12(8)	0,128	0,129
	9	[642]	0,11(2)	0,11(1)	0,112	0,113
ZM8	1	[111]	0,48(5)	0,48(2)	0,487	0,491
	2	[220]	0,30(0)	0,29(6)	0,298	0,301
	3	[311]	0,25(9)	0,25(3)	0,254	0,256
	4	[400]	0,21(4)	0,21(0)	0,210	0,212
	5	[422]	0,17(5)	0,17(1)	0,172	0,173
	6	[511]	0,16(5)	0,16(1)	0,162	0,163
	7	[440]	0,15(1)	0,14(8)	0,149	0,150
	8	[533]	0,13(1)	0,12(8)	0,128	0,129
	9	[642]	0,11(2)	0,11(2)	0,112	0,113
ZM9	1	[111]	0,48(6)	0,48(0)	0,487	0,491
	2	[220]	0,30(0)	0,29(6)	0,298	0,301
	3	[311]	0,25(6)	0,25(3)	0,254	0,256
	4	[400]	0,21(3)	0,21(0)	0,210	0,212
	5	[422]	--	0,17(1)	0,172	0,173
	6	[511]	0,16(3)	0,16(1)	0,162	0,163
	7	[440]	0,15(1)	0,14(8)	0,149	0,150
	8	[533]	0,12(9)	0,12(8)	0,128	0,129
	9	[642]	0,11(2)	0,11(2)	0,112	0,113

Continuação da tabela 6.3.

6.5 - CONCLUSÃO

As técnicas de Microscopia de Transmissão Eletrônica TEM, Transmissão Eletrônica de Alta Resolução – HRTEM e Difração de Elétrons SAED foram utilizadas para investigar o tamanho, cristalinidade e morfologia das amostras de ferrita mista de Mn-Zn investigadas neste trabalho.

A partir das micrografias de TEM foi possível realizar uma contagem em tamanho das partículas e efetuar um histograma de distribuição o qual permite determinar o tamanho cristalino e a polidispersão dos materiais investigados. As imagens micrográficas permitiram verificar que as partículas de ferrita mista de Mn-Zn sintetizadas possuíam forma aproximadamente esférica e tinham forte tendência a formar aglomerados devido à magnetização desses compostos.

As imagens de microscopia de alta resolução HRTEM permitiram realizar uma investigação da cristalinidade dos materiais investigados a partir de um processamento digital das imagens obtidas. A ocorrência de planos cristalográficos pertencentes à estrutura do espinélio foram conclusivas para determinar que os materiais sintetizados possuísem de fato a estrutura e simetria do mineral espinélio e não foram constatados planos cristalográficos relacionados à estrutura diferente do espinélio.

Por fim, os padrões 2D obtidos por difração de elétrons foram analisados para verificar a cristalinidade dos materiais investigados. Um processamento das imagens permitiu a obtenção de difratogramas nos quais os picos correspondem às distâncias interplanares. A partir de uma comparação direta entre os valores de distâncias d_{hkl} com aqueles obtidos por difração de raios X e os valores de referência arrolados pelas tabelas JCPDS foi possível indexar os picos de difração e constatar que a estrutura dos materiais de fato pertencia à estrutura espinélio e que o processo de síntese não culminou na produção de subprodutos indesejados com estrutura e simetria diferente do material espinélio. Portanto, a utilização das técnicas de TEM/HRTEM e SAED se mostrou uma arma extremamente poderosa para se investigar a cristalinidade, tamanho e morfologia dos materiais sintetizados apresentando um bom acordo com os dados obtidos por difração de raios X.

6.6 - REFERÊNCIAS

- ¹ E. Solano, L. P-Mirabet, F. M. Julian, R. Guzmán, J. Abiol, T. Puig, X. Obradors, R. Yañez, A. Pomar, S. Ricart and J. Ros. Facile and efficient one-pot solvothermal and microwave-assisted synthesis of stable colloidal solutions of MnFe_2O_4 spinel magnetic nanoparticles. *J. Nanopart. Res.* 14:1034 (2012).
- ² J. Liu, S. Ma, , X. J. Sun, C. Xia, C. Liu, Z. Wang, X. Zhao, F. Gao, Q. Gong, B. Song, Z. Shuai, H. Ai and Z. Gu. Manganese ferrite nanoparticle micellar nanocomposites as MRI contrast agent for liver imaging. *Biomaterials*. 30:2919-2928 (2009).
- ³ J.-G. Kim, J. -W Seo, J. Cheon and Y.-J. Kim. Rietveld Analysis of Nano-crystalline MnFe_2O_4 with Electron Powder Diffraction. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 30, 183-187, (2009).
- ⁴ D. Carta, M. F. Casula, A. Falqui, D. Loche, G. Mountjoy, C. Sangregorio, A. Corrias. A Structural and Magnetic Investigation of the Inversion Degree in Ferrite Nanocrystals MFe_2O_4 (M = Mn, Co, Ni). *J. Phys. Chem. C.*, 113: 8606-8615, (2009).
- ⁵ A. Boni, M. Marinone, C. Innocenti, C. Sangregorio, M. Corti, A. Lascialfari, M. Mariani, F. Orsini, G. Poletti and M. F. Casula, Magnetic and relaxometric properties of Mn ferrites, *J. Phys. D.*, 41, 134021, (2008).
- ⁶ C. N. Chinnassamy, A. Yang, S. D. Yoon, K. Hsu, M. D. Shultz, E. E. Carpenter, S. Mukerjee, C. Vittoria and V. G. Harris. Size dependent magnetic properties and cation inversion in chemically synthesized MnFe_2O_4 . *Journal of Applied Physics*, 101, 09M509, (2007).
- ⁷ J. Jasinski, K. E. Pinkerton, I. M. Kennedy and V. J. Leppert, Surface oxidation state of combustion-synthesized $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles determined by electron energy loss spectroscopy in the transmission electron microscope, *Sensors and Actuators B*, 109, 19–23, (2005).
- ⁸ M. Muroi R. Street, P. G. McCormick and J. Amighian. Magnetic properties of ultrafine MnFe_2O_4 powders prepared by mechanochemical processing. *Physical Review B*. 63:184414 (2001).
- ⁹ K. O. Abdulwahab, M. A. Malik, Paul O'Brien and G. A. Timco. A direct synthesis of water soluble monodisperse cobalt and manganese ferrite nanoparticles from iron based pivalate clusters by the hot injection thermolysis method. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 27, 303–308 (2014).
- ¹⁰ R. Cabreira-Gomes, F. G. Silva, R. Aquino, P. Bonville, F. A. Tourinho, R. Perzynski and J. Depeyrot, Exchange bias of $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ core/shell nanoparticles *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 368, 409-414, (2014).
- ¹¹ C. I. Covaliu, I. Jitaru, G. Paraschiv, E. Vasile, S.-Ş. Biriş L. Diamandescu, V. Ionita and H. Iovu. Core-shell hybrid nanomaterials based on CoFe_2O_4 particles coated with PVP or PEG biopolymers for applications in biomedicine. *Powder Technology*. 237, 415–426, (2013).
- ¹² S. Phumying, S. Labuayai, E. Swatsitang, V. Amornkitbamrung and S. Maensiri. Nanocrystalline spinel ferrite (MFe_2O_4 , M = Ni, Co, Mn, Mg, Zn) powders prepared by

a simple aloe vera plant-extracted solution hydrothermal route. *Materials Research Bulletin*. 48, 2060–2065 (2013).

¹³ L. Nalbandian, A. Delimitis, V. T. Zaspalis, E.A. Deliyanni, D. N. Bakoyannakis and E.N. Peleka. Hydrothermally prepared nanocrystalline Mn–Zn ferrites: Synthesis and characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*. 114 465–473 (2008).

¹⁴ R. Arulmurugan, B. Jeyadevan, G. Vaidyanathan and S. Sendhilnathan. Effect of zinc substitution on Co–Zn and Mn–Zn ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 288, 470–477, (2005).

¹⁵ C. Rath, S. Anand, R. P. Das, K. K. Sahu, S. D. Kulkarni, S. K. Date and N. C. Mishra. Dependence on cation distribution of particle size, lattice parameter and magnetic properties in nanosize Mn-Zn ferrite, *Journal of Applied Physics*, 2211-2215, 91 (2002).

¹⁶ R. Arulmurugan, , G. Vaidyanathan, S. Sendhilnathan and B. Jeyadevan. Mn-Zn ferrite nanoparticles for ferrofluid preparation: study on thermal-magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 298:83-94 (2006).

¹⁷ E. V. Gopalan, I. A. A-Omari, K. A. Malini, P. A. Joy, D. S. Kumar, Y. Yoshida and M. R. Anantharamn. Impact of zinc substitution on the structural and magnetic properties of chemically derived nanosized manganese zinc mixed ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 321: 1092-1099 (2009).

¹⁸ J. Wang, C. Zeng, Z. Peng and Q. Chen. Synthesis and magnetic properties of $Zn_{1-x}Mn_xFe_2O_4$. *Physica B*. 349:124-128 (2004).

¹⁹ R. J. Joseyphus, A. Narayanasamy, K. Shinoda, B. Jeyadevan and K. Tohji. Synthesis and magnetic properties of the size-controlled Mn-Zn ferrite nanoparticles by oxidation method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 67:1510-1517 (2006).

²⁰ Z. Beji, M. Sun, L. S. Smiri, F. Herbst, C. Mangeney and S. Ammar, Polyol synthesis of non-stoichiometric Mn–Zn ferrite nanocrystals: structural/microstructural characterization and catalytic application, *RSC Adv.*, 5, 65010–65022 (2015).

²¹ N. Wiriya, A. Bootchanont, S. Maensiri and E. Swatsitang. Magnetic properties of $Zn_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ nanoparticles prepared by hydrothermal method, *Microelectronic Engineering*, 1-8, 126 (2014).

²² Z. Klencsár, G. Tolnai, L. Korecz, I. Sajó, P. Németh, J. Osán, S. Mészáros and E. Kuzmann. Cation distribution and related properties of $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ spinel nanoparticles. *Solid State Sciences*. 24, 90-100 (2013).

²³ M. Kooti and A. N. Sedeh. Glycine-assited fabrication of zinc and manganese ferrite nanoparticles. *Scientia Iranica F*. 19(3):930-933 (2012).

²⁴ Y. Moro, H. Katayanagi, S. Kimura, D. Shigeoka, T. Hiroki, T. Mashino and Y. Ichiyanagi. Size control of Mn–Zn ferrite nanoparticles and their XAFS spectra. *Surface and Interface Analysis*. 42, 1655-1658 (2010).

²⁵ ImageJ® website. Visite a página: <http://imagej.nih.gov/ij/>

²⁶ E. Blums, M. M. Maiorov, and G. Kronkalns. Thermomagnetic properties of ferrofluids containing chemically coprecipitated Mn-Zn ferrite particles. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 29(6):3267–3269, Nov 1993.

-
- ²⁷ E. Auzans, D. Zins, E. Blums and R. Massart. Synthesis and properties of Mn-Zn ferrite ferrofluids. *Journal of Materials Science*, 34: 1253-1260, (1999).
- ²⁸ J. Wang, C. Zeng, Z. Peng, and Q. Chen. Synthesis and Magnetic Properties of $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles. *Physica B : Condensed Matter*, 349(1-4):124–128, 2004.
- ²⁹ Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Zinc Iron Oxide – JCPDS, No. 22-1012. Notas técnicas, International Centre for Diffraction Data, 2008.
- ³⁰ Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Manganese Iron Oxide (Jacobsite) – JCPDS, No. 01-073-1964. Notas técnicas, International Centre for Diffraction Data, 2011.
- ³¹ Veja o site de *Diffraction Ring Profiler* <https://code.google.com/archive/p/diffraction-ring-profiler/>.
- ³² P Vlazan et al, Cobalt ferrite substituted with Mn: Synthesis method, characterization and magnetic properties, *Ceramics International*, 41 3760–3765 (2015).

CAPÍTULO 7

CAPÍTULO 7 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X EM NANOPARTÍCULAS DO TIPO *CORE-SHELL* À BASE DE FERRITA MISTA DE Mn-Zn

7.1 – INTRODUÇÃO	195
7.2 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X NA REGIÃO DA BORDA - XANES.....	196
7.2.1 – Valência Média dos Íons	197
7.2.2 – Combinação Linear de Óxidos - LCF.....	199
7.2.3 – Análise da Região da Pré-borda	201
7.3 – OSCILAÇÕES DE EXAFS	202
7.3.1 – Análise Qualitativa dos espectros de XAS na região de EXAFS	203
7.3.2 – Análise Quantitativa dos Espectros de EXAFS	207
7.3.2.1 – Distâncias Interatômicas.....	207
7.3.2.2 – Distribuição catiônica e Valência do Íon Mn	209
7.4 – CONCLUSÃO.....	211
7.5 – REFERÊNCIAS	212

CAPÍTULO 7 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X EM NANOPARTÍCULAS DO TIPO *CORE-SHELL* À BASE DE FERRITA MISTA DE Mn-Zn

7.1 – INTRODUÇÃO

Mostramos no capítulo 5 que a aplicação da técnica de espectroscopia de absorção de raios X em sistemas nanoscópicos como os das ferritas dos tipos espinélio se torna extremamente útil no intuito de se investigar as modificações estruturais em decorrência do aumento do tempo de tratamento térmico em nitrato férrico.

As nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn investigadas neste trabalho de tese foram elaboradas pelo método de co-precipitação química como mencionado no capítulo 2 e para elaborar dispersões coloidais estáveis em meio ácido, as nanopartículas obtidas foram protegidas contra dissolução em meio ácido. Isto é obtido por meio de um tratamento hidrotérmico de superfície efetuado durante 15 minutos com uma solução de nitrato férrico a 100°C. As proporções de cátions de Fe, Zn e Mn utilizadas para síntese dessas nanopartículas foram de $2:y(1-y)$ onde y varia de 0,1 a 0,9 dependendo da amostra em questão e determina a porcentagem de cátions de Zn substituídos na estrutura da ferrita de $MnFe_2O_4$. Com intuito de melhor compreender os efeitos induzidos por esse efeito, propomos uma investigação da estrutura local em função do teor de zinco na estrutura da ferrita mista de Mn-Zn. Desta forma, foram recolhidas alíquotas de nanopartículas a base de ferrita mista de manganês e zinco com proporção de zinco na estrutura que variam entre 10 e 90%. Em seguida, a estrutura local dos nanocristais obtidos foi investigada por absorção de raios X nas bordas do ferro, do manganês e do zinco. Neste trabalho, apresentamos os resultados obtidos na região de baixas energias cinéticas dos fotoelétrons ou região de XANES (*X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy*) e na região de altas energias cinéticas dos fotoelétrons ou região de EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) para as amostras de ferrita mista de Mn-Zn com 20 e 80% de teor de zinco na estrutura. Infelizmente por uma questão de tempo de medida na linha de luz, não foi possível realizar medidas de absorção de raios X nas amostras com outras proporções de zinco da série ZM.

As medidas de absorção de raios X foram realizadas na *beamline* D04B-XAFS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas/Brasil. Para calibração energética dos espectros de referência, remoção do fundo contínuo e normalização do salto de absorção, foram utilizados os programas^{1,2,3} IFEFFIT[®] e Demeter[®]. Além disso, para determinar a valência dos cátions metálicos, também efetuamos medidas em padrões de diversos óxidos (pós-comerciais de FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, MnO, Mn₃O₄, MnO₂ e ZnO), nos quais o metal possui diferentes estados de oxidação, além das folhas de ferro, cobalto e manganês como materiais de referência.

Apresentaremos agora os resultados obtidos pela investigação de ordem local em torno do ferro, manganês e zinco em sistemas nanoestruturados de ferrita espinélio a partir da análise dos espectros de absorção de raios X nas regiões de XANES e EXAFS.

7.2 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X NA REGIÃO DA BORDA - XANES

Analizando o espectro de absorção de raios X na região de XANES é possível obter informações cristaloquímicas do átomo absorvedor tais como a valência média e coordenação química (em geral, coordenações octaédricas e tetraédricas). A seguir apresentaremos os principais resultados obtidos pela análise da região de XANES na borda K do Mn. Os resultados de XANES obtidos na borda K do Fe e do Zn são apresentados no apêndice C. Em amostras de nanopartículas *core-shell* de ferrita de zinco investigadas anteriormente⁴ o condicionamento químico de superfície não alterou o estado de oxidação médio dos cátions de Zn constituintes da estrutura desses materiais. Além disso, vimos que em nanopartículas *core-shell* de ferrita de MnFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃ e CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃ o tratamento de superfície não modificava o estado de oxidação dos cátions de ferro. Constatamos que apenas cátions Zn²⁺ e Fe³⁺ estão presentes na estrutura do espinélio. Além disso, medidas de espectroscopia Mössbauer⁵ em nanopartículas *core-shell* de ferrita de manganês apenas evidenciaram a presença de cátions de alto spin de Fe³⁺ na estrutura desses materiais e podemos supor que o condicionamento químico superficial em nitrato férrico não causa modificações na valência média dos íons de Fe e Zn. Ao contrário do que acontece com os cátions de Mn que são oxidados à medida que o tempo de tratamento de superfície aumenta.

7.2.1 – Valência Média dos Íons

A figura 7.1 mostra os espectros de absorção de raios X na região de XANES na borda K do Mn a temperatura ambiente das amostras de nanopartículas de ferrita mista investigadas neste trabalho de tese, ZM2 e ZM8 com 20 e 80% de zinco na estrutura desses materiais respectivamente. Novamente as linhas tracejadas ajudam a verificar o deslocamento da borda de absorção o que permite verificar que as borda de absorção das amostras de nanopartículas se encontram entre as bordas de absorção dos óxidos padrões de manganês MnO e MnO₂. Portanto, podemos concluir que os cátions de Mn presentes nas amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn apresentam um estado de oxidação médio entre 2+ e 4+ e assim, a valência média dos cátions de Mn não corresponde àquele dos cátions de Mn no óxido padrão MnO.

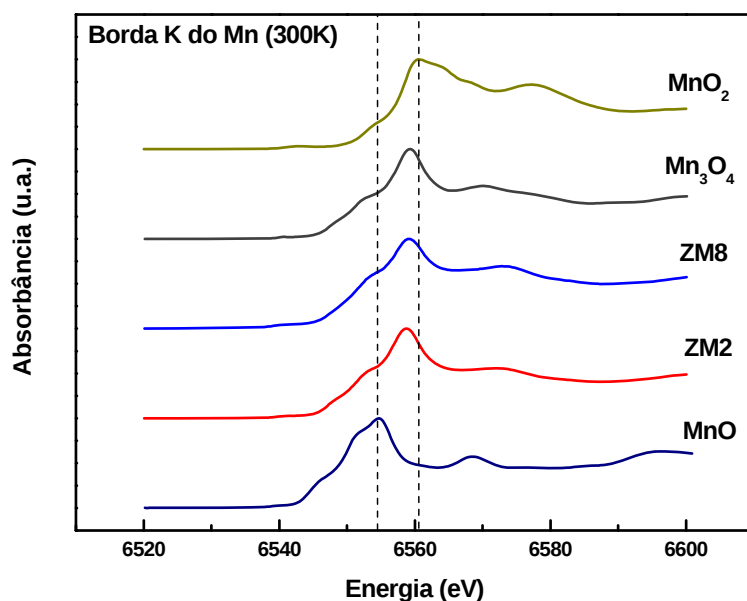


Figura 7.1 - Espectros de absorção de raios X na região de XANES na borda K do Mn das amostras ZM2 e ZM8 de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn com 20 e 80% de teor de zinco respectivamente. Os espectros dos óxidos padrões demanganês MnO e MnO₂ foram inseridos para comparações.

Podemos comparar as bordas de absorção dos espectros de absorção dos óxidos padrões de Mn com as bordas de absorção dos espectros de XAS das nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn. A tabela 7.1 reúne os valores das energias correspondentes às bordas de absorção determinadas como sendo metade do salto de absorção. Desta maneira, verifica-se que a valência média dos cátions de Mn é de 2,7 e 2,8+ para as

amostras ZM2 e ZM8 respectivamente, o que indica que nesses materiais pode haver uma concentração de cátions de Mn com estado de oxidação 3+.

Padrões	E ₀ (eV)	Valência
MnO	6549,3 (± 0,5)	2+
Mn ₃ O ₄	6552,7 (± 0,5)	2,67+
MnO ₂	6557,0 (± 0,5)	4+
Amostra	E ₀ (eV)	Valência
ZM2	6552,9 (± 0,5)	2,72+
ZM8	6553,1 (± 0,5)	2,80+

Tabela 7.1 - Energia da borda de absorção dos óxidos padrões de Mn e para as amostras ZM2 e ZM8 de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn. A energia da borda foi determinada como sendo a energia correspondente do ponto na metade do salto de absorção.

Amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn com proporções de cátions Mn³⁺ presentes na estrutura do espinélio foi também foram encontradas por outros autores^{6,7,8}. Moro⁹ *et al.* sintetizaram nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn e as encapsularam em uma matriz de SiO₂. Durante o processo de síntese desses materiais a oxidação dos cátions de Mn²⁺ foi atribuída ao recozimento com argônio a uma temperatura de 1273K. Outros autores¹⁰ sintetizaram nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn pelo método hidrotérmico. Foram investigadas nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn com 20, 40, 60 e 80% de teor de manganês e à medida que a proporção de Mn na amostra aumenta, a ocorrência de Mn³⁺ também aumenta. Beji¹¹ *et al.* também investigaram nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn com 20 e 80% de teor de zinco sintetizadas por hidrólise num solvente de poliol e utilizando a espectroscopia de absorção de raios X na região de XANES, os autores verificaram a presença de cátions de Mn³⁺ e Mn⁴⁺ na estrutura desses materiais. Makovec¹² *et al.* investigando nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn com 50% de teor de zinco na estrutura do espinélio sintetizadas pelo método de co-precipitação também observaram a presença de Mn³⁺ e Mn⁴⁺.

Os dados da tabela 7.1 nos permite concluir que o estado de oxidação médio dos cátions de Mn na estrutura das ferritas mistas de Mn-Zn com 20 e 80% de teor de zinco é semelhante ao apresentado pelo óxido padrão Mn₂O₃ onde ocorre uma mistura de cátions divalentes e trivalentes de manganês. Entretanto, não sabemos ao certo qual a porcentagem de Mn²⁺ e Mn³⁺ na estrutura ou mesmo se existe a presença de Mn⁴⁺ nessas

amostras. A estratégia seguida para saber quais proporções de Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+} na estrutura desses materiais é utilizar a técnica de combinação linear dos óxidos padrões.

7.2.2 – Combinação Linear de Óxidos - LCF

Utilizamos o programa Athena[®] para efetuarmos combinações lineares dos óxidos padrões de Mn para determinarmos as proporções exatas dos cátions de manganês com diferentes estados de oxidação médios presentes na estrutura das ferritas mistas investigadas neste trabalho de tese. A janela utilizada para realização do ajuste está compreendida entre -20 e 30 eV em torno da borda de absorção na região de XANES¹³. Cada espectro foi analisado considerando proporções dos óxidos de manganês de referência MnO , Mn_2O_3 e MnO_2 onde os cátions de manganês apresentam estados de oxidação médios iguais a 2+, 3+ e 4+ respectivamente. A figura 7.2 mostra os ajustes de combinações lineares para as amostras de ferrita mista de Mn-Zn investigadas neste trabalho. Todos os *fits* de LCF apresentaram *R-factors* inferiores a 1% demonstrando uma boa qualidade dos ajustes realizados.

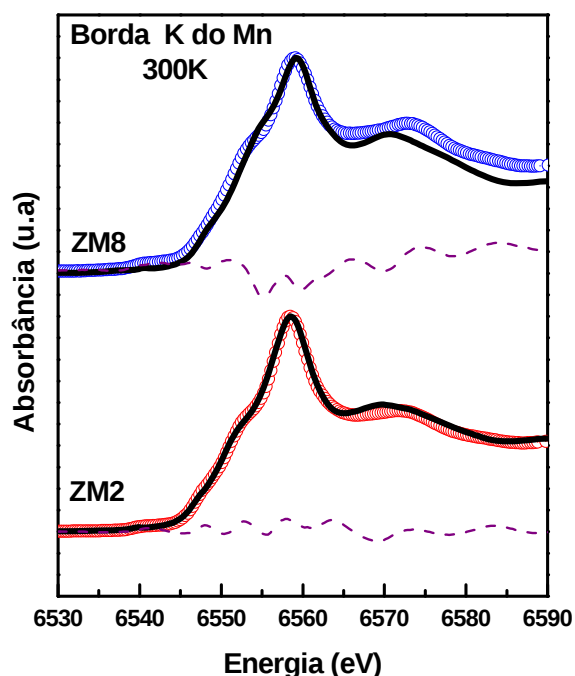


Figura 7.2 - Ajuste de combinação linear (LCF) da região de XANES das amostras ZM2 e ZM8. A linha abaixo de cada espectro mostra a divergência entre os pontos experimentais e o ajuste realizado pelo programa.

A tabela 7.2 reúne os valores das frações de cátions de manganês com diferentes estados de oxidação que compõem as amostras ZM2 e ZM8 de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn. É possível encontrar cátions de Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+} nas amostras de nanopartículas de ferrita mista investigadas neste trabalho de tese. A amostra ZM2 apresenta 19% de cátions de Mn^{2+} enquanto que a amostra ZM8 contém uma fração de 34% de cátions de manganês divalentes, ou seja, a proporção de Mn^{2+} na estrutura da ferrita mista de Mn-Zn aumenta conforme a proporção de zinco aumenta. Ainda, as proporções de Mn^{3+} são de 71,9 e 66% para as amostras ZM2 e ZM8 respectivamente. Por fim, a amostra ZM2 contém 9,1% de cátions de Mn^{4+} enquanto que a amostra ZM8 não contém proporções de cátions de manganês tetravalente. Esses resultados nos levam a concluir que de certo modo há uma prioridade na substituição de cátions de Mn. É mais fácil substituir os cátions de Mn^{3+} e Mn^{4+} por cátions de Zn^{2+} . Sabe-se que os cátions de Mn^{3+} , quando em ambiente octaédrico, são responsáveis por distorções anisotrópicas que visam sua melhor alocação nesse ambiente, devido a sua energia de estabilização do campo cristalino^{5,13}. Porém, durante o processo de síntese de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn a distribuição catiônica é metaestável¹⁴ e a substituição de cátions de Mn por íons de Zn pode ocorrer tanto em sítios octaédricos quanto em sítios tetraédricos e apesar de os cátions de Zn^{2+} terem preferência em ocupar sítios A, pode ocorrer a incorporação desses cátions em sítios B. Como os cátions de Mn^{4+} também apresentam forte preferência em ocupar os sítios B, a diminuição de cátions de manganês tetravalentes também é atribuída à distribuição catiônica metaestável durante o processo de síntese desses materiais. Vale ressaltar que devido a forte afinidade química que os cátions de Zn^{2+} apresentam em ocupar sítios tetraédricos, a substituição de cátions de Mn em sítios A é mais favorecida do que de cátions de manganês em ambiente octaédrico.

Amostras	% Mn^{2+}	% Mn^{3+}	% Mn^{4+}
ZM2	19,0	71,9	9,1
ZM8	34,0	66,0	0,0

Tabela 7.2 - Resultados da simulação de combinação linear dos óxidos padrões para as amostras ZM2 e ZM8 de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn. As porcentagens correspondem à proporção de manganês com valência média igual Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+} .

De certo modo, podemos afirmar que o aumento da proporção de zinco torna a estrutura desse material mais próxima da estrutura da nanopartícula de ferrita de zinco.

No entanto, ainda é possível encontrar resquícios da constituição da ferrita de Mn e assim encontramos cátions de Mn com vários estados de oxidação, ainda que em proporções pequenas.

7.2.3 – Análise da Região da Pré-borda

A figura 7.3 mostra a ampliação da região da pré-borda do espectro de absorção de raios X na região de XANES na borda K do Mn a temperatura ambiente destacando a existência do pré-pico. Já sabemos que a intensidade do pré-pico na é diretamente proporcional à concentração do átomo absorvedor em ambiente tetraédrico. Uma análise direta da figura 7.3 nos permite verificar que a amostra ZM2 contém uma maior proporção de Mn em sítios tetraédricos em relação à amostra ZM8.

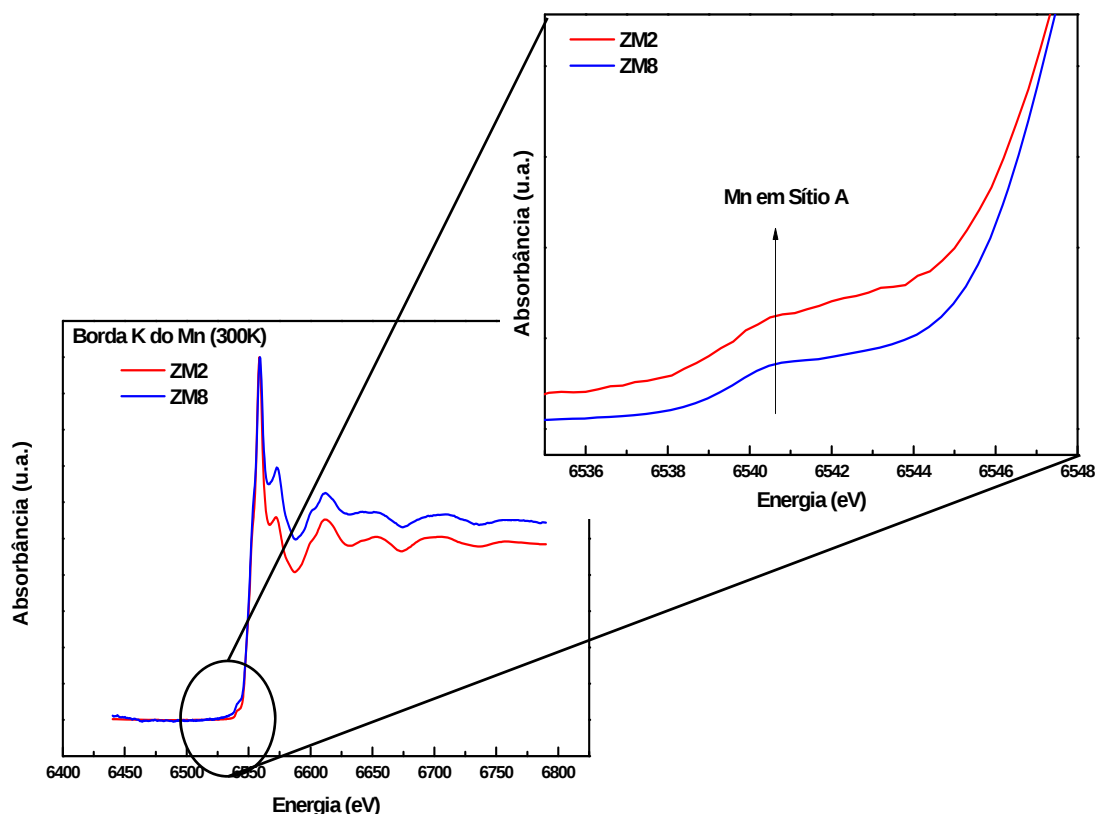


Figura 7.3 - Ampliação da região da pré-borda do espectro de XANES na borda K do Mn a temperatura ambiente das amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn com 20 e 80% de teor de zinco, ZM2 e ZM8 respectivamente.

