

Universidade de Brasília

Instituto de Física

“TRANSIÇÃO DE FASE GÁS-LÍQUIDO EM DISPERSÕES COLOIDAIS DE LAPONITA E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS INVESTIGADAS POR ESPALHAMENTO A BAIXO ÂNGULO DE NÊUTRONS”

FÁBIO LUÍS DE OLIVEIRA PAULA

Orientador: Prof. Dr. Jérôme Depeyrot

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Física como parte dos requisitos à
obtenção do título de Mestre em
Física.

Brasília - DF

Junho, 2005

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Universidade de Brasília – UnB
Instituto de Física – IF

Dissertação de Mestrado em Física
Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Apresentado por:
FÁBIO LUÍS DE OLIVEIRA PAULA

**“TRANSIÇÃO DE FASE GÁS-LÍQUIDO EM DISPERSÕES
COLOIDAIS DE LAPONITA E NANOPARTÍCULAS
MAGNÉTICAS INVESTIGADAS POR ESPALHAMENTO A
BAIXO ÂNGULO DE NÊUTRONS”**

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Jérôme Depeyrot (Orientador -IF - UnB - Brasil)
Prof. Dr. Francisco Augusto Tourinho (IQ- UnB - Brasil)
Prof. Dr. Jon Otto Fossum (NTNU- Noruega)

RESUMO

Neste trabalho, investigamos através de experimentos de espalhamento a baixos ângulos a estrutura de dispersões coloidais de plaquetas de argila e nanopartículas magnéticas. Uma dispersão na fase líquida isotrópica de laponita (0,1% w/w) é preparada e misturada com fluido magnético citratado à base de ferrita de cobalto, para vários valores de concentração. Experimentos de espalhamento a baixos ângulos usando um feixe de nêutrons (SANS) foram efetuados na IFE-Norway e utilizando raios-X na USP-Brasil. A textura das amostras foi investigada antes de cada medida utilizando-se um microscópio ótico. Todas as amostras apresentam uma separação de fase, com um sobrenadante diluído em nanopartículas magnéticas e um decantado concentrado. O experimento de espalhamento foi realizado para cada concentração de amostra e para as duas fases. A análise dos resultados experimentais foi efetuada utilizando-se uma equação global unificada. Esta equação incorpora os limites estabelecidos por Porod e Guinier e permite obter informações sobre parâmetros como o raio de giro, índice log-normal de polidispersão e o expoente associado a lei de potência do espalhamento do regime de interface. O sinal de espalhamento é principalmente devido as partículas do ferrofluido, e a informação física obtida dos parâmetros plotados mostra que em ambas as fases (concentrada e diluída) o objeto espalhador apresenta uma interface difusa e seu tamanho (raio de giro) é aproximadamente duas vezes o tamanho esperado para o caso de dispersões aquosas de nanopartículas magnéticas. Ainda, as curvas de espalhamento são proporcionais à concentração em objetos espalhadores e mostra que se trata de um regime de não interação.

ABSTRACT

In this work, we investigate the structure of colloidal dispersion of clays platelets and magnetic nanoparticles using small angle scattering experiments. A clay Laponite dispersion (0.1wt%) is synthesized in the isotropic liquid phase and mixed with citrated ferrofluid based on cobalt ferrite nanoparticles for several concentration values. Small angle scattering experiment using neutrons (SANS) were collected at IFE-Norway and X-rays (SAXS) were done at USP-Brazil. The samples texture is investigated using an optical microscope before all measurements. All samples show phase separation, with a supernatant, diluted in magnetic nanoparticles and a more concentrated phase in the lower part of the cell. The scattering experiment is done for each sample concentration and for both liquid phases. The analysis of our experimental data is performed using the unified global equation. This equation incorporates in itself the Porod and Guinier limits and allows to obtain information about parameters such as radius of gyration, log-normal polydispersity index and the exponent associated to the power-law scattering interfacial regime. The contribution to the scattering signal is mainly due to the ferrofluid particles and the physical information obtained from the plotted parameters shows that in both phases (concentrate and diluted one), the scattering object presents a diffuse interface and its size (gyration radius) is about twice the size expected for magnetic nanoparticles in aqueous dispersion. Moreover, the scattering curves are proportional to the concentration in scattering objects showing a regime of non-interaction.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| INTRODUÇÃO GERAL..... | 2 |
| CAPÍTULO 1 – CARACTERÍSTICAS GERAIS DE FLUIDOS COMPLEXOS: CRISTAIS LÍQUIDOS, FLUIDOS MAGNÉTICOS E ARGILAS..... | 5 |
| 1.1. Introdução..... | 5 |
| 1.2. Cristais Líquidos | 6 |
| 1.2.1. Fases nemática, esméctica e colestérica. | 7 |
| 1.2.2. Ferronemático. | 8 |
| 1.3. Fluidos Magnéticos ou Ferrofluidos | 9 |
| 1.3.1. Elaboração de Fluidos Magnéticos com Dupla Camada Elétrica..... | 10 |
| 1.3.1.1. Obtenção das Nanopartículas. | 10 |
| 1.3.1.2. Tratamento Químico da Superfície e Peptização das Nanopartículas. | 10 |
| 1.3.2. Caracterização Química, Estrutural e Morfológica das Partículas ... | 13 |
| 1.3.2.1. Caracterização Química..... | 13 |
| 1.3.2.2. Caracterização estrutural..... | 14 |
| 1.3.2.2.1. Estrutura Cristalina das Partículas..... | 14 |
| 1.3.2.2.2. Estudo por Difração de Raios X. | 16 |
| 1.3.2.2.3. Caracterização Morfológica e Determinação da Polidispersão em Tamanho das Partículas | 17 |
| 1.3.3. Estabilidade Coloidal dos EDL-MF | 19 |
| 1.3.3.1. Comportamento Ácido-Base da Superfície das Nanopartículas. | 19 |
| 1.3.3.2. Interações Eletrostáticas Repulsivas | 22 |
| 1.3.3.3. Estabilidade dos Fluidos Magnéticos Citratados. | 23 |
| 1.4. Argilas | 25 |
| 1.4.1. Estrutura Cristalina das plaquetas de Laponita | 25 |
| 1.4.2. Dispersão Coloidal de Laponita..... | 26 |
| CAPÍTULO 2 – TÉCNICA EXPERIMENTAL E ELEMENTOS TEÓRICOS DE ESPALHAMENTO A BAIXO ÂNGULO | 32 |

| | |
|--|--------|
| 2.1. Introdução..... | 32 |
| 2.2. As técnicas de SAXS e SANS..... | 33 |
| 2.3. Teoria do Espalhamento a baixo ângulo | 35 |
| 2.3.1 - Seção-Transversal Diferencial “cross section” | 38 |
| 2.3.2. Análise de Guinier..... | 43 |
| 2.3.3 - Limite de Porod | 45 |
| CAPÍTULO 3 – INVESTIGAÇÕES POR ESPALHAMENTO A BAIXO ÂNGULO DE DISPERSÕES COLOIDAIS DE PLAQUETAS DE LAPONITA E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS | 48 |
| 3.1. Introdução..... | 48 |
| 3.2. Materiais investigados e caracterização macroscópica..... | 50 |
| 3.2.1. Condições de elaboração das misturas | 50 |
| 3.2.1.1. Intervalos de estabilidade..... | 50 |
| 3.2.1.2. Descrição das amostras utilizadas | 51 |
| 3.2.2. Caracterização macroscópica das amostras elaboradas | 52 |
| 3.2.2.1. Transição de fase em ausência de campo externo | 52 |
| 3.2.2.2. Transição de fase em presença de campo | 53 |
| 3.3. Medidas de espalhamento a baixo ângulo de nêutrons (SANS)..... | 55 |
| 3.3.1. Descrição do reator e das condições experimentais utilizadas | 55 |
| 3.3.2. Cálculo dos contrastes..... | 56 |
| 3.3.3. Tratamento dos dados obtidos. | 58 |
| 3.4. Padrões bidimensionais de espalhamento | 58 |
| 3.4.1. Ferrofluidos em presença de um campo magnético externo | 58 |
| 3.4.2. Dispersão de plaquetas de laponita e nanopartículas magnéticas .. | 59 |
| 3.5. Resultados experimentais – Curvas de espalhamento. | 60 |
| 3.6. Modelo teórico e análise quantitativa | 63 |
| 3.6.1. Distribuição log-normal e momentos da distribuição | 63 |
| 3.6.2. Função global de espalhamento e equação unificada | 64 |
| 3.6.2.1. Conjunto polidisperso de esferas..... | 64 |
| 3.6.2.2. Distribuição log-normal de esferas: | 65 |
| 3.6.3. Resultados: ajuste das curvas experimentais de espalhamento | 65 |
| 3.6.3.1. Ferrofluido citratado (SANS)..... | 66 |

| | |
|--|----|
| 3.6.3.2. Dispersão de plaquetas de laponita (SAXS)..... | 67 |
| 3.4.3.3. Dispersões de plaquetas de laponita e nanopartículas magnéticas..... | 69 |
| CONCLUSÃO..... | 74 |
| APÊNDICE 1 – PROPRIEDADES DOS NÊUTRONS..... | 77 |
| APÊNDICE 2 – FATOR DE POLARIZAÇÃO E “DIFFERENTIAL CROSS-SECTION”, PARA RAIOS-X..... | 78 |
| APÊNDICE 3 – MÉTODO NUMÉRICO EMPREGADO PARA OS AJUSTES..... | 83 |
| REFERÊNCIAS..... | 85 |

INTRODUÇÃO GERAL

Em linhas gerais, conceituam-se como fluidos os sistemas que tendem a escoar mediante uma tensão de cisalhamento. Durante o escoamento esses materiais deformam-se continuamente a uma taxa proporcional à força cisalhante. A resistência intrínseca ao escoamento é uma propriedade interna dos fluidos reais conhecida como viscosidade. Nos gases, ela está intimamente ligada à transferência de impulso devido à agitação molecular enquanto que nos líquidos relaciona-se às interações coesivas entre as moléculas.

Diversos modelos têm sido desenvolvidos no sentido de se descrever a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação do fluido. O modelo *Newtoniano*¹ é o mais simples e pode ser empregado a uma ampla variedade de fluidos de importância geral como gêneros agrícolas e produtos alimentícios. No entanto, para outros tipos de materiais, modelos mais complexos precisam ser concebidos. Ao contrário dos fluidos ditos *Newtonianos*, que apresentam viscosidades constantes, os fluidos *não-Newtonianos* (cristais líquidos, soluções poliméricas, tintas, argilas etc.) apresentam viscosidade variável com a velocidade de propagação². Desta forma, fluidos complexos podem tornar-se mais “finos” (shear-thinning) ou “esessos” (shear-thickening) ao fluírem. Este tipo de comportamento é influenciado pelas interações inter-moleculares e depende de efeitos microscópicos na estrutura e organização das moléculas dentro do fluido.

O trabalho aqui apresentado se insere dentro desse contexto já que se trata de elaborar e caracterizar dispersões coloidais estáveis de plaquetas de laponita³ e nanopartículas de ferrita, objetivando a obtenção de um material compósito⁴ apresentando uma resposta magnética a um campo externo aplicado, podendo alterar por exemplo sua viscosidade em função da direção e intensidade de um campo magnético externo⁵. Portanto, este se situa nas fronteiras da reologia de fluidos complexos e da investigação da estrutura local dessas dispersões a partir do estudo das interações inter-partículas.

Esta dissertação de Mestrado é dividida em três capítulos. O primeiro descreve o estado da arte no que diz respeito aos dois materiais constituindo o

material compósito. Inicialmente discutimos os diversos tipos de ordenamento orientacional observados em mesofases (fases intermediárias entre os sólidos e os líquidos) à base de cristais líquidos. Em seguida, são apresentadas as diversas etapas de elaboração de fluidos magnéticos à base de nanopartículas de ferrita, a caracterização estrutural e morfológica do nanomaterial utilizado e os princípios básicos de estabilidade coloidal. Uma terceira parte trata de plaquetas de nanosilicatos (argilas), mais especificamente de Laponita, assim como do diagrama de fase estabelecido quando dispersas em água.

A elaboração de um material compósito do tipo “ferro-argilas” levanta questões fundamentais de estabilidade coloidal em relação direta com a existência de uma estrutura local microscópica (ou nanoscópica). Uma ferramenta indispensável para sondar a estrutura de curto alcance de uma solução coloidal é a técnica de espalhamento a baixo ângulo que permite investigar as interações entre partículas e suas posições umas em relação as outras. Este é o tema do capítulo 2, onde há uma descrição da teoria associada ao espalhamento a baixo ângulo que é semelhante tanto para as técnicas de SAXS (espalhamento de raios-X) e SANS (espalhamento de nêutrons). Ainda é explorado cada um dos limites para o módulo do vetor de onda através das aproximações de Guinier e Porod.

O capítulo 3 apresenta os resultados das nossas investigações experimentais. As curvas de espalhamento são analisadas utilizando se uma função global de espalhamento que fornece uma equação unificada da intensidade espalhada. Uma das vantagens desse modelo é a de não precisar definir uma lei de distribuição em tamanho. Mostraremos aqui que a interação entre as nanopartículas magnéticas e as plaquetas de laponita modificam a forma, a interface e o tamanho do objeto espalhador.

CAPÍTULO 1

CAPÍTULO 1 – CARACTERÍSTICAS GERAIS DE FLUIDOS COMPLEXOS: CRISTAIS LÍQUIDOS, FLUIDOS MAGNÉTICOS E ARGILAS.

1.1. Introdução

Neste capítulo, trataremos das características gerais e estruturais de materiais fluidos complexos estudados em Física da Matéria Condensada, a saber: cristais líquidos, ferronemáticos, ferrofluidos e argila. Uma ênfase será dada a resposta destes materiais a um campo magnético externo, visto que todos eles possuem uma grande orientação molecular. Todos os sistemas fluidos complexos apresentados aqui, de maneira introdutória, servirão para o melhor entendimento da mistura ferro-argila recentemente proposta na literatura⁶. Este novo sistema trata-se de uma dispersão coloidal elaborada a partir da mistura de argila e ferrofluido, formando um sistema ferro-argila cuja estruturação e organização é foco de estudo deste trabalho.

Inicialmente apresenta-se as características dos cristais líquidos termotrópicos e liotrópicos, descrevendo suas fases nemática, esmética e colestérica. Em seguida, discute-se a obtenção de cristais líquidos ferronemáticos mais susceptíveis ao campo magnético aplicado pela dopagem com ferrofluido. Neste sentido, os fluidos magnéticos (FM) ou ferrofluidos são apresentados e suas propriedades magnéticas são discutidas, iniciando pelo comportamento magnético de nanopartículas e destacando o superparamagnetismo apresentado pelo FM à temperatura ambiente. Em seguida é discutida a estabilidade coloidal dos FM, em função do meio carreador e dos parâmetros pH e densidade superficial de cargas. As argilas também são caracterizadas a partir do estudo da Laponita (argila sintética) de estrutura semelhante à argila mineral Montmorilonita.

Por fim, um novo material coloidal é proposto a partir da mistura de soluções de laponita e de ferrofluido à base de nanopartículas de ferrita de cobalto recobertas com citrato. Também discute-se o domínio da estabilidade

coloidal destes materiais em função do pH, destacando a faixas de pH ideais para a elaboração das ferro-argilas.

1.2. Cristais líquidos

Cristais líquidos são materiais que correspondem a uma fase intermediária entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico, sendo muitas vezes denominada mesofase. Estes materiais apresentam anisotropia em suas propriedades óticas, térmicas, elétricas e magnéticas. Embora tenha sido observado pela primeira vez em 1888⁷, pelo botânico austríaco F. Reinitzer, a pesquisa relativa às propriedades físico-químicas do cristal líquido só obteve progressos na década de 60 quando percebeu-se sua importância em aplicações tecnológicas. Os cristais líquidos são^{8,9,10} comumente aplicados na fabricação de mostradores eletro-ópticos digitais, de sensores de temperatura, na fabricação de monitores e telas de televisão. Contudo, devemos enfatizar que o emprego dos cristais líquidos vai além das aplicações industriais, onde uma boa compreensão destes materiais proporciona uma interação com o campo da físico-química e, em algumas vezes, também da biologia.

Os cristais líquidos foram subdivididos em duas categorias: Cristais Líquidos Termotrópicos (CLT) e Cristais Líquidos Liotrópicos (CLL). De uma forma geral, *Cristais Líquidos Termotrópicos* podem ser alcançados pelo aquecimento de um sólido cristalino ou resfriamento de um líquido isotrópico. Estes compostos têm como unidade básica uma molécula, e a temperatura e a pressão como agentes indutores das mesofases. Somente sistemas com moléculas longas, corpo central rígido, grande e com extremidades flexíveis podem formar CLT. Temos atualmente um grande conhecimento em CLT devido à sua larga utilização na fabricação de mostradores digitais eletro-ópticos e sensores de temperatura e pressão.

Os *Cristais Líquidos Liotrópicos* não são substâncias puras, mas soluções de moléculas anfifílicas em um líquido altamente polar, tal como a água. As moléculas anfifílicas constituem-se de uma cadeia carbônica apolar, ligada a uma parte polar. Na presença do solvente, e acima de uma certa concentração crítica, as moléculas anfifílicas agregam-se de forma particular, formando micelas. Onde a concentração e a organização destas micelas

determinam os diferentes tipos de fases liotrópicas. As transições de fases, nos CLL são devidas a pequenas variações de pressão, temperatura e concentração. Nos CLT, a formação da fase é função da interação molecular, enquanto no CLL a formação acontece devido à interação orgânica (molecular) com o meio aquoso, chamada de interação hidrofóbica.

1.2.1. Fases nemática, esmética e colestérica.

A classificação das mesofases foi proposta em 1922 por G. Friedel¹¹ para os Cristais Líquidos Termotrópicos. De acordo com esta classificação os Cristais Líquidos manifestam as seguintes mesofases, decorrentes de suas simetrias.¹²

Fase nemática: O nemático liotrópico tem as mesmas características orientacionais do nemático termotrópico, sendo que no primeiro, temos as micelas fazendo o papel das moléculas nos CLT. As micelas (ou moléculas) se agrupam paralelas umas as outras como bastões livres para se deslocarem uns sobre os outros ao longo de seu eixo. Caracterizam-se por não apresentarem correlação posicional entre centros de massa, como moléculas em um líquido convencional. A orientação neste caso é obtida por efeito de parede ou por meio de campos elétricos ou magnéticos. A figura 1.1.a mostra um diagrama esquemático para a fase nemática.

Fase esmética: as moléculas concentram-se em camadas que se alinham umas às outras. Mas, à medida que as moléculas perdem a ordem posicional de longo alcance, dentro destas camadas, degenera-se em variantes da fase esmética. Os tipos mais comuns são os esméticos A, B e C. As mesofases do tipo A têm as moléculas orientadas perpendicularmente às camadas, com seus centros de massa distribuídos nas camadas, como em um líquido isotrópico. O tipo B não tem grande fluidez, pois os centros moleculares em cada camada estão organizados em volumes de correlação hexagonal. O tipo C são semelhantes, em relação à orientação do tipo A, com as moléculas inclinadas em relação às camadas. Este tipo de cristal líquido é o mais parecido com o sólido, sendo turvo e muito viscoso. A figura 1.1.b mostra um diagrama esquemático para a fase esmética.

Fase colestérica: termodinamicamente equivalente à fase nemática, diferindo desta por apresentar particular atividade ótica, devido às moléculas quirais (molécula opticamente ativa, cuja propriedade é rodar a polarização da luz incidente no sentido levógiro ou destrógiro) que rodam a fase nemática local, dotando-a de uma unidade de periodicidade. Conseqüentemente, o cristal líquido adquire uma estrutura em hélice, apresentando um eixo helicoidal perpendicular ao diretor. A figura 1.1.c mostra um diagrama esquemático para a fase colestérica. As moléculas estão dispostas em camadas e ordenadas em direções ligeiramente diferentes. Este tipo de cristal apresenta cores fortes que podem ser alteradas sob ação de temperatura, pressão, campo elétrico e magnético. A figura 1.1.c mostra um diagrama esquemático para a fase colestérica.

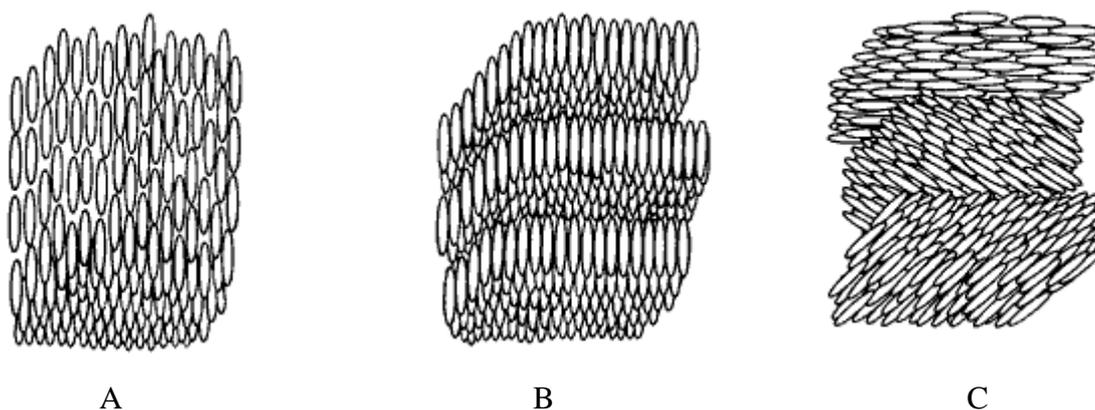


Figura 1.1 - a) Fases nemática, b) esmética , c) colestérica.

1.2.2. Ferronemático.

Em geral, são necessários campos magnéticos elevados ($H \approx 10^4$ G) para orientar as fases liotrópicas, devido à sua baixa susceptibilidade magnética. Uma maneira de reduzir o campo magnético necessário para a orientação das fases é através da adição de um material de alta susceptibilidade magnética, tal como os ferrofluidos, esta adição foi proposta teoricamente por F. Brochard e P. G. de Gennes¹³. As primeiras discussões que resultaram em trabalhos que fizeram uso de ferrofluido para facilitar o alinhamento das micelas, foram realizados a partir de 1979 em liotrópicos¹⁴ e obtiveram resultados bastante satisfatórios. Nestes, verificou-se que a concentração

mínima para orientar o cristal líquido liotrópico é de 0,05% de ferrofluido em relação ao peso total da amostra.

1.3. Fluidos Magnéticos ou Ferrofluidos

Fluidos Magnéticos (FM) ou ferrofluidos são dispersões coloidais de nanopartículas magnéticas em um líquido carreador (portador). Graças à conjugação original de propriedades líquidas e magnéticas, esses materiais respondem a um parâmetro externo extremamente potente, o campo magnético, podendo assim ser confinados, deslocados, deformados e controlados. Essa é a grande peculiaridade dos ferrofluidos em relação aos fluidos comuns.

Historicamente, os FM foram desenvolvidos na década de 60 pela NASA, com o objetivo de possibilitar o transporte de combustíveis na ausência de gravidade¹⁵. Estes eram constituídos de partículas de magnetita (Fe_3O_4), obtidas por moagem do material maciço até dimensões coloidais, estabilizadas em líquidos apolares pelo uso de surfactantes¹⁶. Na década de 70, com a introdução do método químico para obtenção das partículas¹⁷, o processo de produção de fluidos magnéticos se tornou mais barato e rápido. No entanto, ainda se tratavam de fluidos magnéticos surfactados (S-MF) obtidos em meio apolar ou polar (dupla surfactação).

