



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Síntese e Caracterização de Líquidos Iônicos Magnéticos

Anderson Mateus Mendonça e Silva Medeiros

Orientador: Prof. Dr. Joel C. Rubim

Brasília - 2012

Universidade de Brasília

Instituto de Química

Síntese e Caracterização de Líquidos Iônicos Magnéticos

**Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação do Instituto de
Química da Universidade de Brasília,
como requisito parcial à obtenção do
título de Mestre.**

ANDERSON MATEUS MENDONÇA E SILVA MEDEIROS

Bacharel em Química

Orientador: Prof. Dr. Joel C. Rubim

Brasília – 2012

Folha de aprovação

À minha família, pilares da minha vida

“Não sabendo que era impossível, foi lá e fez”

Jean Cocteau

Agradecimentos

À minha mãe, meu pai e irmãos, pelo companheirismo, suporte, carinho e a eterna amizade.
Por me ensinarem que o caminhar junto é mais precioso que o sucesso individual;

À Giovana, pela cumplicidade, dedicação, por estar comigo em todos os momentos e por me ensinar tantas coisas;

À minha família (primos, tios e avós), pelo apoio;

Ao professor Joel, pela atenção, disponibilidade, presença e orientação em todos os momentos;

Ao Prof. Dr. Paulo Suarez, pelo auxílio em discussões e conselhos que tanto me engrandeceu;

Ao Prof. Dr. Brenno, pela ajuda e contribuição para o desenvolvimento do trabalho;

À Flávia, pela paciência, atenção e por todos os ensinamentos;

Ao Melqui, pelos conselhos e ajuda;

Ao Prof. Dr. Marcelo Sousa (Fraldinha), pelas análises, ajudas e grandes contribuições nas discussões;

À professora Dra. Liane Rossi, pelas análises de MET;

Ao Prof. Dr. Andris Bakuzis e ao Juracy do Laboratório de Magnetometria e Magnetotransporte do Instituto de Física da UFG, pelas medidas de magnetização;

À Vanda, pelo auxílio em momentos difíceis;

Ao Alexandre Parize, pelas conversas, discussões e incentivo;

Aos colegas e amigos do laboratório: David, Fábio (Tchê), Ivan, Sarah, Myagui, Wanessa, Kaian, Leonardo, Vianney, Karllinha, Henrique, Muller, Hugo (Punk), Vinicius, Guilherme, pelo convívio diário;

Aos meus amigos irmãos: Renato, Wagner, Murilo e Leandro, pela amizade;

À Capes, pela bolsa de Mestrado concedida;

Resumo

Líquidos Iônicos Magnéticos (LIM) foram obtidos a partir da dispersão de nanopartículas magnéticas (NPM), modificadas superficialmente, no líquido iônico bis-trifluorometanosulfonilimidato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMI.NTf₂). As NPM do tipo γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, e CoFe₂O₄ foram obtidas pelo método de co-precipitação química. A superfície das NPM foram modificadas por silanização com cloreto de 1-n-butil-3-(trimetoxipropilsilano)imidazólio. As NPM modificadas e não modificadas foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), por espectroscopias FTIR, FTNIR e Raman, bem como por análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial exploratória (DSC) e medidas de magnetização (magnetização vs campo magnético). Os difratogramas das amostras investigadas foram característicos das ferritas do tipo espinélio. A aplicação da equação de Scherrer aos dados de DRX mostra que as NPM de Fe₃O₄, CoFe₂O₄ e γ -Fe₂O₃ apresentam diâmetros médios correspondentes a 12,3, 11,0 e 9,9 nm, respectivamente. Diâmetros médios similares foram obtidos por MET. Os espectros Raman das nanopartículas magnéticas mostraram fônons característicos desses materiais e os espectros Raman dos LIM sugerem algum tipo de interação entre o líquido iônico e as nanopartículas magnéticas. O espectro FTNIR das amostras de Fe₃O₄ e CoFe₂O₄ mostraram absorções características desses materiais. Os espectros FTIR das amostras superficialmente modificadas mostram, inequivocadamente, a presença do agente modificador na superfície das NPM. Os resultados obtidos por TGA mostram que a superfícies das ferritas estão recobertas por pelo menos uma monocamada do modificador. As medidas de magnetização mostram que as NPM de Fe₃O₄ e γ -Fe₂O₃ e os LIM correspondentes apresentam comportamento superparamagnético com coercividades e remanências desprezíveis. Os valores de coercividade e remanência para as NPM e LIM derivados de CoFe₂O₄ não foram desprezíveis. A estabilidade dos LIM é atribuída à formação de pelo menos uma monocamada de agente modificador na superfície das NPM a qual apresenta uma estrutura que mimetiza a estrutura do LI.

Abstract

Magnetic ionic liquids (MIL) were obtained by the dispersion of surface modified magnetic nanoparticles (MNP) in the ionic liquid (IL) 1-n-butyl 3-methylimidazolium bis-trifluorometanosulfonilimide (BMI.NTf₂). The MNP were made from ferrites of the type γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, and CoFe₂O₄ that were obtained by the co-precipitation method. The surfaces of the MNP were modified by silanization with 1-n-butyl-3-(trimethoxypropylsilane)imidazolium chloride. The non modified and modified MNP were characterized by x ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), FTIR, FTNIR, and Raman spectroscopy as well as by, TGA, DSC, and magnetization measurements (magnetization vs magnetic field). The XRD diffraction patterns of the investigated samples were characteristic of spinel ferrites and the application of Scherrer's equation showed that the Fe₃O₄, CoFe₂O₄, and γ -Fe₂O₃ MNP have mean diameters of 12.3, 11.0, and 9.9 nm, respectively. Similar mean diameters were obtained by the TEM analysis. The Raman spectra of the MNP have shown the characteristic Raman phonons for these materials and the Raman spectra of the MIL suggest some kind of interaction between the IL and the MNP. The FTNIR spectra of the Fe₃O₄ and CoFe₂O₄ samples have shown the characteristic absorptions of these materials. The FTIR spectra of surface modified samples characterized unequivocally the presence of the surface modifier on the surface of the MNP. TGA results have shown that the surface of the MNP is recovered with at least one monolayer of modifier. Magnetization measurements have shown that the Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃ MNP as well as their corresponding MIL present superparamagnetic behavior with negligible remanences and coercivities. The coercivities and remanences for the CoFe₂O₄ MNP and the corresponding MIL are not negligible. The stability of MIL is attributed to the formation of at least one monolayer of the surface modifier, which presents a structure that mimics the IL structure.

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS	x1
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE FIGURAS	xiii
1 <u>INTRODUÇÃO</u>	16
1.1 Caracterização do problema e objetivos	17
1.2 Objetivos Geral e Específicos	18
<i>1.2.1 Objetivo Geral</i>	18
<i>1.2.2 Objetivos Específicos</i>	18
1.3 Breve Revisão dos Conceitos Abordados	19
1.3.1 Fluidos Magnéticos	19
1.3.2 Ferritas Magnéticas	20
<i>1.3.2.1 Estrutura Cristalina das Ferritas</i>	20
<i>1.3.2.2 Propriedades Magnéticas das Ferritas</i>	23
<i>1.3.2.3 Tratamento superficial das Nanopartículas Magnéticas</i>	27
1.3.3 Líquidos Iônicos	30
2 <u>MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO</u>	32
2.1 Fundamentação Teórica	33
2.1.1 Difração por Raios X	33
2.1.2 Espalhamento Raman	34
2.1.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho	39
2.1.4 Análises Térmicas	42
<i>2.1.4.1 TGA</i>	42
<i>2.1.4.2 DSC</i>	43
2.1.5 VSM	44
3 <u>METODOLOGIA</u>	47
3.1 Esquema geral da obtenção dos líquidos iônicos magnéticos	48
3.2 Síntese das Ferritas	49

3.2.1 Síntese da Magnetita (Fe_3O_4)	50
3.2.2 Síntese da Ferrita de Cobalto ($CoFe_2O_4$)	50
3.2.3 Síntese da Maguemita ($\gamma-Fe_2O_3$)	50
3.3 Síntese do Funcionalizador (BMSPI.Cl)	50
3.4 Síntese do Líquido Iônico (BMLNTF₂)	51
3.5 Modificação Superficial das Nanopartículas Magnéticas	52
3.6 Preparação do Líquido Iônico Magnético	53
3.7 Métodos de Caracterização	53
3.7.1 Difração de Raios X	53
3.7.2 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho	53
3.7.3 Espectroscopia Raman	54
3.7.4 Análises Térmicas (TGA-DSC)	54
3.7.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão	54
3.7.6 Medidas de Magnetização	54
3.7.7 Ressonância Magnética Nuclear	55
4 <u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	56
4.1 Caracterização das Nanopartículas Magnéticas	57
4.1.1 Caracterização Estrutural por Difração de Raios X e Microscopia Eletônica de Transmissão.....	57
4.1.2 Estudo por Espectroscopia Raman	60
4.1.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho Próximo (FTNIR)	62
4.1.4 Medidas de Magnetização	63
4.2 Caracterização do agente modificador (BMSPI.Cl)	64
4.2.1 Ressonância Magnética Nuclear (^{13}C)	64
4.3 Caracterização das Nanopartículas Magnéticas Modificadas	65
4.3.1 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)	65
4.3.2 TGA	69
4.3.3 Medidas de Magnetização	72
4.4 Caracterização dos Líquidos Iônicos Magnéticos	73
4.4.1 Espectroscopia Raman	73
4.4.2 DSC	76

4.4.3 Medidas de Magnetização	78
5 <u>CONCLUSÕES</u>	82
6 <u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	85

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

FM – Fluidos Magnéticos

NP – Nanopartículas

NPM – Nanopartículas Magnéticas

LI – Líquidos Iônicos

LIM – Líquidos Iônicos Magnéticos

EDL – Electric Double Layer

PCZ – Ponto de Carga Zero

DAI – Dialquilimidazólio

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

TGA – Termogravimetry Analysis

DSC – Differential Scanning Calorimetry

VSM – Vibrating Sample Magnetometer

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

DRX – Difração de Raios X

FTIR – Fourier Transformed Infrared

FTNIR – Fourier Transformed Near Infrared

Lista de Tabelas

Tabela 1. Diâmetro médio das ferritas obtidos a partir dos dados de DRX e MET.	59
Tabela 2. Dados retirados da curva de magnetização indicada na Fig. 25.	63
Tabela 3. Atribuição vibracional tentativa para os modos vibracionais em FTIR para a Fig.27.	66
Tabela 4. Dados obtidos experimentalmente a partir dos termogramas.	71
Tabela 5. Dados retirados da curva de magnetização apresentada na Fig.35.	72
Tabela 6. Dados obtidos por análises de DSC.	77

Lista de Figuras

<i>Figura 1. Estrutura cristalina do espinélio. Os átomos representados pelas esferas azuis são átomos de oxigênio. As figuras geométricas vermelhas e verdes são interstícios tetraédricos e octaédricos, respectivamente, gerados pelo empacotamento cúbico do ânion</i>	21
<i>Figura 2. Esquema do arranjo cristalino espinélio normal e inverso</i>	22
<i>Figura 3. Esquema do alinhamento dos spins para as diversas ordens de magnetismos</i>	24
<i>Figura 4 Ciclos de histerese para materiais ferromagnéticos (a) e superparamagnéticos (b)</i>	26
<i>Figura 5. Esquema da EDL para (a) $pH < 7$ e (b) $pH > 7$</i>	28
<i>Figura 6. Modelo de surfactação para (a) NPM com moléculas orgânicas neutras e (b) interação entre partícula/surfactada-partícula/surfactada</i>	29
<i>Figura 7. Surfactação das NPM com moléculas orgânicas carregadas negativamente</i>	30
<i>Figura 8. Alguns exemplos de LI do tipo DAI com respectivos ânions</i>	31
<i>Figura 9. Ilustração esquemática da Lei de Bragg, onde l = raio incidente na camada n e 2 = raio incidente na camada $n+1$ do cristal</i>	33
<i>Figura 10. Esquema do mecanismo de espalhamento</i>	35
<i>Figura 11. Representação esquemática de uma transição no infravermelho; onde $v = 0$ (estado fundamental) e $v = 1, 2, 3, \dots$ (estados vibracionais excitados)</i>	40
<i>Figura 12. Configuração de uma termobalança</i>	43
<i>Figura 13. Componentes de um DSC</i>	44
<i>Figura 14. Configuração simplificada de um VSM</i>	45
<i>Figura 15. Arranjo do compartimento da amostra</i>	45
<i>Figura 16. Esquema do preparo dos LIM</i>	48
<i>Figura 17. Esquema da síntese das nanopartículas magnéticas</i>	49
<i>Figura 18. Esquema da síntese do agente modificador da superfície das NPM</i>	51
<i>Figura 19. Difrátogramas de (a) Fe_3O_4, (b) $CoFe_2O_4$ e (c) $\gamma-Fe_2O_3$ utilizadas no preparo do Líquido Iônico Magnético</i>	57
<i>Figura 20. Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (a) $\gamma-Fe_2O_3$ e (b) histograma de distribuição de tamanho médio da nanopartícula sintetizada</i>	58
<i>Figura 21. Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (a) Fe_3O_4 e (b) histograma de distribuição de tamanho médio da nanopartícula obtida</i>	58
<i>Figura 22. Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (a) $CoFe_2O_4$ e (b) histograma de distribuição de tamanho médio da nanopartícula</i>	59

Figura 23. Espectro de (a) Fe_3O_4 , (b) $\gamma-Fe_2O_3$ e (c) $CoFe_2O_4$	60
Figura 24. Espectro FTNIR de (a) Fe_3O_4 e (b) $CoFe_2O_4$	62
Figura 25. Curvas de magnetização por campo aplicado para: -●- Fe_3O_4 , -○- $\gamma-Fe_2O_3$ e -▲- $CoFe_2O_4$	63
Figura 26. Espectro de RMN ^{13}C do agente modificador de superfície BMSPI.Cl	64
Figura 27. Espectro FTIR de (a) BMSPI.Cl, (b) $Fe_3O_4/BMSPI.Cl$, (c) $\gamma-Fe_2O_3/BMSPI.Cl$ e (d) $CoFe_2O_4/BMSPI.Cl$	65
Figura 28. Espectro FTIR de (a) Fe_3O_4 e (b) $Fe_3O_4/BMSPI.Cl$	67
Figura 29. Espectro FTIR de (a) $\gamma-Fe_2O_3$ e (b) $\gamma-Fe_2O_3/BMSPI.Cl$	67
Figura 30. Espectro FTIR de (a) $CoFe_2O_4$ e (b) $CoFe_2O_4/BMSPI.Cl$	68
Figura 31. Esquema de funcionalização das NP magnéticas	68
Figura 32. Termograma da Fe_3O_4 pura em preto, da Fe_3O_4 funcionalizada em vermelho e em verde a curva do funcionalizador	69
Figura 33. Termograma da $\gamma-Fe_2O_3$ pura em preto, da $\gamma-Fe_2O_3$ funcionalizada em vermelho e em verde a curva do funcionalizador	69
Figura 34. Termograma da $CoFe_2O_4$ pura em preto, da $CoFe_2O_4$ funcionalizada em azul e em verde a curva do funcionalizador	70
Figura 35. Curvas de magnetização por campo aplicado para: -●- $Fe_3O_4/BMSPI.Cl$, -○- $\gamma-Fe_2O_3/BMSPI.Cl$ e -▲- $CoFe_2O_4/BMSPI.Cl$	72
Figura 36. Espectro Raman de (a) BMI.NTf ₂ e (b) LIM obtido a partir da dispersão de (1) Fe_3O_4 , (2) $\gamma-Fe_2O_3$ e (3) $CoFe_2O_4$	73
Figura 37. Espectro Raman de (a) BMI.NTf ₂ , (b) diferença: BMI.NTf ₂ / Fe_3O_4 – BMI.NTf ₂ e (c) magnetita	74
Figura 38. Espectro Raman de (a) BMI.NTf ₂ , (b) diferença: BMI.NTf ₂ / $\gamma-Fe_2O_3$ – BMI.NTf ₂ e (c) maguemita	74
Figura 39. Espectro Raman de (a) BMI.NTf ₂ , (b) diferença: BMI.NTf ₂ / $CoFe_2O_4$ – BMI.NTf ₂ e (c) ferrita de cobalto	75
Figura 40. Curvas de DSC para (a) BMINTf ₂ puro, (b) BMINTf ₂ / $CoFe_2O_4$, (c) BMINTf ₂ / Fe_3O_4 e (d) BMINTf ₂ / $\gamma-Fe_2O_3$	76
Figura 41. Curvas de magnetização por campo aplicado para os LIM (30% m/m): -●- Fe_3O_4 -BMI.NTf ₂ , -○- $\gamma-Fe_2O_3$ / BMI.NTf ₂ e -▲- $CoFe_2O_4$ /BMI.NTf ₂	78
Figura 42. Curva de magnetização para BMI.NTf ₂	78
Figura 43. Esquema da superfície da nanopartícula modificada BMSPI.Cl em LI	80

Figura 44. Imagens do LIM obtido em (a) na ausência e (b) na presença de magneto de Nd81

1. INTRODUÇÃO

1.1 Caracterização do problema e objetivos

Fluidos Magnéticos (FM) são geralmente caracterizados como dispersões estáveis de nanopartículas magnéticas (NPM) em um líquido (ou solvente) carreador. Os FM têm aplicações em diversas áreas, tais como transporte magnético de drogas^{1, 2} e hipertermia.³ Há muitas aplicações, como selos magnéticos, especialmente para condições de alto vácuo e ultra-alto vácuo (10^{-6} – 10^{-10} Pa), onde a maioria dos solventes comuns, como água e solventes orgânicos, não podem ser utilizados. Nestes casos se faz necessário usar solventes com baixa pressão de vapor.⁴

Na década de 90, Kano et al.⁴ obtiveram um FM com pressão de vapor desprezível (7.0×10^{-10} Pa em 293 K) por modificação da superfície das nanopartículas de magnetita com surfactantes à base de ácidos derivados de óxido de hexafluoropropileno seguido por sua dispersão em um polímero de óxido de hexafluoropropileno de alto peso molecular. Entretanto, ambos, o surfactante e o solvente utilizados no processo, têm forte impacto ambiental devido as suas naturezas tóxicas (compostos organofluorados).

Uma solução alternativa para a preparação de FM com pressões de vapor desprezíveis envolve o uso de líquidos iônicos (LI) como solvente carreador. Os LI, especialmente aqueles derivados do cátion dialquilimidazólio, pois além de serem considerados solventes verdes (baixa toxicidade ao meio ambiente)⁵ ainda apresentam propriedades interessantes como boa estabilidade térmica e química,⁶ bem como pressão de vapor desprezível, por exemplo, 10^{-11} Pa para BMI.PF₆.⁷ Estas propriedades tornam os líquidos iônicos um meio especial para produção de materiais e para realização de análises sob condições de vácuo.⁸ Neste sentido, muitos grupos de pesquisa têm tentado obter dispersões estáveis de nanopartículas magnéticas em líquidos iônicos, que serão definidos neste trabalho como líquidos iônicos magnéticos (LIM). Por exemplo, Hayachi e Hamaguchi⁹ obtiveram um LIM pelo mistura do cloreto de ferro (III) e o cloreto de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl) levando à formação do LIM BMI.FeCl₄. O material obtido apresentava magnetização muito baixa tendo em vista a natureza das partículas dispersas (sal de ferro e não algum óxido de ferro). Além disso, a presença de cloreto no LIM têm pelo menos dois inconvenientes, hidrofiliidade e baixa estabilidade térmica. Guerreiro et al.¹⁰ reportaram a dispersão de micropartículas de magnetita em LI (BMI.BF₄ e BMI.PF₆), levando à formação de um fluido magneto reológico. Recentemente, em 2009, Oliveira et al.¹⁰ reportaram a síntese de um LIM consistindo em

dispersões estáveis de nanopartículas magnéticas de maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e CoFe_2O_4 no LI BMI.BF_4 . Neste trabalho os autores mencionam que o LIM obtido é instável na presença de água (BMI.BF_4 é hidrofílico), pelo fato das moléculas de água interagirem com as cargas positivas da camada superficial bem como interagir com o ânion BF_4^- , o que resulta na destruição da estrutura semiorganizada que estabiliza as NPM no meio de LI. No mesmo trabalho, esses autores reportam que não obtiveram êxito na tentativa de alcançar dispersões estáveis destas NPM em LI hidrofóbicos como BMI.PF_6 e BMI.NTf_2 .

Mais recentemente, em 2011, Jain et al. obtiveram LIM à base de dispersões de nanopartículas de maguemita recobertas por um filme polimérico em LI próticos (à base de etilamônio) e apróticos (à base de alquilimidazólio), ambos LI à temperatura ambiente.¹¹

1.2 Objetivos Geral e Específicos

1.2.1 Objetivo Geral

Tanto quanto é do nosso conhecimento, não existem trabalhos na literatura que reportem a formação de dispersões estáveis de NPM em líquidos iônicos hidrofóbicos, tais como BMI.NTf_2 e BMI.PF_6 . Neste sentido, entende-se que o desafio científico-tecnológico que se apresenta é a obtenção de LIM estáveis, à base de dispersões de NPM no LI hidrofóbico BMI.NTf_2 .

A estratégia adotada para o alcance do objetivo proposto envolve a síntese de NPM de magnetita (Fe_3O_4), maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) e a modificação de suas superfícies por um agente silanizante com características de LI, o cloreto de 1-n-butil-3-(3-trimetoxisilanopropil)imidazólio de forma a mimetizar a estrutura do LI.

1.2.2 Objetivos específicos

Como objetivos específicos temos:

- a) Sintetizar as NPM do tipo Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e CoFe_2O_4 e o agente silanizante.
- b) Modificar a superfície das NPM com o agente silanizante e preparar os LIM, promovendo a dispersão das NPM modificadas no LI BMI.NTf_2 .
- c) Caracterizar as NPM e os LIM por técnicas convencionais e por medidas de magnetização.

- d) Caracterizar os LIM por espectroscopia Raman, uma vez que essa técnica fornece informações espectrais, tanto do LI, como das NPM.

1.3 Breve Revisão dos Conceitos Abordados

1.3.1 Fluidos Magnéticos:

Os fluidos magnéticos (FM), também conhecidos como ferrofluidos ou colóides magnéticos, são materiais magnéticos obtidos a partir da dispersão de partículas com propriedades magnéticas em um líquido carreador.^{12, 13} Os colóides magnéticos vêm sendo cada vez mais estudados, pois eles adquirem propriedades comuns aos líquidos e assumem as propriedades magnéticas das partículas dispersas.¹³ Sua magnetização é comparada as dos cristais magnéticos sólidos.¹⁴

As primeiras tentativas de obtenção de fluidos magnéticos à base de partículas de ferro foram propostas por Gowan Knight em 1779. O material consistia em uma suspensão de partículas férricas em solventes orgânicos. No entanto, depois de várias horas agitando, o fluido não apresentou estabilidade em longo prazo.¹⁵

Em meados de 1960, os primeiros fluidos magnéticos estáveis foram possíveis de serem observados. A partir da decomposição térmica do Octacarbonil de Cobalto, $[\text{CO}_2(\text{Co})_8]$, *Thomas* produziu os primeiros ferrofluidos com relativa estabilidade.¹⁶ Posteriormente, *Papell* obteve partículas magnéticas de magnetita – Fe_3O_4 – e, triturando-as na presença de surfactantes, conseguiu reduzi-las a 10 nm. Essas partículas de tamanhos reduzidos foram dispersas em diversos solventes orgânicos.¹⁷ Em um processo semelhante, *Rosensweig* e *Kaiser* prepararam um FM em diversos líquidos carreadores, tais como: água, ésteres e hidrocarbonetos.¹⁸

A partir da década de 70, novos métodos de preparo de nanopartículas magnéticas (NPM) foram propostos e assim revolucionaram a síntese dos FM. A rota via síntese química direta permitiu o controle dos parâmetros das NPM, como tamanho e morfologia bem como tornar o processo menos dispendioso. O novo processo de síntese facilitou a obtenção de NPM com tamanhos adequados para atingir FM estáveis.

