

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**NANOPARTÍCULAS DE MAGUEMITA  
COMPLEXADAS COM ÁCIDO OLEICO**

GUSTAVO BRAGA ALCÂNTARA

Brasília, 02 de junho de 2007

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**NANOPARTÍCULAS DE MAGUEMITA  
COMPLEXADAS COM ÁCIDO OLEICO**

GUSTAVO BRAGA ALCÂNTARA

ORIENTADORA:

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. MARIA APARECIDA GODOY SOLER

Brasília, 02 de junho de 2007

Aos meus pais, Edésio e Margô, pela paciência, amor, carinho, compreensão nessa profissão tão sofrida e tão mal entendida. Não conseguiria escrever uma dissertação sobre o tamanho do meu amor por eles.

# Agradecimentos

Ao meu irmão, Igor, meu amigo, meu parceiro para todos os momentos.

À minha irmã, Francisca, que me ensinou que o valor do verdadeiro amor fraternal não vem somente do sangue.

Aos meus familiares, que tão grande número sempre impressionava na pergunta de quantos tios e primos eu tinha.

À professora Maria Aparecida, que sempre me orientou para ser um cientista produtivo e relevante.

À amiga Maíra, pelas conversas sem sentido, pela compreensão da minha loucura tão confusa e neurótica, pelas lembranças de fatos inúteis e mesmo assim tão importantes, pelo companheirismo no curso de Física, pelo ciúmes, pelas diferentes formas de amar, pelos momentos eternos, inesquecíveis e incomparáveis.

À amiga Bruna que é a minha alma gêmea completa e total. À amiga Susanne, por ser as minhas 24 horas necessárias. À minha paixão Daniela, pela amizade verdadeira. Ao amigo Zé, pelas brigas e amor incondicional. À amiga Stella, pela amizade perfeita. Ao amigo Goiano, que se tornou melhor amigo perpétuo. Ao amigo Álvaro, que se tornou peça fundamental da minha felicidade. À amiga Cla, que é o meu porto seguro. Às amigas Talita e Luana, que nem a distância diminuiu o nosso amor. Ao amigo Pedro, que a cada dia me ensina o valor da amizade simples e sem complicações. Ao amigo Cebola que me ensinou o valor do perdão e de que agir e pensar andam sempre juntos. Aos amigos Evandro, Thiago, João e Diguinho, por me ensinarem que as diferenças existem para serem transformadoras e não um empecilho. À amiga Gabi, que sem ela eu não arrasaria. À amiga Steph, minha amiga ideal. Ao amigo Binho, companheiro de luta. Às amigas Amanda, Mah, Ana Cristina, Ariadne e Polliana por cada etapa da minha vida. E aos amigos Sérgio e Marianne que sempre me acolheram tão bem na salinha e sempre foram confidentes em todos os momentos. Aos amigos físicos Deise, Padre, Vivi, Dinei, Christine,

Camila, Félix, Alessandra, Jonh e Fernando pelo parceria durante um curso tão sofrido. À todos os amigos não citados mas não menos importantes.

À professora Patrícia Pommé Confessori Sartoratto e seu orientando Wesley Renato Viali do Instituto de Química - Universidade Federal de Goiás pela preparação das amostras e pelas discussões realizadas.

À professora Sônia Nair Bão e à aluna de graduação Elaine Porfilho do Instituto de Biologia - Universidade de Brasília pela ajuda na preparação das amostras para a Microscopia Eletrônica de Transmissão e pela viabilização e orientação na preparação das amostras.

Aos professores Aderbal Carlos de Oliveira e Vijayendra Kumar Garg do Instituto de Física - Universidade de Brasília pelas medidas Mössbauer e discussões realizadas.

Ao professor Sebastião William da Silva do Grupo de Nanoestruturas e Magnéticas do Instituto de Física - Universidade de Brasília ao qual participo, pelas discussões realizadas e aos amigos que vieram nesse tempo de mestrado, Juliana, Jalles, Priscila, Marcelo e Rafael. Em especial ao Fábio que é a alma do nosso laboratório.

Às funcionárias da pós-graduação Amanda e Célia Regina que sempre me atenderam com a maior simpatia e disponibilidade.

À CAPES por provir o desenvolvimento deste trabalho.

“O valor das coisas não está no tempo que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis.”

*Fernando Pessoa*

# Resumo

O uso efetivo de nanopartículas (NPs) magnéticas para uma dada aplicação é baseado principalmente nas suas características, as quais dependem dos processos de obtenção. O objetivo deste trabalho, é investigar as propriedades de NPs de maguemita cobertas com ácido oleico (AO) em função das condições de síntese. A síntese das amostras foi realizada em três etapas: obtenção da NPs de magnetita, oxidação das mesmas e tratamento superficial das NPs para adsorção de ácido oleico. Em seguida, as NPs foram diluídas em um meio adequado para produção do fluido magnético. Dois lotes de amostras foram produzidos, sendo que o primeiro foi utilizado como modelo para investigar a estabilidade estrutural de NPs de maguemita em função da concentração de ácido oléico adsorvido na superfície. No segundo, as NPs foram sintetizadas variando-se as condições da etapa de oxidação da magnetita. A oxidação foi realizada por borbulhamento de  $O_2$  e por tratamento com soluções de nitrato férrico. A influência das condições de preparação sobre as propriedades químicas e estruturais das NPs, bem como sobre o processo de adsorção da molécula de ácido oleico na superfície das NPs, foi estudada utilizando-se as técnicas de espectroscopia Raman e no infravermelho. As NPs funcionalizadas com AO apresentaram maior estabilidade química com relação à incidência do laser, quando comparadas com as não cobertas. A estabilidade estrutural das amostras cobertas com AO, sob incidência do laser, está relacionada com a quantidade de AO associada à superfície das NPs. Observou-se também que as condições de oxidação influenciam no número de moléculas de AO adsorvidas na superfície das NPs.

# Abstract

The effective use of a magnetic nanoparticle (NP) for a given application is primarily based on its physical and physicochemical characteristics, such as morphological and compositional features, and the possibility of producing the particle surface to promote specific interactions with different targets. The main objective of this work is to investigate the properties of maghemite nanoparticles capped with oleic acid (OA) towards synthesis conditions. In the first part of this work, maghemite nanoparticles capped with different concentrations of OA have been synthesized and their stabilities towards degradation have been investigated. By varying the experimental conditions of oleic acid adsorption, samples with different grafting coefficients of oleic acid molecules were obtained and investigated by using Raman and Infrared spectroscopy. The stability of oleic acid coated samples, under laser irradiation, is related with both the amount of oleic acid associated to the nanoparticle surface and the type of metal ion coordination. In the second part of this work, maghemite nanoparticles capped with oleic acid were synthesized in different conditions. Nanosized maghemite particles were obtained via oxidation of magnetite nanoparticles. The magnetite-to-maghemite oxidation was performed using two different routes, by bubbling of  $O_2$  and via treatment with ferric nitrate solution. The effect of the magnetite oxidation conditions on the adsorption process of oleic acid molecules on the nanoparticle surface has been investigated by Raman, Infrared spectroscopy. The amount of oleic acid permit a better chemical stability. It was observed too that the amount of oleic acid molecules adsorbed depends on the kind of oxidation of magnetite to maghemite.



# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Motivação . . . . .	1
<b>2</b>	<b>Fluido Magnético</b>	<b>5</b>
2.1	Nanopartículas Magnéticas . . . . .	6
2.1.1	Superparamagnetismo . . . . .	9
2.1.2	Estrutura Cristalina . . . . .	11
2.2	Estabilização dos Fluidos Magnéticos . . . . .	13
2.2.1	Interações atrativas . . . . .	14
2.2.2	Interações repulsivas . . . . .	17
2.3	Propriedades Magnéticas dos Ferrofluidos . . . . .	21
2.4	Preparação de Fluidos Magnéticos . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Caracterização de nanopartículas de óxidos de ferro</b>	<b>30</b>
3.1	Difração de Raios-X . . . . .	31
3.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão . . . . .	33
3.3	Espectroscopia no Infravermelho . . . . .	34
3.4	Espectroscopia Raman . . . . .	38
3.4.1	Efeito Raman . . . . .	39
3.5	Óxidos de ferro . . . . .	43

<b>4</b>	<b>Procedimentos Experimentais</b>	<b>50</b>
4.1	Síntese das amostras . . . . .	50
4.2	Tratamento superficial das NPs variando-se a concentração de ácido oleico . . . . .	53
4.3	As diferentes condições de oxidação da magnetita . . . . .	55
4.4	Técnicas de caracterização . . . . .	59
<b>5</b>	<b>Resultados e discussões</b>	<b>61</b>
5.1	Estudo da funcionalização das nanopartículas de maguemitita . . . . .	62
5.2	Estudo do efeito das diferentes condições de oxidação da magnetita . . . . .	68
5.2.1	Estudo do processo de oxidação nas amostras sem tratamento superficial . . . . .	69
5.3	Estudo da influência do processo de oxidação da magnetita na adsorção de ácido oleico . . . . .	79
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>96</b>
	<b>Referências</b>	<b>99</b>
<b>A</b>	<b>Apêndice</b>	<b>114</b>
A.1	Artigo publicado dentro do contexto desta dissertação . . . . .	114

# Lista de Tabelas

3.1	Classificação dos modos envolvidos na estrutura espinélio conforme a espécie de simetria $Fd3m$ [90, 93]. . . . .	44
3.2	Frequências dos modos vibracionais da maguemita obtidos da literatura. . . . .	45
3.3	Frequências dos modos vibracionais da magnetita obtidos da literatura. . . . .	46
4.1	NPs de maguemita cobertas com diferentes concentrações de ácido oleico. . . . .	55
4.2	Dados das amostras magnetita e magnetita oxidada. . . . .	56
4.3	Dados das amostras de magnetita e magnetita oxidada complexadas com AO. . . . .	58
5.1	Parâmetros obtidos dos ajustes com dois sextetos dos espectros Mössbauer para os valores do campo hiperfino $H_{ef}$ , deslocamento isomérico $\delta$ e do desdobramento quadrupolar $Q$ e intensidade relativa $I_{REL}$ para todas as amostras não funcionalizadas. . . . .	78
5.2	Medida da relação $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ das amostras magnetita e magnetita oxidada realizadas 6 semanas após a síntese. . . . .	79
5.3	Intensidade do laser ( $I_l$ ) necessária para o surgimento da fase hematita nas amostras não cobertas e cobertas com AO. . . . .	91

# Lista de Figuras

2.1	Ilustração dos arranjos dos dipolos magnéticos para fenômenos de diamagnetismo e paramagnetismo, adaptada de ROSENWEIG, R.E. [36] . . . . .	8
2.2	Ilustração dos arranjos dos dipolos para o fenômeno de ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo, adaptada de ROSENWEIG, R.E. [36] . . . . .	8
2.3	Representação de células unitárias de uma estrutura espinélio normal modificadas de: VERWEY, E.J.W. [44] (a) e WALDRON, R.D. [45] (b). . . . .	13
2.4	Representação dos fluidos magnéticos surfactados dispersos em solvente apolar e fluidos magnéticos iônicos dispersos em meio básico, $pH > 7$ . . . . .	15
2.5	Representação de duas partículas com diâmetro $d$ em um líquido carreador; a espessura da camada protetora é $\delta$ (camada iônica e/ou molecular), $s$ é a distância de superfície a superfície das partículas e $r$ é a distância entre os centros das partículas. . . . .	16
2.6	Estrutura química do Ácido Oleico, $CH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7COOH$ . . . . .	19
3.1	Difratograma de nanopartículas de $Fe_3O_4$ com diâmetro médio de 6 nm. O padrão de difração indica que as NPs possuem uma estrutura espinélio cúbica e a identificação de cada pico é feita de acordo com os índices de Miller [h,k,l]. . . . .	32
3.2	Histograma para tamanhos de NPs de $\gamma - Fe_2O_3$ funcionalizada com citrato obtido a partir de micrografias de TEM. . . . .	34

3.3	Ilustração dos tipos de coordenações bidentada, bidentada em ponte e monodentada relacionadas às ligações covalentes dos carboxilatos com os cátions na superfície de óxido de ferro. . . . .	38
3.4	Mecanismos de espalhamento de um fóton de energia $\hbar\omega_E$ . . . . .	42
3.5	Espectro Raman obtido da amostra de magnetita (bulk) . . . . .	47
3.6	Espectros Raman das amostras de hematita (a) e de maguemita (b) (bulk) obtidos por deFaria <i>et al</i> [101]. . . . .	48
3.7	Espectros Raman obtidos de NPs de hematita variando-se a intensidade do laser (de baixo para cima) 0,5; 1,6; 3,2; 6,4; 16,1 mW. . . . .	49
4.1	Esquema do processo de síntese de magnetita (amostra de magnetita precursora - P) oxidada por diferentes métodos. (a) Método N - oxidação por nitrato férrico em diferentes condições, dando origem às amostras PN1 e PN2. (b) Método B - oxidação por borbulhamento de $O_2$ em diferentes tempos, 1, 3 e 7 horas, dando origem às amostras PB1H, PB3H, PB7H respectivamente. . . . .	51
5.1	Espectro no infravermelho obtido para amostras de maguemita funcionalizadas com ácido oleico, AO1, AO2, AO3, AO4 e AO5. . . . .	64
5.2	Espectro Raman obtido da amostra de maguemita não coberta e da amostra funcionalizada com ácido oleico AO1, sob intensidade do laser incidente de 0,2 mW. Os dois espectros estão na mesma escala, para comparação. . . . .	65
5.3	Espectro Raman obtido da amostra de maguemita não coberta (a) e da amostra funcionalizada com ácido oléico AO1 (b), obtidas com intensidade do laser incidente de (de baixo para cima) 0,2; 0,6; 1,2; 2,4 e 6,0 mW. . . . .	67
5.4	Espectros de raios-X obtidos para as amostras de magnetita (P) e de magnetita oxidada por diferentes rotas PN1, PN2, PB1H, PB3H e PB7H). . . . .	70
5.5	Espectro no infravermelho obtido para a amostra precursora P e para magnetita oxidada por diferentes rotas (PN1, PN2, PB1H, PB3H e PB7H). . . . .	71

5.6	Espectros Raman obtidos das amostras: magnetita (P) (a); e magnetita oxidada PN1, sob intensidade do laser incidente de 0,5 mW. . . . .	73
5.7	Espectro Raman obtido das amostras da magnetita precursora (a) e da magnetita oxidada PB3H variando-se a intensidade do laser incidente de (de baixo para cima) 0,5; 1,6; 3,2; 6,4 e 16,1 mW. . . . .	74
5.8	Espectro Raman na configuração macro obtido da amostra precursora e das oxidadas PN1, PN2, PB1H, PB3H e PB7H para a intensidade do laser de 45mW. . . . .	75
5.9	Espectros Mössbauer obtidos da amostra precursora (a) e da magnetita oxidada PB7H (b) à temperatura de 77 K, ajustados com dois sextetos. . .	77
5.10	Micrografia obtida por TEM da amostra PB3HAO. . . . .	80
5.11	Histograma para tamanhos da amostra PB3HAO obtido a partir de micrografias de TEM. . . . .	80
5.12	Espectro no infravermelho obtido das amostras precursora e magnetitas oxidadas, funcionalizadas com AO (PAO, PN1AO, PN2AO, PB1HAO, PB3HAO, PB7HAO). . . . .	81
5.13	Espectro Raman obtido de uma amostra de ácido oleico puro com inset na região 2700-3100 $cm^{-1}$ . . . . .	83
5.14	Espectro Raman obtido da amostra precursora P antes (a) e depois de complexada com AO (b). O inset mostra o espectro para a região 2700-3100 $cm^{-1}$ da amostra PAO. A intensidade do laser é de 0,5 mW. Ambos os espectros estão na mesma escala. . . . .	85
5.15	Espectro Raman obtido da amostra magnetita oxidada PN2 antes (a) e depois de complexada com AO (b). O inset mostra o espectro para a região 2700-3100 $cm^{-1}$ na amostra funcionalizada. A intensidade do laser é de 0,5 mW. Ambos os espectros estão na mesma escala. . . . .	86

5.16	Espectros Raman obtidos da amostra de magnetita oxidada PB3HAO variando-se a intensidade do laser, (de baixo para cima) 0,5; 1,6; 3,2; 6,4; 16,1 mW, na faixa de 200 a 1800 $cm^{-1}$ (a) e na região de 2700 a 3100 $cm^{-1}$ (b). . . . .	89
5.17	Espectros Raman obtidos da amostra de magnetita oxidada PB1HAO variando-se a intensidade do laser, (de baixo para cima) 0,5; 1,6; 3,2; 6,4; 16,1 mW, na faixa de 200 a 1800 $cm^{-1}$ (a) e na região de 2700 a 3100 $cm^{-1}$ (b) . . . . .	90
5.18	Espectros Raman obtidos na configuração macro para todas as amostras complexadas com ácido oleico. A intensidade do laser foi de 45 mW . . .	92
5.19	Espectros Raman obtidos na configuração macro para as amostras de magnetita (a) e de magnetita oxidada PB7H, na região entre 200 e 800 $cm^{-1}$ . . .	94
5.20	Diagrama representando a relação entre as áreas dos picos relativos aos modos Raman ( $A_{1g}$ ) da magnetita e da maguemita, obtidos dos espectros Raman na configuração macro apresentados na figura 5.8. . . . .	95
5.21	Ilustração do modelo no qual NPs de maguemita são formadas por um caroço de $Fe_3O_4$ com uma camada externa de $\gamma - Fe_2O_3$ . . . . .	95

# Lista de Símbolos

- ↔  $Fe_3O_4$  - magnetita
- ↔  $\gamma - Fe_2O_3$  - maguemita
- ↔  $\alpha - Fe_2O_3$  - hematita
- ↔  $\chi_m$  - susceptibilidade magnética
- ↔  $M$  - magnetização do material
- ↔  $B$  - campo aplicado
- ↔  $T_c$  - temperatura de Curie
- ↔  $T_N$  - temperatura de Néel
- ↔  $E(\theta)$  - energia de anisotropia magnética por partícula
- ↔  $T_B$  - temperatura de bloqueio
- ↔  $E_{dd}$  - energia de interação dipolo-dipolo
- ↔  $\mu_0$  - permeabilidade do vácuo
- ↔  $E_{vw}$  - energia de interação Van de Waals
- ↔  $E_{es}$  - energia de interação estérica
- ↔  $E_{ele}$  - energia de interação eletrostática



- ↔  $\mu_B$  - magneton de Bohr
- ↔  $P(D)$  - distribuição log-normal
- ↔  $TEM$  - transmission electron microscopy
- ↔  $k_B$  - constante de Boltzmann
- ↔  $\xi$  - coeficiente *grafting*
- ↔  $XRD$  - X-Ray difraction
- ↔  $\varepsilon$  - permissividade do meio

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Motivação

Os nanomateriais são produzidos por associações de átomos ou moléculas e apresentam dimensões na faixa de 1 a 100 nm. Suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas dependem do tamanho e são diferentes daquelas apresentadas pelos mesmos materiais quando no estado bulk [1]. Por exemplo, as bandas em nanopartículas semicondutoras dependem muito do tamanho das mesmas [2], enquanto nanopartículas magnéticas exibem o fenômeno de superparamagnetismo, que não ocorre nos materiais bulk [3, 4].

Nas últimas décadas, nanomateriais como os óxidos de ferro superparamagnéticos, têm recebido atenção crescente em diferentes áreas tais como a física, a química, a ciência dos materiais, a engenharia, a biologia e a medicina. Interesse este, motivado por suas propriedades de superfície e magnéticas não usuais [5, 6] e potenciais aplicações [7–11]. O comportamento superparamagnético desses monodomínios magnéticos é similar ao dos materiais paramagnéticos, no sentido que eles perdem sua magnetização quando o campo magnético é removido, mas diferem no valor do momento magnético que é muito maior. Além disso, não apresentam his-

terese.

Esse grande interesse tem resultado no desenvolvimento de novas rotas de síntese, assistidas por uma variedade de técnicas de caracterização, e sofisticados processos de coberturas da superfície, obtendo-se nanomateriais magnéticos com propriedades melhores e adequados para as novas aplicações tecnológicas. A maioria das aplicações utiliza as nanopartículas magnéticas dispersas em uma fase líquida, formando dispersões coloidais estáveis. Sob a ação de um campo magnético, o sistema age macroscopicamente como uma única fase líquida, chamada de fluido magnético (FM) ou ferrofluido [12]. Os fluidos magnéticos, que têm sido mais utilizados, são baseados nas nanopartículas dos óxidos de ferro puros como a magnetita ( $Fe_3O_4$ ) e a maguemita ( $\gamma - Fe_2O_3$ ), originando suspensões coloidais estáveis e não tóxicas. Particularmente, as nanopartículas de maguemita são consideradas como uma das mais promissoras e funcionais para várias aplicações [13].

Cada uma das aplicações requer a produção de nanopartículas com características específicas, levando-se em conta a estabilidade química e estrutural do caroço e da superfície, bem como as propriedades físico-químicas da cobertura molecular adsorvida na superfície das nanopartículas. Estas características dependem tanto do processo de síntese das nanopartículas, quanto do processo utilizado na obtenção dos colóides a partir das mesmas [14]. Dentre as técnicas mais usadas na caracterização de nanopartículas estão a difração de raios-X, a microscopia eletrônica de transmissão, as espectroscopias Mössbauer, no infravermelho, e Raman. Em particular, a técnica de espectroscopia Raman vem sendo usada recentemente para estudar a estabilidade química e estrutural de nanopartículas, [15–19], para investigar algumas das propriedades da camada molecular quimiosorvida na superfície de NPs magnéticas dispersas como colóides, [20–24], para detectar moléculas adsorvidas na superfície das NPs [25, 26], e para investigar processos de passivação da superfície em NPs magnéticas [27].

---

Uma das aplicações que vem sendo desenvolvidas pelo Grupo de Nanoestruturas Semicondutoras e Magnéticas do Instituto de Física da UnB é a utilização de fluidos magnéticos em transformadores, com o objetivo de aumentar a capacidade de resfriamento e isolamento [28]. (Projeto: Desenvolvimento de fluidos magnéticos para aplicações em transformadores, CT-Energ/CNPQ.)

Os FMs a serem utilizados em transformadores de alta voltagem devem ser formados por nanopartículas magnéticas dispersas em óleo isolante mineral, ou vegetal, resultando em dispersões coloidais estáveis. Portanto, o desenvolvimento de tecnologia para obtenção de FMs com potencialidade para a utilização em transformadores, inicia-se com a síntese de nanopartículas que, após serem funcionalizadas com moléculas orgânicas, possam ser dispersas em óleo isolante, resultando em um colóide estável com propriedades elétricas adequadas nas condições de operação do transformador.

No desenvolvimento do projeto mencionado, estudos mostraram que fluidos magnéticos compostos por nanopartículas de  $\gamma - Fe_2O_3$  e dispersos em óleo isolante apresentaram propriedades elétricas adequadas para a sua utilização em transformadores. Este trabalho de dissertação foi desenvolvido dentro do escopo desse projeto e tratou da caracterização de nanopartículas de  $\gamma - Fe_2O_3$  em cada etapa do processo de síntese dos FMs, visando otimizar as propriedades dos materiais preparados.