No início dos anos 80, foi proposto¹⁸ um método de estabilização em meio aquoso que utiliza a criação de uma densidade de carga ajustável na superfície das nanopartículas e a conseqüente formação de uma dupla camada elétrica (Electric Double Layered Magnetic Fluids¹⁹, EDL-MF). Inicialmente, à base de partículas de magnetita sintética, esses fluidos tinham um tempo de estabilidade limitado devido à oxidação da magnetita em maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Entretanto, um processo de oxidação forçado efetuado antes das partículas serem peptizadas permitiu a obtenção de sóis estáveis²⁰.

Desde o final da década de 80, o aprimoramento da síntese química²¹, resultou, em um primeiro momento, na elaboração de ferrofluidos a base de nanopartículas de ferrita de manganês e cobalto²². Mais recentemente,²³ novos EDL-MF a base de nanopartículas de ferrita de zinco (ZnFe_2O_4), de ferrita de

níquel (NiFe_2O_4) e de ferrita de cobre (CuFe_2O_4) foram elaborados, assim completando o ciclo de preparação de ferrofluidos a base de nanopartículas de ferritas de metais do tipo d-block.

1.3.1. Elaboração de Fluidos Magnéticos com Dupla Camada Elétrica.

O processo de elaboração de um fluido magnético compreende três etapas, a saber: a obtenção das nanopartículas, o tratamento químico da superfície e a peptização no meio portador.

1.3.1.1. Obtenção das Nanopartículas.

A produção de partículas magnéticas em tamanhos nanométricos, objetivando a elaboração de fluidos magnéticos, é efetuada utilizando o processo de condensação.

Inicialmente proposto na produção de partículas de magnetita, este método envolve uma reação de precipitação hidrotérmica a partir de solução de íons ferro trivalente e divalente, conduzida em meio alcalino²⁴. Este método produz um precipitado de partículas de diâmetros da ordem de alguns nanômetros e apresenta vantagens essenciais em relação ao método de moagem (dispersão) utilizado na década de 60 e início dos anos 70²⁵, pois permite produzir fluidos magnéticos com partículas menores, menos polidispersas, e como veremos posteriormente, podendo ser peptizadas em quaisquer líquidos portadores.

No caso das ferritas, a síntese envolve uma coprecipitação em meio básico de soluções de Fe^{3+} e M^{2+} (M sendo um metal divalente). É durante esta etapa, que se obtém as partículas magnéticas, com tamanho, polispersão e rendimento em material magnético adequados à peptização.

1.3.1.2. Tratamento Químico da Superfície e Peptização das Nanopartículas.

A capacidade de peptização de uma partícula em um líquido portador está diretamente relacionada com o tratamento dado a superfície desta partícula e com a estabilidade coloidal induzida por este tratamento.

Devido ao método de síntese química, as partículas de ferrita se apresentam em excesso de solução alcalina, ou seja, em meio fortemente básico. Apesar de estarem negativamente carregadas, a presença, neste estágio, de uma excessiva força iônica no meio, comprime a dupla camada elétrica, assim provocando os fenômenos de aglomeração (floculação ou coagulação). Por outro lado, a presença de íons muito polarizantes (ex: Na^+ quando a síntese é realizada em NaOH), têm um efeito nefasto no processo de peptização, devido a possibilidade de adsorção. Desta forma, se torna necessário a remoção do excesso de íons de base presentes, o que é conseguido através da neutralização do meio pela adição de uma solução ácida. Para tal, as partículas são colocadas em uma solução de ácido nítrico (HNO_3) de concentração 2 mol L^{-1} cujo volume é ajustado até um pH do meio da ordem de 2-3. Por estarem em pH ácido, as partículas tornam-se, agora, positivamente carregadas e, devido a presença do nitrato como contra-íon, ânion pouco polarizante, estas podem ser diretamente peptizadas em solução de HNO_3 . No caso da peptização em meio básico, onde as partículas são negativamente carregadas, esta mesma solução ácida pode ser alcalinizada a um pH adequado entre 10-12. Desta vez utiliza-se uma base contendo também um contra-íon pouco polarizante, a exemplo do hidróxido de tetrametilamônio ($\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$, TMAOH).

Ao contrário dos sóis preparados em meio alcalino, os sóis obtidos em meio ácido não apresentam estabilidade requerida, devido à degradação espontânea das nanopartículas de ferrita. É, portanto necessário prevenir o ataque ácido das partículas de um EDL-MF em meio ácido. Neste sentido, foi proposto um processo empírico baseado no método de elaboração de ferrofluidos à base de maguemita²⁶. Neste caso, uma solução oxidante de nitrato férrico, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ é utilizada para forçar a oxidação das partículas de magnetita em maguemita, e a mistura é levada à ebulição. Foi ainda verificado, que além do processo esperado de oxidação da magnetita, esse procedimento garantia também a estabilidade às partículas dispersas em meios ácidos. De fato, o tratamento das partículas com a solução de nitrato férrico induz²⁷, devido às condições de pH (2-3) da solução e de temperatura ($T > 100^\circ\text{C}$), a hidrólise dos íons Fe^{3+} que resulta na formação de espécies extremamente insolúveis, do tipo hidróxido amorfo, que por sua vez são adsorvidos pela

superfície das partículas. Por um lado, o recobrimento da superfície confere às partículas a sua estabilidade. Por outro lado, no caso de nanopartículas de ferrita onde o metal divalente não é o ferro, ele induz um enriquecimento em ferro na composição química do material.

O método de peptização das nanopartículas magnéticas utilizado na obtenção de EDL-MF, tanto em meios ácidos quanto em meios básicos, segue o princípio estabelecido para elaboração de EDL-MF ultra-estáveis à base de nanopartículas de ferritas de cobalto e manganês¹⁶. Neste caso, propôs-se que, por meio da adsorção específica de grupos hidroxila anfotéricos, cria-se uma densidade de carga ajustável na superfície das partículas que previne a aglomeração das mesmas por repulsão eletrostática. Deste modo, as partículas podem ser peptizadas em meio ácido onde estão positivamente carregadas ou em meio básico em que se apresentam negativamente carregadas. Na região de neutralidade a carga superficial tende a zero e o colóide magnético tende a sofrer coagulação.

Nesse sentido, a estabilidade coloidal de um EDL-MF pode ser explicada pela superposição do potencial DLVO, que leva em consideração as interações atrativas de *van der Waals* e repulsiva do tipo eletrostática, ao termo de interação dipolar magnética. Esse balanço energético é interpretado por meio de um potencial de interação de par entre partículas U_T , cujo perfil (Figura I.2) permite compreender, de forma geral, o diagrama de fase dos EDL-MF. Esse potencial de par apresenta ao menos dois mínimos, um primário e outro secundário, e uma barreira de energia. Dependendo da altura dessa barreira e da profundidade do mínimo secundário, em função das diversas condições de pH, força iônica, temperatura e campo magnético, que são monitoráveis, pode-se induzir transições de fase do tipo “gás-líquido”, líquido-líquido ou fluido-sólido.

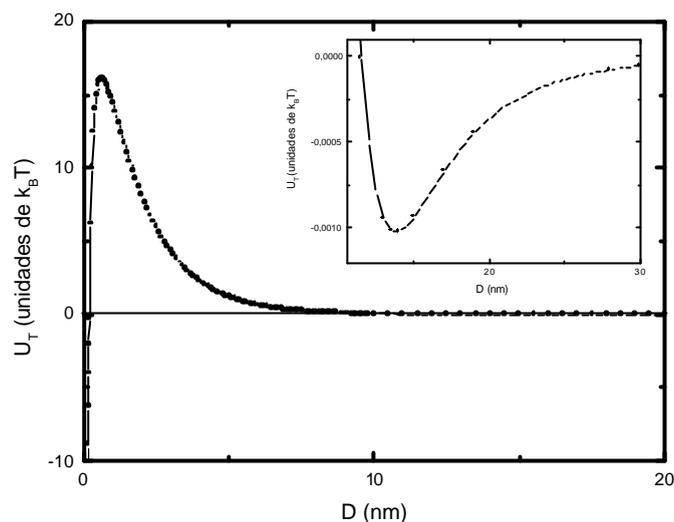


Figura 1.2 – Esboço do potencial de interação de par em amostra de EDL-MF a pH = 2. O alto valor da altura da barreira de energia garante a estabilidade das partículas em meio ácido.

1.3.2. Caracterização Química, Estrutural e Morfológica das Partículas

Desde que a reação química de formação das ferritas pode gerar produtos secundários como óxidos e hidróxidos amorfos sem interesse na preparação de FM, se torna necessária a caracterização do produto formado. Nessa direção, são investigadas a composição química, a estrutura cristalina e o tamanho das nanopartículas.

1.3.2.1. Caracterização Química.

A composição das nanopartículas é determinada pela dosagem da quantidade dos íons metálicos Fe^{3+} e M^{2+} ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cu}$). A medida da concentração destes íons é efetuada a partir do fluido ou das partículas isoladas na forma de precipitado. O ferro (Fe^{3+}) é dosado por coulometria de oxi-redução²⁸, sob a forma de $\text{Fe}(\text{II})$, pelo dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. O metal divalente no caso das partículas de CoFe_2O_4 e novamente o ferro, são dosados por emissão atômica de plasma (ICP)²⁹. Para a dosagem por ICP, as partículas que compõem o FM são destruídas utilizando HCl concentrado, e a solução ácida de íons metálicos é diluída para a faixa linear da curva de calibração do método (valores da ordem de 10 ppm) e em seguida, é determinada a

concentração molar de cada íon. Os resultados das dosagens químicas para a amostra de FM à base de nanopátulas de CoFe_2O_4 utilizada neste trabalho indicaram para a amostra de estoque a concentração total em metais de $2,7 \text{ mol L}^{-1}$, com uma fração molar em metal divalente (neste caso o Co^{2+}) de 0,24.

1.3.2.2. Caracterização estrutural

1.3.2.2.1. Estrutura Cristalina das Partículas.

Todas as partículas magnéticas constituindo os FM estudados nesse trabalho são à base de ferritas de cobalto, compostas por átomos de ferro trivalente (Fe^{3+}) e de um metal divalente Co^{2+} . A estrutura cristalina das ferritas é do tipo espinélio³⁰, inicialmente descrita no caso do mineral MgAl_2O_4 , no qual os íons alumínio (Al^{3+}) ocupam os sítios octaédricos e os íons magnésio (Mg^{2+}) os sítios tetraédricos de uma estrutura de simetria cúbica do tipo fcc. Nas ferritas os íons Fe^{3+} e M^{2+} assumem o lugar do Al^{3+} e do Mg^{2+} , respectivamente. Esta estrutura se caracteriza então pelo empacotamento cúbico compacto de 32 átomos de oxigênio, criando 64 interstícios de simetria tetraédrica designados pela letra A e 32 interstícios de simetria octaédrica designados pela letra B (Figura 1.3). Os íons metálicos divalentes e os íons ferro trivalentes ocupam estes interstícios na seguinte proporção: apenas 1/8 dos interstícios tetraédricos e 1/2 dos octaédricos são preenchidos³¹.

Dependendo do tipo de íons que ocupam os interstícios classifica-se o espinélio como direto, inverso ou misto (ver tabela 1.1). Na estrutura direta, os íons metálicos divalentes M^{2+} ocupam os interstícios tetraédricos, e os íons Fe^{3+} ocupam os interstícios octaédricos. Num espinélio inverso, os íons M^{2+} ocupam uma parte dos interstícios octaédricos, os íons Fe^{3+} a outra parte e também os interstícios tetraédricos. No caso de um espinélio misto, temos uma ocupação dos interstícios intermediária entre a estrutura direta e inversa. A melhor fórmula cristalográfica que contém essas informações pode ser escrita na forma $\text{M}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_x^{3+}\text{A}_x\text{Fe}_{2-x}^{3+}\text{M}_x^{2+}\text{B}_2\text{O}_4$.

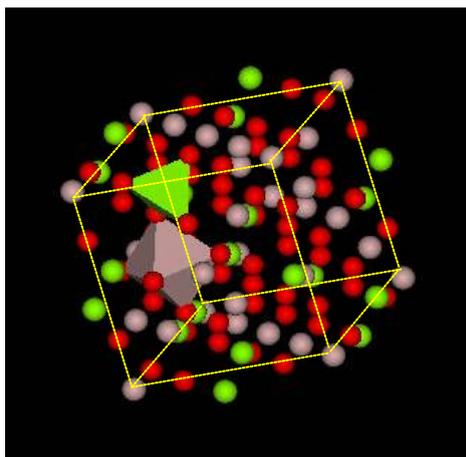


Figura 1.3 – Representação dos interstícios tetraédricos (A) e octaédricos (B) na estrutura espinélio; \circ representa os ânions oxigênio, \bullet os cátions metálicos nos sítios A e \bullet os cátions metálicos nos sítios B.

| Estrutura | A | | B | |
|-----------|----------------|------------|------------|----------------|
| Direto | M^{2+} | | M^{3+} | M^{3+} |
| Inverso | M^{3+} | | M^{2+} | M^{3+} |
| Misto | $(1-x) M^{2+}$ | $x M^{3+}$ | $x M^{2+}$ | $(2-x) M^{3+}$ |

Tabela 1.1: Diferentes tipos de estrutura espinélio

As características cristalinas das ferritas utilizadas nesse trabalho são apresentadas na tabela 1.2. Esses espinélios são materiais ferrimagnéticos cuja magnetização à saturação³² (material maciço) a temperatura ambiente é também dada na tabela 1.2.

| | Ferrita de Cobalto($CoFe_2O_4$) |
|--------------------------------|---|
| <i>Fórmula cristalográfica</i> | $\overset{2+}{\underset{A}{\text{Co}}}_2 \overset{3+}{\underset{B}{\text{Fe}}}_2 O_4$ |
| <i>Estrutura Cristalina</i> | espinélio inverso |
| <i>Parâmetro de malha (Å)</i> | 8,33 |

Tabela 1.2: Propriedades das ferritas utilizadas nesse trabalho.

1.3.2.2.2. Estudo por Difração de Raios X.

De uma maneira geral, pode-se afirmar que todas as propriedades de um sólido cristalino decorrem da sua estrutura cristalina. A técnica mais comum para a determinação destas estruturas é a difração de raios-X. Esta é fundamental no estudo da matéria condensada, pois, permite a investigação do arranjo ordenado dos sólidos (simetria cristalina, parâmetros de rede, distâncias interplanares, defeitos estruturais, etc.). O fenômeno de difração de raios-X resulta da organização espacial periódica dos cristais, onde as distâncias entre os átomos são da ordem do comprimento de onda da radiação X.

A existência de feixe difratado, só em certas direções privilegiadas do espaço, é uma consequência direta da periodicidade da rede cristalina e a bem conhecida lei de Bragg³³ relaciona o ângulo de difração com a distância interplanar de uma família de planos reticulares $\{hkl\}$. Portanto realizamos difratogramas de pó das nanopartículas após evaporação do solvente. A indexação das linhas do espectro de difração permite a identificação da estrutura cristalina, assim como a determinação do parâmetro da malha cristalina. Exemplos de espectros de difração de raios X, obtidos utilizando-se a radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), onde a intensidade difratada varia em função do ângulo de difração 2θ são apresentados na figura 1.4 para partículas de ferrita de Cobalto (CoFe_2O_4) que compõem os FM utilizados neste trabalho.

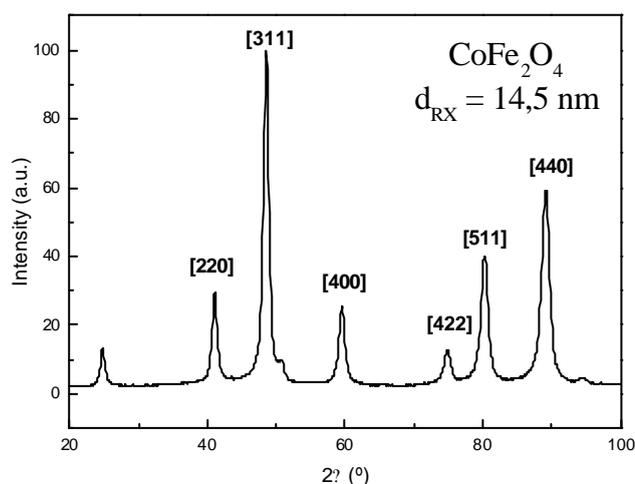


Figura 1.4 – Difratogramas de raios X das partículas de ferrita de cobalto. As linhas características da estrutura espinélio são indexadas.

As linhas indexadas são características de estrutura cúbica do tipo espinélio. Por outro lado, o alargamento das linhas de difração é essencialmente devido ao tamanho nanométrico das partículas. Portanto, utilizando a fórmula de Scherrer³⁴ que relaciona a dimensão de nanocristais com a largura do feixe difratado, é possível calcular o tamanho médio das nanopartículas:

$$d_{RX} = \frac{k\lambda}{\Delta 2\theta \cos\theta}, \quad (1.1)$$

onde $\Delta 2\theta$ é a largura a meia altura do pico de difração e k é igual a 0,9³⁵. Ao utilizarmos a largura à meia altura do pico, devemos descontar a largura intrínseca, introduzida pelo tipo de difratômetro utilizado e pelos erros de instrumentação. Esta pode ser obtida a partir da largura a meia altura do pico observado, utilizando-se um monocristal padrão (no caso de nosso experimento, o quartzo). Para a amostra da figura 1.3 o valor de d_{RX} calculado desta maneira é $d_{RX} = 14,5$ nm.

1.3.2.2.3. Caracterização Morfológica e Determinação da Polidispersão em Tamanho das Partículas

Qualquer que seja seu método de preparação, um colóide magnético sempre compreende um sistema polidisperso. Nesse sentido torna-se importante se determinarem as populações relativas de diâmetros para as amostras. A microscopia eletrônica permite obter uma imagem direta das partículas. Apresentamos aqui uma micrografia típica obtida para as nanopartículas a base de ferrita de manganês (Figura 1.5). Onde podemos ver que as partículas são aproximadamente esféricas e que estas apresentam uma certa distribuição em tamanho. Para deduzir a distribuição em tamanho da amostra, considera-se 500 partículas (tomadas em diferentes micrografias) e com o auxílio de um programa que analisa semi-automaticamente as imagens, o perímetro destas partículas é estimado. Utilizando o aumento utilizado para cada micrografia, um histograma de tamanho das partículas é obtido e uma lei de distribuição pode ser deduzida.

A figura 1.6 apresenta um histograma típico ajustado por uma função de distribuição do tipo log-normal definida pela expressão:

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}sd} \exp\left[-\frac{1}{2s^2} \ln\left(\frac{d}{d_0}\right)^2\right] \quad (1.2)$$

onde d_0 é o diâmetro característico $\ln d_0 = \langle \ln d \rangle$ e s corresponde a largura característica da polidispersão associada a distribuição. Ainda é possível definir um diâmetro mais provável para a distribuição $d_{mp} = d_0 \exp(-s^2)$ e o diâmetro médio $\langle d \rangle = d_0 \exp(s^2/2)$. O diâmetro característico d_0 pode ser relacionado ao d_{RX} pela expressão³⁶ $d_{RX} = d_0 \exp(2,5s^2)$.

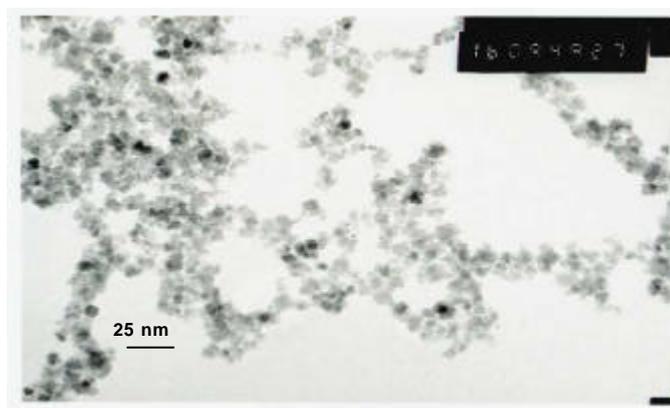


Figura 1.5 – Micrografia de nanopartículas de ferrita de manganês, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão.

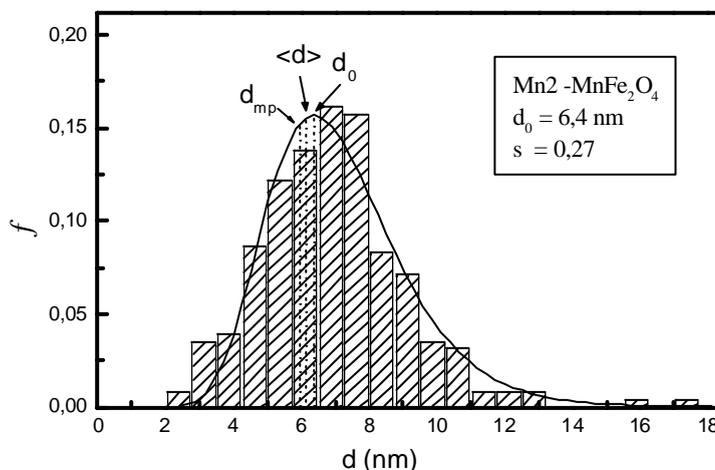


Figura 1.6 - Histograma de distribuição em tamanho, e ajuste com a distribuição log-normal.

A Tabela 1.4 agrupa os valores obtidos para d_0 , s , d_{mp} , $\langle d \rangle$, d_{RX} e d_{RX}^{calc} , para a amostra apresentada na figura 1.5. Notamos na tabela 1.4 que os diâmetros d_{RX} medidos e calculados a partir da distribuição log-normal são comparáveis. Da mesma forma, para o caso da amostra de ferrita de cobalto utilizada neste trabalho, a polidispersão pode ser considerada igual a 0,24.²¹

| Amostra | d_0 | s | d_{mp} | $\langle d \rangle$ | d_{RX} | d_{RX}^{calc} |
|--|--------|------|----------|---------------------|----------|-----------------|
| Figura 1.5 MnFe ₂ O ₄ | 6,4 nm | 0,27 | 6,9 nm | 6,6 nm | 7,4 nm | 7,6 nm |

Tabela 1.4: Parâmetros determinados a partir da análise da micrografia apresentada na Figura 1.5 com uma distribuição log-normal, e a comparação com os resultados de difração de raios X.

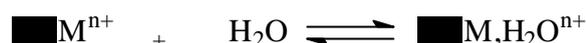
1.3.3. Estabilidade Coloidal dos EDL-MF

Nessa seção mostramos inicialmente como o comportamento ácido-base da superfície das nanopartículas permite a determinação e o monitoramento da densidade superficial de cargas em função do pH da solução³⁷. Em seguida apresentamos um modelo simples de dupla camada elétrica para determinar a energia potencial de interação eletrostática. De fato, a força de repulsão eletrostática “interpartículas”, não somente é caracterizada pela interação entre duas esferas superficialmente carregadas. O problema do cálculo da interação eletrostática é, na realidade, muito mais complexo devido a eletroneutralidade da solução.

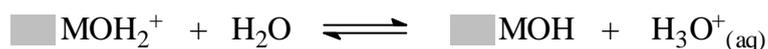
1.3.3.1. Comportamento Ácido-Base da Superfície das Nanopartículas.