Khalafala e *Reimers*, realizaram a síntese química de magnetita a partir da coprecipitação dos íons Fe (II) e Fe (III) na presença de hidróxido de amônio.¹⁹

Posteriormente, *Massart* obteve nanopartículas de magnetita, via síntese química direta, e propôs o método da dupla camada elétrica, do inglês *Electric Double Layer* (EDL), o que possibilitou a obtenção de fluidos magnéticos baseados em solventes polares. Contudo, os FM obtidos pelo autor apresentavam relativa estabilidade, pois a magnetita sofre oxidação à maguemita, ocasionando a precipitação das NPM que se encontravam dispersas. *Massart* propôs assim a oxidação forçada da magnetita com o objetivo de obter FM mais estáveis.²⁰

Na década de 80, *Tourinho* e colaboradores modificaram o método proposto por *Massart* e obtiveram FM estáveis à base de ferritas magnéticas do tipo MnFe_2O_4 e CoFe_2O_4 .²¹

Recentemente *Oliveira* e colaboradores obtiveram fluidos magnéticos estáveis que consistiam na dispersão de NPM magnéticas do tipo Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em meio de Líquido Iônico (LI) BMI.BF_4 . Segundo o trabalho, a dispersão se deu a partir da formação de uma camada protetora semi-organizada composta de um agregado supramolecular em forma de $[(\text{BMI})_2(\text{BF}_4)_3]^-$.²²

Com o crescente interesse nesses materiais, houve ao longo do tempo, um aperfeiçoamento dos processos de síntese e caracterização dos FM. Além disso, a estabilidade desses colóides magnéticos é de extremo interesse na área acadêmica e objeto de estudo de pesquisadores tendo em vista que as interações partícula-partícula e o tamanho dos cristais dispersos contribuem para a aglomeração e sedimentação

1.3.2 Ferritas Magnéticas

1.3.2.1 Estrutura Cristalina das Ferritas:

As ferritas são óxidos de ferro e possuem configuração do tipo espinélio, por apresentarem conformação cristalina semelhantes ao cristal MgAl_2O_4 (espinélio). Elas apresentam em sua estrutura átomos de ferro trivalente (Fe^{3+}).

A fórmula geral que representa as ferritas é MFe_2O_4 , sendo M o metal divalente (M^{2+}) que compõe o óxido ($\text{M} = \text{Ni}^{+2}, \text{Zn}^{+2}, \text{Mn}^{+2}, \text{Fe}^{+2}, \text{Co}^{+2}, \text{Sn}^{+2}$, etc.). O empacotamento cúbico de face centrada (fcc) determinado pelos átomos de $\text{O}^{2-}, \text{S}^{2-}$, CN^- , Cl^- , etc., formam 64 interstícios com simetria tetraédrica e 32 com simetria octaédrica. Desses, apenas 1/8 dos

sítios tetraédricos são ocupados e 1/2 dos octaédricos são preenchidos por cátions metálicos.¹⁵ A estrutura cristalina das ferritas é apresentada na Figura 1.

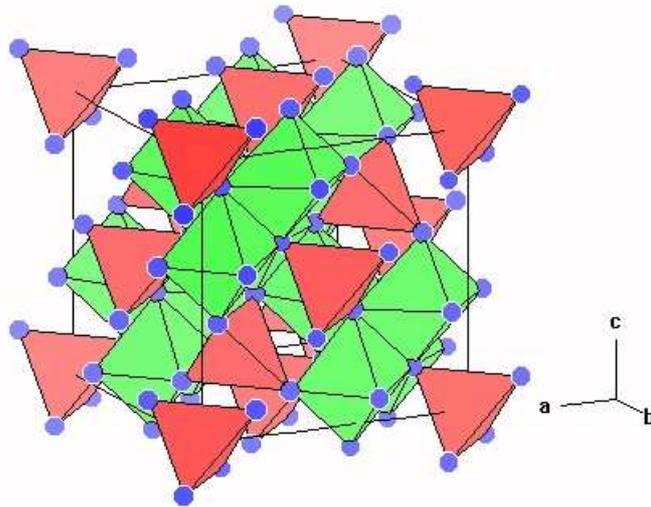


Figura 1. Estrutura cristalina do espinélio. Os átomos representados pelas esferas azuis são átomos de oxigênio. As figuras geométricas vermelhas e verdes são interstícios tetraédricos e octaédricos, respectivamente, gerados pelo empacotamento cúbico do ânion.²³

As ferritas podem assumir dois tipos de arranjo cristalino - espinélio normal e inverso - de acordo com a distribuição dos cátions metálicos nos interstícios. O primeiro apresenta em seus sítios tetraédricos apenas átomos metálicos divalentes e nos sítios octaédricos se encontra o ferro na sua forma trivalente. Na segunda configuração, o espinélio inverso, os sítios octaédricos são ocupados igualmente por átomos metálicos divalentes e Fe^{3+} , sendo os interstícios tetraédricos preenchidos apenas por átomos de ferro na forma trivalente.

A magnetita apresenta em sua estrutura íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} , é definida como óxido misto ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$), e a ferrita de cobalto ($\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$). A Figura 2 mostra um esquema da distribuição dos cátions metálicos de acordo com o tipo de arranjo cristalino.

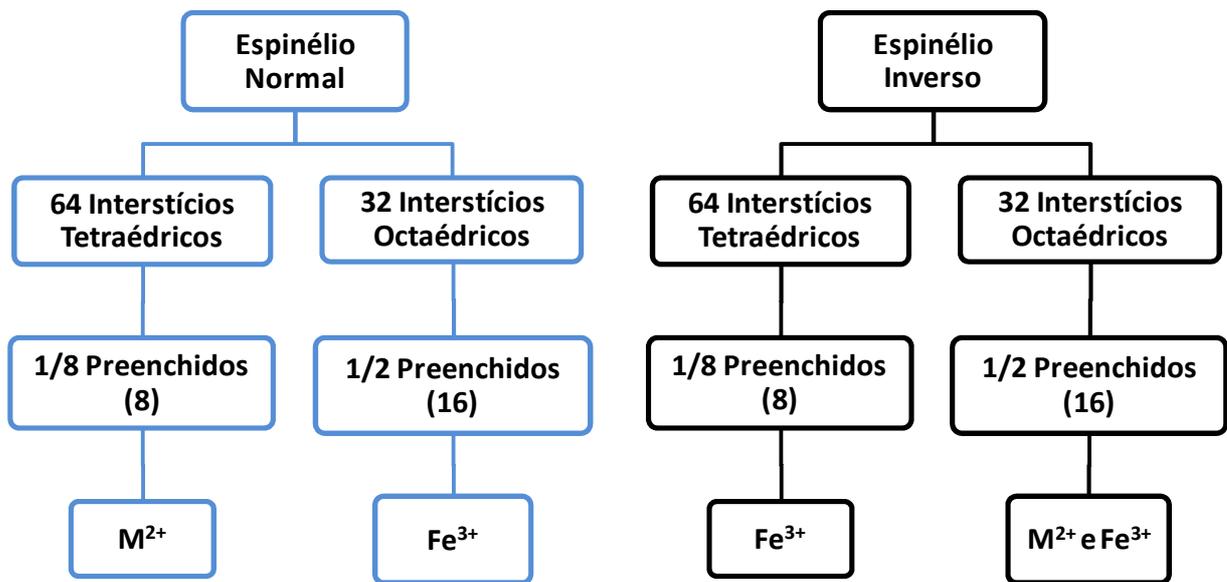


Figura 2. Esquema do arranjo cristalino espinélio normal e inverso.

Magnetita e Maguemita

A maguemita, cuja representação é $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, apresenta algumas propriedades físicas e arranjo cristalino semelhantes aos da magnetita. Ela é caracterizada como a forma oxidada da magnetita.

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

A maguemita não é caracterizada como ferrita, apesar disso, desperta grande interesse quando se trata de aplicações nos ferrofluidos. Os três óxidos citados, ao serem dispersos em um meio carreador, formam ferrofluidos com características magnéticas, pois todas são ferrimagnéticas.¹⁵

1.3.2.2 Propriedades Magnéticas das Ferritas

O momento magnético de um átomo livre está relacionado diretamente com: i) o spin dos elétrons, ii) com o movimento cinético orbital em relação ao núcleo e iii) com a variação do momento orbital provocada pela aplicação de um campo magnético.²⁴ As duas primeiras contribuições são de natureza paramagnética e apresentam ordem de grandeza elevada em relação à terceira contribuição, que por sua vez é de natureza diamagnética. Portanto, o momento magnético resultante do átomo é determinado pelos dois primeiros fatores.²⁵

O magneton de Bohr que representa a contribuição dos dois primeiros termos é descrito por:

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi mc} \quad (1)$$

Onde: e é a carga do elétron, h a constante de Planck, m a massa do elétron e c a velocidade da luz no vácuo.

O **magnetismo individual** é definido a partir da contribuição dos fatores momento magnético devido ao spin eletrônico e ao movimento quantizado dos orbitais. O resultado do somatório dos momentos magnéticos individuais é denominado como momento magnético total. Dessa forma, quando o momento magnético total é nulo, ou seja, os momentos magnéticos individuais se cancelarem, o átomo é classificado como **diamagnético**. Por outro lado, quando o somatório total dos magnetismos individuais dos elétrons for diferente de zero, o átomo é caracterizado como **paramagnético**. No caso dos átomos paramagnéticos, o cancelamento dos momentos magnéticos individuais se dá parcialmente. Isto ocorre pela presença de elétrons desemparelhados.²⁶

Na estrutura dos sólidos, os íons magnéticos que se localizam nos interstícios formados a partir do empacotamento cúbico dos átomos de natureza aniônica apresentam momento magnético. Como a distância entre os íons é grande, não há interação entre eles ocasionando assim, o desordenamento do momento magnético. Dessa forma o momento magnético resultante é nulo.

Todavia, no caso de alguns sólidos, abaixo de uma dada temperatura, definida como *Temperatura de Curie* (T_c), haverá interações *coulombianas* do tipo eletrônicas, além da contribuição da Exclusão de Pauli, resultando em interações efetivas entre os momentos

magnéticos, dando origem a um fenômeno conhecido como **magnetismo cooperativo**. Acima da T_c , os átomos se movem termicamente de forma randômica, impedindo que os seus momentos magnéticos se alinhem perfeitamente e o material fique paramagnético.

Em decorrência do magnetismo cooperativo surgirão três tipos de ordem magnética:

Ferromagnetismo, Ferrimagnetismo e Antiferromagnetismo.

A Figura 3 ilustra o alinhamento dos spins eletrônicos para materiais com ou sem domínios magnéticos.

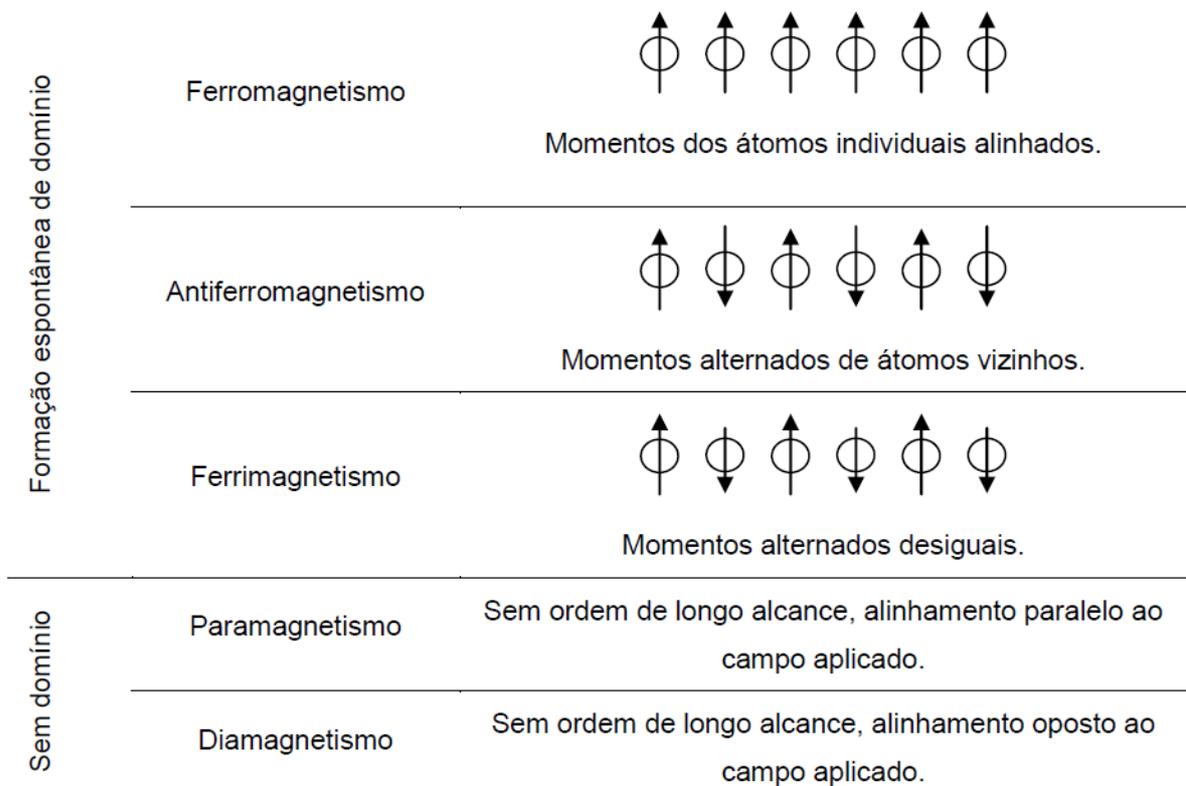


Figura 3. Esquema do alinhamento dos spins para as diversas ordens de magnetismos.²⁷

A região onde se observa o ordenamento de spins é chamada de domínio. Quando houver um ordenamento paralelo de spins no domínio e um ordenamento de longo alcance é observado, se caracteriza o ferromagnetismo, conferindo ao material magnetização espontânea. O antiferromagnetismo é caracterizado pelo ordenamento antiparalelo de spins em um domínio, o que resulta em momento magnético nulo. Já o ferrimagnetismo consiste em um ordenamento antiparalelo entre os domínios vizinhos. Contudo, esses domínios possuem

momentos de magnetização com magnitudes diferentes. Assim, o material ferrimagnético apresentará magnetização resultante diferente de zero, que é o caso das ferritas do tipo espinélio.²⁷

As NPM apresentam um interesse adicional, nos casos em que o tamanho das NPM se aproxima do tamanho dos domínios magnéticos. Dessa forma, as NPM podem ser classificadas como NP de domínio ferromagnético simples e NP superparamagnéticas. Quando um material ferromagnético de dimensões macroscópicas é exposto a um campo magnético, os domínios magnéticos irão se alinhar na direção do campo externo aplicado e diz-se que o material está magnetizado. Ao remover o campo magnético externo, a magnetização do material não relaxa de volta à zero. Esse processo é chamado de histerese.²⁸ Um ciclo de histerese para um material ferromagnético é ilustrado na Figura 4.

Ao se aplicar um campo magnético externo variável a um material ferromagnético composto de uma matriz de partículas de mono-domínios (do inglês *single-domain*), o momento de cada partícula interage com seu vizinho e com o campo, buscando se alinharem na direção do campo aplicado. Note que a magnetização não aumenta continuamente. Quando todos os domínios estão alinhados na mesma direção do campo aplicado, a magnetização permanece aproximadamente constante. Esta magnetização limite é conhecida como magnetização de saturação (M_s). No ciclo de volta, isto é, diminuindo-se o campo magnético aplicado até zero, a amostra permanece com uma magnetização residual, definida como magnetização de remanência (M_r) (ver Fig.4a). É possível ainda aplicar campos magnéticos na direção oposta da remanência. Isto irá fazer com que os momentos magnéticos se randomizem novamente. O campo magnético a ser aplicado para fazer com que a magnetização volte à zero é chamado de coercividade, H_c .

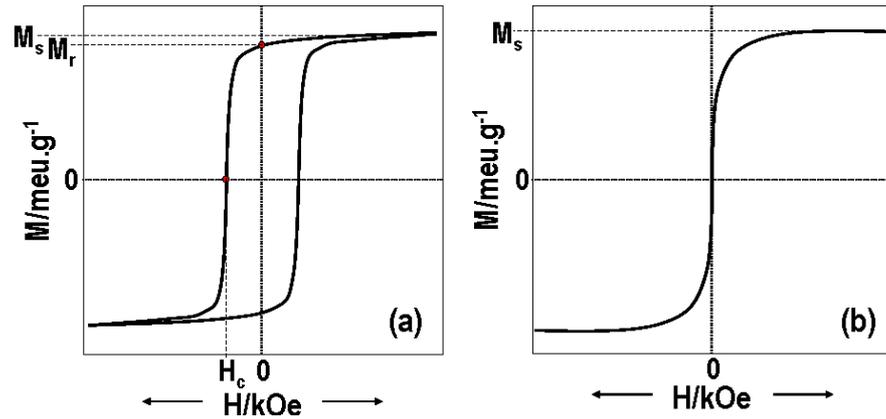


Figura 4. Ciclos de histerese para materiais ferromagnéticos (a) e superparamagnéticos (b).

No caso de partículas magnéticas muito pequenas em temperaturas finitas, fónons e mágnons podem causar flutuações randômicas dos campos magnéticos que podem levar a uma reorientação dos momentos magnéticos. Ou seja, estes efeitos térmicos em partículas isoladas de mono-domínios podem causar superação da barreira de energia anisotrópica (E_a).

O período de tais oscilações do campo magnético, primeiramente previsto por Néel²⁹ e posteriormente desenvolvida por Brown,³⁰ é descrito pela lei de Néel-Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 e^{\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)} \quad (1)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann τ_0 é o tempo de teste e assume valores na faixa de 10^{-9} - 10^{-12} s para sistemas superparamagnéticos. Sob a aplicação de um campo magnético externo igual a zero, a barreira de energia anisotrópica é dada por:²²

$$E_a = K_{\text{eff}} V \cdot \text{sen}^2 \theta \quad (1.1)$$

onde V é o volume da particular, K_{eff} é a constante efetiva de anisotropia e θ é o ângulo entre o momento magnético de uma partícula pequena e seu eixo de magnetização.

Para tanto, se a energia térmica é grande o suficiente para se sobrepor a esta barreira, a magnetização não é mais estável e a partícula é dita superparamagnética (SPM). Em materiais que apresentam comportamento superparamagnético os momentos individuais de cada partícula podem ficar saturados na presença de um campo magnético externo. Entretanto, assim que o campo é removido, a magnetização volta a zero como resultado das flutuações térmicas. Como consequência, tanto a remanência (M_r) como a coercividade (H_c) são zero. Uma ilustração para um ciclo de histerese de um material superparamagnético é apresentado na in Figura 4(b).

Propriedades Magnéticas das Ferritas

As ferritas utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho (Fe_3O_4 e $CoFe_2O_4$) são formadas por redes cristalinas constituídas por um empacotamento cúbico de átomos de oxigênio que resultam em 64 sítios tetraédricos e 32 sítios octaédricos. Desses interstícios apenas 1/8 dos sítios tetraédricos são ocupados por cátions metálicos bem como 1/2 dos sítios octaédricos são preenchidos por átomos de M^{2+} e Fe^{3+} .³¹

Os íons dos dois sítios, tetraédrico e octaédrico, se alocam nos nós das sub-redes de spins cujo ordenamento é ferromagnético ou antiferromagnético. As interações de super-troca (interação entre o orbital d metálico e o orbital p do oxigênio) entre as sub-redes cristalinas induzem ao ordenamento anti-paralelo conduzindo ao comportamento antiferromagnético. Entretanto, pela desigualdade de sítios octaédrico e tetraédricos, as ferritas assumem o ferrimagnetismo.³²

1.3.2.3 Tratamento da Superfície das Nanopartículas Magnéticas:

Os colóides magnéticos podem ser classificados como líófilos, nos quais as partículas suspensas apresentam grande afinidade com o solvente, ou líófobos, casos em que as partículas dispersas apresentam pouca afinidade com o solvente.

A estabilidade dos FM é objeto de estudo de muitos grupos de pesquisa. Os principais fatores que contribuem para a estabilização dos colóides são interação entre as partículas dispersas, interação entre partícula dispersa e solvente carreador e morfologia das partículas dispersas.³³

Algumas forças como a gravitacional, de atração (Van der Waals e London) e, nos casos dos FM, as de natureza magnéticas, contribuem para a desestabilização do sistema

coloidal, causando assim a aglomeração e precipitação das partículas dispersas. Por outro lado, forças de natureza repulsivas como o movimento browniano, atuam no sentido de estabelecer o equilíbrio com as forças atrativas favorecendo a estabilidade desses materiais. Dessa forma, algumas estratégias como o condicionamento das superfícies das partículas dispersas, aumentam forças de natureza repulsivas evitando a possível aglomeração e sedimentação.

Alguns métodos como o modelo da dupla camada elétrica bem como a surfactação são bastante empregados no condicionamento da superfície das NPM.³⁴

Modelo de EDL (*Electric Double-Layer*)

O modelo da dupla camada elétrica, do inglês *electric double layered* (EDL), consiste em carregar as nanopartículas magnéticas com o objetivo de manter a estabilidade dos ferrofluidos. Dessa forma, a partir da manipulação de equilíbrios ácido-base nos cristais, pode-se obter partículas carregadas positivamente ($\text{pH} < 7$) e negativamente ($\text{pH} > 7$). O ponto em que inexistem cargas na superfície das nanopartículas é chamado de ponto de carga zero (PCZ). Neste ponto as interações partícula-partícula prevalecem em relação às forças repulsivas, causando a aglomeração das NPM dispersas.³⁵ A Figura 5 ilustra o modelo de condicionamento EDL.

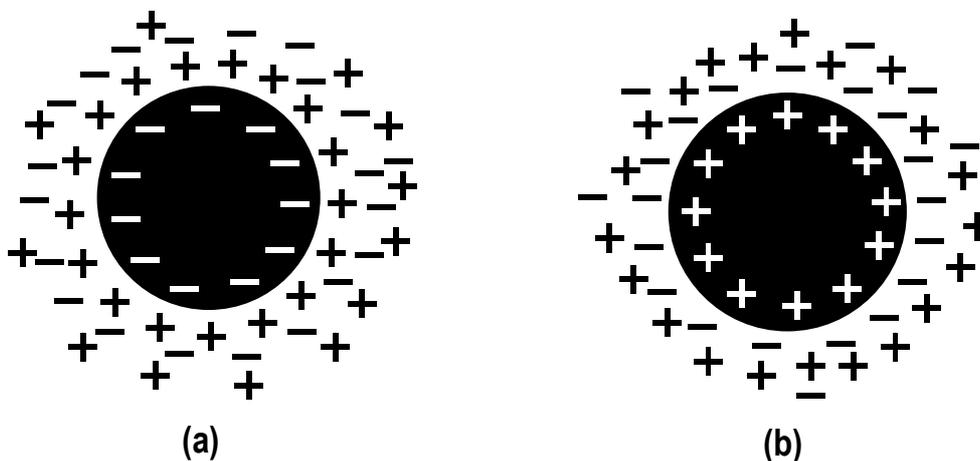


Figura 5. Esquema da EDL para (a) $\text{pH} < 7$ e (b) $\text{pH} > 7$.

Esse modelo de condicionamento superficial permite a dispersão das NPM em solventes polares.