Este trabalho tem como objetivo investigar as propriedades de nanopartículas de maguemita funcionalizadas com ácido oleico em função das condições de síntese. O interesse em estudar o ácido oleico como cobertura é devido ao fato da sua habilidade de promover uma melhor estabilidade coloidal em aplicações de transformadores, em relação aos outros ácidos carboxílicos [11] e além disso, ser usado no processo de síntese de nanocristais monodispersos [29, 30]. Inicialmente foi estudada a influência da variação da concentração de ácido oleico adsorvido na superfície das nanopartículas e em seguida foi investigado o processo de oxidação

da magnetita para obtenção de maguemita, utilizando-se duas rotas distintas. A influência das condições de preparação sobre as propriedades químicas e estruturais de NPs de magnetita e de maguemita, foram estudadas utilizando as espectroscopia Raman e no Infravermelho e como complemento a espectroscopia Mössbauer.

Esta dissertação está organizada da seguinte maneira: o Capítulo 2, discute as propriedades das nanopartículas magnéticas, os processos de estabilização e de síntese dos fluidos magnéticos. No Capítulo 3, são apresentadas as técnicas de caracterização de óxidos de ferro, como a difração de raios- X, microscopia eletrônica de transmissão, a espectroscopia no infravermelho e Raman. Os detalhes experimentais sobre os procedimentos de preparação das amostras são apresentados no Capítulo 4. Os resultados e discussões fazem parte do Capítulo 5 e a conclusão finaliza o trabalho. Em anexo os trabalhos publicados durante o período do curso de mestrado.

## Capítulo 2

# Fluido Magnético

A nanociência está em voga. Estudos mostram que sistemas bifásicos, nos quais uma das suas componentes se encontram em uma dimensão nanométrica, influenciarão o futuro tecnológico da ciência [31–33]. O assunto inclusive tem sido tratado em publicações de divulgação científica com o objetivo de informar o público leigo acerca das novas aplicações [34]. Esses sistemas, os colóides, têm como características determinantes a dimensão, a forma, as interações partícula-partícula e partícula-solvente. Dentre as dispersões coloidais, os fluidos magnéticos, ou ferrofluidos tem sido muito investigados devido às suas propriedades peculiares [35].

O fluido magnético (FM) é constituído por uma fase dispersa sólida, as nanopartículas magnéticas (NPs), e outra fase dispersora líquida, um solvente orgânico ou aquoso, apresentando estabilidade coloidal. Essa estabilidade é de extrema importância, seja na preparação, no armazenamento ou em aplicações tecnológicas. Como exemplo pode-se citar o fluido magnético formado por NPs magnéticas de maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) dispersas em meios orgânicos como hidrocarbonetos ou em água.

Em geral, na preparação do FM, a estabilidade coloidal é obtida por dois processos físicos: a repulsão eletrostática e/ou a estérica que se contrapõem à atração

---

de Van der Waals existente entre as nanopartículas [36]. Normalmente, a produção de FMs é realizada em três etapas: inicialmente as nanopartículas (caroço) são sintetizadas; após a síntese, elas sofrem um tratamento superficial, e finalmente são dispersas em um meio adequado para promover a estabilidade coloidal do sistema. Porém, existem alguns processos de preparação nos quais as três etapas são realizadas simultaneamente e o FM é obtido em uma única etapa, ou em outros casos, em duas. Na etapa final, estes FMs apresentam propriedades tanto magnéticas quanto coloidais originando características não usuais, como o superparamagnetismo na temperatura ambiente.

Neste capítulo serão abordadas algumas propriedades das NPs magnéticas, produção de fluidos magnéticos e a física das interações que influenciam na estabilização desses colóides.

## 2.1 Nanopartículas Magnéticas

Entender as propriedades magnéticas das NPs é um tema central no estudo de colóides magnéticos. As propriedades de nanomateriais magnéticos resultam tanto de características intrínsecas quanto das interações entre partículas. Assim, as propriedades macroscópicas das NPs magnéticas são largamente afetadas pela sua estrutura microscópica.

As respostas magnéticas dos materiais estudados podem ser dadas em termos dos dipolos magnéticos e da susceptibilidade magnética, que é a grandeza que caracteriza a resposta do material ao campo magnético aplicado e é dada por  $\chi_m = \frac{M}{B}$  [37], em que  $M$  é a magnetização do material e  $B$  é o campo aplicado. Assim, materiais em geral podem ser descritos como diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos de acordo com o arranjo de seus dipolos magnéticos na presença e/ou na ausência de um campo magnético ex-

terno e da sua susceptibilidade magnética ( $\chi_m$ ).

Em alguns materiais, na ausência de um campo externo, as órbitas eletrônicas são orientadas aleatoriamente e os momentos dipolares se cancelam. Ao se aplicar um campo magnético, pode ocorrer uma pequena variação antiparalela nos momentos dipolares. Quando isso ocorre, o material é dito diamagnético. Esse efeito é caracterizado por uma pequena susceptibilidade negativa,  $\chi_m < 0$  e uma magnetização contrária e proporcional ao campo. Quando essa pequena variação é paralela ao campo externo aplicado, o material é dito paramagnético. O paramagnetismo é caracterizado por uma pequena susceptibilidade positiva,  $\chi_m > 0$  e uma magnetização na direção e proporcional ao campo aplicado. A figura 2.1 mostra os arranjos dos dipolos magnéticos para esses fenômenos.

Quando se trata de um material ferromagnético, ele possui magnetização espontânea abaixo de certa temperatura  $T_c$ , a temperatura de Curie. Onde,  $T_c$  é a temperatura acima da qual a magnetização espontânea desaparece, ou seja, ela separa a fase paramagnética desordenada em que  $T > T_c$ , da fase ferromagnética ordenada, em que  $T < T_c$ . Uma ilustração do arranjo do dipolo para o ferromagnético é mostrada na figura 2.2.

Quando os momentos dipolares são diferentes, na ausência de campo externo aplicado, tanto na magnitude quanto no sentido, têm-se materiais ferrimagnéticos. Nestes materiais, os dipolos magnéticos fracos estão alinhados antiparalelamente aos dipolos adjacentes mais fortes. Por fim, nos materiais antiferromagnéticos, os dipolos adjacentes são antiparalelos na ausência de um campo externo e possuem a mesma magnitude e assim se cancelam. Isso ocorre abaixo de outra temperatura de ordenamento  $T_N$ , a temperatura de Néel. Acima de  $T_N$ , o material se comporta como paramagnético [38]. Esses fenômenos magnéticos são ilustrados na figura 2.2.

Para estudar esses materiais, utiliza-se a curva de magnetização  $M$  ou de indução magnética  $B$  versus o campo magnético  $H$ . Da curva de magnetização,



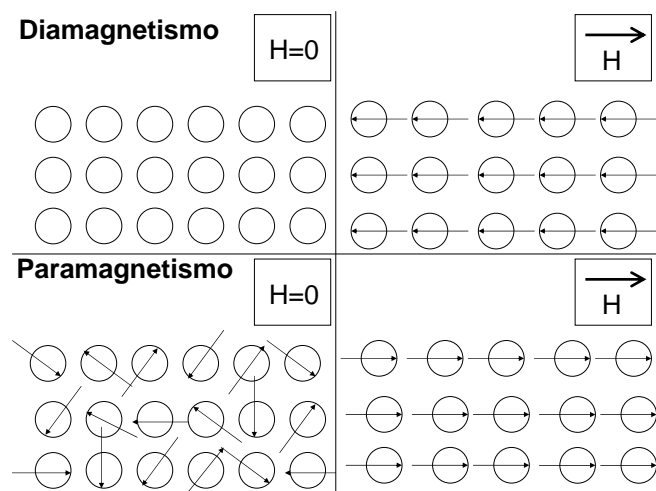


Figura 2.1: Ilustração dos arranjos dos dipolos magnéticos para fenômenos de diamagnetismo e paramagnetismo, adaptada de ROSENWEIG, R.E. [36]

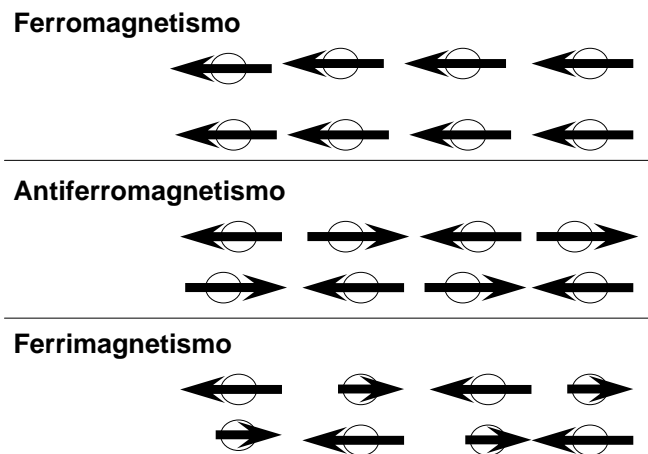


Figura 2.2: Ilustração dos arranjos dos dipolos para o fenômeno de ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo, adaptada de ROSENSWEIG, R.E. [36]

---

obtem-se informações como a magnetização de saturação  $M_s$ ; a magnetização remanescente  $M_r$ , a magnetização residual sem campo magnético aplicado; e o campo coercivo  $H_c$ , o campo externo necessário para reduzir a magnetização a zero.

O comportamento magnético das nanopartículas individuais se deve principalmente ao efeito do tamanho que se torna mais relevante quanto este diminui. Um efeito de tamanho muito estudado é o superparamagnetismo que junto com as estruturas cristalinas das nanopartículas, formam o escopo desta seção.

### 2.1.1 Superparamagnetismo

Experimentalmente, um ferromagneto pode se encontrar numa condição magnetizada ou desmagnetizada. Isso se deve ao fato de que um material ferromagnético é formado por uma estrutura de multidomínios constituída por regiões com magnetização uniforme separadas por paredes de domínio. Esses domínios são magnetizados aleatoriamente e assim o material pode apresentar um aspecto desmagnetizado do ponto de vista macroscópico. A formação dessas paredes, que dividem os domínios, se dá devido ao balanço energético entre a energia magnetostática ( $\Delta E_{MS}$ ), que aumenta à medida que o volume dos materiais aumenta, e a energia de parede de domínio ( $\Delta E_{PD}$ ), que aumenta proporcionalmente à área interfacial entre os domínios. Se o tamanho da partícula é reduzido, existe um volume crítico que requer mais energia para criar uma parede de domínio do que para reduzir a energia magnetostática. Assim, o sistema não se dividirá mais, e manterá a estrutura magnética em monodomínios. Esse valor crítico depende da magnetização de saturação da partícula, da energia anisotrópica e das interações individuais entre os spins. Esse valor é chamado diâmetro crítico, abaixo do qual a partícula pode ser representada por um monodomínio [5, 39].

Uma partícula de monodomínio é uniformemente magnetizada com os spins alinhados na mesma direção. A magnetização vai ser revertida por rotação dos spins

já que não tem parede de domínio para impedi-la. Assim, como o campo coercivo  $H_c$  necessário para reduzir a magnetização  $M$  para zero, será alto, as nanopartículas de monodomínio apresentarão grande coercividade. Esse efeito ocorre quando o tamanho das partículas continua a diminuir e a energia térmica começa a se equiparar à energia necessária para reverter a direção do spin, formando assim o estado superparamagnético.

Considerando uma partícula de monodomínio, a energia de anisotropia magnética por partícula,  $E(\theta)$  que é responsável por manter os momentos magnéticos alinhados numa certa direção, pode ser escrita como:

$$E(\theta) = K_{ef}V \sin^2 \theta \quad (2.1)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre o eixo de anisotropia e o de magnetização, e  $K_{ef}V$  é a energia de barreira anisotrópica efetiva que separa as duas direções de magnetização.

Com a diminuição das dimensões da partícula, a energia térmica,  $k_B T$ , excede a energia de barreira  $K_{ef}V$  e a magnetização é facilmente revertida. Para  $k_B T > K_{ef}V$ , o sistema se comporta como um paramagneto, mas com um momento magnético atômico gigante (superparamagnetismo). Quando essa relação ocorre, a energia térmica é grande o suficiente para induzir flutuações da magnetização dentro da partícula com um tempo chamado de relaxação magnética  $\tau$ . Este foi determinado por Néel [40] e é dado por:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{ef}V}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

onde  $k_B$  é constante de Boltzmann e  $\tau_0$  assume os valores na faixa de  $10^{-11}$  –  $10^{-9}$ s. O trabalho de Néel foi posteriormente complementado por Brown [41] e a equação (2.2) foi chamada de modelo de Néel-Brown [5].

Se o tempo característico de uma medida ( $t_m$ ) é muito menor que o  $\tau$ , em uma dada temperatura, o momento atômico da partícula se mantém bloqueado durante o período de observação. Na situação contrária,  $t_m > \tau$ , o sistema se encontraria no estado desbloqueado (superparamagnético). A temperatura que separa esses dois regimes é chamada de temperatura de bloqueio,  $T_B$ . Para curvas de magnetização versus campo magnético, um colóide superparamagnético não vai apresentar histerese quando a medida for feita em  $T > T_B$ .

### 2.1.2 Estrutura Cristalina

Conforme foi discutido, as estruturas cristalinas das nanopartículas magnéticas são fundamentadas na existência de muitos domínios magnéticos. Estes, foram postulados por Pierre Weiss em 1907, nos materiais ferromagnéticos. Os multi-domínios são magnetizados para minimizar a energia do campo, que seria considerável se o material fosse magnetizado em uma única direção. Já as paredes de domínio influenciam na variação da energia eletrostática do sistema [37].

Pela teoria do ferromagnetismo, postulada por Werner Heisenberg em 1928, quando um spin muda de um alinhamento paralelo para um alinhamento antiparalelo em átomos vizinhos, é acompanhado de uma mudança na distribuição da carga elétrica nos átomos. Essa distribuição altera a energia eletrostática do sistema. Os tipos de alinhamento determinam o comportamento magnético do material.

As ferritas, que formam o escopo deste trabalho, são materiais ferrimagnéticos que exibem magnetização espontânea à temperatura ambiente. Elas apresentam os fenômenos de magnetização de saturação, de histerese e sua magnetização espontânea desaparece acima da temperatura de Curie  $T_c$ , tornando-se um material paramagnético.

As ferritas são óxidos que podem ser representados pela fórmula geral  $(M^{2+})[Fe_2^{3+}]O_4^{2-}$ , originando os óxidos mistos, onde  $M^{2+}$  é um cátion divalente

de um material metálico (Co, Ni, Mn, Cu, Zn e Cd), ou óxidos puros com  $M = Fe$ . Os principais óxidos de ferro usados na preparação de FMs são a magnetita ( $Fe_3O_4$ ) e a maguemita ( $\gamma-Fe_3O_4$ ). Esses óxidos de ferro apresentam uma estrutura do tipo espinélio, formada por uma rede cúbica unitária de face centrada (fcc) de ânions de oxigênio, com sítios preenchidos por cátions. Existem dois tipos de sítios, diferindo na coordenação: tetraédrica (A) e octaédrica (B). Considerando-se um cubo elementar, com aresta de  $8\text{\AA}$ , que contém 32 íons de oxigênio, os cátions ocupam somente 8 sítios tetraédricos (sítios A) e 16 sítios octaédricos (sítio B). O grupo espacial de simetria ao qual as estruturas espinélio pertencem é chamado de  $O_h^7(Fd3m)$ .

As simetrias translacional e local correspondentes ao grupo espacial  $O_h^7$  são aplicadas somente se todos os íons  $M^{2+}$  se encontram nos sítios tetraédricos, e todos os  $Fe^{3+}$  nos sítios octaédricos. Nessa configuração a estrutura espinélio é chamada normal e a célula unitária é representada na figura 2.3. Porém, existe outro tipo de distribuição catiônica para a estrutura espinélio, chamada de inversa, onde a metade dos cátions de  $Fe^{3+}$  está no sítio A e o restante juntamente com os íons  $M^{2+}$  são distribuídos pelo sítio B. Os casos intermediários entre os tipos normal e inverso são chamados de estrutura espinélio mista, e para caracterizá-los detalhadamente é necessário fornecer o grau de inversão. A fórmula química que descreve esse grau é dada por:



onde os cátions no sítio B estão em colchete. Para a estrutura espinélio normal  $\delta = 1$ , e para a inversa,  $\delta = 0$ .

A maguemita apresenta uma estrutura espinélio inversa, com uma distorção de subrede tetragonal que pertence ao grupo espacial  $P4332(N_o : 212)$  [42]. A maguemita pode ser vista como uma forma de magnetita deficiente em ferro, com uma fórmula estrutural  $Fe_{21,33}^{3+} [\square_{2,67}] O_{32}$ , em que  $\square_{2,67}$  representa as vacâncias nos

sítios octaédricos da estrutura espinélio [43].

A maguemita é obtida por meio de um processo de oxidação da magnetita, processo este que pode ser natural ou induzido. Além disso, se houver ainda uma variação da temperatura do meio, a magnetita pode sofrer uma transição de fase, originando uma mais estável, a hematita ( $\alpha - Fe_2O_3$ ). Esta apresenta uma célula primitiva hexagonal idêntica ao  $\alpha - Al_2O_3$  e pertence ao grupo de simetria espacial  $D_{3d}^6$  [43].

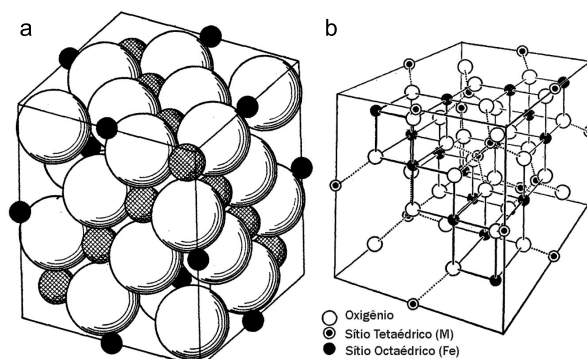


Figura 2.3: Representação de células unitárias de uma estrutura espinélio normal modificadas de: VERWEY, E.J.W. [44] (a) e WALDRON, R.D. [45] (b).

## 2.2 Estabilização dos Fluidos Magnéticos

A propriedade mais importante dos fluidos magnéticos é a estabilidade, sendo de grande interesse tecnológico. Ao longo do tempo, as nanopartículas dispersas no fluido tendem a se aglomerar para reduzir a alta energia livre da superfície. Como esse processo é lento, as propriedades dos fluidos se mantêm inalteradas por um longo período. Portanto essa estabilidade não se trata de uma estabilidade termodinâmica e sim de uma agregação muito lenta. Ela é chamada de estabilidade coloidal, e se refere a uma estabilização cinética [46]. Por isso, os processos que

---

regem essa agregação devem ser entendidos, para tentar evitá-la e promover a estabilidade pelo maior tempo possível. Esta agregação pode ocorrer por dois processos: a floculação ou a coagulação. Na primeira se formam flocos, agregados de partículas coloidais, pouco densos e se desfazem por diluição ou adição de eletrólito. Já a coagulação é resultante de uma agregação de partículas primárias na forma de um coágulo, mais coeso e denso que o floco [47].

Uma das condições para que as partículas continuem suspensas no líquido carreador é que as mesmas se mantenham em suspensão devido à agitação térmica. Ou seja, as interações atrativas devem ser balanceadas pelas interações repulsivas, caso contrário se formam aglomerados que destroem a estabilidade do fluido magnético.

Os fluidos magnéticos são diferenciados pelo tipo de interação que as nanopartículas sofrem no líquido carreador para manter a estabilidade. Têm-se os *fluidos magnéticos iônicos* (FMI) que evitam a agregação com uma interação eletrostática e os *fluidos magnéticos surfactados* (FMS), nos quais as NPs são recobertas com um surfactante, ocorrendo uma repulsão estérica que se contrapõe à ação das forças de van der Waals e de dipolo magnético. A figura 2.4 mostra uma ilustração desses dois tipos de FMs. Existem ainda os fluidos híbridos que apresentam ambas as características.

As interações atrativas e repulsivas que influenciam a estabilidade coloidal desses sistemas serão discutidas a seguir.

### 2.2.1 Interações atrativas

#### Interação dipolar magnética

Um fluido magnético típico contém em torno de  $10^{16}$  partículas por centímetro cúbico [25] e logo colisões entre elas são freqüentes. Considerando duas cargas

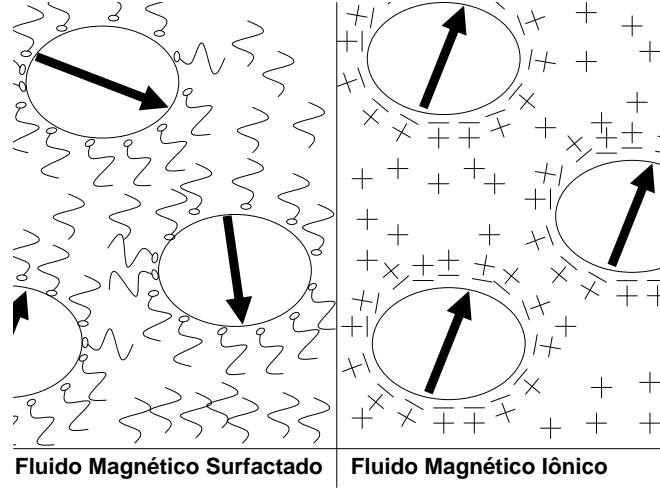


Figura 2.4: Representação dos fluidos magnéticos surfactados dispersos em solvente apolar e fluidos magnéticos iônicos dispersos em meio básico,  $pH > 7$ .

de mesma intensidade e sinais iguais, separadas por uma distância  $s + d$ , onde  $s$  é a distância de superfície a superfície da NPs, e o  $d$  é o diâmetro das partículas, conforme o esquema mostrado na figura 2.5.

A energia de interação dipolo-dipolo  $E_{dd}$  entre duas partículas com momentos magnéticos  $\mathbf{m}_1$  e  $\mathbf{m}_2$ , é uma interação de longo alcance, dada por [36]:

$$E_{dd} = \frac{1}{4\pi\mu_0} \left[ \frac{\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2}{r^3} - \frac{3}{r^5} (\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{m}_2 \cdot \mathbf{r}) \right] \quad (2.4)$$

Quando os momentos estão alinhados, ou seja,  $\mathbf{m}_1 = m\hat{\mathbf{m}}$ ,  $\mathbf{m}_2 = m\hat{\mathbf{m}}$  e  $\mathbf{r} = r\hat{\mathbf{r}}$ , substituindo em (2.4):

$$\begin{aligned} E_{dd} &= \frac{1}{4\pi\mu_0} \left[ \frac{m^2}{r^3} - \frac{3}{r^3} (m)(m) \right] \\ &= \frac{m^2}{2\pi\mu_0 r^3} \end{aligned} \quad (2.5)$$



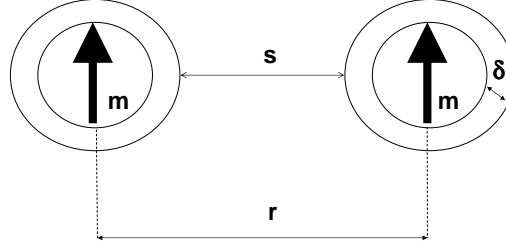


Figura 2.5: Representação de duas partículas com diâmetro  $d$  em um líquido carreador; a espessura da camada protetora é  $\delta$  (camada iônica e/ou molecular),  $s$  é a distância de superfície a superfície das partículas e  $r$  é a distância entre os centros das partículas.