Em colóides convencionais, a densidade superficial de carga das partículas pode ser obtida por ionização ou dissociação de grupos superficiais ou ainda, por adsorção de íons da solução na superfície³⁸. No caso dos EDL-MF, observa-se, experimentalmente sóis estáveis em meio ácido ou básico, e

em meio neutro ocorre a coagulação, demonstrando assim que a densidade superficial de carga é pH dependente. Em pH baixo (ácido) as partículas são positivamente carregadas, e em pH alto (básico) essas têm carga negativa. Ainda consideramos que, em EDL-MF a base de nanopartículas de ferritas, os sítios superficiais da partícula são ocupados por íons de metais de transição que podem se coordenar com moléculas de água de acordo com o equilíbrio simplificado:



Esta hipótese é justificada por observações experimentais efetuadas durante o processo de síntese: as nanopartículas de ferrita são obtidas em meio aquoso na forma de um precipitado volumoso característico de sistemas hidrofílicos. Neste sentido, assumimos que as reações de hidrólise a seguir :



são responsáveis^{39,40,41} pela formação da densidade carga superficial das partículas em meio aquoso. A superfície das partículas comporta-se então como um ácido diprótico de Brønsted levando, através dos equilíbrios ácido-base acima, a três tipos de sítios superficiais. Em meio fortemente ácido, a maioria dos sítios são $\blacksquare MOH_2^+$, em meio fortemente básico são os sítios $\blacksquare MO^-$ e em meio neutro são os sítios $\blacksquare MOH$ (espécie anfótera). Este modelo está portanto em bom acordo com uma densidade superficial de carga positiva para $pH < pH_{neutro}$ e negativa para $pH > pH_{neutro}$.

Deste modo, a densidade superficial de carga é função do pH e é definida por:

$$\sigma_0 = \frac{F}{A} V \left(\sum n \blacksquare MOH_2^+ - \sum n \blacksquare MO^- \right), \quad (1.3)$$

onde F é a constante de Faraday, A é a área total da superfície de todas as partículas em suspensão e V é o volume da dispersão. Se C_T é a concentração total de sítios superficiais e ϕ_n é a fração molar de cada um, onde n denota o número de prótons dissociados, a equação 1.3 pode ser reescrita:

$$\sigma_0 = \frac{F}{A} \sum_{n=1}^{\infty} \sigma_n C_T \quad (1.4)$$

No caso de um ácido fraco H_nA , o denominador para todos σ_n valores podem ser expressos por⁴²:

$$\sigma_n = \frac{K_1 K_2 \dots K_n [H_3O^+]^n}{[H_3O^+]^n + K_1 [H_3O^+]^{n-1} + K_1 K_2 [H_3O^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n} C_T \quad (1.5)$$

onde K_1, K_2, \dots, K_n são as constantes de equilíbrio termodinâmico do ácido H_nA . O numerador para σ_0 é o último termo do denominador, para σ_1 é o penúltimo, e assim por diante. Utilizando a relação entre pH e a concentração do íon hidrônio (H_3O^+), a densidade superficial de carga escreve-se:

$$\sigma_0 = \frac{F}{A} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{10^{-2pH} K_1 K_2 \dots K_n}{10^{-2pH} + K_1 10^{-2pH} + K_1 K_2 10^{-2pH} + \dots} C_T \quad (1.6)$$

Recentemente medidas simultâneas de potenciometria e condutimetria conduzidas em EDL-MF a base de partículas de ferrita de cobalto foram realizadas e a partir da análise das curvas obtidas os valores experimentais de C_T , K_1 e K_2 são obtidos e conseqüentemente a variação da densidade superficial de carga em função do pH pode ser avaliada:³⁷

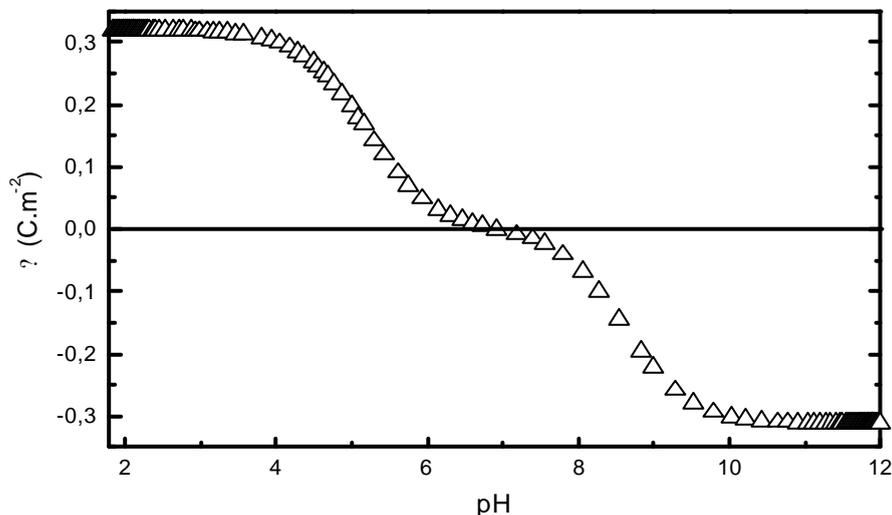


Figura 1.8 - Dependência da densidade superficial de cargas σ_0 em função do pH. Para $pH < 3,5$ e $pH > 10,5$, a superfície das partículas está saturada, e o EDF-MF é termodinamicamente estável (desconsiderando o efeito da força iônica).

Finalmente, a figura 1.8 mostra a dependência da densidade superficial de carga σ_0 com o pH calculada de acordo com a equação 1.6. Em pH próximo a 7, σ_0 é muito pequeno para garantir a estabilidade de acordo com

observações experimentais⁴³. Em valores de pH abaixo de 3,5 e acima de 10,5, a superfície da partícula esta saturada: é o domínio de ultra-estabilidade dos EDL-MFs, observado experimentalmente em meios ácidos e básicos. Todavia, para valores extremos de pH, a alta força iônica não permite a formação de um ferrofluido estável, apesar da superfície das partículas estar totalmente carregada.

1.3.3.2. Interações Eletrostáticas Repulsivas

Acabamos de mostrar que as partículas magnéticas possuem uma densidade de carga superficial, devido as suas propriedades ácido-base. Por outro lado, a solução é eletricamente neutra e o cálculo das interações eletrostáticas interpartículas deve levar em conta a presença dos contra íons. Esses são atraídos pela superfície das partículas, se repelem mutuamente e ainda, são submetidos à agitação térmica. É portanto necessário estabelecer um modelo para a repartição desses contra-íons na vizinhança da superfície das partículas. Neste sentido, utiliza-se o modelo de dupla camada elétrica esquematicamente que supõe a vizinhança de uma partícula carregada separada em duas regiões, a camada interna (ou camada de Stern: região próxima à superfície carregada, com uma espessura de poucos angstroms) e a camada externa ou difusa, estas duas regiões sendo separadas pelo plano externo de Helmholtz. A partir do plano de Helmholtz, a camada difusa é caracterizada pela quantidade λ_D , chamado comprimento de Debye, que representa a espessura da camada difusa, e pode ser definida pela relação:

$$\lambda_D = \frac{1}{\sqrt{\sum_i C_i Z_i^2}} \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{e^2}} \quad (1.7)$$

onde C_i é o número de íons i por unidade de volume (supostamente cargas pontuais) cada um com carga Z_i e $\epsilon_0 \epsilon_r$ é a constante dielétrica do material. A

força iônica total é então definida por: $I_S = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2$.

Considerando uma superfície plana isolada e carregada, a resolução da equação de Poisson-Boltzmann fornece o potencial eletrostático a distância x da superfície (Gouy-Chapman):

$$\psi(x) = \frac{4k_B T}{e} \psi_0 \exp(-\kappa x) \quad \text{com} \quad \kappa = \frac{e \psi_0}{4k_B T}, \quad (1.8)$$

onde ψ_0 é o potencial da superfície da partícula carregada no nível do plano de Helmholtz. Pode-se observar ainda que o comprimento de Debye é o comprimento para o qual o potencial ψ diminuiu de 37%. Conhecendo o potencial eletrostático ψ para uma superfície isolada carregada, é possível deduzir a energia de interação eletrostática U_{Elet} entre duas partículas carregadas.

Para isto deve se resolver a equação de Poisson-Boltzmann que pode ser linearizada no caso mais simples e conduz no caso de objetos de tamanho finito a expressão⁴⁵ à expressão:

$$\frac{U_{\text{Elet}}}{k_B T} = \frac{\sigma^2 d^2 e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T^2 r} \exp(-\kappa r). \quad (1.9)$$

onde r é a distância centro a centro entre as partículas, σ é a densidade superficial de carga, $\epsilon_0 \epsilon_r$ a permissividade dielétrica do solvente.

Nos ferrofluidos do tipo EDL as repulsões dependem sobretudo das condições físico-químicas da solução: o pH modifica a carga de superfície a partir dos equilíbrios ácido-base existentes entre a superfície e o seio da solução, a força iônica é importante para a natureza e a disposição da dupla camada em volta das partículas.

1.3.3.3. Estabilidade dos Fluidos Magnéticos Citratados.

É objetivo deste trabalho a elaboração de materiais coloidais do tipo ferro-argilas, para tanto é necessário obter uma mistura homogênea das soluções de argila e ferrofluido. Entretanto, como vimos na seção 1.3.3.1 os EDF-MF convencionais apenas são estáveis em pH ácidos (pH < 3,5) ou básicos (pH > 10,5) contrariamente as soluções de laponita (ver seção 3.2.1.1.) que apresentam estabilidade coloidal na região de pH entre 9 e 10. Deste

modo, os fluidos magnéticos utilizados neste trabalho tiveram suas propriedades ácido base modificadas pela absorção de moléculas de citrato.⁴⁴

A adsorção de moléculas à superfície das partículas é possível se os compostos escolhidos possuírem funções químicas capazes de complexar os metais superficiais das partículas de ferrita, por exemplo a função carboxilato⁴⁵ (COO^-) que se ligam facilmente à superfície das ferritas, via reação ácido-base de *Lewis*. A simples adsorção de moléculas às superfícies das partículas não é suficiente para a preparação do fluido. As moléculas adsorvidas devem ser do tipo “polieletrólitos”, ou seja, devem possuir mais de um grupo funcional, encarregados de fornecer cargas elétricas, através de equilíbrios químicos, na maioria dos casos do tipo ácido-base de Bronsted, a fim de peptizar as partículas em um meio escolhido. Este modelo de peptização baseia-se principalmente na repulsão eletrostática entre as partículas, proveniente da densidade de cargas elétricas gerada na superfície das partículas.

Particularmente, considerando o caso dos fluidos magnéticos citratados utilizados neste trabalho, ou seja, recobertos por moléculas de ácido cítrico⁴⁶. Devido aos pK's (ver tabela 1.6) deste ácido, o fluido dito citratado possui cargas a partir de $\text{pH} = 4$, e as três funções carboxílicas estão desprotonadas à $\text{pH} = 7$ e a maioria do citrato em excesso na solução apresenta três cargas negativas. A superfície das partículas está também carregada negativamente devido à função COO^- e os contra íons, neste caso, são os íons sódio. Nestes fluidos, verifica-se um equilíbrio entre os íons citrato adsorvidos e os íons citrato livres em solução, neste sentido resultados anteriores⁶ apontam que a concentração de citrato livre para evitar a desorção dos íons citrato da superfície das partículas deve ser superior a $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Ainda, para os fluidos magnéticos citratados foi observado, em regiões de $\text{pH} > 10$, a desorção dos íons citrato da superfície da partícula devido a substituição destes por íons OH^- . Desta forma, a região de estabilidade coloidal em função do pH para os fluidos magnéticos citratados corresponde ao intervalo de pH entre 4 e 10, como pode ser visto na figura 1.9.

| MOLÉCULA LIGANTE | FÓRMULA | PK_1 | PK_2 | PK_3 |
|------------------|---|--------|--------|--------|
| Ácido Cítrico | $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ | 3,09 | 4,75 | 5,41 |

Tabela 1.6: Fórmula e constante de ionização para ácido cítrico (da ref. ⁴⁷).

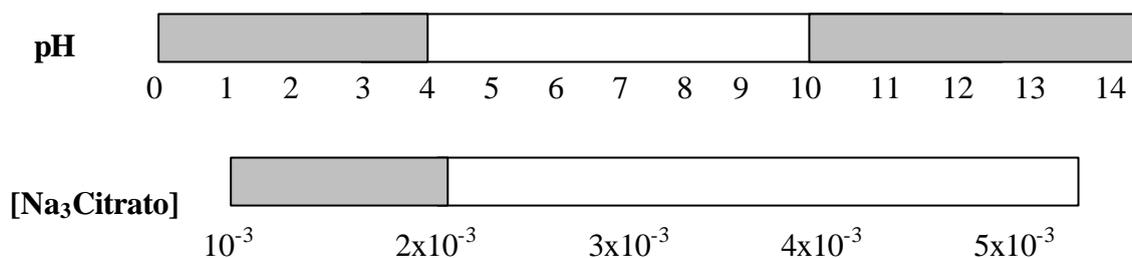


Figura 1.9 - Domínio de estabilidade coloidal de um fluido citratado em função do pH e da Força iônica. A parte escura representa o sistema coagulado.

1.4. Argilas

Dispersões coloidais de argilas estão presentes em um grande número de aplicações tais como: agentes gelificantes, tintas, fluidos utilizados na perfuração de petróleo, cerâmicas e outras aplicações industriais. Seu grande interesse é originado pela diversidade de fases que este material coloidal pode apresentar. Nestes pode-se obter um líquido newtoniano⁴⁸, um gel viscoelástico ou uma dispersão floculada^{49,50} variando alguns parâmetros como a concentração em argila ou a concentração do eletrólito usado para dispersão. Ainda, a forma e o tamanho das partículas coloidais de argila desempenham um papel fundamental na transição e ocorrência das diversas fases verificadas. Neste sentido, as suspensões de Laponita surgem como um material bastante interessante para o estudo fundamental das dispersões coloidais de argilas.

1.4.1. Estrutura Cristalina das plaquetas de Laponita

A Laponita é uma argila sintética, com alta pureza química, aproximadamente monodispersa em tamanho e suas partículas apresentam uma anisotropia menor do que outras argilas naturais.

A Laponita possui fórmula geral $\text{Si}_8\text{Mg}_{5.45}\text{Li}_{0.4}\text{H}_4\text{O}_{24}\text{Na}_{0.7}$, tem formato de disco (ver figura 1.10) cujas dimensões são 25 nm de diâmetro e aproximadamente 1nm de espessura. Sua estrutura cristalina é constituída de três camadas, geralmente uma de hidróxido metálico octaédrico em sanduíche entre duas camadas idênticas de óxido de silício tetraédrico. (Figura 1.11).

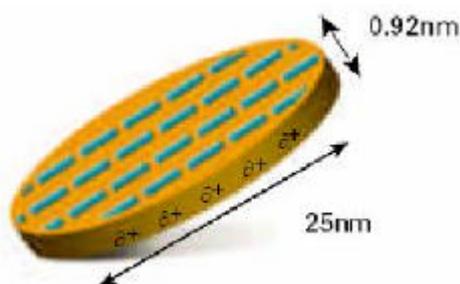


Figura 1.10 - Plaqueta de laponita e sua distribuição de cargas na superfície.

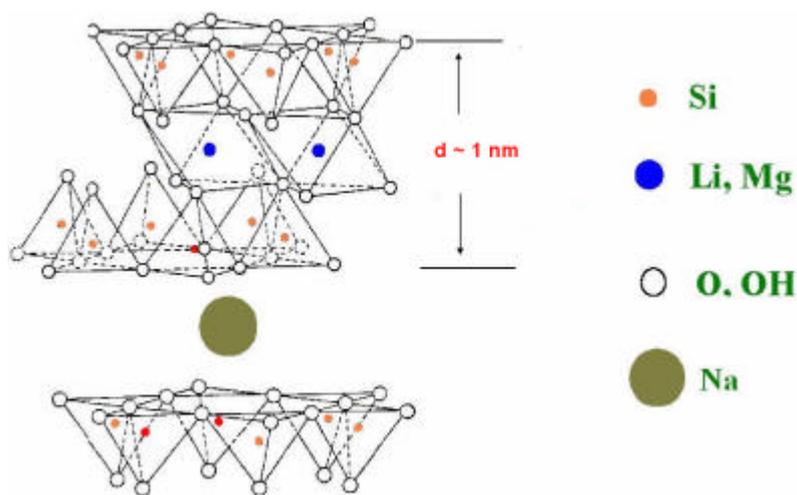


Figura 1.11 - A estrutura cristalina da argila, com uma dupla camada de sítios tetraédricos e no meio uma camada octaédrica.

1.4.2. Dispersão Coloidal de Laponita.

A carga estrutural nas faces das plaquetas de laponita é negativa (figura 10). A carga na “borda” da plaqueta depende do comportamento ácido-base dos grupos anfotéricos Si-OH e Mg-OH , que são as espécies principais

nesta região. Por exemplo a $\text{pH} = 10$ a superfície da “borda” é fracamente positiva, e desta forma a carga superficial média das plaquetas é negativa⁵¹. A laponita está entre as argilas classificadas como expansivas, pois nestas a água pode intercalar-se nas plaquetas e ou camadas de plaquetas. Várias estruturas podem ser construídas por conjuntos destas plaquetas carregadas e intercaladas com água em um ambiente rico de contra íons. No caso da laponita⁵² resultados teóricos e experimentais têm demonstrado a existência de uma estrutura do tipo “castelo de cartas” originada da atração eletrostática entre as plaquetas conectando as “faces” e as “bordas” das mesmas (Figura 1.12). Este arranjo ou fase cooperativa possui uma semelhança organizacional com as fases verificadas em alguns tipos de cristais líquidos, e que originam as propriedades óticas utilizadas nas aplicações de CL em *LCD-displays*.

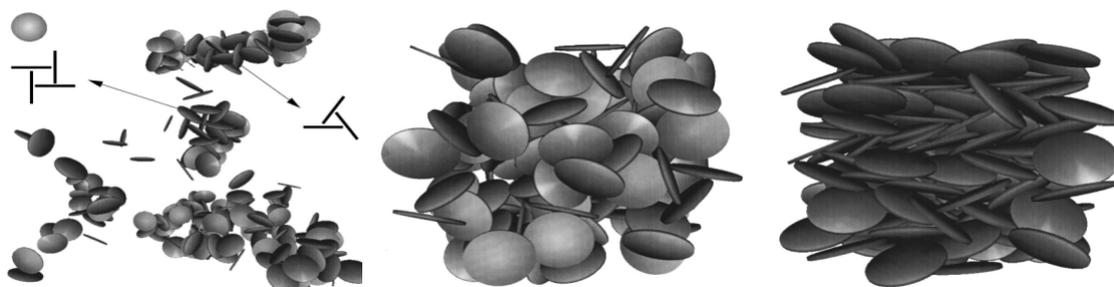


Figura 1.12 – Arranjos do tipo “castelo de cartas” entre plaquetas de laponita, da ref.53.

Recentemente⁵⁴, o diagrama de fase das suspensões aquosas laponita tem sido discutido, principalmente no que diz respeito a transição líquido-sólido verificada para uma dada concentração de laponita e em função da força iônica. A Figura 1.13 apresentada o diagrama de fase de suspensões de laponita em água, utilizando como eletrólito o NaCl. Neste, quatro fases distintas são experimentalmente observadas em função da concentração de laponita e do eletrólito, a saber: líquido isotrópico (IL), gel isotrópico (IG), gel nemático (NG), e floculação (F).

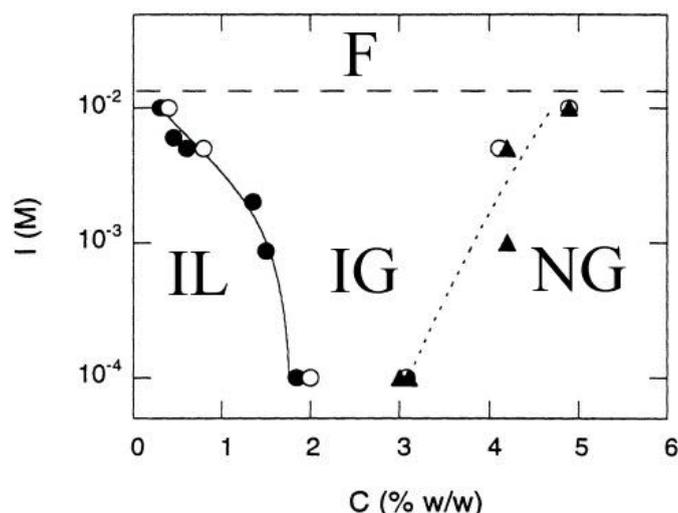


Figura 1.13 - Diagrama de fase da argila-eletrólito, onde C é a concentração em peso de Laponita, I é força iônica que depende da concentração do eletrólito em mol L^{-1} (NaCl neste caso).

O diagrama de fase da figura 1.13 pode ser analisado utilizando o modelo DLVO tradicional³⁹. Transições, agregados e suas fases podem ser discutidos em termos do potencial de interação individual entre as plaquetas, resultado da adição da atração de van der Waals para um eletrólito independente e a repulsão entre duplas camadas elétricas, esta última sendo caracterizada pela variação do comprimento de Debye (ver equação 1.7) com a concentração do eletrólito.

Nota-se, na *região F* da figura 1.13, que para qualquer quantidade de laponita em concentrações de eletrólito acima de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ a suspensão não é estável e verifica-se a separação da fase água-argila. Nestes o nível de sedimentação aumenta com o aumento da concentração de eletrólito, isto pode ser entendido a partir da teoria DLVO uma vez que o comprimento de Debye diminui com o aumento da força iônica.

Na *região IL*, os agregados formados por várias plaquetas de laponita estão suspensos pelo movimento Browniano, e a interação eletrostática entre eles, via repulsão entre duplas camadas elétricas garante a estabilidade coloidal. O tamanho e a densidade destes agregados dependem da concentração eletrolítica, pois esta influencia o comprimento de Debye. Os agregados presentes nesta fase são, em geral, bem pequenos, e verifica-se um líquido transparente com uma viscosidade dependente da concentração do sal.

Esta fase pode se tornar birrefringente pela aplicação de altos valores de campo elétrico. Em regime diluído, este parece ser um líquido Newtoniano, entretanto próximo linha de transição IL-IG, a fase IL pode apresentar um comportamento não Newtoniano ou ainda tixotrópico.

Na linha de transição IL-IG a estrutura de agregados gelifica quando a concentração em argila aumenta. A natureza desta transição ainda não é bem entendida e é motivo de diversos estudos experimentais^{55,56}. Na região de IG observa-se um gel no qual as plaquetas de Laponita possuem orientação randômica do ponto de vista macroscópico, e onde o arranjo detalhado local das plaquetas depende da concentração do eletrólito. Em baixas concentrações eletrolíticas, abaixo de 0.001-0.01 mol/l, esta fase é transparente ao olho, mas ao se aproximar da região F, a estrutura local dos agregados dentro do gel torna-se micrométrica espalhando a luz visível, deste modo o gel se torna opaco.

Na região IG-NG, as plaquetas ou pequenos agregados empilhados de plaquetas são orientados um em relação ao outro em domínios de escala macroscópica. A natureza desta transição é menos clara que o caso da transição IL-IG. Na fase NG, uma ordem nemática macroscópica das plaquetas foi observada, por exemplo, por birrefringência. Neste caso, há poucos estudos experimentais detalhados desta fase, exceto em concentração muito alta de argila próximas à desidratação, onde estas argilas devem ser discutidas no contexto geral de intercalação composta e não mais como colóides.

As fases apresentadas pelas suspensões coloidais de argila, como descritas a partir do diagrama da figura 1.13, são bastante semelhantes àquelas encontradas nos cristais líquidos. Ainda o fato das propriedades físico-químicas destas suspensões serem dependentes de parâmetros como pH, concentração de laponita e concentração do eletrólito, propiciou a utilização pioneira de partículas de maguemita recobertas com citrato como sondas na investigação da estrutura microscópica da argila coloidal.