Modelo de Surfactação:

Esse modelo de condicionamento consiste na quimiosorção de moléculas com cadeias longas na superfície dos cristais. A literatura, reporta pelo menos dois tipos de surfactação: i) o de moléculas orgânicas com cadeias longas neutras e ii) o de polieletrólitos. O primeiro método promove a adsorção química da molécula orgânica neutra por meio da extremidade polar. A outra extremidade apolar (cadeia carbônica longa) permanece livre para interagir com cadeias carbônicas adjacentes. Essa técnica aumenta o impedimento estérico, dificultando assim a agregação e sedimentação quando o solvente carreador é apolar

Na Figura 6 é apresentado um esquema simplificado do modelo de surfactação com moléculas orgânicas neutras.

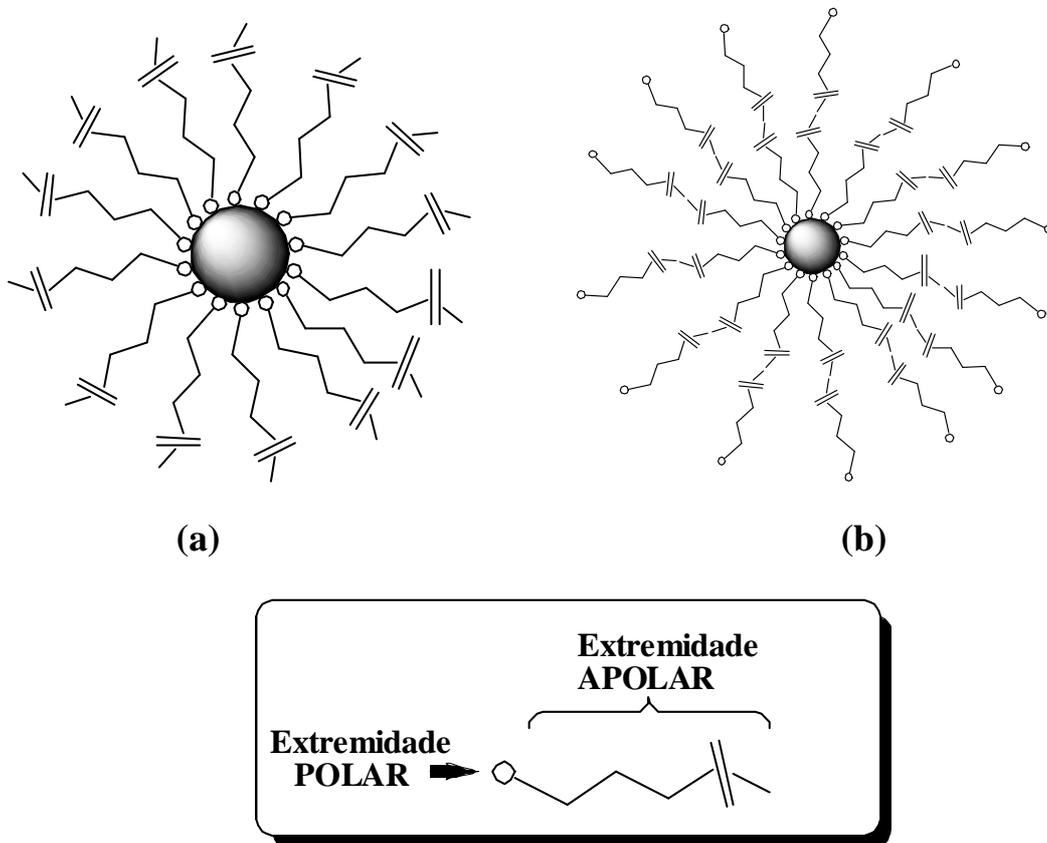


Figura 6. Modelo de surfactação para (a) NPM com moléculas orgânicas neutras e (b) interação entre partícula/surfactada-partícula/surfactada.

A segunda metodologia consiste na adsorção química de uma molécula orgânica carregada positivamente ou negativamente, como poder ser observado na Figura 7. Neste sentido, além de intensificar o impedimento estérico ainda aumenta o impedimento eletrostático.

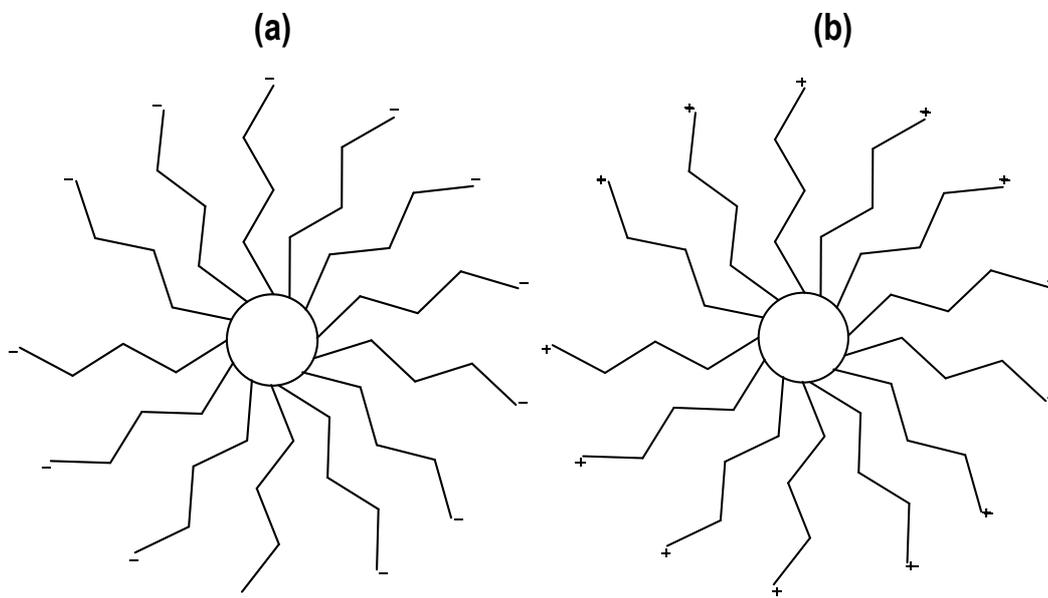


Figura 7. Surfatação das NPM com (a) moléculas orgânicas carregadas negativamente e (b) moléculas orgânicas carregadas positivamente.

Geralmente, é utilizada a primeira metodologia quando o fluido magnético é à base de solventes apolares (modelo surfactação por moléculas orgânicas neutras). Já o segundo modelo é mais viável em situações onde o solvente carreador do FM é polar.

1.3.3 Líquidos Iônicos:

Os líquidos iônicos (LI) ou sais fundidos podem ser definidos como líquidos eletrolíticos formados basicamente por íons.⁶ São também classificados como sais de cátions orgânicos que apresentam fluidez, baixa viscosidade e incolores à temperatura ambiente.³⁶

Os LI derivados do cátion dialquilimidazólio (DAI) vem recebendo uma maior atenção por apresentarem propriedades físico-químicas únicas como: pressão de vapor desprezível,³⁷ alta estabilidade química e térmica,³⁸ ampla janela eletroquímica,³⁹ estabilização de espécies iônicas⁴⁰ e possibilidade de reciclos.⁴¹ A Figura 8 apresenta a

estrutura dos LI derivados do cátion dialquilimidazólio e exemplifica algumas possibilidades de ânions.

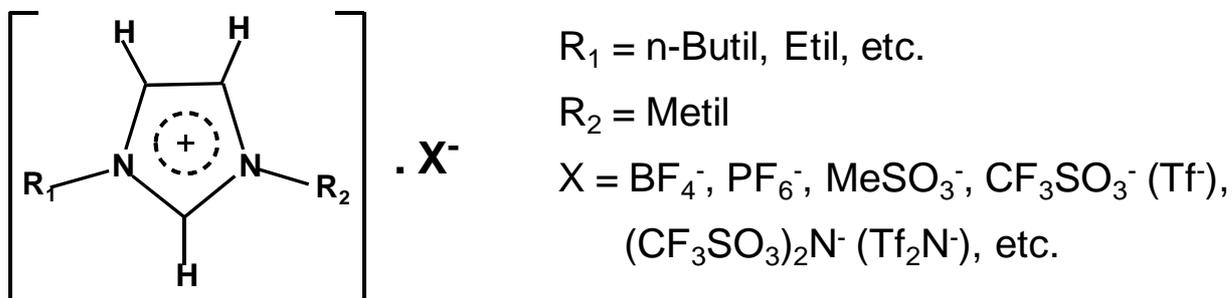


Figura 8. Alguns exemplos de LI do tipo DAI com respectivos ânions.

Por apresentarem características singulares, os LI dialquilimidazólicos proporcionam inúmeras aplicações nas mais variadas áreas de pesquisa, tais como química analítica e físico-química,⁴² catálise orgânica⁴³ e na síntese de organometálicos.⁴⁴

Há também na literatura diversos trabalhos que descrevem a síntese de novos materiais baseados em LI. Devido à sua pressão de vapor desprezível, esses novos materiais são aplicados em sistemas de alto vácuo e ultra-alto vácuo.⁴

Além disso, são empregados como meio reacional na síntese de nanopartículas magnéticas em uma única etapa, como descrito no trabalho de Oliveira et al.⁴⁵ e líquido carreador para fluídos magnéticos.^{22,46}

2. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

2.1 Fundamentação teórica

2.1.1 Difração de Raios X

Os raios X assim denominados pelo desconhecimento de sua natureza quando descobertos, são ondas eletromagnéticas com comprimentos de onda na ordem de distâncias interatômicas – 10^{-10} m (1 Å) – e estão localizados entre os raios γ e os raios ultravioletas.

A interação entre a luz visível e as redes de difração é comparada à difração de raios X nos cristais, haja vista que os cristais apresentam uma organização estrutural periódica. Neste sentido, os cristais podem ser analisados por difração de raios X, tendo em vista a organização estrutural periódica dos cristais.

Laue, físico alemão, foi o precursor em estudos relacionados ao fenômeno de difração de raios X.⁴⁷ Ele considerou que os cristais eram formados por redes tridimensionais compostos por átomos que funcionavam como centros espalhadores de raios X, assim como acontece nas redes de difração. Dessa forma, é possível determinar a estrutura dos cristais a partir da variação das direções dos raios em relação aos parâmetros de rede cristalina.

Outra importante contribuição sobre o estudo do fenômeno de difração de raios X foi proposta pelo físico inglês William H. Bragg, que idealizou a Lei de Bragg.⁴⁸ Essa lei diz que o cristal é formado por camadas ou planos paralelos que funcionam como superfícies espalhadoras de raios X. A Figura 9 apresenta um esquema ilustrando a Lei de Bragg.

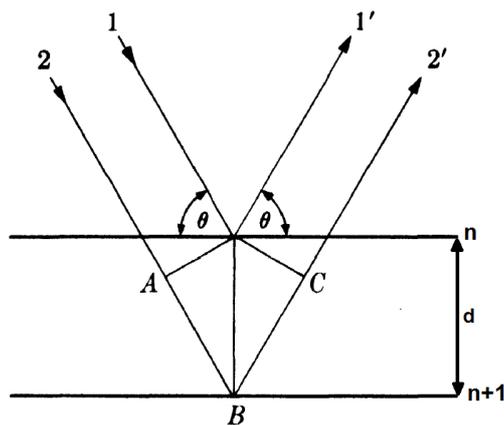


Figura 9. Ilustração esquemática da Lei de Bragg, onde 1= raio incidente na camada n e 2 = raio incidente na camada n+1 do cristal.⁴⁸

Um feixe que ao penetrar nas diversas camadas do cristal com comprimento de onda λ e ângulo θ será espalhado com o mesmo comprimento de onda λ e mesmo ângulo θ . Entretanto, o caminho ótico entre os raios que penetram na camada n e na camada $n+1$ são diferentes, e por isso, para que haja interferência construtiva entre eles, os raios devem estar em uma mesma fase. Portanto, para que essa condição seja obedecida, a variação entre o caminho ótico percorrido pelo primeiro raio e o segundo raio deve ser múltipla do comprimento de onda λ do raio incidente, ou seja, $\overline{AB} + \overline{BC} = n\lambda$. A partir de relações trigonométricas, tem-se que: $d\sin\theta + d\sin\theta = n\lambda$. Logo, a relação de Bragg é representada por:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.0)$$

onde $n = 1, 2, 3, \dots$ é a ordem de difração

A equação de Bragg possibilita o cálculo da distância interplanar e assim elucidar a estrutura cristalina, conhecendo o ângulo e o comprimento de onda de excitação.

O diâmetro médio é outra propriedade do cristalito que também pode ser calculado a partir de análises por difração de raios-x. A relação de Scherrer possibilita o cálculo do diâmetro médio do cristalito. A equação é descrita por:⁴⁹

$$d = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.1)$$

onde 0,9 é um fator de correção que leva em conta a forma das partículas, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, θ é o ângulo do pico mais intenso e β é a largura a meia altura deste pico.

2.1.2 Espalhamento Raman

O efeito Raman foi previsto teoricamente por Smekal em 1923 e provado experimentalmente por C.V. Raman (1928).⁵⁰ Ele observou que o comprimento de onda da radiação incidente era diferente do comprimento da radiação espalhada e que o deslocamento do comprimento de onda em relação à radiação incidente dependia da estrutura e da natureza

da molécula, o que lhe rendeu um prêmio Nobel de Física. Mais tarde, em 1934 Placzek publicou sua obra fundamental sobre a Teoria Raman. Em 1940, os químicos utilizavam a espectroscopia Raman para obter informações sobre a simetria das moléculas.⁵¹

O espectro Raman é obtido a partir da irradiação de um feixe monocromático na região do visível, ultravioleta ou infravermelho próximo. Com um espectrômetro apropriado, os raios espalhados são coletados em um ângulo de 90°. Como a intensidade das linhas Raman é bastante reduzida quando comparado à intensidade da fonte, são utilizados detectores bem sensíveis nessa técnica.

O fenômeno envolvido no efeito Raman é o espalhamento inelástico da radiação. Ao interagir com a matéria, a radiação incidente sofre espalhamento inelástico. Os raios serão espalhados com maior (espalhamento Raman anti-Stokes) ou menor energia (espalhamento Raman Stokes). Os raios que ao serem espalhados permanecerem com a mesma energia são chamados de Rayleigh (espalhamento elástico). A Figura 10 ilustra o mecanismo de espalhamento.

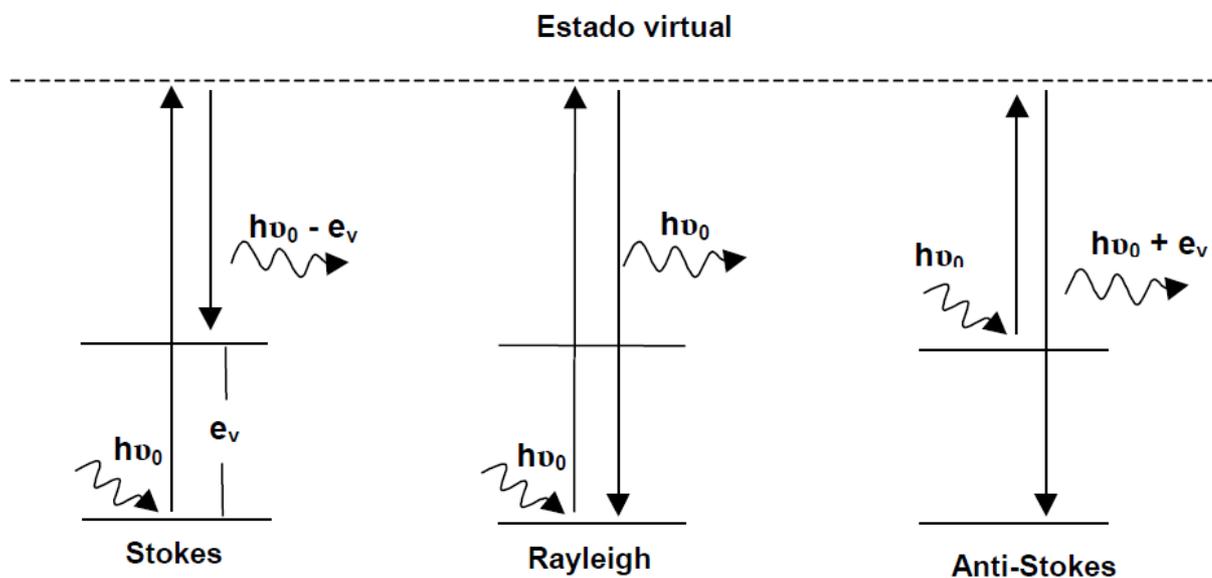


Figura 10. Esquema do mecanismo de espalhamento.⁵²

No espalhamento Raman Stokes, a molécula no seu estado fundamental, interage com a radiação incidente cuja energia é $h\nu_0$, passa para um estado intermediário (virtual) e em

seguida sofre decaimento para um estado vibracional excitado do estado eletrônico fundamental, liberando uma energia menor ($h\nu_0 - e_v$) que a energia incidente. Já no anti-Stokes, a molécula se encontra no estado vibracional excitado, interage com o feixe de luz com energia $h\nu_0$, passa para um estado virtual e decai para o estado vibracional fundamental. A radiação espalhada originada do espalhamento anti-Stokes possui energia ($h\nu_0 + e_v$) maior que a energia da radiação incidente.⁵³

No espalhamento Rayleigh, há a interação do fóton com a matéria, porém ela decai ao seu estado vibracional inicial e o raio espalhado não sofre qualquer alteração na sua frequência, evidenciando um choque perfeitamente elástico.

Para que uma molécula apresente atividade Raman uma condição necessária deve ser satisfeita: deve existir variação no momento de dipolo induzido pela radiação eletromagnética. O momento de dipolo induzido é descrito por: $\mathbf{P} = \alpha\mathbf{E}$; onde α é a polarizabilidade da molécula e \mathbf{E} é o vetor campo elétrico da radiação incidente. A polarizabilidade da molécula (α) pode ser expandida sob forma de série de Taylor:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q + \dots \quad (2.2)$$

Considerando que a coordenação interna q e o campo elétrico \mathbf{E} podem ser descritos por:

$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t)$ e $\mathbf{E} = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$; onde ν_v e ν_0 é a frequência vibracional da radiação espalhada e da radiação incidente, respectivamente. Substituindo na equação do momento de dipolo induzido tem-se:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_v t) \quad (2.3)$$

Por trigonometria básica tem-se: $\cos(a) \cos(b) = \frac{1}{2} [\cos(a+b) + \cos(a-b)]$; Ao Aplicar na equação 2.3, foi obtido:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \} \quad (2.4)$$

O primeiro termo da equação 2.4 corresponde à contribuição devido ao espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico), pois aparece apenas frequência da radiação incidente. No segundo e o terceiro termos, aparecem a frequência da radiação espalhada, representam a contribuição do espalhamento Raman anti-Stokes ($\nu_0 + \nu_v$) e Stokes ($\nu_0 - \nu_v$), respectivamente.

Para que haja atividade Raman, o segundo termo deverá obrigatoriamente ser diferente de zero. Portanto, para essa condição ser obedecida:

- $\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 \neq 0$; Isso quer dizer que deverá existir variação da polarizabilidade (α)

com pequeno deslocamento da coordenada q em torno da posição de equilíbrio.

Simetricamente às linhas Rayleigh observa-se as linhas Stokes e anti-Stokes no espectro Raman. Teoricamente elas deveriam ter intensidades semelhantes, mas nota-se que as linhas Stokes são mais intensas que as anti-Stokes. A explicação deste fenômeno demanda a utilização do modelo quântico.⁵¹

A partir da mecânica quântica, pode-se descrever o tensor de polarizabilidade da molécula para uma transição de um estado m até um estado n como:

$$\alpha_{mn} = \int \psi_m \alpha \psi_n d\tau \quad (2.5)$$

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

$$P_x = \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z$$

$$P_y = \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \quad (2.6)$$

$$P_z = \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z$$

Os componentes α_{ij} (i e j são x, y ou z), relacionam dois vetores na transição entre os estados vibracionais m e n . Esses componentes formam um tensor simétrico, ou seja, $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$ e $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$. Dessa forma, para que haja atividade Raman, pelo menos uma das componentes, das seis integrais $(\alpha_{ij})_{mn} = \int \psi_m \alpha_{ij} \psi_n d\tau$, deve ser diferente de zero.

Tendo em vista que a polarizabilidade da molécula (α) pode ser escrita sob forma de série de Taylor, tem-se:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = (\alpha_{ij})_0 \int \psi_m \psi_n d\tau + \left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_0 \int \psi_m q \psi_n d\tau \quad (2.7)$$

Quando $m \neq n$, a primeira integral do segundo termo é igual a zero pela ortogonalidade entre ψ_m e ψ_n . Para $m = n$, o primeiro termo corresponde ao espalhamento Rayleigh. Para que o segundo termo seja diferente de zero, devem ser seguidas as condições:

- $\left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_0 \neq 0$; ou seja, deve haver variação de pelo menos um dos componentes do tensor polarizabilidade com a pequena vibração em torno da posição de equilíbrio.
- $\int \psi_m q \psi_n d\tau \neq 0$, ou seja, o produto $\psi_m q \psi_n$ deve ser uma função par. Como q é uma função ímpar, para que o produto final seja par, é necessário que $\psi_m \psi_n$ seja ímpar, isto é, as funções vibracionais ψ_m e ψ_n deverão ter diferentes paridades. A regra de seleção para o oscilador harmônico diz que $\Delta v = \pm 1$, sendo “+” para Stokes e “-” para anti-Stokes.

A intensidade Raman depende diretamente da intensidade da fonte e da probabilidade de transição e é descrita pela seguinte equação:⁵³

$$I_{mn} = \left(\frac{16\pi^2}{9c^4} \right) I_0 \nu^4 \sum_i \sum_j |(\alpha_{ij})_{mn}|^2 \quad (2.8)$$

Onde I_0 é a intensidade da fonte, ν é a frequência da radiação espalhada e $(\alpha_{ij})_{mn}$ corresponde ao tensor polarizabilidade de transição do estado m para n com componentes i e j .

Segundo a Lei de Distribuição de Boltzmann, a razão entre a quantidade de moléculas no estado excitado (anti-Stokes) e no estado fundamental (Stokes) é dada por:

$$\frac{N_o}{N_i} = e^{\frac{e_v}{kT}} \quad (2.9)$$

Onde N_o/N_i é a razão entre a população de moléculas no estado fundamental e a população de moléculas no estado vibracional excitado, e_v é diferença de energia entre os estados fundamental e excitado, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.^{53, 54}

Como a população moléculas no estado fundamental é superior ao estado excitado, devido às energias vibracionais e temperaturas utilizadas, pode-se garantir linhas Stokes (moléculas no estado fundamental) mais intensas que linhas anti-Stokes (moléculas no estado excitado).

Outras técnicas já descritas na literatura que envolvem o efeito Raman e possibilitam à intensificação das linhas Raman, são: SERS (Intensificação do Efeito Raman por Superfície), Efeito Raman Ressonante entre outros, os quais não serão abordados aqui pois fogem ao escopo desta dissertação.

2.1.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

O fenômeno de absorção ou emissão no infravermelho é decorrente da vibração do momento de dipolo da molécula ser igual à frequência de vibração da radiação emitida ou absorvida. Neste sentido, quando o momento de dipolo μ - ou um de seus componentes μ_x , μ_y e μ_z - oscilar na mesma frequência da radiação incidente, a molécula absorverá a radiação.

A região espectral que compreende o infravermelho⁵⁵ é convencionalmente dividida em:

- Infravermelho distante – 10 a 200 cm^{-1} .
- Infravermelho médio – 200 a 4000 cm^{-1}
- Infravermelho próximo – 4000 a 12.800 cm^{-1}

A Figura 11 apresenta um esquema para a transição entre estados vibracionais a partir de absorção no infravermelho.