Considerando-se agora que  $r = (s+d)$  e que  $m = \frac{\mu_0 M \pi d^3}{6}$ , onde  $M$  é a magnetização,  $\mu_0$  a permeabilidade do vácuo e  $d$  o diâmetro das partículas. Substituindo-se em (2.5) tem-se:

$$E_{dd} = \frac{\mu_0 M^2 \pi d^3}{9(l+2)^3}, \quad (2.6)$$

onde  $\left(l = \frac{2s}{d}\right)$

Considerando-se o caso das partículas em contato, ou seja,  $l = 0$  e que o volume das nanopartículas é  $V = \frac{\pi d^3}{6}$ , tem-se que:

$$E_{dd} = \frac{\mu_0 M^2 V}{12} \quad (2.7)$$

que é a energia de contato entre as NPs.

## Interação de Van der Waals

Outro tipo de interação atrativa é a interação de Van der Waals. Ela faz com que átomos neutros ou moléculas se atraiam e sejam atraídos por cargas elétricas devido à flutuação de energia das forças dipolo-dipolo que estão sempre presentes. Essa interação de Van der Waals ocorre por causa de vários tipos de interações, como as interações entre dipolos induzidos e dipolos permanentes. A energia de interação entre duas partículas esféricas idênticas,  $E_{vw}$ , é dada por [36]:

$$E_{vw} = \frac{-A}{6} \left[ \frac{2}{l^2 + 4l} + \frac{2}{(l + 2)^2} + \ln \frac{l^2 + 4l}{(l + 2)^2} \right] \quad (2.8)$$

onde  $A$  é a constante de Hamaker, que depende das propriedades dielétricas das NPs e do meio e  $l$  como definido anteriormente na equação (2.6). O seu valor é calculado a partir do número de átomos por unidade de volume e da polarizabilidade.

Percebe-se pela equação (2.8) que a força de van der Waals é proporcional a  $l^{-1}$  para partículas que estão próximas e a  $l^{-6}$  para as que estão distantes. Essa dependência em  $l^{-1}$  indica que uma energia infinita é requerida para separar um par de partículas que se agregaram e que para as partículas coloidais coagularem, elas têm que estar separadas por distâncias da ordem de grandeza de raios moleculares. Para se obter FMs estáveis, faz-se necessário introduzir interações repulsivas que se oponham a esses tipos de interações atrativas, que serão discutidas a seguir.

### 2.2.2 Interações repulsivas

#### Interação estérica

Neste caso, a interação repulsiva se origina com as moléculas adsorvidas de acordo com o tratamento superficial realizadas nas NPs. Quando adsorvidas nas

superfícies das nanopartículas, as moléculas com alta afinidade pelo líquido dispersor apresentam uma interação estérica entre elas. Elas impedem a aproximação das NPs e a eventual agregação das mesmas, ao preencherem os espaços ao redor delas, provocando uma barreira estérica à aproximação.

Esses materiais adsorvidos, também chamados de agentes de proteção, são formados por grupos polares que se ligam à superfície das nanopartículas e por caudas escolhidas com propriedades semelhantes às do líquido carreador. O papel desse material adsorvido, ou surfactante, é produzir uma repulsão entrópica para suprimir a atração de curto alcance promovida pela força de van der Waals, prevenindo uma agregação irreversível [48]. Quando duas partículas se aproximam uma da outra, elas tenderão a comprimir as camadas adsorvidas na superfície que agem como amortecedores. Um esquema representativo foi mostrado na figura 2.4.

A energia de repulsão por unidade de área da superfície entre duas esferas idênticas, mostrada na figura 2.5, é dada por [36]:

$$E_{es} = \frac{\pi d^2 \xi kT}{2} \left[ 2 - \frac{l+2}{t} \ln \left( \frac{1+t}{1+l/2} \right) - \frac{l}{t} \right] \quad (2.9)$$

onde  $l = 2s/d$ ,  $t = 2\delta/d$ ,  $d$  é o diâmetro da partícula,  $s$  é a distância de superfície a superfície,  $k$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura do sistema,  $\delta$  o comprimento da molécula adsorvida e  $\xi$  é a concentração superficial das moléculas adsorvidas, chamado de coeficiente *grafting*.

O grupo de adsorção polar pode ser um ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido carboxílico, fostato entre outros. O grupo polar reativo pode ser encontrado na cabeça do dispersante ou distribuído pelo comprimento da molécula. Em alguns casos, esses agentes de proteção ocupam muito volume, podendo diminuir proporcionalmente a parte magnética sólida do colóide, e ainda, longas cadeias podem causar floculação [36]. Um exemplo de uma molécula de proteção é o ácido oleico (18 carbonos), que é um agente utilizado na dispersão de nanopartículas magnéticas em

hidrocarbonetos. A figura 2.6 apresenta a estrutura química da molécula de ácido oleico. Observa-se que numa ponta ela apresenta o grupo funcional COOH.

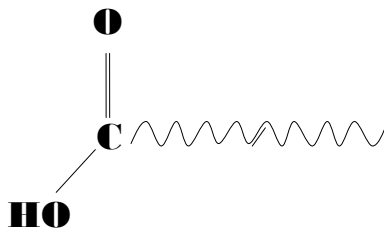


Figura 2.6: Estrutura química do Ácido Oleico,  $CH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7COOH$ .

Essas interações de repulsão são de extrema valia, já que camadas adsorvidas de agentes de proteção acarretam uma diminuição na constante efetiva de Hamaker, enfraquecendo a atração promovida pela força de van der Waals entre as nanopartículas. Quando moléculas são adsorvidas nas superfícies das nanopartículas, de uma maneira que elas possam se estender para o líquido dispersor, ocorre uma diminuição da desordem do sistema à medida em que as nanopartículas se aproximam.

### Interação eletrostática

Outro tipo de interação repulsiva utilizada para se obter a estabilização dessas dispersões coloidais é a repulsão eletrostática. Quando as partículas possuem cargas e potenciais de superfícies iguais e de mesmo sinal, elas tendem a se repelir, criando uma barreira de potencial que impede a agregação [49].

Em um meio polar, as partículas adquirem cargas elétricas superficiais originárias da ionização, da adsorção de íons ou da dissolução de íons. Essa distribuição

influencia os íons do meio em torno das partículas, em que os íons de carga oposta, os contra-íons, são atraídos para a superfície da NP e os íons de carga de mesmo sinal, que não foram adsorvidos (co-íons) são repelidos. Com isso, o efeito de movimento térmico leva à formação da dupla camada elétrica, formada por duas partes : a região interna, com os íons adsorvidos e uma região difusa, na qual se distribuem os contra-íons em excesso e os co-íons [47].

O estudo sobre a formação das cargas na superfície das NPs é muito complexo e não foi ainda totalmente entendido. Uma análise mais simples sobre a camada difusa foi feita por Gouy e Chapman [50] onde se considerou a superfície da partícula plana, de extensão finita, com cargas distribuídas uniformemente, os íons tratados como  $z$  cargas puntiformes de acordo com a distribuição de Boltzmann, obtendo-se [47] :

$$E_{eletrstatica} = \frac{B\epsilon k^2 T^2 a \gamma^2}{z^2} \exp[-\kappa x] \quad (2.10)$$

onde  $x$  é a menor distância entre esferas idênticas de raio  $a = \frac{D}{2}$  e diâmetro  $D$ ,  $B = 4,36 \times 10^{20} A^{-2} s^{-2}$  e  $\gamma$  é dado por:

$$\gamma = \frac{\exp[ze\psi_\delta/2kT] - 1}{\exp[ze\psi_\delta/2kT] + 1} \quad (2.11)$$

onde  $\psi_\delta$  é o potencial de Stern (ou zeta) e  $\kappa$  é dado por:

$$\kappa = \left( \frac{2e^2 N_A c z^2}{\epsilon k T} \right)^{1/2} \quad (2.12)$$

onde  $N_A$  é a constante de Avogrado,  $c$  a concentração do eletrólito e  $\epsilon$  é a permissividade do meio.

Existem ainda outros tipos de interações que são importantes na estabilidade do colóide. A força gravitacional atrai as partículas enquanto a agitação

térmica se contrapõe, fazendo com que as partículas fiquem dispersas no líquido, voltando a um equilíbrio isotrópico. Duas interações também podem agir concomitantemente, como a estérica e a eletrostática, isso ocorre quando as moléculas adsorvidas na superfície das partículas possuem cargas elétricas, compatíveis com a estabilização no solvente, dando origem à repulsão eletrostérica.

### 2.3 Propriedades Magnéticas dos Ferrofluidos

Em um ferrofluido, cada partícula possui um momento magnético associado  $\mathbf{m}$ . Na ausência de um campo externo aplicado, as partículas são orientadas aleatoriamente, e assim o fluido não tem magnetização líquida. Entretanto, para um campo fraco, os momentos magnéticos já se alinham ao campo aplicado em detrimento da agitação térmica. Com o aumento da magnitude do campo, os momentos magnéticos das NPs se tornam mais alinhados com a direção do campo e possuirão um momento magnético atômico gigante, caracterizando o superparamagnetismo no FM. Para estudar esse efeito, utiliza-se a teoria clássica de Langevin [36]. Supondo um campo  $\mathbf{H}$  agindo em um material magnetizado com magnetização  $\mathbf{M}$ . Esse material será sujeito ao torque  $\delta\vec{\tau}$  devido a esse campo determinado por:  $\delta\vec{\tau} = \mu_0\mathbf{M} \times \mathbf{H}$ . Assumindo que as interações magnéticas partícula-partícula são irrelevantes, têm-se:

$|\delta\vec{\tau}| = \mu_0MH \sin\theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo entre o módulo de  $\mathbf{M}$  e  $\mathbf{H}$ . Se a partícula tem volume  $V$  e a magnitude  $m$  do seu momento magnético é igual a  $\mu_0MV \Rightarrow \tau = \mu_0MHV \sin\theta \Rightarrow \tau = mH \sin\theta$ .

A energia utilizada ao se rotacionar a partícula para o alinhamento paralelo é dada pela integral do torque sobre o ângulo  $\theta$  [36]:

$$E = \int_0^\theta \tau d\theta = mH \int_0^\theta \sin\theta d\theta = mH(1 - \cos\theta) \quad (2.13)$$

Para uma quantidade definida de partículas  $n(\theta)$ , a função de distribuição angular é dada por:

$$n(\theta)d\theta \propto \frac{N}{2}e^{-\frac{E}{kT}} \sin \theta d\theta \quad (2.14)$$

onde  $e^{-\frac{E}{kT}}$  é o fator de Boltzman,  $N$  o número total de partículas e  $k$  é a constante de Boltzman. Esse fator é proporcional à probabilidade de encontrar uma partícula em uma dada direção, na presença de um campo externo a uma dada temperatura  $T$ .

O momento dipolar efetivo de uma partícula é dado pela componente ao longo da direção do campo, ou seja,  $m \cos \theta$ . Para calcular o valor médio de  $m \cos \theta$  em termos da função de distribuição angular,  $\bar{m}$ , tem-se:

$$\bar{m} = \langle m \cos \theta \rangle = \int_0^\pi m \cos \theta n(\theta) d\theta / \int_0^\pi n(\theta) d\theta \quad (2.15)$$

Substituindo-se (2.13) em (2.14) e o resultado da expressão  $n(\theta)$  em (2.15), tem-se:

$$n(\theta)d\theta = \frac{N}{2}e^{-\frac{mH(1-\cos \theta)}{kT}} \sin \theta d\theta$$

$$\bar{m} = \int_0^\pi m \cos \theta e^{\alpha \cos \theta} d \cos \theta / \int_0^\pi e^{\alpha \cos \theta} d \cos \theta \quad (2.16)$$

onde  $\alpha = \frac{mH}{kT}$ . Reescrevendo (2.16):

$$\bar{m} = \frac{m}{\alpha^2} \int_0^\pi \alpha \cos \theta e^{\alpha \cos \theta} d \cos \theta / \frac{1}{\alpha} \int_0^\pi e^{\alpha \cos \theta} d \alpha \cos \theta \quad (2.17)$$

Tem-se que o valor da integral do numerador da equação 2.17 é:

$$[\alpha e^\alpha + \alpha e^{-\alpha} - e^\alpha + e^{-\alpha}]$$

e o valor da integral do denominador da equação 2.17 é:

$$[e^\alpha + e^{-\alpha}]$$

Assim, o valor médio do momento magnético é dado por:

$$\begin{aligned} \bar{m} &= m \left( \frac{e^\alpha + e^{-\alpha}}{e^\alpha - e^{-\alpha}} \right) - \frac{m}{\alpha} \left( \frac{e^\alpha - e^{-\alpha}}{e^\alpha - e^{-\alpha}} \right) \\ \therefore \frac{\bar{m}}{m} &= \coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \equiv L(\alpha) \end{aligned} \quad (2.18)$$

A magnetização de uma amostra superparamagnética segue a função Langevin da equação 2.18. Um momento magnético  $\mathbf{m}$  típico de NPs magnéticas pode ser muitas vezes (da ordem de  $10^2 - 10^4$ ) maior que o momento de um elétron ( $\mu_e \sim 1\mu_B$ ), onde  $\mu_B$  é o magneton de Bohr [51].

É importante salientar que os agentes de proteção, usados como estabilizadores das NPs magnéticas, também possuem uma influência nas propriedades magnéticas, ou seja, os ligantes podem modificar a anisotropia e o momento magnético dos átomos metálicos localizados na superfície da partícula [52]. Esses átomos que se encontram na superfície também têm efeito no decréscimo da magnetização, devido ao efeito da superfície.

Se a magnetização total de um sistema de partículas é medida com um tempo comparável com o tempo de bloqueio, que é o tempo em que o sistema se encontra bloqueado, a magnetização vai envolver durante o experimento uma relaxação magnética. Existem dois tipos de mecanismos de relaxação. Primeiro, o tempo de relaxação determinada por Néel 2.2, como visto na seção (2.1.1). No fluido magnético, as NPs se encontram dispersas em um líquido carreador, e sofrem uma difusão rotacional, levando ao segundo tipo, a relaxação Browniana,  $\tau_B$ , dado por [36]:



$$\tau_B = 3V\eta_0/kT \quad (2.19)$$

em que  $V$  é o volume hidrodinâmico da partícula, considerando-se o volume do caroço + molécula adsorvida + a interação com o meio em que a partícula se encontra dispersa, e  $\eta$  é a viscosidade do líquido carreador.

A relaxação browniana só tem relevância quando as partículas estão dispersas em um líquido, o que não ocorre no caso da relaxação de Néel, que não depende do estado das NPs. Quando  $\tau_N \ll \tau_B$ , a relaxação ocorre por meio do mecanismo de Néel e o material possui um *superparamagnetismo intrínseco*. Quando  $\tau_N \gg \tau_B$ , a relaxação vai ser determinada pelo mecanismo Browniano e o material exibe um *superparamagnetismo extrínseco* [36].

## 2.4 Preparação de Fluidos Magnéticos

Para se obter FMs com propriedades requeridas pelas mais diversas aplicações é necessário ter como material de partida, nanopartículas magnéticas estáveis. Elas devem possuir magnetização grande, e no caso das aplicações em nanomedicina, preferencialmente superparamagnéticas, estabilizadas com agentes específicos para promover interações com diferentes alvos. As NPs devem apresentar uniformidade da forma e dimensão, de modo que tenham propriedades físicas e químicas uniformes e estáveis. Portanto, a busca por técnicas de produção de NPs que sejam simples e produzam grandes quantidades de material tem sido uma constante nas últimas décadas. Elas devem ter um alto controle das variáveis como as dimensões, a cristalinidade, a estabilidade química e estrutural, com distribuições de tamanhos uniformes e que produzam FMs estáveis, sem agregados. Essas características vão influenciar as propriedades magnéticas dos materiais nas suas mais diversas aplicações tecnológicas como transporte de drogas [35] e spin-eletrônica [11, 54].

---

As nanopartículas de ferritas podem ser preparadas por várias técnicas, físicas e químicas ou uma mistura das duas. As rotas físicas incluem a redução de tamanho por meio de moagem de partículas micrométricas [36, 53], a de deposição de vapor [55] e a de arco de carbono [56]. Entre os métodos químicos, pode-se citar: a coprecipitação por meio de hidrólise alcalina em meio aquoso [14, 49, 57–59], em microemulsão [60, 61] e em micelas reversas [62, 63] e a decomposição térmica [64, 65].

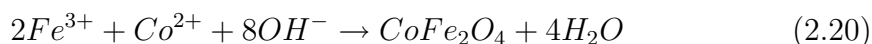
Na técnica pioneira para preparar FMs, as NPs eram obtidas por meio de processo de moagem de um material magnético (com dimensões micrométricas) na presença de um solvente e de um surfactante [36, 53]. O surfactante age nas microfissuras das micropartículas, facilitando a sua fragmentação. As características dos materiais precursores influenciam no processo de redução e nas propriedades do produto final, tais como dureza, cristalinidade, micro-fissuras e plasticidade que influenciarão o tamanho final do material obtido. Para se obter NPs da ordem de 50 nm ou menor, pode se levar em torno de um mês no processo de moagem. Neste processo, um surfactante é adsorvido na superfície das NPs, promovendo a estabilidade na suspensão (solvente) por meio do mecanismo de repulsão estérica. Em 1965, Papell reduziu o tamanho de partículas micrométricas de magnetita, por processo de moagem, dispersas em heptano e na presença de ácido oléico. Esse fluido estável foi desenvolvido visando o controle do fluxo de combustível em gravidade zero para o projeto Apolo [66]. Em seguida, Kaiser e Rosensweig (1970) desenvolveram a preparação de FM à base de magnetita, com diâmetros na faixa de 6 a 10 nm estabilizadas em vários tipos de solventes, inclusive água [67, 68]. Massart foi o primeiro a propor um método químico para dispersar magnetita em meios ácido e básico [49].

Nesta seção será apresentado o método de coprecipitação por hidrólise alcalina em meio aquoso para obtenção de NPs magnéticas e sua estabilização como colóide. Método este que será utilizado para obtenção das amostras a serem estu-

dadas neste trabalho.

O método de coprecipitação em meio aquoso é um método de baixo custo e conveniente para preparação de NPs em grandes quantidades. Ele oferece um processo alternativo de baixa temperatura em relação aos outros métodos convencionais [69]. Esse método pode produzir partículas pequenas, de alta pureza, e estequiométricas de óxidos puros ou mistos. Além disso, o ajuste do tamanho das NP depende das condições de preparação tais como: o pH das soluções, a temperatura da reação, o tempo decorrido desde que o precipitado foi preparado, a velocidade de agitação [14], a concentração de íons [70], o tipo da base usada ( $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $NH_4OH$ ) [70]. A cristalinidade da NP, o diâmetro médio e sua dispersão podem ser ajustados fazendo-se a precipitação na presença de ligantes iônicos tais como tartarato [71], fosfato [72] e citrato [71] ou na presença de solventes orgânicos como a acetona [73]. Seguem alguns exemplos de reações de coprecipitação de alguns óxidos:

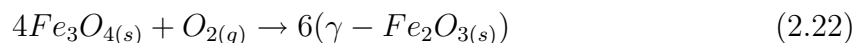
↪ Precipitação de ferrita de cobalto em meio aquoso [74]:



↪ Precipitação de magnetita em meio aquoso [75]:



De acordo com a termodinâmica desta reação, espera-se a precipitação completa da  $Fe_3O_4$  entre pH 9 e 14, enquanto se mantém uma razão molar de  $Fe^{3+} : Fe^{2+}$  em 2 : 1. A maguemita pode ser obtida a partir da oxidação da magnetita segundo a reação:



---

Usualmente, a solução de hidróxido de sódio é adicionada à solução dos íons metálicos sob agitação e à temperatura de ebulição. Após o processo de precipitação, as NPs são lavadas em água para remover os contra-íons que não estão ligados na superfície da amostra, obtendo-se em (2.21) um precipitado de NP de magnetita de cor preta.

Reações de coprecipitação envolvem fatores simultâneos como a nucleação, crescimento, diluição das menores NPs cuja massa é incorporada nas maiores, (*coarsening* ou *Ostwald ripening*), e/ou processos de aglomeração. Essas reações tendem a exibir as seguintes características [76]:

- ↔ Os produtos das reações de precipitação são normalmente espécies pouco solúveis, formadas em condições de alta supersaturação;
- ↔ Estas condições tornam a nucleação um passo chave no processo de precipitação, formando um grande número de partículas pequenas;
- ↔ Processos secundários, tais como *Ostwald ripening* e agregação afetam drasticamente o tamanho, a morfologia e as propriedades dos produtos;
- ↔ As condições de supersaturação necessárias para induzir a precipitação são derivadas da reação química.

Sob condições ótimas de síntese, as nanopartículas se precipitam por meio da formação de pequenos núcleos cristalinos no meio supersaturado, seguido pelo crescimento cristalino. Esse último, controlado pelo transporte de massa e pelo equilíbrio superficial da adição e da retirada de átomos, íons ou moléculas. Assim, a dissolução aumenta com a diminuição do tamanho da partícula. Logo, em um conjunto de partículas com dimensões ligeiramente diferentes, as maiores crescerão ao custo da eliminação das menores. Esse mecanismo, *Ostwald ripening* é o principal mecanismo entre os que regem o crescimento cristalino [77].

Nestas etapas de síntese, processos como *coarsening* e agregação podem competir com a nucleação e o crescimento, modificando a distribuição de tamanho do sistema. Para produzir NPs monodispersas, o processo de nucleação deve ser relativamente rápido enquanto o de crescimento se mantém mais devagar. Assim, os núcleos de todas as espécies se formam simultaneamente sem nucleação subsequente de partículas pequenas.

Conforme foi discutido na seção 2.2, a aglomeração de pequenas partículas precipitadas em soluções é praticamente inevitável sem a presença de um agente estabilizante. O tratamento superficial nas NPs é obtido visando os dois tipos repulsão: a) eletrostática, resultante da quimiossorção de íons carregados (usualmente  $H^+$ ,  $OH^-$ ) na superfície das NPs; b) estérica entre partículas devido aos surfactantes, polímeros ou outras moléculas orgânicas, ligadas à superfície da NP.

Dependendo da aplicação, as NPs podem ser complexadas com várias moléculas tais como: ácido oléico, dextran, ácido cítrico, ácido dimercaptosuccínico e aminoácidos [11,78]. Por exemplo, FMs com alta estabilidade coloidal foram obtidos com NP complexadas com ácido oléico visando aplicações em óleo de transformador [11], enquanto que para aplicações biomédicas, a modificação da superfície da NP é realizada ligando-se moléculas que levem à estabilização coloidal em meio biológico (pH em torno de 7.4 e salinidade fisiológica [79]) e que contenham grupos funcionais livres para se ligarem a agentes biológicos e/ou minimizarem o processo de eliminação pelo sistema reticuloendotelial. É importante notar que a habilidade da superfície da NP em se ligar a grupos funcionais específicos, e as propriedades estruturais das NPs dependem da distribuição espacial e orientação dos ligantes na superfície [26].