7.3 – OSCILAÇÕES DE EXAFS

Nessa seção serão apresentadas as análises de dados dos espectros de absorção de raios X na região de EXAFS das amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn. Os procedimentos realizados para a extração do sinal das oscilações de EXAFS são descritos no apêndice C. Como mencionado no capítulo 4, a transformada de Fourier (TF) fornece uma representação da distribuição dos átomos em função da distância radial R (em Angstroms) em torno do átomo absorvedor.

Inicialmente faremos uma breve análise qualitativa dos resultados que permite evidenciar fenômenos de redistribuição catiônica nas nanopartículas sintetizadas. Em seguida serão apresentados os resultados obtidos através dos *fits* dos espectros obtidos, os quais permitem, principalmente, obter as distâncias entre os cátions constituintes dos materiais analisados, obter informações sobre a ocupação dos sítios tetraédricos e octaédricos por cátions metálicos e por fim ressaltar efeitos de confinamento espacial na escala nanométrica.

O processo numérico realizado para ajustar as oscilações de EXAFS é análogo ao descrito na seção 5.5.2.1 do capítulo 5. Todos os espectros de EXAFS foram analisados utilizando os programas Athena e Artemis dos pacotes de programa IFEFFIT e Demeter^{1,2}, baseando-se no conhecimento da estrutura cristalina e na simulação de todas as contribuições de retroespalhamento, calculadas utilizando-se o código FEFF 8.4.

Para as nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn, os ajustes foram realizados num intervalo em R compreendido entre 1,3 e 4,2 Å utilizando uma janela do tipo Kaiser-Bessel. Isto correspondeu a um intervalo de valores de vetores de onda do fotoelétron k , variando de 1,5 e 13,5 Å⁻¹ na borda K do Fe, de 1,5 a 11,6 Å⁻¹ na borda K do Mn e de 1,5 a 14 Å⁻¹ na borda K do Zn, de acordo com a qualidade dos dados. A qualidade do ajuste é caracterizada por um parâmetro chamado *R-factor*, que deve ser menor que 10% no caso de um ajuste de boa qualidade. Todos os ajustes realizados nas amostras investigadas nesse trabalho apresentaram valores de “*R-factor*” menores que 5%.

Inicialmente, ajustamos os espectros relativos às nanopartículas de ferrita espinélio de ferrita mista de Mn-Zn com 20 e 80% de zinco na estrutura, fixando-se o

valor do número de coordenação e da distribuição dos cátions em sítios intersticiais considerando que todos os metais, com exceção do ferro, estivessem localizados apenas em ambiente octaédrico supondo desta maneira uma ferrita mista do tipo normal (grau de inversão igual a zero). Esse procedimento permite a obtenção dos parâmetros atômicos de EXAFS da equação 3.19 (capítulo 3), como o livre caminho médio, a amplitude de retroespalhamento, o fator de redução da amplitude e o deslocamento total de fase do fotoelétron. Uma vez determinados os parâmetros atômicos, o ajuste permite determinar parâmetros estruturais dos nanocristais tais como as distâncias interatômicas e a distribuição dos cátions metálicos em ambos os sítios da estrutura espinélio. O número de coordenação foi mantido fixo durante a determinação dos parâmetros atômicos como procedem outros autores^{15,16} e justificado pelos argumentos já apresentados no capítulo 4.

7.3.1 – *Análise Qualitativa dos espectros de XAS na região de EXAFS*

A figura 7.4 apresenta os espectros das transformadas de Fourier das amostras ZM2 e ZM8 de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn com 20 e 80% de teor de zinco respectivamente. Todos os espectros exibem duas contribuições principais que estão localizadas sempre em valores similares de distância radial. Essas estruturas locais muito próximas então de acordo com o arranjo cristalino estendido de nanopartículas do tipo espinélio já discutido nos capítulos 4 e 5.

A primeira contribuição, centrada em torno de 2,1 Å está relacionada com a primeira camada de coordenação de átomos de oxigênio em torno dos cátions de ferro. A segunda contribuição, por sua vez, está associada à segunda camada de coordenação de cátions metálicos resulta em dois picos. O primeiro (centrado a uma distância mais curta) relacionado com o espalhamento simples de Fe^{3+} localizados em sítios B e o segundo (localizado a uma distância mais longa) que corresponde aos espalhamentos simples e múltiplos de cátions de Fe^{3+} localizados em ambos os sítios A e B. A razão entre as amplitudes desses dois picos diminui quando comparamos os espectros das amostras ZM2 e ZM8, provavelmente indicando uma migração de cátions de ferro de sítios B para sítios A. Além disso, a figura 7.3 que apresenta uma ampliação da região da pré-borda mostra que a intensidade do pré-pico aumenta da amostra ZM2 para a amostra ZM8 indicando um aumento na proporção de cátions de Fe^{3+} em ambiente

tetraédrico. Desta maneira, verificamos um bom acordo entre os métodos utilizados na investigação da distribuição catiônica nos materiais investigados neste trabalho de tese.

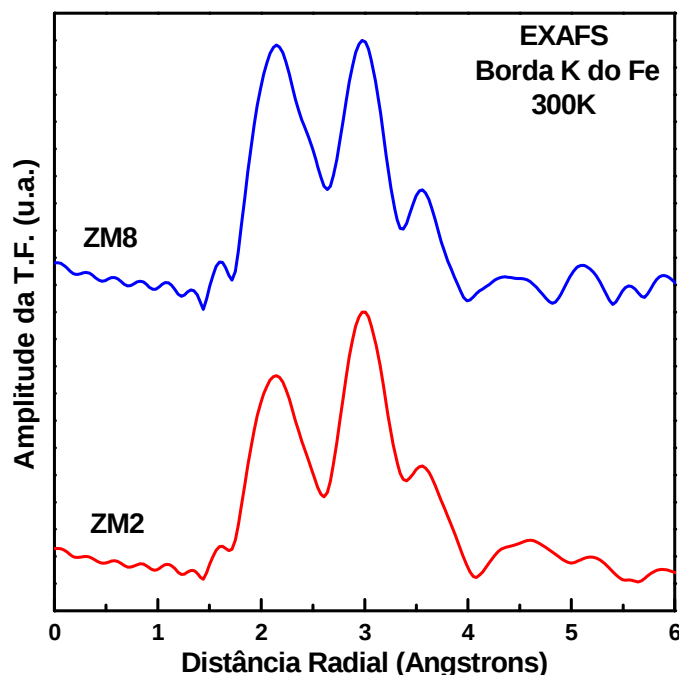


Figura 7.4 – Amplitude das transformadas de Fourier dos espectros de XAS das amostras de nanopartículas de ferrita mista a temperatura ambiente na borda K do Fe.

A amplitude das transformadas de Fourier (TF) das oscilações de EXAFS das amostras de nanopartículas de ferrita mista ZM2 e ZM8 na borda K do Mn está apresentada na figura 7.5. De maneira geral, os espectros apresentados nesta figura também apresentam duas contribuições principais que estão localizadas sempre em valores similares de distância radial demonstrando mais uma vez um bom acordo com o arranjo cristalino da estrutura da ferrita espinélio.

A primeira contribuição, centrada em torno de 1,9 Å, está associada à primeira camada de coordenação de átomos de oxigênio em torno dos cátions de manganês. É possível notar a presença de um pequeno pico em torno de 1,4 Å no espectro da amostra ZM2 que se manifesta no espectro da amostra ZM8 em forma de um ombro também centrado em torno dessa mesma distância. Esse pico está relacionado com a contribuição de distâncias mais curtas Mn-O. Além disso, há um ombro centrado em torno de 2,2 Å em ambos os espectros das amostras associado a distâncias mais longas Mn-O. Segundo alguns autores^{11,17} os cátions de Mn^{3+} e Mn^{4+} apresentam distâncias de ligamento com ânions de oxigênio menores que aquelas apresentadas pelos cátions de

Mn^{2+} o que permite verificar essas diferenças nos espectros de absorção de raios X através da transformada de Fourier no espaço das distâncias. Assim, podemos associar o pequeno pico localizado em torno de 1,4 Å às contribuições entre Mn^{4+} -O e o ombro localizado em torno de 2,2 às contribuições Mn^{2+} -O. As contribuições associadas às distâncias de ligamento entre Mn^{3+} -O por estar em uma distância intermediária estaria envolvida na primeira contribuição como um todo. Por fim, podemos verificar que o pequeno pico centrado em torno de 1,4 Å no espectro da amostra ZM2 praticamente desaparece a ponto de se notado apenas como um ombro no espectro da amostra ZM8. Este fato está em bom acordo com a tabela 7.3 que mostra que na amostra ZM8 não há cátions de Mn^{4+} na estrutura desse material.

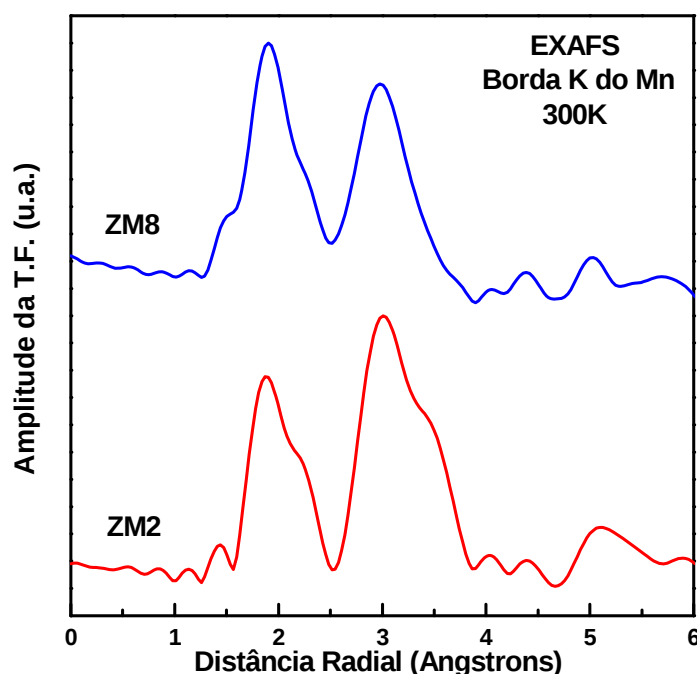


Figura 7.5 – Amplitude das transformadas de Fourier dos espectros de XAS das amostras de nanopartículas de ferrita mista a temperatura ambiente na borda K do Mn.

Ainda analisando a figura 7.5, observamos uma segunda contribuição entre 2,5 e 3,9 Å com um primeiro pico mais intenso em torno de 3,0 Å, relacionado a espalhamentos simples de uma grande proporção de cátions de Mn localizados em sítios octaédricos e um segundo pico menos intenso em torno de 3,4 Å, relacionado com espalhamentos múltiplos de cátions de Mn localizados em ambos os sítios A e B. Conforme a proporção de zinco na estrutura desses materiais aumenta, a razão entre as intensidades do primeiro e segundo picos aumenta, sugerindo uma migração de cátions

de manganês de sítios A para sítios B. Além disso, podemos verificar que o segundo pico centrado em torno de 3,4 Å na amostra ZM8 praticamente é inexistente indicando que nesta amostra não tem cátions de Mn localizados em sítios tetraédricos ou sua proporção é bastante irrisória.

A figura 7.6 por sua vez apresenta os espectros das transformadas de Fourier (TF) das oscilações de EXAFS das amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn na borda K do zinco à temperatura ambiente. A primeira contribuição centrada em torno de 2,0 Å está relacionada com a primeira camada de coordenação de ânions de oxigênios. A segunda contribuição centrada em torno de 3,5 Å está associada à contribuição da segunda camada de coordenação de cátions metálicos.

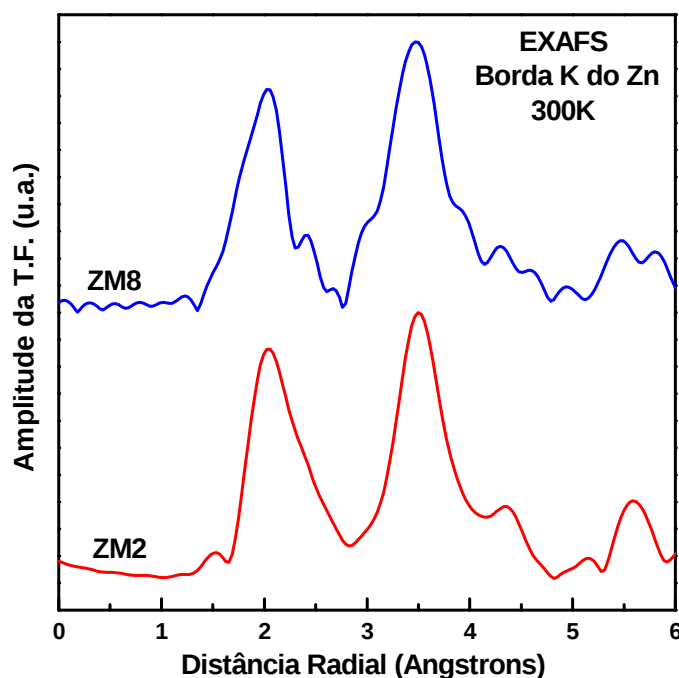


Figura 7.6 – Amplitude das transformadas de Fourier dos espectros de XAS das amostras de nanopartículas de ferrita mista a temperatura ambiente na borda K do Zn.

O espectro da amostra ZM2 não apresenta o primeiro pico em torno de 3,0 Å localizado a distâncias mais curtas, associado a espalhamentos simples de cátions localizados em sítios octaédricos. Já a amostra ZM8 apresenta este pico com uma pequena intensidade. Passamos agora às análises quantitativas realizadas nos espectros das transformadas de Fourier das oscilações de EXAFS.

7.3.2 – Análise Quantitativa dos Espectros de EXAFS

As figuras 7.7(a), (b) e (c) mostram a amplitude das transformadas de Fourier após os ajustes realizados pelo programa das amostras de nanopartículas de ferrita mista ZM2 e ZM8 (a) na borda K do Fe, (b) na borda K do Mn e (c) na borda K do Zn. Nessas figuras os pontos experimentais são representados por círculos enquanto os melhores ajustes são representados por linhas sólidas. Os ajustes apresentados foram obtidos à temperatura ambiente. Em todos os ajustes realizados nesta tese, o *R-factor* esteve abaixo dos níveis críticos aceitáveis pela literatura e os valores obtidos sempre estiveram abaixo de 5%.

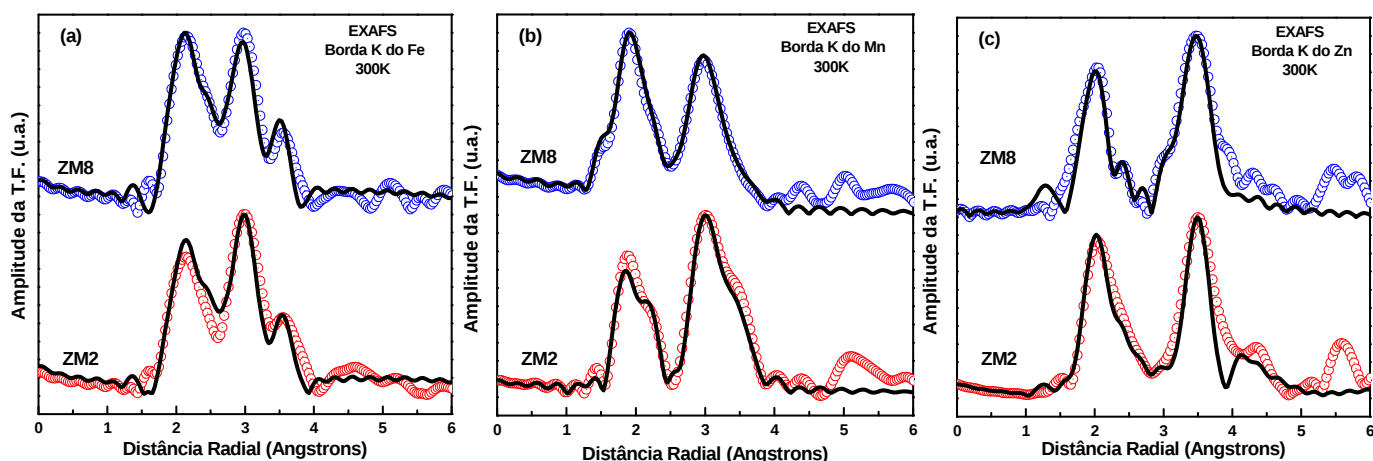


Figura 7.7 – Amplitude da transformada de Fourier do sinal de EXAFS das amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn, ZM2 e ZM8 (a) na borda K do ferro, (b) na borda K do Mn e (c) na borda K do zinco. Os ajustes foram realizados à temperatura ambiente. Os círculos representam os pontos experimentais enquanto as linhas sólidas são os ajustes realizados pelo *software* Artemis. (*R-factor* $\leq$ 5%).

7.3.2.1 – Distâncias Interatômicas

A tabela 7.3 reúne os resultados obtidos nas três bordas de absorção Fe, Mn e Zn para as distâncias interatômicas, em Å, para todas as amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn com 20 e 80% de teor de zinco na estrutura, ZM2 e ZM8. Como mencionado no capítulo 5, Fe(A)-O representa a distância entre um ferro localizado em ambiente tetraédrico e a primeira camada de oxigênio, enquanto que Fe(B)-M é a distância interatômica entre um ferro localizado em ambiente octaédrico e a primeira camada de cátions metálicos (que pode ser composta de cátions de Fe, Mn ou Co

dependendo da distribuição catiônica do material) e assim por diante para as outras distâncias apresentadas.

Amostra	Borda K	Fe(A)-O	Fe(B)-O	Fe(B)-M	Fe(A)-M
ZM2	Fe	1,850	2,014	3,031	3,506
ZM8		1,836	1,999	3,017	3,478
Amostra	Borda K	Mn(A)-O	Mn(B)-O	Mn(B)-M	Mn(A)-M
ZM2	Mn	1,888	2,055	2,976	3,443
ZM8		1,806	1,966	2,983	3,443
Amostra	Borda K	Zn(A)-O	Zn(B)-O	Zn(B)-M	Zn(A)-M
ZM2	Zn	1,974	2,049	3,001	3,499
ZM8		1,989	2,064	3,023	3,508

Tabela 7.3 - Distâncias interatômicas, em Å, obtidas pelo ajuste das transformadas de Fourier do sinal de EXAFS nas bordas K do Fe, Mn e Zn das amostras de nanopartículas de ferrita mista de manganês e zinco, ZM2 e ZM8 com 20 e 80% de teor de zinco na estrutura. (Erros associados = $\pm 0,001$).

Devido ao fato de que a proporção de cátions Mn^{4+} na estrutura das nanopartículas *core-shell* de ferrita mista de manganês e zinco ser bastante baixa a redução das distâncias interatômicas em relação ao material *bulk* não é acentuada como acontece para as amostras de nanopartículas *core-shell* de ferrita de manganês apresentadas no capítulo 4. A título de exemplo, para a amostra Mn0 a distância interatômica Mn(A)-O encontrada foi de 1,752 Å enquanto que para as amostras ZM2 e ZM8 essa distância foi calculada em 1,888 e 1,806 Å respectivamente. Além disso, as distâncias interatômica Fe(A)-O das amostras ZM2 e ZM8 são consistentes com aqueles tabelados em óxidos^{11,17}. As distâncias Fe^{3+} -O e Fe^{2+} -O tabelas são respectivamente 1,89 e 2,01 Å. Este fato reforça as hipóteses de que a presença de cátions de Fe^{2+} na estrutura das ferritas é irrisória.

De modo geral, os valores das distâncias interatômicas obtidas para as amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn são bem próximos dos valores obtidos por outros autores¹¹ que também investigaram nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn com 20 e 80% de teor de zinco na estrutura. Sakurai⁶ *et al.* obtiveram as distâncias interatômicas r_{A-O} (distância entre cátions em ambiente tetraédrico e ânions de oxigênio) variando entre 1,994 e 2,016 Å e r_{B-O} (distância entre cátions em ambiente octaédrico e ânions de oxigênio) variando entre 2,030 e 2,037 Å para nanopartículas de ferrita mista

de Mn-Zn com 18 e 35% de teor de zinco na estrutura. Investigando nanopartículas de ferrita mista¹⁸ de manganês e zinco $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, os autores apresentaram as distâncias interatômicas $Mn(A)-M = 3,49 \text{ \AA}$, $Fe(B)-M = 2,97 \text{ \AA}$ e $Fe(B)-O = 2,06 \text{ \AA}$ que estão em bom acordo com as distâncias interatômicas apresentadas na tabela 7.3. Moro⁹ *et al.* investigaram nanopartículas de ferrita mista $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ com diferentes fluxos de gases para recozimento. Os autores apresentaram as distâncias interatômicas $Fe(B)-O$ variando entre 2,013 e 2,021 $\text{\AA}$ e distâncias interatômicas $Zn(A)-O$ variando entre 1,993 e 2,001 $\text{\AA}$. As ligeiras alterações entre os valores obtidos pelos autores e aqueles apresentados na tabela 7.3 podem ser atribuídos ao método de síntese, ao tratamento de superfície e a recozimento desses materiais. Por fim, os valores das distâncias interatômicas apresentados nesta tabela se assemelham àqueles obtidos para nanopartículas de ferrita de manganês^{13,15,16,19,20} e ferrita de zinco^{4,21,22,23} encontrados na literatura.

7.3.2.2 – Distribuição catiônica e Valência do Íon Mn

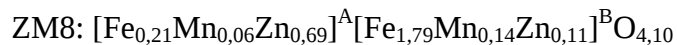
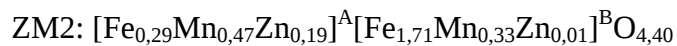
Apresentaremos nesta seção as análises realizadas para a distribuição catiônica das amostras de ferrita mista ZM2 e ZM8 analisadas neste trabalho. A tabela 7.4 reúne as taxas de ocupação dos sítios A e B por cátions metálicos que constituem a estrutura dos materiais investigados. O grau de inversão é determinado pela fração de cátions em sítios A de acordo com a equação 2.1 apresentada no capítulo 2.

Nome	% de ocupação		% de ocupação		% de ocupação	
	Ferro (A)	Ferro (B)	Zinco (A)	Zinco (B)	Manganês (A)	Manganês (B)
ZM2	0,29	0,71	0,96	0,04	0,59	0,41
ZM8	0,21	0,79	0,86	0,14	0,27	0,73

Tabela 7.4 – Taxa de ocupação dos ambientes tetraédricos e octaédricos da estrutura da ferrita espinélio pelos cátions metálicos presentes nas ferritas mistas de Mn-Zn investigadas neste trabalho.

Podemos verificar que os valores das taxas de ocupação dos sítios por íons de zinco (resultados obtidos na borda K do Zn) corroboram as especulações de que os

cátions de Zn^{2+} apresentam forte tendência em ocuparem sítios tetraédricos. Com os resultados apresentados na tabela 7.4 podemos escrever a estequiometria das amostras ZM2 e ZM8 da seguinte maneira:



O excesso de oxigênio apresentados pelas amostras é levado em conta através do parâmetro de oxidação δ devido à oxidação dos cátions de manganês na estrutura desses materiais. Nas amostras investigadas o excesso de oxigênio não ultrapassa 10% o que é completamente plausível uma vez que esses materiais foram elaborados sempre em meio aquoso e o excesso de ânions O^{2-} pode ser encontrado na superfície das amostras.

Variadas distribuições catiônicas são encontradas na literatura. Sakurai⁶ *et al.* utilizando as técnicas de XANES e XMCD obtiveram uma estequiometria de $(\text{Mn}_{0,71}^{2+}\text{Zn}_{0,10}^{2+}\text{Fe}_{0,19}^{3+})[\text{Mn}_{0,09}^{2+}\text{Zn}_{0,08}^{2+}\text{Fe}_{1,83}^{3+}]\text{O}_4$ um pouco diferente da obtida por Okita²⁴ *et al.* de $(\text{Mn}_{0,54}^{2+}\text{Zn}_{0,34}^{2+}\text{Fe}_{0,12}^{3+})[\text{Zn}_{0,01}^{2+}\text{Fe}_{1,99}^{3+}]\text{O}_4$ devido à maior proporção de cátions de Zn^{2+} presentes na estrutura. A distribuição catiônica de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn com proporções de zinco iguais a 0,50 e 0,75 elaboradas por síntese de estado sólido foram investigadas por Abbas²⁵ *et al.* Os autores determinaram que as taxas de ocupação de sítios tetraédricos por cátions de Zn foram respectivamente iguais a 91,6 e 91,2 para as amostras com 50 e 75% de zinco.

Sabe-se que a distribuição catiônica é bastante influenciada pelo método de elaboração das nanopartículas e, além disso, para nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn a proporção de zinco na estrutura também influencia na taxa de ocupação dos interstícios da ferrita espinélio. Apesar de alguns autores defenderem a ideia de que o tratamento de superfície em nitrato férrico não altera a distribuição catiônica do material investigado, verificamos que isto não é verdade para o caso de nanopartículas de ferrita que possuem cátions de Mn em sua estrutura, pois o tratamento de superfície pode provocar a oxidação desses cátions e assim modificações na distribuição catiônica podem ser observadas^{5,19}.

7.4 – CONCLUSÃO

Nanopartículas *core-shell* de ferrita mista de manganês e zinco com 20 e 80% de zinco foram investigadas através da técnica de espectroscopia de absorção de raios X. Os resultados obtidos pela análise da região de XANES do espectro de absorção mostram que a valência média dos cátions de Zn^{2+} e Fe^{3+} não se alteram com a incorporação de cátions de zinco na estrutura ao contrário do que acontece com os cátions de manganês onde ajustes de combinações lineares de óxidos apontam frações de Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+} na estrutura desses materiais. Conforme a proporção de zinco aumenta ocorre a diminuição de cátions de Mn^{4+} na estrutura desses materiais. Análises da região da pré-borda mostram que a proporção de cátions Mn diminui da amostra ZM2 para amostra ZM8 indicando que a fração de íons de manganês na estrutura do material diminui já que a incorporação de zinco ocorre em detrimento da proporção de cátions de manganês.

Análises qualitativas das amplitudes das transformadas de Fourier das oscilações de EXAFS das amostras de nanopartículas de ferrita mista mostram evidências de redistribuição catiônica conforme a proporção de zinco aumenta na estrutura desse material confirmada pelos ajustes realizados dos espectros nas três bordas de absorção. As distâncias interatômicas encontradas para as amostras investigadas estão em excelente acordo com aquelas apresentadas por amostras de ferrita espinélio na literatura. Em particular, as distâncias interatômicas Fe(A)-O ajudam a comprovar que para as amostras de ferrita mista investigadas não há cátions de Fe^{2+} na estrutura, o que está em bom acordo com as simulações de combinação linear de óxidos padrões LCF.

Além das distâncias interatômicas, as análises da região de EXAFS permite obter informações sobre as taxas de ocupação dos sítios tetraédricos e octaédricos por cátions metálicos. Os resultados ajudam a comprovar a forte afinidade química que os cátions de Zn^{2+} apresentam por sítios tetraédricos. Além disso, os resultados obtidos na borda K do Mn está em bom acordo com as análises da região da pré-borda que indica que a proporção de cátions Mn em sítios A diminui com o aumento da proporção de zinco devido à progressiva substituição de cátion Mn por Zn. Finalmente, a partir da taxa de ocupação dos interstícios da estrutura do espinélio é possível determinar a estequiometria desses materiais levando em conta o parâmetro de oxidação δ .