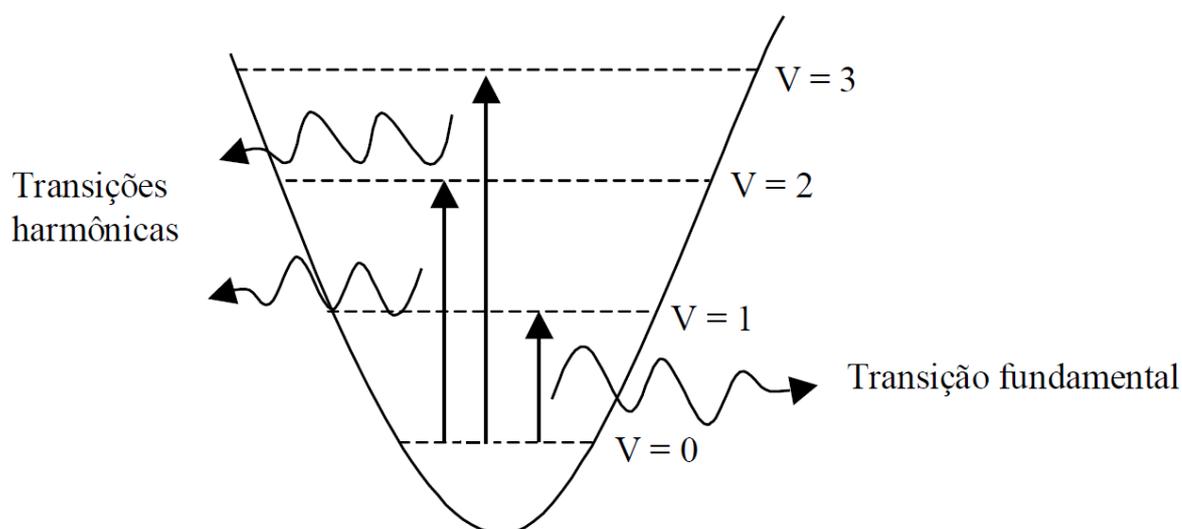


Figura 11. Representação esquemática de uma transição no infravermelho; onde $v = 0$ (estado fundamental) e $v = 1, 2, 3, \dots$ (estados vibracionais excitados).⁵²

A absorção no infravermelho médio corresponde à transição vibracional fundamental, ou seja, transição relacionada entre o estado fundamental e ao primeiro estado vibracional excitado. Já na região do infravermelho próximo é possível observar transições harmônicas ou modos de combinação de frequências fundamentais, ou seja, $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

A molécula, ao oscilar, poderá variar o momento de dipolo. Para moléculas constituídas por dois átomos, a coordenada interna da ligação (q) coincide com a coordenada normal.

Dessa forma é possível expandir o momento de dipolo (μ) sob forma de série de Taylor:

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (2.9)$$

onde μ_0 é o momento de dipolo intrínseco e $\left(\frac{d\mu}{dq} \right)_0$ é a variação do momento de dipolo na posição de equilíbrio. Ao assumir pequenos deslocamentos em relação à posição de equilíbrio, os termos de ordens mais altas são desprezados.⁵¹

Para que haja atividade no infravermelho, é necessário que o momento de dipolo varie com a vibração. Portanto, $\left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0$ pelo menos para um dos componentes μ_x , μ_y ou μ_z deve obrigatoriamente ser diferente de zero.

Pelo formalismo quântico, o momento de dipolo envolvido na transição entre dois estados caracterizados pelas funções de onda ψ_m e ψ_n , é definido como *momento de transição de dipolo* e descrito por:

$$\mu_{mn} = \int \Psi_m \mu \Psi_n d\tau \quad (2.10)$$

onde μ_{mn} é o momento de transição entre os estados m e n, Ψ_m e Ψ_n é a função de onda que descreve o estado m e n, respectivamente μ é o momento de dipolo envolvido na transição.

Como o momento de dipolo pode ser decomposto nas componentes μ_x , μ_y e μ_z , é possível descrever o momento de transição dipolo por:

$$\begin{aligned} (\mu_x)_{mn} &= \int \Psi_m \mu_x \Psi_n d\tau \\ (\mu_y)_{mn} &= \int \Psi_m \mu_y \Psi_n d\tau \\ (\mu_z)_{mn} &= \int \Psi_m \mu_z \Psi_n d\tau \end{aligned} \quad (2.11)$$

O campo da radiação incidente (E) interfere no momento de dipolo ($E\mu$), e essa nova energia é adicionada à energia do sistema. Substituindo o momento de dipolo na equação do momento de transição de dipolo, obtém-se:

$$\mu_{mn} = \mu_0 \int \Psi_m \Psi_n d\tau + \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0 \int \Psi_m q \Psi_n d\tau \quad (2.12)$$

Quando $m \neq n$, pela ortogonalidade entre ψ_m e ψ_n , a primeira integral do segundo termo é igual a zero ($m = n$ não haverá transição e μ_{mn} será momento de dipolo permanente e não momento de transição). Portanto, para que a transição seja permitida e tenha atividade no infravermelho, as seguintes condições devem ser obedecidas:

- $\left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0 \neq 0$; Deverá haver variação do momento de dipolo com a pequena variação da posição de equilíbrio.

- $\int \Psi_m q \Psi_n d\tau \neq 0$; Para que esta integral seja diferente de zero o resultado dessa operação deverá ser uma função par. Como a coordenada interna q é uma função ímpar, o produto entre as funções de onda Ψ_m e Ψ_n deverá ser ímpar. Portanto, as funções de onda correspondentes aos estados vibracionais m e n deverão necessariamente possuir diferentes paridades. A regra de seleção para oscilador harmônico é $\Delta v = \pm 1$, onde o sinal de “+” representa absorção e o sinal “-“ corresponde à emissão.⁵¹

Os valores dessas integrais determinam a intensidade no infravermelho, que está diretamente relacionado à probabilidade de transição ($|\mu_{mn}|^2$) ou a soma dos quadrados dos componentes do momento de transição de dipolo ($|\mu_x|^2 + |\mu_y|^2 + |\mu_z|^2$).

2.1.4 Análise Térmica

As técnicas que envolvem análises térmicas são bastante utilizadas para estudar as propriedades de um material bem como propriedades de estado de uma amostra. O termo análise térmica é empregado para definir medições que envolvem mudanças nas propriedades da matéria como: calor de transição, capacidade calorífica, composição química, etc., com a variação da temperatura.⁵⁶ Também pode ser definida como um grupo de técnicas em que uma propriedade da amostra é monitorada diante do tempo, em uma atmosfera específica, enquanto a temperatura sofre variação.

As duas técnicas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho que envolvem análise térmica são: TGA e DSC.

2.1.4.1 TGA

TGA, do inglês *Termogravimetry Analysis*, é uma área de análises térmicas que focaliza o estudo da mudança de massa em função da variação de temperatura. TGA é utilizado para caracterizar decomposições e estabilidade térmica de materiais.⁵⁶

Algumas propriedades que podem ser discutidas a partir desta técnica são: decomposição, adsorção, dessorção, oxidação, redução, vaporização e sublimação. A Figura 12 apresenta um esquema básico da configuração eletrônica de uma termobalança.

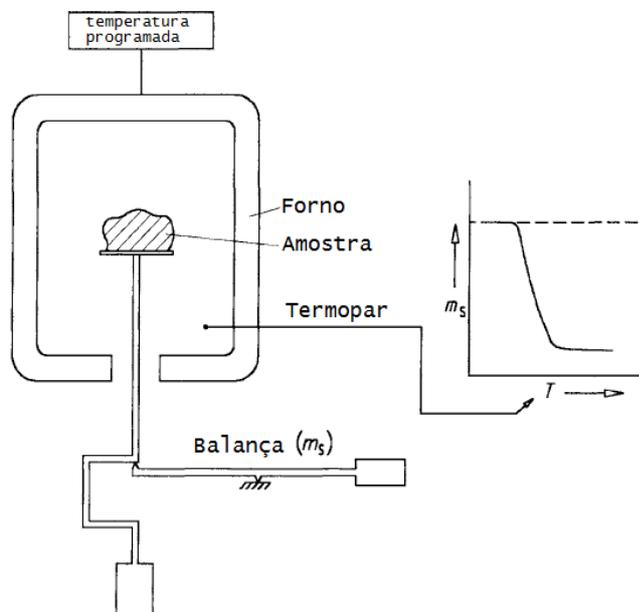


Figura 12. Configuração de uma termobalança. Adaptado da ref. ⁵⁷

Normalmente, a curva de TGA é construída com a variação de massa (Δm), dada em porcentagem, no eixo vertical e temperatura ($^{\circ}\text{C}$) ou tempo, no eixo x.

2.1.4.2 DSC

É uma técnica na qual a mudança entre a taxa do fluxo de calor da amostra e da referência é medida em função da alteração da temperatura. O DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*, é principalmente utilizado para detectar a temperatura inicial de processos endotérmicos e exotérmicos e assim caracterizá-los qualitativamente.⁵⁶

Em geral seu uso abrange a detecção de mudanças de fase como: fusão, ebulição, cristalização, solidificação e transições de fase. A Figura 13 apresenta um esquema simplificado do DSC.

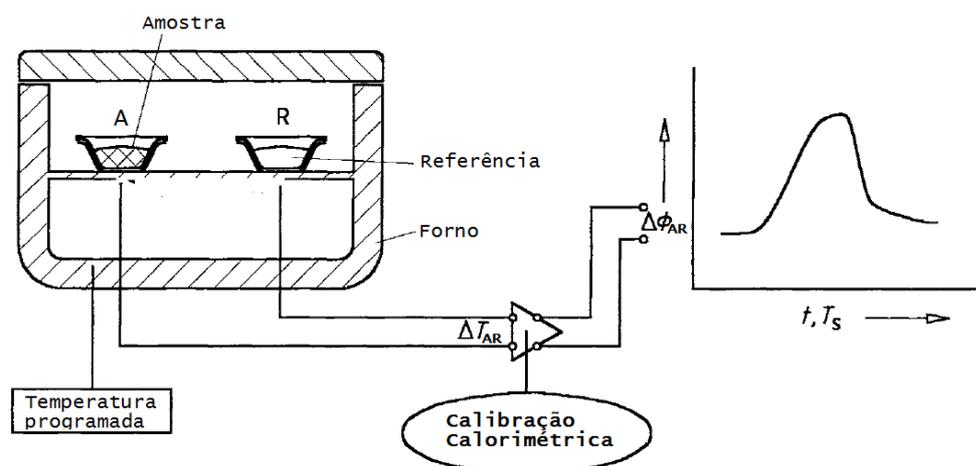


Figura 13. Componentes de um DSC. Adaptado da ref. ⁵⁶

Os componentes do DSC são:

- Dois compartimentos onde é possível posicionar a amostra a ser medida e a amostra de referência. Neste compartimento há a possibilidade de manipular a atmosfera desejada para a realização da análise.
- Disco de metal ou cerâmica: Placa metálica ou cerâmica em que ficam os cadinhos. Nela, se encontrarão os sensores de temperatura que detectarão a diferença de temperatura.
- Forno: responsável pelo aquecimento programado do compartimento onde estão localizadas as amostras;

O gráfico originado a partir de uma análise de DSC é formado no eixo y por fluxo de calor cuja unidade é mW e no eixo x pelo tempo ou temperatura.

2.1.5 VSM

O VSM, do inglês *Vibrating Sample Magnetometer*, é uma técnica que mede o momento magnético ou a magnetização em função do campo magnético, ângulo do campo e temperatura da amostra.⁵⁸

As medidas de magnetização realizadas por esse aparelho são realizadas por meio da variação da corrente ou tensão elétrica de acordo com a vibração da amostra em uma posição definida. As Figuras 14 e 15 apresentam a configuração de um VSM.

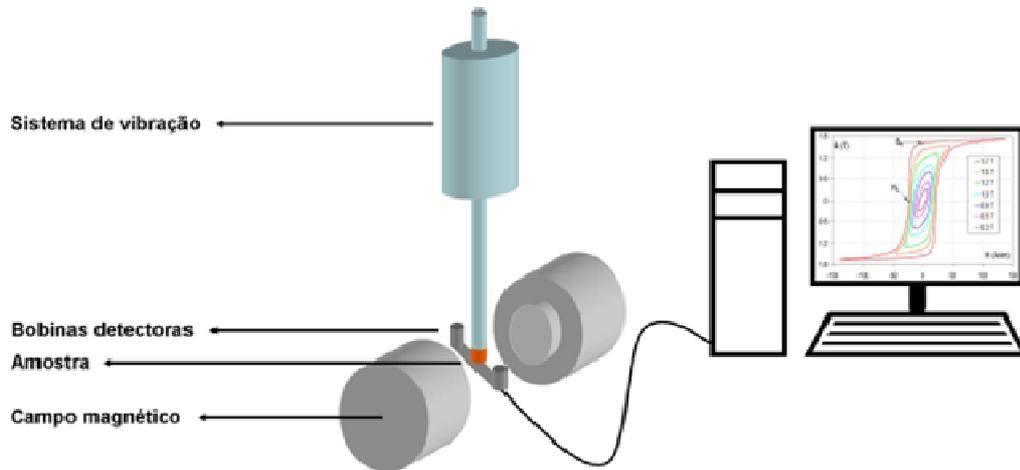


Figura 14. Configuração simplificada de um VSM.

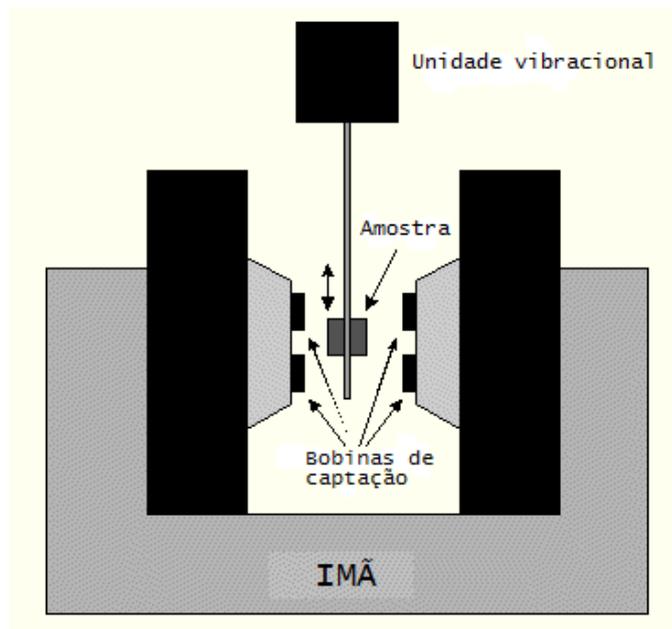


Figura 15. Arranjo do compartimento da amostra. Adaptado da Ref. ⁵⁹

A amostra é colocada em um compartimento e inserida no sistema de vibração. Os ajustes para as direções x, y e z são realizadas manualmente. Essas coordenadas ajustam a

posição da amostra em relação aos eletroímãs. O material a ser analisado deve ficar centralizado entre os dois eletroímãs.

Entre os dois eletroímãs surgirá um campo magnético homogêneo. Ao posicionar a amostra dentre o eletroímã, tendo o material a ser analisado um campo magnético resultante, surgirá um novo campo magnético entre os eletroímãs, porém, agora distorcido. Esse campo distorcido ao longo do tempo se tornará homogêneo para o sistema haja vista que em repouso não haverá nenhum gradiente de campo. Portanto, ao iniciar a análise, a amostra permanece em constante vibração, atingindo assim um gradiente de campo e, dessa forma, haverá variação na corrente ou tensão elétrica.

A magnetização das amostras é obtida indiretamente, pois a propriedade medida por esta técnica é a tensão elétrica. A conversão de corrente elétrica para magnetização é realizada por um transdutor.

3. METODOLOGIA

3.1 Esquema geral da obtenção dos líquidos iônicos magnéticos

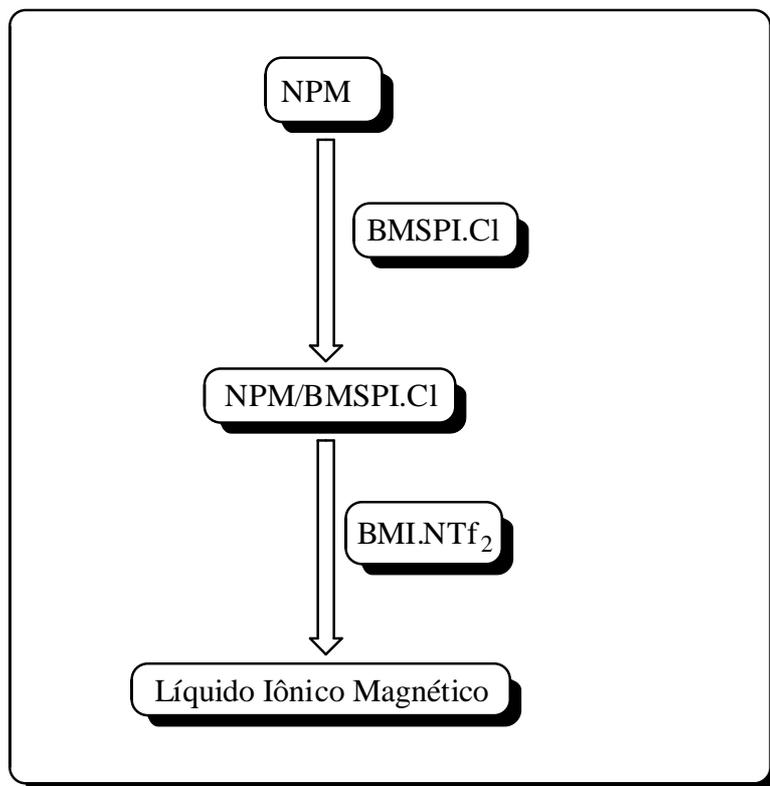


Figura 16. Esquema do preparo dos LIM.

1º ETAPA:

- i. Síntese das NPM, do agente modificador de superfície e do LI;
- ii. Caracterização dos materiais obtidos.

2º ETAPA:

- i. Modificar superficialmente as NPM sintetizadas pelo agente silanizante;
- ii. Caracterizar as NPM-modificadas superficialmente.

3º ETAPA:

- i. Dispersar as NPM-modificadas no LI BMI.NTf₂;
- ii. Caracterizar e analisar o comportamento dos LIM obtidos.

3.2 Síntese das Ferritas

Com o avanço nas rotas de sínteses de nanopartículas, o modo de preparo mais efetivo e versátil é via coprecipitação química. Ao longo do tempo as diversas propostas de sínteses foram sofrendo modificações até chegar na proposta de Massart,²⁰ que consiste na coprecipitação simultânea de íons Fe^{3+} e Fe^{2+} em meio alcalino. Dessa forma, a Figura 17 apresenta esquematicamente as etapas que foram seguidas para a síntese das nanopartículas do tipo Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 , utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho.

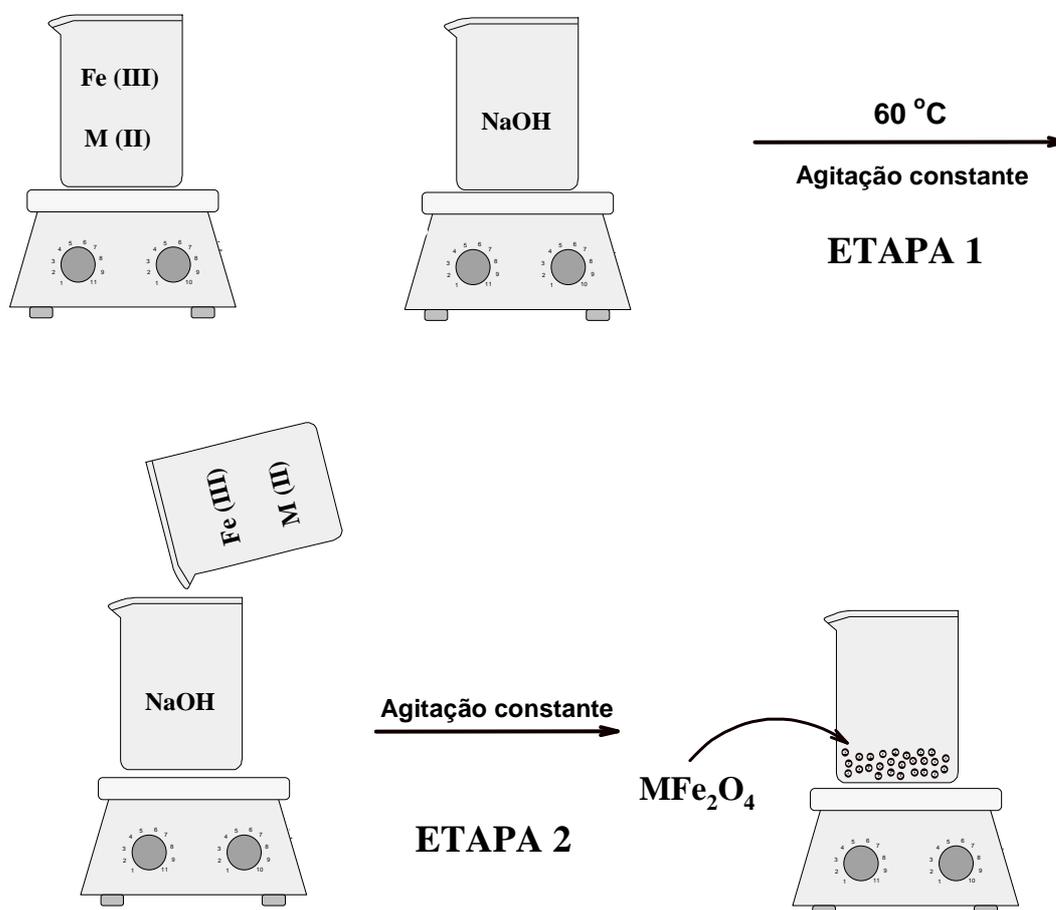


Figura 17. Esquema da síntese das Nanopartículas magnéticas.

3.2.1 Síntese da Magnetita (Fe_3O_4)

Na etapa 1 do esquema apresentado na Fig. 17, preparou-se duas soluções sendo uma delas uma solução de NaOH (solução A) cuja concentração era $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$. A outra continha $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (solução B) na proporção de 1:2, respectivamente. À solução A foi adicionada a solução B sob forte agitação mecânica e a uma temperatura de 60°C .

Ao final da agitação, obteve-se um precipitado preto e bastante magnético. A separação do precipitado foi realizada a partir de um magneto. Após a separação, foi realizada a lavagem do precipitado e armazenamento em atmosfera inerte.

3.2.2 Síntese da Ferrita de Cobalto (CoFe_2O_4)

O preparo da ferrita de cobalto foi realizado seguindo os procedimentos adotados na síntese da magnetita. A única modificação realizada foi a substituição do sal $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, utilizado na síntese da magnetita como fonte de íons Fe^{2+} , por CoCl_2 , tendo em vista que na ferrita de cobalto os íons divalentes utilizados são Co^{2+} e não Fe^{2+} , como na magnetita.

3.2.3 Síntese da Maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

As etapas iniciais (1,2 e 3) seguidas para esta síntese foram iguais às realizadas na síntese da magnetita. Todavia, na síntese da maguemita realizou-se uma etapa a adicional, a qual é chamada de tratamento hidrotérmico. A magnetita é deixada sob repouso em uma solução de ácido nítrico (HNO_3) cuja concentração é 2 mol.L^{-1} . O objetivo dessa nova etapa é induzir a oxidação total dos íons Fe^{2+} que estão contidos nos sítios octaédricos para Fe^{3+} , haja vista que a maguemita apresenta apenas íons Fe (III) na sua estrutura cristalina.

3.3 Síntese do Funcionalizador

O agente modificador utilizado neste trabalho foi sintetizado conforme já descrito na literatura por Abu-Reziq et al.⁶⁰

Em atmosfera de nitrogênio, misturou-se o butilimidazol com o cloro-3-trimetoxipropilsilano, deixando a reação em andamento por 8 h. Ao término da reação, foi realizado a lavagem do produto obtido com acetato de etila. O produto final obtido foi um líquido alaranjado e extremamente viscoso.

Na Figura 18 é apresentado um esquema da síntese do funcionalizador.