Este método de coprecipitação química tem sido muito usado para preparar NPs magnéticas por ser relativamente simples, produzir materiais em grande escala e de baixo custo, com um controle razoável do formato e dimensões, produzindo FMs

altamente estáveis, e adequados para aplicações tecnológicas e em nanomedicina.

A maguemita ( $\gamma - Fe_2O_3$ ) é o material que será investigado neste trabalho e, conforme foi visto, é uma fase metaestável da magnetita, e, é obtida a partir da oxidação da magnetita. O processo de oxidação pode ocorrer de formas diferentes. Por exemplo, PRODAN, D. *et al* [80] obteve NPs de maguemita por tratamento com  $HClO_4$  no precipitado de magnetita, em que a razão  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  era menor do que 0,03. Sob dispersão em água, as recém obtidas NPs de maguemita, com contra-íons de  $ClO_4^-$ , formam sóis catiônicos estáveis. FAUCONNIER, N. *et al* [78] obteve maguemita do precipitado da mistura das soluções de cloreto férrico e ferroso. Esse precipitado de magnetita foi centrifugado e adicionado a uma solução de ácido nítrico. As partículas são assim oxidadas ocorrendo uma transição de fase para a maguemita, por meio da adição de nitrato de ferro à solução. Elas são centrifugadas e dispersas em água após diversas lavagens com acetona. O ferrofluido obtido é formado por partículas de maguemita carregadas positivamente com contra-íons de nitrato. Procedimento semelhante foi realizado por VAN EWIJK, G.A. *et al* [57] e por BEE, A. *et al* [81]. Outro método de obtenção de maguemita, também por oxidação da  $Fe_3O_4$ , é por exposição ao ar. MORALES, M.P. *et al* [82] obteve  $\gamma - Fe_2O_3$  a partir de aquecimento da magnetita em  $250^\circ C$  durante duas horas no ar. Esta técnica também foi utilizada por KANG, Y.S. *et al* [59] e por CORREA, J.R. *et al* [83].

As propriedades da maguemita dependem assim das propriedades da sua precursora, a magnetita. Por sua vez, as propriedades das NPs de maguemita dependem da rota utilizada na sua síntese. Assim, a caracterização das NPs torna-se imprescindível para fornecer subsídios ao grupo que prepara as amostras na tentativa de otimização dos processos de síntese, visando melhorar a qualidade das mesmas.

## Capítulo 3

# Caracterização de nanopartículas de óxidos de ferro

No desenvolvimento de NPs magnéticas para produção de fluidos magnéticos de alta qualidade, é necessário conhecer a estabilidade química e estrutural do caroço e suas propriedades de superfície, bem como as propriedades físico-químicas da camada molecular adsorvida na superfície das mesmas. As características da cobertura, por exemplo são de máxima importância quando se necessita ligar moléculas bioativas, ou mesmo quando se discute sobre as características da estabilidade coloidal em função das propriedades do meio onde o FM será utilizado. Por outro lado, a estabilidade química assegura propriedades magnéticas estáveis em função do tempo.

Assim, as múltiplas variáveis que influenciam na eficiência das NPs em suas aplicações requerem que elas sejam caracterizadas o mais acuradamente possível com informações sobre formato, dimensões, distribuições de tamanhos, composição, carga, natureza da cobertura, propriedades magnéticas, etc. Neste capítulo serão discutidas algumas técnicas de caracterização de NPs que serão utilizadas neste trabalho, tais como difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão e

espectroscopias Raman e infravermelho.

### 3.1 Difração de Raios-X

Os efeitos de tamanho nos sistemas nanoparticulados estão relacionados com o fato que o volume da NP é pequeno (dezenas ou centenas de  $nm^3$ ) o que afeta seu comportamento magnético. O tamanho da partícula depende da técnica experimental utilizada, para a sua estimativa. Por exemplo, a dimensão do caroço (diâmetro considerando-se que as NP são esféricas)  $D_{TEM}$  obtida por microscopia eletrônica de transmissão (transmission electron microscopy - TEM) ou  $D_{XRD}$  obtido por meio da técnica de difração de raios-X (*X-ray diffraction* - XRD) são diferentes daqueles calculados a partir de dados de medidas magnéticas  $D_M$ , ou do diâmetro hidrodinâmico  $D_H$ , sendo que  $D_H > D_{TEM} > D_M$ . Assim, cada tipo de medida dá informação sobre diferentes aspectos das dimensões da partícula como dimensão física do caroço, dimensão com propriedades magnéticas, dimensão hidrodinâmica que inclui os efeitos de cobertura da NP [84].

A identificação da estrutura cristalina da NP pode ser obtida comparando-se o seu espectro obtido pela técnica de raios-X com os dados referentes aos materiais conhecidos. A análise dos espectros obtidos através da técnica de difração de raios-X fornece informações sobre a estrutura, a constante de rede e o diâmetro médio do caroço. O diâmetro médio do domínio cristalino pode ser determinado a partir da largura a meia altura (*full-width at half maximum FWHM*) do pico de reflexão mais intenso usando a equação de Scherrer [85]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\Delta \cos \theta} \quad (3.1)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-X incidente,  $\Delta$  é dado por  $\Delta = (B_{med}^2 - B_{pad}^2)^{1/2}$ , onde  $B$  é a largura a meia altura efetiva e  $\theta$  o ângulo do pico mais intenso,



que no caso da magnetita, se refere ao plano de difração [311].

Para se obter o diâmetro médio das nanopartículas magnéticas considera-se que a cristalinidade das amostras é mantida, ou seja, que o espaçamento interplanar entre os conjuntos de planos  $[h, k, l]$  é constante. Mesmo quando a cristalinidade das amostras é mantida, alguns difratogramas são bastante parecidos, tornando difícil distinguir por difração de raios-X duas amostras como a magnetita e a maguemita, sendo necessário análises complementares com outras técnicas [86]. A figura 3.1 mostra um difratograma de nanopartícula de magnetita ( $Fe_3O_4$ ) com diâmetro médio calculado pela relação (3.1):

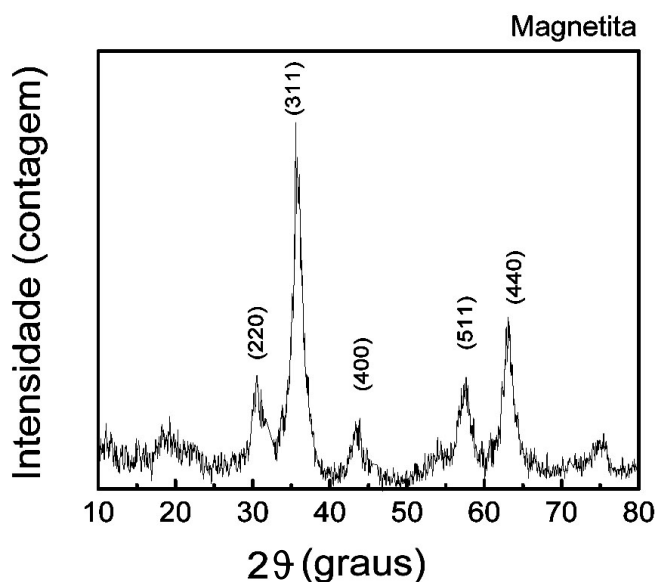


Figura 3.1: Difratograma de nanopartículas de  $Fe_3O_4$  com diâmetro médio de 6 nm. O padrão de difração indica que as NPs possuem uma estrutura espinélio cúbica e a identificação de cada pico é feita de acordo com os índices de Miller  $[h,k,l]$ .

Os difratogramas de raios-X foram obtidos de amostras na forma de pó. As medidas foram feitas em varredura contínua dos ângulos  $10 - 80^\circ(2\theta)$ , em passos

de  $2^\circ/min$ . Utilizou-se o equipamento Shimadzu modelo XRD 600, com a radiação  $Cu - K\alpha$  com  $\lambda = 1,54056$ ,  $40kV$  e  $30mA$ . As medidas de difração de raios-X foram realizadas por Wesley Renato Viali, Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás - UFG.

### 3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Um modo relativamente simples de se obter a morfologia e as dimensões das NPs é a microscopia eletrônica de transmissão. Tipicamente, a preparação da amostra consiste em secar o FM em uma tela de microscópio coberta por uma membrana de carbono. No caso de partículas esféricas os histogramas são obtidos medindo-se o diâmetro de um número grande de NPs nas imagens obtidas [71]. Os parâmetros que descrevem os perfis de tamanho das NPs podem ser obtidos usando-se o procedimento padrão, isto é, ajustando-se o histograma de tamanhos medidos com uma distribuição log-normal  $P(D)$  do tipo [84,87]:

$$P(D) = \frac{1}{D\sigma 4\pi^2} \exp \left[ -\frac{(\ln D - \ln D_{TEM}^2)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (3.2)$$

onde  $\sigma$  é o desvio padrão do diâmetro ou dispersão e  $D_{TEM}$  é o diâmetro médio.

A observação direta das micrografias dos fluidos magnéticos indica que as partículas de magnetita e maguemita são aproximadamente esféricas e polidispersas em tamanho. As medidas foram realizadas utilizando-se um microscópio eletrônico de transmissão modelo Jeol 1011 (Jeol, Tóquio-Japão), Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Biologia - Universidade de Brasília. As micrografias foram obtidas a partir de uma gota do fluido depositada em uma tela de cobre de 100 mesh coberta com um polímero (Formvar) e seca à temperatura ambiente. O histograma

com os dados dos diâmetros apresentados na figura 3.2 foram obtidos analisando-se várias micrografias. O diâmetro médio da nanopartícula magnética, maguemita coberta com citrato, foi obtido por meio do ajuste na equação (3.2).

$$D_{TEM} = 8,8nm \quad \sigma = 0,39nm$$

Os diâmetros obtidos por DRX são normalmente maiores que os obtidos por TEM devido à predominância de contribuição das partículas maiores na difração de raios-X [86].

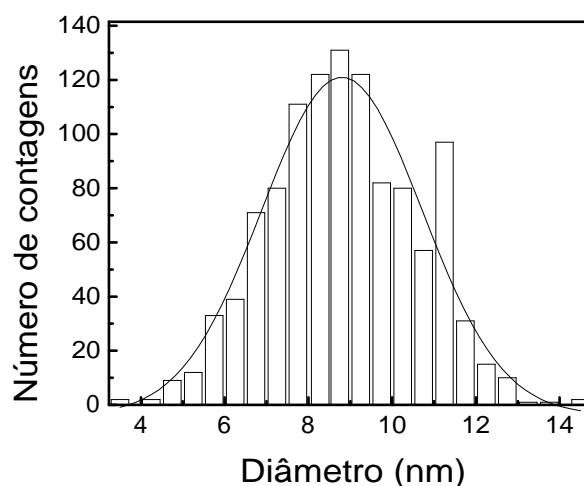


Figura 3.2: Histograma para tamanhos de NPs de  $\gamma - Fe_2O_3$  funcionalizada com citrato obtido a partir de micrografias de TEM.

### 3.3 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia na região espectral do Infravermelho (*infra red spectroscopy IR*) é uma técnica bem estabelecida e em constante desenvolvimento, per-

---

mitindo uma análise rápida, não-destrutiva e de uma grande variedade de amostras [45, 88]. Ela é baseada no princípio de que um feixe infravermelho incide numa amostra e os seus grupos funcionais absorvem a radiação e vibram de várias maneiras, seja estiramento, flexão, deformação ou combinação de vibrações. Estas vibrações podem ser relacionadas diretamente às estruturas químicas e o espectro de absorbância pode ser descrito como uma impressão digital no infravermelho característico de cada substância química.

Numa molécula poliatômica, as vibrações dos seus átomos são muito complexas e requerem um grande esforço computacional para calculá-las por se tratar de espaços de multicorpos. Utiliza-se o conhecimento de teoria de grupos e simetrias moleculares, para reduzir o tamanho dimensional do problema e seu custo operacional. As vibrações dessas moléculas, por exemplo, podem ser obtidas por combinação linear de um número reduzido de simples vibrações independentes, os modos normais de vibração [89].

Uma molécula com  $N$  átomos, tem  $3N$  graus de liberdade. Em um estudo vibracional, pode-se descartar 3 graus translacionais, devido ao centro de massa, e 3 graus rotacionais, cujos eixos de rotação coincidem com os eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ . Assim, os modos vibracionais para uma molécula poliatômica são em número  $3N - 6$  para moléculas não lineares e  $3N - 5$  para moléculas lineares, já que as rotações podem ser efetuadas somente em 2 eixos perpendiculares [90].

Para um estudo simples de vibrações numa molécula, utiliza-se o modelo do oscilador harmônico e suas funções de onda. A partir dos seus níveis de energia, obtém-se as condições para que possam ocorrer transições entre eles.

Ao se incidir sobre um material uma radiação eletromagnética com fótons de frequências coincidentes com uma ou mais das frequências da molécula que o compõe, pode ocorrer uma absorção dos fótons e uma transição do estado fundamental para um estado excitado, supondo-se que as moléculas se encontram no

estado fundamental. A probabilidade para ocorrer essa transição depende da relação do momento de dipolo elétrico da molécula e das funções de onda de seus estados correspondentes.

A radiação incidente induz vibrações moleculares no sistema afetando o momento de dipolo  $\mu$  que pode ser escrito como série da coordenada de ligação interna  $q$  :

$$\mu = \mu_0 + \left( \frac{d\mu}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (3.3)$$

onde,

$$q = q_0 \cos(\omega_v t) \quad (3.4)$$

onde  $\mu_0$  é o vetor do momento de dipolo permanente e  $\omega_v$  a frequência vibracional. Os termos de ordem maior podem ser desprezados para pequenos deslocamentos. Para que haja absorção no infravermelho é necessário que  $\left( \frac{d\mu}{dq} \right) \neq 0$  para no mínimo alguma de suas componentes  $\mu_x, \mu_y, \mu_z$ .

O momento de dipolo associado  $\mu$  aos elétrons quando ocorre uma transição de um estado  $m$  para outro  $n$ , devido a uma absorção ou emissão de um fóton, pode ser escrito como [89]:

$$\mu_{mn} = \int \psi_m \mu \psi_n d\tau \quad (3.5)$$

onde  $\psi_m$  é a função de onda do estado  $m$  e  $\psi_n$  a do estado  $n$ . A intensidade do sinal no infravermelho é dada pelo valor da relação (3.5), que é proporcional à probabilidade de transição de um estado  $m$  para um estado  $n$ ,  $|\mu_{mn}|^2$ .

Ao substituir (3.3) em (3.5), obtém-se:

$$\mu_{mn} = \mu_0 \int \psi_m \psi_n d\tau + \left( \frac{d\mu}{dq} \right)_0 \cdot \int \psi_m q \psi_n d\tau \quad (3.6)$$

Pela ortogonalidade das funções de onda, o primeiro termo de (3.6) é zero, já que existe transição entre os estado ( $m \neq n$ ) e o segundo termo será diferente de zero caso:

- ◇  $\left( \frac{d\mu}{dq} \right)_0 \neq 0$ , ou seja, que haja variação do momento de dipolo;
- ◇  $\int \psi_m q \psi_n d\tau \neq 0$ . Para a integral ser diferente de zero, o produto  $\psi_m q \psi_n$  deve ser uma função par. Para isso, como  $q$  é uma função ímpar, tem-se que o produto  $\psi_m \psi_n$  deve ser ímpar. A regra de seleção para o oscilador harmônico será de  $\Delta\omega = \pm 1$ , onde o sinal  $+$  corresponde ao processo de absorção e  $-$  corresponde à emissão da radiação incidente.

A modificação da superfície de óxidos de ferro por meio de ácidos carboxílicos pode resultar numa variedade de interações entre as espécies carboxílicos/carboxilatos e o metal da superfície dos óxidos. Os carboxilatos podem se ligar covalentemente aos cátions de metais de transição por meio de três tipos de coordenação: monodentado, bidentado e bidentado em ponte. A figura 3.3 apresenta esses modos de coordenação relacionados à superfície do óxido de ferro. Os ácidos carboxílicos também podem interagir com superfície do metal por meio de ligações de hidrogênio [91].

A análise dos espectros de infravermelho pode ser útil para indicar os tipos de interações entre os carboxilatos e metais [92]. Das diferenças ( $\Delta = \nu_a - \nu_s$ ) entre as posições das duas bandas associadas aos modos de estiramento simétrico e antissimétrico dos carboxilatos ( $COO^-$ ) na região de 1370 a 1650  $cm^{-1}$  têm-se indicações dos diferentes tipos de coordenação pelos quais os carboxilatos estão ligados covalentemente aos ions metálicos da superfície.

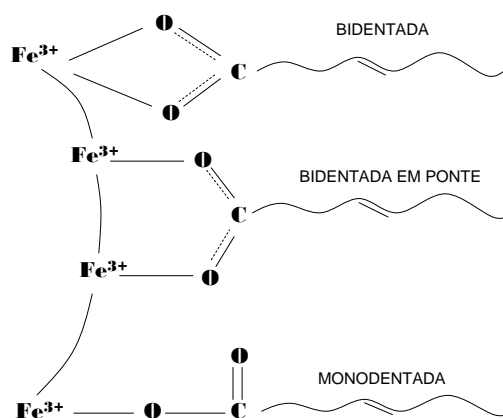


Figura 3.3: Ilustração dos tipos de coordenações bidentada, bidentada em ponte e monodentada relacionadas às ligações covalentes dos carboxilatos com os cátions na superfície de óxido de ferro.

### 3.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica largamente utilizada nas mais diversas áreas como na ciência de nanoestruturas [93], na biologia [94], na análise não destrutiva de antigas pinturas [95]. O espalhamento Raman se refere ao espalhamento inelástico da luz monocromática pela matéria e foi teoricamente previsto por Smekal (1923), mas somente em 1928 foi descoberto experimentalmente por Raman. Ele percebeu que ao passar um feixe de luz monocromático por substâncias líquidas e sólidas, a frequência da luz espalhada era diferente da luz incidente. Primeiramente, ele utilizou radiações altamente monocromáticas providas por um arco de mercúrio juntamente com um condensador de grande abertura e um filtro de *cobalt-glass* [96]. Os espectros obtidos com esta técnica podem dar informações sobre as características do material, tais como a simetria cristalina, arranjo atômico, interações entre as moléculas, identificação das espécies orgânicas e inorgânicas em

solução.

A técnica de espectroscopia Raman é não-destrutiva, não requerer preparação da amostra, pode ser realizada à temperatura ambiente, e a análise dos resultados pode ser obtida de forma qualitativa e/ou quantitativa.

### 3.4.1 Efeito Raman

Durante uma interação monocromática da luz com a matéria, a frequência da luz espalhada pode ser a mesma da incidente ou possuir frequências maiores ou menores. Ao se aplicar um campo elétrico numa molécula, que já possui uma polarizabilidade, o campo elétrico deforma a polarizabilidade inicial [89, 90]. Assim, considerando-se uma onda eletromagnética  $\mathbf{E}$  de amplitude  $\mathbf{E}_0$  e de frequência  $\omega_E$ , equação (3.7) incidindo em uma molécula de polarizabilidade  $\alpha$  e criando um momento de dipolo induzido  $\mathbf{P}$  oscilante, equação (3.8), tem-se [89]:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega_E t) \quad (3.7)$$

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} = \alpha \mathbf{E}_0 \cos(\omega_E t) \quad (3.8)$$

A luz incidente induz vibrações moleculares no sistema afetando a polarizabilidade que pode ser escrita como série da coordenada interna  $q$  :

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (3.9)$$

onde  $q$  é dado por:

$$q = q_0 \cos(\omega_v t) \quad (3.10)$$



onde  $\omega_E$  e  $\omega_v$  são as frequências de onda incidente e vibracionais respectivamente. Ao substituir (3.10) e (3.9) em (3.8), o momento dipolo induzido será dado por:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega_E t) + \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega_E t) \cos(\omega_v t) \quad (3.11)$$

Considerando-se que  $\cos(a) \cos(b) = \frac{1}{2}[\cos(a+b) + \cos(a-b)]$ , a equação (3.11) pode ser expressa por:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega_E t) + \frac{1}{2} \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \{ \cos[(\omega_E + \omega_v)t] + \cos[(\omega_E - \omega_v)t] \} \quad (3.12)$$

O primeiro termo corresponde ao espalhamento elástico (Rayleigh), pois contém somente a frequência da radiação incidente. O segundo termo contribuirá para o valor do momento induzido se  $\left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \neq 0$ , ou seja, para ocorrer o efeito Raman, é necessário que a polarizabilidade varie com o deslocamento da coordenada  $q$  em relação à posição de equilíbrio. Assim, a luz espalhada terá duas frequências,  $(\omega_E + \omega_v)$  denominada espalhamento Raman anti-Stokes e  $(\omega_E - \omega_v)$  correspondente ao espalhamento Raman Stokes.

Pela mecânica quântica, a polarizabilidade pode ser escrita como [89]:

$$\alpha_{mn} = \int \psi_m \alpha \psi_n d\tau \quad (3.13)$$

E o momento de dipolo induzido pode ser descrito pela seguinte multiplicação de matrizes:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}$$

Para que o efeito Raman ocorra, pelo menos uma das componentes do tensor de polarizabilidade tem que ser diferente de zero, ou seja:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \int \psi_m \alpha_{mn} \psi_n d\tau \neq 0$$

Substituindo-se (3.9) em (3.13), pode-se escrever:

$$\alpha_{mn} = \alpha_0 \int \psi_m \psi_n d\tau + \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \int \psi_m q \psi_n d\tau \quad (3.14)$$

O primeiro termo da (3.14) é zero pelas relações de ortogonalidade entre as funções  $\psi_m$  e  $\psi_n$ , já que para haver transição ( $m \neq n$ ). Para que o segundo termo seja zero, é necessário que:

- ◇  $\left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \neq 0$ , ou seja, que se tenha variação da polarizabilidade;
- ◇  $\int \psi_m q \psi_n d\tau \neq 0$ , o produto  $\psi_m q \psi_n$  deve ser uma função par. Para isso, como  $q$  é uma função ímpar, temos que o produto  $\psi_m \psi_n$  tem que ser ímpar. A regra de seleção para o oscilador harmônico será de  $\Delta\omega = \pm 1$ , onde o sinal  $+$  corresponde ao espalhamento Raman Stokes e  $-$  para o Raman anti-Stokes.

Os mecanismos de espalhamento podem ser vistos no esquema apresentado na figura 3.4 e descritos a seguir:

Quando um fóton de energia  $\hbar\omega_E$  incide na amostra podem ocorrer os três tipos de espalhamento. No espalhamento Raman Stokes, as moléculas que constituem a amostra estão no estado fundamental, elas absorvem essa energia, são excitadas para um estado virtual e decaem para um estado vibracional excitado, emitindo um fóton de energia menor que a incidente  $\hbar(\omega_E - \omega_1)$ . No espalhamento Rayleigh, a molécula volta ao estado vibracional inicial, após interação com o fóton

incidente, emitindo um fóton de mesma frequência. No espalhamento Raman anti-Stokes, o fóton incide nas moléculas que estão em um estado vibracional excitado e após a interação, retornam ao estado fundamental, emitindo um fóton de energia maior que a incidente  $\hbar(\omega_E + \omega_1)$ .