7.5 – REFERÊNCIAS

- ¹ Visite a página da web <http://bruceravel.github.io/demeter/>
- ² Visite a página da web FEFFIT Web site: <http://cars9.uchicago.edu/feffit/>
- ³ B. Ravel and M. Newville. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*. 12, 537–541, (2005).
- ⁴ J. A. Gomes, G. M. Azevedo, J. Depeyrot, J. Mestnik-Filho, F. L. O. Paula, F. A. Tourinho, and R. Perzynski, Structural, Chemical, and Magnetic Investigations of Core–Shell Zinc Ferrite Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, 116, 24281–24291, (2012).
- ⁵ F. H. Martins, J. A. Gomes, F. G. da Silva, F. L. O. Paula, R. Aquino, J. Mestnik-Filho, P. Bonville, R. Perzynski and J. Depeyrot. Local Structure of Core-Shell $\text{MnFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ Based Nanocrystals: Cation Distribution and Valence State of Manganese Ions. *J. Phys. Chem C*. Para ser publicado (2016).
- ⁶ S. Sakurai, S. Sasaki, M. Okube, H. Ohara, T. Toyoda. Cation distribution and valence state in Mn–Zn ferrite examined by synchrotron X-rays. *Physica B*. 403, 3589– 3595 (2008).
- ⁷ Z. Klencsár, G. Tolnai, L. Korecz, I. Sajó, P. Németh, J. Osán, S. Mészáros and E. Kuzmann. Cation distribution and related properties of $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel nanoparticles. *Solid State Sciences*. 24, 90-100 (2013).
- ⁸ H. Mamiya, N. Terada, H. Kitazawa, A. Hoshikawa and T. Ishigaki, Structural and Magnetic Properties of Dilute Spinel Ferrites: Neutron Diffractometry and Magnetometry Investigations, *Journal of Magnetism*, 16(2) 134-139 (2011).
- ⁹ Y. Moro, H. Katayanagi, S. Kimura, D. Shigeoka, T. Hiroki, T. Mashino and Y. Ichianagi. Size control of Mn–Zn ferrite nanoparticles and their XAFS spectra. *Surface and Interface Analysis*. 42, 1655-1658 (2010).
- ¹⁰ N. Wiriya, A. Bootchanont, S. Maensiri and E. Swatsitang. Magnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles prepared by hydrothermal method, *Microeletronic Engineering*, 1-8, 126 (2014).
- ¹¹ Z. Beji, M. Sun, L. S. Smiri, F. Herbst, C. Mangeney and S. Ammar, Polyol synthesis of non-stoichiometric Mn–Zn ferrite nanocrystals: structural/microstructural characterization and catalytic application, *RSC Adv.*, 5, 65010–65022 (2015).
- ¹² D. Makovec, A. Kodre, I. Arčon and M. Drofenik, Structure of manganese zinc ferrite spinel nanoparticles prepared with co-precipitation in reversed microemulsions, *J Nanopart Res.*, 11: 1145–1158 (2009).
- ¹³ M. A. Denecke, W. Gunber, G. Buxbaum and P. Kuske. Manganese Valence in Precipitated Ferrite. *Mat. Res. Bull.*, 27: 507-514, (1992).
- ¹⁴ C. Rath, S. Anand, R. P. Das, K. K. Sahu, S. D. Kulkarni, S. K. Date and N. C. Mishra. Dependence on cation distribution of particle size, lattice parameter and magnetic properties in nanosize Mn–Zn ferrite, *Journal of Applied Physics*, 2211-2215, 91 (2002).
- ¹⁵ T. Tangcharoen, W. Klysubun, C. Kongmark, and W. Pecharapa, Synchrotron X-Ray Absorption Spectroscopy and Magnetic Characteristics Studies of Metal Ferrites (metal

= Ni, Mn, Cu) Synthesized by Sol-Gel Auto Combustion Method, *Phys. Status. Solidi A*, 211, 1903-1911, (2014).

¹⁶ D. Carta, M. F. Casula, P. Floris, A. Falqui, G. Mountjoy, A. Boni, C. Sangregorio, A. Corrias. Synthesis and Microstructure of Manganese Ferrite Colloidal Nanocrystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12: 5074-5083, (2010).

¹⁷ P. Tailhades, A. Rousset, R. Bendaoud, A. R. Fert and B. Gillot. Structural study of new manganese defect ferrites. *Materials Chemistry and Physics*, 17, 521-529 (1987).

¹⁸ B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Nakatsuka and A. Narayanasamy. Irregular distribution of metal ions in ferrites prepared by co-precipitation technique structure analysis of Mn-Zn ferrite using extended X-ray absorption fine structure. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 217, 99-105, (2000).

¹⁹ D. Carta, M. F. Casula, G. Mountjoy and A. Corrias. Formation and cation distribution in supported manganese ferrite nanoparticles: an X-ray absorption study. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 10, 3108-3117 (2008).

²⁰ D. Carta, M. F. Casula, A. Falqui, D. Loche, G. Mountjoy, C. Sangregorio, A. Corrias. A Structural and Magnetic Investigation of the Inversion Degree in Ferrite Nanocrystals MFe_2O_4 ($M = Mn, Co, Ni$). *J. Phys. Chem. C.*, 113:8606-8615 (2009).

²¹ K.-S. Lin, A. K. Adhikari, K. Dehvari, J.-H. Yang, and C.-W. Shu. Fine Structural Characterization of Zinc and Iron Atoms in Zinc Ferrite Nanocatalysts for CO_2 Decomposition Using XANES/EXAFS. *Chinese Journal of Physics*. 50(2) (2012).

²² V. B.-Gutiérrez, F. J.-Villacorta, P. Bonville, M. J. T-Fernández, and R. S.-Puche. X-ray Absorption Spectroscopy and Mössbauer Spectroscopy Studies of Superparamagnetic $ZnFe_2O_4$ Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*. 115, 1627-1634 (2011).

²³ M. J. Akhtar, M. Nadeem, S. Javaid and M. Atif. Cation distribution in nanocrystalline $ZnFe_2O_4$ investigated using x-ray absorption fine structure spectroscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 21 (2009)

²⁴ A. Okita, F. Saito, S. Sasaki, T. Toyoda and H. Koinuma. Determination of Cation Distribution in Mn-Zn-Fe Ferrite by X-ray Anomalous Scattering. *Japanese Journal of Applied Physics*. 37, 3441-3445, (1998).

²⁵ T. Abbas, Y. Khan, M. Ahmad and S. Anwar. X-ray diffraction study of the cation distribution in the Mn-Zn-ferrite. *Solid State Communications*. 82(9): 701-703, (1992).

CAPÍTULO 8

**CAPÍTULO 8 – MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X E
NÊUTRONS EM NANOPARTÍCULAS DE FERRITA MISTA
 $\text{Zn}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{Fe}_2\text{O}_4$**

8.1 – INTRODUÇÃO	216
8.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X – XRD	219
8.2.1 – Identificação da Estrutura Cristalina	220
8.3 – DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS – NPD.....	226
8.3.1 – Análise Qualitativa dos Difractogramas de Nêutrons	226
8.3.2 – Refinamento de Rietveld dos Difractogramas de Nêutrons	229
8.3.3 – Resultados Obtidos	231
8.4 – REFINAMENTO DE RIETVELD DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X	240
8.4.1 – Procedimentos Realizados para o Refinamento de Rietveld dos Difractogramas de Raios X	240
8.4.2 – Resultados do Refinamento de Rietveld dos Difractogramas de Raios X	241
8.5 – CONCLUSÃO.....	244
8.6 – REFERÊNCIAS	246

CAPÍTULO 8 – MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X E NÊUTRONS EM NANOPARTÍCULAS DE FERRITA MISTA $\text{Zn}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{Fe}_2\text{O}_4$

8.1 – INTRODUÇÃO

Nanopartículas magnéticas são bastante estudadas devido a suas propriedades estruturais e magnéticas intrigantes assim como seu potencial em aplicação em diversos campos desde dispositivos de armazenamento de dados de alta densidade a aplicações biomédicas. Em particular, nanopartículas de ferrita espinélio são interessantes devido a suas propriedades magnéticas como coercividade, magnetização de saturação e temperatura de Curie que podem ser sintonizadas em grande medida pela substituição química de elementos nos sítios A e B. Um conhecimento da distribuição catiônica e do estado de oxidação dos elementos constituintes dos sítios A e B é necessário para a designação das propriedades magnéticas desses materiais. A importância da inversão catiônica na determinação de propriedades magnéticas é claramente revelada no caso do composto ZnFe_2O_4 que na sua forma de material *bulk* é um material não magnético apresentando um grau de inversão $x = 0$ e quando na forma de nanomaterial exibe um comportamento ferromagnético¹ com um grau de inversão $x = 0,36$.

Dedicamos esse capítulo à análise dos dados obtidos pelas técnicas de difração de raios X e nêutrons. As medidas foram realizadas em amostras de ferrita mista de Mn-Zn com diferentes proporções de zinco na estrutura. Vimos no capítulo 5 que o método de refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios X e nêutrons foram úteis na determinação de parâmetros estruturais assim como o grau de inversão catiônica de nanopartículas de ferrita de manganês e ferrita de cobalto.

A técnica de difração de raios X é uma das mais utilizadas quando o assunto é a caracterização estrutural. A partir de uma comparação direta entre o perfil dos picos de difração da amostra e os picos de difração correspondentes de padrões tabelados pelo centro internacional de dados de difração (*The International Centre for Diffraction Data*² – ICDD) é possível obter informações como a cristalinidade da amostra, o grupo espacial, parâmetro de malha e etc. Além disso, é possível obter uma estimativa do tamanho das partículas utilizando o método de Scherrer³ descrito no capítulo 3 seção 3.4.7. Num trabalho recente, Hema⁴ *et al.* investigaram os efeitos da substituição de

cátions de Zn em nanopartículas de ferrita de cobalto através do uso de técnicas de XRD, EDX, FT-IR e SAED. Utilizando o método de refinamento de Rietveld, os autores acompanharam as modificações do parâmetro de malha e do tamanho cristalino desses materiais à medida que cátions de Zn^{2+} fossem incorporados à estrutura do espinélio. Deste modo, uma redução do tamanho foi observada até a introdução de 40% de Zn e a incorporação de 60 e 80% de cátions de Zn favorece o crescimento cristalino. Essas variações do tamanho cristalino foram acompanhadas de um aumento progressivo do parâmetro de malha. Em outro trabalho⁵, as propriedades estruturais e magnéticas da substituição de cátions de cromo e manganês em nanopartículas de ferrita de cobalto também foram estudadas pela técnica de difração de raios X. Em particular, a distribuição catiônica desses materiais foi obtida através de uma equação que levava em conta o parâmetro de malha, os raios iônicos dos cátions localizados em ambientes tetraédricos e octaédricos, da posição dos ânions de oxigênio e das distancias relativas entre os cátions localizados em sítios A e B e os ânions de oxigênio. Wende *et al.* cruzaram as informações estruturais obtidas por refinamento de Rietveld de difratogramas de raios X, XANES e espectroscopia Mössbauer do composto $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$. Os autores acompanharam a evolução da distribuição catiônica em função do teor de lítio na estrutura e construíram um modelo para o refinamento de Rietveld baseado nos diferentes estados de valência apresentados pelos cátions de Mn no composto. Os resultados obtidos pelos refinamentos para os parâmetros estruturais foram confirmados por cálculos utilizando FEFF8 dos espectros de XANES.

A grande maioria dos trabalhos encontrados na literatura que investigam a estrutura de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn utiliza a técnica de difração de raios X para comprovar a formação da estrutura espinélio^{6,7,8,9}, para investigar variações estruturais em decorrência da incorporação de cátions de zinco na estrutura^{10,11,12,13} e para verificar mudanças de fase em função de variações de temperatura^{14,15}. Entretanto, devido aos fatores de espalhamento dos cátions Fe, Mn e Zn serem bastante similares e próximos devido as suas distribuições eletrônicas, a incidência de trabalhos que se dedicam ao refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios X é bastante baixa.

Já a técnica de difração de nêutrons é particularmente útil quando os materiais investigados apresentam cátions cujos fatores de espalhamento são próximos entre si, dificultando a tarefa de distinguir esses componentes na estrutura, especialmente quando os materiais investigados contem cátions de Fe, Co, Mn, Zn de distribuição

eletrônica muito próxima. Particularmente, a difração de nêutrons foi utilizada¹⁶ para investigar a substituição de cátions de Zn em nanopartículas de ferritas mistas de Ni-Fe-Cr com fórmula química $Zn_xNi_{1-x}FeCrO_4$. As nanopartículas foram obtidas pelo método de sinterização em ar a uma temperatura de 1523K. Os autores efetuaram refinamento de Rietveld dos difratogramas de nêutrons das amostras com 20, 40, 60 e 80% de teor de zinco na estrutura dessas ferritas. Deste modo, informações estruturais sobre o parâmetro de malha, posição espacial dos ânions de oxigênio, fator de vibração térmico e grau de inversão catiônica foram obtidos além de informações sobre distâncias interatômicas entre os cátions localizados nos sítios A e B em relação aos íons de oxigênio. Ainda dentro desse contexto de investigação estrutural de nanopartículas de ferrita mista, Zakaria¹⁷ *et al.* utilizaram a técnica de difração de nêutrons para investigar nanopartículas de ferrita mista de $Zn_{0,4}Co_{0,6}Al_xFe_{2-x}O_4$ com proporção de alumínio compreendida no intervalo $(0,0 \leq x \leq 1,0)$. Os autores investigaram a ordem local e a composição desses materiais em função da temperatura. Deste modo, verificou-se uma redução da magnetização desse material com o gradual incremento na proporção de Al na estrutura causando uma desestabilização no ordenamento ferrimagnético desse composto. Parmar¹⁸ *et al.* investigaram as propriedades magnéticas do *bulk* de ferrita mista $Co_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_4$ utilizando difração de nêutrons, medidas de magnetização e susceptibilidade AC. Os autores utilizaram o método de refinamento de Rietveld para acompanhar as modificações estruturais devido a variações de temperatura e de campo magnético aplicado. Em nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn, Thomas¹⁹ *et al.* utilizaram difração de nêutrons e a técnica de espectroscopia Mössbauer para investigar as propriedades estruturais em função da temperatura. Os autores investigaram esses materiais obtidos pelo método de síntese de sol-gel em uma matriz de PVA nas temperaturas de 6, 50, 100, 150, 200, 250 e 300K, entretanto sem focar na distribuição catiônica desses materiais.

O método de refinamento de Rietveld é utilizado para obtenção de informações estruturais sobre os materiais que são de difícil coleta a partir de análises qualitativas dos espectros de difração tanto de raios X quanto de nêutrons. Veremos que a utilização deste método pode nos fornecer como os parâmetros estruturais variam em função de variáveis de síntese particulares como a proporção de zinco. Em especial, veremos que essa técnica é bastante eficaz na determinação do grau de inversão catiônica dos materiais investigados.

Nosso objetivo reside em elaborar um estudo estrutural e de investigação da distribuição catiônica a partir das técnicas de difração de raios X e nêutrons de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn com várias proporções de zinco na estrutura. Realizaremos o refinamento de Rietveld para obtenção e comparação dos parâmetros estruturais obtidos e investigaremos as mudanças induzidas pela adição de zinco na estrutura da ferrita espinélio.

Apresentaremos inicialmente os resultados obtidos através de uma análise qualitativa dos dados de difração de raios X. Em seguida, será discutido o método de refinamento de Rietveld dos difratogramas de nêutrons o qual é realizado para se obter informações sobre parâmetros estruturais com maior grau de confiabilidade. Veremos que somente após a obtenção das ocupações dos cátions nos interstícios da estrutura do espinélio que podemos realizar o refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios X, ou seja, somente após a determinação do grau de inversão será possível extrair informações estruturais das nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn.

8.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X – XRD

As Medidas de difração de raios X foram realizadas no *Brazilian Synchrotron Light Laboratory* – LNLS²⁰, Campinas/SP, Brasil e foram coletados na linha de luz XRD1 com um feixe monocromático de luz de energia 6,99 keV (1,77155 Å) apresentando uma área da ordem de 3 mm². O intervalo angular de difração 2θ explorado está compreendido entre 10° e 120°, com passo angular de 0,1° e tempo de contagem em cada passo de aproximadamente 10 segundos. Além disso, uma rotação do porta-amostra é efetuada de maneira a eliminar a possibilidade de se obter direções cristalinas privilegiadas provocadas por algum tipo de eventual ordenamento.

Com o intuito de investigar mudanças estruturais decorrentes da substituição de cátions de Mn por cátions de Zn em nanopartículas de ferrita de manganês, foram elaboradas medidas de difração de raios X na série de amostras de ferrita mista de manganês e zinco $\text{Zn}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com diferentes proporções de zinco y ($0,1 \leq y \leq 0,9$). O método de refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios X também foi utilizado para obtenção dos parâmetros estruturais.

A seguir, apresentaremos os principais resultados obtidos pelo uso dessa técnica na investigação estrutural de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn analisadas neste trabalho.

8.2.1 – Identificação da Estrutura Cristalina

Como mostrado na seção 2.3.1 do capítulo 2, as amostras de nanopartículas *core-shell* de ferrita mista de manganês e zinco MFe_2O_4 (onde M consiste numa mistura ponderada $Zn_yMn_{(1-y)}$ e y representa a proporção de zinco na estrutura da ferrita) foram obtidas pelo método de co-precipitação. Quando um precipitado é obtido, a utilização da técnica de difração de raios X permite determinar a natureza do material objetivando a verificar se houve a formação de outros tipos de materiais, se o produto apresenta impurezas decorrentes do processo de síntese, entre outros fatores. Essa técnica se baseia na interação da radiação eletromagnética com a estrutura cristalina, cujas dimensões características são da ordem dos comprimentos de onda da radiação. A periodicidade da rede cristalina induz a existência de um feixe difratado (interferência construtiva) em certas direções do espaço e essas direções são características do retículo cristalino. A relação entre o ângulo de difração 2θ , o comprimento de onda λ dos raios X e as distâncias inter-planares da estrutura d_{hkl} é dada²¹ pela lei de Bragg (equação 3.4 capítulo 3).

Da mesma maneira como foi realizada a análise dos difratogramas de raios X das amostras de nanopartículas de ferrita de manganês e de ferrita de cobalto apresentadas no capítulo 5, o procedimento de análise dos difratogramas de raios X das amostras de ferrita mista de Mn-Zn consiste em calcular as distâncias inter-reticulares pela equação 3.4, avaliar a intensidade relativa dos picos de difração e comparar seus valores àqueles das tabelas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) para cada material. Esse método permite a indexação dos picos característicos associados às famílias de plano (hkl) da estrutura cristalina. Para estruturas de simetria cúbica como o caso das ferritas do tipo espinélio, as distâncias inter-reticularer estão relacionadas com os índices de Miller (hkl) através da equação 5.1 que em conjunto com a lei de Bragg permite deduzir o parâmetro de rede cúbica a e compará-lo com os valores de referência das tabelas JCPDS.

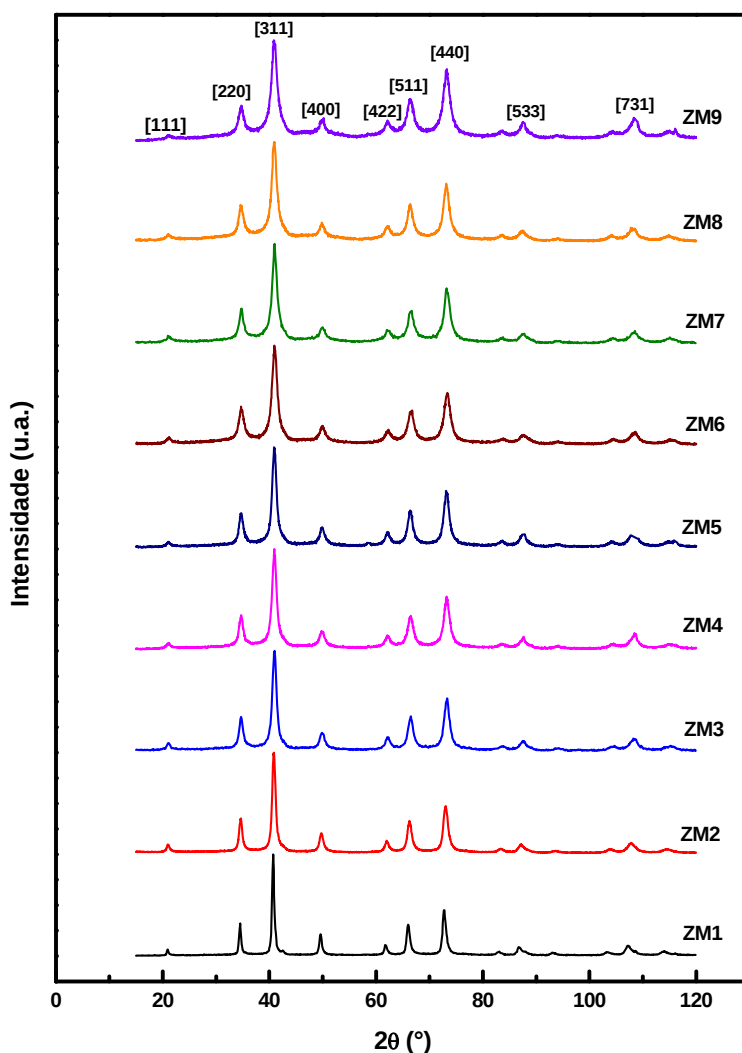


Figura 8.1 – Espectros de difração de raios X das amostras de ferrita mista de Mn-Zn com 15 minutos de tratamento térmico com nitrato férrico a 100°C das amostras da série ZM com proporções de zinco que variam entre 0,1 e 0,9. A intensidade do feixe difratado é representada em função do ângulo de espalhamento, 2θ , em graus. ($\lambda = 1,77155 \text{ \AA}$)

Os difratogramas de raios X de todas as amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn investigadas nesta tese são apresentados na figura 8.1. Podemos ver que os picos de difração são largos devido ao seu tamanho nanométrico e todos os difratogramas desta figura correspondem às amostras de nanopartículas de ferrita obtidas após o tratamento térmico de superfície em nitrato férrico efetuado durante 15 minutos, ou seja, esses difratogramas correspondem às amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn obtidas após a etapa 2b de síntese (vide figura 2.3, capítulo 2). Utilizando a equação da lei de Bragg (equação 3.4), a equação 5.1 de simetria cúbica e

comparando os resultados com aqueles apresentados pelas tabelas JCPDS podemos concluir que a estrutura desses materiais corresponde à estrutura das ferritas do tipo espinélio. Deste modo, todos os picos apresentados no difratograma correspondem àqueles correspondentes a estrutura espinélio e durante o processo de síntese desses materiais não há a produção de nenhum outro material que não possua a estrutura e simetria apresentadas pelas ferritas espinélio. Em todos os difratogramas analisados, não foram observados picos de intensidade relacionados a qualquer outro tipo de estrutura cristalina o que nos permite concluir que não existem subprodutos de qualquer natureza nas amostras estudadas, tanto cristalina na forma de picos em posições angulares diferentes da estrutura espinélio, quanto amorfas (evidenciada pela presença de uma grande curvatura do espectro de fundo *background*).

Uma análise direta da figura 8.1 nos permite concluir que a progressiva substituição de cátions de manganês por cátions de zinco não provoca mudanças na estrutura dos materiais e não há a ocorrência de picos que não correspondam à estrutura do espinélio, ou seja, à medida que se adiciona mais cátions de Zn, estes são incorporados na estrutura da ferrita, fazendo com que o material resultante permaneça com a estrutura correspondente à ferrita espinélio²². Podemos ainda verificar que o tratamento de superfície é incapaz de modificar a estrutura e a simetria dos materiais investigados neste trabalho. Assim, o tratamento de superfície promove a formação de uma camada de maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) na superfície do material com estrutura e simetria idênticas às do núcleo de ferrita estequiométrica assim com observado por outros autores¹.

Uma vez que sabemos que esses materiais possuem de fato a estrutura do tipo espinélio, a comparação direta desses espectros com os padrões fornecidos pelas tabelas JCPDS^{23,24} nos permite indexar os picos de difração dos espectros apresentados. Fazendo uso da lei de Bragg (equação 3.4) e da relação entre as distâncias inter-planares e o parâmetro de malha em sistemas de simetria cúbica (equação 4.1), podemos obter analiticamente uma média para o parâmetro de malha. A figura 8.2, reúne os valores obtidos para o parâmetro de malha em função da proporção de zinco nas amostras de nanopartículas *core-shell* de ferrita mista de Mn-Zn investigadas neste trabalho de tese.

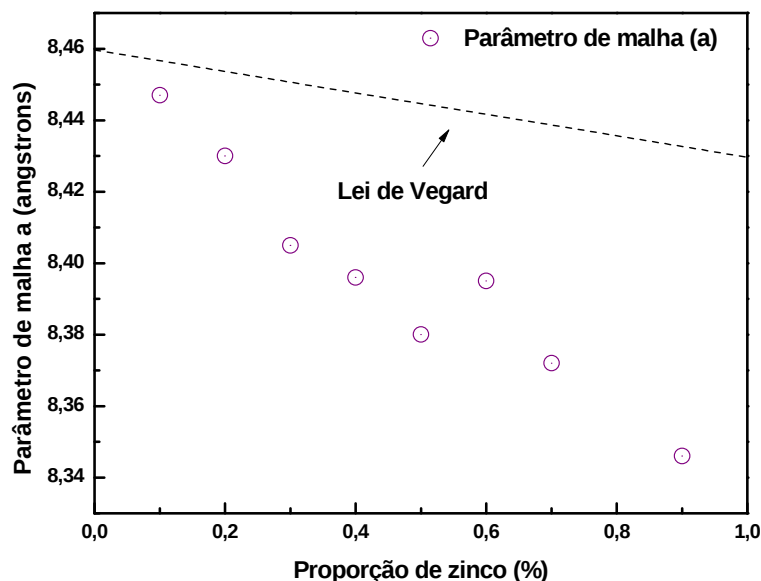


Figura 8.2 – Parâmetro de malha das ferritas mistas de manganês e zinco em função da proporção de zinco y (%). A figura mostra a gradual redução do parâmetro de malha conforme o teor de zinco na estrutura aumenta. A linha tracejada mostra a tendência presumida pela lei de Vegard

Inicialmente verificamos que os valores encontrados para os parâmetro de malha das nanopartículas *core-shell* de ferrita mista $\text{Zn}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ não correspondem àqueles das ferritas *bulk* para qualquer concentração de zinco na estrutura da ferrita. Os valores encontrados para os parâmetros de malha das nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn são inferiores àqueles obtidos para materiais *bulk*. Essa diferença pode ser explicada pelo fato de que as amostras apresentam uma camada superficial de maguemita e pela competição de uma série de fatores concorrentes entre si²⁵:

- (i) perda de cátions de Zn^{2+} para a síntese hidrotérmica;
- (ii) oxidação dos cátions de Mn^{2+} para Mn^{3+} ;
- (iii) forte afinidade química de que alguns cátions apresentam em se alocarem em determinados interstícios, e
- (iv) distribuição metaestável dos cátions em nanoescala.

Perdas de cátions de Zn^{2+} só foi observada²⁵ para sínteses com pH acima de 10. Como o pH de síntese das amostras obtidas nesse trabalho varia entre 2 e 3, nenhuma perda de zinco pode ser atribuída no processo.

Embora alguns autores²⁵ não atribuam essa redução do parâmetro de malha à oxidação dos cátions de Mn^{2+} , para amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn obtidas^{13,26,27,28} pelo método de co-precipitação, observa-se a oxidação dos cátions de Mn nas amostras, uma vez que a síntese não foi elaborada em atmosfera inerte e a oxidação é favorecida²⁹ pela alta concentração de cátions O^{2-} .

A forte afinidade química e a distribuição metaestável dos cátions podem ser explicadas da seguinte maneira. Para acomodar os cátions do tipo Mn^{3+} e Zn^{2+} em sítios tetraédricos nas ferritas *bulk* a malha deve expandir, já que cátions metálicos com raios iônico menores que 0,030 nm ocupam sítios tetraédricos e cátions com raios menores que 0,055 nm ocupam os sítios octaédricos. Entretanto, para nanopartículas de ferrita, a distribuição catiônica é metaestável e uma significativa fração de cátions Mn^{3+} e Zn^{2+} pode ser encontrada em sítios octaédricos forçando os cátions de Fe^{3+} aos sítios tetraédricos, contra sua preferência. Dos três cátions metálicos constituintes da estrutura das ferritas mistas de $\text{Zn}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{Fe}_2\text{O}_4$, os cátions de Fe^{3+} são aqueles que apresentam menor raio iônico³⁰ (0,049 nm). Deste modo, a ocupação dos sítios tetraédricos por cátions de Fe^{3+} ao invés de cátions de Mn e Zn implica numa contração do parâmetro de malha, como observado.

Ainda, a figura 8.2 mostra que o parâmetro de malha exibe uma dependência com a proporção de zinco na estrutura da ferrita espinélio. Esse fato foi constatado por outros autores^{9,11,31} e é atribuído ao menor valor de raio iônico³² apresentado pelos cátions de Zn^{2+} que substitui os cátions Mn^{2+} na medida em que são incorporados na estrutura da ferrita espinélio.

Além disso, esperávamos em primeiro instante que os valores dos parâmetros de malha seguissem a lei de Vegard³³ (linha tracejada na figura 8.2). Entretanto os valores obtidos se encontram num limite abaixo que pode ser explicado pelo tipo de síntese e pela influência do tratamento térmico de superfície das nanopartículas devido ao fato de haver difusão de íons de Fe pelos sítios cristalinos. De fato, as amostras de ferritas mistas investigadas neste trabalho são compostas de até 86% de Fe o que reforça essa suposição³⁴. Além disso, o parâmetro de malha da partícula *core-shell* deve levar em conta o parâmetro de malha do núcleo de ferrita estequiométrica e o parâmetro de rede da maguemita da camada superficial. Esse último por sua vez é inferior ao valor encontrado para as amostras de ferrita de manganês e de ferrita de zinco ($a = 8,355 \text{ \AA}$ ³⁵).

A partir da indexação dos picos de difração por comparação com os dados fornecidos pelas tabelas JCPDS, pode-se estimar o tamanho dos nanocristais utilizando a fórmula de Scherrer³⁶ (equação 3.9). A figura 8.3 apresenta os valores de diâmetro D_{RX} obtidos a partir da largura à meia altura do pico mais intenso [311]. Conforme podemos verificar, o aumento da concentração de zinco na estrutura da ferrita diminui o tamanho das nanopartículas²⁵. A redução gradual de tamanho com o aumento progressivo de incorporação de cátions de Zn na estrutura da ferrita espinélio também foi observada por outros autores^{25,37}.