Neste Trabalho, amostras a partir da misturas de suspensões de Laponita e fluidos magnéticos à base de nanopartículas de ferritas de cobalto citratadas foram obtidas, mantendo-se constante a concentração de laponita e a força iônica do meio (ver Capítulo 3, seção 3.2.1), e variando-se a fração volumétrica em material magnético incluída no sistema. Tais amostras foram

estudadas por espalhamento de nêutrons a baixo ângulo (SANS), com o objetivo de investigar e melhor entender a estabilidade coloidal das nanopartículas magnéticas em dispersões de argila.

CAPÍTULO 2

CAPÍTULO 2 – TÉCNICA EXPERIMENTAL E ELEMENTOS TEÓRICOS DE ESPALHAMENTO A BAIXO ÂNGULO

2.1. Introdução

Devido ao fato de termos utilizado as técnicas de espalhamento de raios-x a baixo ângulo (“*Small Angle X-Ray Scattering*” ou SAXS) e espalhamento de nêutrons a baixo ângulo (“*Small Angle Neutron Scattering*” ou SANS), neste capítulo, apresentaremos a descrição da teoria básica de espalhamento a baixo ângulo. Trataremos somente do espalhamento elástico e do espalhamento coerente, negligenciando assim o espalhamento Compton que é sempre pequeno em ângulos pequenos. Discutiremos somente o processo de um único espalhamento, desconsiderando assim os fenômenos de múltiplos espalhamentos^{57,58}.

O problema das análises de SANS e SAXS consiste em deduzir tamanho, forma, massa, a partir de uma curva de espalhamento. O procedimento normal consiste em achar um modelo de partícula que seja equivalente ao espalhamento com a partícula em solução. O grau de acurácia vai depender essencialmente do quão bom é o modelo, pois em geral, as curvas típicas de espalhamento são monótonas. Um procedimento típico de mínimos quadrados não tem solução única. Entretanto, é possível obter um certo número de parâmetros diretamente das curvas de espalhamento, sem ambigüidade. Estes parâmetros formam, um importante corpo de informações e são a base para qualquer tipo de análise. Um destes parâmetros é o *raio de giração*, R_g . Formalmente ele corresponde ao raio de inércia em mecânica; ele é a raiz quadrática média das distâncias de todos os elétrons no SAXS e nêutrons no SANS com relação ao seu centro de gravidade. Portanto, R_g é uma medida intuitiva da extensão espacial das partículas. Com este parâmetro é possível deduzir as formas das partículas, pelo menos as formas bem definidas, tais como, esféricas, cilíndricas e plaquetas.

O Volume V , das partículas, é outro parâmetro obtido diretamente no limite onde $Q \rightarrow 0$, pois a intensidade neste ponto aumenta com o peso das partículas, e, portanto com o volume.

Finalmente, um outro parâmetro que se pode determinar de maneira direta é a função de distribuição de distâncias $p(r)$ entre as partículas. Ela é dada pela transformada de Fourier da curva de espalhamento.

Nos itens que se seguem faremos uma revisão da teoria associada ao espalhamento a baixo ângulo que é semelhante tanto para as técnicas de SAXS e SANS e chamaremos a atenção para as diferenças entre elas. Mostraremos como é o procedimento para a obtenção do raio de giração R_g , através da lei de Guinier, assim como as informações que se pode obter no limite de Porod.⁵⁷

2.2. As técnicas de SAXS e SANS.

A Figura 2.1 ilustra a relação entre as técnicas de espalhamento e as dimensões dos objetos de investigação. Na parte superior da figura a escala apresentada, em termos do vetor de onda q , mostra que no intervalo compreendido entre $0,006 \lesssim q \lesssim 0,6 \text{ \AA}^{-1}$, estão as técnicas de SANS e SAXS apropriadas para o estudo de estruturas cujas dimensões variam do nano ao micro.

Qualquer processo de espalhamento é caracterizado por uma lei de reciprocidade que dá uma relação inversa entre o tamanho da partícula e o ângulo de espalhamento. No caso de SAXS para o intervalo acima citado, a curva de espalhamento não é sensível se deslocarmos um elétron numa distância pequena comparada ao tamanho da partícula o que permite tratá-las como se tivessem uma densidade eletrônica uniforme, mesmo se houver pequenas inomogeneidades. Quando se fala em partícula deve-se ter em mente que estas estão sempre dissolvidas em um meio cuja densidade eletrônica é diferente. Portanto, o termo “densidade eletrônica” deve ser entendido como “diferença de densidades eletrônicas” ou “contraste”. De maneira semelhante pode-se tratar os dados de nêutrons como “diferença de densidades nucleares”.

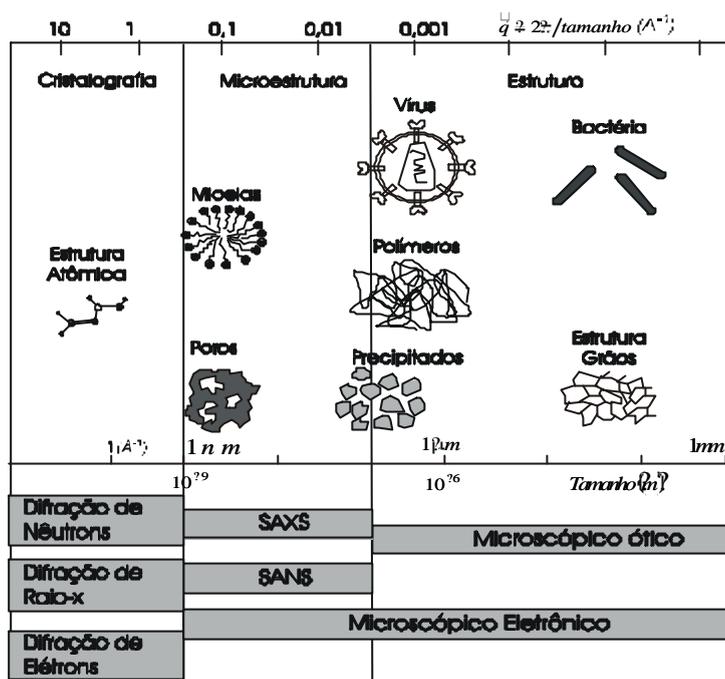


Figura 2.1- Relação de Técnicas e Tamanho de objetos com o vetor de onda.

Devido ao fato dos núcleos serem $10^4 - 10^6$ vezes menor que o comprimento de onda dos nêutrons eles agem, efetivamente, como espalhadores pontuais. O resultado disto é que o espalhamento nuclear permanece constante e independente do ângulo de espalhamento. Ou seja, são espalhamentos esfericamente simétricos. Isto é bem diferente para os raios-X, onde os diâmetros atômicos são 0,1 – 10 vezes maiores que os comprimento de onda típicos, o que resulta num decréscimo do espalhamento com o aumento do ângulo de espalhamento (ver apêndice 2).

A interação dos nêutrons com a matéria é fraca e a absorção de nêutrons pela maioria dos materiais é pequena. Isto significa que a radiação de nêutrons é muito penetrante. Por exemplo, seriam necessários raios-X com energias da ordem de 10^5 eV para penetrar uma amostra (e também o porta-amostra) de espessuras de 1 a 2 mm. No caso de nêutrons, pode-se usar amostras com espessura de centímetros, ou por outro lado, amostra menos espessas mas com o porta amostra mais complexos, tais como, fornos, criostatos, células de pressão etc.

Entre as semelhanças entre as radiações de nêutrons e eletromagnéticas (dadas pelo principio da dualidade onda-partícula de De

Broglie/Schrödinger), ambas podem ser polarizadas, ambas surgem a partir da birrefringência, ambas apresentam atividade ótica assim como o conceito de índice de refração. Interessantemente o índice de refração de neutrons ' n ', de um certo material, é dado por:

$$n \approx 1 - Nb_{coer}^2 / 2 \quad (2.1)$$

Onde N , é densidade de número atômico, tipicamente, menor que a unidade, e b_{coer} é o comprimento de espalhamento coerente de nêutrons, a ser definido no próximo item. Índices de refração óticos são, é claro, maiores que a unidade. No caso dos nêutrons existe um ângulo crítico a partir do qual há reflexão externa total de uma determinada superfície, permitindo assim, investigar superfícies e interfaces (reflectometria de nêutrons).

Para a técnica de SANS existe uma facilidade em medir a seção absoluta de espalhamento: existem procedimentos relativamente simples para calibrar a eficiência do detetor e para normalizar os dados para uma unidade absoluta. No caso dos nêutrons térmicos, veja apêndice 1, a intensidade espalhada a baixo ângulo não é contaminada pelo espalhamento devido às imperfeições do porta amostras ou por partículas de poeira presentes em soluções aquosas.

Também para SANS, existe a possibilidade de variar o comprimento do espalhamento coerente do solvente de maneira contínua e num intervalo de valores bem grande, bastando para isto mudar a razão D_2O/H_2O dos solventes. Para o SAXS a técnica de variação de contraste é difícil de aplicar sem que haja mudanças químicas drásticas do solvente. Entretanto esta técnica é poderosa para de duplas camadas elétricas e camadas de hidratação, entretanto, necessita de intensidade que normalmente só é obtida nos síncrotrons.

2.3. Teoria do Espalhamento a baixo ângulo

Com o intuito de possibilitar uma introdução clara e objetiva dos princípios das técnicas de baixo ângulo apresentaremos o formalismo

matemático de espalhamento para raios-x que é essencialmente o mesmo formalismo para o caso dos nêutrons e à medida que for necessário chamar a atenção para as diferenças nós a faremos.

Um feixe de raios-X ao atingir uma partícula faz com que os seus elétrons tornem-se fontes de ondas espalhadas emitindo ondas secundárias que interferem entre si. A mais simples estrutura que se pode conceber é a de dois elétrons. Neste caso, consideremos dois elétrons situados nos pontos “O” e “P” da figura 2.2, sob a ação de um feixe incidente de radiação monocromática representada pelo vetor de onda \mathbf{K}_0 . A diferença de fase Δ entre a onda incidente \mathbf{K}_0 e a onda espalhada \mathbf{K} , é dada por $\Delta = (\mathbf{K}_0 - \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r} = \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$. Aqui se define o vetor de onda de espalhamento $\mathbf{q} = \mathbf{K}_0 - \mathbf{K}$. Na aproximação cinemática considera-se que o feixe de radiação é espalhado elasticamente, ou seja, $|\mathbf{K}_0| = |\mathbf{K}|$. Isto resulta na seguinte relação entre o módulo do vetor de onda “q” e o seu ângulo de espalhamento 2θ :

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

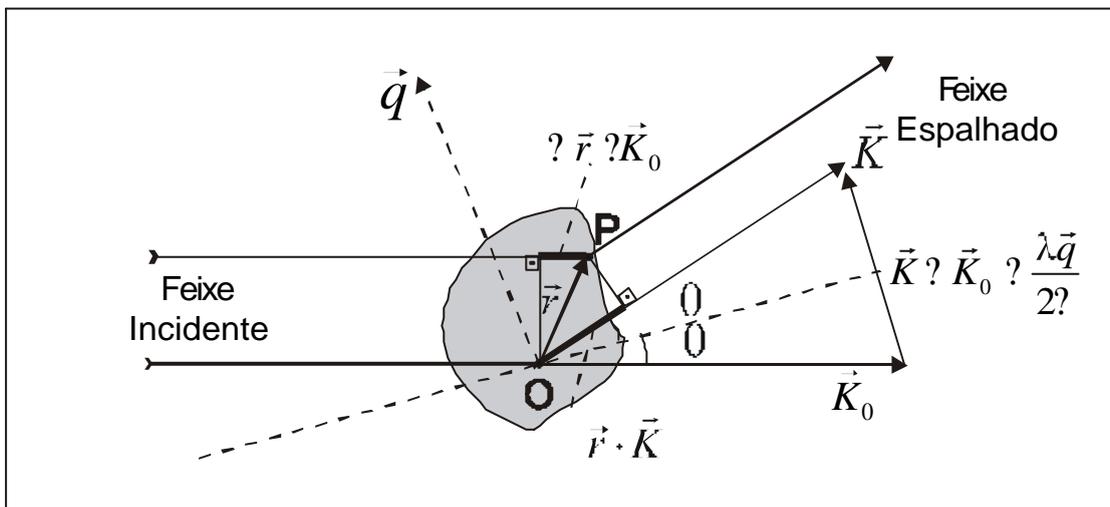


Figura 2.2- Espalhamento de raios-x a baixo ângulo.

A amplitude espalhada para este sistema de dois elétrons será dada por

$$F(\mathbf{q}) = f_0 (1 + e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}) \quad (2.3)$$

Onde $r_0 = (e^2/4\pi\epsilon_0 mc^2) = 2.82 \times 10^{-5} \text{ \AA}$, é conhecido como comprimento de espalhamento de Thomson, ou alternativamente como raio clássico do

elétron. O sinal negativo na equação 2.2 acima, significa que o processo de espalhamento sofre um deslocamento de fase de π , entre os feixes incidente e espalhado.

Numa situação realística, obviamente, os elétrons são ligados formando átomos e a amplitude espalhada para um sistema de mais de dois elétrons é dada por:

$$F(\vec{q}) = \sum_j A_j e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \quad (2.4)$$

Onde $A_j = f_j(\vec{q}) r_0$ é a amplitude de espalhamento dos elétrons em unidades do comprimento de espalhamento de Thomson r_0 . Para nêutrons é convencional usar a letra “**b**” para o comprimento de espalhamento.

A tabela abaixo apresenta valores numéricos de comprimentos de espalhamento coerentes associados a nêutrons (b_{coh}) e a raios-x ($A(0)$) para alguns elementos químicos.

| Elemento | b_{coh} (10^{-12} cm) | $A(0)$ (10^{-12} cm) | $f(0) = A(0)/r_0$ |
|------------------|-----------------------------------|-------------------------|-------------------|
| Hidrogênio | - 0,3742 | 0,28 | 1 |
| Deutério | 0,6674 | 0,28 | 1 |
| Lítio-6 (7,5 %) | 0,201 | 0,84 | 3 |
| Lítio-7 (92,5 %) | - 0,222 | 0,84 | 3 |
| Carbono | 0,6648 | 1,69 | 6 |
| Nitrogênio | 0,936 | 1,97 | 7 |
| Oxigênio | 0,5805 | 2,25 | 8 |
| Flúor | 0,5654 | 2,67 | 9 |
| Sódio | 0,363 | 3,09 | 11 |
| Magnésio | 0,5375 | 3,38 | 12 |
| Silício | 0,4149 | 3,92 | 14 |
| Fósforo | 0,513 | 4,23 | 15 |
| Enxofre | 0,2847 | 4,5 | 16 |
| Cloro | 0,9579 | 4,8 | 17 |
| Cálcio | 0,490 | 5,6 | 20 |
| Ferro | 0,945 | 7,28 | 26 |
| Cobalto | 0,2490 | 7,56 | 27 |

Tabela 2.1- Comprimentos de espalhamento de nêutrons e raios-x. Valores obtidos em V.F. Sears (AECL-8490) Chalk River Nuclear Laboratory (1984).

Como pode ser visto na tabela 2.1, os valores de b_{coh} são mais ou menos da mesma ordem de magnitude para todos os núcleos exceto pelo sinal. Entretanto, para os raios-x, o sinal é sempre positivo e aumenta linearmente com o número atômico dos elementos. Também, pode-se ver nesta tabela que para o espalhamento de raios-x o poder de espalhamento para hidrocarbonetos e água não são significativamente diferentes, mas para nêutrons o poder de espalhamento de moléculas contendo Hidrogênio pode aumentar significativamente se substituirmos prótons por deutérios.

2.3.1 - Seção-Transversal Diferencial “cross section”

Os detectores usualmente contam apenas fótons ou nêutrons. A intensidade medida I_s é o número de fótons/nêutrons por segundo adquiridos pelo detector. Isto pode ser expresso como energia por segundo ou a potência fluindo através da área do detector dividida pela energia de cada fóton. Experimentalmente o que se mede é a seção-transversal diferencial, apresentada na literatura como “cross section”, e definida como se segue.

Considere um feixe espalhado (nêutrons ou raios-X) com intensidade I_s , medido a um ângulo θ por um detector de área $r^2 d\Omega$ a uma distância r até a amostra e ângulo sólido $d\Omega$. A quantidade básica medida no experimento é:

$$d\sigma(\theta) = \frac{I_s r^2 d\Omega}{I_0} \text{ cm}^2 \quad (2.5)$$

Que tem a dimensão de área e é chamada de Seção-Transversal Diferencial⁵⁹ ou “differential cross section” da espécie espalhadora. Na prática um detector bidimensional sensível à posição é utilizado para detectar a intensidade espalhada em todos os ângulos de interesse simultaneamente.

É comum também, definir uma seção transversal diferencial por unidade de volume, denotada, como a intensidade normalizada $I(\theta)$:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{1}{V} \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} \quad (2.6)$$

Tanto para nêutrons como para os raios-X, assumiremos a *aproximação estática*. Ou seja, não há absorção de radiação eletromagnética pelos átomos espalhadores assim como não há transferência de energia entre os nêutrons espalhados e as moléculas espalhadoras no caso de SANS.

A intensidade $I(q)$ é proporcional à secção transversal por unidade de volume:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \approx \frac{1}{V} \left\langle \left| \sum_{l=1}^N A_l \exp(iq \cdot r_l) \right|^2 \right\rangle \quad (2.7)$$

Onde, A_l , como definido antes, refere-se ao comprimento de espalhamento do núcleo no caso de nêutrons e à amplitude de espalhamento dos elétrons no caso de raios-X. O índice l se refere ao átomo/núcleo localizado na posição r_l com relação a uma origem arbitrária. Os colchetes representam uma média sobre todas as possíveis configurações de equilíbrio.

Como estaremos utilizando estas técnicas de espalhamento para o estudo de partículas coloidais em suspensão (meio espalhador) admitiremos que as partículas apresentam estabilidade estrutural e que podem ser distinguidas do solvente. Vamos supor que o volume da amostra possa ser distribuído em N_p celas, onde cada cela concentra uma partícula coloidal. O vetor posição dos núcleos- j dentro da cela- i pode ser representado pela soma de R_i e x_j , onde R_i é o vetor posição do centro de massa da partícula i e x_j é o vetor posição do núcleo- j com relação ao centro de massa da partícula i . A equação (2.7) torna-se:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \approx \frac{1}{V} \left\langle \left| \sum_{i=1}^{N_p} \exp(iq \cdot R_i) \sum_{\text{cela } j} A_{ij} \exp(iq \cdot x_j) \right|^2 \right\rangle \quad (2.8)$$

Definindo $F_i(q)$ como o fator de forma de cada cela

$$F_i(q) = \sum_{\text{cela } j} A_{ij} \exp(iq \cdot x_j) \quad (2.9)$$

A expressão para a seção-transversal diferencial torna-se:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) = \frac{1}{V} \left\langle \sum_{i,j=1}^{N_p} \sum_{i',j'=1}^{N_p} F_i(\mathbf{q}) F_{j'}(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{j'})) \right\rangle \quad (2.10)$$

Para um sistema de partículas esféricas monodispersas o fator de forma é idêntico para cada partícula, e, nos permite escrever a equação 2.10 como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) = \frac{N_p}{V} |F(\mathbf{q})|^2 \frac{1}{N_p} \left\langle \sum_{i,j=1}^{N_p} \exp(i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)) \right\rangle \quad (2.11)$$

A equação acima pode ser escrita de forma mais compacta:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) = n_p P(\mathbf{q}) S(\mathbf{q}) \quad (2.12)$$

Onde, $n_p = N_p/V$ é a densidade numérica das partículas: Número de átomos/neutrons por partícula.

$P(\mathbf{q})$ é chamado de fator de estrutura de cada partícula.

$$P(\mathbf{q}) = |F(\mathbf{q})|^2 \quad (2.13)$$

E $S(\mathbf{q})$ de fator de estrutura das inter-partículas,

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N_p} \left\langle \sum_{i,j=1}^{N_p} \exp(i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)) \right\rangle \quad (2.14)$$

Em conclusão, o principal objetivo de um experimento é portanto determinar o fator de estrutura de cada partícula $P(\mathbf{q})$ (modelo estrutural de cada uma), assim como, determinar o fator de estrutura entre partículas $S(\mathbf{q})$

(função de correlação entre partículas). Num sistema diluído, onde não há interação entre as partículas, $S(q) = 1$.

Vamos assumir agora somente o caso do espalhamento por raios-X, onde, devido ao grande número de elétrons e o fato de que um único elétron não pode ser exatamente localizado, é conveniente introduzir o conceito de densidade eletrônica, denotada por $\rho(\vec{r})$, definida como o número de elétrons por unidade de volume (cm^3). Um elemento de volume dV a uma posição \vec{r} conterá $\rho(\vec{r})dV$ elétrons. Assim, a soma pode ser substituída por uma integral sobre todo o volume V irradiado pelo feixe incidente:

$$F(\vec{q}) = \int_V \rho(\vec{r}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) dV \quad (2.15)$$

Matematicamente falando, a amplitude da difração $F(\vec{q})$, em uma direção \vec{q} , é a transformada de Fourier da distribuição de densidade eletrônica dentro do objeto espalhador.

Como a intensidade espalhadora é proporcional ao quadrado do módulo da amplitude de espalhamento, temos:

$$P(q) = F(\vec{q}) F(\vec{q})^* = \int_{V_1} dV_1 \int_{V_0} dV_0 \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_0) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_0)} \quad (2.16)$$

Esta é uma integral de Fourier, envolvendo somente as distâncias relativas $\vec{r}_1 - \vec{r}_0$ para cada par de pontos. É conveniente, portanto, resolver a dupla integração acima em dois passos: primeiro considerar todos os pares com iguais distâncias relativas e depois integrar sobre todas estas distâncias relativas, incluindo o fator de fase. O primeiro passo é a operação matemática de auto-correlação definida por

$$\gamma(\vec{r}) = \int_V \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_1 + \vec{r}) dV_1 \quad (2.17)$$

Onde $\vec{r}_1 - \vec{r}_0 = \vec{r} = \text{cte}$. A função resultante é a bem conhecida função de Patterson. Esta função expressa a correlação entre as densidades medidas em

quaisquer dois pontos separados por um vetor \underline{r} , sendo a média tomada sobre todo o volume irradiado V.

A expressão para a intensidade espalhadora, torna-se, portanto

$$P(\underline{q}) = \int_V \rho(\underline{r}) e^{i\underline{q} \cdot \underline{r}} dV \quad (2.18)$$

Esta é uma transformada de Fourier novamente. Ou seja, a distribuição de intensidade no espaço recíproco \underline{q} é determinada de maneira única pela estrutura do objeto expressa por $\rho(\underline{r})$. Sendo este último obtido a partir de $I(\underline{q})$ pela transformada inversa de Fourier.

No caso de espalhamento a baixo ângulo há duas restrições importantes: o sistema deve ser estatisticamente isotrópico e não deve existir ordem a longo alcance. Isto significa que não existe correlação entre dois pontos muito separados. Como consequência, temos que a distribuição $\rho(\underline{r})$ no espaço recíproco depende somente do módulo da distância r. O fator de fase $e^{i\underline{q} \cdot \underline{r}}$ deve ser substituído pela média em todas as direções de \underline{r} e esta expressão é chamada de fórmula fundamental de Debye⁶⁰ (1915):

$$\langle e^{i\underline{q} \cdot \underline{r}} \rangle = \frac{\text{sen}(qr)}{qr} \quad (2.19)$$

O resultado destas restrições leva a equação (2.16) a se transformar em

$$P(\underline{q}) = \int_V \rho(\underline{r}) \frac{\text{sen}(qr)}{qr} dV \quad (2.20)$$

Devido ao fato de não existir ordem de longo alcance para valores grandes de r, deve-se ter uma densidade eletrônica independente de r representada por um valor médio $\bar{\rho}$. Como consequência a equação 2.20 terá um valor constante $V \bar{\rho}^2$. Por outro lado $\frac{\text{sen}(qr)}{qr}$ seria um máximo.