Na temperatura ambiente, a população de moléculas no estado excitado é menor que as no estado fundamental, pela distribuição de Boltzman [97]. Ou seja, o número de processos Raman anti-Stokes é menor que os de Raman Stokes.

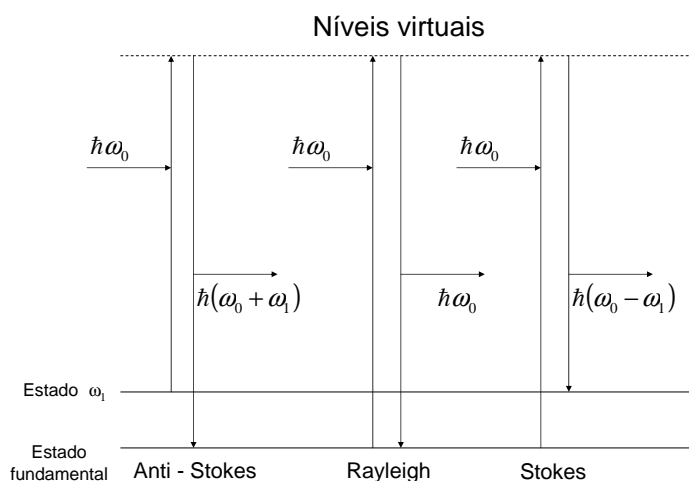


Figura 3.4: Mecanismos de espalhamento de um fóton de energia  $\hbar\omega_E$ .

Além de vibrações moleculares, existem também vibrações da rede cristalina, os fônons, que contribuem para a variação da polarizabilidade durante o espalhamento da luz. A energia da vibração da rede cristalina é quantizada. O quantum de energia é chamado de fônon, analogamente ao fóton nas ondas eletromagnéticas. No efeito Raman um fóton é espalhado inelasticamente por um cristal, criando ou aniquilando um fônon. O processo é idêntico ao espalhamento de nêutrons por um cristal [37]. A regra de seleção para a primeira ordem do efeito Raman é

dado por:

$$\omega = \omega' \pm \Omega; \quad \mathbf{k} = \mathbf{k}' \pm \mathbf{K}, \quad (3.15)$$

onde  $\omega$ ,  $\mathbf{k}$  se referem ao fóton incidente,  $\omega'$ ,  $\mathbf{k}'$  se referem ao fóton espalhado e  $\Omega$ ,  $\mathbf{K}$  ao fônon criado ou aniquilado no espalhamento. O sinal positivo indica um espalhamento anti-Stokes e o negativo um espalhamento Stokes. Assim, os fótons de frequências  $\omega + \Omega$  e  $\omega - \Omega$  podem ser emitidos acompanhados por uma absorção ou emissão de um fônon de frequência  $\Omega$ . Esses fônons envolvidos são os próximos do centro da zona de Brillouin. Essa regra de seleção imposta é uma consequência direta da existência da periodicidade da rede e da simetria dos elementos constituintes, devido à conservação de momento. A espectroscopia Raman é uma técnica poderosa no estudo de materiais sólidos, que obtém informações sobre possíveis quebra da simetria, defeitos ou impurezas e outros.

### 3.5 Óxidos de ferro

Conforme foi visto, a maguemita ( $\gamma - Fe_2O_3$ ), apresenta vacâncias de  $Fe^{3+}$  nos sítios octaédricos, vacâncias essas que não são ordenadas fazendo com que a maguemita apresente menor qualidade cristalina do que a  $Fe_3O_4$ .

A estrutura espinélio pertence ao grupo espacial de simetria  $Fd\bar{3}m (O_h^7)$ , com uma célula primitiva unitária romboédrica com dois grupos moleculares  $MFe_2O_4$ . A teoria de grupo prediz para essa estrutura, os seguintes modos vibracionais:

$$A_{1g} + E_g + T_{1g} + 3T_{2g} + 2A_{2u} + 2E_u + 5T_{1u} + 2T_{2u}$$

Destes, 5 são modos ativos para a espectroscopia Raman:  $(A_{1g} + E_g + 3T_{2g})$ ,  $T_{1g}$ ,  $A_{2u}$ ,  $E_u$  e  $T_{2u}$  são não-ativos, e 4 modos ativos para o infravermelho  $(4T_{1u})$  [98].

Os quatro modos ativos no IR se referem a:  $T_{1u}^1$ , estiramento da ligação de  $Fe$  do sítio tetraédrico e octaédrico;  $T_{1u}^2$ , estiramento da ligação de  $Fe$  no sítio octaédrico, com deslocamento dos íons  $Fe^{3+}$  nos sítios tetraédricos desprezíveis;  $T_{1u}^3$ , flexão da ligação de ferro no sítio octaédrico e tetraédrico e  $T_{1u}^4$ , movimento dos íons tetraédricos em oposição aos íons do sítio octaédricos, em que o deslocamento dos átomos de oxigênio são desprezíveis [99]. A tabela 3.1 apresenta as especificações dos modos da estrutura espinélio conforme a espécie de simetria [100]. Os íons envolvidos são os íons de oxigênio ( $O$ ), os íons do sítio tetraédrico ( $A$ ) e os do sítio octaédrico ( $B$ ).

Tabela 3.1: Classificação dos modos envolvidos na estrutura espinélio conforme a espécie de simetria  $Fd3m$  [90, 93].

simetria	classificação	íons envolvidos	atividade
$T_{1u}^1$	Translação, Externo	A, B, O	Acústico
$T_{1u}^2$	Externo	A, B, O	IR
$T_{1u}^3$	Interno	A, B, O	IR
$T_{1u}^4$	Interno	A, B, O	IR
$T_{1u}^5$	Interno	A, B, O	IR
$A_{1g}$	Interno	O	Raman
$E_g$	Interno	O	Raman
$T_{2g}^1$	Externo	A, O	Raman
$T_{2g}^2$	Interno	A, O	Raman
$T_{2g}^3$	Interno	A, O e somente O	Raman

A espectroscopia Infravermelho tem sido utilizada para caracterizar o ordenamento de vacâncias em amostras de maguemita obtidas por diferentes técnicas de síntese [82]. Esse estudo mostra que ao se diminuir o tamanho das NPs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , a desordem das vacâncias nas estruturas aumenta. Percebe-se que rotas de síntese também podem influenciar os espectros IR.

Os cinco modos ativos do Raman podem ser descritos como:  $A_{1g}$ , estiramento simétrico da ligação dos átomos de oxigênio em relação aos átomos de ferro situados no sítio tetraédrico;  $E_g$ , flexão simétrica das ligações desses átomos de oxigênio;  $(T_{2g}^1)$ , movimento de translação dos átomos;  $(T_{2g}^2)$ , estiramento assimétrico das ligações dos átomos de oxigênio e  $(T_{2g}^3)$ , flexão assimétrica das ligações dos átomos de oxigênio em relação aos átomos de ferro [90, 93]. Essas especificações foram mostradas na tabela 3.1.

Os trabalhos publicados mostram que existem divergências sobre a identificação dos modos e surgimentos dos modos Raman da magnetita e da maguemita, pois dependem do tamanho da NP, da cristalinidade das NPs, da relação estequiométrica e outros. As tabelas 3.2 e 3.3 mostram um resumo dos modos observados na literatura para a maguetita e para a magnetita, respectivamente.

Tabela 3.2: Freqüências dos modos vibracionais da maguemita obtidos da literatura.

Referências	Modos Raman observados ( $cm^{-1}$ )				
de Faria <i>et al</i> [101]	714	500			350
Rubim J. C. <i>et al</i> [102]	700	502			360
Legodi M.A. e de Waal D. [103]	721	665	507	390	344
Chamritski I. e Burns G. [104]	695		493		356
Chourpa I. <i>et al</i> [15]	703	652	502	380	330

Percebe-se na tabela 3.2, que os modos vibracionais Raman da maguemita apresentam estruturas mais freqüentes em torno de 700, 500 e 350  $cm^{-1}$ . Porém existem alguns modos previstos pela teoria de grupo que não são observados em todas as referências.

Tabela 3.3: Freqüências dos modos vibracionais da magnetita obtidos da literatura.

Referências	Modos Raman observados ( $cm^{-1}$ )				
Gasparov <i>et al</i> [98]	670	540		308	193
Degiorgi <i>et al</i> [99]	672	542		410	318
Verble J.L. [100]	680	560		420	320
de Faria <i>et al</i> [101]	663	534	513		302
Shebanova O.N. e Lazor P. [93]	668	538		450-490	306
Dunnwald J. e Otto A. [105]	676	550		418	319
Gupta R. <i>et al</i> [106]	669	540		410	300
Odziemkowski <i>et al</i> [107]	669	540		415	319
Chamritski I. e Burns G. [104]	670	540	505		296
Legodi M.A. e de Waal D. [103]	668	540			319
Graves P.R. <i>et al</i> [108]	706	576	490		336
Sousa M. H. <i>et al</i> [19]	714	680	495		345
Chourpa I. <i>et al</i> [15]	662	528	508		303

A tabela 3.3, apresenta um apanhado dos modos Raman para a magnetita encontrados na literatura. Observa-se que os três modos vibracionais mais freqüentes para a  $Fe_3O_4$  aparecem em torno de 670, 544 e 300  $cm^{-1}$ . Entretanto, com diferenças

significativas nos valores das frequências e no número de modos observados. O espectro Raman obtido para o material de magnetita bulk é mostrada na figura 3.5.

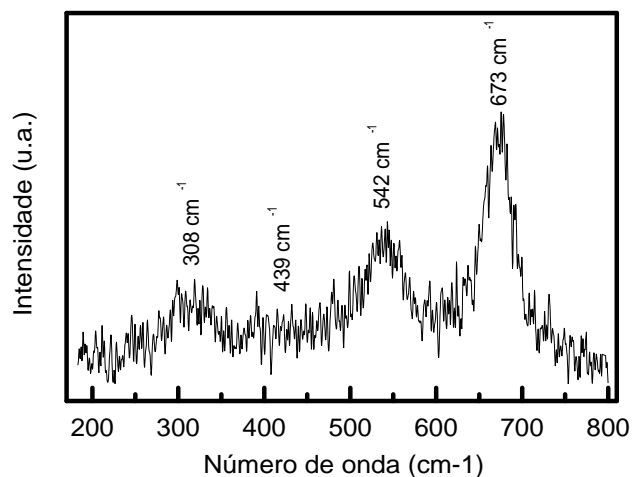


Figura 3.5: Espectro Raman obtido da amostra de magnetita (bulk)

Como discutido na seção 2.1.1, a magnetita pode sofrer um processo de oxidação mudando para a fase maguemita e a hematita, mais estável. O espectro Raman dessas fases são afetados pelas suas estruturas cristalinas modificadas. Na maguemita, o espectro Raman apresenta estruturas largas e assimétricas, características das vacâncias não ordenadas. Na hematita, o espectro Raman apresenta sete modos Raman ativos previstos pela teoria de grupos. Ela apresenta uma seção de choque de espalhamento maior que a magnetita e a maguemita, apresentando intensidades Raman maiores.

A figura 3.6 mostra os espectros dos materiais de hematita e de maguemita bulk obtidos por de Faria *et al* [101].



Os espectros Raman observados nas nanopartículas podem apresentar algumas modificações em relação aos materiais bulk. Dos vários trabalhos relacionados ao estudo de nanopartículas de magnetita utilizando a espectroscopia Raman, pode-se concluir que muitos fatores são responsáveis pelo surgimento dos modos vibracionais. Os principais são os que afetam a simetria do arranjo cristalino como a presença de vacâncias, cátions localizados em posições intersticiais da rede, composições químicas não estequiométricas, pequenas distorções na rede cristalina, as dimensões das nanopartículas, fatores estes que podem ser influenciados pelas rotas de síntese. As condições experimentais de obtenção da medida podem influenciar acelerando o processo de oxidação da magnetita via laser [101].

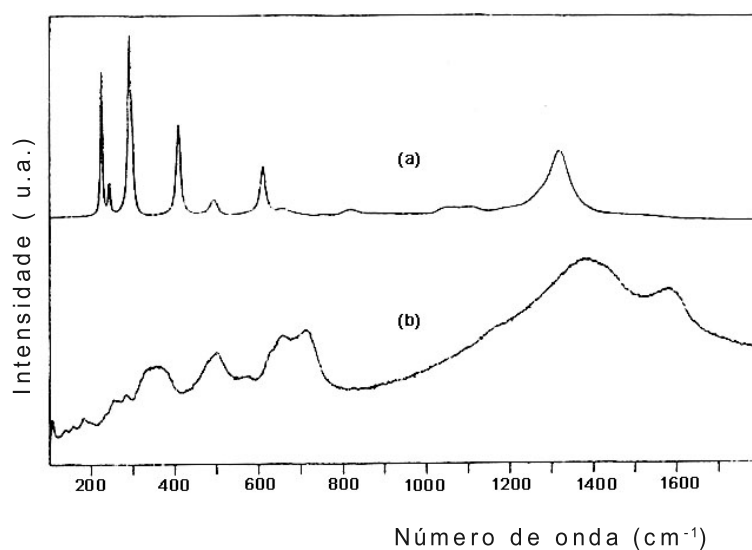


Figura 3.6: Espectros Raman das amostras de hematita (a) e de maguemita (b) (bulk) obtidos por deFaria *et al* [101].

O espectro Raman obtido para nanopartículas de hematita em função da intensidade do *laser* incidente é mostrado na figura 3.7. Observa-se que os espectros Raman das NPs de hematita apresentam uma independência com relação à variação

da intensidade do *laser*, apresentando mesmo na potência mais baixa ( $0,5mW$ ), bandas estreitas características em  $225(A_{1g})$ ,  $290(E_{1g})$ ,  $407(E_{1g})$ ,  $498(A_{1g})$ ,  $607(E_{1g})$  e uma banda distante em  $1311cm^{-1}$ .

Neste trabalho, a identificação dos picos presentes nos espectros Raman com os modos vibracionais, foi feita utilizando-se como referência o trabalho desenvolvido por Chourpa I. *et al* [15].

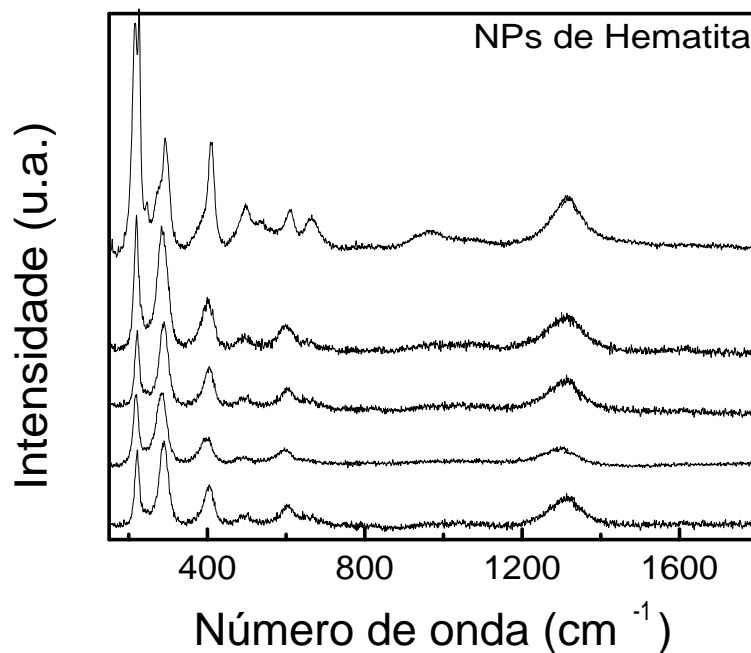


Figura 3.7: Espectros Raman obtidos de NPs de hematita variando-se a intensidade do laser (de baixo para cima) 0,5; 1,6; 3,2; 6,4; 16,1 mW.

## Capítulo 4

# Procedimentos Experimentais

### 4.1 Síntese das amostras

As amostras de magnetita oxidadas cobertas com ácido oléico foram obtidas utilizando-se o procedimento padrão encontrado na literatura [57] e descrito no Capítulo 2. Todas as amostras investigadas foram preparadas por Wesley Renato Viali sob orientação da professora Patrícia Pommé Sartoratto no Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás -UFG.

Resumidamente, a síntese das amostras utilizadas neste trabalho foi realizada em três etapas principais: obtenção da nanopartícula de magnetita, oxidação da mesma e tratamento superficial das NPs para adsorção de ácido oleico. Em seguida, as NPs são diluídas em um meio adequado para produção do fluido magnético. Um esquema do processo de síntese é apresentado na figura 4.1.

#### Precipitação da magnetita

A síntese da magnetita,  $Fe_3O_4$ , foi realizada por meio da coprecipitação em meio aquoso alcalino dos íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ . Inicialmente, dissolveu-se 22,36 g

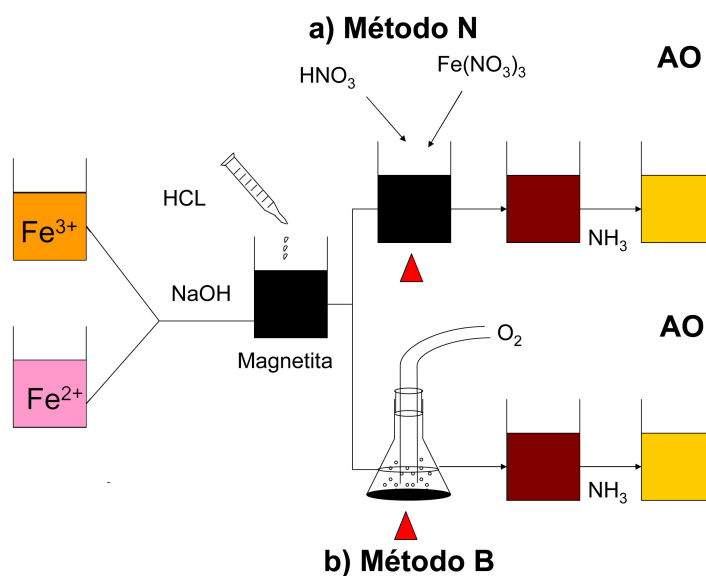


Figura 4.1: Esquema do processo de síntese de magnetita (amostra de magnetita precursora - P) oxidada por diferentes métodos. (a) Método N - oxidação por nitrato férrico em diferentes condições, dando origem às amostras PN1 e PN2. (b) Método B - oxidação por borbulhamento de  $O_2$  em diferentes tempos, 1, 3 e 7 horas, dando origem às amostras PB1H, PB3H, PB7H respectivamente.

de  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  e 60,81 g de  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  em 750 mL de água destilada contendo 5,0 mL de ácido clorídrico concentrado. Essa mistura foi adicionada a 750 mL de uma solução de hidróxido de sódio 1,5 (mol/l), à velocidade constante e sob agitação mecânica, à temperatura ambiente. Ao se adicionar a solução contendo os íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  à solução alcalina tem-se o início os processos de nucleação e crescimento das nanopartículas de magnetita. As condições experimentais desta parte do processo são importantes na determinação das dimensões das NPs [76].

O precipitado preto e magnético formado foi isolado do sobrenadante por decantação e lavado com água destilada até obter pH igual 7. O sólido foi isolado

---

por centrifugação. Com este processo obteve-se as nanopartículas de magnetita, denominado material precursor (P), o qual foi caracterizado. Uma parte do material precursor foi submetida ao processo de complexação superficial com ácido oleico. Outra parte foi submetida ao processo de oxidação por duas rotas distintas: oxidação com nitrato férrico (método N) e por borbulhamento de oxigênio (método B), conforme se observa na figura 4.1.

#### **Método N: Oxidação de NPs de magnetita por nitrato férrico**

Ao material precursor sólido ainda úmido (12 g), formado por NPs de magnetita, adicionou-se 40 ml de uma solução de  $HNO_3$  (2,0 mol/l) e 60 mL de uma solução de  $Fe(NO_3)_3$  (0,70 mol/l). A mistura foi mantida sob agitação magnética e aquecida a  $97^\circ C$  durante uma hora. Após resfriamento, os sólidos foram lavados e isolados por centrifugação e caracterizados.

#### **Método B: Oxidação de NPs de magnetita por borbulhamento de oxigênio**

Ao material precursor sólido ainda úmido (12 g), formado por NPs de magnetita foi adicionada água destilada e o pH foi ajustado para 3,5 com uma solução de HCl (3,0 mol/l). A suspensão foi submetida a aquecimento a  $97^\circ C$  e borbulhamento de oxigênio, sob agitação magnética. Foram utilizados três diferentes tempos de oxidação por borbulhamento de  $O_2$  : 1, 3 e 7 horas. Após resfriamento, a suspensão foi centrifugada e o sólido foi lavado. Após várias lavagens, as amostras foram isoladas por centrifugação e caracterizadas.

Cada uma das diferentes amostras de magnetita oxidada foi separada em dois lotes, um dos quais foi seco dando origem às amostras oxidadas não cobertas e o outro foi submetido ao processo de complexação superficial com ácido oleico, dando origem às NPs funcionalizadas.

## Complexação das nanopartículas com ácido oleico

As amostras de magnetita e de magnetita oxidadas, ainda úmidas (aproximadamente 5g de cada) foram suspensas em 50 mL de água destilada com agitação magnética e o pH foi ajustado para 8 com solução de hidróxido de amônio 25%. Sobre a suspensão à temperatura ambiente, adicionou-se 50 mL de ácido oleico, mantendo-se a agitação por 10 min quando as nanopartículas passaram para fase orgânica.

A fase orgânica foi isolada da fase aquosa em funil de decantação e lavada 3 vezes. O processo de lavagem é necessário para retirar o excesso de ácido oleico, obtendo-se por centrifugação os sólidos, os quais foram caracterizados. Uma parte de cada sólido foi dispersa em tolueno para serem submetidos à análise por TEM.

## 4.2 Tratamento superficial das NPs variando-se a concentração de ácido oleico

Nesta etapa do trabalho, foi feito o estudo do efeito da variação da quantidade de cobertura nas propriedades das NPs. Para tal investigação, as NPs de magnetita foram obtidas conforme o procedimento apresentado na seção 4.1 e oxidadas pelo método N, cobertas com diferentes quantidades de ácido oleico. A concentração de ácido oleico foi variada utilizando-se como solução na etapa de complexação ácido oleico puro (grau P.A.) e diluído em hexano ou em tolueno.

Após a obtenção das NPs de magnetita oxidada, estas foram suspensas em água destilada e o pH ajustado para 8. Foram separadas 5 alíquotas de 10 mL dessa suspensão, as quais foram submetidas a tratamento com ácido oleico em diferentes condições: adição de 20 mL de ácido oleico, adição de uma solução AO em hexano, adição de uma solução AO em tolueno. As proporções entre AO e solvente estão

descritas na tabela 4.1. Após a adição do AO ou da solução de AO, a mistura foi agitada por 20 minutos à temperatura ambiente. Em seguida, a fase orgânica foi isolada em um funil de decantação e lavada com etanol. O sólido foi isolado por centrifugação e lavado duas vezes com etanol. Foram obtidos os sólidos AO1, AO2, AO3, AO4 e AO5, respectivamente, conforme descrito na tabela 4.1.