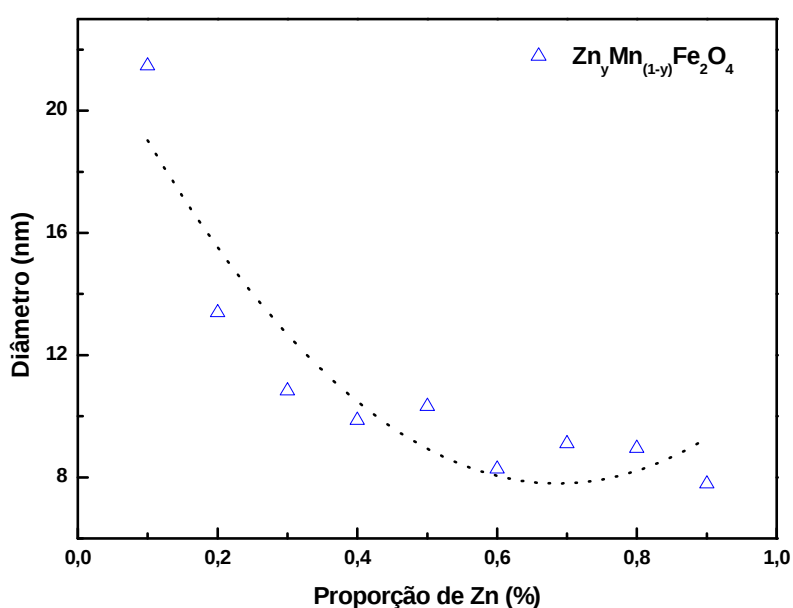


Figura 8.3 – Diâmetro das nanopartículas *core-shell* de ferrita mista de manganês e zinco obtido por XRD em função da proporção de zinco y (%). A linha tracejada ajuda a mostrar a tendência de variação do diâmetro.

Dando prosseguimento às análises realizadas para investigação estrutural, recorreremos ao método de refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios X para obtermos informações sobre a distribuição catiônica, parâmetro de malha, posição do oxigênio e tamanho cristalino com maior confiabilidade. O refinamento de Rietveld foi elaborado utilizando o pacote de programas GSAS³⁸. Entretanto, devido à presença de cátions de Fe^{3+} e Mn^{2+} (cuja distribuição eletrônica é bastante similar) na estrutura da ferrita, o ajuste realizado pelo método de Rietveld é incapaz de distinguir entre esses dois cátions o que impossibilita a determinação da distribuição catiônica (vide capítulo 5). A estratégia a ser traçada será determinar a taxa de ocupação dos sítios A e B pelos cátions constituintes da estrutura das ferritas mistas de Mn-Zn através do refinamento

de Rietveld de difratogramas de nêutrons, uma vez que os fatores de espalhamento nuclear dos átomos de Fe, Mn e Zn são bastante distintos^{39,40}. Uma vez determinadas as frações de ocupação dos cátions metálicos, realizaremos o refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios X mantendo fixas as ocupações dos cátions nos valores estabelecidos pelo refinamento dos difratogramas de nêutrons.

8.3 – DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS – NPD

A estratégia adotada foi realizar medidas de difração de nêutrons e a partir do uso do método de refinamento de Rietveld dos difratogramas de nêutrons obter a fração de ocupação dos cátions metálicos nos interstícios da estrutura da ferrita e mantê-las fixas durante o refinamento de Rietveld dos espectros de difração de raios X uma vez que o grau de inversão não pode ser obtido pelo refinamento dos difratogramas de raios X pelo fato de os fatores de que as nuvens eletrônicas do cátions de Fe, Mn e Zn serem similares^{22,40}.

Os dados experimentais foram obtidos no *Laboratoire Léon Brilouin* - LLB, em Saclay/França e foram coletados à temperatura de 300 K no difratômetro de alta resolução 3T2, acoplado com um monocromador de Ge (335), com um feixe monocromático de energia igual a 10,12 keV ($\lambda=1,225286$ Å), apresentando uma área de no máximo 20 x 60 mm². O intervalo angular 2θ explorado está compreendido entre 4° e 118° com um passo de 0,05°. Efetuamos medidas de difração de nêutrons nas nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn com diferentes proporções de zinco em sua estrutura cristalina a fim de se obter a distribuição de cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura do espinélio. Nas seções seguintes, faremos uma breve análise qualitativa dos difratogramas, explicitaremos os procedimentos utilizados no refinamento de Rietveld dos difratogramas de nêutrons utilizando-se o programa³⁸ GSAS e discutiremos os resultados do refinamento.

8.3.1 – Análise Qualitativa dos Difratogramas de Nêutrons

Observamos no capítulo 5 que o espectro de difração de nêutrons da amostra MnO apresenta um *background* bastante elevado para pequenos valores de 2θ , devido ao forte espalhamento de íons H^+ nas moléculas de água (H_2O) provenientes das etapas de síntese presentes nessa amostra. Para evitarmos esse efeito nos difratogramas das amostras de ferrita mista de Mn-Zn, efetuamos um tratamento (descrito na seção 3.5.5 do capítulo 3) em água pesada (D_2O) antes de efetuarmos as medidas *in situ* para que a água fosse completamente substituída por água pesada.

A figura 8.4 mostra os perfis dos difratogramas de nêutrons para as amostras de ferrita mista investigadas neste trabalho. Podemos notar uma redução brusca do *background* quando comparamos os difratogramas de nêutrons das amostras de ferrita mista com aqueles obtidos para as amostras de ferrita de manganês e de ferrita de cobalto obtidas no capítulo 5.

Notamos que os picos de difração anteriores a $2\theta = 50^\circ$ são predominantemente magnéticos e podemos verificar uma progressiva redução na intensidade desses picos conforme a proporção de zinco na estrutura da ferrita aumenta. Essa redução na amplitude dos picos pode estar relacionada com o fato de que os cátions de Zn^{2+} não apresentarem um número resultante de magnétons de Bohr já que sua camada *d* está totalmente completa ao contrário do que acontece com os cátions de Mn^{2+} que apresentam $5\mu_B$ magnétons de Bohr. Sabemos que a magnetização das ferritas é calculada pela diferença entre o número de magnétons de Bohr nos sítios A e B. Assim, quando se substitui cátions de manganês por cátions de zinco (que são menos magnéticos que os cátions Mn) esperamos que ocorra também uma redução da magnetização do material. Essa redução da magnetização também foi observada por outros autores^{12,13,22,25}. As setas presentes nessa figura ajudam a perceber a progressiva redução da amplitude de um dos picos magnéticos apresentados nos espectros de difração de nêutrons. Além disso, os efeitos de distorções anisotrópicas causadas pelo efeito Jahn-Teller pela ocupação de manganês em ambientes octaédricos são gradualmente enfraquecidos com a substituição de cátions de zinco²².

Além disso, uma análise dos espectros de difração de nêutrons da figura 8.4 mostra que nenhum pico extra foi observado conforme se aumenta a proporção de zinco, ou seja, todos os picos apresentados correspondem aos da estrutura da ferrita do tipo espinélio. Então, deste modo temos certeza que os cátions de zinco foram

completamente incorporados na estrutura das ferritas e em uma nomenclatura alternativa podemos chamar esses materiais de nanopartículas de ferrita de manganês substituídos por zinco²².

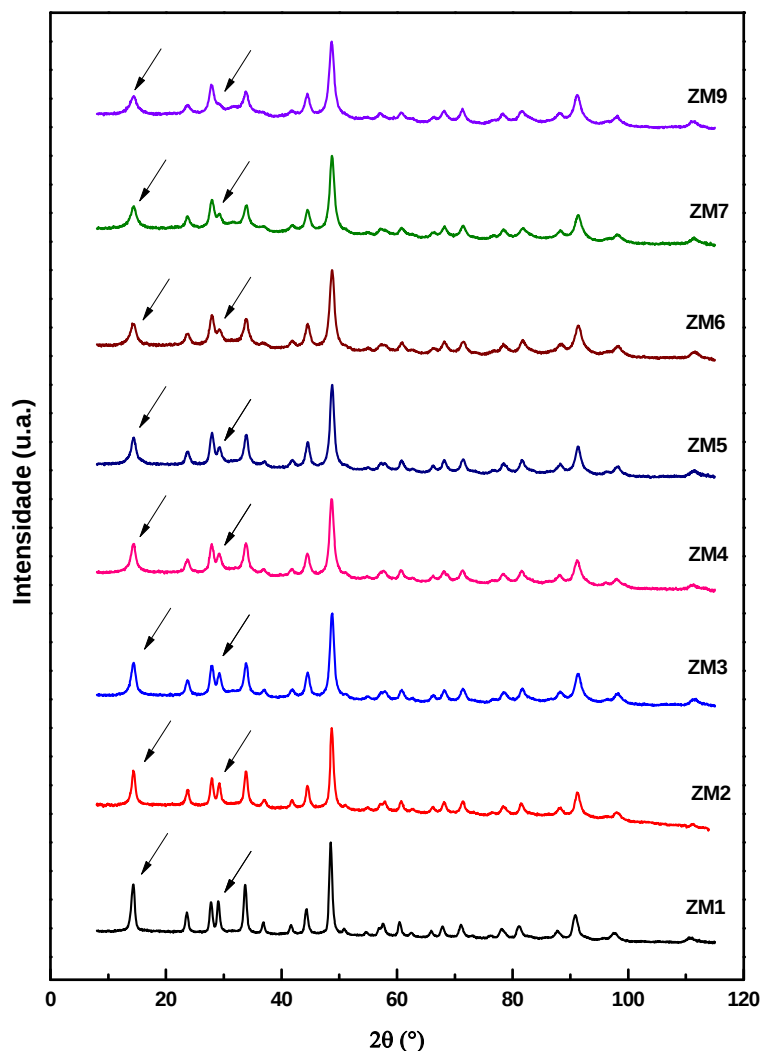


Figura 8.4 – Difratomogramas de nêutrons das amostras de ferrita mista de manganês e zinco obtidos a temperatura ambiente. (Radiação utilizada $\lambda = 1,225286 \text{ \AA}$).

A seguir, será realizada uma análise quantitativa dos espectros de difração de nêutrons. Para isso utilizaremos o método de refinamento de Rietveld para obtenção de informações estruturais e magnéticas das nanopartículas de ferritas mista de Mn-Zn aqui investigadas.

8.3.2 – Refinamento de Rietveld dos Difractogramas de Nêutrons

As nanopartículas de ferrita, objeto de estudo deste trabalho, cristalizam-se numa estrutura espinélio pertencendo ao grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$, com os cátions metálicos ocupando os sítios tetraédricos ($8a$) e octaédricos ($16d$) e os íons de oxigênio na posição $32e$ da Tabela de Wyckoff⁴¹ correspondente. Os valores dos parâmetros de malha a partir dos quais iniciamos o processo de refinamento foram retirados das tabelas^{23,24} JCPDS e as ocupações dos cátions metálicos nos dois tipos de sítios intersticiais são os valores correspondentes às ferritas maciças^{42,43}. Consideramos que não há vacâncias de cátions metálicos no núcleo de nossas nanoestruturas, ou seja, na estrutura da ferrita estequiométrica.

Todas as amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn investigadas neste trabalho passaram pelo tratamento térmico de superfície em nitrato férrico a 100°C para protegê-las da dissociação em meio fortemente ácido (vide seção 2.3.2 do capítulo 2). Desta maneira, este tratamento promove o surgimento de uma camada superficial de maguemita que reveste o núcleo das ferritas estequiométricas e as impede de serem degradadas em meio ácido. Esta camada superficial de maguemita considerada durante o processo de refinamento de Rietveld dentro de um modelo *core-shell* químico que leva em conta a heterogeneidade das partículas estudadas neste trabalho de tese. Com efeito, consideramos ainda que a camada superficial de maguemita apresente uma taxa de ocupação do sítio octaédrico de 83,3% da estrutura ideal^{44,45,46}.

O refinamento foi elaborado considerando uma estrutura de ferrita constituída de três fases: uma fase cristalográfica que leva em conta a estrutura química do material de grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$, uma fase magnética que leva consideração o espalhamento pela estrutura magnética de grupo espacial^{47,48,49} $\text{F}1$ que depende dos momentos magnéticos associados a sítios específicos, sua orientação em relação a outros momentos magnéticos de outros sítios e do fator de forma magnético⁵⁰ e finalmente uma terceira fase também cristalográfica de grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$ que corresponde à camada superficial de maguemita que reveste o núcleo de ferrita estequiométrica. As proporções de cada fase utilizadas para a realização do refinamento foram mantidas constantes¹ nos valores apresentados na tabela 2.2 do capítulo 2.

Para o refinamento da fase magnética, consideramos que os spins estivessem orientados^{40,50,51} ao longo do eixo z em um ordenamento ferrimagnético entre os sítios A e B. Os valores dos momentos magnéticos resultantes dos sítios A e B utilizados como parâmetros iniciais para efetuarmos os refinamentos foram retirados das referências^{19,50}.

Além disso, devido à oxidação do íon Mn, devemos levar em conta o parâmetro de oxidação^{7,52,53} δ , cujo valor varia conforme a proporção de zinco na estrutura e também varia de acordo com o estado de oxidação médio dos cátions de Mn. A partir de medidas de absorção de raios X apresentadas no capítulo 5 e realizadas em nanopartículas de ferrita de Mn, verificou-se que em média o estado de oxidação dos cátions de Mn é aproximadamente 3+. Como verificado no capítulo 7, nas amostras de nanopartículas *core-shell* de ferrita mista de Mn-Zn a oxidação dos cátions de Mn também é favorecida devido ao processo de síntese e os cátions de manganês se apresentam na estrutura da ferrita com uma valência média de aproximadamente 3+. A tabela 8.3 reúne os valores do parâmetro de oxidação δ de acordo com a proporção de zinco na estrutura da ferrita mista de Mn-Zn.

Amostra	Nome	Proporção de zinco y (%)	Parâmetro de oxidação δ
$\text{Zn}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{Fe}_2\text{O}_4$	ZM1	10	0,45
	ZM2	20	0,40
	ZM3	30	0,35
	ZM4	40	0,30
	ZM5	50	0,25
	ZM6	60	0,20
	ZM7	70	0,15
	ZM8	80	0,10
	ZM9	90	0,10

Tabela 8.3 – Variação do parâmetro de oxidação δ com a proporção de zinco y.

A contribuição do fundo contínuo (*background*) foi modelada por uma função polinomial de tipo 1, composta por polinômios de Chebyshev, com 10 termos e a função de perfil que melhor ajusta os picos experimentais é uma função do tipo pseudo-Voigt, que consiste numa combinação linear de funções gaussiana e lorentziana. Os parâmetros estruturais UVW foram obtidos através do refinamento do composto padrão de NAC ($\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$).

As variáveis ajustadas foram o fator de escala, o parâmetro de malha a , a posição dos íons de oxigênio u , a fração de ocupação dos cátions metálicos, os fatores U_{iso} dos cátions localizados nos sítios tetraédricos, octaédricos e dos ânions de oxigênio, os momentos magnéticos resultantes dos sítios tetraédricos $\mu_B(\text{A})$ e octaédricos $\mu_B(\text{B})$, o parâmetro de imperfeição cristalina *strain* ε e o diâmetro médio das nanopartículas D_{NPD} . Os difratogramas foram refinados até os critérios de convergência χ^2 e R_{wp} apresentarem valores abaixo dos níveis críticos⁵⁴ ($\chi^2 < 6,5$ e $R_{\text{wp}} < 10\%$).

Por fim, foram estabelecidos vínculos entre os parâmetros de malha e os diâmetros cristalinos das fases cristalográfica e magnética das ferritas investigadas. Além disso, foram estabelecidos os seguintes vínculos: (i) nos momentos magnéticos ao longo do eixo z dos cátions nos sítios A e nos momentos magnéticos dos cátions nos sítios B de cada fase separadamente, (ii) nos parâmetros U_{iso} dos cátions metálicos dos sítios A e B e nos U_{iso} dos oxigênios correspondentes às três fases.

8.3.3 – Resultados Obtidos

A figura 8.5 mostra o espectro de difração de nêutrons obtidos o refinamento de Rietveld da amostra ZM1.

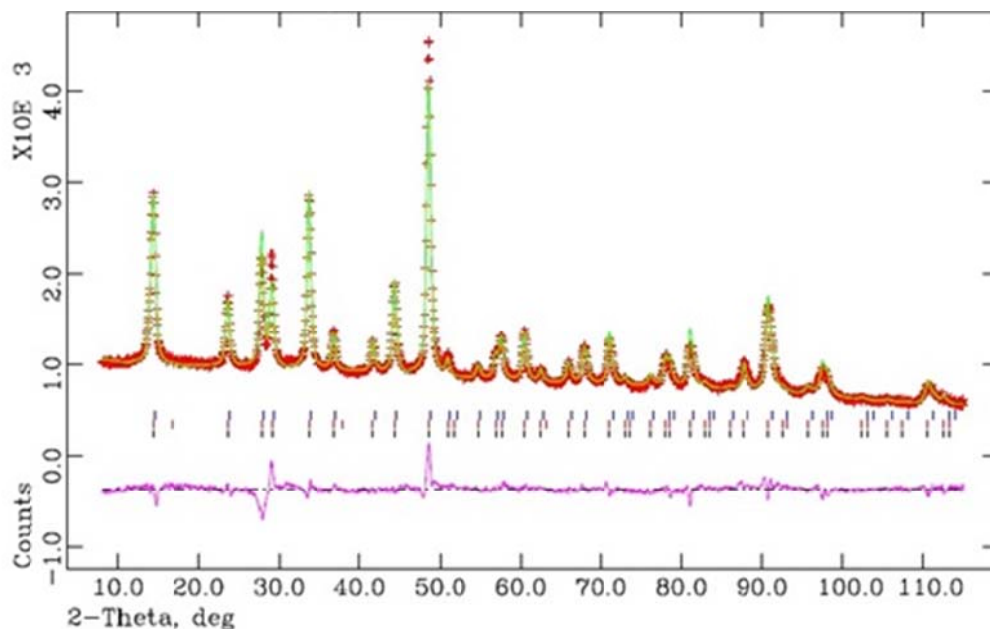


Figura 8.5 - Espectro de difração de nêutrons para o pó de uma amostra de ferrita mista de manganês e zinco ZM1 com 10% de proporção de zinco, mostrando os pontos experimentais (+), o ajuste (linha sólida) e logo abaixo, a diferença entre os pontos experimentais e a curva ajustada pelo refinamento de Rietveld, indicando a qualidade do ajuste. (Radiação utilizada $\lambda = 1,225286 \text{ \AA}$)

Os espectros dos difratogramas refinados das amostras de nanopartículas de ferrita mista com outras proporções de zinco y apresentam grandes semelhanças com o apresentado na figura 8.5 e decidimos omiti-los do corpo da tese.

A tabela 8.4 reúne os valores dos parâmetros estruturais do *core* das amostras de nanopartículas *core-shell* de ferrita mista de Mn-Zn obtidos após o refinamento de Rietveld dos difratogramas de nêutrons das amostras do pó de ferrita mista de Mn-Zn ($0,1 \leq y \leq 0,9$). São eles: o fator de qualidade do ajuste χ^2 e os fatores de precisão R_{wp} e R_p , a posição do oxigênio u , a densidade das nanopartículas d , D_{NPD} é o diâmetro médio das nanopartículas, o parâmetro $Uiso$ relativo ao quadrado da amplitude média de vibração do átomo em torno de sua posição de equilíbrio dos átomos localizados em sítios tetraédricos $Uiso(A)$, octaédricos $Uiso(B)$ e dos oxigênios $Uiso(O)$, os momentos magnéticos resultantes dos sítios A, $\mu_B(A)$ e B, $\mu_B(B)$ e o parâmetro de malha cúbica a .

Amostra	χ^2	$R_{wp}(\%)$	$R_p(\%)$	D_{NPD} (nm)	u	d (g/cm ³)	D_{NPD} (nm)	$Uiso(A)$ $\times 10^{-2}$	$Uiso(B)$ $\times 10^{-2}$	$Uiso(O)$ $\times 10^{-2}$	$\mu_B(A)$ (J T ⁻¹)	$\mu_B(B)$ (J T ⁻¹)	a (Å)
ZM1	1,716	4,19	3,05	19,96	0,2577(2)	5,141	16,96	1,80(9)	2,59(9)	1,24(3)	3,77(8)	-4,5(8)	8,4323(5)
ZM2	1,370	3,42	2,46	15,45	0,2582(3)	5,173	13,38	1,50(9)	1,8(1)	1,24(5)	3,4(1)	-4,2(1)	8,4146(7)
ZM3	1,754	3,82	2,78	11,60	0,2575(4)	5,204	9,84	1,13(8)	1,20(9)	0,92(4)	3,1(1)	-4,3(1)	8,3977(8)
ZM4	1,475	3,36	2,44	11,51	0,2576(4)	5,186	9,49	1,40(9)	1,4(1)	1,17(5)	2,7(1)	-4,2(1)	8,4077(9)
ZM5	1,410	3,66	2,65	11,81	0,2581(6)	5,199	9,62	1,25(8)	1,39(9)	1,07(5)	2,5(1)	-4,7(1)	8,400(1)
ZM6	1,582	3,41	2,45	9,64	0,2577(7)	5,217	7,75	1,10(8)	0,85(9)	0,82(5)	2,2(1)	-4,8(1)	8,391(1)
ZM7	1,999	3,64	2,54	11,00	0,2571(9)	5,203	8,43	1,3(1)	0,9(1)	1,05(7)	2,1(1)	-5,8(2)	8,398(1)
ZM9	1,694	3,41	2,44	9,77	0,256(1)	5,256	7,20	0,85(8)	0,86(9)	0,72(5)	2,9(1)	-5,2(4)	8,399(5)

Tabela 8.4 – Resultados dos Parâmetros estruturais obtidos após o refinamento de Rietveld dos difratogramas de nêutrons das amostras de ferrita mista de manganês e zinco com várias proporções de zinco y. A tabela ainda apresenta os valores dos fatores de qualidade e precisão do refinamento.

Os valores obtidos para os fatores de qualidade χ^2 abaixo de 6,5 e próximos de 1 e dos fatores de precisão R_{wp} e R_p abaixo de 10% indicam uma boa qualidade dos ajustes realizados nos difratogramas de nêutrons das amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn.

A fração de cátions de Fe³⁺ presentes em sítios A (que foi omitida da tabela 8.4) deve ser analisada a partir da fórmula cristalográfica da ferrita espinélio detalhada no

capítulo 2 (equação 2.1). Essa fração coincide com o parâmetro de redistribuição catiônica, x , e não atinge os valores relativos à estrutura normal ($x = 0$) ou à inversa ($x = 1$) para nenhuma das amostras de ferrita mista analisadas nesse trabalho. As amostras à base de ferrita mista de Mn-Zn aqui estudadas apresentam um grau de inversão que varia entre $x = 0,25$ e $x = 0,50$. Alguns fatores podem explicar a diferença entre os resultados obtidos e os valores ideais, dentre eles citamos o processo de síntese *soft chemistry*, a redução do tamanho à escala nanométrica e à oxidação dos íons Mn^{2+} para Mn^{3+} . Os valores obtidos para o grau de inversão estão em bom acordo com aqueles obtidos na literatura. Klencsár⁷ *et al.* investigando nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn sintetizadas pelo método sol-gel com proporções de zinco de 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 0,7; 0,75; 0,8 e 0,9 calcularam o grau de inversão através de uma equação que leva em conta o parâmetro de malha, as distâncias entre os cátions localizados em sítios A e B aos ânions de oxigênio e dos raios iônicos dos cátions presentes na estrutura da ferrita. Os valores de grau de inversão obtidos pelos autores variam numa faixa entre 0,054 a 0,454. Abbas¹¹ *et al.* utilizaram reações de estado sólido pra elaborar nanopartículas de ferrita mista com 25 e 50% de teor de zinco e utilizando equações que levam em conta o parâmetro de malha, as distâncias entre os cátions localizados em sítios A e B aos ânions de oxigênio e dos raios iônicos dos cátions presentes na estrutura da ferrita, os autores obtiveram um grau de inversão de 0,0413 e 0,0427 respectivamente. Outros autores⁸ investigando nanopartículas de ferrita mista de manganês e zinco com 18% de teor de zinco obtiveram um grau de inversão de 0,19 utilizando a técnica de dispersão anômala de dois comprimentos de onda (*Two-Wavelengths Anomalous Dispersion – TWAD*). Também utilizando a técnica TWAD, outros autores encontraram um grau de inversão de 0,12 para amostra de nanopartícula de ferrita mista também com 18% de teor de zinco na estrutura. Utilizando o método de síntese de micelas reversas, Calvin⁵⁵ *et al.* sintetizaram nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn com 36 e 52% de teor de zinco e obtiveram um grau de inversão de 0,40 e 0,27 respectivamente através da técnica de refinamento do sinal de EXAFS com várias bordas de absorção. Em outro trabalho, os autores⁵⁶ também sintetizaram pelo método de micelas reversas nanopartículas de $\text{Zn}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com 21, 25, 36, 38, 52 e 76% de zinco. Utilizando a técnica de EXAFS os autores obtiveram um grau de inversão na faixa compreendida entre 9 e 27%.

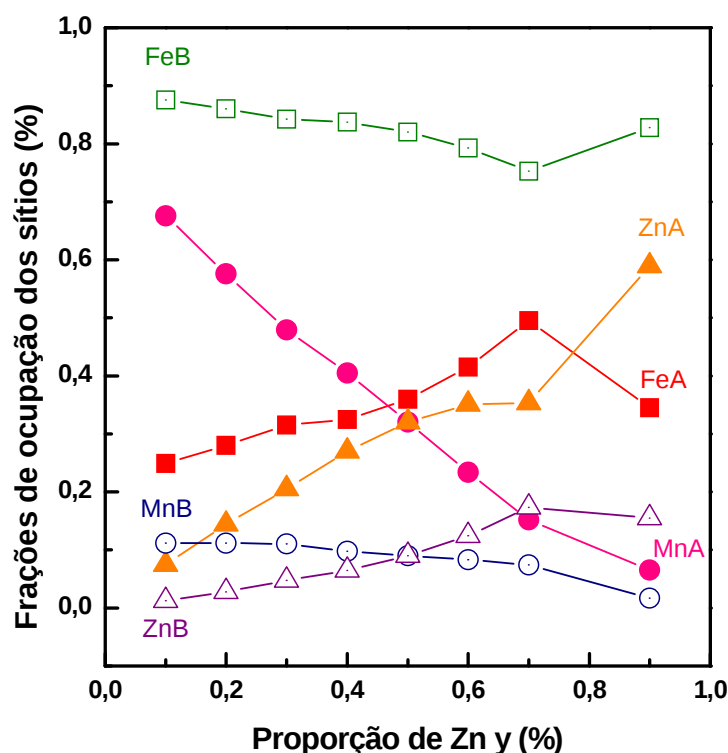


Figura 8.6 - Frações de ocupação dos cátions metálicos nos sítios tetraédricos A e octaédricos B.

Como resultado dos refinamentos de Rietveld dos difratogramas de nêutrons das amostras de ferrita mista de Mn-Zn, obtivemos as frações de ocupação dos cátions metálicos que compõem a estrutura cristalográfica apresentadas na figura 8.6. Desta maneira podemos propor uma estequiometria para as nanopartículas investigadas neste trabalho. A tabela 8.5 apresenta a estequiometria de todas as amostras de ferrita mista de Mn-Zn (com exceção da amostra ZM8 cujo difratogramas de nêutrons não foi coletado por falta de tempo de experimento) com base no teor de zinco y , grau de inversão catiônica x e parâmetro de oxidação δ .

As informações apresentadas na figura 8.6 corroboram as hipóteses levantadas na sessão 8.2.1 de distribuição catiônica metaestável e afinidade química. À medida que mais cátions de Zn^{2+} são incorporados na estrutura da ferrita espinélio, os cátions de Mn são progressivamente substituídos por cátions de Zn^{2+} que por serem íons não magnéticos têm forte afinidade por sítios tetraédricos como reportado por vários autores^{8,9,10,11,12,15,51}. É possível verificar também que as frações de ocupação dos sítios por cátions de Mn diminuem com a incorporação de Zn^{2+} na estrutura dos materiais. Este fato está diretamente relacionado com a diminuição da intensidade dos picos magnéticos com o aumento do teor de zinco observados na figura 8.4. Além disso,

verifica-se que a taxa de ocupação dos sítios octaédricos por cátions de Mn apresenta uma ligeira redução ao contrário da taxa de ocupação dos sítios A por cátions de Mn que diminui bruscamente com o aumento de teor de zinco na estrutura, mostrando a forte afinidade química que os cátions de manganês apresentam por sítios octaédricos. Além disso, verificamos que a fração de ocupação dos sítios A por cátions de Fe^{3+} aumenta à medida que aumenta o teor de zinco na estrutura, mais uma vez corroborando as hipóteses levantadas de distribuição metaestável e forte afinidade química que os cátions apresentam durante o processo de síntese. Como dito na seção 8.2.1, a incorporação de zinco na estrutura espinélio faz com que os cátions de Fe^{3+} sejam forçados a ocuparem os sítios A e dentre os cátions de Fe, Zn e Mn os que possuem menor raio iônico são os cátions de Fe^{3+} o que justifica a diminuição do parâmetro de malha e do tamanho cristalino desses materiais à medida que o teor de zinco aumenta na estrutura.