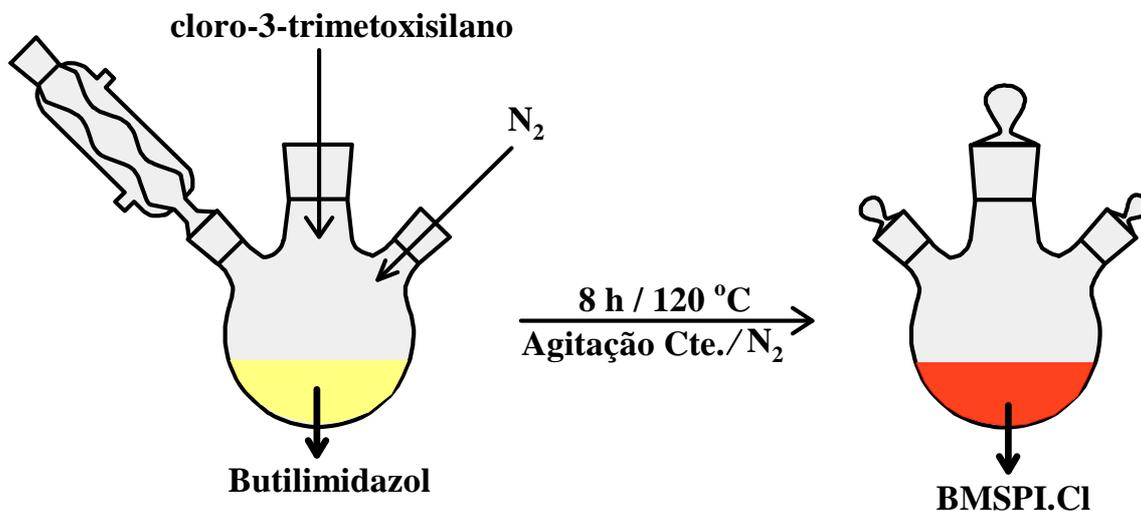
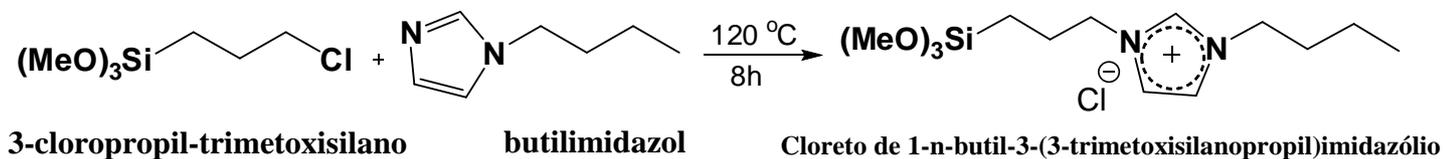


Figura 18. Esquema da síntese do agente modificador da superfície das NPM.

REAÇÃO DE SÍNTESE DO FUNCIONALIZADOR



3.4 Síntese do Líquido Iônico

A síntese do bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMLNTf₂) foi realizada a partir de três etapas, conforme está descrito na literatura.^{61, 62}

1ª Etapa – Preparação butil metanosulfonato

Uma solução de n-butanol (1,60 mol), trietilamina (1,60 mol) e 1,5 L de diclorometano permaneceram sob agitação vigorosa e em um banho de gelo. À essa solução, foi gotejado lentamente cloreto de metanosulfonato (1,60 mol). Após a adição, os cristais brancos (fase orgânica) formados foram separados da fase aquosa, que continha cloreto de

trietilamina. A fase orgânica foi lavada diversas vezes com água e seca com carbonato de sódio.

2º Etapa – Preparação do precursor Metanosulfonato de 1-n-butil-3-metilimidazólio

Após a destilação do produto obtido na etapa anterior, uma quantidade equimolar de butil metanosulfonato foi adicionada ao metilimidazol, previamente destilado. A mistura reacional permaneceu à temperatura ambiente, em banho de água, para evitar possíveis variações de temperatura.

À mistura reacional foi adicionado um pequeno cristal de 1-n-butil-3-metilimidazólio e o recipiente foi deixado, em temperatura ambiente, por 72 horas. A recristalização foi realizada com acetona a quente e o recipiente contendo o produto, permaneceu em repouso por algum tempo à temperatura ambiente até que boa parte dos cristais tivesse crescido. Outras recristalizações foram realizadas, com o objetivo de obter o produto final bem purificado.

Os cristais formados foram secos no vácuo e o rendimento desta etapa foi de aproximadamente 92%.

3º Etapa – Preparação do bis(trifluorometanosulfonyl)imida de 1-n-butil-3-metilimidazólio

Uma mistura de Metanosulfonato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (350 mmol), de bis(trifluorometanosulfonyl)imidato de Lítio (387 mmol) e água destilada foi deixada em agitação vigorosa, por 30 minutos. Ao produto foi adicionado diclorometano, e em seguida, separaram-se as fases com um funil de separação.

A fase orgânica que continha o Líquido iônico (LI) obtido foi seca com sulfato de magnésio e filtrada. O LI foi deixado no vácuo para a remoção do diclorometano e água.

3.5 Modificação superficial das Nanopartículas Magnéticas

As nanopartículas foram dispersas em etanol P.A. e sonicadas por 60 min. Essa dispersão foi depositada em um reator de vidro fechado, permanecendo sob agitação mecânica constante. A essa solução foram adicionados amônia concentrada (28%) e 6 mmol do modificador de superfície (BMSPI.Cl).

3.6 Preparação do Líquido Iônico Magnético

O líquido iônico magnético (LIM) é obtido a partir da dispersão estável de nanopartículas magnéticas em líquido iônico. O procedimento de preparação do material foi realizado em duas etapas.

As nanopartículas obtidas e modificadas superficialmente foram levadas à estufa cuja temperatura era entre 120-130 °C, permanecendo lá por aproximadamente 1,5 h. Após a secagem, houve a dispersão das NPM, completamente secas, no LI previamente seco em uma bomba turbomolecular (10^{-6} mbar) por 48 horas.

3.7 Métodos de Caracterização

3.7.1 Difração de Raios X

Os difratogramas foram obtidos em um instrumento cujo fabricante é Bruker, modelo D8-Focus Discover, localizado no Instituto de Química da UnB, com o gerador operando a 40 kV/30 mA. O comprimento de onda de excitação selecionado foi de 1.540562 Å. O passo utilizado foi de 0,5 e a velocidade de 0,25 °/min. As amostras estavam na forma de pó.

3.7.2 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

Espectros de absorção na região do infravermelho próximo (FT-NIR):

Os espectros de infravermelho próximo (FTNIR) foram obtidos em um equipamento Tensor 37 da Bruker, do IBAMA, DF. Foi utilizado um acessório para janelas de NaCl. O ar foi usado como referência. Os parâmetros utilizados foram; Resolução = 8 cm^{-1} ; Número de scans = 32; Faixa de número de onda registrada = 4000 a 15000 cm^{-1} .

Espectros de absorção na região do infravermelho médio (FTIR):

As análises que originaram os espectros FTIR foram realizadas em um equipamento do fabricante Shimadzu, cujo modelo é IR-PRESTIGE-21. Os espectros foram obtidos a partir do método de transmissão com pastilhas de KBr nas seguintes condições: Resolução = 4 cm^{-1} ; número de scans = 32; Faixa de número de onda registrada = 450 a 4000 cm^{-1} .

3.7.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um equipamento Raman InVia da Renishaw , equipado com um microscópio Leica , com uma objetiva de 50x, usada para focar o laser na amostra. Os espectros foram obtidos com lasers de He/Ne refrigerado a ar, com excitação em 632,8 nm (Spectra Physics). A resolução espectral utilizada foi de 6 cm^{-1} .

3.7.4 Análises Térmicas (TGA-DSC)

As análises térmicas foram realizadas em um DSC-60 e um DTA/TGA 60. Ambos são do fabricante Shimadzu. Os gráficos obtidos no DSC-60 seguiram as seguintes condições: temperatura inicial – $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura final – $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, taxa de aquecimento $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. e fluxo de nitrogênio – $50\text{ mL}/\text{min}$. O resfriamento para atingir a temperatura inicial foi realizado com nitrogênio líquido. No DTA/TGA 60, as análises tiveram os seguintes parâmetros: temperatura inicial – $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura final – $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, taxa de aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$., fluxo de nitrogênio – $50\text{ mL}/\text{min}$.

3.7.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As análises de MET foram realizadas em um microscópio Philips CM200 operando com uma voltagem de aceleração de 200 kV no Instituto de Física da USP. As amostras foram preparadas coletando-se uma gota de amostra suspensa em solvente adequado em uma grade de cobre revestida com filmes finos de carbono e Formvar (Ted Pella Inc.) e secas ao ar.

O tamanho médio das nanopartículas foi estimado através da medida de duas dimensões de 300 nanopartículas com auxílio do programa Image Tool 3.0 para Windows e a construção de um histograma de distribuição de tamanho, realizado com auxílio do software Origin 7.0.

3.7.6 Medidas de Magnetização

As propriedades magnéticas das amostras foram obtidas a temperatura ambiente, por meio de um magnetômetro de amostra vibrante (do inglês *Vibrating Sample Magnetometer*, VSM), modelo EV9, fabricado pela empresa ADE-MAGNETICS. A precisão de medidas desse VSM é de 10^{-6} emu . A frequência da vibração da amostra na análise foi de 75 Hz .

3.7.7 Ressonância Magnética Nuclear

O gráfico de RMN de ^{13}C foi obtido em um Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear Varian Mercury plus, magneto supercondutor 7,05 T (300 MHz p/ ^1H).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

4.1.1 Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Transmissão

A técnica utilizada para a caracterização estrutural das amostras Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizadas por co-precipitação foi a DRX empregando o método do pó.⁶³

Os difratogramas obtidos para as ferritas sintetizadas foram comparados com difratogramas reportados na literatura para cristais do tipo ferrita com arranjo espinélio. Eles apresentaram o mesmo perfil dos difratogramas teóricos com posições dos picos bem definidos em ângulos 2θ correspondentes aos planos (220), (311), (400), (422), (511), (440). Neste sentido, ficou configurado a formação das ferritas com arranjo cristalino do tipo espinélio.^{64, 65} O tamanho médio das partículas foi calculado a partir da relação de Debye-

Scherrer, a qual é descrita pela equação 2.1, $d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$.

O comprimento de onda da radiação incidente (λ) é conhecido e encontrando o β , que é a largura relativa à meia altura do pico mais intenso e (θ), ângulo referente ao plano (311) – pico mais intenso – contido nos difratogramas obtidos, é possível calcular o diâmetro médio a partir da equação de Scherrer.

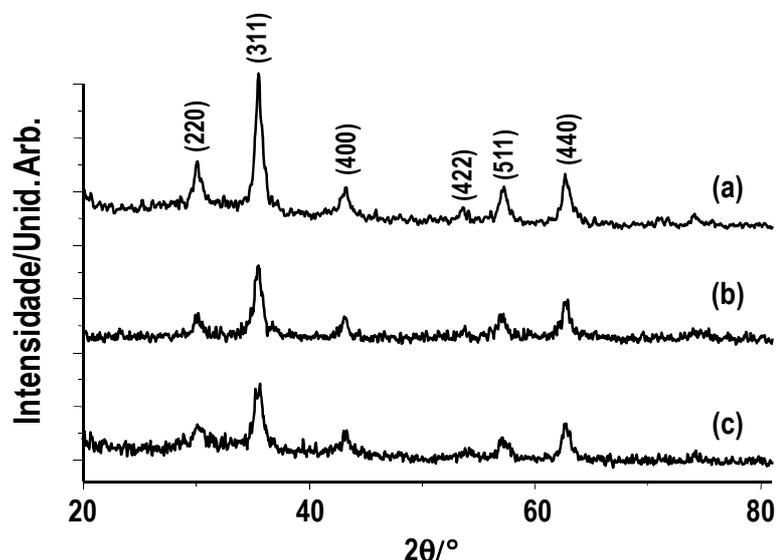


Figura 19. Difratogramas de (a) Fe_3O_4 , (b) CoFe_2O_4 e (c) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ utilizadas no preparo do Líquido iônico magnético.

Considerando o pico com índice de Miller (311), os diâmetros médios obtidos a partir da equação de Scherrer para as ferritas Fe_3O_4 , CoFe_2O_3 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ foram, respectivamente, 12,3, 11,0 e 9,9 nm.

Com o objetivo de obter informações sobre tamanho e forma das NPM sintetizadas foram também realizadas medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). As Figuras 20-22 apresentam imagens de MET e histogramas de distribuição de tamanho de partícula para as amostras investigadas.

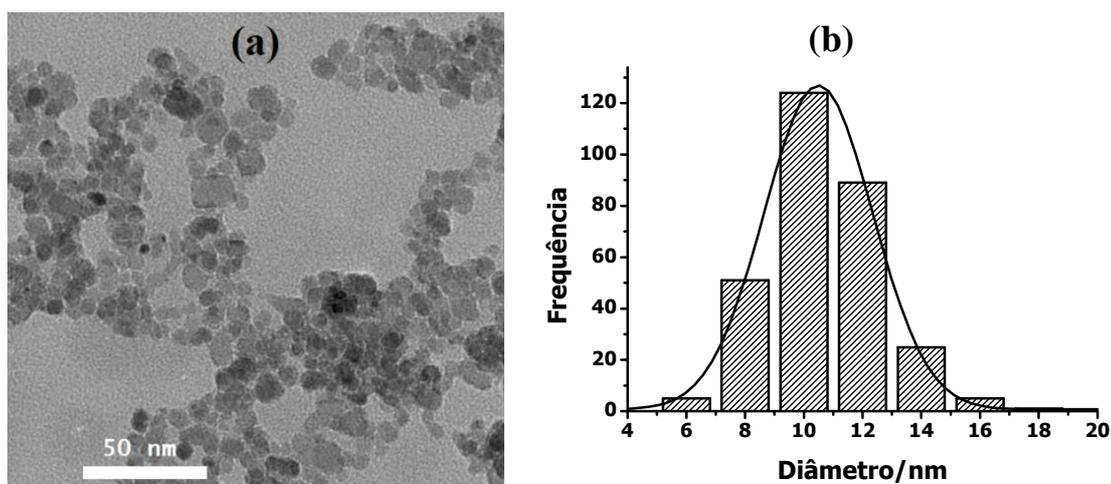


Figura 20. Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e (b) histograma de distribuição de tamanho médio da nanopartícula obtida.

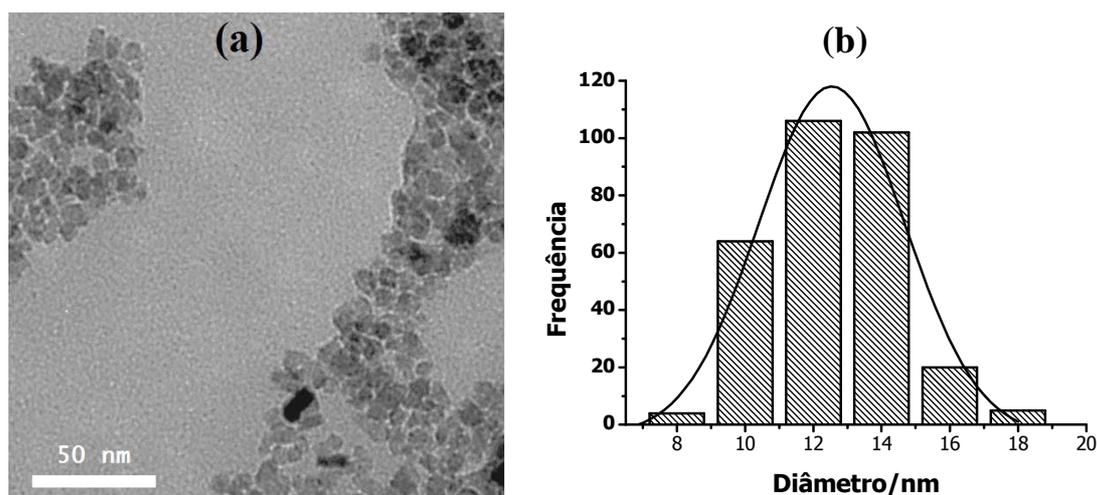


Figura 21. Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (a) Fe_3O_4 e (b) histograma de distribuição de tamanho médio da nanopartícula obtida.

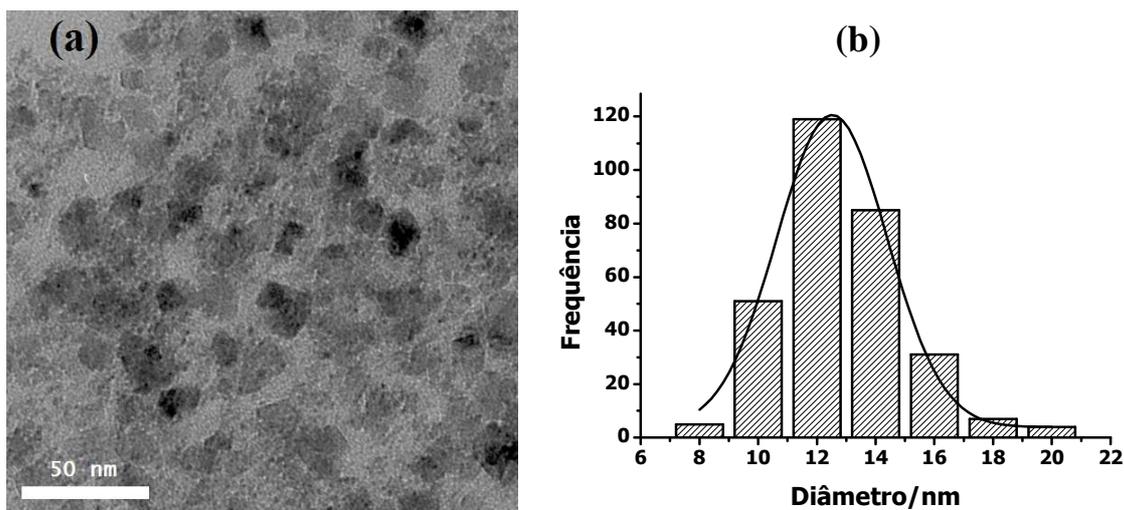


Figura 22. Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (a) CoFe_2O_4 e (b) histograma de distribuição de tamanho médio da nanopartícula obtida.

A partir do software UTHSCSA ImageTool 3.0 foi possível construir os histogramas que forneceram medidas do diâmetro médio das partículas sintetizadas. Os resultados de diâmetros médios para Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e CoFe_2O_4 foram $12,6 \pm 1,9$, $10,5 \pm 1,8$ e $12,5 \pm 2,1$ nm, respectivamente e encontram-se listados na Tabela 1, junto com os dados de DRX, para efeito de comparação. As imagens MET mostram também que a maioria das NPM apresentam formas quase esféricas.

Tabela 1. Diâmetro médio das ferritas obtidos a partir dos dados de DRX e MET.

Ferrita	Diâmetro médio/nm	
	DRX	MET
Fe_3O_4	12,3	$12,6 \pm 1,9$
CoFe_2O_4	11,0	$10,5 \pm 1,8$
$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$	9,9	$12,5 \pm 2,1$

Os resultados da Tabela 1 mostram uma razoável concordância para os valores de diâmetro médio obtido pelas duas técnicas.

4.1.2 Espectroscopia Raman

Os difratogramas de pó de raios-X das ferritas investigadas não apresentam diferenças significativas que permitam uma diferenciação desses materiais. Com o objetivo de caracterizar esses materiais foram registrados seus respectivos espectros Raman, os quais são apresentados na Figura 23.

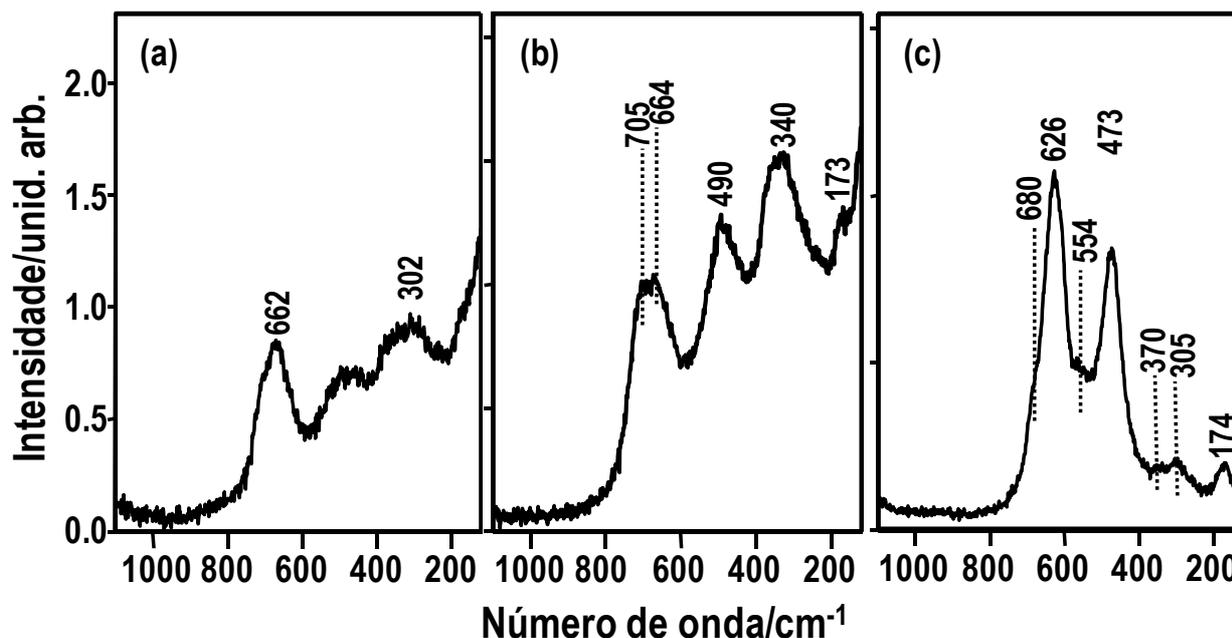


Figura 23. Espectro de (a) Fe_3O_4 , (b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e (c) CoFe_2O_4 .

Para realizar a atribuição correta dos modos ativos no Raman, é necessário conhecer a simetria das estruturas analisadas. A magnetita (Fe_3O_4) é de simetria cúbica e pertence ao grupo espacial O_h .^{7,66,67,68} Esse grupo apresenta cinco modos ativos no Raman, são eles: A_{1g} , E_g e 3T_{2g} .^{69,70,71}

Com base em medidas de polarização, Shebanova e Lazor⁶⁹ realizaram a atribuição dos fônons observados nos espectros Raman. Neste trabalho será usada a atribuição de Shebanova e Lazor para a identificação dos fônons observados para as NPM de magnetita. Na Figura 23(a) estão destacados apenas os fônons mais intensos, caracterizados pelos sinais Raman em 662 e 302 cm^{-1} correspondentes aos fônons de simetria A_{1g} e E_g , respectivamente.

As NPM de maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) também foram caracterizadas por essa técnica. O espectro Raman dessa amostra é apresentado na Figura 23(b).

No espectro Raman, mostrado na Fig. 23(b) destacam-se os fônons observados em 173, 340, 490, 664 e 705 cm^{-1} que estão em razoável acordo com os fônons reportados para esse tipo de material.^{71,72,73} O sinal Raman em ca. 705 cm^{-1} representa a oxidação parcial dos íons Fe^{2+} para Fe^{3+} presentes nos sítios octaédricos.