As medidas de teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram obtidas por análise elementar (realizadas pela Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo). O número médio de moléculas de ácido oleico associadas à superfície das NPs, ou seja, a concentração superficial de moléculas adsorvidas ou o coeficiente grafting ( $\xi$ ) (ver tabela 4.1), foi estimado pelo teor de carbono medido, do qual se obtém o teor de ácido oleico (teor de carbono no ácido oleico é de 76,66 %), com a densidade da maguemita bulk e o raio das NPs obtidos por raios-X. O diâmetro médio dos domínios cristalino foi determinado usando-se a equação de Scherrer [85]. O conteúdo de carbono inclui as moléculas de ácido oleico associadas à NP; ligadas e não ligadas à superfície. A análise de espectroscopia de infravermelho não mostrou a presença de solvente residual. As amostras obtidas apresentaram conteúdo de carbono entre 8,5 e 13,8%, que corresponde a valores calculados entre 287 e 495 moléculas de ácido oleico por NP, correspondendo a um coeficiente *grafting* na faixa de 1,4 a 2,4. Considerando-se que são necessários 5 moléculas de oleato para revestir  $1 \text{ nm}^2$ , o número máximo de moléculas de AO na superfície de uma NP de diâmetro de  $8 \text{ nm}$  deve ser em torno de 1000 [29] indicando que nem todos os sítios de ferro da superfície estão ligados a moléculas de AO/oleato.

Observa-se dos resultados apresentados na tabela 4.1, que a amostra onde o AO foi diluído em tolueno produziu o menor coeficiente de grafting, enquanto a amostra complexada com AO puro apresentou um dos coeficientes mais altos. Entretanto, quando o hexano foi usado como solvente, o coeficiente de *grafting* foi

um pouco mais alto do que o da amostra obtida com AO puro. Os resultados podem indicar que o tolueno não favorece as reações de superfície de substituição entre as moléculas de água ligadas aos íons de ferro e os carboxilatos ( $COO^-$ ) das espécies de oleatos.

Tabela 4.1: NPs de maguemita cobertas com diferentes concentrações de ácido oleico.

Amostra	Procedimento de cobertura	%C	AO/nanopartícula <sup>a</sup>	$\xi^b$
AO1	AO (20 mL)	13,0	459	2,3
AO2	AO (1 mL)/Hexano (40 mL)	11,0	400	2,0
AO3	AO (4 mL)/Hexano (40 mL)	13,8	495	2,4
AO4	AO (1 mL)/Tolueno (40 mL)	8,5	287	1,4
AO5	AO (4 mL)/Tolueno (40 mL)	10,6	356	1,8

<sup>a</sup> - número médio de moléculas de AO por nanopartícula

<sup>b</sup> - número médio de moléculas de AO por  $nm^2$

A análise dos dados relativos aos coeficientes de *grafting*, em função da concentração de ácido oleico adsorvido na superfície das NPs, indicou que a melhor condição é a da amostra AO1, ou seja, a complexação realizada com solução de AO puro. Esses dados serão discutidos no capítulo 5. Esta condição será utilizada para a preparação das demais amostras estudadas. Em seguida será investigado o efeito do processo de oxidação nas propriedades das nanopartículas e do FM.

### 4.3 As diferentes condições de oxidação da magnetita

Na segunda etapa do desenvolvimento deste trabalho, foi feito um estudo sobre o efeito das condições de oxidação nas propriedades das nanopartículas. Parte



das nanopartículas de magnetita obtidas segundo o procedimento apresentado na seção 4.1, (material precursor (P)), foi oxidado seguindo-se os métodos N e B, onde método N se refere à oxidação de NPs de magnetita utilizando nitrato férrico e no método B a oxidação de NPs de magnetita é feita por meio do borbulhamento de oxigênio.

O procedimento realizado segundo a descrição do método N deu origem à amostra de magnetita oxidada denominada PN1 (P de precursor, método N e condição 1). Usando a mesma rota, partindo-se do precursor, foi utilizada uma solução de  $Fe(NO_3)_3$  (1,4 mol/l), para obter a amostra PN2 formada por magnetita oxidada seguindo-se o método N na condição 2.

Outro lote de nanopartículas de magnetita foi oxidado, utilizando-se o método B, e a oxidação do precursor foi obtida por borbulhamento de oxigênio durante uma hora dando origem à amostra de magnetita oxidada PB1H (precursor oxidado pelo método B durante uma hora). O mesmo processo foi realizado para tempos de oxidação de três e sete horas obtendo-se as amostras PB3H e PB7H. A descrição das amostras é mostrada na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Dados das amostras magnetita e magnetita oxidada.

Amostra	$D_{DRX}$ (nm)	Parâmetro de rede	Relação $Fe^{3+}/Fe^{2+}$
P	5,7	0,8309	2,3
PN1	6,0	0,8343	72,2
PN2	6,1	0,8339	66,0
PB1H	5,8	0,8352	22,7
PB3H	5,9	0,8344	40,0
PB7H	6,0	0,8339	62,0

---

As amostras de magnetita oxidadas foram recobertas com ácido oleico, segundo o procedimento apresentado na seção 4.1, utilizando-se ácido oleico, dando origem às amostras: PN1AO (precursor oxidado pelo método N, amostra 1 coberta com ácido oleico), PN2AO, PB1HAO (precursor oxidado pelo método B durante uma hora e coberto com ácido oleico), PB3HAO e PB7HAO. A descrição das amostras é apresentada na tabela 4.3.

Observa-se dos valores apresentados na tabela 4.2 que o diâmetro médio dos domínios cristalino é da ordem de  $D_{DXR} = 6,0$  nm, permanecendo praticamente constante após cada processo de oxidação. Os valores para os parâmetros de rede estão mais próximos do valor da maguemita bulk,  $0,8350nm$  do que o valor da magnetita bulk de  $0,8390nm$  [90].

A proporção molar  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  nas NPs foi determinada pelo método da ortofenantrolina [109], medindo-se as absorbâncias no comprimento de onda de  $530nm$  em um equipamento Beckman, modelo  $U - 1100$ . As medidas foram realizadas por Wesley Renato Viali no Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás -UFG. É importante mencionar que a relação  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  foi obtida imediatamente após o término dos processos de síntese das amostras. Os dados obtidos são apresentados na tabela 4.2, indicando que a amostra precursora não é estequiométrica apresentando um excesso de íons de  $Fe^{3+}$ . Para as amostras oxidadas, observa-se em todas a presença de íons de  $Fe^{2+}$ , sendo que as amostras PB1H e PB3H seriam as menos oxidadas. Esses dados indicam que o processo de oxidação não levou a uma mudança de fase total de magnetita para maguemita.

Tabela 4.3: Dados das amostras de magnetita e magnetita oxidada complexadas com AO.

Amostra	AO/nanopartícula <sup>a</sup>		$\xi^b$	
	L	N	L	N
PAO	185	289	1,8	2,9
PN1AO	363	85	2,9	0,7
PN2AO	182	213	1,7	2,0
PB1HAO	194	100	1,8	1,0
PB3HAO	470	nd	4,3	nd
PB7HAO	371	216	3,3	1,9

<sup>a</sup> - número médio de moléculas de AO por nanopartícula

<sup>b</sup> - número médio de moléculas de AO por  $nm^2$

L = moléculas de AO ligadas diretamente ao óxido.

N = moléculas de AO que não estão ligadas diretamente ao óxido

nd = não detectável

A tabela 4.3, mostra as configurações segundo as quais as moléculas de AO podem ter sido adsorvidas na superfície das NPs, para as amostras funcionalizadas com ácido oleico (P, PN1AO, PN2AO, PB1HAO, PB3HAO e PB7HAO). A tabela (4.3) mostra a quantidade de moléculas ligadas e não ligadas presentes na superfície das NPs. Lembrando que, essas moléculas de AO podem estar ligadas diretamente com os óxidos (covalentemente) ou indiretamente, como por ligação de hidrogênio e por atração de Van der Waals. Observa-se que as condições de oxidação influenciam na adsorção das moléculas de AO. A amostra PB3H possui a maior quantidade de moléculas de AO ligadas enquanto a precursora P, a maior quantidade de moléculas não ligadas. Esses dados foram obtidos a partir de medidas de termogravimetria, realizadas no Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás-UFG.

#### 4.4 Técnicas de caracterização

##### IR

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro IV (*FTIR-Fourier transform infrared spectroscopy*) Bomem, na região espectral de  $4000a400cm^{-1}$ . Foram obtidos espectros utilizando-se as técnicas de reflectância difusa na região do infravermelho por transformada de fourier (*DRIFTS-Diffuse Reflectance Infra-red Fourier Transform*). KBr foi usado para diluição das amostras (1%) bem como para compensação da radiação de fundo. Foram realizadas 128 varreduras e resolução de  $4 cm^{-1}$ . As medidas de infravermelho foram realizadas por Wesley Renato Viali no Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás-UFG.

## Raman

O equipamento utilizado para a realização das medidas Raman foi um espectrômetro triplo Jobin Yvon T64000 em configuração tripla subtrativa, com um microscópio óptico para as medidas de micro-Raman (objetiva de 50 x, um spot da ordem de  $5\mu m$ ). No espectrômetro, cada grade possui 1800/mm e dispersão para o comprimento de onda de 600 nm é de 0,64 nm/mm. O laser utilizado foi o de Argônio (*Coherent*) de comprimento de onda de 514,5 nm. Foram usados filtros de densidade neutra para variação da intensidade de excitação e uma CCD (*Charged Couple Device*) de 2048 x 512 *pixels* resfriada a nitrogênio líquido como detector.

## Capítulo 5

# Resultados e discussões

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho. Com o objetivo de estudar o efeito da funcionalização de nanopartículas de maguemita com ácido oleico, sobre as propriedades das nanopartículas e dos fluidos magnéticos, foram preparados dois lotes de amostras: o primeiro variando-se a concentração de moléculas de ácido oleico adsorvidas na superfície das NPs de  $\gamma - Fe_2O_3$ ; e no segundo lote o processo de oxidação foi implementado seguindo-se duas diferentes rotas. A descrição dos procedimentos foi apresentada no Cap. 4, bem como as características correspondentes às amostras. Nesta seção, serão apresentados os resultados da caracterização das NPs utilizando-se as técnicas de espectroscopia no infravermelho e Raman visando estudar:

- ▷ a estabilidade estrutural e química das nanopartículas em função dos processos de síntese;
- ▷ o processo de adsorção da molécula de ácido oleico na superfície das nanopartículas.

as medidas Raman foram obtidas na configuração micro em função da intensidade do laser incidente, e também na configuração macro para uma intensidade

---

do laser incidente. Como técnica complementar para confirmar os resultados, foram realizadas medidas de espectroscopia Mössbauer.

## 5.1 Estudo da funcionalização das nanopartículas de maguemita

Neste estudo NPs de  $\gamma - Fe_2O_3$  cobertas com diferentes quantidades de ácido oleico foram produzidas e usadas como um sistema modelo para investigar a estabilidade estrutural de NPs de maguemita em função da concentração de ácido oleico. Nesta fase inicial do trabalho foram preparadas as amostras descritas na tabela 4.1, sintetizadas com diferentes concentrações de ácido oleico e nomeadas como AO1 a AO5.

As análises dos espectros de XRD revelam a estrutura cúbica espinélio característica da maguemita. Conforme mencionado, os espectros XRD obtidos para a magnetita e para a maguemita são muito semelhantes. A espectroscopia Mössbauer pode ser utilizada para complementar essa análise. O espectro Mössbauer obtido das NPs de maguemita sem cobertura, à temperatura de  $77K$  ajustado com dois sextetos, mostra valores para o campo hiperfino de  $Hhf = 501$  e  $481kOe$ , correspondentes aos sítios tetraédrico (A) e octaédrico (B), respectivamente, deslocamento isométrico de  $0,44mms^{-1}$ , e um desdobramento quadrupolo quase nulo, indicando que o material apresenta as características da fase maguemita [110].

A maguemita em sua forma macroscópica é metaestável, e sua transição para a fase hematita ocorre a temperaturas acima de  $300^{\circ}C$ . Entretanto, em materiais nanocristalinos é possível que outras fases se tornem termodinamicamente estáveis. Conforme já visto, a maguemita pode ser considerada como uma forma de magnetita deficiente em ferro e com vacâncias. Ao contrário da hematita e da magnetita, a maguemita apresenta bandas Raman que não são bem definidas. A resolução

parece depender das condições de preparação da amostra porque está diretamente ligada ao grau de cristalinidade. Conforme foi visto no Capítulo 3, o espectro Raman da maguemita pode ser caracterizado por três bandas largas centradas em torno de  $350, 500$  e  $700\text{cm}^{-1}$  e outra banda em torno de  $1400\text{cm}^{-1}$  [15, 101, 104] e o espectro IR apresenta bandas em  $438, 583$  e  $636\text{cm}^{-1}$  [111].

A figura 5.1 mostra os espectros de infravermelho, na faixa de  $400\text{--}2000\text{cm}^{-1}$ , das amostras de maguemita funcionalizadas com ácido oleico (AO1 a AO5). As bandas em  $438, 583$  e  $636\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à fase maguemita [111], enquanto o efeito da cobertura com ácido oleico pode ser visto nas demais regiões do espectro. Observa-se que, os espectros de todas as amostras mostram bandas largas atribuídas aos modos vibracionais assimétrico  $\nu_a(\text{COO}^-)$  e simétrico  $\nu_s(\text{COO}^-)$  do grupo carboxilato ( $\text{COO}^-$ ), referente à ocorrência de ligações entre radicais carboxila das moléculas ácido oleico e os íons de ferro da superfície das nanopartículas, bem como ao estiramento  $C = O$  de ácido carboxílico. As bandas associadas aos grupos ácidos carboxílicos na região  $1710 - 1740\text{cm}^{-1}$  sugerem a presença de ácido oleico ligado fortemente por ligações de hidrogênio. Assim, a banda observada a  $1710$  (ver figura 5.1) é atribuída ao modo de estiramento carbonil ( $C = O$ ) do ácido carboxílico, fortemente associado por ligações de hidrogênio. Esta banda é observada no espectro de AO sendo característico da sua forma como dímeros [112]. O ombro que aparece em  $1734\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuído a ácidos carboxílicos fracamente ligados via ligações de hidrogênio. Esta banda tem sido observada no espectro de NPs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  preparadas por decomposição de compostos de ferro organometálicos [30]. A presença dessas bandas sugere que, moléculas de ácido oleico não ligadas interagem com a superfície da NP via ligações de hidrogênio. Estas também podem interagir com o ácido oleico ligado por meio de forças de Van der Waals entre suas longas cadeias de carbonos. Observa-se que a banda a  $1734\text{cm}^{-1}$  está ausente no espectro da amostra AO4, que apresentou o menor coeficiente grafting (ver tabela 4.1).



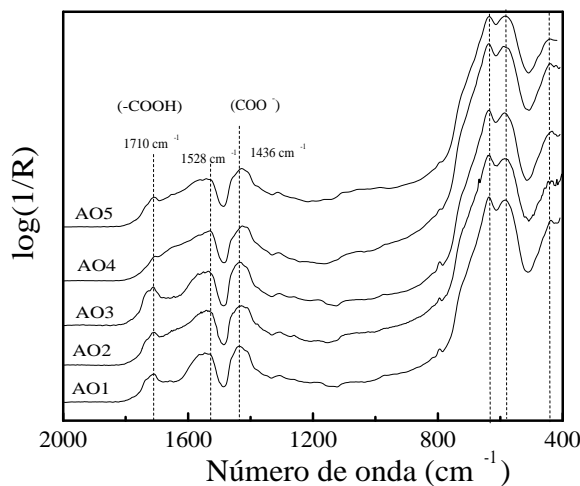


Figura 5.1: Espectro no infravermelho obtido para amostras de maguemitas funcionalizadas com ácido oleico, AO1, AO2, AO3, AO4 e AO5.

Observa-se no espectro infravermelho da figura 5.1 que todas as amostras investigadas apresentam duas bandas largas associadas aos modos de estiramento simétrico e assimétrico do carboxilato ( $COO^-$ ) (na região de  $1370$  a  $1650\text{cm}^{-1}$ ), onde o assimétrico aparece em frequências mais altas. Conforme discutido, a largura entre estas duas bandas sugere que os carboxilatos estão covalentemente ligados via diferentes tipos de coordenação.

Para as amostras AO1 e AO3 com coeficientes grafting maiores (ver tabela 4.1) as separações podem ser calculadas na faixa de  $153\text{cm}^{-1}$  a  $91\text{cm}^{-1}$ , indicando a predominância das coordenações bidentada e ponte. Para as amostras AO2, AO4 e AO5 com menores coeficientes grafting, as separações entre as duas bandas em comprimento de onda é da ordem de  $230\text{cm}^{-1}$ , sugerindo a existência de altas proporções de ligações do tipo monodentadas [92]. Entretanto, a presença de ambos os íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  na superfície da NP também pode ser responsável pelo alar-

gamento das bandas de carboxilato. O perfil de alargamento maior na região de  $1630\text{cm}^{-1}$ , observada nas amostras *AO4* e *AO5*, pode ser devido às moléculas  $\text{OH}_2$  adsorvidas na superfície destas nanopartículas com menor coeficiente *grafting*.

A figura 5.2 (a) e (b) mostra os espectros Raman da amostra de maguemita não coberta e da funcionalizada com ácido oleico *AO1* obtidos à intensidade do laser mais baixa (0.2 mW). Esta intensidade é usada para evitar possíveis degradações das amostras [101]. O sinal Raman na região de 150 a  $800\text{cm}^{-1}$  e a banda em torno de  $1400\text{cm}^{-1}$  são atribuídas aos modos vibracionais da fase  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$  [15, 101]. O ajuste das curvas é feito utilizando-se lorentzianas, mostrando a presença de 8 estruturas a 193 ( $T_{2g}$ ), 352 ( $E_g$ ), 510 ( $T_{2g}$ ), 678 ( $E_g$ ), 723 ( $A_{1g}$ ), 1046, 1332, e  $1409\text{cm}^{-1}$ , na maguemita não coberta [101]. As bandas de baixa intensidade a 1046 e  $1332\text{cm}^{-1}$  podem ser associadas a resíduo de carbono [15].

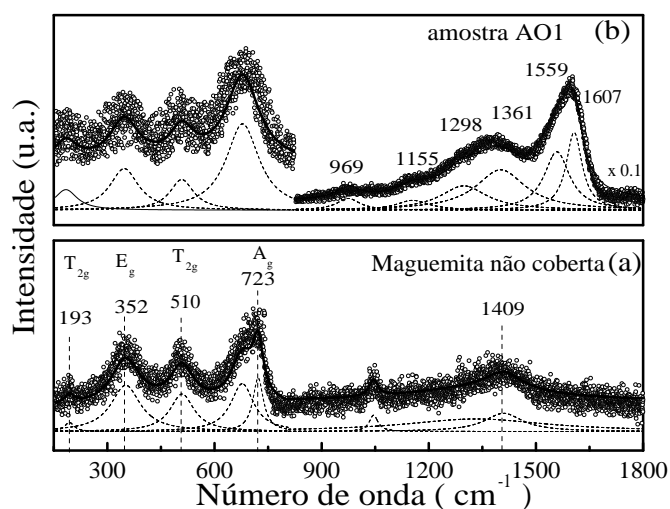


Figura 5.2: Espectro Raman obtido da amostra de maguemita não coberta e da amostra funcionalizada com ácido oleico *AO1*, sob intensidade do laser incidente de 0,2 mW. Os dois espectros estão na mesma escala, para comparação.

No caso da amostra funcionalizada com ácido oleico AO1, (ver figura 5.2(b)) o ajuste mostra a presença de estruturas características da fase maguemita, como foi observado para a amostra não coberta (ver figura 5.2(a)). Entretanto, surgem novas bandas relacionadas com a cobertura de ácido oleico. As bandas Raman em 969, 1155, 1298 e  $1361\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas aos modos CH<sub>2</sub>, referentes à presença de fragmentos orgânicos das espécies ácido oleico/oleato [113,114], enquanto as bandas em 1559 e  $1607\text{cm}^{-1}$  podem sugerir carbono desordenado [115] e/ou mistura de ligantes na superfície das NPs. Lembrando que, os dados de IR indicaram a presença de moléculas de AO associadas à superfície das NPs.

Em seguida, a amostra não coberta e as de superfícies tratadas com diferentes quantidades de AO foram investigadas, em função da intensidade do laser incidente, usando a espectroscopia Raman. A figura 5.3 (a) e (b) mostra os espectros da maguemita não coberta e da funcionalizada AO1 obtidos em função da intensidade do laser na faixa de 0,2 a  $6\text{mW}$ . As características de ambos os espectros Raman para intensidades até  $1,2\text{mW}$  são similares. Acima da intensidade de  $2,4\text{mW}$  surgem novas bandas Raman para a amostra não coberta (220, 285, 389, 498, 598, e  $1294\text{cm}^{-1}$ ) e bandas muito fracas para a amostra AO1 (222 e  $289\text{cm}^{-1}$ ). Estes modos de vibração podem ser identificados como característicos dos modos Raman da hematita ( $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (ver figura 3.7), mostrando a presença de ambas as fases maguemita e hematita. Este resultado pode ser interpretado como consequência do aquecimento da amostra pelo laser. Para a faixa de intensidades usada estima-se que a temperatura deve variar entre 50 e  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Essa estimativa foi feita usando os modos Raman Stokes e anti-Stokes.

Também foram obtidos os espectros Raman para as amostras AO2, AO3, AO4 e AO5, em função da intensidade do laser incidente, para a faixa de 0,2 a  $6\text{mW}$ , e ajustados seguindo-se o mesmo procedimento já mencionado para a figura 5.2. Os dados mostram que, comparando-se com o comportamento da amostra mostrado na

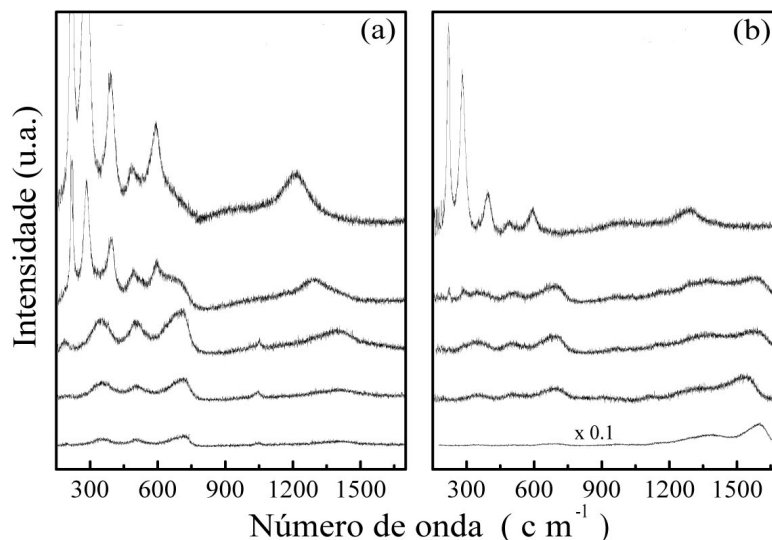


Figura 5.3: Espectro Raman obtido da amostra de maguemita não coberta (a) e da amostra funcionalizada com ácido oléico AO1 (b), obtidas com intensidade do laser incidente de (de baixo para cima) 0,2; 0,6; 1,2; 2,4 e 6,0 mW.

figura 5.3(b), os modos Raman da fase maguemita para as amostras AO2, AO3, AO4 e AO5, não mostram diferenças significativas. Porém, observa-se que o surgimento da fase hematita para as amostras AO2, AO4 e AO5 ocorre em intensidades do laser mais baixas, quando se compara com as intensidades necessárias para a observação da fase hematita nas amostras AO1 e AO3.