Amostra	y	x	δ	Estequiometria Sugerida
ZM1	0,1	0,25	10	$[\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,68}\text{Zn}_{0,08}]^{\text{A}}[\text{Fe}_{1,75}\text{Mn}_{0,22}\text{Zn}_{0,02}]^{\text{B}}\text{O}_{4,45}$
ZM2	0,2	0,28	20	$[\text{Fe}_{0,28}\text{Mn}_{0,58}\text{Zn}_{0,14}]^{\text{A}}[\text{Fe}_{1,72}\text{Mn}_{0,22}\text{Zn}_{0,06}]^{\text{B}}\text{O}_{4,40}$
ZM3	0,3	0,32	30	$[\text{Fe}_{0,32}\text{Mn}_{0,48}\text{Zn}_{0,21}]^{\text{A}}[\text{Fe}_{1,69}\text{Mn}_{0,22}\text{Zn}_{0,09}]^{\text{B}}\text{O}_{4,35}$
ZM4	0,4	0,33	40	$[\text{Fe}_{0,33}\text{Mn}_{0,41}\text{Zn}_{0,27}]^{\text{A}}[\text{Fe}_{1,68}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,13}]^{\text{B}}\text{O}_{4,30}$
ZM5	0,5	0,36	50	$[\text{Fe}_{0,36}\text{Mn}_{0,32}\text{Zn}_{0,32}]^{\text{A}}[\text{Fe}_{1,64}\text{Mn}_{0,18}\text{Zn}_{0,18}]^{\text{B}}\text{O}_{4,25}$
ZM6	0,6	0,43	60	$[\text{Fe}_{0,42}\text{Mn}_{0,23}\text{Zn}_{0,35}]^{\text{A}}[\text{Fe}_{1,59}\text{Mn}_{0,17}\text{Zn}_{0,25}]^{\text{B}}\text{O}_{4,20}$
ZM7	0,7	0,50	70	$[\text{Fe}_{0,50}\text{Mn}_{0,15}\text{Zn}_{0,35}]^{\text{A}}[\text{Fe}_{1,51}\text{Mn}_{0,15}\text{Zn}_{0,35}]^{\text{B}}\text{O}_{4,15}$
ZM9	0,9	0,35	80	$[\text{Fe}_{0,35}\text{Mn}_{0,07}\text{Zn}_{0,59}]^{\text{A}}[\text{Fe}_{1,66}\text{Mn}_{0,03}\text{Zn}_{0,31}]^{\text{B}}\text{O}_{4,10}$

Tabela 8.5 – Estequiometria apresentada pelas amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn investigadas neste trabalho.

Em outras palavras, a barreira energética para a elaboração de nanopartículas de ferrita de zinco é menor do que para a formação de nanopartículas de ferrita de Mn. Desta maneira, a baixa energia favorece o fenômeno de nucleação de nanopartículas de ZnFe_2O_4 em relação às ferritas de manganês. Entretanto, nas amostras de nanopartículas que possuem maior concentração de cátions de Mn, as reações de hidrólise ocorrem no sentido de crescimento cristalino, uma vez que os cátions de Zn^{2+} têm forte afinidade

química pelos sítios A, deixando os cátions de Mn ocuparem o resto da malha aleatoriamente. Porém, sabe-se que cátions de Mn^{3+} têm forte afinidade pelos sítios B e uma vez que a oxidação de cátions Mn é observada, espera-se que certa proporção de íons Mn ocupem preferencialmente sítios octaédricos³⁴.

Os efeitos de anisotropia causados pelo efeito Jahn-Teller são gradualmente enfraquecidos uma vez que a fração de cátions de Mn^{3+} que provocam esse tipo de distorção diminui, como é indicado no resultado do refinamento de Rietveld dos difratogramas de nêutrons o qual aponta uma diminuição do número de cátions Mn^{3+} em sítios B.

Vale salientar que as taxas de ocupação dos sítios por cátions metálicos apresentadas na figura 8.6 estão em excelente acordo com aqueles obtidos por EXAFS na seção 7.3.2.1 do capítulo 7. Além disso, as hipóteses de migração catiônica levantadas pelas análises qualitativas das amplitudes das transformadas de Fourier das oscilações de EXAFS das amostras investigadas são confirmadas pelos resultados apresentados na figura 8.6, que por sua vez estão em excelente acordo com as análises das regiões da pré-borda dos espectros de absorção de raios X na região de XANES. Finalmente, podemos ver que as fórmulas químicas obtidas para a amostra ZM2 por EXAFS e refinamento de Rietveld dos difratogramas de nêutrons estão em perfeita sintonia, considerando as distribuições catiônicas obtidas por ambas as técnicas e pelo parâmetro de oxidação δ de 0,40. Esse valor de parâmetro de oxidação é plausível uma vez que o processo de elaboração desses materiais foi realizado em meio aquoso desde a co-precipitação ao condicionamento químico de superfície e a hipótese de excesso de aproximadamente 10% de ânions de oxigênio presentes na superfície das amostras para o balanço de cargas elétricas é perfeitamente satisfeito, sendo assim, o núcleo das nanopartículas permanece apresentando uma estequiometria ideal.

A figura 8.7 apresenta os tamanhos cristalinos das amostras nanopartículas *core-shell* de ferrita mista $\text{Zn}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ em função da proporção de zinco y na estrutura obtidos através do refinamento de Rietveld de nêutrons (triângulos azuis). Uma vez obtido o tamanho cristalino do *core* das amostras de nanopartículas *core-shell* de ferrita mista de Mn-Zn, é possível calcular (vide seção 5.3.2 capítulo 5) o tamanho total das nanopartículas incluindo a espessura e da camada superficial de maguemita. Assim, podemos verificar que o tamanho das nanopartículas diminui conforme a proporção de zinco aumenta. Os valores dos tamanhos obtidos pelo refinamento de nêutrons estão em

236

bom acordo com aqueles apresentados na figura 8.3 tomando a largura à meia altura do pico de maior intensidade [311] dos difratogramas de raios X e utilizando a fórmula de Scherrer para o diâmetro cristalino (triângulos vermelhos) também reunidos na figura 8.7. Além disso, o mesmo padrão é observado utilizando-se ambas as técnicas, ou seja, o tamanho cristalino dos materiais diminui com a incorporação de cátions de Zn^{2+} na estrutura da ferrita espinélio.

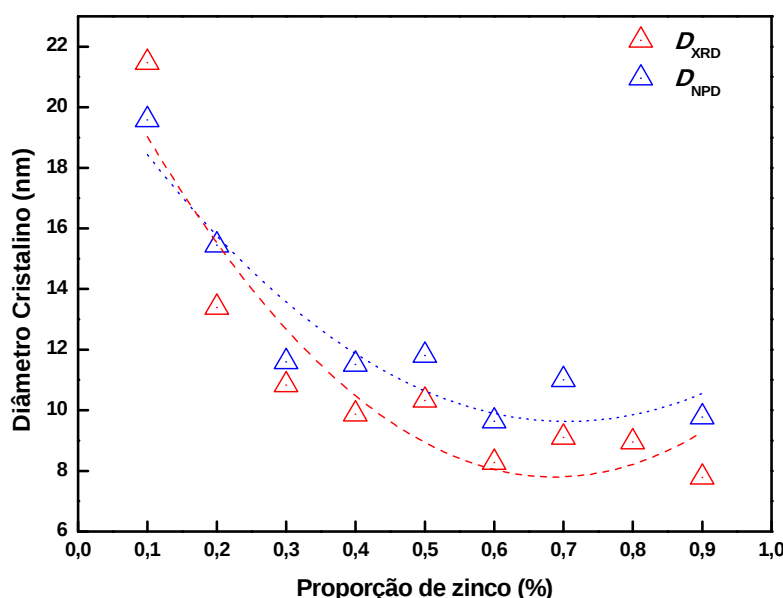


Figura 8.7 - Dependência do tamanho D_{NPD} das nanopartículas de ferrita mista de manganês e zinco com a proporção de zinco y .

Os valores dos parâmetros de rede das amostras de nanopartículas *core-shell* de ferrita mista de Mn-Zn que foram obtidos como resultados dos refinamentos de Rietveld dos difratogramas de nêutrons também estão reunidos na tabela 8.4. Os valores dos parâmetros de malha diminuem com o aumento da proporção de zinco na estrutura da ferrita, de forma bastante semelhante ao que acontece com o tamanho cristalino. A razão disso também reside na distribuição metaestável e na afinidade química dos cátions metálicos. Durante a formação de nanopartículas de ferrita, a distribuição catiônica é metaestável o que implica numa significativa fração de cátions Mn^{3+} e Zn^{2+} que pode ser encontrada em ambiente octaédrico (veja figura 8.6) forçando assim os cátions de ferro aos sítios A, contra sua preferência. Dos três cátions metálicos constituintes da estrutura das ferritas mistas de $\text{Zn}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{Fe}_2\text{O}_4$, os cátions de Fe^{3+} são

aqueles que apresentam menor raio iônico³⁰. Portanto, a ocupação dos sítios tetraédricos por cátions de Fe^{3+} ao invés de cátions de Mn e Zn implica numa contração do parâmetro de malha.

Mais uma vez aqui reforçamos o fato de que os valores obtidos para os parâmetros de malha das amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn não assumem os valores previstos pela lei de Vegard devido ao tipo de síntese elaborada e ao procedimento de tratamento de superfície em nitrato férrico realizado nessas amostras que promove a incorporação de uma camada superficial de maguemita que possuiu um parâmetro de malha menor do que aqueles apresentados pelas nanopartículas de ferrita de manganês e zinco.

Os valores dos momentos magnéticos resultantes dos sítios A e B também são apresentados na tabela 8.4. A figura 8.8 apresenta a variação dos magnétons de Bohr dos sítios A e B em função da proporção de zinco y . Podemos verificar que os números de magnétons de Bohr resultantes dos sítios A diminui conforme o teor de zinco aumenta, devido à incorporação de cátions de Zn^{2+} não magnéticos em sítios A e redução de cátions Mn nesse sítio conforme mostra a figura 8.6.

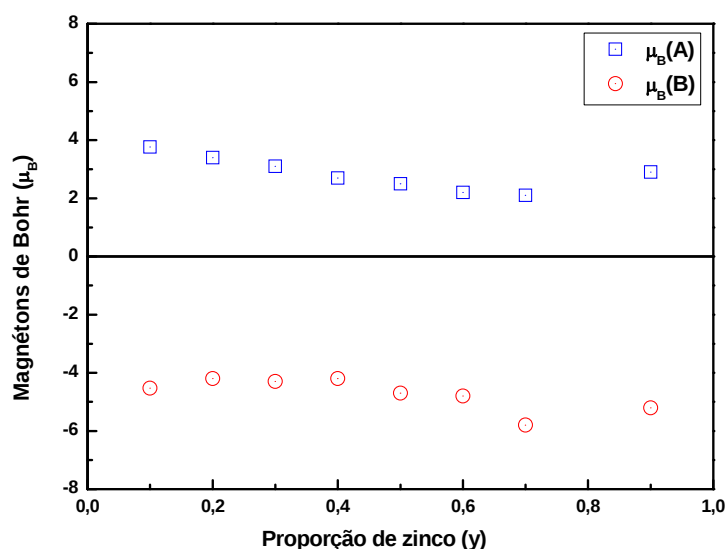


Figura 8.8 - Dependência dos magnétons de Bohr dos sítios A e B das nanopartículas de ferrita mista de manganês e zinco em função da proporção de zinco y .

A incorporação de cátions de zinco na estrutura das ferritas mistas de Mn-Zn é acompanhada por um aumento na densidade desses materiais como sugerem os

resultados apresentados na tabela 8.4. Este mesmo comportamento foi observado por outros autores^{57,58} que calcularam a densidade das nanopartículas através de uma equação que leva em conta a massa molecular e o parâmetro de rede. O aumento da densidade das partículas em função do teor de zinco se deve pela progressiva substituição de cátions de Mn que apresentam uma massa atômica menor (54,94 u) por cátions de Zn de maior massa atômica (65,41 u).

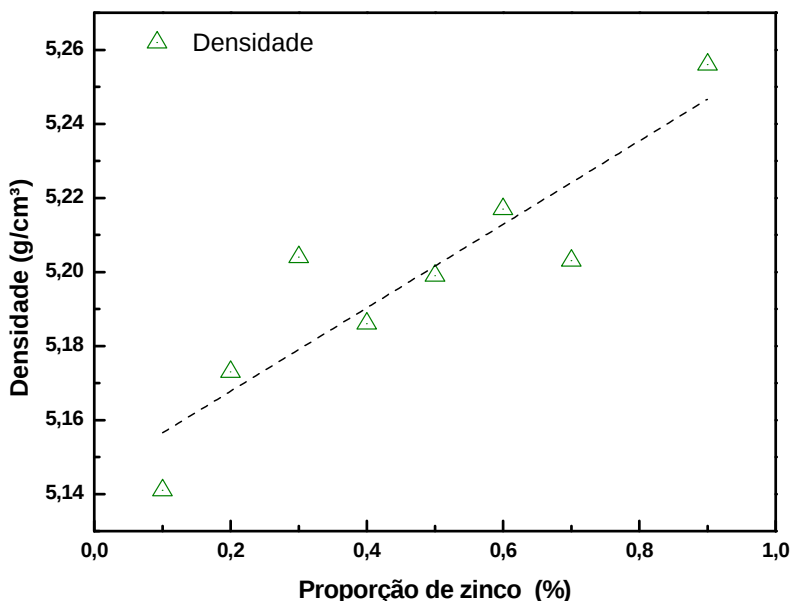


Figura 8.9 – Variação da densidade das partículas com o aumento da proporção de zinco na estrutura.

A partir dos valores das massas dos átomos que compõe a malha cúbica e do parâmetro refinado dessa malha, é possível ter acesso aos valores das densidades calculadas pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas de nêutrons para ambas as fases, $d_{\text{núcleo}}$ e $d_{\text{superfície}}$. Utilizando-se esses valores assim como a percentagem de contribuição de cada fase (tabela 2.2, capítulo 2), a densidade média das nanopartículas

é dada por $d_{\text{partícula}} = \frac{\phi_n}{\phi_p} d_{\text{núcleo}} + \frac{\phi_s}{\phi_p} d_{\text{superfície}}$. Os valores obtidos estão representados em

função do teor de zinco na figura 8.9 para todas as amostras. Como observado, à medida que o a proporção de zinco na estrutura das nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn aumenta, a densidade calculada das partículas também aumentam apresentando um comportamento aproximadamente linear, como verificado também por Attia⁵⁷ e

Ghazanfar⁵⁸ *et al.* O aumento da densidade desses materiais pode ser atribuído ao peso atômico e ao raio iônico dos íons constituintes desses materiais.

Para todas as amostras de ferrita mista $Zn_yMn_{(1-y)}Fe_2O_4$ os valores da posição do oxigênio se mantêm praticamente inalterados e os valores do parâmetro U_{iso} não fornecem alterações significativas com o aumento da proporção de zinco na estrutura conforme podemos constatar pelos valores apresentados na tabela 8.4. De posse dos valores das frações de ocupação dos cátions metálicos apresentados na tabela 8.4 e figura 8.6 analisaremos os difratogramas de raios X das amostras de ferrita mista $Zn_yMn_{(1-y)}Fe_2O_4$.

8.4 – REFINAMENTO DE RIETVELD DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X

8.4.1 – Procedimentos Realizados para o Refinamento de Rietveld dos Difratogramas de Raios X

Seguindo nosso objetivo de investigação estrutural, efetuamos um refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios X das amostras de ferrita mista $Zn_yMn_{(1-y)}Fe_2O_4$. O procedimento utilizado para realizar o refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios X é semelhante ao apresentado na seção 8.3.2. Entretanto, para efetuarmos o refinamento dos difratogramas dessas amostras, fixaremos os valores dos diâmetros cristalinos (obtidos pelo formalismo de Scherrer), dos parâmetros U_{iso} e das frações de distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos nos valores obtidos pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas de nêutrons apresentados na tabela 8.4. Desta maneira alimentamos o programa GSAS com informações estruturais necessárias para que sejam ajustados os valores dos parâmetros de malha a , posições do oxigênio u e das densidades das nanopartículas d .

Como todas as amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn sofreram tratamento térmico de superfície em nitrato férrico, foram consideradas duas fases durante o refinamento: um *core* de ferrita mista de Mn-Zn com variadas proporções de zinco y ($0,1 \leq y \leq 0,9$) e uma segunda fase correspondente à camada superficial de

maguemita (*shell*), com exceção da amostra ZM8 cujo difratograma de nêutrons não foi coletado. O núcleo tem composição estequiométrica com uma fração molar em metal divalente igual a 0,33 e a camada superficial apresenta uma composição química média do tipo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que reflete a substituição dos cátions divalentes na superfície dos nanogrãos por íons Fe^{3+} , como verificado no capítulo 2 (tabela 2.2) por resultados de dosagens químicas. Entretanto, devido à oxidação dos cátions de Mn^{2+} para Mn^{3+} observada em nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn, devemos considerar o parâmetro de oxidação δ cujos valores variam de acordo com a proporção de zinco na estrutura do nanomaterial (veja tabela 8.3).

Nesse processo de refinamento que utiliza duas fases, o valor da porcentagem de cada uma delas foi fixado utilizando os valores das frações volumétricas de núcleos e de camadas superficiais normalizadas pela fração volumétrica de partícula (vide tabela 2.2). Novamente aqui, os valores dos parâmetros de malha utilizados para iniciar o refinamento são os valores retirados das tabelas JCPDS.

8.4.2 – Resultados do Refinamento de Rietveld dos Difratogramas de Raios X

O difratograma de raios X obtido após o refinamento de Rietveld da amostra ZM3 é apresentado na figura 8.10. Os valores dos fatores de qualidade e precisão de todos os refinamentos realizados apresentaram fatores de qualidade e precisão abaixo dos limites críticos aceitáveis pela literatura⁵⁴ mostrando assim que a curva teórica calculada pelo programa a partir das informações estruturais fixadas para a realização do refinamento ajusta bem os pontos experimentais. Vale ressaltar que todos os difratogramas refinados apresentaram qualidades semelhantes ao obtido para a mostra ZM3.

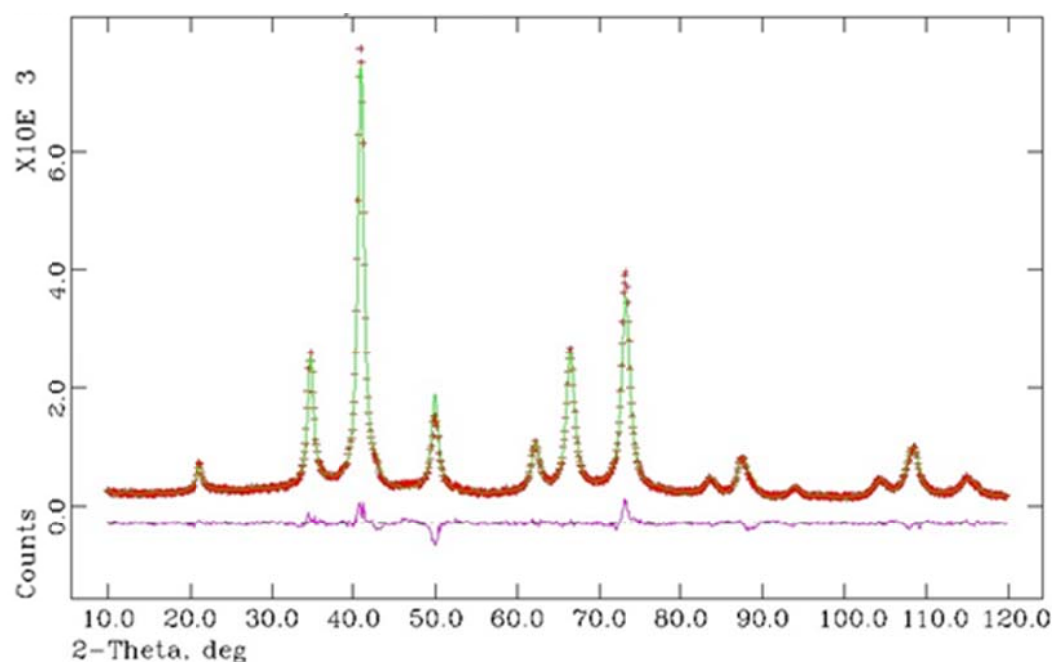


Figura 8.10 - Espectro de raios X da amostra ZM3 com 30% de teor de zinco após o refinamento de Rietveld, mostrando os pontos experimentais (+), o ajuste (linha sólida) e logo abaixo, a diferença entre os pontos experimentais e a curva ajustada pelo refinamento de Rietveld, indicando a qualidade do ajuste. (Radiação utilizada: $\lambda = 1,77155 \text{ \AA}$).

A tabela 8.7 reúne os valores obtidos para o parâmetro de malha e posição espacial do oxigênio de todas as amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn investigadas neste trabalho além dos valores obtidos para o parâmetro de rede e posição do oxigênio para a camada superficial de maguemita.

Amostra	D_{RX} (nm)	$a_{n\acute{u}cleo}$ (Å)	$a_{superf\acute{ı}cie}$ (Å)	$u_{n\acute{u}cleo}$	$u_{superf\acute{ı}cie}$
ZM1	21,47	8,447(1)	8,393(1)	0,2526(5)	0,252(4)
ZM2	13,39	8,430(1)	8,383(1)	0,2557(4)	0,253(2)
ZM3	10,83	8,405(2)	8,368(2)	0,2530(1)	0,252(3)
ZM4	9,87	8,396(3)	8,381(1)	0,2562(7)	0,256(1)
ZM5	10,33	8,380(1)	8,393(1)	0,2501(6)	0,255(6)
ZM6	8,27	8,395(3)	8,381(2)	0,2580(1)	0,258(1)
ZM7	9,10	8,372(5)	8,393(3)	0,2570(2)	0,255(1)
ZM9	8,95	8,346(4)	8,385(7)	0,2550(5)	0,250(5)

Tabela 8.7 - Parâmetros estruturais refinados (posição espacial do oxigênio e parâmetro de rede) para ambas as fases (núcleo de ferrita $Zn_yMn_{(1-y)}Fe_2O_{4+\delta}$ e superfície de maguemita).

Podemos verificar que enquanto que o valor do parâmetro de malha da camada superficial oscila em torno do valor ideal da maguemita, o valor do parâmetro de malha do núcleo de ferrita estequiométrica diminui com o aumento da proporção de zinco.

Assim, a incorporação de zinco na estrutura do material não altera o parâmetro de malha da maguemita, mas promove uma progressiva redução do parâmetro de malha do núcleo dos materiais investigados. Além disso, após o refinamento, os parâmetros de malha, tanto do núcleo quanto da superfície, não correspondem aos valores determinados pelas tabelas JCPDS. Isto pode decorrer do fato de que, após o tratamento de superfície em nitrato férrico, a introdução de uma camada superficial faz com que os parâmetros de malha se modifiquem para que esta seja mais bem alocada na partícula. Vale ressaltar que devido ao processo de condicionamento químico de superfície em nitrato férrico, os valores de parâmetro de malha não obedecem à lei de Vegard devido à presença da camada de maguemita que reveste o núcleo das nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn.

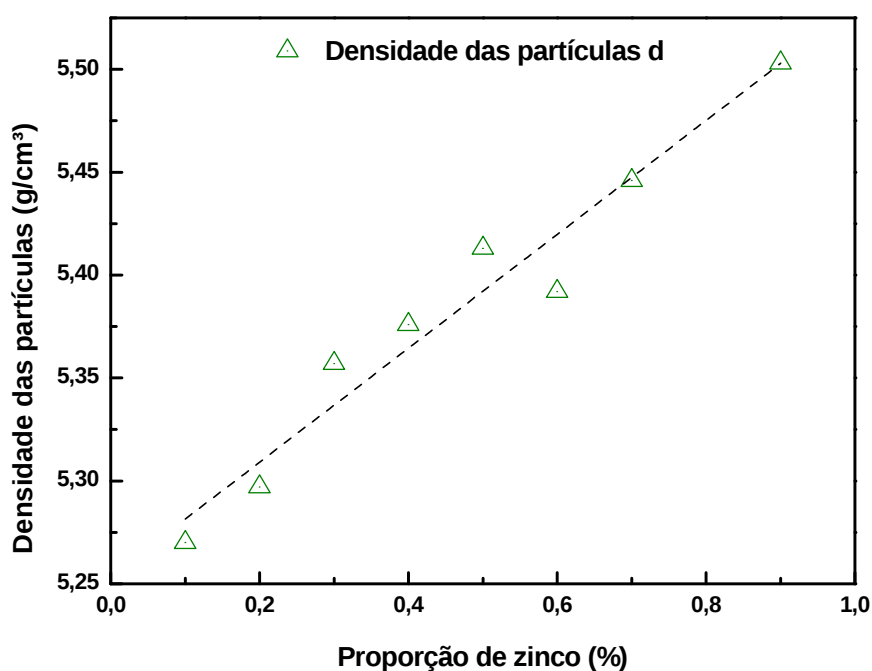


Figura 8.11 – Densidades das nanopartículas de ferrita mista investigadas neste trabalho em função do teor de Zn na estrutura do espinélio.

Podemos verificar também que os valores encontrados para a posição espacial do oxigênio não corresponde ao valor obtido para um empacotamento cúbico compacto ideal. Como mencionado anteriormente, diferenças nos raios iônicos dos cátions podem facilmente promover distorções nas posições dos oxigênios, especialmente quando

foram produzidas distorções no parâmetro de malha para melhor ajustar a camada superficial de maguemita.

O comportamento da densidade das nanopartículas *core-shell* de ferrita mista de Mn-Zn em função da proporção de zinco presente na estrutura do espinélio é apresentado na figura 8.11. A densidade das nanopartículas aumenta com teor de zinco provavelmente devido ao peso atômico e ao raio iônico dos íons constituintes desses materiais.

8.5 – CONCLUSÃO

As técnicas de difração de raios X e nêutrons foram usadas de maneira complementar para completa obtenção de informações sobre os parâmetros estruturais das ferritas mistas de manganês e zinco. O processo de síntese dos materiais levam a modificações em relação aos materiais *bulk* em particular os parâmetros de malha obtidos são inferiores aos obtidos para os materiais maciços e não obedecem à lei de Vegard devido à presença da camada superficial de maguemita. Além disso, com o aumento da proporção de zinco na estrutura desses materiais é observada uma diminuição do tamanho cristalino justificado pela distribuição catiônica metaestável e pela forte afinidade química por algum tipo de interstício particular.

Análises dos difratogramas de nêutrons permitiram verificar alterações na estrutura magnética derivadas da progressiva substituição de cátions metálicos de Mn por cátions não magnéticos de Zn, o que colabora para uma progressiva diminuição da magnetização do material. Refinamentos de Rietveld dos difratogramas permitiram determinar as taxas de ocupação dos sítios da estrutura do espinélio pelos cátions metálicos constituintes das ferritas mistas de Mn-Zn corroborando evidências de forte afinidade química dos cátions de Mn e Fe por ambiente octaédricos e dos cátions de Zn por ambientes tetraédricos. A estequiometria desses materiais depende do teor de zinco na estrutura, do grau de inversão e do parâmetro de oxidação uma vez que cátions de Mn presentes em amostras de nanopartículas de ferrita de Mn-Zn apresentam alta probabilidade de sofrer oxidação parcial. Finalmente, os resultados obtidos através do refinamento de Rietveld dos difratogramas de nêutrons estão em excelente acordo com aqueles apresentados pelas análises da região da pré-borda do espectro de XANES e das

análises qualitativas das amplitudes das transformadas de Fourier dos sinais EXAFS coletados no capítulo 7.

De posse das frações de ocupação dos cátions metálicos nos interstícios da ferrita espinélio, os refinamentos dos difratogramas de raios X foram realizados para obtenção de parâmetros estruturais que permitiram uma maior compreensão do comportamento das ferritas mistas de Mn-Zn com a variação da proporção de Zn na estrutura desses materiais apresentando fatores de qualidade e precisão que se mostraram inferiores aos limites críticos aceitáveis pela literatura. Em particular, é possível realizar o refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios X antes impossíveis de serem realizados devido aos fatores de espalhamento dos cátions metálicos serem bastante próximos e também é possível estudar as modificações estruturais tanto do núcleo quanto da superfície decorrentes da incorporação de zinco na estrutura dos materiais investigados.

8.6 – REFERÊNCIAS

- ¹ J. A. Gomes, G. M. Azevedo, J. Depeyrot, J. Mestnik-Filho, F. L. O. Paula, F. A. Tourinho, and R. Perzynski, Structural, Chemical, and Magnetic Investigations of Core–Shell Zinc Ferrite Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, 116, 24281–24291, (2012).
- ² Veja <http://www.icdd.com/> (Acessado 28/12/2015).
- ³ P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*. 26, 98 (1918).
- ⁴ E. Hema, A. Manikandan, P. Karthika, S. A. Antony and B. R. Venkatraman. A novel synthesis of Zn^{2+} -doped CoFe_2O_4 spinel nanoparticles: structural, morphological, opto-magnetic and catalytic properties. *J. Supercond. Nov. Magn.*, (28): 2539-2552 (2015).
- ⁵ A. M. Cojocariu, M. Soroceanu, L. Hrib, V. Nica and O. F. Caltun. Microstructure and magnetic properties of substituted (Cr, Mn) – cobalto ferrite nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*. 135, 728-732 (2012).
- ⁶ M. M. Rashad and M. I. Nasr. Controlling the microstructure and magnetic properties of Mn-Zn ferrites nanopowders synthesized by co-precipitation method. *Electronic Materials Letters*. 8(3): 325-329 (2012).
- ⁷ Z. Klencsár, G. Tolnai, L. Korecz, I. Sajó, P. Németh, J. Osán, S. Mészáros and E. Kuzmann. Cation distribution and related properties of $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel nanoparticles. *Solid State Sciences*. 24, 90-100 (2013).
- ⁸ S. Sakurai, S. Sasaki, M. Okube, H. Ohara, T. Toyoda. Cation distribution and valence state in Mn–Zn ferrite examined by synchrotron X-rays. *Physica B*. 403, 3589– 3595 (2008).
- ⁹ R. Arulmurugan, B. Jeyadevan, G. Vaidyanathan and S. Sendhilnathan. Effect of zinc substitution on Co–Zn and Mn–Zn ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 288, 470–477, (2005).
- ¹⁰ S. Calvin, E. E. Carpenter, B. Ravel, V. G. Harris and S. A. Morrison. Multiedge refinement of extended x-ray-absorption fine structure of manganese zinc ferrite nanoparticles, *Physical Review B*. 66, 224405 (2002).
- ¹¹ T. Abbas, Y. Khan, M. Ahmad and S. Anwar. X-ray diffraction study of the cation distribution in the Mn-Zn-ferrite. *Solid State Communications*. 82(9): 701-703, (1992).
- ¹² E. V. Gopalan, I. A. A-Omari, K. A. Malini, P. A. Joy, D. S. Kumar, Y. Yoshida and M. R. Anantharamn. Impact of zinc substitution on the structural and magnetic properties of chemically derived nanosized manganese zinc mixed ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 321: 1092-1099 (2009).
- ¹³ N. Wiriya, A. Bootchanont, S. Maensiri and E. Swatsitang. Magnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles prepared by hydrothermal method, *Microelectronic Engineering*, 1-8, 126 (2014).
- ¹⁴ S. A. El-Badry. Influence of processing parameters on the magnetic properties of Mn-Zn ferrites. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*. 10(5), 397-407 (2011).
- ¹⁵ D. Makovec, A. Kodre, I. Arčon and M. Drofenik, Structure of manganese zinc ferrite spinel nanoparticles prepared with co-precipitation in reversed microemulsions, *J Nanopart Res.*, 11: 1145–1158 (2009).