Como exemplo, a tabela 2.2 abaixo mostra as expressões para o fator de estrutura de algumas formas geométricas simples.

| | |
|--|---|
| Esfera de raio R. | $P(q) = \frac{3 \text{sen}(qR) - qR \cos(qR)}{q^3 R^3}$ |
| Disco de espessura desprezível e raio R. (J_1 é a função de Bessel de primeira ordem). | $P(q) = \frac{2}{(qR)^2} J_1(2qR)$ |
| Cilindro de comprimento L e seção transversal desprezível. (Si é a função integral seno) | $P(q) = \frac{2Si(qL)}{qL} = \frac{\text{sen}^2(qL/2)}{qL/2}$ |

Tabela 2.2- Expressões para o fator de estrutura.

2.3.2. Análise de Guinier

Numa situação onde se aplica a expressão de Debye (Eq. 2.19) e considerando valores de q próximos de zero, podemos expandir a função seno em uma série de potências de tal maneira que a equação 2.7, torne-se

$$I(q) = \sum_{i,j}^N A_i A_j \frac{\text{sen}(qr_{ij})}{qr_{ij}} = \sum_{i,j}^N A_i A_j \left[\frac{1}{qr_{ij}} - \frac{1}{3!} q^3 r_{ij}^3 + \frac{1}{5!} q^5 r_{ij}^5 - \dots \right] \quad (2.21)$$

$$I(q) = \sum_{i,j}^N A_i A_j - \frac{1}{3!} q^2 \sum_{i,j}^N A_i A_j r_{ij}^2 + \frac{1}{5!} q^4 \sum_{i,j}^N A_i A_j r_{ij}^4 - \dots \quad (2.22)$$

O termo $\sum_{i,j}^N A_i A_j$ é $\sum_m^N A_m^2 = I(0)$.

Considerando a origem no centro de massa eletrônico da partícula, resulta que $\sum_i A_i r_i = 0$, e, definindo o parâmetro R_g como sendo $R_g^2 = \frac{\sum_i A_i r_i^2}{\sum_i A_i}$,

podemos escrever o segundo termo da equação acima como:

$$-\frac{1}{3} q^2 \sum_i A_i r_i^2 = -\frac{1}{3} q^2 I(0) R_g^2 \quad (2.23)$$

R_g é um parâmetro geométrico característico da partícula que independe de qualquer suposição a respeito de sua forma. Este parâmetro, chamado de raio de giro, é por definição, a raiz quadrada da média dos quadrados das distâncias de cada elétron da partícula ao seu centro de massa eletrônico.

Tratando o terceiro termo da série de maneira semelhante, ao definir o

parâmetro R_N como $R_N^4 = \frac{\sum_i A_i r_i^4}{\sum_i A_i}$, teremos para o próximo termo:

$$\frac{1}{5!} q^4 \sum_{i,j} A_i A_j r_{ij}^4 = \frac{1}{5!} q^4 \sum_j A_j \frac{\sum_i A_i r_{ij}^4}{A_j} = 2R_N^4 + 6R_g^4 \quad (2.24)$$

Resulta, portanto, que a expansão para $I(q)$ será

$$I(q) = I(0) \left[1 - \frac{q^2}{3} R_g^2 + \frac{q^4}{60} (R_N^4 - 3R_g^4) + \dots \right] \quad (2.25)$$

Nos ângulos menores, podemos considerar apenas os dois primeiros termos e a expressão para $I(q)$ será então:

$$I(q) \approx I(0) e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}} \quad (2.26)$$

Esta relação é conhecida como aproximação de Guinier. Isto pode ser transformado num gráfico, chamado gráfico de Guinier, tomando o logaritmo de ambos os lados da equação e fazendo o gráfico em função de Q^2 .

$$\ln(I(q)) - \ln(I(0)) = -\frac{R_g^2}{3} q^2 \quad (2.27)$$

O resultado é uma reta, cuja inclinação permite determinar o raio de giro. As partículas que melhor obedecem a esta lei aproximada de Guinier são as isodiamétricas (quase esféricas). Elipsóides muito alongados, discos finos e

cilindros estreitos, têm curvas que apresentam diferenças em relação à aproximação de Guinier.

Em se tratando de partículas alongadas que tenham o comprimento muito maior que o diâmetro de seção transversal ($L \gg d$) a expressão aproximada para a intensidade $I(q)$ é:

$$I(q) \approx \frac{L}{q} I(0) e^{-q^2 R_c^2 / 2} \quad (2.28)$$

A intensidade de espalhamento para partículas planas ou lamelares com espessura finita é muito pequena em relação às outras duas dimensões (área A do plano) é

$$I(q) \approx \frac{2A}{q^2} I(0) e^{-q^2 R^2} \quad (2.29)$$

Em resumo, podemos determinar o raio de giro para qualquer tipo de partícula, mas a precisão vai depender da forma. Para partículas alongadas em uma das direções, é possível obter, ainda, parâmetros relacionados a suas dimensões menores: raios de giro da seção transversal e da espessura, respectivamente.

2.3.3 - Limite de Porod

O limite de Porod consiste na análise de uma região da curva de espalhamento, onde assumimos que os valores de q muito maior que o inverso do tamanho médio das partículas espalhadoras. Logo, dados nesta região apenas contêm informações sobre características da interface.

Vamos examinar o procedimento de $|F(q)|^2 (qR)^4$ em valores grandes de q para partículas esféricas (isto é $q \gg 1/R$, onde R é o raio da esfera).

$$\frac{9V^2}{q^2} \left[\frac{\sin^2(qR)}{qR} \right] \approx 2 \left[\frac{\sin(qR)}{qR} \right] \cos(qR) \approx \frac{2}{qR} \cos(qR) \quad (2.30)$$

Em altos- q_s o termo pode se aproximar da média $\langle \cos^2(qr) \rangle \approx \langle \sin^2(qr) \rangle \approx 1/2$ e $\langle \sin(qr) \cos(qr) \rangle \approx 0$. É quando $q \gg 1/\lambda R$ e $1/\lambda R \gg 0$. Logo a expressão da amplitude de espalhamento, fica da seguinte forma:

$$|F(q)|^2 \approx \frac{9V^2}{2\lambda^4 R^4} \approx \frac{2S}{q^4} \quad (2.31)$$

onde S é a superfície da esfera.

Temos,

$$I(q) \approx \frac{2S}{q^4} V_p^2 \quad (2.32)$$

Cálculos exatos mostram que essa região contém informações sobre as características da interface que separa os dois meios, e que a razão entre a área da superfície por unidade de volume, está relacionada à intensidade espalhada por,

$$\frac{S}{V} \approx \frac{1}{2\lambda^2} \lim_{q \rightarrow 0} q^4 I(q) \quad (2.33)$$

CAPÍTULO 3

CAPÍTULO 3 – INVESTIGAÇÕES POR ESPALHAMENTO A BAIXO ÂNGULO DE DISPERSÕES COLOIDAIS DE PLAQUETAS DE LAPONITA E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS .

3.1. Introdução

Um dos grandes desafios da ciência coloidal é prever e monitorar a estabilidade termodinâmica de sistemas dispersos, associando modelos teóricos a dados obtidos de procedimentos experimentais. Diversas aplicações em escala industrial requerem que as dispersões coloidais não ultrapassem seus limites de estabilidade, o que está diretamente relacionado à otimização do processo de prevenção da aglomeração das partículas, por meio de um complexo contrabalanço de interações atrativas e repulsivas no sistema efetuado durante o processo de síntese. Nesse sentido, muitos aspectos que permeiam o comportamento dos colóides estão atualmente em constante exploração tanto em nível experimental quanto teórico: sua estrutura, as interações interpartícula e seu diagrama de fase. Este terceiro capítulo se insere diretamente nessa temática.

Raros e bastante limitados são os sistemas em que a totalidade de interações pode ser convenientemente descrita somente pelas forças de *van de Waals*³⁸. Interações no vácuo ou filmes líquidos apolares em superfícies encaixam-se nesse perfil. Distantes da simplificação, sistemas coloidais envolvem, ainda, vários outros tipos de interação entre partículas, que determinam sua estabilidade nos mais diversos meios. Considerando-se o solvente como um meio contínuo, podem-se fazer analogias entre colóides e sistemas atômicos. De fato, a forma do perfil da energia potencial de interação interpartícula (potencial de par) é a mesma, em ambos sistemas⁶¹. Nesse sentido, fases fluidas, líquidas, do “tipo gás” e sólidas podem ser observadas em dispersões coloidais. No entanto, em contraste aos sistemas atômicos, as interações interpartícula em colóides podem ser monitoradas por vários parâmetros experimentais como a força iônica, a temperatura, o pH do meio e, no caso dos ferrofluidos, pelo campo magnético.

O trabalho descrito nesse capítulo insere-se dentro da área de elaboração de materiais compósitos ditos “inteligentes” já que se trata de introduzir nanopartículas magnéticas em uma matriz constituída por dispersão de plaquetas de argilas. O nosso objetivo é, portanto o de associar dois sistemas constituídos por dispersões coloidais em meio aquoso, mais particularmente no intuito de obter um produto final apresentando um comportamento magnético. Cada um desses sistemas possui a sua própria química e o seu comportamento característico de fase em função de diversos parâmetros, fortemente monitorado por interações do tipo polar e eletrostática³⁸. As nanopartículas introduzidas são partículas de ferrita que já foram associadas a outros fluidos complexos como cristais líquidos⁶². Já que a síntese química⁶³, a estabilidade coloidal dessas nanopartículas magnéticas em água³⁷ assim como a elaboração de dispersão coloidal de laponita⁵⁴, são processos bem estabelecidos, é possível controlar o diagrama de fase dos dois sistemas que constituem o compósito.

Como todos os sois, suspensões de partículas sólidas em um líquido, como os ferrofluidos e as suspensões de argilas, são desordenadas a longo alcance, entretanto pode existir uma estrutura de curto alcance, dependendo de parâmetros externos como quantidade de eletrólito, pH, temperatura e campo magnético externo. Medidas de espalhamento fornecem ferramentas indispensáveis permitindo a exploração da estrutura microscópica dessas soluções⁶⁴. Dois tipos de informações são acessíveis utilizando-se essa técnica: por um lado, informações sobre a geometria da partícula (tamanho, forma...) e por outro lado, informações sobre a estrutura da solução de curto alcance, ou seja, sobre a posição das partículas, umas em relação as outras. Essa estrutura é diretamente relacionada com as interações entre objetos, dependentes dos parâmetros externos. Nesse trabalho, utilizamos a técnica de espalhamento de nêutrons a baixo ângulo, bem adaptada para a investigação das interações inter-partículas em ferrofluidos⁶⁵. Esse tipo de estudo é fundamental para melhor entender a estabilidade coloidal de nanopartículas magnéticas em dispersões de argilas.

Nesse contexto, apresentamos inicialmente as condições físico-químicas utilizadas para a elaboração de soluções de nanopartículas magnéticas e laponita assim como alguns resultados de observações macroscópicas e padrões bidimensionais de espalhamento de nêutrons a baixo ângulo, que permitem uma caracterização qualitativa dos produtos investigados. Em seguida, são descritas as condições experimentais das medidas efetuadas de espalhamento de nêutrons a baixo ângulo e são calculados os contrastes dos materiais constituintes que espalham o feixe de nêutrons. Numa terceira parte, apresentamos as curvas de espalhamento obtidas, o modelo utilizado para a análise dessas curvas, mostrando que os resultados confirmam a existência de uma transição de fase do tipo Líquido-Líquido.

3.2. Materiais investigados e caracterização macroscópica

3.2.1. Condições de elaboração das misturas

3.2.1.1. Intervalos de estabilidade

Para obter uma dispersão estável, de nanopartículas magnéticas em solução de laponita, é necessário ajustar o pH e a força iônica de cada colóide constituinte, ou seja, do ferrofluido e da suspensão de argila ⁶. A Figura 3.1 apresenta a comparação entre os intervalos de estabilidade, para o pH e a força iônica, de cada solução coloidal. Devido ao equilíbrio de adsorção entre o Na₃Cit e a superfície das nanopartículas de ferrita, a força iônica é imposta pela quantidade de íons sódio e citrato. O intervalo de pH dentro do qual, pode ser elaborada uma mistura estável, é estreito (Fig. 3.1.a): abaixo de pH igual a 9, há dissolução das plaquetas de laponita (dissolução de íons magnésio) e acima de 10, há dissorção do trisódio citratado da superfície das partículas devido ao equilíbrio químico pH dependente entre a superfície e o seio da solução, assim como dissolução das plaquetas de laponita (dissolução da sílica na Laponita). O intervalo de compatibilidade relativo à força iônica também fica estreito (Fig. 3.1.b); Por um lado, o isoterma de adsorção do citrato pela superfície das nanopartículas apresenta uma saturação acima de $[Na_3Cit] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

(vide Capítulo 1). Portanto, é impossível utilizar concentrações menores nas misturas. Por outro lado, as dispersões de laponita coagulam em condições de força iônica acima de $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (vide o diagrama de fase apresentado no Capítulo 1, Fig.1.13), um valor correspondente a $[\text{Na}_3\text{Cit}] = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. O intervalo de compatibilidade em relação à força iônica corresponde a: $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} [\text{Na}_3\text{Cit}] < 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

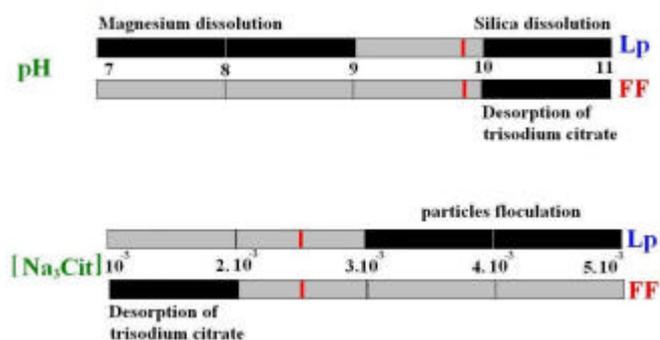


Figura 3.1: Faixas de estabilidades da suspensão de laponita e da suspensão de ferrofluido.⁶

De acordo com a Figura 3.1, as condições físico-químicas de todos os sóis elaborados (misturas de dispersões de argila e nanopartículas magnéticas) correspondem a $\text{pH} = 10$ e $[\text{Na}_3\text{Cit}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Essa concentração de citrato é equivalente a um valor de força iônica:

$$I \approx \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2, \quad (3.1)$$

de $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, c_i sendo a concentração de espécies e z_i a sua valência. Nessas condições, a transição líquido-sólido das dispersões de laponita, é deslocada em regime muito diluído.

3.2.1.2. Descrição das amostras utilizadas

Foram elaboradas soluções coloidais aquosas à base de nanopartículas magnéticas e plaquetas de laponita, a partir de uma dispersão de laponita 0,1

% em peso e para diferentes frações volumétricas (?) de nanopartículas de ferrita a base de cobalto.

| Amostras | C (grãos/cm³) | ? (%) | Razão dos números (Plaquetas/Partículas) | Razão dos Volumes (Laponita/Ferrita) |
|-----------------|-------------------------------------|--------------|---|---|
| FC2 | 0.932 x 10 ¹⁴ | 0,010 | 11,93. | 3,37 |
| FC3 | 2.33 x 10 ¹⁴ | 0,025 | 4,76 | 1,34 |
| FC4 | 4.66 x 10 ¹⁴ | 0,050 | 2,38 | 0,67 |
| FC5 | 6.99 x 10 ¹⁴ | 0,075 | 1,58 | 0,44 |
| FC6 | 9.33 x 10 ¹⁴ | 0,100 | 1,18 | 0,33 |
| FC7 | 23.33 x 10 ¹⁴ | 0,250 | 0,47 | 0,13 |
| FF | 405 x 10 ¹⁴ | | | |
| Laponita | 11.1 x 10 ¹⁴ | | | |

Tabela 3.1- Concentrações de partículas magnéticas e argila em cada uma das amostras, e a razão entre em número de partículas e seus volumes.

A tabela 3.1 apresenta as amostras elaboradas e reúne os valores respectivos da concentração em nanopartículas magnéticas grãos/cm³, a fração volumétrica correspondente, a razão entre o número de plaquetas de laponita e o número de nanopartículas de ferrita assim como a razão entre os volumes de cada tipo de nanomaterial (ferrita e laponita). Vale notar que o número de plaquetas de laponita é maior que o número de partículas magnéticas, exceto no caso da amostra FC7 onde o número de plaquetas é metade do número de partículas magnéticas. Entretanto a quantidade de ferrita é maior que a quantidade de laponita exceto para as amostras FC2 e FC3.

3.2.2. Caracterização macroscópica das amostras elaboradas

3.2.2.1. Transição de fase em ausência de campo externo

A figura 3.2 apresenta uma foto das celas preenchidas pelas dispersões coloidais descritas na tabela 3.1. Como pode ser observado, do ponto de vista macroscópico, evidencia-se na amostra FC-2 uma separação em uma fase concentrada em nanopartículas magnéticas e uma fase diluída em

nanopartículas (tipo líquido-gás). Qualitativamente na amostra FC-3 não se evidencia o mesmo fenômeno, as outras amostras são demais concentradas em nanopartículas e nestes casos a observação na luz visível fica dificultada.



Figura 3.3. Fotografias das amostras encapsuladas em celas de 2 mm de espessura

3.2.2.2. Transição de fase em presença de campo

A figura 3.3 mostra uma seqüência de imagens obtidas após a aplicação de um intenso campo magnético externo ($H \sim 12 \text{ kG}$), utilizando-se um magneto à base de terra rara e em forma de disco. Imediatamente após a aplicação de campo, verifica-se a separação de fase já observada em ausência de campo para a amostra FC-2. Com o aumento do tempo de aplicação forma-se uma fase diluída, de baixa susceptibilidade magnética, e uma fase concentrada e cuja aparência geométrica é o reflexo das linhas de campo magnético.

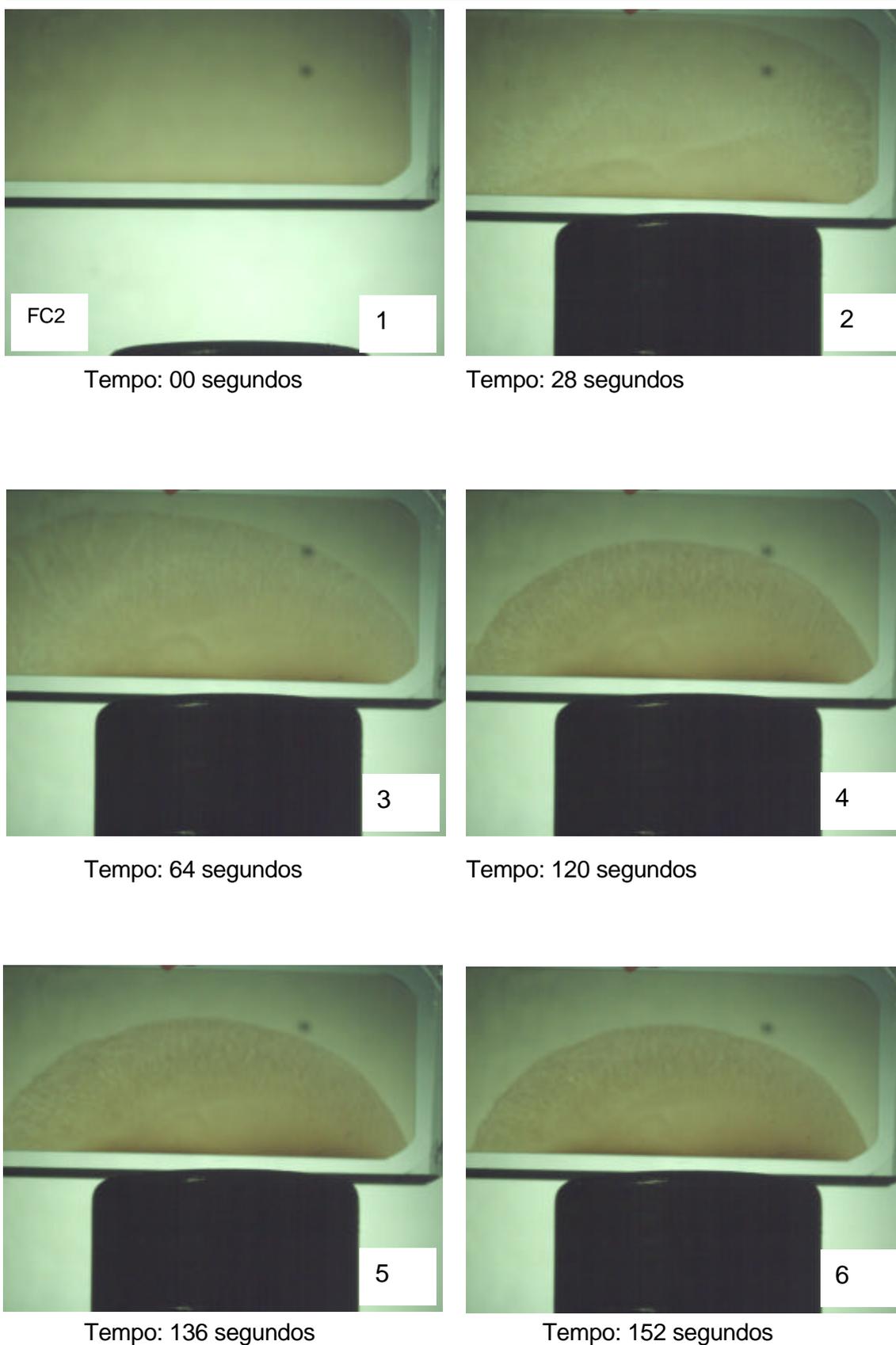


Figura 3.3 – Separação de fase em presença de campo externo para amostra FC-3.

3.3. Medidas de espalhamento a baixo ângulo de nêutrons (SANS)

3.3.1. Descrição do reator e das condições experimentais utilizadas

As experiências de espalhamento de nêutrons a baixo ângulo foram conduzidas nas instalações de SANS do reator do IFE em Kjeller, Noruega apresentado na Figura 3.4. Esta instalação é equipada com um moderador térmico de hidrogênio líquido ($T = 21.5 \text{ K}$), que troca o D_2O moderaram espectro de nêutron térmico (intensidade máxima é aproximadamente 1 \AA), isto para os comprimentos de onda mais altos. Para o resfriamento é utilizado nitrogênio líquido, um filtro duplo está instalado no caminho do feixe para remover nêutrons mais rápidos (ou seja, com 4 \AA), e um filtro adicional de 15 cm e utilizado para remover a radiação de gama. A metodologia utilizada para fixar o comprimento de onda consiste em ajustar a velocidade, para isto fazemos uso do seletor de velocidade (Dornier), usando um FWHM para o



Figura 3.4. Reator do IFE em Kjeller, Noruega

feixe transmitido ($\lambda/\lambda_0 = 20 \%$), e o fluxo máximo para a amostra. O feixe divergente é fixado por um colimador (18.4 ou 12.2 diâmetro de mm) localizado 2.2 m da amostra. junto com a amostra é colocado um colimador fixo de 4.9 mm . Um tubo longo de 1.8 m , com vácuo que separa os colimadores, Figura 3.3.