Para a região de números de onda mais altos, todas as amostras mostram as bandas em torno de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , com comportamento similar ao apresentado pela amostra AO1. É importante mencionar que os espectros Raman das amostras AO2, AO4 e AO5 apresentam bandas menos intensas associadas aos fragmentos orgânicos do que aquelas observadas nas amostras AO1 e AO3. Esse comportamento está de acordo com a quantidade de ácido oleico presente na superfície das NPs (ver tabela

4.1), isto é, quanto maior o coeficiente *grafting*, maior a intensidade das bandas Raman associadas aos fragmentos orgânicos e, conseqüentemente, a estabilidade da amostra com relação à intensidade do laser é mais alta. Pode-se notar que os resultados que indicam as amostras estruturalmente mais estáveis (AO1 e AO3) apresentam predominância de coordenações bidentada ou ponte, sugerindo que esses tipos de coordenação levam a uma maior estabilidade estrutural.

O estudo da adsorção de ácido oleico em NPs de maguemita mostra que a superfície das NPs funcionalizadas contém moléculas de ácido oleico associadas via ligações de hidrogênio e oleatos covalentemente ligados aos sítios de ferro por meio de vários modos de coordenação. Os resultados sobre a estabilidade das amostras cobertas com AO em função da intensidade do laser, mostram que o aparecimento da fase hematita está relacionado com a quantidade de AO associado à superfície da NP e com o tipo de coordenação feito com o íon metálico. A presença das coordenações bidentada e ponte, predominantes nas amostras AO1 e AO3, favorece a estabilidade estrutural. Como o resultado desses estudos indica que a amostra sintetizada com solução de ácido oleico puro apresenta melhores propriedades, estas condições foram utilizadas para a síntese das demais amostras utilizadas neste trabalho.

## **5.2 Estudo do efeito das diferentes condições de oxidação da magnetita**

Considerando-se que a adsorção de ácido oleico na superfície das NPs de maguemita poderia ser influenciada pelas condições de oxidação da magnetita, nesta etapa do trabalho foram preparadas diversas amostras utilizando-se as duas rotas distintas, mencionadas no Cap. 4. O detalhamento sobre a preparação das amostras foi discutido na seção 4.3, e a nomenclatura e as características das amostras produzidas são apresentadas na tabela 4.2. Inicialmente são apresentados os re-

sultados da caracterização das amostras formadas por nanopartículas de magnetita (P) e magnetita oxidada em diferentes condições, porém todas as amostras sofreram apenas a etapa de oxidação, sem complexação. A nomenclatura adotada para as amostras, (ver tabela 4.2) foi: PN1 (P de precursor, método N e condição 1), onde o método N se refere à oxidação de magnetita por nitrato férrico; PN2; PB1H (precursor oxidado pelo método B durante uma hora), onde o método B indica oxidação do precursor por borbulhamento de oxigênio; PB3H e PB7H. O material referente a cada uma dessas amostras foi dividido em dois lotes, um deles foi seco para que a caracterização das NPs fosse feita em forma de pó. A outra parte do material foi utilizada para a etapa de complexação dando origem às correspondentes amostras funcionalizadas com ácido oleico e que serão discutidas na próxima seção.

### 5.2.1 Estudo do processo de oxidação nas amostras sem tratamento superficial

As análises dos espectros de difração por raio-X das amostras das NPs de magnetita (P) e de magnetita oxidada por diferentes rotas (PN1, PN2, PB1H, PB3H e PB7H), mostrados na figura 5.4 revelam a estrutura espinélio cúbica característica da  $\gamma - Fe_2O_3$ . Os diâmetros médios são mostrados na tabela 4.2, onde se observa que para todas as amostras é da ordem de  $D_{DRX} = 6,0$  nm. Os parâmetros de rede obtidos estão próximos do valor previsto para a maguemita bulk ( $0,8350nm$ ) e foram mostrados na tabela 4.2.

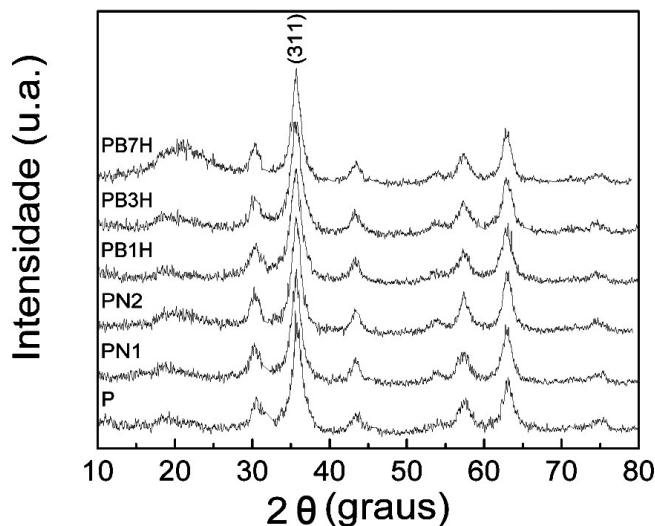


Figura 5.4: Espectros de raios-X obtidos para as amostras de magnetita (P) e de magnetita oxidada por diferentes rotas PN1, PN2, PB1H, PB3H e PB7H).

Os espectros IR das amostras de NPs de magnetita (P) e magnetita oxidada por diferentes rotas (PN1, PN2, PB1H, PB3H e PB7H) são mostrados na figura 5.5. Conforme foi mencionado, nos espectros de IR na faixa abaixo de  $1000\text{cm}^{-1}$  se encontram os modos de estiramento de  $Fe - O$ , que caracterizam as fases dos óxidos de ferro. Observa-se da figura 5.5 que a amostra de magnetita apresenta uma banda maior centrada em  $570\text{cm}^{-1}$ , e outra em  $435\text{cm}^{-1}$ , características fase magnetita [35]. Enquanto as amostras oxidadas apresentam uma banda localizada em  $438\text{cm}^{-1}$  e duas bandas centradas em  $583$  e  $636\text{cm}^{-1}$ , que são atribuídas à fase maguemita. Essa diferença permite distinguir as fases de magnetita e maguemita nas amostras sintetizadas por diferentes processos. As amostras oxidadas pela rota N, nas duas concentrações de nitrato férrico, apresentam um pico em  $1383\text{cm}^{-1}$  que é atribuído ao íon  $NO_3^-$  [116]. Pode-se perceber também que o estiramento O-H,

que representa a água, é obtido na região  $2670 - 3670\text{cm}^{-1}$ , e a vibração relativa ao modo de flexão se localiza em  $1630\text{cm}^{-1}$ .

A técnica de Infravermelho é sensível às características de ordenamento das vacâncias nas amostras de maguemita. Observa-se dos espectros apresentados na figura 5.5 que as amostras *PN2* e *PN1* apresentam as bandas na região  $400 - 800\text{cm}^{-1}$  mais bem definidas em relação às outras amostras preparadas pela rota B, podendo caracterizar um melhor ordenamento das vacâncias das amostras *PN2* e *PN1* [35]. A amostra precursora também apresenta, na região do estiramento de Fe-O, bandas com uma definição semelhante às das preparadas pela rota B. Esse resultado pode indicar que as amostras que oxidaram menos, foram as da rota B de uma hora e de três horas, mas ainda assim, apresentam a fase maguemita juntamente com a fase magnetita.

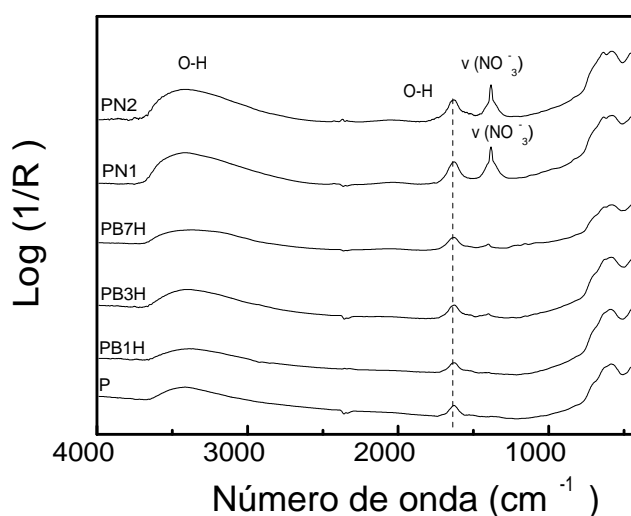


Figura 5.5: Espectro no infravermelho obtido para a amostra precursora P e para magnetita oxidada por diferentes rotas (PN1, PN2, PB1H, PB3H e PB7H).



A figura 5.6 apresenta os dados de micro-Raman das amostras (P) (a) e magnetita oxidada *PN1* (b), sob intensidade do laser incidente de  $(0,5\text{mW})$ . A região de  $150 - 800\text{cm}^{-1}$  e a banda em  $1400\text{cm}^{-1}$  são atribuídos aos modos vibracionais Raman de óxidos de ferro [15, 101]. O ajuste das curvas, feito utilizando-se lorentzianas, mostrou a presença de 8 estruturas a  $182 (T_{2g})$ ,  $347 (E_g)$ ,  $505 (T_{2g})$ ,  $672 (T_{2g})$ ,  $721 (A_{1g})$ ,  $1140$ ,  $1340$ ,  $1600\text{ cm}^{-1}$  para a magnetita precursora e  $186 (T_{2g})$ ,  $355 (E_g)$ ,  $505 (T_{2g})$ ,  $682 (T_{2g})$ ,  $727 (A_{1g})$ ,  $1067$ ,  $1396$ ,  $1608\text{ cm}^{-1}$  para a magnetita oxidada *PN1*. As bandas fracas de  $1067$ ,  $1140$ ,  $1320$ ,  $1600$  e  $1604\text{ cm}^{-1}$  podem ser associadas a resíduo de carbono [15]. Comparando-se o comportamento dos espectros Raman observa-se que a amostra *PN1* apresenta um pico em  $1396\text{cm}^{-1}$  mais intenso em relação à sua precursora magnetita. Esse pico é característico da fase maguemitita [15, 101], evidenciando a presença da fase  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$  na amostra oxidada. Porém, observa-se no espectro da precursora magnetita, o pico em  $727\text{cm}^{-1}$ , que também é característico da fase maguemitita [15]. Ou seja, a análise desses espectros Raman evidencia portanto que a amostra de magnetita, que apresentou uma relação  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  igual a 2,3 logo após ser preparada, está oxidada também, apesar de não ter sido submetida a um processo de oxidação induzido.

Os espectros Raman obtidos para as demais amostras oxidadas (*PN2*, *PB1H*, *PB3H* e *PB7H*) sob intensidade do laser incidente de  $0,5\text{ mW}$ , apresentaram comportamento similar àquele evidenciado na figura 5.6 (b) para a amostra *PN1*.

A figura 5.7 (a) e (b) mostra os espectros de micro-Raman da precursora magnetita (P) e da oxidada *PB3H* obtidos em função da intensidade do laser na faixa de  $0,5$  a  $16,1\text{ mW}$ . As características de ambos os espectros Raman são similares até a intensidade  $1,6\text{ mW}$ . Acima de  $3,2\text{ mW}$  surgem novas bandas Raman ( $223$ ,  $289$ ,  $380$ ,  $506$ ,  $600$  e  $1316\text{ cm}^{-1}$ ) para ambas as amostras. Estes modos de vibração são característicos dos modos Raman da fase hematita, ou seja, as fases maguemitita e hematita estão presentes nas amostras. Como no caso das amostras investigadas na

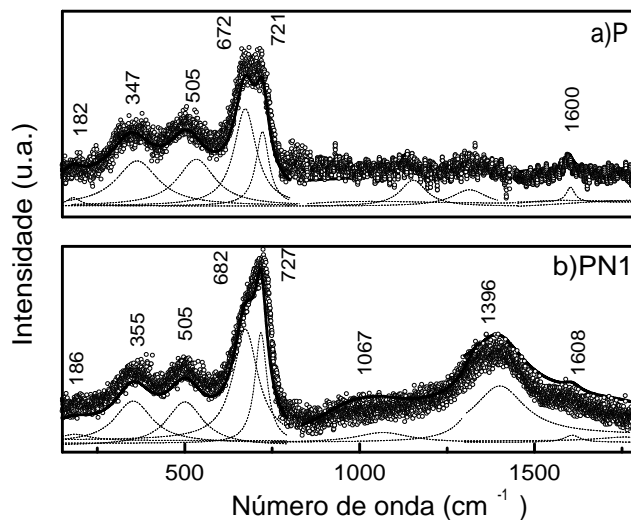


Figura 5.6: Espectros Raman obtidos das amostras: magnetita (P) (a); e magnetita oxidada PN1, sob intensidade do laser incidente de 0,5 mW.

seção 5.1, a temperatura do laser é suficiente para induzir o início de mudança de fase da amostra.

Os espectros Raman para as amostras PN1, PN2, PB1H e PB7H também foram obtidos em função da intensidade do *laser* de excitação, na faixa de 0,5 a 16,1 mW, e ajustados seguindo-se o mesmo procedimento utilizado nos dados da figura 5.7. Ao se aumentar a intensidade do *laser*, surgiram modos Raman característicos da fase mais estável, a hematita para a intensidade do *laser* de 3,2 mW, similarmente ao que ocorreu para as amostras P e PB3H mostradas na figura 5.7. Os dados obtidos dos espectros Raman mostram que a estabilidade estrutural da precursora em função da intensidade do laser incidente não varia com os diferentes processos de oxidação. A análise desses resultados pode estar prejudicada já que a magnetita precursora se apresentava oxidada em algum grau, quando a caracterização foi realizada.

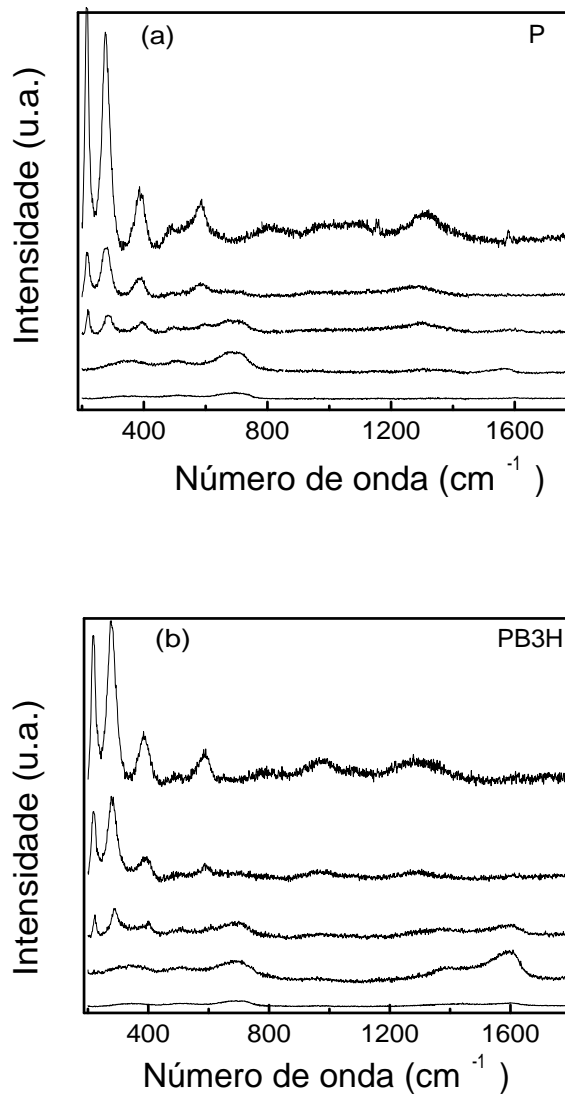


Figura 5.7: Espectro Raman obtido das amostras da magnetita precursora (a) e da magnetita oxidada PB3H variando-se a intensidade do laser incidente de (de baixo para cima) 0,5; 1,6; 3,2; 6,4 e 16,1 mW.

A figura 5.8 apresenta os espectros obtidos na configuração macro-Raman para todas as amostras, magnetita e oxidadas (P, PN1, PN2, PB1H, PB3H e PB7H). Nessa configuração Raman o feixe incidente na amostra não é focalizado, apresentado uma área maior iluminada. Na figura 5.8, percebe-se a presença da fase maguemita em todas as amostras, inclusive na magnetita precursora. O pico em  $1400\text{ cm}^{-1}$  característica da fase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  aparece deslocado, quando se comparam as diversas amostras oxidadas.

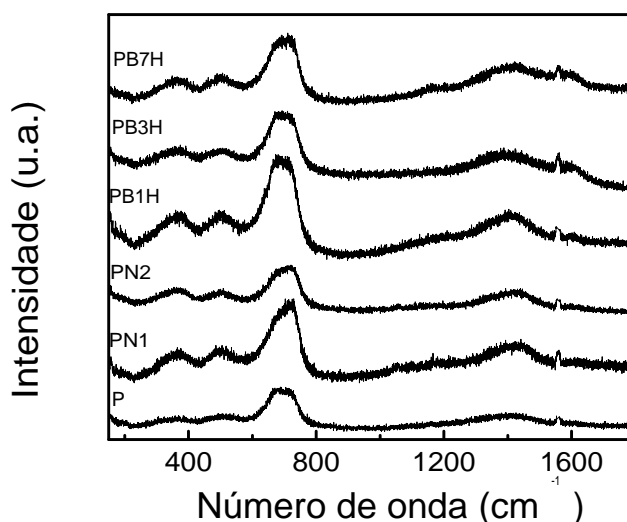


Figura 5.8: Espectro Raman na configuração macro obtido da amostra precursora e das oxidadas PN1, PN2, PB1H, PB3H e PB7H para a intensidade do laser de 45mW.

A análise dos espectros IR, que foram obtidos nos instantes seguintes que as amostras foram sintetizadas, apresentou evidência da oxidação da magnetita. Porém, os espectros Raman obtidos, seja na configuração micro ou macro, que foram realizados aproximadamente duas ou três semanas após o processo de síntese, não mostraram diferenças quando se compara o comportamento da amostras submetidas

aos diferentes processos de oxidação e da magnetita precursora.

Para complementar os dados Raman, foram feitas medidas utilizando-se a técnica de espectroscopia Mössbauer, à temperatura de nitrogênio líquido em todas as amostras magnetita e magnetita oxidadas (P, PN1, PN2, PB1H, PB3H e PB7H). A figura 5.9 (a) e (b) mostra o espectro Mössbauer das partículas magnetita (P) e oxidada PB7H obtidos à temperatura de 77K. A tabela 5.1 apresenta os parâmetros obtidos dos ajustes com dois sextetos para os valores do campo hiperfino  $H_{ef}$ , deslocamento isomérico  $\delta$  e do desdobramento quadrupolar Q para todas as amostras não cobertas. A análise dos dados indica que a fase maguemita está presente em todas as amostras, caracterizadas pelo campo hiperfino em torno de 500 kOe, atribuído à fase maguemita, e ao deslocamento isomérico em torno de 0,44, característicos da fase maguemita [110].

Os resultados obtidos da caracterização das amostras (P, PN1, PN2, PB1H, PB3H e PB7H) com a técnica de espectroscopia Mössbauer confirmam os resultados decorrentes da análise dos espectros Raman, ou seja, a amostra precursora também estava oxidada. Foi feita uma segunda medida da relação  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  obtendo-se os valores apresentados na tabela 5.2. Observa-se que, no caso da magnetita precursora a relação  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  variou de 2,3 quando sintetizada para 19,0, valor este similar ao obtido para a amostra oxidada PB1H, indicando que a magnetita precursora sofreu algum processo de oxidação também, que havia sido detectado quando foram feitas as medidas Raman. Enquanto a amostra PB1H, que estava parcialmente oxidada quando foi sintetizada, também teve sua relação  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  aumentada de 22,7 para 33,0, a PB3H aumentou levemente e as demais amostras não apresentaram variações detectáveis. As medidas de Mössbauer foram realizadas pelos professores Aderbal Carlos de Oliveira e Vijayendra Kumar Garg no Instituto de Física - Universidade de Brasília - UnB. Observa-se portanto que, a amostra de magnetita foi oxidada, mesmo sendo mantida à temperatura ambiente.

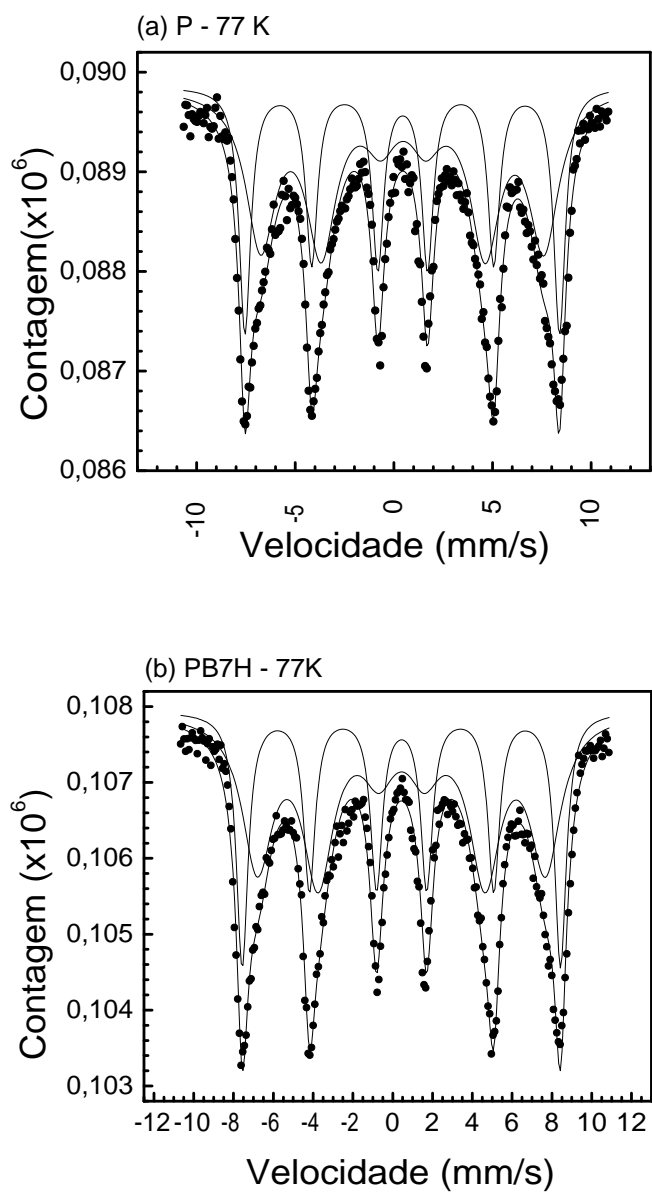


Figura 5.9: Espectros Mössbauer obtidos da amostra precursora (a) e da magnetita oxidada PB7H (b) à temperatura de 77 K, ajustados com dois sextetos.