- ¹⁶ A. K. M. Zakaria, M. A. Asgar, S.-G. Eriksson, F. U. Ahmed, S. M. Yunus, A. K. Azad and H. Rundlöf. Preparation of Zn substituted Ni-Fe-Cr ferrite and study of the crystal structure by neutron diffraction. *Materials Letters*. 57, 4243-4250 (2003).
- ¹⁷ A. K. M. Zakaria, M. A. Asgar, S.-G. Eriksson, F. U. Ahmed, S. M. Yunus and R. Delaplane. Neutron diffraction study of magnetic structure in the diluted spinel ferrite $\text{Zn}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 272-276, e1807-e1809 (2004).
- ¹⁸ H. Parmar, P. Acharya, R. V. Upadhyay, V. Siruguri and S. Rayaprol. Low temperature magnetic ground state in bulk $\text{Co}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrite system: neutron diffraction, magnetization and ac-susceptibility studies. *Solid State Communications*. 153, 60-65 (2013).
- ¹⁹ J. J. Thomas, A. B. Shinde, P. S. R. Krishna and N. Kalarikkal. Temperature dependent neutron diffraction and Mössbauer studies in zinc ferrite nanoparticles. *Materials Research Bulletin*. 48:1506-1511, (2013).
- ²⁰ Veja <http://lnls.cnpem.br/> (Acessado 21.06.2015).
- ²¹ C. Hammond. *The basics of Crystallography and diffraction*, Oxford University Press. New York USA, (1997).
- ²² H. Mamiya, N. Terada, H. Kitazawa, A. Hoshikawa and T. Ishigaki, Structural and Magnetic Properties of Dilute Spinel Ferrites: Neutron Diffractometry and Magnetometry Investigations, *Journal of Magnetism*, 16(2) 134-139 (2011).
- ²³ Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Manganese Iron Oxide (Jacobsite) – JCPDS, No. 01-073-1964. Notas técnicas, International Centre for Diffraction Data, 2011.
- ²⁴ Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Zinc Iron Oxide – JCPDS, No. 22-1012. Notas técnicas, International Centre for Diffraction Data, 2008.
- ²⁵ C. Rath, K. K. Sahu, S. Anand, S. K. Date, N. C. Mishra and R.P. Das. Preparation and characterization of nanosize Mn-Zn ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 202, 77-84 (1999).
- ²⁶ Y. Moro, H. Katayanagi, S. Kimura, D. Shigeoka, T. Hiroki, T. Mashino and Y. Ichianagi. Size control of Mn-Zn ferrite nanoparticles and their XAFS spectra. *Surface and Interface Analysis*. 42, 1655-1658 (2010).
- ²⁷ D. Makovec, A. Kodre, I. Arčon and M. Drofenik, Structure of manganese zinc ferrite spinel nanoparticles prepared with co-precipitation in reversed microemulsions, *J Nanopart Res.*, 11: 1145–1158 (2009).
- ²⁸ A. Kodre, I. Arčon, J. P. Gomilšek and D. Markovec. An expanded EXAFS model of Mn, Zn and Fe Spinel Nanoparticles. *Acta Chim. Slov.*, 55, 125-131, (2008).
- ²⁹ F. H. Martins, J. A. Gomes, F. G. da Silva, F. L. O. Paula, R. Aquino, J. Mestnik-Filho, P. Bonville, R. Perzynski and J. Depeyrot. Local Structure of Core-Shell $\text{MnFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ Based Nanocrystals: Cation Distribution and Valence State of Manganese Ions. *J. Phys. Chem C*. Para ser publicado (2016).
- ³⁰ Database of Ionic Radii, Hosted by the Atomistic Simulation Group in the Materials Department of Imperial College, <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/radius.php>.

-
- ³¹ M. M. Hessian, M. M. Rashad, K. El-Barawy, I. A. Ibrahim. Influence of manganese substitution and annealing temperature on the formation, microstructure and magnetic properties of Mn–Zn ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 320, 1615–1621, (2008).
- ³² D. F. Shriver, P. W. Atkins and C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, (1990).
- ³³ M. A. Amer. Mössbauer, infrared, and X-Ray studies of the Mn-Zn ferrites. *Physica Status Solidi (a)*, 151(1):205–214, 1995.
- ³⁴ Rafael Cabreira Gomes. Dispersões de nanopartículas magnéticas do tipo *core-shell*: propriedades magnéticas e termofusivas. Tese de Doutorado em cotutela entre as universidades UPMC e UnB, (2014).
- ³⁵ Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Maghemite – JCPDS, No. 39-1346. Notas técnicas, International Centre for Diffraction Data.
- ³⁶ P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*. 26, 98 (1918).
- ³⁷ E. Auzans, D. Zins, E. Blums and R. Massart. Synthesis and properties of Mn-Zn ferrite ferrofluids. *Journal of Materials Science*, 34: 1253-1260, (1999).
- ³⁸ C. Larson, R. B. Von Dreele. “General Structure Analysis System”, Los Alamos National Laboratory.
<http://www.ccp14.ac.uk/ccp/ccp14/ftp-irror/gsas/public/gsas/manual/GSASManual.pdf>
 (Acessado 23.06.2015).
- ³⁹ G. E. Bacon, K. Lonsdale. *Neutron Diffraction*. Atomic Energy Research Establishment, 1955.
- ⁴⁰ E. Solano, C. Frontera, T. Puig. X. Obradors, S. Ricart and J. Ros. Neutron and x ray diffraction study of ferrite nanocrystals obtained by microwave-assisted growth. A structural comparison with the thermal synthetic route. *J. Appl. Cryst.*, 414-420 47 (2013).
- ⁴¹ *International Tables for Crystallography A: Space-Group Symmetry*. The International Union for Crystallography, D. Reidel Publishing Company. Holland/Boston: USA, Fifth Edition, (2002).
- ⁴² D. Carta, M. F. Casula, A. Falqui, D. Loche, G. Mountjoy, C. Sangregorio, A. Corrias. A Structural and Magnetic Investigation of the Inversion Degree in Ferrite Nanocrystals MFe_2O_4 ($M = Mn, Co, Ni$). *J. Phys. Chem. C.*, 113:8606-8615 (2009).
- ⁴³ A. Yang, C. N. Chinnsamy, J. M. Greneche, Y. Chen, S. D. Yoon, Z. Chen, K. Hsu, Z. Cai, K. Ziemer, C. Vittoria, V. G. Harris. Enhanced Néel Temperature in Mn Ferrite Nanoparticles Linked to Growth-Rate-Induced Cation Inversion. *Nanotechnology*. 20: 1-9, (2009).
- ⁴⁴ J. Jasinski, K. E. Pinkerton, I. M. Kennedy and V. J. Leppert, Surface oxidation state of combustion-synthesized γ - Fe_2O_3 nanoparticles determined by electron energy loss spectroscopy in the transmission electron microscope, *Sensors and Actuators B*, 109, 19–23, (2005).

- ⁴⁵ I. V. Golosovsky, M. Tovar, U. Hoffman, I. Mirebeau, F. Fauth, D. A. Kurdyukov and Y. A. Kumzerov. Diffraction Studies of the Crystalline and Magnetic Structures of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanostructured in Porous Glass. *JETP Letters*. 83(7), (2006).
- ⁴⁶ J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, E. Devlin and A. Kostikas, Size-dependent magnetic properties of MnFe_2O_4 fine particles synthesized by coprecipitation, *Phys. Rev. B.*, 54, 92880, (1996).
- ⁴⁷ B. D. Litvin, Tables of crystallographic properties of magnetic space groups, *Acta Cryst.* A64 419–424 (2008).
- ⁴⁸ G. F. Goya, H. R. Rechenberg, M. Chen, W. B. Yelon. Magnetic Irreversibility in Ultrafine ZnFe_2O_4 Particles. *J. Appl. Phys.*, **87**(11): 8005-8007 (2000).
- ⁴⁹ S. A. Ivanov, R. Tellgren, F. Porcher, G. André, T. Ericsson, P. Nordblad, N. Sadoskaya, G. Kaleva, E. Politova, M. Baldini, C. Sun, D. Arvanitis, P. Anil Kumar and R. Mathieu. Structural and magnetic properties of nickel antimony ferrosinels. *Materials Chemistry and Physics*. 158, 127-137(2015).
- ⁵⁰ J. M. Hasting, L. M. Corliss. Neutron Diffraction Study of Manganese Ferrite. *Phys. Rev.*, 104(2): 328-331, (1956).
- ⁵¹ A. Okita, F. Saito, S. Sasaki, T. Toyoda and H. Koinuma. Determination of Cation Distribution in Mn-Zn-Fe Ferrite by X-ray Anomalous Scattering. *Japanese Journal of Applied Physics*. 37, 3441-3445, (1998).
- ⁵² M. A. Denecke, W. Gunber, G. Buxbaum and P. Kuske, Manganese valence in precipitated manganese ferrite, *Mat. Res. Bull.*, 27, 507-514, (1992).
- ⁵³ F. Agnoli, B. Albouy, P. Tailhades and A. Rousset. Manganites de fer de structure spinelle déformée à très fort champ coercitif. Exemple de l'oxyde lacunaire à valence mixte $\text{Mn}_{1.7}\text{Fe}_{1.3}\text{O}_{4+\delta}$. *C. R. Acad. Sci. Paris. t.2, série II*, 525-530, (1999).
- ⁵⁴ D. Ko, K. R. Poeppelmeier, D. R. Kammler, G. B. Gonzalez, T. O. Mason, D. L. Williamson, D. L. Young, T. J. Coutts. Cation Distribution of the Transparent Conductor and Spinel Oxide Solution $\text{Cd}_{1+x}\text{In}_{2-2x}\text{Sn}_x\text{O}_4$. *J. Solid State Chem.*, **163**: 259-266 (2002).
- ⁵⁵ S. Calvin, E. E. Carpenter, V. G. Harris and S. A. Morrison. Use of multiple-edge refinement of extended x-ray absorption fine structure to determine site occupancy in mixed ferrite nanoparticles. *Applied Physics Letters*. 81(20), 11 November (2002).
- ⁵⁶ S. Calvin, E. E. Carpenter, B. Ravel, V. G. Harris and S. A. Morrison. Multiedge refinement of extended x-ray-absorption fine structure of manganese zinc ferrite nanoparticles, *Physical Review B*. 66, 224405 (2002).
- ⁵⁷ S. M. Attia. Study of Cation Distribution of Mn-Zn Ferrites. *Egypt Journal of Solids*. 29(2) 329-240 (2006)
- ⁵⁸ U. Ghazanfar, S. A. Siddiqi and G. Abbas. Structural analysis of the Mn-Zn ferrites using XRD technique. *Materials Science and Engineering B*. 118, 84-86 (2005).

CONCLUSÕES

CONCLUSÕES

A pesquisa científica realizada neste trabalho de tese teve como objetivo investigar as propriedades estruturais de nanopartículas magnéticas com estrutura *core-shell*. Nesse contexto foram sintetizadas amostras de partículas de tamanho manométrico do tipo *core-shell* de ferrita de manganês (MnFe_2O_4), ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) e ferrita mista de Mn-Zn ($\text{Zn}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{Fe}_2\text{O}_4$) a partir do método de co-precipitação hidrotérmica. Para garantir a estabilidade coloidal desses materiais, um tratamento empírico de superfície em nitrato férrico à 100°C foi realizado o que culminou na formação de uma fina camada superficial rica em ferro que previne a dissolução química desses compostos em meio altamente ácido. Após o tratamento de superfície os materiais apresentam uma estrutura do tipo *core-shell* onde o núcleo é composto de ferrita estequiométrica e a camada superficial é formada pela maguemita. As amostras investigadas continham nanopartículas magnéticas de ferrita MFe_2O_4 (M= Mn e Co) com diferentes tempos de tratamento de superfície com o intuito de investigar as modificações estruturais decorrentes da duração desse tratamento; e nanopartículas magnéticas de ferrita mista de manganês e zinco $\text{Zn}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com diferentes proporções de zinco para acompanharmos a evolução das propriedades estruturais desses materiais conforme o teor de zinco na estrutura varie. Medidas de dosagens químicas permitiram verificar as proporções de cátions metálicos presentes na composição química desses materiais, determinar as frações volumétricas do núcleo e da superfície bem como a espessura da camada superficial de maguemita.

Num segundo momento, as modificações estruturais induzidas pelo tempo de tratamento térmico em nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) nas amostras de nanopartículas de ferrita MFe_2O_4 (M= Mn e Co) foram acompanhadas pelas técnicas de difratometria de raios-x e de nêutrons. A partir de análises qualitativas dos difratogramas de raios-x o parâmetro de malha e o tamanho cristalino das amostras investigadas foram determinados. Por um lado, o tempo de tratamento térmico não provocou mudanças nos parâmetros estruturais das nanopartículas de ferrita de cobalto, enquanto que foi constatada uma progressiva redução do parâmetro de rede com o aumento do tempo de tratamento de superfície nos compostos de nanométricos de ferrita de manganês a partir

do deslocamento dos picos de difração. Os tamanhos das nanopartículas de ferrita de Mn ficaram compreendidos na faixa entre 8,1 e 10,9 nm enquanto que as amostras de nanopartículas de ferrita de cobalto apresentaram um tamanho médio em torno de 17,5 nm.

Devido às nuvens eletrônicas dos cátions de Mn e Fe serem bastante similares, o método de refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios-x não foi capaz de determinar as frações de ocupação desses cátions nos interstícios da ferrita espinélio, e assim o recurso utilizado para determinação da distribuição catiônica e de outros parâmetros estruturais foi o método de difração de nêutrons. Assim, as amostras de ferrita de manganês apresentaram um grau de inversão que varia de 0,67 a 0,82 dependendo do tempo de tratamento de superfície indicando que um aumento na migração de cátions de Mn de sítios A para sítios B. Para as amostras de nanopartículas de ferrita de cobalto o método de Rietveld determinou um grau de inversão catiônica de 0,65. Esses valores diferem dos materiais maciços devido principalmente ao tipo de síntese elaborada, à temperatura na qual esses materiais foram sintetizados e ao tipo de cátion que está sendo utilizado para gerar a ferrita em questão.

Uma vez conhecida a distribuição catiônica desses materiais, a estratégia estabelecida foi mantê-la fixa no procedimento de refinamento de Rietveld de raios-x para comparar com os resultados obtidos pelo refinamento dos difratogramas de nêutrons. Assim, foi possível os parâmetros de malha, as posições do oxigênio do núcleo e da superfície das amostras que tinham passado pelo tratamento de superfície. Os resultados obtidos apresentaram excelente acordo com aqueles obtidos pelas análises qualitativas dos difratogramas e com os valores obtidos por refinamento de Rietveld dos difratogramas de nêutrons. O sucesso deste procedimento reside no fato de podermos investigar as modificações estruturais decorrentes do condicionamento térmico de superfície tanto do núcleo quanto da superfície dos materiais estudados.

Para investigarmos as propriedades locais das nanopartículas de ferrita MFe_2O_4 (M= Mn e Co) utilizamos a técnica de espectroscopia de absorção de raios-x. As análises da região de XANES dos espectros de XAS nos levaram a concluir que os estados de oxidação médio dos cátions de Co e Fe nas amostras de ferrita investigadas eram respectivamente 2+ e 3+. Entretanto, para as amostras de ferrita de manganês, os cátions Mn apresentaram um estado de oxidação intermediário entre esses dois valores o que suscitou a necessidade de realizar simulações de combinação de óxidos para

determinar a porcentagem de cátions com estados de oxidação 2+, 3+ e 4+ nas amostras investigadas. Deste modo, as simulações LCF permitiram concluir que as amostras de ferrita de Mn apresentavam proporções de cátions Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+} e o progressivo tratamento térmico em nitrato férrico provoca a oxidação desses cátions modificando assim as proporções presentes nos materiais investigados. Ademais, a presença de cátion de Mn^{3+} e Mn^{4+} na estrutura das ferritas de Mn induz modificações na estequiometria desses materiais. Assim, para manter a neutralidade de toda a molécula é necessária uma proporção maior de oxigênio dada pelo parâmetro de oxidação δ . Além disso, a presença de cátions de Mn^{3+} em ambiente octaédrico provoca distorções anisotrópicas conhecidas como efeito Jahn-Teller que se manifesta nos espectros de absorção de raios-x como um ombro característico imediatamente antes do pico de absorção que é progressivamente reduzido devido ao tratamento de superfície em nitrato férrico que provoca a oxidação dos cátions de Mn^{3+} em Mn^{4+} . Na região de EXAFS, os sinais das oscilações podem ser transformados em distribuições radiais através da transformada de Fourier e assim pudemos investigar as distâncias interatômicas e a distribuição dos cátions em sítios tetraédricos e octaédricos. Nas amostras de ferrita de cobalto, não foram constatadas mudanças estruturais em razão do tratamento de superfície, entretanto, as amostras de ferrita de Mn apresentam distâncias interatômicas Mn(A)-O ligeiramente reduzidas em comparação aos materiais *bulk* em virtude da oxidação dos cátions de Mn provocadas pelo tratamento em nitrato férrico. Além disso, foram constatadas mudanças bruscas nas distâncias Mn(B)-O relacionadas às distorções anisotrópicas causadas pelo efeito Jahn-Teller presumidas pelas análises qualitativas dos espectros na região de XANES. Por fim, as distribuições catiônicas desses materiais obtidas pelas análises dos ajustes das oscilações de EXAFS estão em conformidades com aquelas determinadas pelos refinamentos de Rietveld dos difratogramas de nêutrons mostrando bastante coerência entre as informações obtidas por ambas as técnicas.

A terceira parte desta tese foi dedicada para investigação estrutural das nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn devido à incorporação de cátions de Zn nesses materiais. Assim, foram realizadas medidas de TEM/HRTEM e difração de elétrons para se conhecer a distribuição em tamanho, a morfologia e a cristalinidade dessas amostras. As imagens micrográficas obtidas foram obtidas e a contagem de tamanhos foi coletada em forma de histogramas que permitiram a determinação do tamanho

médio apresentado pelas partículas e sua polidispersão. Além disso, constatou-se que o tamanho das amostras diminui à medida que a proporção de zinco na estrutura desses materiais aumenta devido à distribuição catiônica metaestável e a afinidade química que os elementos apresentam por um sítio específico que acaba favorecendo a nucleação em detrimento do crescimento cristalino quando a proporção de cátions de Zn^{2+} na estrutura é bastante elevada. A difração de elétrons de área selecionada permitiu identificar a estrutura do tipo espinélio desses materiais e constatou que nenhuma estrutura diferente dessa é observada nos espectros de difração de elétrons levando a conclusão de que não houve a formação de impurezas ou de material amorfo durante o processo de síntese.

As técnicas de difração de raios-x e nêutrons também foram utilizadas para obter informações estruturais sobre as nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn. As análises qualitativas dos difratogramas de raios-x nos permitiram concluir que nenhuma estrutura que não fosse espinélio foi observada, os tamanhos cristalinos diminuem com o incremento de zinco na estrutura desses materiais e ocorre uma progressiva redução do parâmetro de malha à medida que o teor de zinco aumenta. Esses últimos estão relacionados com alguns fatores dentre eles podemos citar a oxidação dos cátions de Mn, a distribuição catiônica metaestável e afinidade química que certos elementos apresentam por sítios tetraédricos ou octaédricos. Já os difratogramas de nêutrons das amostras de ferrita mista de Mn-Zn apresentam uma redução das amplitudes dos picos magnéticos com a progressiva incorporação de cátions de Zn^{2+} nesses materiais que são menos magnéticos que os cátions de Mn que são substituídos à medida que aumentamos o teor de zinco. O refinamento de Rietveld dos difratogramas de nêutrons nos fornece como resultado informações sobre os parâmetros estruturais desses materiais e principalmente sobre a distribuição catiônica. As taxas de ocupação dos sítios tetraédricos e octaédricos pelos cátions metálicos satisfazem as hipóteses de afinidade química e distribuição metaestável apresentada por esses materiais. Por fim, a incorporação de cátions de Zn não magnéticos influencia no valor dos magnétons de Bohr resultantes dos sítios A que diminui devido ao aumento de Zn^{2+} não magnético e à diminuição da proporção de cátions de Mn em ambiente tetraédrico. Ainda, a densidade das nanopartículas aumenta com o aumento de teor de zinco na estrutura desses materiais provavelmente devido aos pesos atômicos e aos raios iônicos dos cátions constituintes. Por fim, de posse das distribuições catiônicas nos interstícios da estrutura espinélio o refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios-x foram realizados e os

valores dos parâmetros estruturais obtidos estão em excelente acordo com aqueles resultantes dos refinamentos de Rietveld dos difratogramas de nêutrons.

Utilizamos a espectroscopia de absorção de raios-x para investigar as mudanças estruturais locais ocasionadas pela incorporação de cátions de Zn^{2+} na estrutura das ferritas mistas de Mn-Zn investigadas. Analisando a região de XANES, pôde-se determinar o estado de oxidação médio dos cátions metálicos constituintes da estrutura desses materiais. Deste modo, os cátions de Zn e Fe apresentaram uma valência média $2+$ e $3+$ respectivamente enquanto que os cátions de manganês apresentaram uma valência média entre esses dois valores, indicando uma heterogeneidade na composição dessas nanopartículas. Mais uma vez, o recurso de LCF foi utilizado evidenciando a presença de frações de cátions Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+} na estrutura desses materiais. Análises da região da pré-borda são úteis pra investigar a evolução da proporção de cátions metálicos em ambiente tetraédrico. Assim, análises dessa região na borda K do Fe e do Mn mostram que a proporção de cátions de ferro aumenta em sítios A enquanto que a fração de Mn nesse ambiente diminui. Ambos os resultados estão em excelente acordo com aqueles apresentados pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas de nêutrons. Nenhuma conclusão pôde ser obtida na borda K do Zn devido ao fato de que a sua camada d está completa e o pré-pico devido às transições eletrônicas $1s \rightarrow 3d$ são proibidas. Por fim, as análises obtidas através dos ajustes das oscilações de EXAFS permitiram obter informações sobre as distâncias interatômicas e a distribuição catiônica das nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn. As distâncias interatômicas deduzidas dos ajustes estão em bom acordo com os valores encontrados na literatura e as taxas de ocupação dos interstícios da ferrita espinélio apresentadas pelos materiais está em bom acordo com os valores obtidos por difração de nêutrons e corroboram as evidências de forte afinidade química que os cátions metálicos apresentam por determinados sítios.

De modo geral, a proposta de investigar a evolução das propriedades estruturais de nanopartículas magnéticas das ferritas foi alcançada com sucesso. Verificamos que a distribuição dos cátions nos interstícios da ferrita espinélio é cátion dependente, *i.e.*, o grau de inversão depende do tipo de ferrita que estamos investigando. Um excelente exemplo disso são as nanopartículas de ferrita de manganês que devido ao estado de oxidação dos cátions de Mn pode apresentar um grau de inversão diferente do apresentado pelos materiais *bulk* devido à afinidade química que os íons Mn^{2+} , Mn^{3+} e

Mn^{4+} apresentam. Além disso, vale salientar que o tipo de síntese realizada e a temperatura na qual os materiais foram elaborados influenciam bastante na distribuição catiônica.

APÊNDICES

APÊNDICE A

APÊNDICE A

A.1 – DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE NANOPARTÍCULAS EM SOLUÇÃO

No capítulo 2 foram apresentados resultados que indicam sem ambiguidade que o método de síntese induz a um material com superfície não homogênea, efeito que vem complicando a determinação da fração volumétrica ϕ , definida como a razão entre o volume das nanopartículas e o volume da dispersão. Quando as nanopartículas são constituídas de um só material, bem definido e conhecido, concentrações molares dos metais e fração volumétrica são facilmente relacionadas. Nesse caso, a dosagem dos íons metálicos permite quantificar, por exemplo, as propriedades magnéticas e magneto-ópticas. No caso das nanopartículas aqui investigadas, o acesso a essas propriedades é dificultado pela composição química não uniforme do material. Nesta seção, mostraremos como um modelo “núcleo-superfície” (*core-shell*) de composição química pode levar em conta o enriquecimento em ferro da superfície dessas nanopartículas.

A.1.1 – O Modelo “Núcleo-Superfície” de Composição Química

Trabalhos anteriores¹ consideram a nanopartícula como sendo formada por um núcleo de composição química relativa a uma ferrita estequiométrica (MFe_2O_4), envolvido por uma camada superficial rica em ferro, cuja composição química $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ reflete as observações obtidas das análises dos difratogramas de raios x antes e depois do tratamento de superfície em nitrato férrico a 100°C. Nesse contexto, a fração volumétrica de nanopartículas magnéticas se escreve da seguinte maneira:

$$\phi_p = \phi_c + \phi_s \quad (\text{A-1})$$

onde:

$$\phi_c = [M^{2+}]V_M^C$$

$$\phi_s = \{[Fe^{3+}] - 2[M^{2+}]\} \frac{V_M^S}{2}$$

ϕ_c sendo a fração volumétrica do núcleo, proporcional à concentração de metal divalente $[M^{2+}]$ e ϕ_s a fração volumétrica de camadas superficiais, proporcional à concentração de ferro fora do núcleo de ferrita $\{[Fe^{3+}] - 2[M^{2+}]\} \frac{1}{2}$. Os coeficientes de proporcionalidade sendo os volumes molares V_M^C e V_M^S , associados a cada material. A determinação de ϕ_p é efetuada a partir de dosagens químicas dos cátions metálicos se os volumes molares são conhecidos. O volume molar do material do núcleo é o volume molar da ferrita associada MFe_2O_4 (onde M representa um metal de transição ou uma mistura deles²). No caso da camada superficial, propomos um material de composição química média $\gamma\text{-Fe}_2O_3$, de densidade aproximadamente³ igual a 5,073 g/cm³ (massa molar $M_M^S = 159,65$ g/mol e volume molar $V_M^S = 31,47$ cm³/mol).

A fração em metal divalente é definida pela seguinte relação:

$$\chi_M = \frac{[M^{2+}]}{[M^{2+}] + [Fe^{3+}]} \quad (A-2)$$

onde $[M^{2+}]$ representa a concentração de cátions divalente enquanto que $[Fe^{3+}]$ é a concentração de cátions de ferro trivalente.

A figura A-1 é uma representação das amostras de nanopartículas *core-shell*. A partícula é composta por um núcleo de ferrita estequiométrica MFe_2O_4 revestido por uma camada superficial de maguemitita. O diâmetro d é dado pela soma do diâmetro do núcleo e duas vezes a espessura da camada superficial ($d = d_n + 2e$). O núcleo é revestido por uma fina camada de óxido de ferro que o protege da dissolução química em meio ácido.

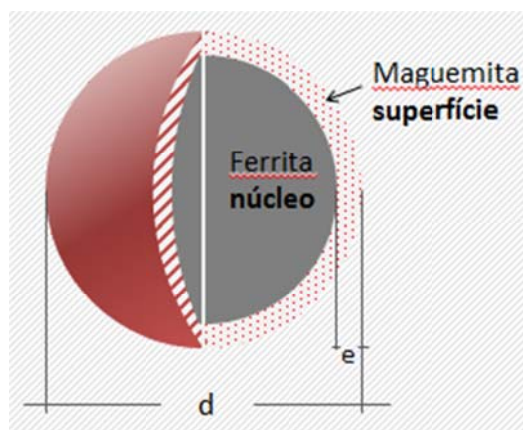


Figura A.1 – Representação das nanopartículas no modelo *core-shell* químico. A partícula possui um diâmetro característico que leva em conta uma espessura devido à presença da camada superficial que reveste o núcleo estequiométrico. Figura retirada da referência 4.

O volume total V_T da partícula é a soma do volume do núcleo V_c e da superfície V_s . Assim, podemos representar os volumes do núcleo e da superfície considerando a densidade de cátions que leva em conta a inhomogeneidade da superfície. Deste modo, escrevemos:

$$\begin{aligned} V_c &= \frac{4}{3} \pi (r - e)^3 n_c \\ V_s &= \frac{4}{3} \pi [r^3 - (r - e)^3] n_s \end{aligned} \quad (\text{A-3})$$

onde n_c e n_s representam as densidades de cátions do núcleo e da superfície respectivamente, e é a espessura e r é o raio da nanopartícula. Combinando as equações A-1, A-2 e A-3, podemos obter uma equação para calcular a espessura da camada superficial de magnetita:

$$\frac{e}{r} = 1 - \left[\left(\frac{\phi_p}{\phi_c} - 1 \right) \frac{n_c}{n_s} + 1 \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{A-4})$$

A densidade de um material que contém n fases é dado por $d = \frac{\sum_i \chi_i M_M^i}{\sum_i \chi_i V_M^i}$, onde

χ_i é a fração molar $\left(\sum_{i=1}^n \chi_i = 1\right)$, M_M^i é a massa molar e V_M^i é o volume molar associado

a cada fase i. no caso de nossas nanopartículas as frações molares de cada fase podem ser expressas em função da fração molar em metal divalente χ_M das partículas e, desta forma, a densidade das partículas escreve-se:

$$d_p = \frac{(1-3\chi_M)M_M^S + 2\chi_M M_M^C}{(1-3\chi_M)V_M^S + 2\chi_M V_M^C} \quad (\text{A-5})$$

Ainda, a densidade da solução de ferrofluido d_{FF} pode ser experimentalmente determinada e relacionada com a densidade da partícula d_p através da equação:

$$d_{FF} = d_p \phi_p + d_{\acute{a}gua} (1 - \phi_p) \quad (\text{A-6})$$

$d_{\acute{a}gua}$ sendo a densidade do meio carreador, igual a 0,998 no nosso caso. Nesse sentido, as duas determinações da densidade do nanomaterial fornecem um critério de avaliação de nossa abordagem.