O espectro Raman da amostra de NPM de ferrita de cobalto é apresentado na Figura 23(c). Em geral, o trabalhos na literatura consideram a ferrita de cobalto como possuindo simetria octaédrica.⁷⁴ Se a simetria desse material fosse octaédrica, apenas cinco fônons seriam esperados como sendo Raman ativos. No entanto, o espectro Raman da Figura 23(c) apresenta pelo menos sete sinais, em 174, 305, 370, 473, 554, 626 e 680 cm^{-1} . Wang et al., estudando ferrita de cobalto, observaram espectro semelhante ao reportado na Figura 23(c). Esses autores interpretaram o espectro Raman da ferrita de cobalto como possuindo simetria tetragonal, com dez modos ativos no Raman ($2A_{1g} + 3B_{1g} + B_{2g} + 4E_g$).⁷⁵ Diferenças nas intensidades relativas e no número de onda dos fônons observados na Figura 23(c) em relação aos observados por Wang et al. podem ser explicadas por efeitos quânticos de tamanho, ou seja, quando amostras apresentam diferentes diâmetros médios podem apresentar espectros Raman com pequenos deslocamentos de número de onda e variações nas intensidades relativas.⁷⁶

4.1.3 Espectroscopia de absorção no Infravermelho Próximo (FTNIR)

Outra forma de diferenciar as três ferritas pode ser através da espectroscopia de absorção no NIR. Neste sentido, a Fig.24 apresenta os espectros FTNIR das NPM de magnetita e ferrita de cobalto.

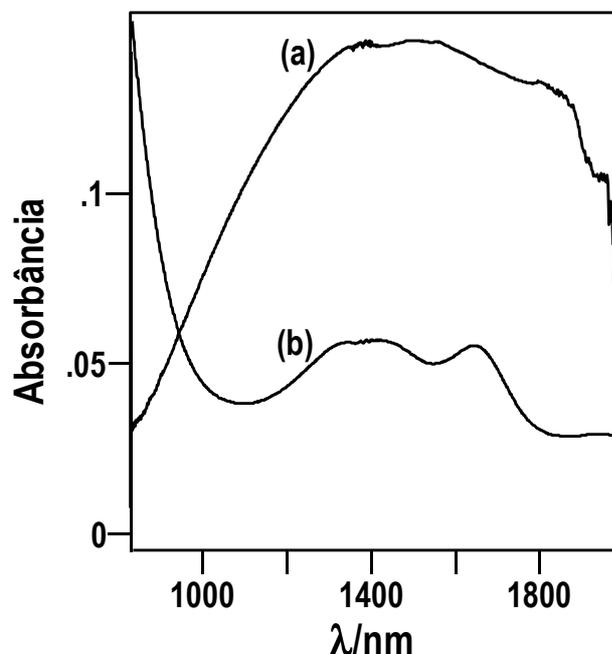


Figura 24. Espectro FTNIR de (a) Fe_3O_4 e (b) CoFe_2O_4 .

No espectro FTNIR da Fe_3O_4 não funcionalizada (Fig.24a) é possível observar uma banda de absorção muito larga, com máximo de absorção em ca. 1428 nm, a qual é característica da magnetita.⁷⁶ Segundo os trabalhos de Tang et al.⁷⁷ e Rubim et al.⁷⁸ a maguemita não apresenta absorção no NIR, o que possibilita diferenciá-la da magnetita.

Já a CoFe_2O_4 não funcionalizada apresenta bandas de absorção bem definidas em ca. 1330 nm com um ombro em 1440 nm e a outra em ca. 1640 nm (ver Fig.24(b)). A primeira delas, 1330 nm, pode ser atribuída à transição $^4\Gamma_4(\text{F}) \rightarrow ^4\Gamma_5(\text{F})$ do Co^{2+} nos sítios octaédricos,⁷⁹ enquanto que o ombro representa, provavelmente, uma transição eletrônica do Fe^{2+} na ferrita.⁸⁰ A banda em ca. 1640 nm se deve, provavelmente, à transição eletrônica $^4\Gamma_2(\text{F}) \rightarrow ^4\Gamma_4(\text{F})$ dos íons Co^{2+} nos sítios tetraédricos.⁷⁹ Cabe destacar que as atribuições para a ferrita de cobalto encontradas na ref.⁷⁹ consideram simetria octaédrica para esta ferrita.

4.1.4 Medidas de Magnetização

As propriedades magnéticas das NPM não modificadas, em forma de pó, foram analisadas através de curvas de histerese, representadas pela dependência da magnetização (M) dos materiais investigados com a intensidade magnética (H) do campo externo aplicado. Essas curvas são apresentadas na Figura 25, e todas foram obtidas a 300 K.

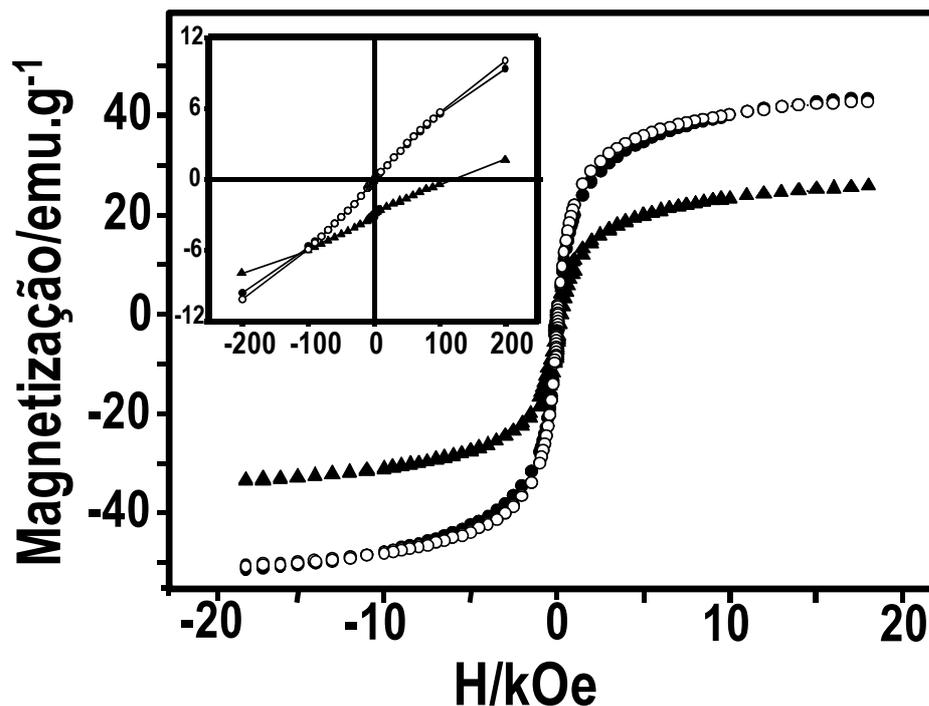


Figura 25. Curvas de magnetização em função do campo aplicado para: -●- Fe_3O_4 , -○- γ - Fe_2O_3 e -▲- $CoFe_2O_4$. A inserção mostra uma ampliação para campos aplicados entre -200 e 200 Oe.

Tabela 2. Magnetização de saturação (M_s), remanência (M_r) e coercividade (H_c) obtidos a partir da Fig.24 para as NPM não modificadas.

NPM	M_r ($emu.g^{-1}$)	H_c (kOe)	M_s ($emu.g^{-1}$)
Fe_3O_4	0,07	0,008	45,2
γFe_2O_3	0,07	0,008	45,9
$CoFe_2O_4$	2,9	122,600	26,5

Os dados da Tabela 2 mostram o comportamento superparamagnético para as amostras Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, uma vez que os valores de remanência e coercividade são desprezíveis. Como pode ser visto na inserção da Fig.25, as curvas para as NPM de Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ não apresentam histerese, diferente das NPM de CoFe_2O_4 , que apresentam consideráveis de remanência e coercividade, evidenciando um comportamento não superparamagnético.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO AGENTE MODIFICADOR (BMSPI.Cl)

4.2.1 Ressonância Magnética Nuclear (^{13}C RMN)

Com o objetivo de determinar a formação do LI utilizado para modificar a superfície das NP magnéticas, realizou-se ressonância magnética nuclear de ^{13}C . A Figura 26 apresenta o espectro obtido.

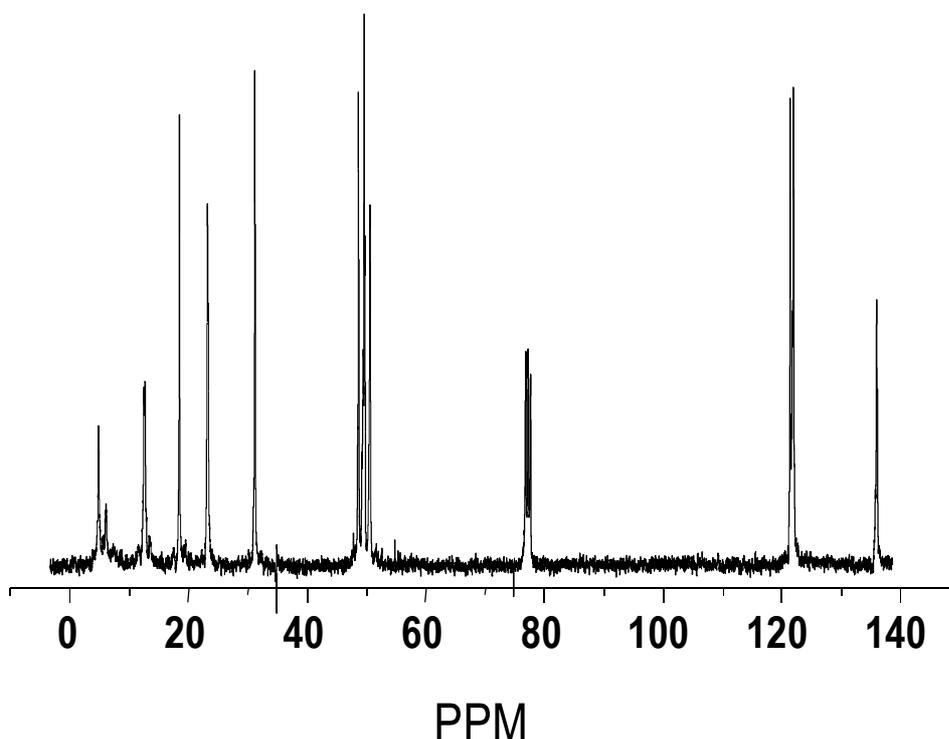


Figura 26. Espectro de RMN ^{13}C do agente modificador de superfície BMSPI.Cl.

O espectro obtido se mostrou coerente com o apresentado no trabalho de Abu-Reziq et al.⁶⁰ Os deslocamentos (δ) observados para o BMSPI.Cl foram 5,9, 13,6, 19,5, 24,2, 32,2, 49,6,

50,7, 51,6, 121,8, 122,4 e 137,4 ppm. Os picos cujos deslocamentos estão localizados entre 76,7 ppm e 77,6 ppm são referentes ao CH_3Cl utilizado para realizar a análise.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS MODIFICADAS SUPERFICIALMENTE

4.3.1 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho Médio (FTIR)

As técnicas de caracterização por DRX e espectroscopia Raman não forneceram dados sobre a modificação superficial das NPM. Com o intuito de caracterizar a presença do agente silanizante na superfície das NPM foram obtidos espectros de absorção no infravermelho médio (FTIR) das amostras de NPM modificadas. Os espectros FTIR obtidos, tanto das NPM modificadas, como do agente silanizante, são mostrados na Figura 27.

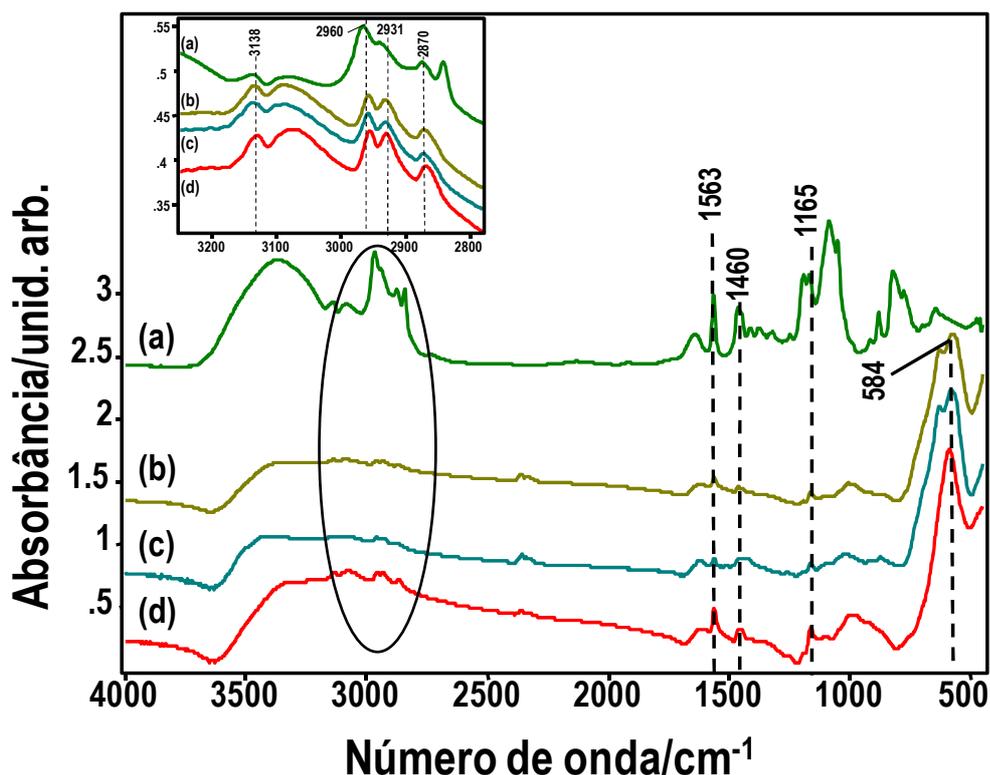


Figura 27. Espectro FTIR de (a) BMSPI.Cl, (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BMSPI.Cl}$, (c) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BMSPI.Cl}$ e (d) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BMSPI.Cl}$. A inserção mostra uma ampliação da região espectral correspondente aos modos de estiramento CH alquílico e CH do anel imidazólico.

A atribuição vibracional tentativa para as bandas indicadas na Fig.27 estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Atribuição vibracional tentativa para os modos vibracionais indicados na Fig.27.

Número de onda/cm ⁻¹	Atribuição tentativa
881	v(Si-OH)
1049	v _{as} (Fe-O-Si-O-C)
1084	v _{as} (Si-O-C)
1190	ver texto
1460	β(CH ₂)
1563	v _{str} anel imidazólio
2870	v _s (N-CH ₃)
2960	v _a (N-CH ₃)
3136	v(CH) anel imidazólio
3377 (larga)	v(H-O-H)
3670	v(SiO-H)

A presença do agente modificador, em especial do grupamento n-butil-3-metilimidazol na superfície das NPM fica evidente pela observação dos modos de estiramento CH associados ao anel imidazólico, em 3136 cm⁻¹ e dos modos de estiramento CH alquílico em 2870, 2920 e 2960 cm⁻¹.⁸¹

É razoável esperar que parte do BMSPI.Cl não reaja com a superfície e tenha sofrido uma reação de hidrólise, resultando na formação de grupos silanóis (SiOH). Neste sentido, a absorção no IR observada em 881 cm⁻¹ é atribuída à vibração Si-OH do BMSPI.Cl hidrolisado.⁸² Este resultado sugere que as NPM são recobertas por mais de uma monocamada de BMSPI.Cl.

No espectro puro do funcionalizador, as absorções em 1084 e 1190 cm⁻¹ correspondem ao estiramento vibracional de Si-O e Si-C nos grupos metoxisilanos (C-Si-OCH₃), respectivamente.⁸² Como ilustrado na Figura 31, durante a funcionalização, moléculas de metanol são liberadas e os grupamentos C-Si-OCH₃ são transformados em grupamentos C-Si-O-Fe. Como consequência, a absorção em 1190 cm⁻¹ não é observada para as NPM modificadas superficialmente, enquanto que uma nova absorção aparece em 1049 cm⁻¹ que é tentativamente atribuída ao estiramento Si-C do grupo C-Si-O-Fe.

A banda observada em ca. 1460 cm^{-1} é característica da deformação angular do grupo CH_2 .⁷⁶ Esta absorção não é observada no espectro do BMSPI.Cl puro (Fig.27a). Entretanto, é conhecido que nos grupos de CH_2 assim como CH_3 , modos de estiramento C-H usualmente aparecem nesta região espectral.^{83, 84}

De acordo com Bini et al.,⁸⁵ ao ancorar átomos de silício na superfície das ferritas, formando as ligações Fe-O-Si, estes autores observaram um deslocamento do fônon correspondente ao estiramento Fe-O para maiores números de onda.^{85, 86}

Os espectros FTIR das NPM modificadas são apresentados nas Figuras 28-30. Para efeito de comparação, nas mesmas figuras são apresentados os espectros FTIR das NPM não modificadas. Esses resultados mostram claramente o deslocamento dos modos de estiramento Fe-O devido à ancoragem do Si.

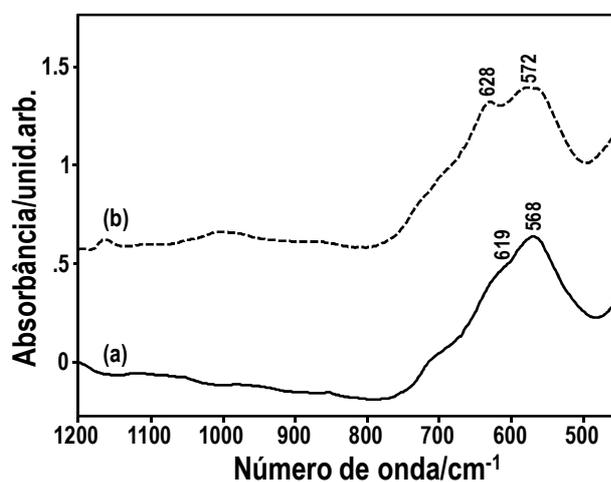


Figura 28. Espectro FTIR de (a) Fe_3O_4 e (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BMSPI.Cl}$.

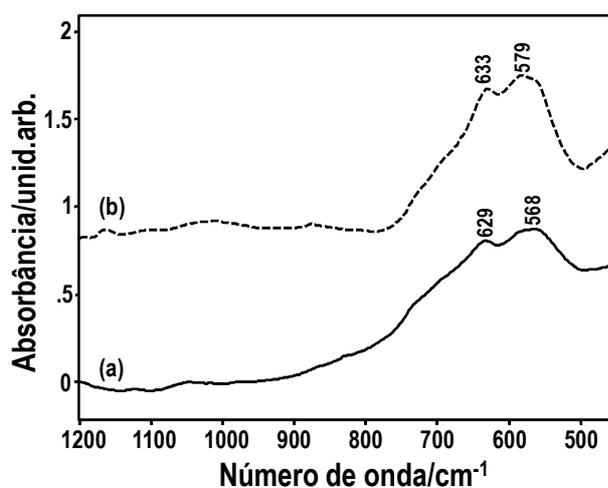


Figura 29. Espectro FTIR de (a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e (b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BMSPI.Cl}$.

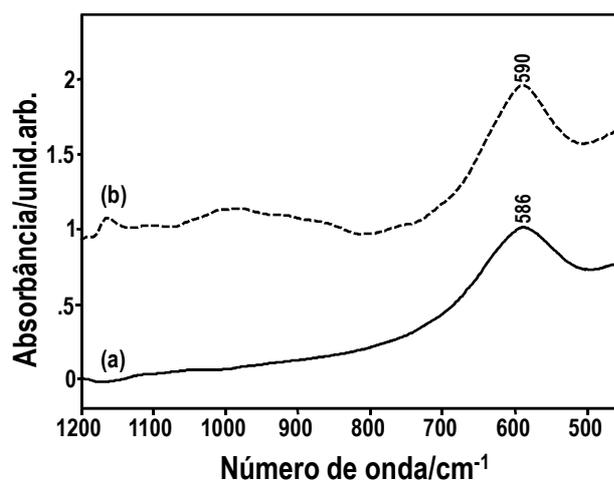


Figura 30. Espectro FTIR de (a) CoFe_2O_4 e (b) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BMSPI.Cl}$.

Com base nos resultados obtidos por FTIR das NPM modificadas, a Figura 31 apresenta um esquema do processo de modificação superficial das NPM por BMSPI.Cl.

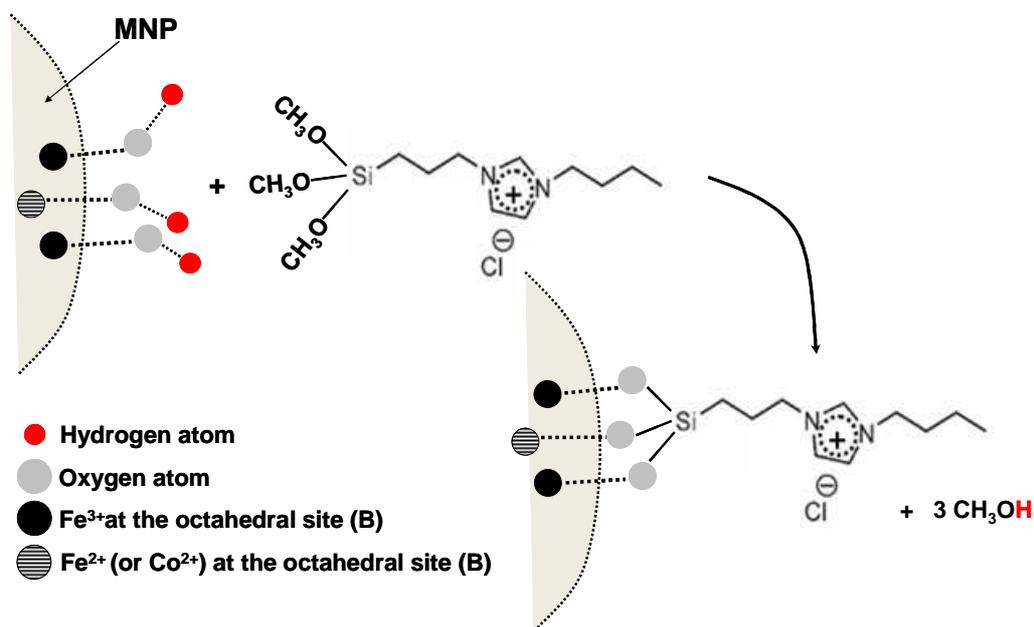


Figura 31. Esquema de funcionalização das NPM.

4.3.2 Análises Termogravimétricas (TGA)

As técnicas utilizadas até aqui não permitiram fazer uma avaliação quantitativa da presença de funcionalizador na superfície das NPM. Neste sentido foram realizadas análises termogravimétricas das NPM modificadas as quais estão apresentadas nas Figuras 32, 33 e 34 que representam termogramas das NPM modificadas derivadas de Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e CoFe_2O_4 , respectivamente. Para efeito de comparação é apresentado também o termograma da amostra de NPM não modificada.

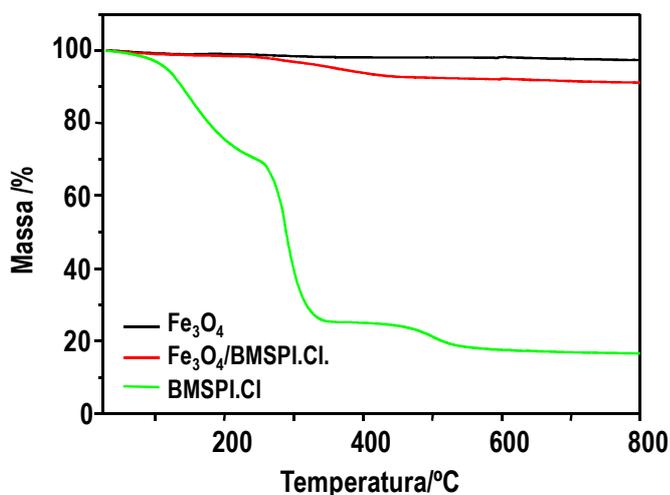


Figura 32. Termograma da Fe_3O_4 pura em preto, da Fe_3O_4 funcionalizada em vermelho e em verde a curva do funcionalizador.