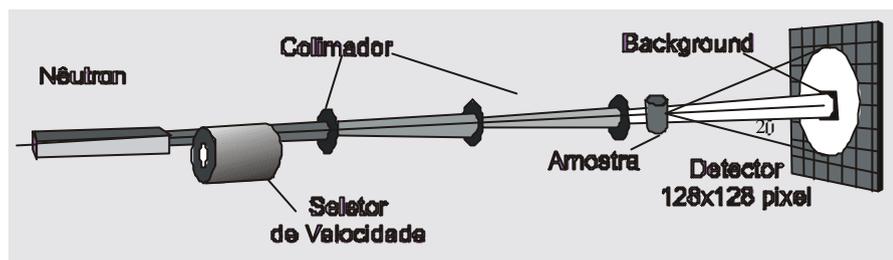


Figura 3.5- Diagrama de espalhamento de nêutrons a baixo ângulo.

As suspensões são colocadas em celas de 1 mm de quartzo. Esta cela é colocada dentro de uma câmara para amostra, que contém uma porta cela de cobre, que tem como finalidade que haja um bom contato térmico. A câmara é evacuada para reduzir o espalhamento pelo ar. O detector é um 128 x 128 pixel, com o diâmetro de 59 cm, que é montado em trilhos dentro da câmara evacuado. A distância é variada de 1.0 m para 3.4 m, coberta pelos comprimentos de onda entre 5.1 Å e 10.2 Å.

Cada curva completa de espalhamento é composta por três séries independentes de medidas, empregando-se três comprimentos de onda diferentes em diferentes combinações de distância (5.1 Å / 1.0 m, 5.1 Å / 3.4 m e 10.2 Å / 3.4 m). Na experiência de espalhamento, o vetor de onda é uma quantidade central $|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$, onde λ é o comprimento de onda do feixe incidente, 2θ é o ângulo de espalhamento. Usando as combinações dadas acima, o módulo de q varia tipicamente de 0.008 até 0.8 Å⁻¹. O modelo de análise de dados de espalhamento, leva em conta a correlação do fator de transmissão, que é obtida através dos dados de celas vazias, e o uso do background. Quando relevante, os dados foram transformados para uma escala absoluta (seção transversal diferencial coerente $d\sigma/d\Omega$), é calculado o espalhamento normalizado utilizando as medidas do feixe direto.

3.3.2. Cálculo dos contrastes

É fundamental utilizar uma função que descreve a densidade de fatores de forma atômicos em um elemento de volume. No caso do espalhamento de raios-X, o fator de forma é proporcional ao número de elétrons por átomo.

Portanto, a densidade eletrônica é um parâmetro conveniente pois reflete o potencial sentido por um fóton X. No caso dos nêutrons, utilizamos o comprimento de espalhamento (vide tabela 2.1). As amostras investigadas contêm nanopartículas de ferrita de cobalto recobertas de citrato de sódio, plaquetas de laponita e água. Cada um desses constituintes é caracterizado por sua densidade de comprimento de espalhamento ou mais simplesmente, densidade de espalhamento dada por:

$$\rho = \frac{\sum b_i}{V}, \quad (3.2)$$

onde b_i é o comprimento de espalhamento de cada átomo do material considerado e V seu volume molar. Os valores de ρ para cada material envolvido são coletados na tabela 3.2.

| Partículas | $\rho \times 10^{10} (cm^{-2})$ |
|---|---------------------------------|
| Laponita ($Si_8Mg_{5,45}Li_{0,4}H_4O_{24}Na_{0,7}$) | 4,1 |
| Ferrita de Cobalto ($CoFeO_2$) | 8,13 |
| H ₂ O | -0,53 |
| Citrato de Sódio ($NaC_6H_8O_7$) | 2 |

Tabela 3.2- : Valores de densidade de comprimento de espalhamento de Nêutrons para diversos materiais utilizados

No caso das nanopartículas de ferrita, dois mecanismos poderiam *a priori* contribuir para a intensidade espalhada: a interação dos nêutrons com o núcleo de cada átomo (descrito pelo comprimento de espalhamento), mas também a interação com os momentos magnéticos. Na realidade, essas duas contribuições podem ser separadas e analisadas utilizando-se o espalhamento de nêutrons polarizados assim mostrando que o sinal de espalhamento das nanopartículas é dominado pelo espalhamento nuclear⁶⁶.

3.3.3. Tratamento dos dados obtidos.

Se o padrão bidimensional de espalhamento é isotrópico, a intensidade total espalhada I é obtida através da média efetuada sobre os anéis circulares e somente depende do vetor de espalhamento q . Os sinais de espalhamento devido ao porta amostra, assim como um eventual espalhamento incoerente são descontados da intensidade total espalhada I_a e a intensidade espalhada pela solução coloidal I'_a pode então ser escrita⁶⁷:

$$I'_a = I_a - I_f \left(\frac{T_a}{T_{cv}} - I_{cv} \right) \quad (3.3)$$

onde, I_f é a intensidade associada ao ruído de fundo (background), T_a é a transmissão da amostra e seu recipiente (obtida medindo-se a intensidade em frente a cela e atrás da cela ao longo do feixe direto), T_{cv} é a transmissão da cela vazia (obtida de maneira similar) e I_{cv} é a intensidade espalhada pela cela vazia. Esta correção é efetuada para cada pixel do padrão bidimensional (128x128 pixels) e os dados são em seguida integrados no anel inteiro para obter a intensidade *versus* o vetor de onda ($I(xq)$). Finalmente, essa pode ser plotada numa escala absoluta, uma vez medida a intensidade do feixe direto utilizando-se filtros de atenuação calibrados.

3.4. Padrões bidimensionais de espalhamento

3.4.1. Ferrofluidos em presença de um campo magnético externo

A Figura 3.6 apresenta os padrões bidimensionais típicos de espalhamento de nêutrons, obtidos em presença de um campo magnético externo (aproximadamente 0,3 T) aplicado horizontalmente, para um ferrofluido citratado sintetizado no Grupo de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília (GFC/UnB) e para um ferrofluido comercial (Ferrotec). Esses padrões foram obtidos para uma distância amostra-detetor de 3,4 m correspondendo a um comprimento de onda de 10,2 Å.

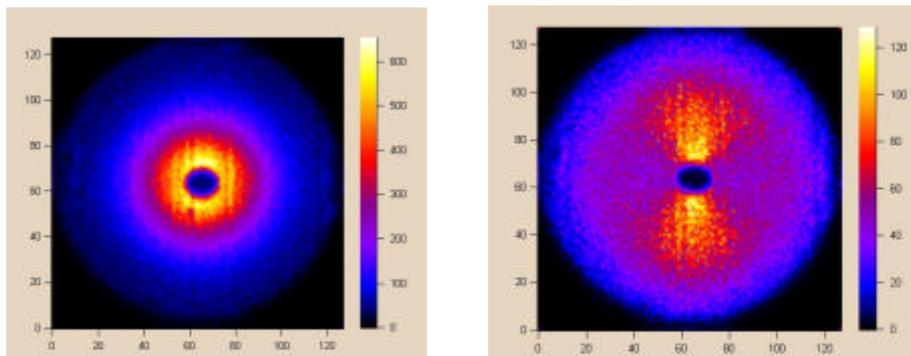


Figura 3.6: padrões bidimensionais de espalhamento para um ferrofluido citratado (esquerda) do GFC/UnB e um ferrofluido comercial da Ferrotec (direita).

O padrão relativo ao ferrofluido citratado não apresenta anisotropia enquanto o padrão do ferrofluido surfactado comercial apresenta um padrão típico de “borboleta” (butterfly pattern) indicando aglomeração das nanopartículas em cadeia paralelamente ao campo externo. Isto é um resultado satisfatório já que o ferrofluido a ser utilizada para obter as dispersões de plaquetas de laponita e nanopartículas magnéticas não apresenta formação de aglomerados.

3.4.2. Dispersão de plaquetas de laponita e nanopartículas magnéticas

A Figura 3.7 apresenta um padrão bidimensional típico de espalhamento de nêutrons obtido para a amostra FC3, em ausência de campo magnético aplicado, nas mesmas condições experimentais que os padrões da Figura 3.6.

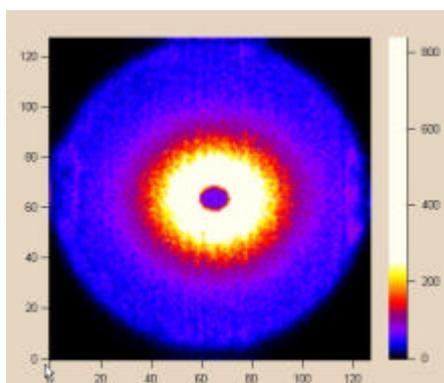


Figura. 3.7: Padrão bidimensional de espalhamento em ausência de campo aplicado para a amostra de dispersão coloidal de plaqueta de laponita e nanopartículas magnéticas FC3.

A Figura 3.7 não apresenta nenhuma anisotropia da intensidade de espalhamento, um resultado indicando que antes de provocar a transição de fase, aplicando um campo externo intenso, por exemplo, a dispersão coloidal de plaquetas de laponita e nanopartículas de ferrita é formada por objetos individuais não agregados.

3.5. Resultados experimentais – Curvas de espalhamento.

No sentido de investigar a transição de fase ocorrendo nas amostras investigadas, realizamos experimentos de espalhamento de nêutrons nas duas fases obtidas após misturar o ferrofluido e a dispersão de laponita. O princípio da técnica de espalhamento já foi apresentado e mostramos também, no Capítulo 2, que essa técnica é utilizada com sucesso na determinação da forma e da organização dos objetos de tamanho compreendido entre 0,5 e 50 nm no caso dos raios-X e nêutrons e até 5 a 10 μm no caso da luz.

As figuras 3.8 e 3.9 apresentam as curvas de espalhamento a baixo ângulo de nêutrons obtidas no caso da fase concentrada e da fase diluída respectivamente. Antes de ajustar as variações de intensidade com o vetor de onda utilizando um modelo teórico, é necessário ressaltar algumas observações qualitativas.

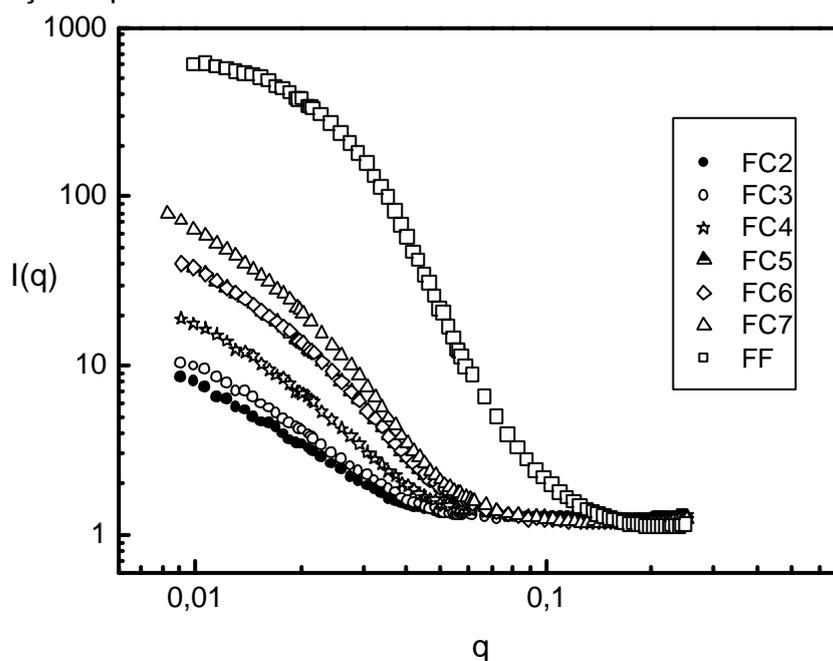


Figura 3.8- Intensidade de espalhamento *versus* q em escala bi-log para as fases concentradas e o ferrofluido.

Quando se trata do espalhamento de um sistema de partículas, o caso mais simples é o caso das soluções diluídas onde não há existência de correlações interparticulares: o sistema se comporta como um gás perfeito de partículas e o fator de estrutura vale 1. Nesse contexto, o sinal somente contém informações intraparticulares e a intensidade espalhada é a soma das intensidades correspondentes a cada objeto. Esta ainda pode ser escrita $I(q) = n P(q) V^2 (\rho_1 - \rho_2)^2$ ⁶⁸, onde n é a concentração dos objetos espalhadores por unidade de volume V , $(\rho_1 - \rho_2)^2$ é o termo de contraste (ρ_1 e ρ_2 são os comprimentos de espalhamento das partículas e do solvente respectivamente) e $P(q)$ é o fator de forma. Essa equação é somente válida no caso de sistemas diluídos e permite, nesse caso, determinar os parâmetros geométricos dos objetos espalhadores.

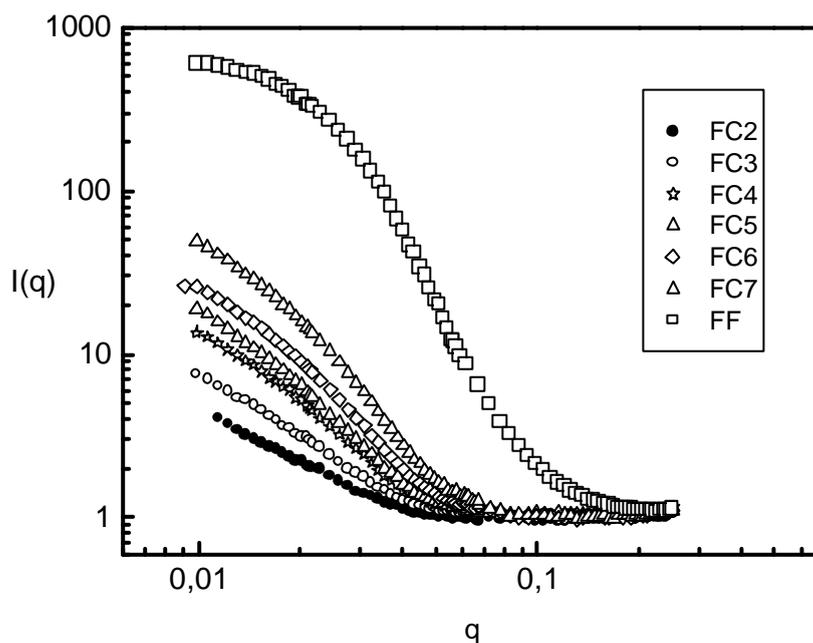


Figura 3.9- Intensidade de espalhamento *versus* q em escala bi-log para as fases diluídas e o ferrofluido.

A figura 3.10 apresenta a variação com o vetor de onda da razão entre as intensidades espalhadas das fases concentrada e diluída. Vale ressaltar que em todos os casos, é possível achar um valor constante de tal maneira que as curvas correspondentes às fases concentrada e diluída coincidem em uma

curva só. Por outro lado, a partir das Figuras 3.8 e 3.9, note se que a intensidade espalhada pela dispersão de plaquetas de laponita é sempre uma ordem de grandeza inferior à intensidade espalhada pelas nanopartículas magnéticas. Isto indica claramente que o sinal é principalmente devido às partículas magnéticas e é proporcional à sua concentração nas duas fases.

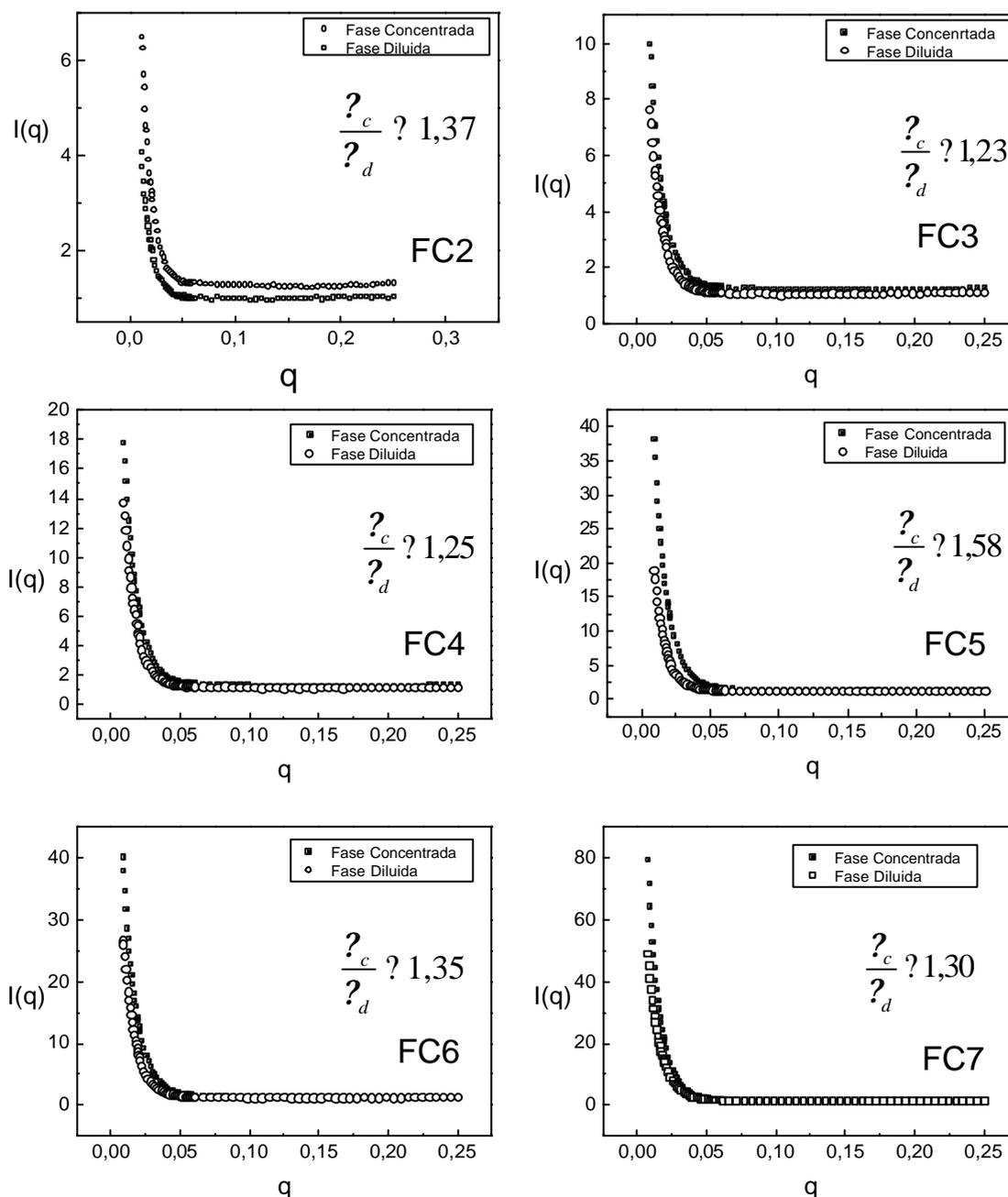


Figura 3.10- Razão entre as intensidades espalhadas das fases concentradas e diluídas.

Vale ressaltar que a coincidência das duas curvas numa curva mestra constitui a marca característica de um espalhamento provocado por um objeto espalhador comum em regime de não interação (análogo a um gás de partículas).

3.6. Modelo teórico e análise quantitativa

Nessa seção, apresentamos o modelo teórico utilizado para ajustar as curvas experimentais de espalhamento. Considerando um conjunto de objetos espalhadores polidispersos, uma das mais simples abordagens consiste em considerar uma função de distribuição e somar as contribuições ponderadas de cada objeto para obter a intensidade de espalhamento⁶⁹. Utilizando-se os dados de espalhamento, as características da função de distribuição podem ser obtidas a partir de rotinas numéricas de minimização. Entretanto, existem várias soluções possíveis (mínimos locais) e um certo número de distribuição possível pode descrever uma dada curva de espalhamento, exceto no caso de distribuição muito estreita^{70,71,72,73,74,75}. Nesse contexto, privilegiamos uma análise proposta por G. Beaucage⁷⁶, que utiliza uma função global de espalhamento originando uma equação unificada que descreve ambos os regimes de Guinier e de lei de potência. Esse modelo já foi utilizado com sucesso para caracterizar estruturas desordenadas de agregados⁷⁷, o comportamento fractal de agregados de partículas⁷⁸ assim como distinguir entre partículas polidispersas individuais e partículas polidispersas em agregados⁷⁹.

3.6.1. Distribuição log-normal e momentos da distribuição

Uma vantagem da distribuição log-normal de tamanho $f(R)$, onde R é o raio da partícula, é que todo momento da distribuição pode ser calculado a partir de uma relação simples que utiliza os dois parâmetros R_0 e σ da distribuição:

$$f(R) = \frac{1}{R} \exp\left[-\frac{3 \ln^2(R/R_0)}{2\sigma^2}\right], \quad (3.4)$$

onde R_0 é o raio característico relacionado com a média $\langle R \rangle = R_0 \exp(\sigma^2/2)$. O momento de ordem p da distribuição log-normal é dado por:

$$\langle R^p \rangle = \int R^p P(R) dR = R_0^p \exp\left(\frac{p^2 \sigma^2}{2}\right). \quad (3.5)$$

Utilizando a equação 3.5, os parâmetros característicos da distribuição log-normal podem ser determinados a partir de dois momentos da distribuição.

3.6.2. Função global de espalhamento e equação unificada

As leis locais de espalhamento, lei de Guinier e lei de potência, descritas no Capítulo 2, são diretamente utilizadas para escrever a função global de espalhamento através de uma equação unificada⁷⁶:

$$I(q) = G \exp\left[-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right] \frac{B}{q_0^n} \left[y_0 + q_0 \frac{q}{\operatorname{erf}\left(\frac{q R_g}{\sqrt{6}}\right)} \right], \quad (3.6)$$

onde $\operatorname{erf}(x)$ é a função erro, G é o pré-fator de Guinier, proporcional à concentração de objetos espalhadores e ao quadrado do volume, B é um pré-fator específico do tipo de lei de potência e y_0 é um termo que leva em conta o ruído incoerente. Em geral, o valor do expoente n é compreendido entre 3 e 4 no caso de superfícies fractais, inferior a 3 para massas fractais e superior a 4 no caso de interfaces difusas.^{80,81,82,83} No caso da lei de Porod, considerando esferas rígidas, $n = 4$.

3.6.2.1. Conjunto polidisperso de esferas

Considerando um conjunto polidisperso de esferas, os três parâmetros de ajuste B , G e R_g são relacionados com os momentos da distribuição em tamanho através das relações^{71,84,85}:

$$G = Nr_e^2 \langle V^2 \rangle = Nr_e^2 \frac{4}{3} \langle R^6 \rangle, \quad (3.7)$$

$$R_g^2 = \frac{3}{5} \langle R^8 \rangle / \langle R^6 \rangle \quad \text{e} \quad (3.8)$$

$$B = 2r_e^2 N \langle S \rangle = 8r_e^2 N \langle R^2 \rangle. \quad (3.9)$$

Portanto, nessa hipótese, três momentos da distribuição podem ser obtidos a partir dos parâmetros ajustado com as curvas de espalhamento, $\langle R^2 \rangle$ a partir de B , $\langle R^6 \rangle$ a partir de G e $\langle R^8 \rangle$ a partir de R_g^2 e G .

3.6.2.2. Distribuição log-normal de esferas:

No caso de um sistema bem descrito por uma distribuição log-normal, os dois parâmetros R_0 e σ podem ser determinados utilizando-se os valores dos parâmetros da função global de espalhamento obtidos através do melhor ajuste com a intensidade espalhada ⁷⁹:

$$\sigma = \frac{\ln PDI}{12} = \frac{\ln \{BR_g^4 / 1,62G\}}{12} \quad \text{e} \quad (3.10)$$

$$R_0 = \sqrt{\frac{5}{3}} R_g \exp \left(\frac{\sigma^2}{2} \right). \quad (3.11)$$

Entretanto, vale ressaltar que o índice de polidispersão, PDI , é independente da escolha de uma função de distribuição em tamanhos e da forma da partícula.