A.2 – REFERÊNCIAS

- ¹ J. A. Gomes. Thèse de Doctorat, Université Paris 6, Universidade de Brasília, 2007.
- ² Z. Beji, M. Sun, L. S. Smiri, F. Herbst, C. Mangeney and S. Ammar, Polyol synthesis of non-stoichiometric Mn–Zn ferrite nanocrystals: structural/microstructural characterization and catalytic application, *RSC Adv.*, 5, 65010–65022 (2015).
- ³ A. F. C. Campos, Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, 2005.
- ⁴ R. Cabreira-Gomes, F. G. Silva, R. Aquino, P. Bonville, F. A. Tourinho, R. Perzynski and J. Depeyrot, Exchange bias of $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ core/shell nanoparticles *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 368, 409-414, (2014).

APÊNDICE B

APÊNDICE B

B.1 – O EFEITO JAHN-TELLER

O efeito Jahn-Teller, em poucas palavras, é uma distorção ocorrida na simetria do sítio octaédrico a fim de se aumentar a energia de estabilização do campo cristalino. Este efeito há muito tempo vem sendo evidenciado nas manganitas¹ cuja estrutura é a perovskita. Vários trabalhos evidenciam as distorções. Liang² *et al* sintetizaram cubos e nanopartículas de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ utilizando métodos hidrotérmicos e de co-precipitação. Nesse trabalho, a partir de uma parcial redução do íon Mn^{4+} para Mn^{3+} , os autores evidenciaram o efeito Jahn-Teller. Investigando ferritas de manganês, Denecke³ *et al* utilizaram os métodos de XANES e EXAFS. Nesse estudo, os autores evidenciaram uma parcial oxidação do Mn^{2+} para Mn^{3+} analisando a região de XANES do espectro de absorção. O espectro de absorção da amostra de ferrita foi ajustado através de uma combinação linear dos espectros dos óxidos MnO e Mn_2O_3 resultando numa fração de 57% de íons Mn^{2+} e 43% de íons Mn^{3+} . Utilizando EXAFS os autores investigaram as distorções nas interações Mn–O e revelaram que as interações Mn–O ao longo do eixo z eram diferentes daquelas ao longo dos eixos x e y. Além disso, os autores relacionaram o efeito a um ombro imediatamente antes da borda de absorção no espectro de absorção de raios X. Trabalhos anteriores⁴ em ferrita de manganês sintetizadas pelo método de co-precipitação modificada foram realizados com o intuito de investigar a relação entre o aumento da temperatura de Néel com a inversão catiônica. Os autores, também utilizando as técnicas de XANES e EXAFS, realizaram um ajuste do espectro de absorção e encontraram uma fração de 55% de Mn^{2+} , 35% de Mn^{3+} e 10% de Mn^{4+} . Nessa pesquisa, os autores relacionaram o aumento da valência do íon Mn com uma diminuição da magnetização e uma introdução do efeito Jahn-Teller ao ambiente dos íons trivalentes de Mn. Chen⁵ *et al* investigaram a dependência das propriedades magnéticas das ferritas de manganês com o tamanho desses nanocristais. Os autores supuseram uma oxidação dos íons Mn^{2+} para Mn^{3+} pelo oxigênio do ar e assim uma possível sujeição do efeito Jahn-Teller nessas

nanopartículas. Em nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn a presença de cátions de Mn^{3+} na estrutura espinélio também é responsável por distorções anisotrópicas causadas pelo efeito Jahn-Teller e de fato, trabalhos anteriores evidenciaram esses efeitos em nanopartículas elaboradas por variados métodos de síntese e diferentes proporções de cátions metálicos na estrutura^{6,7,8,9,10}.

B.2 – CAMPO CRISTALINO E EFEITO JAHN-TELLER

Nesta seção, faremos uma breve abordagem sobre a Teoria do Campo cristalino aplicada ao ambiente octaédrico. Em seguida, explicaremos ao menos num nível fenomenológico o efeito Jahn-Teller. Por fim, mostraremos como o íon Mn^{3+} está diretamente relacionado a este efeito.

B.2.1 – Origem e Efeito do Campo Cristalino^{11, 12}

O campo cristalino é um campo elétrico criado pelos átomos vizinhos do cristal. Na teoria do campo cristalino, os orbitais vizinhos são considerados como sendo cargas pontuais negativas. Uma aproximação mais refinada consiste na teoria do campo do ligante, que é essencialmente uma extensão da teoria dos orbitais moleculares, focada no papel dos orbitais d do íon central e suas superposições com os orbitais dos íons vizinhos (ligantes).

O efeito do campo cristalino depende bastante da simetria da ordem local. Um caso comum que deve ser considerado é o de um campo octaédrico, devido ao fato de que em vários compostos de metais de transição, o íon metálico é localizado no centro de um interstício de simetria octaédrica formado pelos átomos de oxigênio. Portanto, o campo cristalino é devido à repulsão eletrostática entre os elétrons do cátion metálico e os elétrons dos orbitais dos ânions de oxigênio. Para melhor compreendermos como isso ocorre é necessário, inicialmente, relembrarmos as formas e as orientações dos orbitais d.

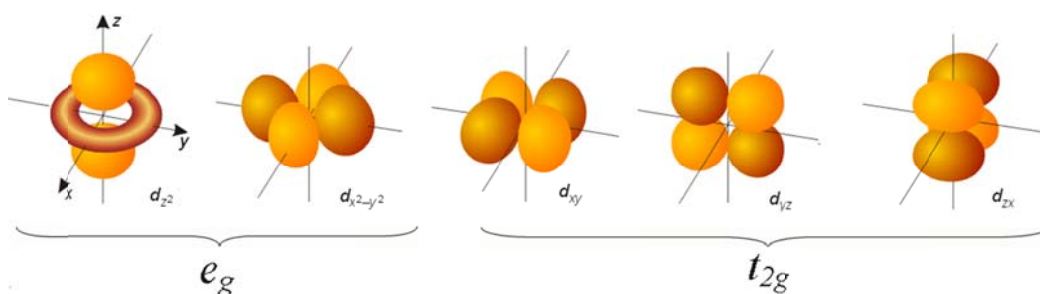


Figura B.1 – Formas e orientações dos orbitais d. Observa-se que os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} têm seus lobos orientados segundo os eixos cartesianos. Os outros três orbitais têm seus lobos orientados segundo as bissetrizes de três pares de eixos.

A figura B-1 mostra as representações tridimensionais desses orbitais que são divididos em duas classes: a classe t_{2g} contendo os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} , com os lobos orientados na direção das bissetrizes dos eixos e a classe e_g , contendo os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} , com seus lobos dirigidos segundo os eixos cartesianos. Se um cátion contendo dez elétrons d é colocado no centro de uma esfera com superfície uniformemente e negativamente carregada, os orbitais d serão todos degenerados nesse ambiente de simetria esférica, apesar da presença da carga aumentar a energia do sistema. Todavia, se a carga superficial da esfera é repartida em seis cargas pontuais discretas, cada uma nos vértices de um octaedro, a energia total dos orbitais d não muda. Entretanto, a interação eletrostática metal-ligante remove parcialmente a degenerescência dos cinco orbitais d.

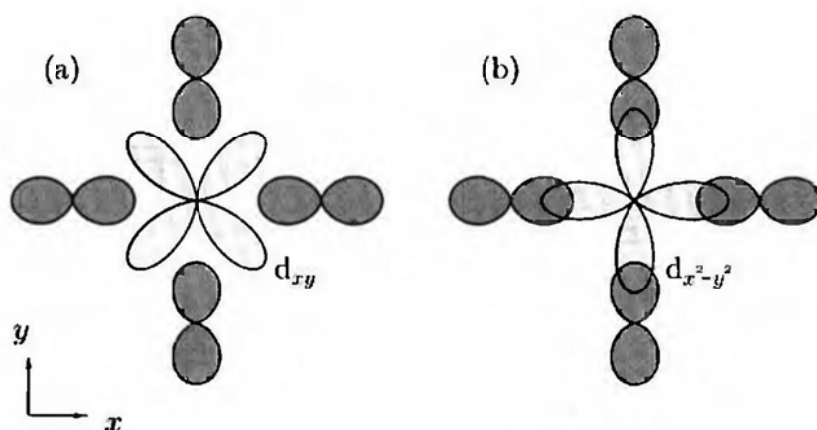


Figura B.2 – O campo cristalino é proveniente da interação eletrostática. (a) a energia do orbital d_{xy} é inferior a energia do orbital $d_{x^2-y^2}$ num ambiente octaédrico.

A figura B-2 mostra a projeção no plano xy de dois orbitais d diferentes em ambiente octaédrico, indicando que este último modifica os orbitais de maneira diferente. O campo cristalino é principalmente produzido pelos orbitais p dos átomos vizinhos (ânions de oxigênio). É claro que o orbital d_{xy} apresenta uma sobreposição com os orbitais dos átomos vizinhos, menor que no caso do orbital $d_{x^2-y^2}$ e, portanto, uma energia eletrostática também menor. Em ambiente octaédrico, os três orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} , com seus lobos dirigidos a 45° dos eixos cartesianos, apresentarão uma energia menor que os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} , que têm seus lobos dirigidos segundo os eixos cartesianos (na direção dos ligantes). Consequentemente, a interação eletrostática metal-ligante promove a remoção parcial da degenerescência e os cinco níveis de mesma energia se separam em um nível de baixa energia, três vezes degenerado, correspondendo aos orbitais t_{2g} , e outro nível de maior energia, duas vezes degenerado, associado aos orbitais e_g , como ilustrado na figura B-3a.

Se agora o ambiente local apresenta simetria tetraédrica, a superposição dos orbitais d com lobos dirigidos segundo os eixos cartesianos e dos orbitais p dos ligantes (situados nos vértices de um tetraedro) é menor. Neste caso, o menor nível de energia é duas vezes degenerado e associado aos orbitais e_g (vide figura B-3b).

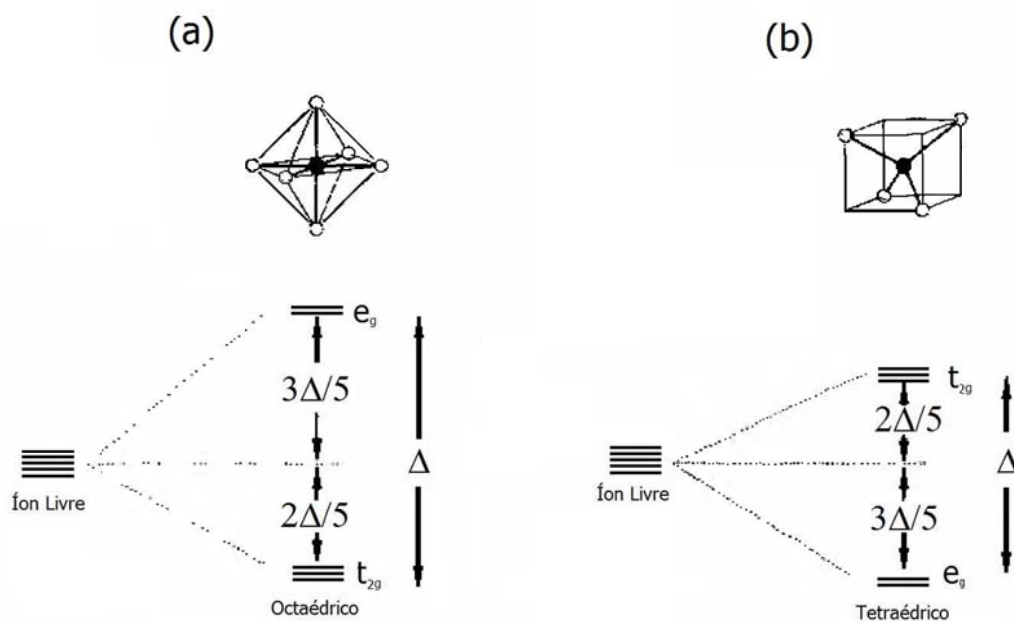


Figura B.3 – Remoção parcial da degenerescência dos orbitais d em ambiente (a) octaédrico e (b) tetraédrico.

A diferença energética Δ entre os níveis t_{2g} e e_g é chamada desdobramento do campo cristalino e depende de vários fatores, principalmente, da simetria do campo (coordenação do cátion metálico, forma e orientação dos orbitais), do número de oxidação (quanto maior o estado de oxidação, maior o valor de Δ), do período do metal e da natureza do ligante.

B.2.2 – Distorções Tetragonais da Geometria Octaédrica – Efeito Jahn-Teller

Mostramos a importância da simetria do ambiente local para determinar a estrutura eletrônica e deduzir as propriedades magnéticas baseadas no preenchimento dos níveis de energia por vários elétrons. Entretanto, as próprias propriedades magnéticas podem, às vezes, influenciar a simetria do ambiente local. Isto ocorre porque, às vezes, torna-se energeticamente favorável uma distorção espontânea do octaedro como ilustrado na figura B-4. Nesse caso, o custo energético causado pela deformação elástica é compensado por um ganho de energia realizada pelo rearranjo dos níveis eletrônicos provocado pela distorção. Esse fenômeno é conhecido como efeito Jahn-Teller.

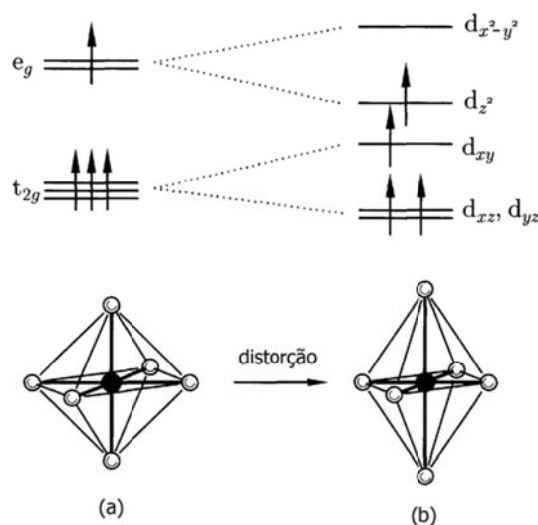


Figura B.4 – Desdobramento dos orbitais d. a) campo octaédrico perfeito, b) campo tetragonal, alongamento segundo z.

Quando a distância metal-ligante, segundo o eixo z , é diferente das distâncias segundo os outros dois eixos, diz-se que o complexo sofreu uma distorção tetragonal da geometria octaédrica. Em geral, essas distorções não são favorecidas, pois diminuem a energia de ligação metal-ligantes. Entretanto, elas provocam um desdobramento secundário dos orbitais d , do que pode resultar uma energia de estabilização extra para o complexo. Nessa circunstância, uma distorção tetragonal pode ocorrer. A figura B-4 mostra de forma esquemática essas distorções conhecidas como efeito Jahn-Teller.

Suponhamos que, em um complexo octaédrico, os ligantes segundo o eixo z estejam um pouco mais afastados, correspondendo, pois, a um complexo alongado nessa direção. A interação eletrostática entre os ligantes e os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} não será mais a mesma, uma vez que d_{z^2} tem uma forte componente segundo o eixo z , enquanto $d_{x^2-y^2}$ tem uma componente nula nessa direção, pois dispõe-se segundo o plano xy .

A figura B-4 ilustra para um complexo do íon Mn^{3+} esta remoção parcial de degenerescência, assim como o preenchimento dos níveis eletrônicos, no caso de um alongamento segundo o eixo z . O íon Mn^{3+} possui uma configuração d^4 e, portanto, apresenta uma distribuição eletrônica do tipo $t_{2g}^3 e_g^1$ em ambiente octaédrico perfeito (vide Figura B-4a). A distorção tetragonal separa os níveis de energia duas vezes degenerados dos orbitais e_g e remove parcialmente a degenerescência dos orbitais t_{2g} (vide figura B-4b). A distorção diminui a energia, pois o estado singleto ocupado e_g diminui sua energia e o ganho de energia proveniente da diminuição dos níveis d_{xz} e d_{yz} é exatamente balanceado pela elevação do nível d_{xy} .

Ao contrário do que acontece com o íon Mn^{3+} , o íon Mn^{4+} , de configuração eletrônica $3d^3$, possui uma distribuição eletrônica do tipo $t_{2g}^3 e_g^0$ e, portanto, não apresentará o efeito Jahn-Teller. Também verificamos que não haverá efeito Jahn-Teller quando o estado de oxidação dos íons Mn for $2+$ já que a distribuição eletrônica deste será $t_{2g}^3 e_g^2$, não havendo assim a possibilidade de haver um ganho energético a partir de uma distorção da simetria local.

B.3 – REREFÊNCIAS

-
- ¹ F. Agnoli, B. Albouy, P. Tailhades and A. Rousset. Manganites de fer de structure spinelle déformée à très fort champ coercitif. Exemple de l'oxyde lacunaire à valence mixte $\text{Mn}_{1,7}\text{Fe}_{1,3}\text{O}_{4+\delta}$. C. R. Acad. Sci. Paris. t.2, série II, 525-530, (1999).
 - ² S. Liang, F. Teng, G. Bulgan, Y. Zhu. Effect of Jahn-Teller Distortion in $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ Cubes and Nanoparticles on the Catalytic Oxidation of CO and CH_4 . J. Phys. Chem., 111: 16742-16749, 2007.
 - ³ M. A. Denecke, W. Gunber, G. Buxbaum, P. Kuske. Manganses Valence in Precipitated Ferrite. Mat. Res. Bull., 27: 507-514, 1992.
 - ⁴ A. Yang, C. N. Chinnasamy, J. M. Greneche, Y. Chen, S. D. Yoon, Z. Chen, K. Hsu, Z. Cai, K. Ziemer, C. Vittoria, V. G. Harris. Enhanced Néel Temperature in Mn Ferrite Nanoparticles Linked to Growth-Rate-Induced Cation Inversion. Nanotechnology. 20: 1-9, 2009.
 - ⁵ J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, E. Devlin and A. Kostikas, Size-dependent magnetic properties of MnFe_2O_4 fine particles synthesized by coprecipitation, Phys. Rev. B., 54, 92880, (1996).
 - ⁶ Z. Beji, M. Sun, L. S. Smiri, F. Herbst, C. Mangeney and S. Ammar, Polyol synthesis of non-stoichiometric Mn–Zn ferrite nanocrystals: structural/microstructural characterization and catalytic application, RSC Adv., 5, 65010–65022 (2015).
 - ⁷ Y. Moro, H. Katayanagi, S. Kimura, D. Shigeoka, T. Hiroki, T. Mashino and Y. Ichianagi. Size control of Mn–Zn ferrite nanoparticles and their XAFS spectra. Surface and Interface Analysis. 42, 1655-1658 (2010).
 - ⁸ Z. Klencsár, G. Tolnai, L. Korecz, I. Sajó, P. Németh, J. Osán, S. Mészáros and E. Kuzmann. Cation distribution and related properties of $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel nanoparticles. Solid State Sciences. 24, 90-100 (2013).
 - ⁹ H. Mamiya, N. Terada, H. Kitazawa, A. Hoshikawa and T. Ishigaki. Structural and Magnetic Properties of Dilute Spinel Ferrites: Neutron Diffractometry and Magnetometry Investigations, Journal of Magnetism, 16(2) 134-139, (2011).
 - ¹⁰ N. Wiriya, A. Bootchanont, S. Maensiri and E. Swatsitang. Magnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles prepared by hydrothermal method, Microelectronic Engineering, 1-8, 126 (2014).
 - ¹¹ S. Blundell. Magnetism in Condensed Matter. New York: Oxford University Press, 2001.
 - ¹² H. L.C. Barros. Química Inorgânica; Uma Introdução. Belo Horizonte: UFMG, 1992.

APÊNDICE C

APÊNDICE C

C.1 – EXTRAÇÃO DO SINAL DE EXAFS

A seguir faremos um breve resumo sobre o processo de extração do sinal de EXAFS referentes às oscilações pós-borda nos espectros de absorção de raios X. Os procedimentos são realizados com auxílio do programa ATHENA¹ do pacote de programas IFEFFIT².

Inicialmente, após a coleta dos dados é realizada uma calibração dos espectros de absorção de raios X a partir do espectro da folha metálica de referência coletado simultaneamente com os dados experimentais. Esse procedimento é realizado calibrando o valor da borda de absorção do metal analisado. Desta maneira, o *shift* efetuado no espectro da referência é carregado para os espectros das amostras.

Feito isso, inicia-se o procedimento de remoção do fundo contínuo (*background*). O método consiste em ajustar, utilizando-se um polinômio de grau variável, uma curva de oscilações que representa a curva experimental (linha vermelha na figura C-1), uma reta passando pela pré-borda (linha verde na figura C-1) e, a seguir, efetuar a normalização (figura C-2) utilizando como referência a reta de pós-borda (linha roxa na figura C-1). As retas de pré- e pós-borda são obtidas selecionando pontos no espectro. As setas em verde na figura C-1 indicam os pontos inicial e final selecionados para a reta de pré-borda enquanto que as retas em roxo representam os pontos inicial e final selecionados para a reta de normalização da pós-borda. Além disso, a reta em vermelho indica o ponto escolhido para a borda de absorção.

Em seguida, o *software* elabora o procedimento de remoção do *background* para apresentar o espectro normalizado da figura C-2.

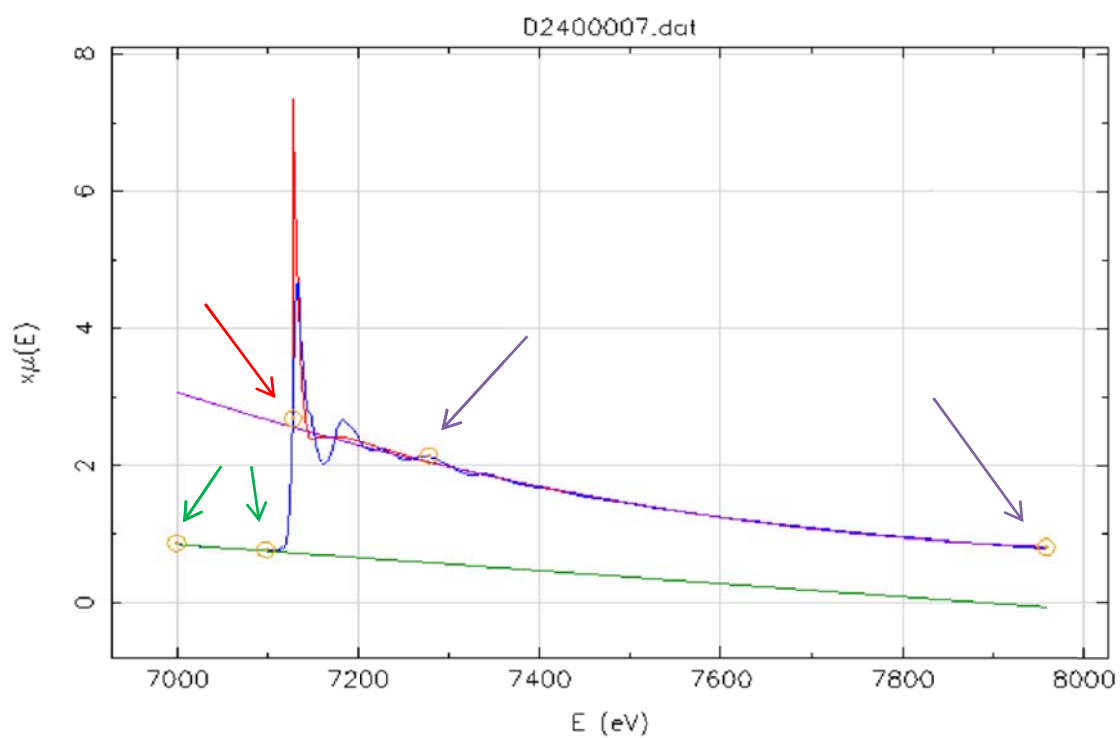


Figura C.1 – Etapas iniciais do tratamento de dados: calibração dos espectros, ajuste polinomial para a correção do *background* (linha vermelha) e prolongamento da região de pré-borda (linha verde) para a posterior normalização (figura C-2). As retas em verde, roxo e vermelho são os pontos escolhidos para as retas de pré-, pós-borda e para definição da borda de absorção respectivamente.

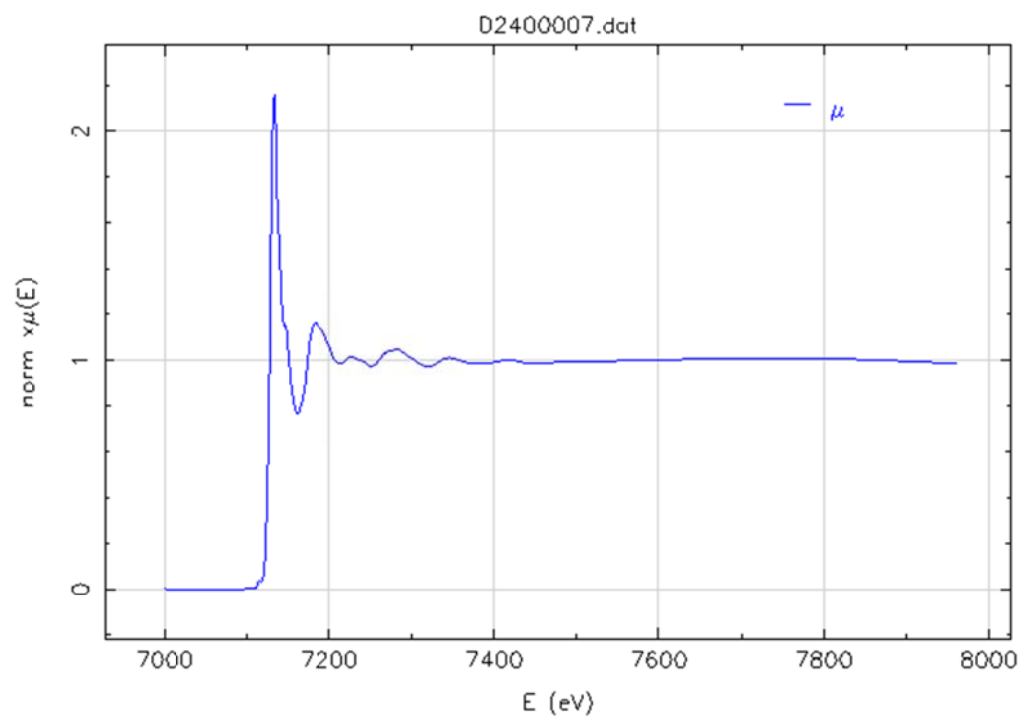


Figura C.2 – Normalização dos dados de EXAFS.

Para se extrair as informações estruturais como distâncias interatômicas e distribuição catiônica, o coeficiente de absorção deve ser expresso em função do vetor de onda k dos fotoelétrons. Desta maneira, o valor da energia da borda de absorção que, corresponde à inflexão na subida da curva de absorção (reta vermelha na figura C-1) é determinado a partir de cálculos da primeira e segunda derivada no ponto. Posteriormente, esta energia é transformada para um vetor de onda. Portanto, como $\chi(k)$ é uma função decrescente no espaço dos k , é necessário multiplicar $\chi(k)$ por k^n (onde $n = 1, 2$, ou 3) para compensar o declínio da amplitude em elevados valores de k (vide figura C-3) e, assim, realçar a contribuição das oscilações de EXAFS.

O sinal de EXAFS extraído corresponde à soma das contribuições de diferentes camadas de coordenação atômicas. A separação do sinal proveniente de cada camada é feita através da transformada de Fourier (TF) de $k^2\chi(k)$. A transformada de Fourier fornece uma representação da distribuição dos átomos em função da distância radial até o átomo absorvedor, R .

Na TF cada pico está centrado em uma distância R_n , correspondente a enésima esfera de coordenação (figura C-4) e, sua amplitude é proporcional ao número de átomos nessa esfera. Porém, dependendo do material, esses picos podem se sobrepor e, desta forma, cada pico representar mais de uma camada de coordenação, devido à possibilidade das camadas de coordenações vizinhas serem muito próximas entre si.