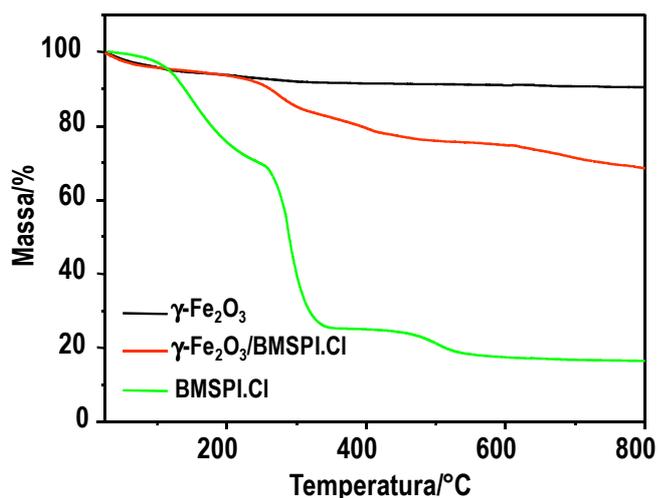


Figura 33. Termograma da $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pura em preto, da $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ funcionalizada em vermelho e em verde a curva do funcionalizador.

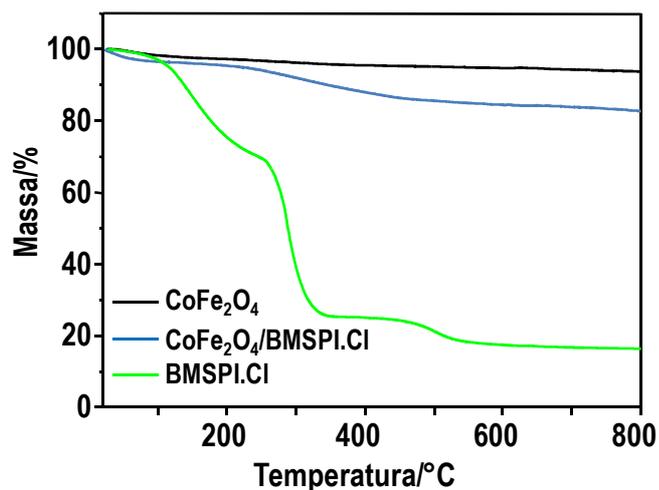


Figura 34. Termograma da CoFe₂O₄ pura em preto, da CoFe₂O₄ funcionalizada em azul e em verde a curva do funcionalizador.

A partir das Figs. 32-34 podemos verificar que a perda de massa para as NPM funcionalizadas é bem mais acentuada do que para as não funcionalizadas. Sabendo que as NPM possuem alta estabilidade térmica, atribuímos a perda de massa no termograma das NPM funcionalizadas à presença do agente modificador adsorvido quimicamente na superfície das NPM, uma vez que esse material é de natureza orgânica.

A primeira região de perda de massa se deve à saída da água presente na estrutura das ferritas e a segunda região representa a degradação do agente silanizante. Com base nos dados obtidos a partir dos termogramas e as densidades das Fe₃O₄, γ-Fe₂O₃ e CoFe₂O₄ reportadas na literatura, foi possível estimar o recobrimento superficial, θ , ou seja, o número de monocamadas do agente silanizante presente na superfícies das NPM obtidas. A Tabela 4 apresenta os valores de θ , bem como os dados utilizados para sua estimativa.

Tabela 4. Recobrimento superficial θ estimado com base nos dados de densidade das NPM e nos dados obtidos por TGA.

Amostra	d (g/cm ³)	m ₀ (mg)	m _f (mg)	$\theta = A_{\text{func}}/A_{\text{NPM}}^*$
<i>Fe₃O₄</i>	5,15 ⁸⁷	8,7	0,4	0,9
γ <i>Fe₂O₃</i>	4,6 ⁸⁸	6,7	0,7	1,3
<i>CoFe₂O₄</i>	5,3 ⁸⁹	4,3	0,4	1,7

d= densidade; **m₀**= massa inicial da NPM pura; **m_f**= massa do funcionalizador; **A_{func.}**= área total do funcionalizador presente; **A_{NPM}**= área total da nanopartícula magnética.

A partir dos dados das densidades das NPM obtidos da literatura, das massas do funcionalizador e das massas das NPM obtidas por TGA foi possível calcular a quantidade de funcionalizador presente na superfície das ferritas. Para a realização destes cálculos foi utilizada a massa molar do funcionalizador (322,148 g/mol), considerando a presença do íon cloreto.

Considerando-se a NPM como uma esfera, seu volume pode ser calculado pela expressão $V = \frac{4}{3}\pi r^3$, usando os dados do raio obtido por DRX (Tabela 1). Assim, conhecendo-se a densidade da NPM foi possível calcular a massa de uma nanopartícula. Também foi possível calcular a área de uma nanopartícula a partir da relação $A = 4\pi r^2$. Portanto, com base na área e na massa calculada para uma nanopartícula foi possível obter a área relativa à massa de nanopartículas obtidas por TGA. Para o agente modificador, o cálculo se deu a partir da relação entre a constante de Avogadro e a massa obtida nos termogramas. Dessa forma, foi possível calcular a quantidade de moléculas contidas naquela massa. A seguir, considerando que uma molécula de funcionalizador ocupa uma área equivalente a 1 nm², foi possível obter área total referente àquela quantidade de agente silanizador obtida por TGA.

Esses dados revelam que as NPM estão recobertas por pelo menos uma monocamada de funcionalizador, como sugerido pela análise dos espectros FTIR. Provavelmente, nem todo excesso de funcionalizador foi removido durante o processo de lavagem das NPM modificadas superficialmente.

4.3.3 Medidas de Magnetização

As propriedades magnéticas das NPM funcionalizadas na forma de pó foram medidas através de curvas de histerese, representadas pela dependência da magnetização (M) dos materiais investigados com a intensidade magnética do campo aplicado (H). Essas curvas são apresentadas na Figura 35.

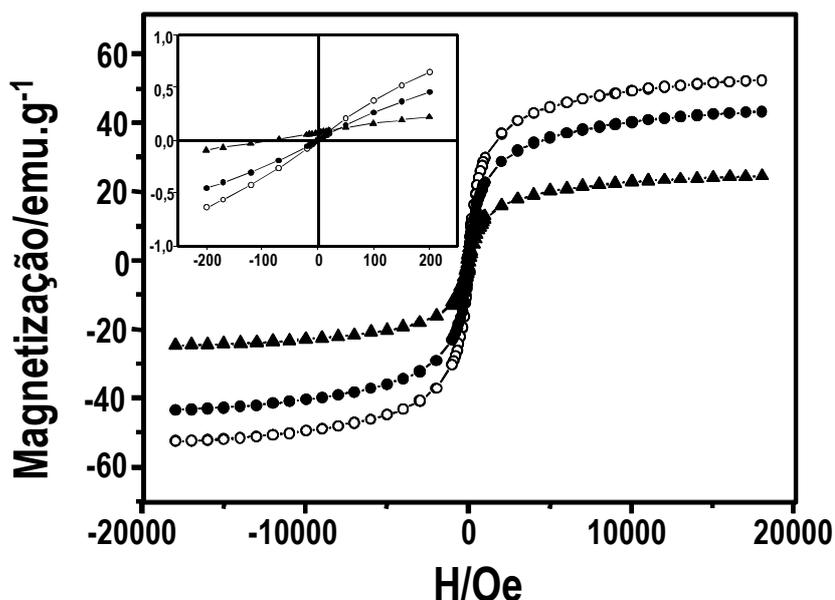


Figura 35. Curvas de magnetização por campo aplicado para: -●- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BMSPI.Cl}$, -○- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BMSPI.Cl}$ e -▲- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BMSPI.Cl}$. A inserção mostra uma ampliação da curva de histerese para campos magnéticos entre -200 e 200 Oe.

Tabela 5. Valores de remanência (M_r), coercividade (H_c) e magnetização de saturação (M_s) para as NPM modificadas superficialmente.

NPM	$M_r(\text{emu.g}^{-1})$	$H_c(\text{Oe})$	$M_s(\text{emu.g}^{-1})$
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BMSPI.Cl}$	0,05	0,025	38,2
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BMSPI.Cl}$	0,05	0,025	44,4
$\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BMSPI.Cl}$	2,24	89,010	20,7

Os dados apresentados na Tabela 5 mostram o comportamento magnético das nanopartículas funcionalizadas. Ao comparar a magnetização de saturação das nanopartículas não funcionalizadas e funcionalizadas é possível observar que a magnetização de saturação das NPM modificadas superficialmente apresentam valores inferiores aqueles obtidos para as

NPM não modificadas. Uma possível explicação consiste no fato da magnetização de saturação corresponder à razão entre intensidade magnética e massa de amostra. Como a massa de material magnético presente nas NPM modificadas é menor do que aquela das NPM não modificadas, a magnetização intrínseca das NPM será dividida por uma massa maior, no caso das NPM modificadas, resultando numa diminuição da magnetização de saturação.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS MAGNÉTICOS

4.4.1 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos LIM, obtidos pela dispersão de NPM modificadas superficialmente no LI BMI.NTf₂ são apresentados nas Figuras 36(1-3). Para efeito de comparação, essas figuras mostram também o espectro Raman do LI puro.

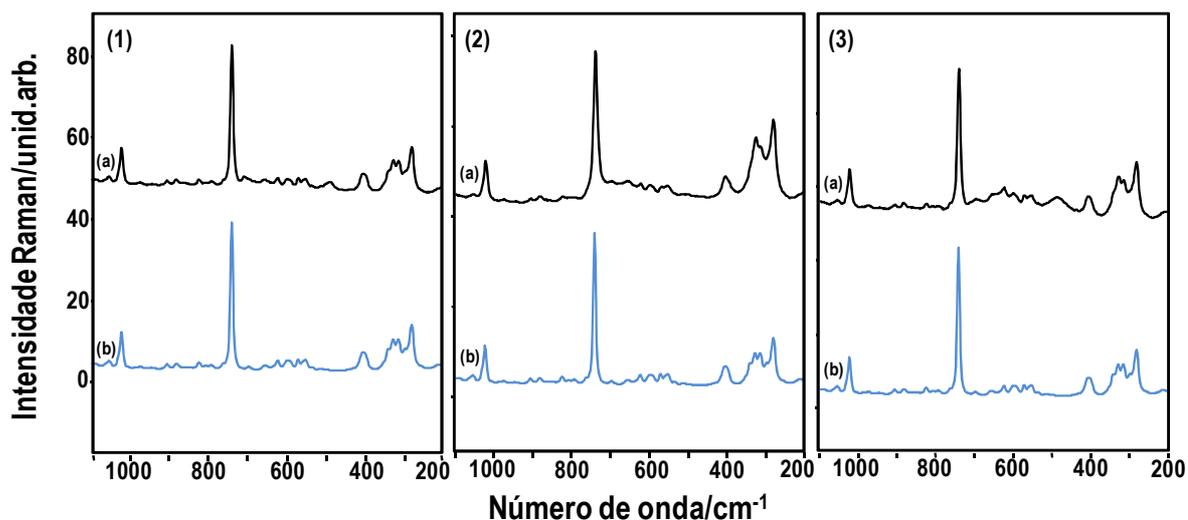


Figura 36. Espectro Raman de (a) LIM obtido a partir da dispersão de (1) Fe₃O₄, (2) γ -Fe₂O₃ e (3) CoFe₂O₄ e (b) BMI.NTf₂

Com base nos espectros Raman dos LIM apresentados na Figura 36, não fica evidente a presença das NPM no material. Para se demonstrar a presença das NPM modificadas no LIM foi realizado um procedimento no qual o espectro do LI é subtraído do espectro do LIM. Neste sentido, as Figuras 37-39 apresentam os espectros das NPM recuperados a partir desse

procedimento. Para efeito de comparação, essas figuras também apresentam o espectro Raman da NPM modificada na forma de pó, ou seja, na ausência do LI.

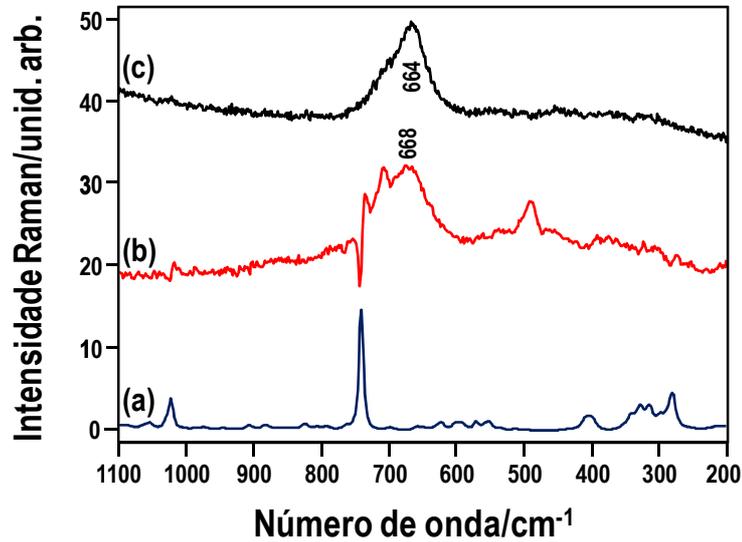


Figura 37. Espectro Raman de (a) BMI.NTf₂, (b) diferença: BMI.NTf₂/Fe₃O₄ – BMI.NTf₂ e (c) magnetita.

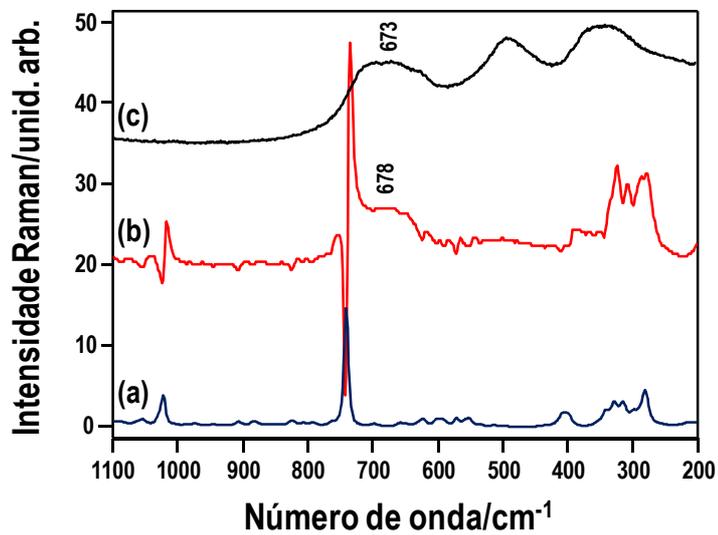


Figura 38. Espectro Raman de (a) BMI.NTf₂, (b) diferença: BMI.NTf₂/γ-Fe₂O₃ – BMI.NTf₂ e (c) maguemita.

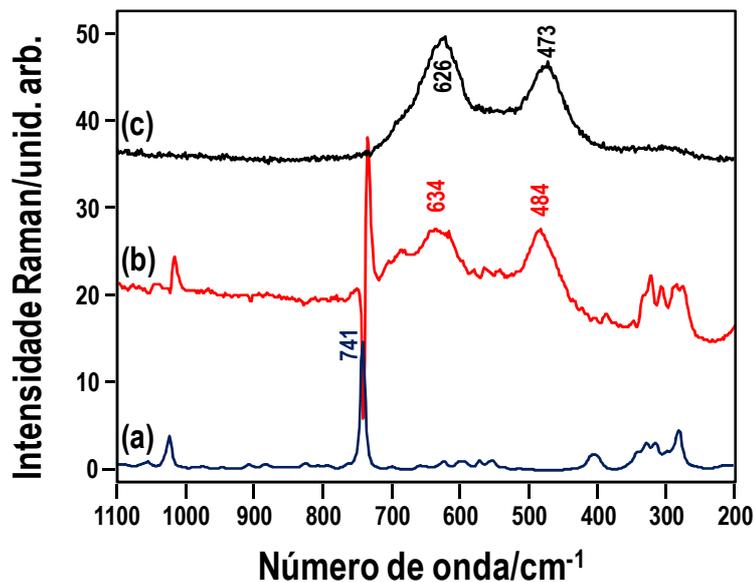


Figura 39. Espectro Raman de (a) BMI.NTf₂, (b) diferença: BMI.NTf₂/CoFe₂O₄ – BMI.NTf₂ e (c) ferrita de cobalto.

O espectro Raman da NPM de Fe₃O₄ dispersas no LI é apresentado na Figura 37(b). Este espectro foi obtido subtraindo-se o espectro do LI puro (Fig. 36(1b)) do espectro Raman do LIM de magnetita (Fig.36(1a), ou seja, Fig.36(1a)-Fig.36(1b). Note que o espectro da Fig.37(b) mostra um sinal Raman em 668 cm⁻¹ que está ligeiramente deslocado em relação à banda em 664 cm⁻¹, característica da magnetita (ver Fig.37(c)).

O procedimento realizado para a obtenção do espectro Raman das NPM de magnetita dispersas no LIM foi repetido para as outras NPM, γ -Fe₂O₃ e CoFe₂O₄. Assim, o espectro Raman da Figura 38(b) é igual à diferença Fig.36(2a) – Fig.36(2b). Note que esse espectro mostra uma banda larga em 678, ^{71,90}, que aparece ligeiramente deslocada em relação a NPM de maguemita, cujo espectro é mostrado na Figura 38(c). O espectro Raman da Figura 39(b) é igual à diferença Fig.36(3a) – Fig.36(3b). Esse espectro mostra sinais Raman em 634 e 484 cm⁻¹, que embora característicos da CoFe₂O₄, ⁷⁵ quando comparados com o espectro Raman da ferrita de cobalto pura (Fig.39(c)), mostram-se ligeiramente deslocados para maiores números de onda.

Observa-se também nos espectros das Fig.36 que algumas bandas características do LI (Figs.36b), em especial a banda característica do ânion, em 741 cm⁻¹, apresentam um ligeiro

alargamento e deslocamento em relação às mesmas bandas para o LIM (Figs.36a), o que resulta num sinal característico de derivada no espectro da diferença (Figs. 37(b), 38(b) e 39(b)). Estes dados, mais os deslocamentos observados para as bandas características das ferritas sugerem existir uma interação entre as NPM-modificadas e o LI, envolvendo o ânion NTf_2^- .

4.4.2 DSC

As medidas de calorimetria diferencial de varredura possibilitaram realizar um estudo comparativo quanto à estrutura do LI puro e do novo material obtido, o LIM. As Figuras 40 (a-d) apresentam gráficos de DSC obtidos para o LI e o LIM.

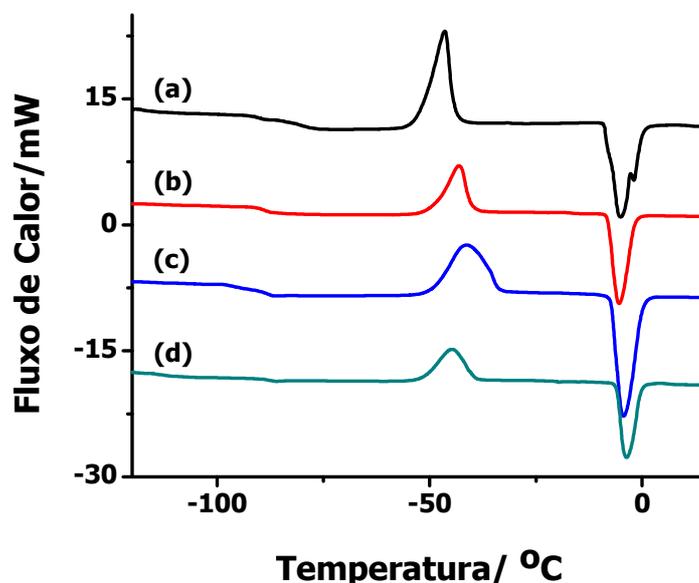


Figura 40. Curvas de DSC para (a) BMINTf_2 puro, (b) $\text{BMINTf}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, (c) $\text{BMINTf}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e (d) $\text{BMINTf}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Os gráficos obtidos a partir de análises por DSC apresentam basicamente três transições de fase. Todas as transições observadas nos gráficos dos LIM apresentam um pequeno deslocamento em relação às do LI. A Tabela 6 apresenta os dados adquiridos com as análises DSC.

Tabela 6. Dados de temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_f) para o LI e os LIM, obtidos por análises de DSC.

Amostra	T_g (°C)	T_f (°C)
BMI.NTf ₂ ^a	(-104) até (-86)	-4
BMI.NTf ₂	-86	-4,9
BMI.NTf ₂ /Fe ₃ O ₄	-91	-3,4
BMI.NTf ₂ /γ-Fe ₂ O ₃	-89	-3,4
BMI.NTf ₂ /CoFe ₂ O ₄	-87	-4,1

^a Valores obtidos na Literatura ^{91, 92, 93, 7}

A primeira transformação de fase observada no gráfico apresentado na Fig.40(a) é em ca. -86 °C, que representa a transição vítrea característica do LI puro. Para essa transição, os LIM (vide Fig.40 (b-d)) obtidos a partir de Fe₃O₄, γ-Fe₂O₃ e CoFe₂O₄, respectivamente, apresentaram -91 °C, -89 °C e -87 °C.

De acordo com o trabalho de Blokhin et. al., o processo de formação de estados metaestáveis ocorre em uma faixa de temperatura de -18 a -68 °C, acompanhado de um efeito exotérmico. Neste sentido, a segunda transição de fase exotérmica que pode ser observada em ca. -46,5 °C, foi atribuída a conversão de estados metaestáveis em estados estáveis dos cristais de LI.⁷ Para os LIM essa transformação foi observada com pequenos deslocamentos em relação ao LI puro, -41,9 °C, -44,9 °C, -43, 5 °C, para Fe₃O₄, γ-Fe₂O₃ e CoFe₂O₄, respectivamente.

A última transição de fase observada na Fig. 40(a-d), em ca. -4,9 °C (BMI.NTf₂ puro), -3,4 °C (BMI.NTf₂/Fe₃O₄), -3,4 °C (BMI.NTf₂/γ-Fe₂O₃) e -4,1 °C (BMI.NTf₂/CoFe₂O₄), pode ser atribuída à fusão, transição entre o estado sólido e líquido.⁷ As pequenas variações observadas em T_g e T_f para os LIM em relação ao LI puro são indicações da presença de interações entre o LI e as NPM modificadas.⁹⁴

4.4.3 Medidas de Magnetização

As propriedades magnéticas dos LIM foram analisadas através de curvas de histerese, representadas pela dependência da magnetização (M) dos materiais investigados com a intensidade magnética do campo externo aplicado (H) a temperatura de 300 K. Essas curvas são apresentadas na Figura 41.

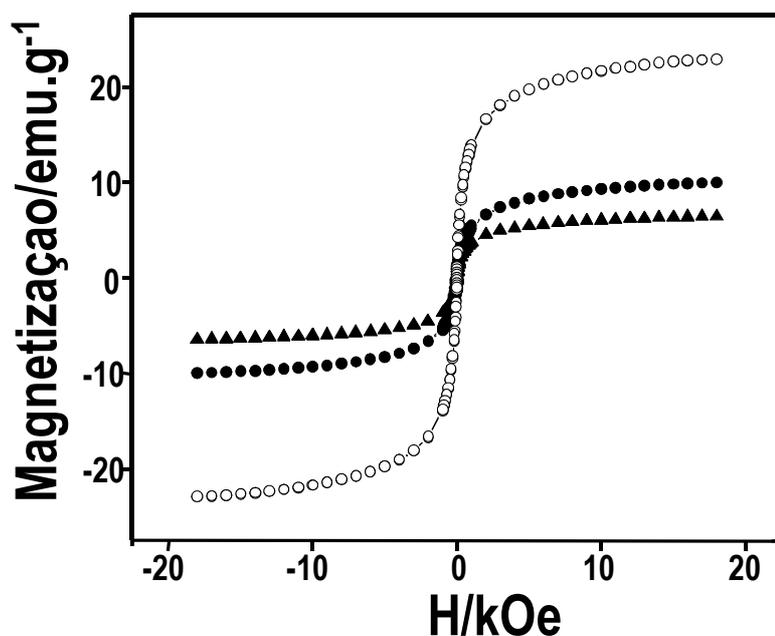


Figura 41. Curvas de magnetização por campo aplicado para os LIM (30% m/m): -●- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BMINTf}_2$, -○- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BMINTf}_2$ e -▲- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BMINTf}_2$.