3.6.3. Resultados: ajuste das curvas experimentais de espalhamento

Nessa seção, apresentamos inicialmente os resultados obtidos a partir dos ajustes das curvas de espalhamento a baixo ângulo de nêutrons relativos ao ferrofluido e as fases concentradas e diluídas obtidas após separação de fase em dispersões de plaquetas de laponita e nanopartículas magnéticas.

Apresentamos também, no caso da dispersão de plaquetas de laponita, a curva de espalhamento a baixo ângulo de raios-X. Todas as curvas apresentadas foram ajustadas utilizando-se o modelo exposto anteriormente.

3.6.3.1. Ferrofluido citratado (SANS)

A Figura 3.11 apresenta as variações, em escala logarítmica, da intensidade espalhada (SANS) por uma solução de ferrofluido citratado, em função do vetor de espalhamento. A fração em volume de nanomaterial da solução coloidal utilizada é da ordem de 1 %, de tal forma que o sistema pode ser considerado sem interação e o fator de estrutura é uniformemente igual a 1.⁶⁵

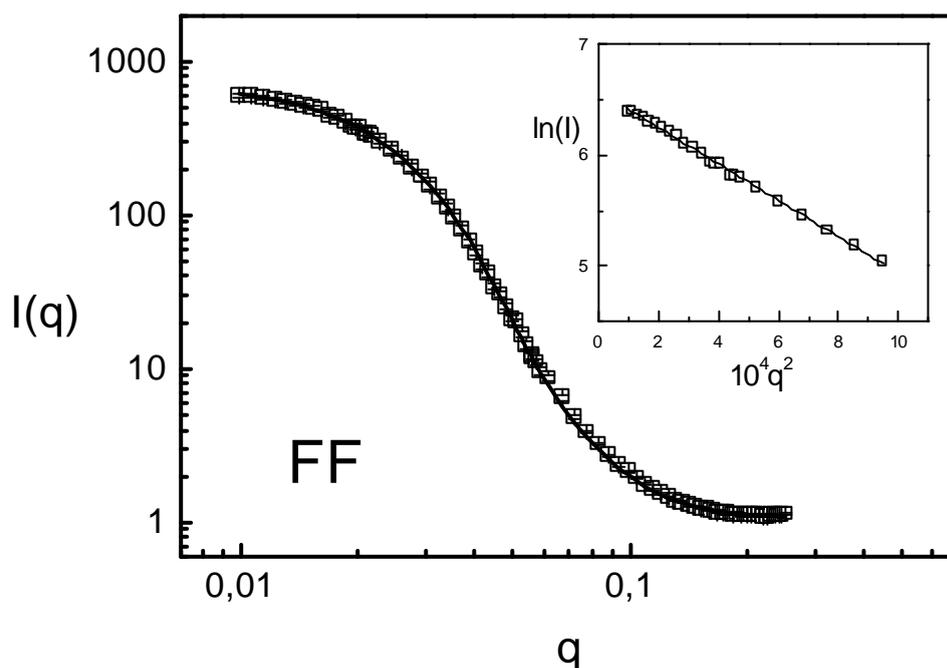


Figura 3.11- Curva de espalhamento de uma solução de ferrofluido em regime diluído. O traço contínuo representa o melhor ajuste obtido utilizando-se a equação 3.6. O gráfico inserido representa região de Guinier, e o traço contínuo corresponde ao melhor ajuste como a equação 2.27.

Para valores pequenos do módulo do vetor de onda, tipicamente abaixo de 0,01, a curva de espalhamento do ferrofluido (Fig. 3.9) mostre a formação de um *plateau*, indicando que os objetos espalhadores (nanopartículas de

ferrita de cobalto com/sem camada de citrato) não formam agregados e que as interações entre as partículas são desprezíveis.⁸⁶ A curva em traço contínuo representa o melhor ajuste obtido utilizando-se a equação 3.6, fixando o expoente da lei de potência no valor $n=4$ (regime de Porod para partículas aproximadamente esféricas) e deixando os outros parâmetros livres (G , R_g e PDI). A Figura inclusa na Figura 3.9 mostra, para pequenos valores do módulo do vetor de onda, que o logaritmo da intensidade espalhada varia linearmente em função de q^2 ; a partir da inclinação (vide a análise de Guinier apresentado no Capítulo 2), pode também ser determinado um raio de giro. Nesse contexto, a Tabela 3.3 reúne os valores do raio de Guinier R_g , e dos raios R_0 e R_{RX} deduzidos utilizando-se um índice de polidispersão $\sigma = 0,24$ deduzido do valor do PDI.

| | R_g (nm) | R_0 (nm) | R_{RX} (nm) |
|----------|------------|------------|---------------|
| Beaucage | 7,1 | 6,4 | 7,3 |
| Guinier | 7,0 | 6,2 | 7,1 |

Tabela 3.3- Tamanho das nanopartículas; Valores do raio de Guinier R_g determinados pelo modelo de Beaucage e pela aproximação de Guinier, e valores correspondentes dos raios característico R_0 e cristalino R_{RX} deduzidos de (3.11) e $R_{RX} = R_0 \exp(2,5\sigma^2)$ ³⁶

Os valores de raio de Guinier obtidos devem ser analisados levando-se em conta a distribuição de tamanho ($\sigma = 0,24$) e estão em bom acordo quando comparados com o valor médio do raio das nanopartículas determinado por refinamento de Rietveld do difratograma de raios-X (vide Capítulo 2) igual a 7,25 nm. Vale notar que esse acordo não leva em conta a camada superficial de citrato de espessura avaliada em 0,6 nm.⁴⁴

3.6.3.2. Dispersão de plaquetas de laponita (SAXS)

A Figura 3.12 apresenta as variações, em escala logarítmica, da intensidade espalhada (SAXS), obtidas por uma solução de plaquetas de laponita em função do vetor de espalhamento. A fração em massa da solução investigada de 0,1 % e a força iônica da solução de 2,5 mol L⁻¹ garantem uma fase sol e um regime não interativo. A curva em traço contínuo representa o melhor ajuste obtido utilizando-se a equação 3.6, fixando o expoente da lei de

potência no valor $n=2$ (regime de Porod para plaquetas em forma de discos finos), com PDI igual a 1 (plaquetas de argilas consideradas monodispersas) e deixando os outros parâmetros livres (G, R_g). A Figura inclusa na Figura 3.12 mostra, para pequenos valores do módulo do vetor de onda, a aproximação permitindo uma outra determinação do raio de Guinier.

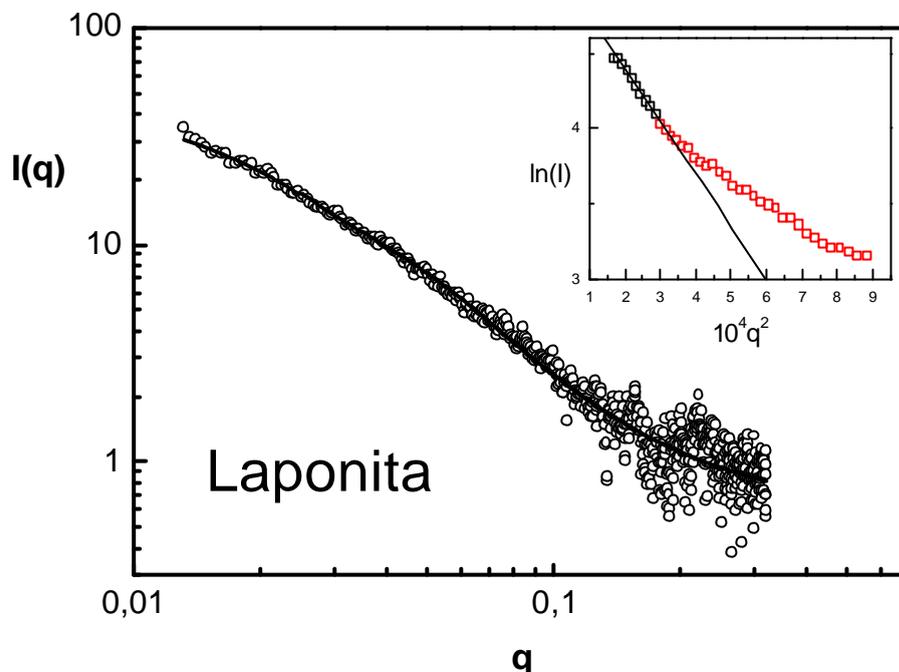


Figura 3. 12-: Curva de espalhamento de uma dispersão diluída 0,1 % de plaquetas de laponita. O traço contínuo representa o melhor ajuste obtido utilizando-se a equação 3.6. O gráfico inserido representa região de Guinier, e o traço contínuo corresponde ao melhor ajuste como a equação 2.27.

A Tabela 3.4 apresenta os valores de raio de Guinier obtidos pelo ajuste e a partir da aproximação de Guinier, utilizando a equação 2.28, comparados com o valor deduzido das características geométricas das plaquetas. Esse resultado mostra que a solução coloidal de argila é constituída de plaquetas independentes.

| | $R_{g,1} (nm)$ | $R_{g,2} (nm)$ | $R_{g,Teorico} (nm)$ |
|-----------------|----------------|----------------|----------------------|
| Laponita | 8,6 | 8,3 | 8,8 |

Tabela 3.4: Valores do raio de Guinier R_g determinados pelo modelo de Beaucage R_{g1} e pela aproximação de Guinier R_{g2} , e valor teórico $R_g = \sqrt{\frac{H^2}{12} + \frac{R_d^2}{2}}$, R_d sendo o raio do disco e H sua espessura.

3.4.3.3. Dispersões de plaquetas de laponita e nanopartículas magnéticas

Uma vez apresentados os resultados.

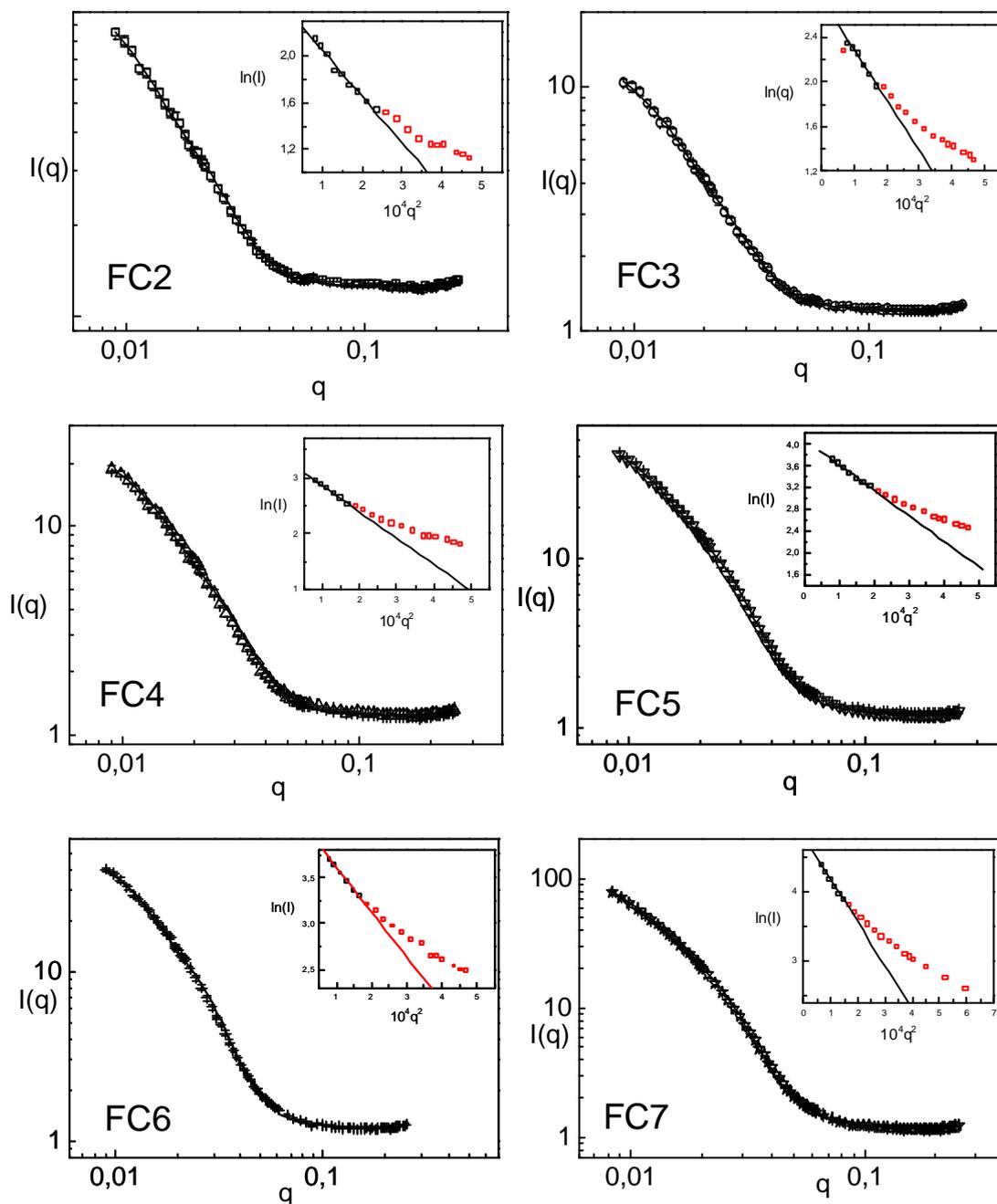


Figura 3.13: Curvas de espalhamento das fases concentradas

De dois sistemas que constituem a dispersão coloidal de plaquetas de laponita e nanopartículas de ferrita, essa seção trata dos resultados de SANS obtidos para cada uma das fases observadas após a separação de fase (seja ela em ausência de campo ou provocada pela aplicação de um campo magnético externo intenso). As figuras 3.13 e 3.14 apresentam em escala logarítmica as variações da intensidade espalhada em função do módulo do vetor de onda para as fases concentradas e diluídas em nanopartículas, respectivamente.

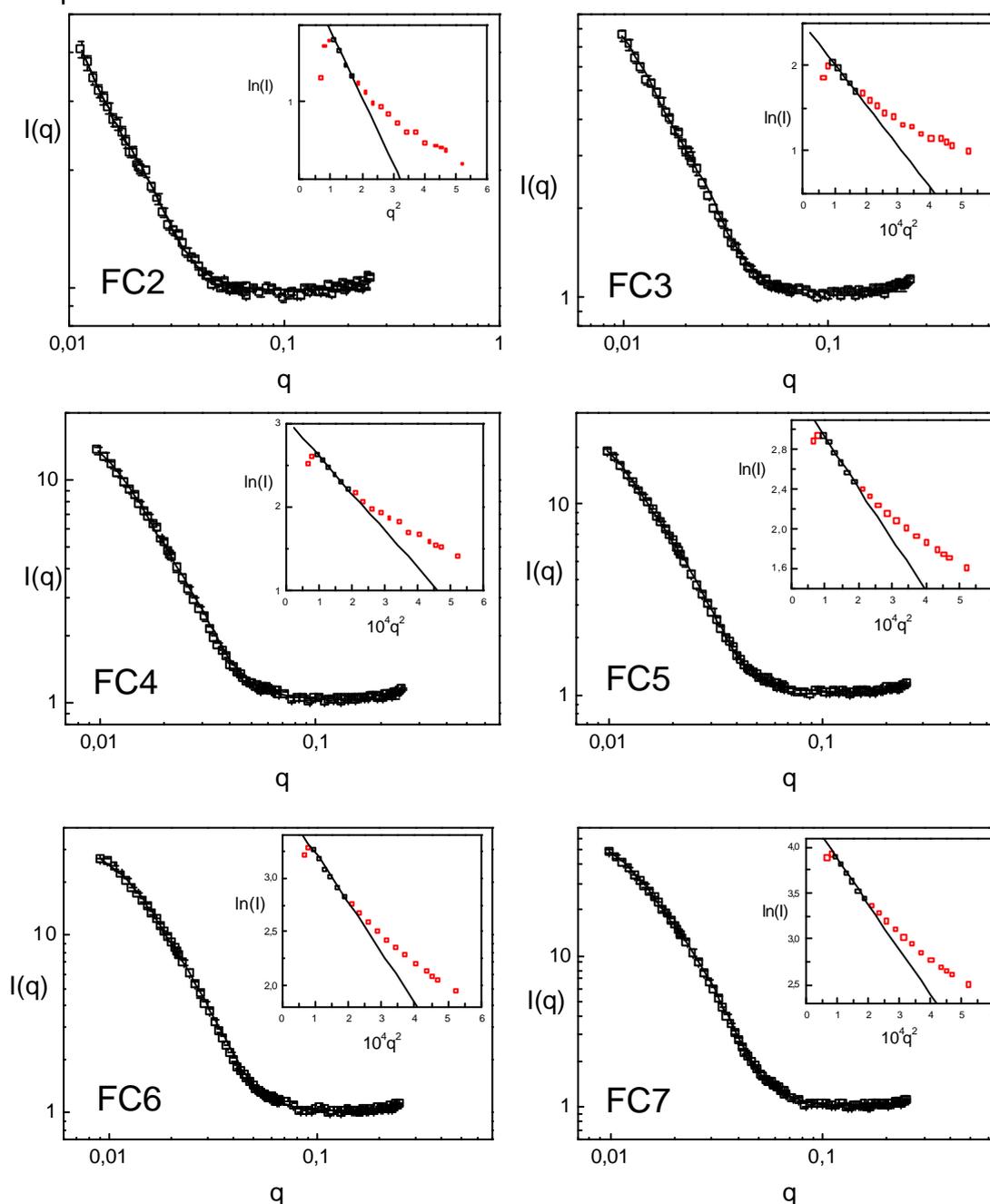


Figura 3.14-: Curvas de espalhamento das fases diluídas

Em todas as curvas apresentadas, o traço contínuo corresponde ao melhor ajuste obtido, utilizando a equação 3.6 e deixando os parâmetros G , R_g e n livres. Ainda, considerando que a intensidade espalhada é majoritariamente oriunda das nanopartículas de ferrita que são polidispersas, fixamos o valor do PDI em 2,02, valor previamente determinado a partir da curva de espalhamento de uma solução diluída de fluido magnético (vide Figura 3.11). Esse valor corresponde a um índice de polidispersão $\sigma = 0,24$ da distribuição log-normal em tamanho de nanopartículas, um valor comparável com o valor de polidispersão já encontrado para nanopartículas de ferrita de cobalto elaboradas, utilizando-se exatamente a mesma rota de síntese.^{37e43}

| Amostras | $\frac{\sigma_c}{\sigma_d}$ | $\frac{G_c}{G_d}$ | n_c | n_d | $Rg_{,1}^c$ | $Rg_{,1}^d$ | $Rg_{,2}^c$ | $Rg_{,2}^d$ |
|----------|-----------------------------|-------------------|-------|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| FC2 | 1,37 | 1,78 | 4,54 | 4,56 | 13,7 | 13,8 | 11,0 | 11,4 |
| FC3 | 1,23 | 1,16 | 4,51 | 4,54 | 12,0 | 13,4 | 11,6 | 12,0 |
| FC4 | 1,25 | 1,31 | 4,52 | 4,49 | 12,1 | 12,8 | 11,9 | 11,5 |
| FC5 | 1,58 | 1,86 | 4,53 | 4,50 | 12,5 | 13,6 | 11,9 | 12,4 |
| FC6 | 1,35 | 1,54 | 4,53 | 4,47 | 12,2 | 11,8 | 12,0 | 11,8 |
| FC7 | 1,30 | 1,52 | 4,53 | 4,49 | 14,4 | 12,5 | 13,5 | 12,2 |

Tabela 3. 5:- Razões, das frações em volume $\frac{\sigma_c}{\sigma_d}$ de nanopartículas magnéticas na fase concentrada (c) e diluída (d) determinado a partir da Fig. 3. 10, dos pré-fatores de Guinier $\frac{G_c}{G_d}$ das respectivas fases; raios de Guinier $Rg_{,1}$ e $Rg_{,2}$, em nanômetros, deduzidos para as duas fases, utilizando-se, a equação 3.6 e a aproximação de Guinier respectivamente.

A Tabela 3.5 reúne os principais resultados quantitativos obtidos. A razão dos pré-fatores de Guinier determinada para cada fase reflete aproximadamente a razão das frações em volume das fases concentrada e diluída (repare os valores comparáveis das duas primeiras colunas). Ainda, os valores fornecidos pelo ajuste das curvas, do expoente relativo à lei de potência, são sistematicamente maior que 4, assim caracterizando uma interface difusa. Os raios de Guinier, determinados por ambos métodos (equação 3.6 ou aproximação de Guinier), tanto para fase diluída quanto para

fase concentrada, são da ordem de duas vezes maiores quando comparados com o raio de Guinier obtido para uma solução coloidal magnética diluída, igual a 7,1 nm. Esse resultado é provavelmente decorrente das interações entre as nanopartículas de ferrita e as plaquetas de laponita; essas podem conduzir a um objeto espalhador caracterizado por uma interface difusa e um raio de giro de 12-14 nm, assim indicando um volume bem maior quando comparado ao volume de uma nanopartícula magnética.

Estes resultados de experimentos de espalhamento de nêutrons indicam a existência de uma transição de fase líquido-gás (fase concentrada-fase diluída), onde a intensidade espalhada por cada fase é compatível com um objeto espalhador comum. Tais resultados representam uma contribuição original e inicial ao estudo de sistemas complexos do tipo ferro-argilas e abrem novas perspectivas na investigação experimental e modelização de sistemas constituídos por nanopartículas magnéticas dispersas em meio complexo. Ainda, um estudo no que diz respeito a reologia destes sistemas ferro-argilas poderia fornecer informações valiosas para o melhor entendimento dos resultados experimentais deste trabalho.

CONCLUSÃO GERAL

CONCLUSÃO

Fluido magnético ou ferrofluido é um fascinante material artificial que reúne uma característica única: líquido e magnético ao mesmo tempo. Esta invenção, que data dos anos 60, apontou para um largo espectro de aplicações tecnológicas e com esta motivação promoveu um importante desenvolvimento científico em termos de ciência básica no que diz respeito à física de monodomínios magnéticos (nanopartículas) na forma de dispersão coloidal, em presença de um campo/gradiente magnético. O trabalho aqui apresentado trata da elaboração e caracterização de dispersões coloidais estáveis de plaquetas de laponita e nanopartículas de ferrita, objetivando a obtenção de um material compósito apresentando uma resposta magnética a um campo externo aplicado.

A elaboração de um material do tipo “ferro-argilas” levanta questões fundamentais de estabilidade coloidal e nesse sentido, essa dissertação de Mestrado representa uma proposta inicial de síntese desse material compósito. Os parâmetros físico-químicos, tais como pH e força iônica, da dispersão coloidal final são otimizados respeitando os intervalos de estabilidade de cada um dos colóides constituinte. Entretanto, este procedimento não garante a obtenção de uma solução coloidal estável e foi apresentado aqui, utilizando-se a técnica de espalhamento a baixo ângulo, um estudo da separação de fase líquido concentrado – líquido diluído ocorrendo em presença de um forte gradiente de campo no material compósito sintetizado.