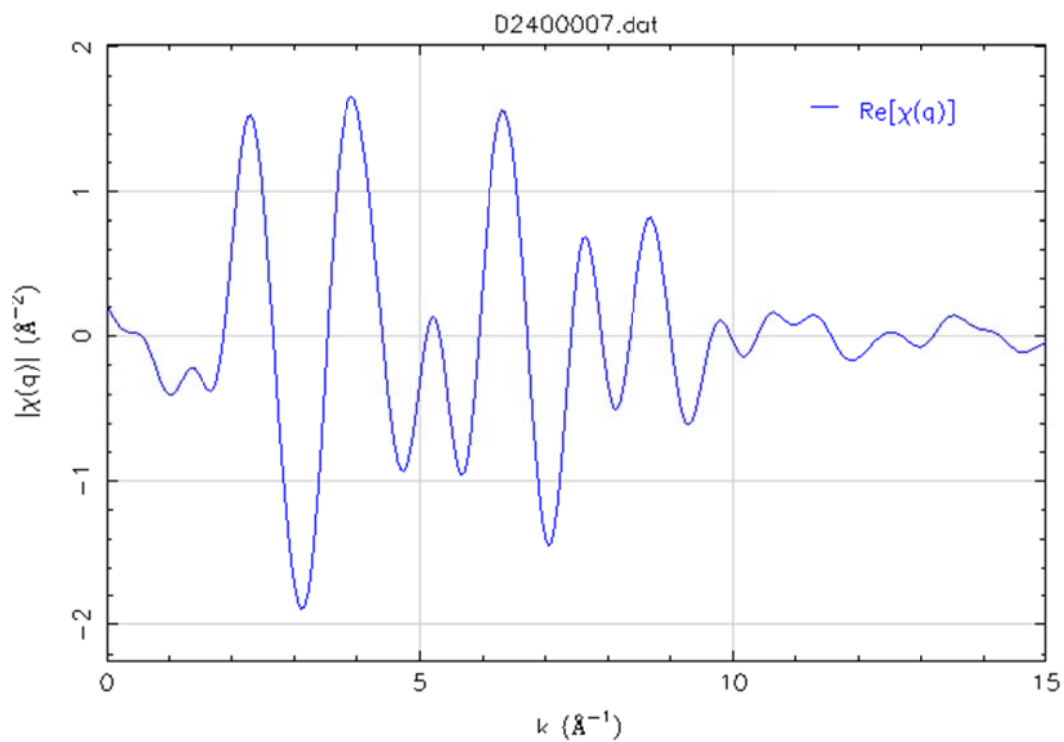


Figura C.3 – Transformação das oscilações de EXAFS $\chi(k)$, multiplicado por k^2 para realçar a contribuição das oscilações para altos valores de k .

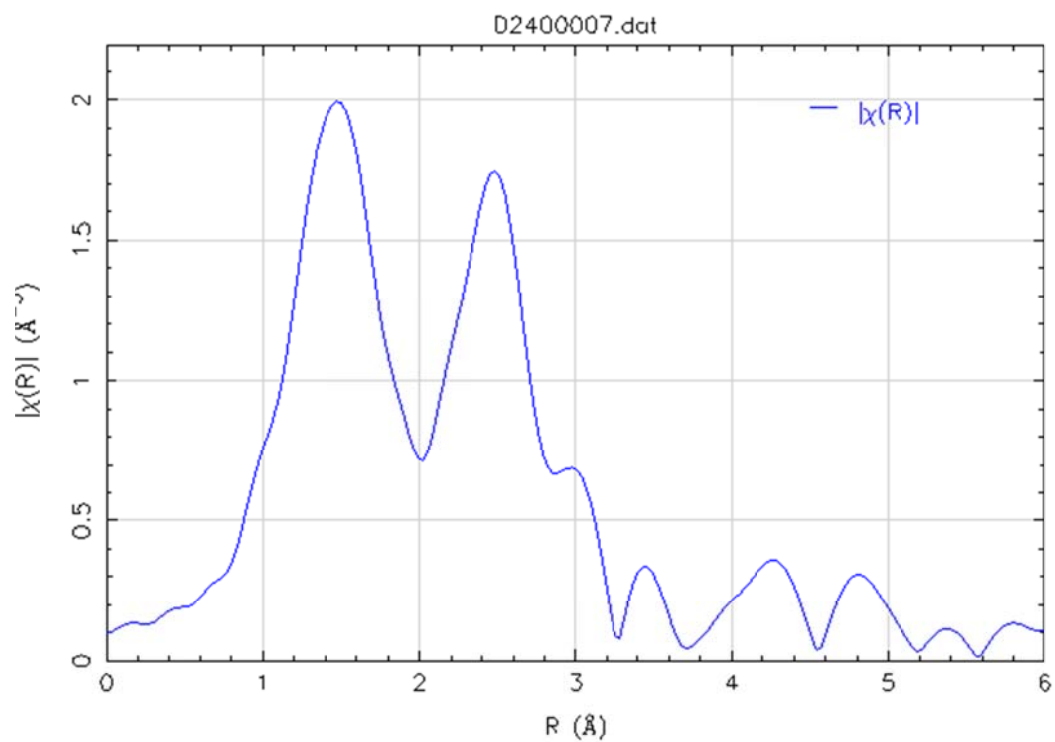


Figura C.4 – Transformada de Fourier de $k^2\chi(k)$ mostrando picos que são característicos das camadas de coordenação em torno do átomo absorvedor.

C.2 – ANÁLISE DA REGIÃO DE XANES DAS AMOSTRAS DE NANOPARTÍCULAS CORE-SHELL DE FERRITA MISTA DE Mn-Zn

Nesta seção vamos apresentar os resultados obtidos pelas análises da região de XANES na borda K do Fe e do Zn das amostras de nanopartículas *core-shell* de ferrita mista de Mn-Zn.

C.2.1 – RESULTADOS NA BORDA K DO FE

A partir da comparação direta entre as energias das bordas de absorção dos óxidos padrões (nos quais a valência média dos íons de ferro é bem conhecida) com as bordas de absorção das amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn é possível conhecer o estado de oxidação médio dos cátions de Fe na estrutura desse material.

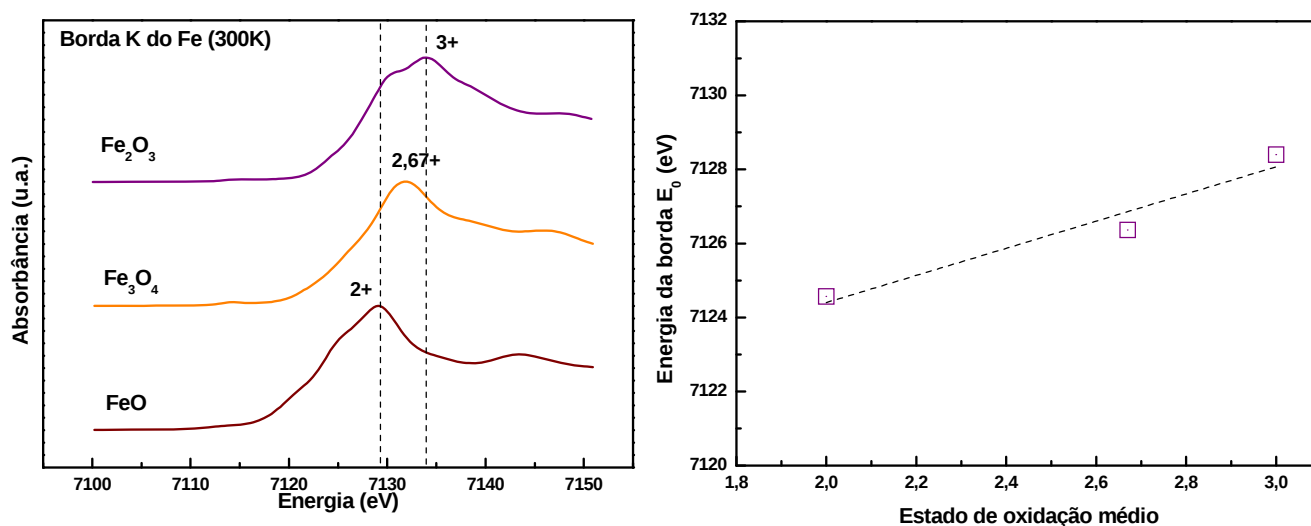


Figura C.5 – (a) Espectros de absorção de raios X dos óxidos padrões de Fe na região de XANES na borda K do ferro a temperatura ambiente. As linhas tracejadas permitem verificar o deslocamento das bordas de absorção conforme a valência média dos cátions de Fe aumenta. (b) Estado de oxidação médio dos íons de ferro em função da energia da borda. A linha tracejada mostra a tendência de variação da valência em função da energia da borda de absorção.

Desta maneira, a figura C.5(a) apresenta o perfil dos espectros de absorção de raios X após a remoção do fundo contínuo e a normalização do salto de absorção na

borda K do Fe na região de XANES a temperatura ambiente dos óxidos padrões de ferro FeO, Fe₃O₄ e Fe₂O₃ nos quais o estado de oxidação médio do Fe é 2,0; 2,67 e 3+ respectivamente. As linhas tracejadas permitem verificar um deslocamento gradual da borda de absorção conforme a valência média dos cátions aumenta. Tipicamente, um deslocamento de aproximadamente 3 eV é suficiente para aumentar em 1 o estado de oxidação médio do íon absorvedor^{3,4,5}. Uma rápida avaliação da figura C.5(a) nos permite verificar que para os óxidos padrões listados acima, o deslocamento de 3 eV da borda de absorção representa uma variação de 2+ para 3+ no estado de oxidação do Fe nos padrões FeO e Fe₂O₃ respectivamente.

A figura C.5(b) mostra a relação entre a energia da borda de absorção E_0 com a valência média dos cátions de Fe nos óxidos padrões. Mais uma vez, podemos verificar um deslocamento de 3 eV para uma mudança unitária do estado de oxidação desses cátions. A linha reta nos permite verificar a tendência de variação da valência média com a energia da borda.

Os espectros de absorção de raios X na região de XANES na borda K do Fe das amostras ZM2 e ZM8 de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn após a remoção do *background* e da normalização do salto de absorção realizados através do programa Athena^{1,2} são apresentados na figura C.6. Esta figura também apresenta os espectros de XANES dos óxidos padrões FeO e Fe₂O₃ para comparações. É possível verificar que a borda de absorção das amostras de nanopartículas está alinhada com a borda de absorção do padrão Fe₂O₃ e deste modo podemos concluir que o estado de oxidação médio dos cátions de Fe nessas amostras corresponde àquele apresentado pelos cátions de Fe neste óxido padrão.

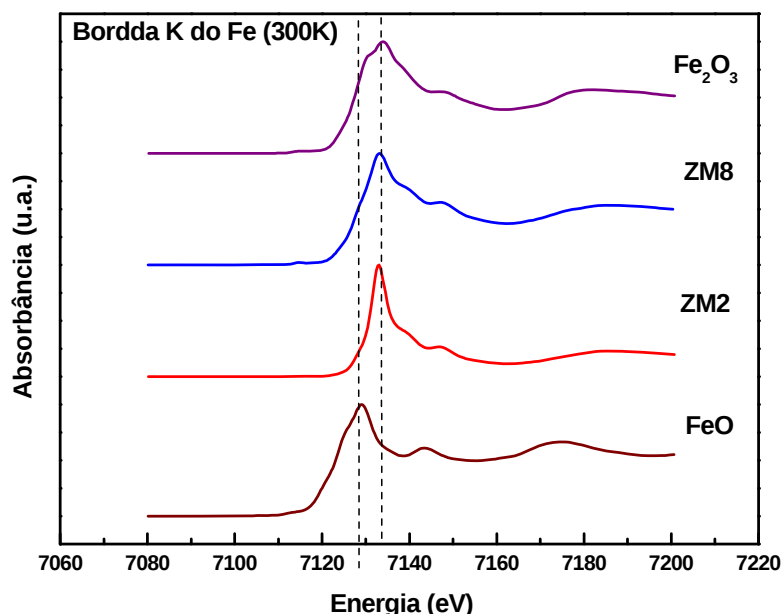


Figura C.6 – Espectros de absorção de raios X na região de XANES na borda K do Fe das amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn. Os espectros dos óxidos padrões de ferro FeO e Fe₂O₃ foram inseridos para meras comparações.

Podemos comparar diretamente as energias das bordas de absorção das amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn com aquelas dos óxidos padrões. Os resultados são apresentados na tabela C.1. Os valores das energias das bordas de absorção das amostras ZM2 e ZM8 de nanopartículas de ferrita mista com 20 e 80% de zinco correspondem ao valor apresentado pelo óxido padrão Fe₂O₃ mostrando assim que o estado de oxidação médio dos íons de Fe na estrutura desses materiais é 3+.

Portanto, podemos concluir que os cátions de Fe nas amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn se cristalizam com um estado de oxidação médio de 3+ na estrutura desses materiais e que a adição ou remoção de cátions de zinco não modifica a valência média desses íons.

Padrões	E ₀ (eV)	Valência
FeO	7124,6 (± 0,5)	2+
Fe ₃ O ₄	7126,4 (± 0,5)	2,67+
Fe ₂ O ₃	7128,4 (± 0,5)	3+
Amostra	E ₀ (eV)	Valência
ZM2	7127,6 (± 0,5)	3+
ZM8	7127,1 (± 0,5)	3+

Tabela C.1 – Energia da borda de absorção dos óxidos padrões de Fe e para as amostras ZM2 e ZM8 de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn. A energia da borda foi determinada como sendo a energia correspondente do ponto na metade do salto de absorção. A tabela mostra que para as amostras de nanopartículas de ferrita mista, o estado de oxidação médio dos íons de Fe é 3+.

A figura C.7 mostra uma ampliação da região da pré-borda do espectro de absorção de raios X na região de XANES na borda K do Fe a temperatura ambiente. Nessa região, nota-se a presença de um pico de pequena intensidade antes da borda de absorção. Associado à transição $1s \rightarrow 3d$, o assim chamado pré-pico decresce de intensidade de acordo com o metal analisado, sendo mais intenso no caso do titânio e menos intenso no caso do cobre, devido ao preenchimento progressivo da camada 3d. Além disso, a intensidade do pré-pico depende principalmente da simetria local e, em menor grau, também da valência do íon da seguinte forma:

- É muito pequena para cátions em sítios octaédricos, ao contrário dos cátions em sítios tetraédricos, que contribuem para altas intensidades;
- Quanto maior a valência do metal, maior a intensidade⁶.

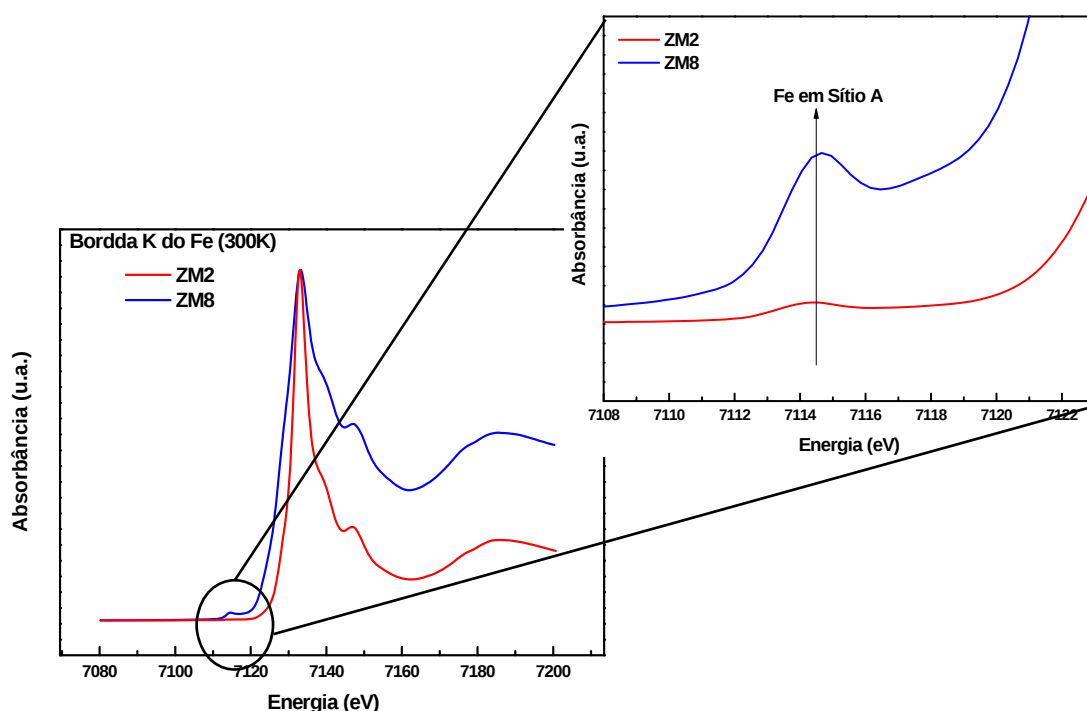


Figura C.7 – Ampliação da região da pré-borda do espectro de XANES na borda K do Fe a temperatura ambiente das amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn com 20 e 80% de teor de zinco, ZM2 e ZM8 respectivamente.

Pode-se concluir que a amostra ZM8 apresenta uma maior proporção de cátions de Fe^{3+} localizados em ambiente tetraédrico. Em contra ponto, a amostra ZM2 apresenta uma menor quantidade de íons de ferro em sítios A. De fato, as análises dos refinamentos de Rietveld dos espectros de difração de nêutrons das amostras de ferrita

mista de Mn-Zn realizadas no capítulo 8 mostram que à medida que o teor de zinco aumenta, ocorre uma maior concentração de cátions de Fe^{3+} em sítios octaédricos, o que explica a contração da rede com o aumento da proporção de zinco. A figura C.8 é a mesma apresentada no capítulo 8, repetida aqui para mostrar o aumento da concentração de cátions de Fe nos sítios tetraédricos em função do teor de zinco na estrutura da ferrita espinélio. Observa-se claramente que a proporção de cátions de Fe em sítios A (pontos quadrados ligados por linhas vermelhas) aumenta à medida que o teor de zinco aumenta mostrando um bom acordo entre os resultados obtidos pelas medidas de difração de nêutrons e aqueles obtidos pelas medidas de absorção de raios X na região de XANES.

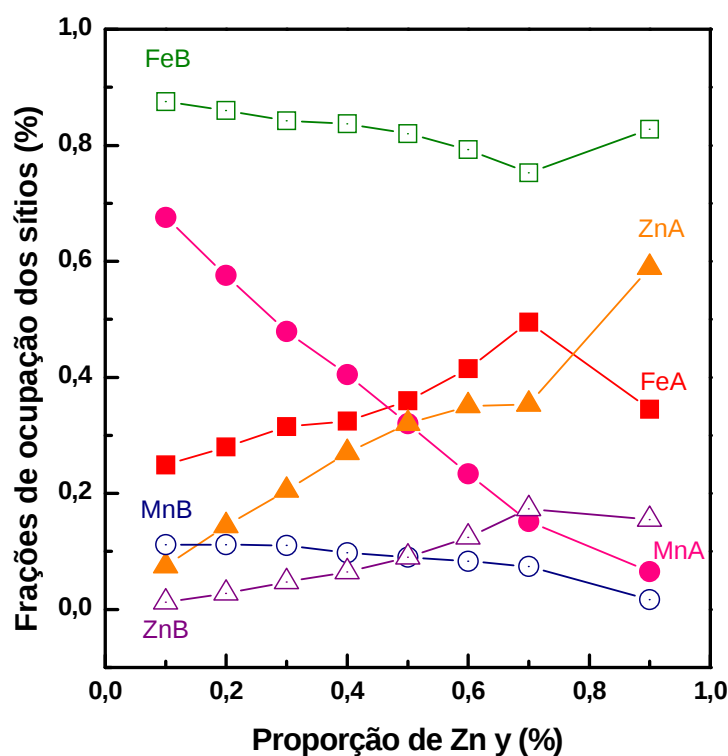


Figura C.8 – Figura repetida. Frações de ocupação dos cátions metálicos nos sítios tetraédricos A e octaédricos B obtidas pelo refinamento de Rietveld dos espectros de difração de nêutrons das amostras de ferrita mista de Mn-Zn.

C.2.2 – RESULTADOS NA BORDA K DO ZN

Interpretação do espectro de XANES na borda K do Zn é equivalente à realizada anteriormente nas bordas K do Fe e do Mn. A título de exemplo, a figura C.9 apresenta os espectros de XAS na região de XANES na borda K do Zn das amostras de

nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn, ZM2 e ZM8 e do espectro do óxido padrão de zinco ZnO. Uma comparação entre as bordas de absorção das amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn com a borda de absorção do óxido padrão ZnO nos permite concluir que a valência média dos íons de Zn na estrutura desses materiais é 2+ como mostra a tabela C.2. Vale ressaltar que a variação do teor de zinco na estrutura das ferritas mistas de Mn-Zn não altera o estado de oxidação médios dos íons de Zn.

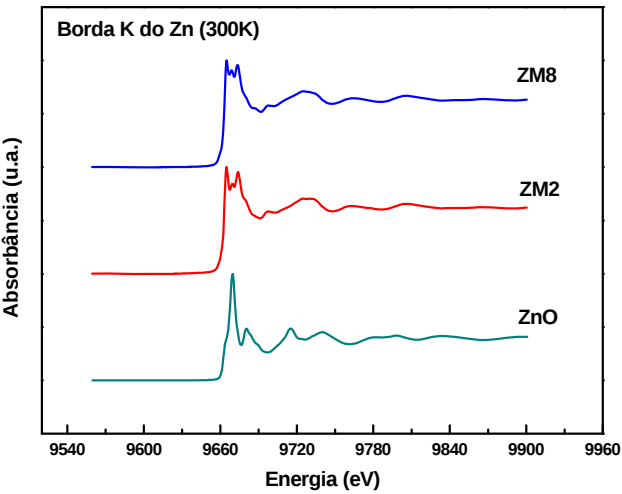


Figura C.9 - Espectros de absorção de raios X na região de XANES na borda K do Zn do óxido padrão ZnO e das amostras ZM2 e ZM8 de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn com 20 e 80% de teor de zinco respectivamente.

Padrões	E ₀ (eV)	Valência
ZnO	9662,1 (± 0,5)	2+
Amostra	E ₀ (eV)	Valência
ZM2	9662,6 (± 0,5)	2+
ZM8	9662,8 (± 0,5)	2+

Tabela C.2 - Energia da borda de absorção do óxido padrão ZnO e das amostras ZM2 e ZM8 de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn. A energia da borda foi determinada como sendo a energia correspondente do ponto na metade do salto de absorção.

A figura C.10 apresenta a ampliação da região da pré-borda do espectro de absorção de raios X na região de XANES na borda K do Zn para as amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn, ZM2 e ZM8 com 20 e 80% de proporção de zinco respectivamente. Como esperado, essas amostras não apresentam um pré-pico já que a camada 3d é completa^{7,8,9} e assim as transições $1s \rightarrow 3d$ são proibidas. Portanto, infelizmente não é possível comparar a evolução da concentração de zinco em ambiente tetraédrico através desta técnica. Contudo, os resultados do refinamento de Rietveld apresentados no capítulo 8 nos levam a concluir que a fração de cátions de Zn em sítios A aumenta com a incorporação de zinco na estrutura das ferritas mistas investigadas neste trabalho.

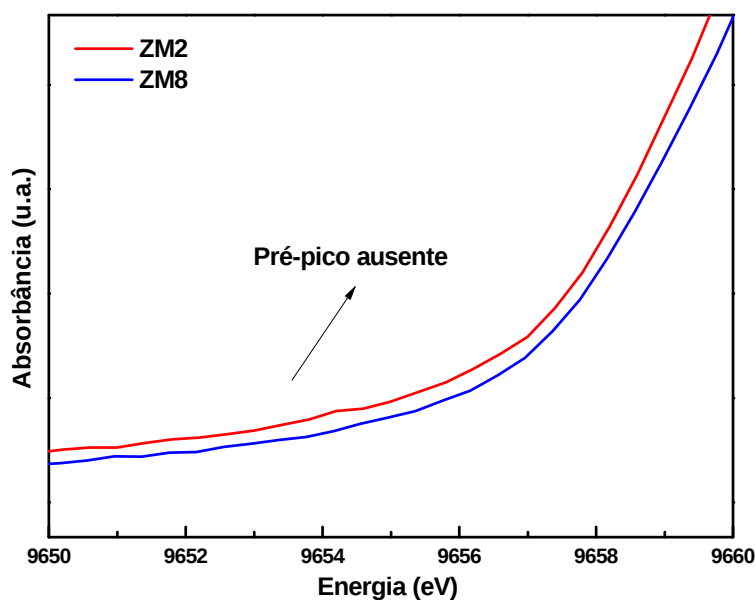


Figura C.10 - Ampliação da região da pré-borda do espectro de XANES na borda K do Zn a temperatura ambiente das amostras de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn com 20 e 80% de teor de zinco, ZM2 e ZM8 respectivamente. Devido ao fato de que a camada d do Zn estar totalmente preenchida o pré-pico é inexistente nessas amostras.

C.4 – REFERÊNCIAS

- ¹ B. Ravel and M. Newville. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*. 12, 537–541, (2005).
- ² Visite a página da web FEFFIT Web site: <http://cars9.uchicago.edu/feffit/>
- ³ J. A. Gomes. Thèse de Doctorat, Université Paris 6, Universidade de Brasília, 2007.
- ⁴ D. Carta, M. F. Casula, A. Falqui, D. Loche, G. Mountjoy, C. Sangregorio, A. Corrias. A Structural and Magnetic Investigation of the Inversion Degree in Ferrite Nanocrystals MFe_2O_4 (M = Mn, Co, Ni). *J. Phys. Chem. C.*, 113:(8606-8615), (2009).
- ⁵ D. Carta, M. F. Casula, P. Floris, A. Falqui, G. Mountjoy, A. Boni, C. Sangregorio, A. Corrias. Synthesis and Microstructure of Manganese Ferrite Colloidal Nanocrystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12: 5074-5083, (2010).
- ⁶ A. Manceau and W. P. Gates. Surface Structural Model for Ferrihydrite. *Clays Clay Miner.*, 45(3): 448-460, (1997).
- ⁷ M. H. Nilsen, C. Nordhei, A. L. Ramstad, D. G. Nicholson, M. Poliakoff and A. Cabañas. XAS (XANES and EXAFS) investigations of nanoparticulate ferrites synthesized continuously in near critical and supercritical water. *J. Phys. Chem. C*. 111: 6252-6262, (2007).
- ⁸ C. Nordhei, A. Lund Ramstad and D. G. Nicholson. Nanophase cobalt, nickel and zinc ferrites: synchrotron XAS study on the crystallite size dependence of metal distribution. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 1053–1066, (2008).
- ⁹ J. A. Gomes, G. M. Azevedo, J. Depeyrot, J. Mestnik-Filho, F. L. O. Paula, F. A. Tourinho, and R. Perzynski, Structural, Chemical, and Magnetic Investigations of Core–Shell Zinc Ferrite Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, 116, 24281–24291, (2012).

Title : *Structural study, cationic distribution and oxydation state in magnetic core-shell nanoparticles*

Abstract : Structural properties of core-shell ferrite nanoparticles MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Mn}$ and Co) and Mn-Zn ferrite nanoparticles are here investigated. The nanoparticles are synthesized by hydrothermal co-precipitation and are dispersed in acid medium thanks to an empirical surface treatment by ferric nitrate, which prevents the chemical dissociation by a thin maghemite layer incorporated at the surface of the nano-grains. Chemical titrations allow us to calculate volume fractions of core and shell, as well as the surface-layer thickness. Structural changes induced by the surface treatment are followed as a function of treatment duration in MnFe_2O_4 and CoFe_2O_4 nanocrystals. Whereas structural changes in Mn-Zn ferrite nanoparticles are investigated as a function of zinc content. X-ray and Neutron diffractions are used to determine the structural parameters, in particular cationic distribution in the spinel ferrite sites. Precise structural information with high degree of reliability is obtained by Rietveld refinements. To investigate the local structure of these materials, X-ray Absorption Spectroscopy measurements are performed, allowing determining interatomic distances, mean oxidation state and inversion degree. Morphology, crystallinity and size of mixed-ferrite nanoparticles are investigated by TEM/HRTEM and electron diffraction. In Mn-Zn ferrite nanoparticles, the presence of Mn^{3+} in octahedral environment is responsible for anisotropic distortions, known as Jahn-Teller effect. The inversion degree obtained in this work diverges from the bulk values due to the reduction to nanoscale and to the increase of the surface/volume ratio, associated to the synthesis process.

Keywords: manganese ferrite, cobalt ferrite, Mn-Zn mixed ferrite, XANES, EXAFS, x-ray and neutron diffraction, Rietveld refinement, cation distribution, oxidation degree, Jahn-Teller effect.

Titre : *Étude structurale, distribution cationique et état d'oxydation dans des nanoparticules magnétiques de ferrite du type cœur-coquille*

Résumé : Nous explorons les propriétés structurales de nanoparticules cœur-coquille, avec un cœur de ferrite MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Mn}$ et Co) ou de ferrite mixte Mn-Zn. Ces nanoparticules sont obtenues par co-précipitation hydrothermique et sont dispersées en milieu acide par un traitement de surface empirique au nitrate ferrique, protégeant les nanograins contre une dissociation chimique par une fine couche superficielle de maghémite. La fraction volumique du cœur, de la coquille et l'épaisseur de la couche superficielle sont déterminées par dosage chimique. Nous suivons les changements structurels des nanocristaux de MnFe_2O_4 et CoFe_2O_4 , pendant la durée du traitement de surface, tandis que ceux des nanoparticules de ferrite mixte Mn-Zn sont étudiés en fonction de leur teneur en zinc. Diffraction de rayons-x et de neutrons sont utilisées pour déterminer les paramètres de structure, en particulier la diffusion de cations dans les interstices de la ferrite spinelle. Pour un haut degré de fiabilité, des raffinements de Rietveld sont réalisés. Les distances inter-atomiques, l'état d'oxydation moyen et le degré d'inversion sont déterminés par spectroscopie d'absorption des rayons-x. Morphologie, cristallinité et taille des nanoparticules de ferrite mixte Mn-Zn sont étudiées par TEM/HRTEM et par diffraction des électrons. Dans les nanoparticules MnFe_2O_4 et de ferrite mixte Mn-Zn, on constate la présence de cations Mn^{3+} en environnement octaédrique, responsables de déformations anisotropes (effet Jahn-Teller). Le degré d'inversion obtenu ici diffère de celui du *bulk* en raison de la réduction à l'échelle nanométrique et de l'augmentation du rapport surface/volume pendant le processus de synthèse.

Mots-clé: Ferrite de manganèse, ferrite de cobalt, ferrite mixte de Mn-Zn, XANES, EXAFS, diffraction de rayons-x et de neutrons, raffinement de Rietveld, distribution de cations, degré d'oxydation, effet Jahn-Teller.