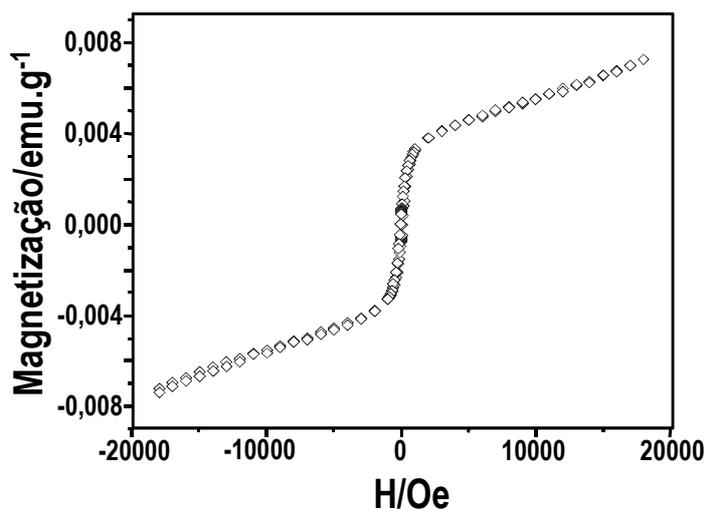


Figura 42. Curva de magnetização para BMINTf_2 .

A partir das curvas de magnetização apresentadas na Fig.41 foi possível observar que os materiais obtidos apresentam comportamento magnético e que o LI não contribui com esse comportamento tendo em vista a sua insignificante magnetização apresentada na Fig.42. Além disso, o LIM obtido se apresenta estável tendo em vista o perfil de suas curvas de magnetização que mostram o mesmo comportamento no caminho de ida e volta no gráfico.

As curvas de M vs H, mostram a ausência de histerese, para os LIM formados a partir da dispersão de Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sugerindo comportamento superparamagnético.⁹⁵ De fato, os gráficos ampliados inseridos nas Fig. 41 mostram que os valores de remanência (M_r) e coercividade (H_c) obtidos a 300 K são praticamente nulos, o que evidencia o superparamagnetismo dos materiais.

Considerando os resultados descritos, a Figura 43 mostra um esquema de funcionalização da superfície das NPM e a interação com o LI. Nessa estrutura, a primeira camada é aquela obtida pelo processo de silanização. Note que a estrutura dessa camada é muito semelhante à estrutura da segunda camada, formada apenas pelo LI BMI.NTf_2 . Ou seja, a modificação superficial das NPM gerou uma estrutura na superfície das NPM que mimetiza a estrutura do LI, promovendo assim a estabilidade da dispersão das NPM no LI.

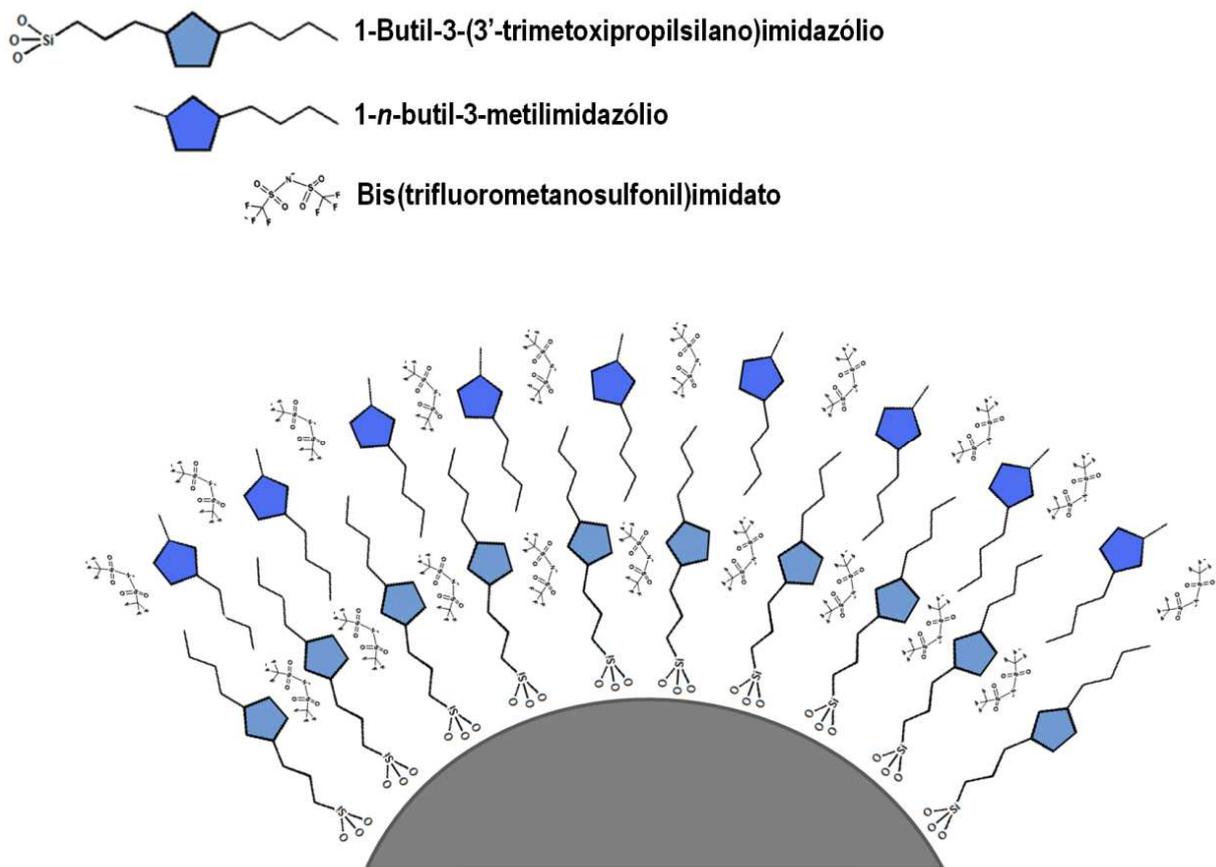


Figura 43. Esquema da superfície da nanopartícula modificada BMSPI.Cl em LI.

O comportamento do LIM obtido a partir da dispersão de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em BMI.NTf₂, frente à aplicação de um campo magnético, é apresentado na Figura 44. É possível observar que o sistema responde de forma homogênea ao campo magnético, ou seja, quando o magneto de Nd se aproxima do LIM, o fluido (LIM), como um todo, se move na direção do magneto. Cabe destacar que a remoção do magneto faz com que o fluido (LIM) retorne à posição de repouso.



Figura 44. Imagens do LIM obtido em (a) na ausência e (b) na presença de magneto de Nd.

5. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho permitiram chegar às seguintes conclusões:

1. Os dados de difração de Raios X e de MET mostram que as NPM obtidas apresentam diâmetros médios na faixa de 10 a 12 nm com predominância da forma esférica.
2. Os espectros Raman dos materiais sintetizados mostram sinais Raman característicos dos respectivos cristais: maguemita, magnetita e ferrita de cobalto, permitindo uma diferenciação completa desses materiais.
3. Os espectros FTNIR mostraram absorções características da magnetita e da ferrita de cobalto. No entanto, as espectroscopias Raman e FTNIR das NPM modificadas não mostraram sinais da presença do modificador de superfície utilizado.
4. As medidas de magnetização para as NPM evidenciaram o comportamento superparamagnético dos materiais sintetizados a partir da Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, uma vez que foi possível verificar a ausência remanência e coercividade nas curvas de histerese obtidas a 300 K. A ferrita de cobalto não apresentou comportamento superparamagnético.
5. Os espectros de absorção no infravermelho médio (FTIR) das NPM mostram de forma inequívoca a presença do agente modificador na superfície das NPM, com o aparecimento de bandas características tanto do grupamento Si-O-C como do anel imidazólico. Os resultados de FTIR sugerem ainda que as NPM estejam recobertas por mais que uma monocamada do agente modificador.
6. A análise dos dados de TGA mostra que as NPM estão recobertas por pelo menos uma monocamada do funcionalizador e as medidas de DSC mostraram que os LIM obtidos apresentam características muito próximas das do LI puro, isto é, as transições de fase bem como a transição vítrea do LI puro apresentaram pequenos deslocamentos, indicando uma possível interação entre o LI e as NPM.
7. As NPM modificadas derivadas de magnetita e maguemita também apresentam comportamento superparamagnético, uma vez que apresentaram valores desprezíveis de remanência e coercividade. Já as NPM modificadas derivadas da ferrita de cobalto apresentaram valores não desprezíveis de remanência e coercividade.
8. Os espectros Raman das NPM modificadas dispersas no LIM mostram que os sinais Raman característicos das NPM estão deslocados em relação aos espectros das NPM puras. Além disso, os sinais Raman do LI no LIM se apresentam mais largos e ligeiramente

deslocados em relação ao LI puro, sugerindo a existência de uma interação entre o LI e as NPM.

9. Os LIM derivados das NPM também apresentam curvas de histerese com ausência de remanência e coercividade, sugerindo comportamento superparamagnético, o qual ficou evidenciado pelo deslocamento do LIM pela ação de um magneto de Nd.

10. Finalmente, os resultados apresentados neste trabalho mostram que é possível obter um LIM a partir da dispersão de NPM num LI hidrofóbico como o BMI.NTf₂. Este resultado foi alcançado realizando-se uma modificação química da superfície de NPM do tipo Fe₃O₄, γ-Fe₂O₃ e CoFe₂O₄ pelo cloreto de 1-n-butil-3-(3-trimetoxisilanopropil)imidazólio. A estrutura formada pelo agente modificador na superfície das NPM mimetiza a estrutura do LI, o que pode explicar a estabilidade dessas dispersões e a interação entre as NPM e o LI, sugeridas pelos resultados Raman e DSC.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ganguly, R., Gaiind, A.P., Swarnendu, S. Ishwar, K. P., *J. Magn. Magn. Mat.* **2005**, 289, 331.
2. Kuznetsov, A. A., Filippov, V.I., Kuznetsov, O.A., Gerlivanov, V.G., Dobrinsky, E.K., Malashin, S.I., *J. Magn. Magn. Mat.* **1999**, 194, 22.
3. Jordan, A., Scholz, R., Maier-Hauff, K., Van Landeghem, F.K.H., Waldoefner, N., Teichgraeber, U., Pinkernelle, J., Bruhn, H., Neumann, F., Thiesen, B., Deimling, A. Felix, R., *J. Neuro Onco.* **2006**, 78, 7.
4. Kanno, T., Kouda, Y., Takeishi, Y., Minagawa, T., Yamamoto, Y., *Tribol. Int.* **1997**, 30, 701.
5. El Seoud, O. A., Koschella, A., Fidale, L. C., Dorn, S., Heinze, T., *Amer. Chem. Soc.* **2007**, 8, 2629.
6. Dupont, J., Souza, R.F., Suarez, P.A.Z., *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3667.
7. Blokhin, A. V., Paulechka, Y.U., Strechan, A.A., Kabo, G.J., *J Phys. Chem. B* **2008**, 112, 4357.
8. Kuwabata, S., Tsuda, T., Torimoto, T., *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 3177.
9. Hayashi, S., Hamaguchi, H.-o, *Chem. Lett* **2004**, 33, 1590.
10. Guerrero-Sanchez, C., Lara-Ceniceros, T., Jimenez-Regalado, E., Rasa, M., *Adv. Mat.* **2007**, 19, 1740.
11. Jain, N., Zhang, X., Hawckett, B.S., Warr, G.G., *ACS Appl. Mat. Inter.* **2011**, 3, 662.
12. Rosensweig, R. E., *Ann. Rev. Fluid Mech.* **1987**, 19, 437.
13. Scheeren, C. W., Machado, G., Teixeira, S.R., Morais, J., Domingos, J.B., Dupont, J., *J. Phys. Chem. B* **2006**, 13011.
14. Berkovsky, B. M., *Magnetic Fluids (Engineering Applications)*. Oxford University Press: Oxford, 1993.
15. Wohlfarth, E. P., *Ferromagnetic materials: A handbook on the properties of magnetically ordered substances*. North-Holland: New York, 1986; Vol. 2.
16. Thomas, J. R., *J. Appl. Phys.* **1966**, 2914.
17. Pappell, S. S. Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles. 1965.
18. Rosensweig, R. E. Study of Ferromagnetic Liquids. 1967.
19. Khalafalla, S. E., Reimers, G.W., Magnetofluids and their manufacture. Minneapolis, 1973.
20. Massart, R., *IEEE Trans. Magn.* **1981**, MAG-17, 1247.
21. Tourinho, F. A., Franck, R., Massart, R., Perzynski, R., *Prog. Coll. Pol. Sci.* **1989**, 79, 128.
22. Oliveira, F. C. C., Rossi, L.M., Jardim, R.F., Rubim, J.C., *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 2566.
23. Drawlat <http://www.lutanho.net/drawlat/images/spinel.html>.
24. Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*. Wiley J. and Sons Inc.: New York, 1968.
25. Cullity, B. D., *Introduction to Magnetic Materials*. Addison-Wesley Publishing Company Inc.: Massachusetts, 1972.
26. Ashcroft, N. M., Mermin, N.D., *Solid State Physics*. Saunders College: Philadelphia, 1976.
27. Rosensweig, R. E., *Ferrohidrodinamics*. Cambridge University Press: Cambridge, 1985.
28. Ewing, A., *Proc. Phys. Soc.* **1930**, 42, 355.
29. Neel, L., *Académie des sciences* **1949**, 228, 664.
30. Brown, W. F., *Physical Review* **1963**, 130, 1677.
31. Bloss, D. A., *Crystallography and Crystal Chemistry - an Introduction*. Rinehart and Winston Inc.: New York, 1971.
32. Wohlfarth, E. P., *Ferromagnetic Materials: A handbook on the properties of magnetically ordered substances*. North-Holland Publishing: Amsterdam, 1982; Vol. 3.
33. Sousa, M. H. Novos Fluidos Magnéticos à base de Nanoestruturas do tipo Espinélio MFe₂O₄ com M²⁺= Cu, Ni e Zn: Síntese e Caracterização por Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica, Magnetização e Birrefringência Magneto-Ótica. Universidade de Brasília, Brasília, 1998.
34. Tourinho, F. A., Depeyrot, J., da Silva, G.J., Lara, M.C.L., *Braz. J. Phys.* **1998**.

35. Scherer, C., Neto, F.A.M., *Braz. J. Phys.* **2005**, *35*, 718.
36. Sheldon, R., *Chem. Comm.* **2001**, 2399.
37. Earle, M. J., Esperança, J., Gilea, M.A., Lopes, J.N.C., Rebelo, L.P.N., Magee, J.W., Seddon, K.R., Widegren, J.A., *Nature* **2006**, *439*, 831.
38. Earle, M. J., Seddon, K.R., *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1391.
39. Lapis, A. A. M., Neto, B.A.D., Scholten, J.D., Nachtigall, F.M., Eberlin, M.N., Dupont, J., *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6775.
40. (a) Dupont, J., *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341; (b) Dupont, J., Suarez, P.A.Z., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2441; (c) Consorti, C. S., Suarez, P.A.Z., de Souza, R.F., Burrow, R.A., Farrar, D.H., Lough, A.J., Loh, W., da Silva, L.H.M., Dupont, J., *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4341.
41. Chen, W. P., Xu, L.J., Chatterton, C., Xiao, J.L., *Chem. Comm.* **1999**, 1247.
42. (a) Wasserscheid, P., Bosmann, A., Bolm, C., *Chem. Comm.* **2002**, 200; (b) Quinn, B. M., Ding, Z.F., Moulton, R., Bard, A.J., *Langmuir* **2002**, *18*, 1734; (c) Suarez, P. A. Z., Consorti, C.S., de Souza, R.F., Dupont, J., Gonçalves, R.S., *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13*, 106; (d) Fletcher, K. A., Pandey, S., Storey, I.K., Hendricks, A.E., Pandey, S., *Anal. Chim. Acta* **2002**, *453*, 89; (e) Endres, F., Abedin, S.Z.E., *Chem. Comm.* **2002**, 892; (f) Armstrong, W. D., He, L., Liu, Y.S., *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 3873.
43. Parshall, G. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 8716.
44. (a) Dyson, P. J., Gossel, M.C., Srinivasan, N., Vine, T., Welton, T., Williams, D.J., White, A.J.P., Zigras, T., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3465; (b) Hasan, M., Kozhevnikov, I.V., Siddiqui, M.R.H., Femoni, C., Steiner, A., Winterton, N., *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 795; (c) Crofts, D., Dyson, P. J., Sanderson, K.M., Srinivasan, N., Welton, T., *J. Organo. Chem.* **1999**, *573*, 292.
45. Oliveira, F. C. C., Effenberger, F.B., Sousa, M.H., Jardim, R.F., Kiyohara, P.K., Dupont, J., Rubim, J.C., Rossi, L.M., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 13558.
46. Arco, L. R., Lopez, M.T.L., Caballero, F.G., Duran, J.D.G., *J. Coll. Int. Sci.* **2011**, *357*, 252.
47. Guinier, A., *X-Ray Diffraction – In Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*. W.H.Freeman and Company: São Francisco, 1963.
48. Cullity, B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*. Massachusetts, 1956.
49. Jiang, H. G., Ruhle, M., Lavernia, E. J., *J. Mater. Res.* **1999**, *14* 549.
50. Raman, C. V., *Nature* **1928**, *121*.
51. Sala, O., *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. Editora Unesp: São Paulo, 2008.
52. Oliveira, F. C. C. O Uso de Líquidos Iônicos na Obtenção de Materiais Magnéticos Nanoestruturados. Universidade de Brasília, Brasília, 2010.
53. Drago, R. S., *Physical Methods for Chemists*. Oxford.
54. Sears, F. W., *An Introduction to thermodynamics, the kinetic theory and statistical mechanics*. Addison-Wesley: Massachusetts, 1963.
55. Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., *Princípios de Análise Instrumental* Bookman: Porto Alegre, 2002.
56. Hatakeyama, T., Quinn, F.X., *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*. Chichester: Wiley, 1999.
57. Brown, M. E., *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Principles and Practice*. Elsevier Science: Braunschweig, 1998.
58. Foner, S., *Rev. Sci. Inst.* **1959**, *30*, 548.
59. Toniolo, J., Takimi, A.S., Andrade, M.J., Bonadiman, R., Bergmann, C.P., *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 4785.
60. Abu-Reziq, R., Wang, D., Post, W., Alper, H., *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2145.
61. Cassol, C. C., Ferrera, B.C., Ebeling, G., Dupont, J., Costa Ferrera, B. 2008.
62. Cassol, C. C., Ebeling, G., Ferrera, B., Dupont, J., *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 243.

63. Kaelble, E. F., *Handbook of X-Rays - for Diffraction, Emission, Absorption and Microscopy*. McGraw - Hill Book Company: New York, 1967.
64. Qu, Y., Yang, H., Yang, N., Fan, Y., Zhu, H., Zou, G., *Mat. Lett.* **2006**, *60*, 3548.
65. Liu, C., Rondinone, A.J., Zhang, Z.J., *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 37.
66. O'Neil, H. S. C., Dollase, W. A., *Phys. Chem. Min.* **1994**, *20*, 541.
67. Clemett, S. J., Keptra-Thomas, K.L., Shimmin, J., Morphew, M., McIntosh, J.R., Bzylinski, D.A., Kirschvink, J.L., Wentworth, S.J., McKay, D.S., Vali, H., Gibson Jr., E.K., Romanek, C.S., *Amer. Miner.* **2002**, *87*, 1727.
68. Hamilton, W. C., *Phys. Rev.* **1958**, *110*, 1050.
69. Shebanova, O. N., Lazor, P., *Solid State Chem.* **2003**, *174*, 424.
70. Gasparov, L. V., Tanner, D.B., *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 7939.
71. de Faria, D. L. A., Silva, S.V., Oliveira, M.T., *J. Raman Spectrosc.* **1997**, *28*, 873.
72. Chamritski, I., Burns, G., *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4965.
73. Ohtsuka, T., Kubo, K., Sato, N., *Corrosion* **1986**, *42*, 476.
74. (a) Shemer, G., Tirosh, E., Livneh, T., Markovich, G., *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14334; (b) da Silva, S. W., Melo, T. F. O., Soler, M. A. G., Lima, E. C. D., da Silva, M. F., Morais, P. C., *IEEE Trans. Magn.* **2003**, *39*, 2645; (c) Yu, T., Shen, Z. X., Shi, Y., Ding, J., *J. Phys.: Condens. Matter.* **2002**, *14*, L613; (d) Wang, W. H., Ren, X., *J. Cryst. Growth* **2006**, *289*, 605.
75. Wang, Z., Downs, R.T., Pishedda, R.S., Saxena, S.K., Zha, C.S., Zhao, Y.S., *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 094101.
76. Jacintho, G. V. M., Brolo, A.G., Corio, P., Suarez, P.A.Z., Rubim, J.C., *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7684.
77. Tang, J., Myers, M., Bosnick, K.A., Brus, L.E., *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7501.
78. Jacintho, G. V. M., Corio, P., Rubim, J.C., *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *603*, 27.
79. Stichauer, L. G., G., *J. Appl. Phys.* **1996**, *7*, 79.
80. Inaba, N., Miyajima, H., Takahashi, H., Taketomi, S., Chikazumi, S., *IEEE Trans. Magn.* **1989**, *25*, 3866.
81. Talaty, E. R., Raja, S., Storhaug, V. J., Dolle, A., Carper, W. R., *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13177.
82. Adachi, K., Hirano, T., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2009**, *49*, 186.
83. Pavia, D., Lampman, G.M., Kriz, G.S., *Introduction to spectroscopy*. 3 ed.; Thomson learning: Bellingham, 2001.
84. Silverstein, R. M., Webster, F.X., Kiemle, D. , *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7 ed.; Wiley: 2005; p 512.
85. Bini, R. A., Marques, R.F.C., Santos, F.J., Chaker, J.A., Jafelicci Jr., M., *J. Magn. Magn. Mat.* **2012**, *324*, 534.
86. Angheluta-Durdureanu, A., Pricop, L., Stoica, I., Peptu, C.A., Dascalu, A., Marangoci, N., Doroftei, F., Chiriac, H., Pinteala, M., Simionescu, B.C., *J. Magn. Magn. Mat.* **2010**, *322*, 2956.
87. Anthony, B., Bladh, N., *Handbook of Mineralogy*. 1997; Vol. 3.
88. Hergt, R., Hiergeist, R., Hilger, I., Kaiser, W.A., Lapatnikov, Y., Margel, S., Richter, U., *J. Magn. Magn. Mat.* **2004**, *270*, 345.
89. Thang, P. D., Rijnders, G., Blank, D.H.A., *J. Magn. Magn. Mat.* **2005**, *295*, 251.
90. Sousa, M. H., Rubim, J.C., Sobrinho, P.G., Tourinho, F.A., *J. Magn. Magn. Mat.* **2001**, *225*, 67.
91. Khupse, N. D., Kumar, A., *Ind. J. Chem.* **2010**, *49A*, 635.
92. Tokuda, H., Hayamizu, K., Ishii, K., Susan, M.A.B.H., Watanabe, M., *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6103.
93. Zhang, S., Sun, N., He, X., Lu, X., Zhang, X., *J. Phys. Chem.* **2006**, *35*, 1475.

94. Videira, R. A., Antunes-Madeira, M.C., Lopes, V.I.C.F., Madeira, V.M.C., *Bioch. Biophys. Acta* **2001**, *1511*, 360.
95. Woo, K., Hong, J., Choi, S., Lee, H-W., Ahn, J-P., Kim, C.S., Lee, S.W., *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2814.