A estrutura do material compósito foi investigada utilizando-se medidas de espalhamento das nanopartículas explorando suas propriedades específicas e o sinal de espalhamento associado intenso quando comparado com as plaquetas de laponita. Do ponto de vista qualitativo, os padrões bidimensionais de espalhamento de nêutrons, tanto do ferrofluido, quanto da dispersão coloidal de plaquetas e nanopartículas não apresentam nenhuma anisotropia em presença de um campo magnético de 0,3 T aplicado horizontalmente, indicando claramente que as dispersões investigadas não apresentam fenômeno induzido de aglomeração de partícula magnética. Por outro lado, as

curvas de espalhamento relativas às fases concentrada e diluída são proporcionais, podendo coincidir para um valor aproximadamente constante, que representa a razão entre as concentrações de partículas magnéticas nas duas fases. Esse comportamento indica também um regime de não interação entre as partículas magnéticas, cada fase sendo composta por partículas independentes.

A análise quantitativa apresentada é baseada num modelo teórico que utiliza uma função global de espalhamento que permite unificar os regimes de Guinier e Porod em uma mesma expressão da intensidade do feixe espalhado. Uma das vantagens desse modelo é o de não pressupor nenhuma distribuição em tamanho específico através de um índice de polidispersão geral que pode ser relacionado com certas distribuições características. Os melhores ajustes obtidos para ambas as fases correspondem a um objeto espalhador caracterizado por um raio de giro da ordem de duas vezes maior quando comparado com o raio de Guinier das nanopartículas em ferrofluido e uma interface difusa. Esse resultado é provavelmente decorrente das interações entre as nanopartículas de ferrita e as plaquetas de laponita.

Tais resultados representam uma contribuição original e inicial ao estudo de sistemas complexos do tipo ferro-argilas, e abrem novas perspectivas na investigação experimental e modelização de sistemas constituídos por nanopartículas magnéticas dispersas em meio complexo. Ainda, um estudo no que diz respeito a reologia destes sistemas ferro-argilas poderá fornecer informações valiosas para o melhor entendimento dos resultados experimentais deste trabalho.

APÊNDICES

APÊNDICE 1 – PROPRIEDADES DOS NÊUTRONS

Massa: $m_n = 1.175 \times 10^{-27} \text{ kg}$

Carga: 0.

Spin = S.

Momento magnético: $\mu_n = -1.913 \mu_N$, onde $\mu_N = e \hbar / 2 m_p = 5.051 \times 10^{-27}$

JT .

$$E = m_n v^2 / 2 = k_B T$$

$$E = (\hbar k)^2 / 2 m_n$$

$$k = 2\pi / \lambda = m_n v / \hbar$$

$$1 \text{ meV} = 1.6 \times 10^{-22} \text{ J} = 8.066 \text{ cm}^{-1} = 11.6 \text{ K}$$

| | <i>Ultrafrio</i> | <i>Frio</i> | <i>Térmico</i> | <i>Quente</i> |
|-------------------------|------------------|---------------|----------------|---------------|
| Energia (meV) | < 0.0001 | 0.001 – 10 | 5 – 100 | 100 - 500 |
| Comprimento de onda (Å) | ~ 900 | 4 – 300 | 1 – 4 | 0.4 - 1 |
| Temperatura (K) | ~ 0.001 | 0.01 – 120 | 60 – 1000 | 1000 - 6000 |

Tabela A.1.1: Dados de Nêutrons.

APÊNDICE 2 – FATOR DE POLARIZAÇÃO E “DIFFERENTIAL CROSS-SECTION”, PARA RAIOS-X.

Comprimento de Espalhamento de um elétron:

Mede a habilidade de um elétron espalhar os Raios-X: Uma onda incidente se propaga ao longo do eixo z com o campo elétrico polarizado na direção x. O elétron será forçado a vibrar e a radiar como uma antena de dipolo.

Qual o valor do campo radiado em X ?

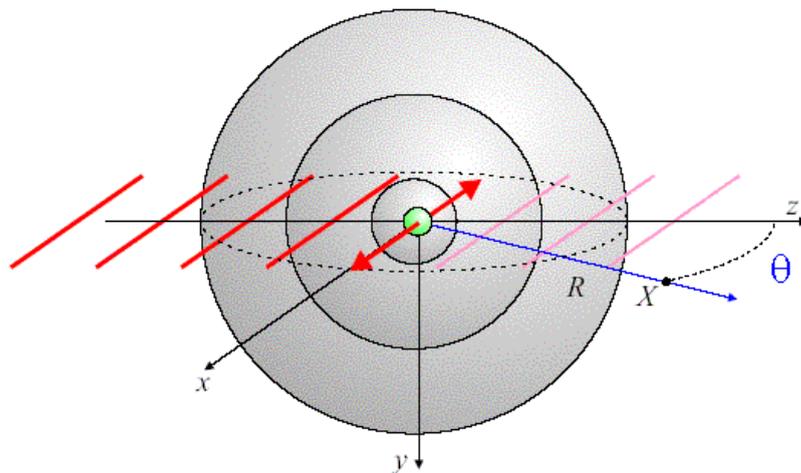


Figura A.2.1: Espalhamento de um elétron devida a uma onda planar.

A densidade de energia radiada $\propto E_{rad}^2$ e $E_{rad} \propto \frac{1}{R} e, a_x(t')$, onde,

$$t' = t - \frac{R}{c}.$$

Para que a energia total irradiada seja independente de R, sua densidade deve ser proporcional a $1/R^2$, pois quando integrada no ângulo sólido dá uma constante.

No SI.

$$E_{rad}(R, t) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c^2 R} a_x(t'), \quad (A2.1)$$

Como a aceleração (força dividida pela massa) não pode ser observada em $t = R/2$ temos

$$a_x(t') = \frac{-e}{m} E_{x0} e^{-i\omega t'} \cos\omega t' = \frac{-e}{m} E_{in} e^{i\omega\left(\frac{R}{c} - t'\right)} \cos\omega\left(\frac{R}{c} - t'\right), \quad (A2.2)$$

Onde $E_{in} = E_{x0} e^{-i\omega t}$ é o campo elétrico da onda incidente. A razão entre os campos irradiado e incidente será dada por.

$$\frac{E_{rad}(R, t)}{E_{in}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \frac{e^{ikR}}{R} \cos\omega\left(\frac{R}{c} - t'\right) = r_0 \frac{e^{ikR}}{R} \cos\omega\left(\frac{R}{c} - t'\right), \quad (A2.3)$$

Onde, $r_0 = 2.82 \times 10^{-5} \text{ \AA}$, é conhecido como *Comprimento de Espalhamento de Thomson*, ou alternativamente como o raio clássico do elétron.

O sinal de menos na equação 3 significa que o campo radiado está defasado de π com relação ao campo incidente.

Differential cross-section de raios-X:

Os detectores de raios-X usualmente contam apenas fótons. A intensidade medida I_m é o número de fótons por segundo adquiridos pelo detector. Isto pode ser expresso como energia por segundo ou a potência fluindo através da área do detector dividida pela energia de cada fóton.

Considere o feixe incidente de raios-X tendo intensidade I_0 e área de seção transversal A_0 . Considere o feixe espalhado com intensidade I_{sc} e área de seção transversal $R^2 \sin^2\theta$, onde θ é o ângulo sólido subtendido pelo detector.

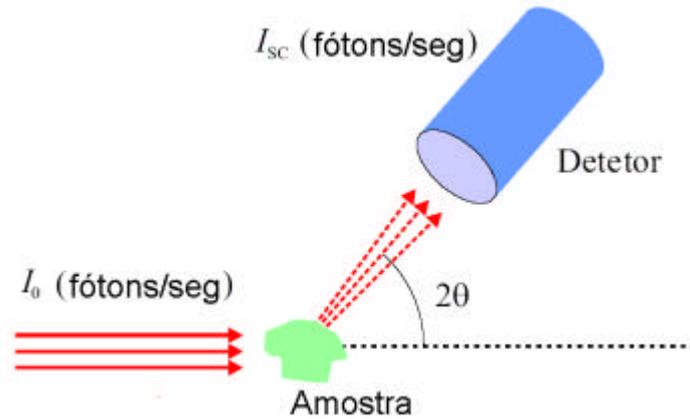


Figura A.2.2: feixe incidente e feixe espalhado.

Como a energia por unidade de área do feixe é proporcional ao módulo ao quadrado do campo elétrico independente se estamos considerando os campos incidente e espalhado, então

$$\frac{I_{sc}}{I_0} \approx \frac{|E_{rad}|^2 R^2}{|E_{in}|^2 A_0}, \quad (\text{A2.4})$$

É comum normalizar a intensidade espalhada I_{sc} , pelo *fluxo incidente* I_0 (I_0/A_0) e o ângulo sólido do detector $d\Omega$. Isto leva à definição de *seção-transversal diferencial* ($d\sigma/d\Omega$), como

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \approx \frac{(\text{Número de raios - X espalhado por segundo em } d\Omega)}{(\text{fluxo incidente})} \quad (\text{A2.5})$$

Utilizando a equação (A.3)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \approx \frac{I_{sc}}{(I_0/A_0)} \approx \frac{|E_{rad}|^2 R^2}{|E_{in}|^2} \approx r_0^2 \cos^2 \theta \quad (\text{A2.6})$$

Expressão geral para “differential cross-section”:

Se a onda incidente é polarizada perpendicular ao plano de observação, a aceleração do elétron será observada em todos os ângulos θ de espalhamento e o termo $\cos^2\theta$ deve ser substituído por 1.

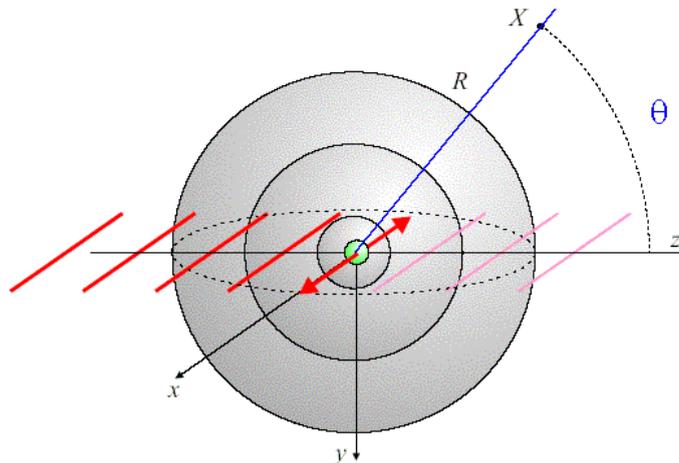


Figura A.2.3: Onda incidente é polarizada perpendicular ao plano de observação.

No caso mais geral o vetor campo elétrico, de módulo E_0 , do raio incidente deve apontar em uma direção específica no plano x-y e o campo radiado seria dado por

$$|E_{rad}|^2 = \frac{r_0^2}{R^2} E_0^2 \sin^2\theta \quad (A2.7)$$

Para uma fonte não polarizada \mathbf{E}_0 pode apontar em qualquer direção no plano xy com igual probabilidade $\langle E_0^2 \rangle = \langle E_{y0}^2 \rangle = \langle E_{x0}^2 \rangle$. Como todas as direções são equivalentes $\frac{1}{2} \langle E_0^2 \rangle = \langle E_{y0}^2 \rangle = \langle E_{x0}^2 \rangle$. Daí, o módulo ao quadrado do campo radiado por um elétron iluminado por uma fonte de raios-X não polarizada é portanto

$$|E_{rad}|^2 = \frac{r_0^2}{R^2} \frac{1}{2} \langle E_0^2 \rangle \cos^2 \theta \quad (A2.8)$$

Concluindo a seção-transversal diferencial para o espalhamento de Thomson é

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 P \quad (A2.9)$$

Onde P é o fator de polarização que depende da fonte de raios-X.

| | |
|-----------------------------|--|
| $\frac{1}{2}$ | Sincrotron : <i>Espalhamento no Plano Vertical</i> |
| $P \cos^2 \theta$ | Sincrotron : <i>Espalhamento no Plano Horizontal</i> |
| $\frac{1}{2} \cos^2 \theta$ | Fonte não polarizada |

APÊNDICE 3 – MÉTODO NUMÉRICO EMPREGADO PARA OS AJUSTES.

O método de regressão não-linear utilizado no Programa Origin 7.0 é baseado no algoritmo de Levenberg-Marquardt⁸⁷, onde este algoritmo é amplamente utilizado em ajustes utilizando-se o método dos mínimos quadrados.

Esse método é uma alternativa popular ao método do Gauss-Newton de encontrar o mínimo de uma função $F(x)$ que seja uma soma dos quadrados de funções não-lineares,

$$F(x) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m f_i(x)^2 \quad (\text{A3.1})$$

O jacobiano de $f_i(x)$ pode ser denotado como $J_i(x)$, então o método de Levenberg-Marquardt procurava no sentido dado pela solução p às equações:

$$(J_k^T J_k + \lambda_k I) p_k = -J_k^T f_k \quad (\text{A3.2})$$

onde, λ_k é um escalar e I é a matriz identidade. O método tem algumas propriedades, para um escalar λ está relacionado com λ_k , é o vetor p_k e solução do subproblema confinado em $\|J_k p + f_k\|_2^2 / 2$ e minimizando $\|p_k\|_2$.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

- ¹ L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Fluid Mechanics*, 2 ed. Pergamon: Oxford, (1987)
- ² T. E. Faber, *Fluid dynamics for Physics*. Cambridge, (1995)
- ³ <http://www.phys.ntnu.no/~fossumj>
- ⁴ F. Cousin, *Tese de Doutorado, Univesidade Paris VI*, (2000)
- ⁵ R. E. Rosensweing. *Ferrohydrodynamics*. Dover Publications Inc. New York, p. 208 (1997)
- ⁶ F. Cousin et al, *Langmuir*, 18, 1466-1473 (2002).
- ⁷ F. Reinitzer. *Chem.* 9, 421 (1888)
- ⁸ P.G. De Gennes, *The Physic of Liquid Crystals*. Oxford, 1974.
- ⁹ S. Chandrasekhar, *Liquid Crystal*, (Cambridge University, Cambridge, 1977).
- ¹⁰ E.B. Priestley, P. G. Wojtowickz, e P. Sheng, *Introduction to liquid crystals* (1979).
- ¹¹ A. Friedel. *Phys.* (Leipzig), 4, 273 (1922).
- ¹² J. R. D. Pereira. *Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas*, (2001).
- ¹³ F. Brochard and P.G. de Gennes, *J. Physique* 31, 691 (1970).
- ¹⁴ A. M. Figueredo Neto and M. M. Saba, *Phys. Rev. A* 34, 3483 (1986).
- ¹⁵ R. Kaiser, R. E. Rosensweing, NASA Report, NASA CR-1407 (1969)
- ¹⁶ S. Papell, U. S. Patent 3215572 (1965)
- ¹⁷ S. E. Khlafalla, G. W. Reimers, U. S. Patent 3764540 (1973)
- ¹⁸ R. Massart, *IEEE Trans. Magnetics*. MAG-17 (2), 1247 (1981)
- ¹⁹ F. A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J. da Silva, M. C. F. L. Lara. *Braz J Phys* 28: (4) 413-427 (1998)
- ²⁰ V. Cabuil, *Tese de Doutorado, Universidade Paris VI*, (1987)
- ²¹ F. A. Tourinho, *Tese de Doutorado de Estado, Univesidade Paris VI*, (1988)
- ²² F. A. Tourinho, R. Franck, R. Massart and R. Perzynski, *Progr. Colloid Polym. Sci.* 79, 128 (1989)
- ²³ M. H. Sousa, *Tese de Mestrado em Química, UnB* (1998)
- ²⁴ B. M Berkovsky, V. F. Mecvedev, M. S. Krakov. *Magnetic Fluids Engineering Applications*, Oxford University Press, New York., (1993).

- ²⁵ B. M. Berkovsky, *Thermomechanics of Magnetic Fluids*. Hemisphere Publishing Corporation. London,(1990).
- ²⁶ V. Cabuil, *Tese de Doutorado, Paris 6*, (1987).
- ²⁷ M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J. da Silva, M. C. F. L. Lara, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 1168.
- ²⁸ J. Waser. *Quantitative Chemistry- a Laboratory Text*. W. A. Benjamin Inc, New York. p. 321,322 (1964)
- ²⁹ D. A. Skoog, E. J. Holler, T. A. Nieman. *Principles of Instrumental Analysis*, 5ª edição, Saunders College Publishing, London. p. 242 (1998)
- ³⁰ P. Pascal. *Nouveau traité de Chimie Minerale*, tome XVII, premier fascicule, Masson Et Cie, Éditeurs, Paris – França (1967).
- ³¹ D. F. Shriver, P. W. Atkins e C. H. Langford. *Inorganic Chemistry*. 2ª ed. Oxford University Press, London, 1995
- ³² B. D. Cullity. *Introduction to Magnetic Materials* (Addison-Wesley Publishing Company, London, (1972)
- ³³ D. Halliday and R. Resnick. *Física 3*, Livros Técnicos e Científicos Editora, 4ª edição, Rio de Janeiro (1984).
- ³⁴ C. Hammond, *The basics of crystallography and diffraction*, Oxford University Press, Oxford (1997).
- ³⁵ H. P. Klug e L. E. Alexander. *X-ray Diffraction Procedures*. J. Wiley & Sons Inc.. New York USA, (1962).
- ³⁶ E. Tronc, D. Bonnin, *J. Phys. Lett.* 46, L437 (1985).
- ³⁷ A. F. C. Campos, F.A. Tourinho, G. J. da Silva, M. C. F. L.Lara, J. Depeyrot. *Eur. Phys. J. E.* 6, 29 (2001)
- ³⁸ J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, New York (1985).
- ³⁹ J. A. Davis, R. O. James, J. O. Lackie. *J. of Colloid Interf. Sci.*, 63, 481 (1978)
- ⁴⁰ M. Kosmulski, *Colloid & Polymer Sci.*, 271, 1076 (1993).
- ⁴¹ R. Itri, J. depeyrot, F. A. Tourinho, M H. Sousa, *Eur. Phys. J. E.*, 4, 201 (2001).
- ⁴² D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Saunders College Publishing, Orlando (1996)

- ⁴³ F. A. Tourinho, R. Franck, R. Massart. *J. Mater. Sci.* 25, 3249 (1990)
- ⁴⁴ E. Dubois, *Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie* (Paris 6), 1997.
- ⁴⁵ C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Franck, V. Cabuil and R. Massart, *J. Chem. Research.* 126,1209 (1987)
- ⁴⁶ E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué, R. Perzynski. *J. Chem. Phys.* 111, 7147 (1999).
- ⁴⁷ D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler. *Analytical Chemistry*, 6^a ed., Saunders College Publishing, Philadelphia (1992)
- ⁴⁸ V. Olphen, "*An Introduction on Clay Colloid Chemistry*", Wiley: New York, (1997)
- ⁴⁹ B. Rand et al, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1* ,76,225, (1980)
- ⁵⁰ R. Sohm. *J. Colloid Interface Sci.*, 132,62, (1989)
- ⁵¹ W. Stumm, "*Chemistry of the Solid-Liquid interface*", Wiley e Sons: New York, (1992)
- ⁵² S.A .Solín, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 27, 89-115 (1997).
- ⁵³ A. Bakk, J. O. Fossum, G. J. da Silva, et al, *Phys. Rev. E*, 65, 021407 (2002).
- ⁵⁴ A .Mourchid, E. Lecolier and H. van Damme, P. Levitz, *Langmuir* 14, 4718-4723 (1998).
- ⁵⁵ M. Kroon, G.H. Wegdam and R. Sprik, *Phys. Rev. E* 54, 6541-6550 (1996)
- ⁵⁶ D. Bonn, H. Tanaka, G. Wegdam, H. Kellay and J. Meunier, *Europhys. Lett.* , 45, 52-57 (1999)
- ⁵⁷ A. Guinier, G. Fournet,. *Small-Angle Scattering of X-rays*, New York: Wiley. (1955).
- ⁵⁸ Als-Nielsen, J., Des McMorrow. (2001). *Elements of Modern X-rays Physics*, New York: Wiley
- ⁵⁹ S. H. Chen. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 37, 351(1986).
- ⁶⁰ P. Debye. *Ann. Physik*, 46, 809, (1915).
- ⁶¹ P. N. Pusey, J. P. Hansen, D. Levesque, J. Zinn-Justin, *Liquids Freezing and Glass Transitions*, (North-Holland, Amsterdam, 1991).
- ⁶² C. Y. Matuo, F. A. Tourinho, M. H. Sousa, J. Depeyrot, A. M. Figueiredo Neto, *Braz. J. Phys.* 32, 458 (2002).
- ⁶³ F. A. Tourinho, R. Franck, R. Massart, *J. Mater. Sci.* 25, 3249 (1990).

- ⁶⁴ F. Gazeau, E. Dubois, J. C. Bacri, A. Cebers, R. Perzynski, *Phys. Rev. E* 65, 031403 (2002).
- ⁶⁵ F. Cousin, E. Dubois, V. Cabuil, *Phys. Rev. E* 68, 021405 (2003).
- ⁶⁶ F. Gazeau, F. Boué, E. Dubois, R. Perzynski, *J. Phys. Cond. Mat.* 15 S1305 (2003).
- ⁶⁷ G. D. Wignall and F. S. Bates, *J. Appl. Cryst.* 20, 28 (1987).
- ⁶⁸ E. Dubois et al, *Langmuir* 16, 5617-5625 (2000).
- ⁶⁹ D. Espinat, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 45, n°6, (1990).
- ⁷⁰ J. Bolze, B et al, *Langmuir*, 18, 8364-8369, (2002).
- ⁷¹ G. Damaschun, J. Moller, H. Porschell, G. Sommer, *Monatsch. Chem*, 100, 1701-1714, (1969).
- ⁷² H. Haubold, T. Vad, N. Waldofner, H. bonnermann, *J. Appl. Cryst*, 36,617-620,(2003).
- ⁷³ R. Kranold et al, *J. Appl. Cryst*, 36,410-414, (2003).
- ⁷⁴ M. Mulato, D. tygel, I. Chambouleyron, *J. Appl. Cryst*, 31,149-153, (1998).
- ⁷⁵ M. Mulato, I. Chambouleyron, *J. Appl. Cryst*, 29,29-36, (1996).
- ⁷⁶ G. Beaucage, *J. Appl. Cryst*, 28,717-728, (1995).
- ⁷⁷ G. Beaucage, *J. Appl. Cryst*, 29,134-146, (1996).
- ⁷⁸ G. Beaucage, *Physical Review E*, 70,031401, (2004).
- ⁷⁹ G. Beaucage, *J. Appl. Cryst*, 37,523-535, (2004).
- ⁸⁰ P. W. Schimidt, *J. Appl. Cryst*, 15, 567-569, (1992).
- ⁸¹ P.Debye, H. R. Henderson, H. Brumberger, *J. Appl. Phys*, 28,669-683, (1967).
- ⁸² J. T. Koberstein, B. Morra, R. S. Stan, *J. Appl. Cryst*, 13, 34-45, (1945).
- ⁸³ M. E. Fisher, J. R. Burford, *Phys. Rev*, 156, 593-622, (1967).
- ⁸⁴ J. Möller, R. Kranold, J. Schmelzer, U. Lembke, *J. Appl. Crys*, 28, 553-560, (1995).
- ⁸⁵ G. Sjöberg, *J. Appl. Crys*, 7, 192-199, (1974).
- ⁸⁶ J. A. Galicia, O. Sandri, F. Cousin, D. Gueghar, C. Ménage, V. Cabuil, J. *Phys. Cond. Mat*, 15, S1379-S1402, (2003)

⁸⁷ Gill, P. R.; Murray, W.; and Wright, M. H. "*The Levenberg-Marquardt Method.*" in *Practical Optimization*. London: Academic Press, pp.136-137, 1981.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)