Tabela 5.1: Parâmetros obtidos dos ajustes com dois sextetos dos espectros Mössbauer para os valores do campo hiperfino  $H_{ef}$ , deslocamento isomérico  $\delta$  e do desdobramento quadrupolar Q e intensidade relativa  $I_{REL}$  para todas as amostras não funcionalizadas.

Amostra	Sítio	$I_{REL}$	$\delta(cm/s)$	Q (cm/s)	$H_{ef}(kOe)$
P	A	40%	0,43	-0,05	496
	B	60%	0,45	-0,09	446
PN1	A	33%	0,44	-0,04	490
	B	67%	0,43	-0,07	437
PN2	A	41%	0,44	-0,02	496
	B	59%	0,43	-0,07	452
PB1H	A	35%	0,45	-0,05	493
	B	65%	0,46	-0,10	436
PB3H	A	38%	0,48	-0,02	497
	B	62%	0,49	-0,07	441
PB7H	A	41%	0,44	-0,02	497
	B	61%	0,44	-0,01	450

Tabela 5.2: Medida da relação  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  das amostras magnetita e magnetita oxidada realizadas 6 semanas após a síntese.

Amostra	$Fe^{3+}/Fe^{2+}$
P	19
PN1	72
PN2	66
PB1H	33
PB3H	48
PB7H	62

### 5.3 Estudo da influência do processo de oxidação da magnetita na adsorção de ácido oleico

Parte das amostras do lote formado por magnetita e as magnetitas oxidadas foram submetidos ao processo de complexação com ácido oleico, descrito no capítulo 4. As amostras de magnetita e magnetita oxidada pelos diferentes processos funcionalizadas com AO deram origem às amostras PAO, (P de precursor coberta com ácido oleico), PN1AO, (P de precursor, método N, condição 1 e funcionalizada com ácido oleico), PN2AO, PB1HAO, (precursor oxidado pelo método B durante uma hora, coberta com ácido oleico), PB3HAO e PB7HAO. As características dessas amostras foram descritas na tabela 4.3. A figura 5.10 mostra a micrografia para a amostra PB3HAO. Observa-se que a distribuição de tamanhos obtida das NPs é polidispersa., originando o histograma mostrado na figura 5.11. O diâmetro médio



da NP PB3HAO foi obtido por meio do ajuste da equação 3.2,  $D_{TEM} = 6,6$  nm e  $\sigma = 0,25$  nm.

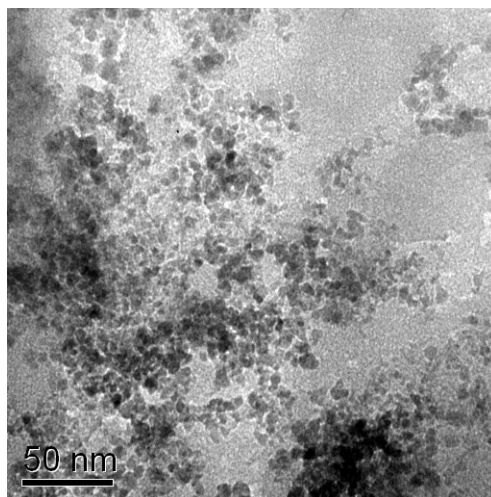


Figura 5.10: Micrografia obtida por TEM da amostra PB3HAO.

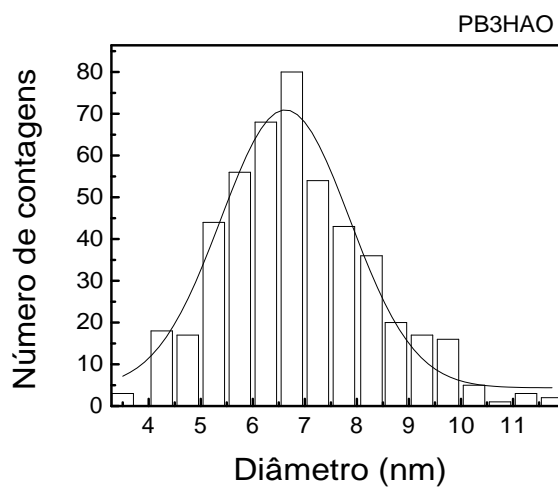


Figura 5.11: Histograma para tamanhos da amostra PB3HAO obtido a partir de micrografias de TEM.

A figura 5.12 mostra os espectros de infravermelho, na faixa de 400-4000  $cm^{-1}$ , das amostras precursora e magnetita oxidada, funcionalizadas com AO (PAO, PN1AO, PN2AO, PB1HAO, PB3HAO, PB7HAO). Pode ser feita uma comparação dos espectros correspondentes apresentados na figura 5.12 e na figura 5.5, para a região característica do óxido de ferro. Observa-se que as amostras funcionalizadas com AO (figura 5.12) apresentaram estruturas mais bem definidas, do que as correspondentes não cobertas. Isso se deve possivelmente a um ordenamento na região da superfície. Quando se compara o comportamento dos espectros das figuras 5.12 e 5.1, ambos compostos por amostras cobertas por ácido oleico, observa-se que o comportamento das amostras oxidadas pelo método N (PN1AO, PN2AO) apresentaram espectros muito similares aos das amostras de magnetita cobertas, oxidadas na mesma condição, obtidos na primeira etapa do trabalho ( ver figura 5.1 ).

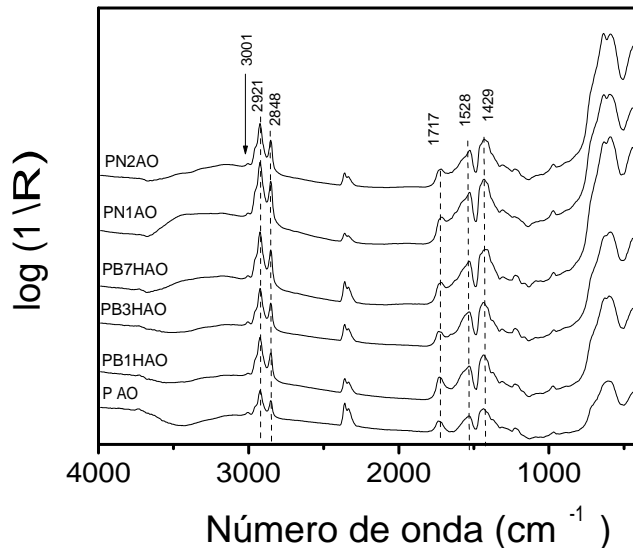


Figura 5.12: Espectro no infravermelho obtido das amostras precursora e magnetitas oxidadas, funcionalizadas com AO (PAO, PN1AO, PN2AO, PB1HAO, PB3HAO, PB7HAO).

Como nas seções anteriores, observam-se as bandas em 438, 583 e 636  $cm^{-1}$  que são atribuídas à fase maguemita [111]. O efeito da cobertura com AO pode ser observado nas demais regiões do espectro. Os espectros de todas as amostras mostram bandas largas atribuídas aos modos vibracionais assimétrico  $\nu_a(COO^-)$  e simétrico e  $\nu_s(COO^-)$  do grupo carboxilato ( $COO^-$ ), aos modos de estiramento  $CH_2$  assimétrico  $\nu_a(CH_2)$  e simétrico  $\nu_s(CH_2)$ , ao modo ( $C-H$ ) da ligação C-H, bem como ao estiramento  $C=O$  de ácido carboxílico. Como observado na seção 5.1, a banda observada a 1717  $cm^{-1}$  é atribuída ao modo de estiramento carbonil ( $C=O$ ) do ácido carboxílico, associado por ligações de hidrogênio.

Percebe-se no espectro de IR na figura 5.12, que todas as amostras investigadas apresentam duas bandas largas associadas aos modos simétrico e assimétrico do  $CH_2$ . Observam-se esses picos característicos em 2848  $cm^{-1}$   $\nu_s(CH_2)$  e 2921  $cm^{-1}$   $\nu_a(CH_2)$ . O pico em 3001  $cm^{-1}$  é associado ao modo ( $C-H$ ).

Os espectros das amostras também apresentam na região de 1370 a 1650  $cm^{-1}$ , o grupo carboxilato ( $COO^-$ ). Conforme discutido, a largura entre estas duas bandas sugere que os carboxilatos estão covalentemente ligados via diferentes tipos de coordenação. Em todas as amostras, as separações também podem ser calculadas na faixa de 140  $cm^{-1}$  a 95  $cm^{-1}$ , indicando a predominância das coordenações bidentada e ponte, comportamento este já observado para a amostra complexada com ácido oleico puro, conforme foi discutido na seção 5.1.

Visando observar o efeito da adsorção de AO na superfície das amostras, primeiramente será feita uma comparação entre os espectros Raman obtidos da precursora magnetita antes e depois do processo de funcionalização.

O Espectro Raman obtido medindo-se uma amostra de ácido oleico puro é apresentado na figura 5.13. Notam-se os modos vibracionais de estiramento de  $CH_2$  assimétrico em 2902  $cm^{-1}$  e simétrico em 2858  $cm^{-1}$ , os modos *scissoring* e *twisting* do  $CH_2$  em 1449 e 1302  $cm^{-1}$ . O modo  $\nu(CC)$  em 1079  $cm^{-1}$  e em 1661  $cm^{-1}$  o

modo  $\nu(C = C)$ . Os modos em  $949$  e  $1729\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídos a resíduo de carbono [117].

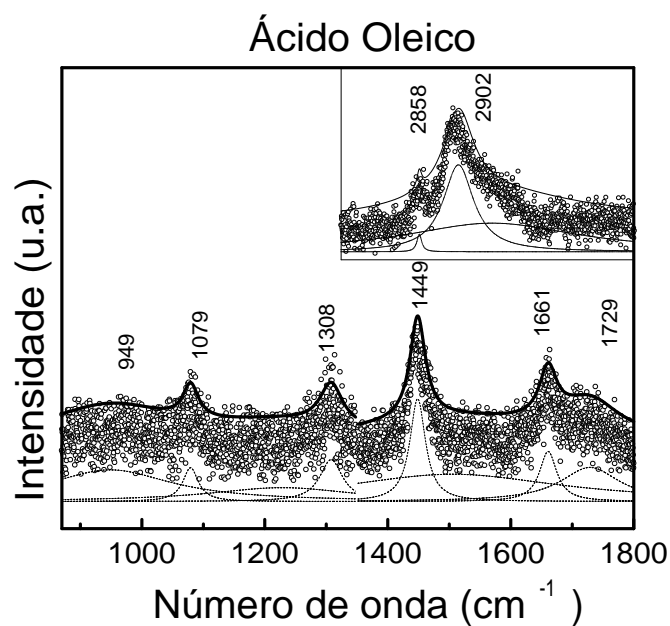


Figura 5.13: Espectro Raman obtido de uma amostra de ácido oleico puro com inset na região  $2700\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ .

A figura 5.14 (a) e (b) mostra os espectros Raman da amostra precursora antes e depois do processo de complexação com ácido oleico obtido com a menor intensidade do *laser*. Na região espectral dos modos característicos do óxido de ferro, o comportamento é o mesmo para ambas amostras, sendo que, aparentemente, a banda em torno de  $1400\text{ cm}^{-1}$  é mais pronunciada para a amostra coberta. Neste ainda, aparecem modos em  $925$  e  $1169\text{ cm}^{-1}$  atribuídos aos modos  $CH_2$ , referentes à presença de fragmentos orgânicos das espécies ácido oléico/oleato e bandas em

1063, 1561 e 1616  $cm^{-1}$  atribuídas a carbono desordenado e/ou mistura de ligantes na superfície da NP. Observa-se também, no inset, os modos Raman em 2853 e 2906  $cm^{-1}$  característicos de estiramento C-H, presente no espectro do ácido oleico puro (ver figura 5.13). A análise desses dados indica que também a amostra precursora, coberta com ácido oleico imediatamente após ser sintetizada, se mostra parcialmente oxidada. Este comportamento não era esperado, uma vez que se considera que a cobertura protege o caroço. Foi realizada a medida da relação da relação Fe(III)/Fe(II) obtendo-se o valor de 20. Quando se compara este valor com aquele medido, imediatamente após a síntese, (2,3) verifica-se que a amostra de magnetita precursora, complexada com ácido oleico, sofreu um processo de oxidação não induzido.

A figura 5.15 (a) e (b) apresenta o espectro Raman da amostra do precursor oxidado, PN2 antes e depois de funcionalizado com AO, sob a menor intensidade do laser de excitação. Observa-se que na amostra PN2AO, os modos característicos do óxido de ferro se mantém em relação à amostra PN2. Entretanto, no espectro da amostra PN2AO, a cobertura é evidenciada devido ao surgimento das bandas em 970 e 1444  $cm^{-1}$  atribuídos aos modos  $CH_2$ , referentes à presença de fragmentos orgânicos das espécies ácido oléico/oleato e as bandas em 1104 e 1560  $cm^{-1}$  atribuídas a carbono desordenado e/ou mistura de ligantes na superfície da NP. Observa-se também os modos Raman em 2853 e 2906  $cm^{-1}$  característicos de estiramento assimétrico e simétrico de  $CH_2$ .

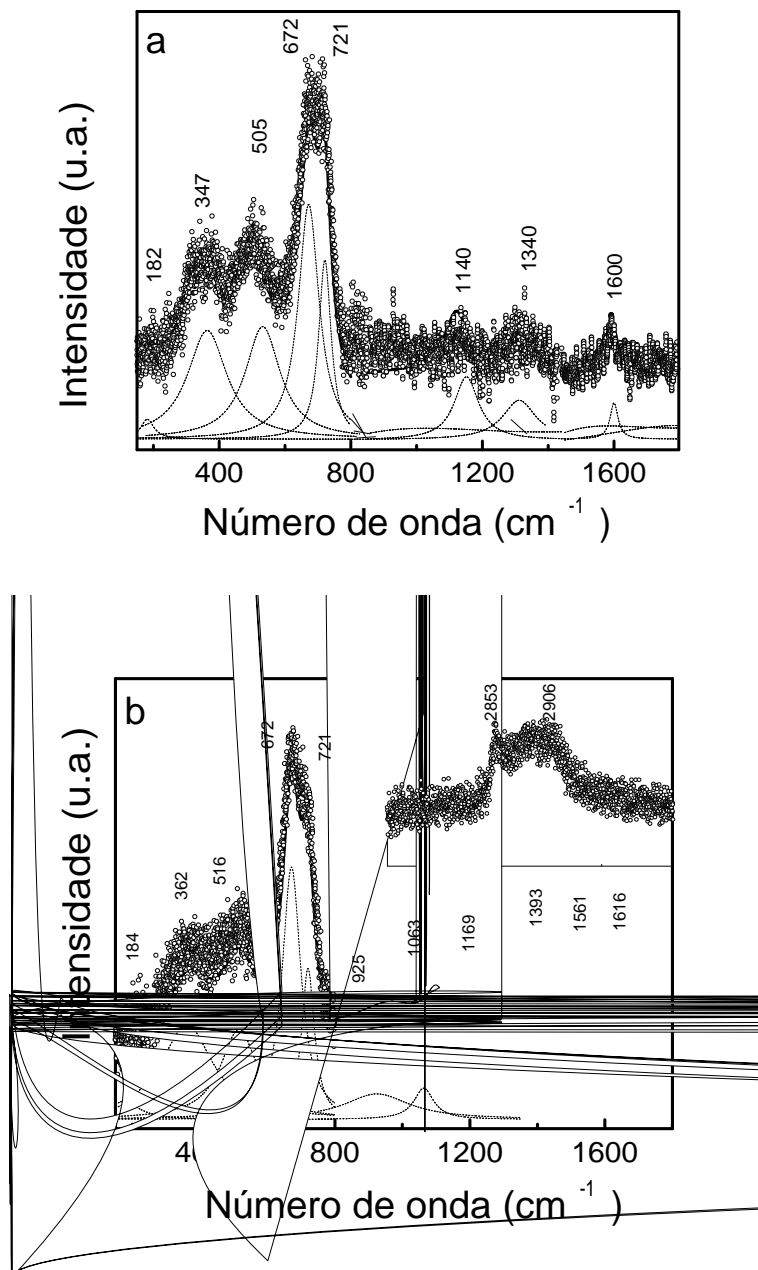


Figura 5.14: Espectro Raman obtido da amostra precursora P antes (a) e depois de complexada com AO (b). O inset mostra o espectro para a região 2700-3100  $\text{cm}^{-1}$  da amostra PAO. A intensidade do laser é de 0,5 mW. Ambos os espectros estão na mesma escala.

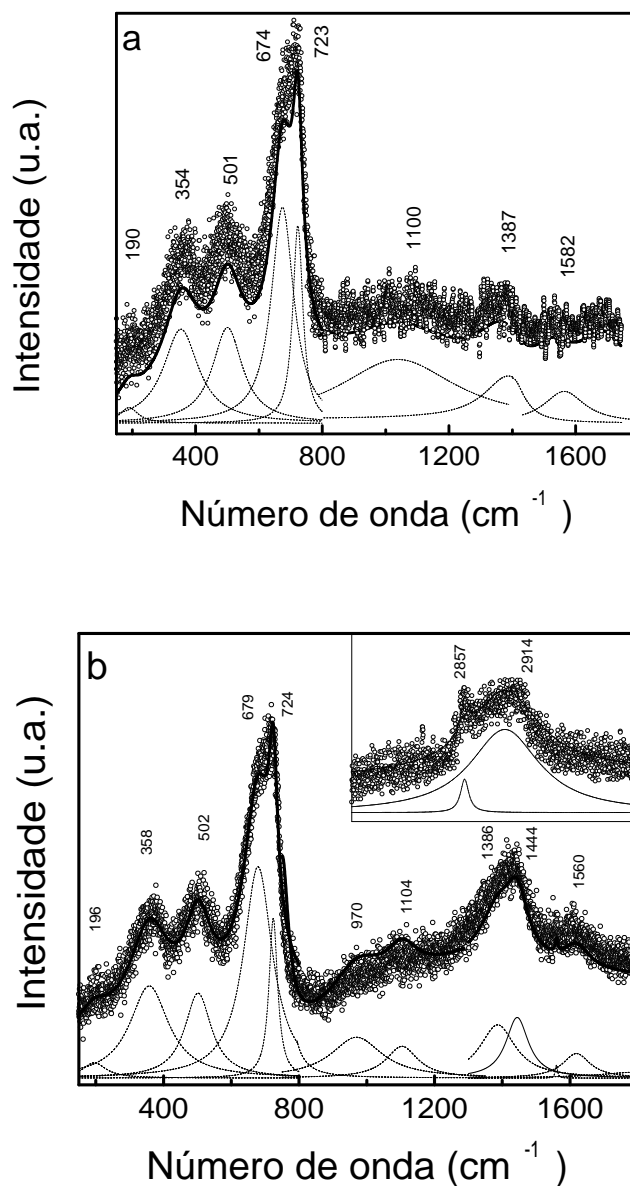


Figura 5.15: Espectro Raman obtido da amostra magnetita oxidada PN2 antes (a) e depois de complexada com AO (b). O inset mostra o espectro para a região 2700-3100  $\text{cm}^{-1}$  na amostra funcionalizada. A intensidade do laser é de 0,5 mW. Ambos os espectros estão na mesma escala.

Em seguida será feita uma análise considerando-se os dados relativos ao modo segundo o qual as moléculas de ácido oleico são adsorvidas na superfície das NPs. Conforme os dados apresentados na tabela 4.3, percebe-se que a precursora complexada com ácido oleico (PAO) possui praticamente a mesma quantidade de ácido oleico ligado do que a amostra oxidada PN2AO. Porém a quantidade de ácido oleico não ligado é bem maior na magnetita complexada com AO. O efeito das diferentes configurações na adsorção das moléculas de AO na superfície das NPs, também pode ser observado nos espectros Raman. Esta análise será feita considerando-se as áreas dos picos que se referem à cobertura (na região 2800-3000  $cm^{-1}$ ) em relação à área do pico característico dos óxidos de ferro em torno de 700  $cm^{-1}$ .

Assim, nos espectros das amostras cobertas apresentadas nas figuras 5.14 e 5.15, a relação entre as áreas dos picos em 2853 e 2906  $cm^{-1}$ , relativa à da banda do óxido de ferro, é maior para a amostra PAO do que para a PN2AO. Este resultado ocorre apesar de que as duas amostras possuem quantidades similares de ácido oleico ligado (L), porém, a quantidade de ácido oleico não ligado é bem maior na amostra precursora. Este comportamento indica que as moléculas não ligadas estão contribuindo para a intensidade desses picos. Em adição observa-se que os picos característicos da fase hematita aparecem para a amostra PN2AO em 3,2 mW, enquanto que para a amostra PAO ocorre em 6,4 mW (ver tabela 5.3). Esse efeito sugere que as moléculas não ligadas também colaboram para a estabilidade estrutural das partículas com relação à incidência do laser.

Uma comparação entre amostras oxidadas pelo mesmo processo, em função da intensidade do laser incidente é mostrada na figura 5.16 (a) e (b). Ela mostra o efeito da variação da intensidade do laser incidente (0,5 mW a 16,1 mW) para a amostra oxidada PB3HAO, que apresenta o maior número de moléculas ligadas (ver tabela 4.3), na faixa de 200 a 1800  $cm^{-1}$  (a) e na região de 2700 a 3100  $cm^{-1}$ .



Percebe-se que os modos vibracionais característicos da fase hematita aparecem em 6,4 mW (ver figura 5.16 (a)). Observa-se na figura 5.16 (b), que para a mesma intensidade, os modos vibracionais de  $CH_2$  na região 2700-3100  $cm^{-1}$  desaparecem. Porém observa-se que a banda atribuída a carbono desordenado em 1600  $cm^{-1}$  cresce apresentando uma relação grande entre as áreas dessas bandas e a dos picos da hematita.

A figura 5.17 (a) e (b) mostra os espectros Raman para a amostra PB1HAO variando-se a intensidade do laser de 0,5 mW a 16,1 mW. Percebe-se que os modos vibracionais característicos da hematita aparecem para a intensidade do laser incidente em torno de 1,6 mW. A intensidade das bandas relativas a carbono desordenado ficam praticamente constantes enquanto os picos característicos da hematita crescem.

Observa-se na tabela 4.3, que a maior quantidade de ácido oleico ligado foi detectada na amostra PB3HAO, caracterizando sua estabilidade estrutural com relação à intensidade do laser incidente. Na amostra PB1HAO, que possui uma quantidade baixa de ácido oleico ligado e não ligado, os modos característicos da hematita surgem em intensidades mais baixas, (ver tabela 5.3) sugerindo que um coeficiente *grafting* maior está relacionado com uma maior estabilidade estrutural das NPs. Percebe-se também que os modos vibracionais de estiramento dos modos  $\nu(CH_2)$  simétricos e assimétricos (na região de 2700-3100  $cm^{-1}$ ) desaparecem quando começam a aparecer os modos característicos da fase hematita.

O espectro Raman em função da intensidade do laser de excitação, foi obtido para todas as amostras com e sem cobertura. A tabela 5.3 mostra a intensidade do *laser* necessária para o surgimento da fase hematita nas amostras não cobertas e funcionalizadas com AO. Observa-se que nas amostras PAO, PN1AO e PB3HAO, a fase  $\alpha - Fe_2O_3$  surgiu para a intensidade em torno de 6,4 mW.

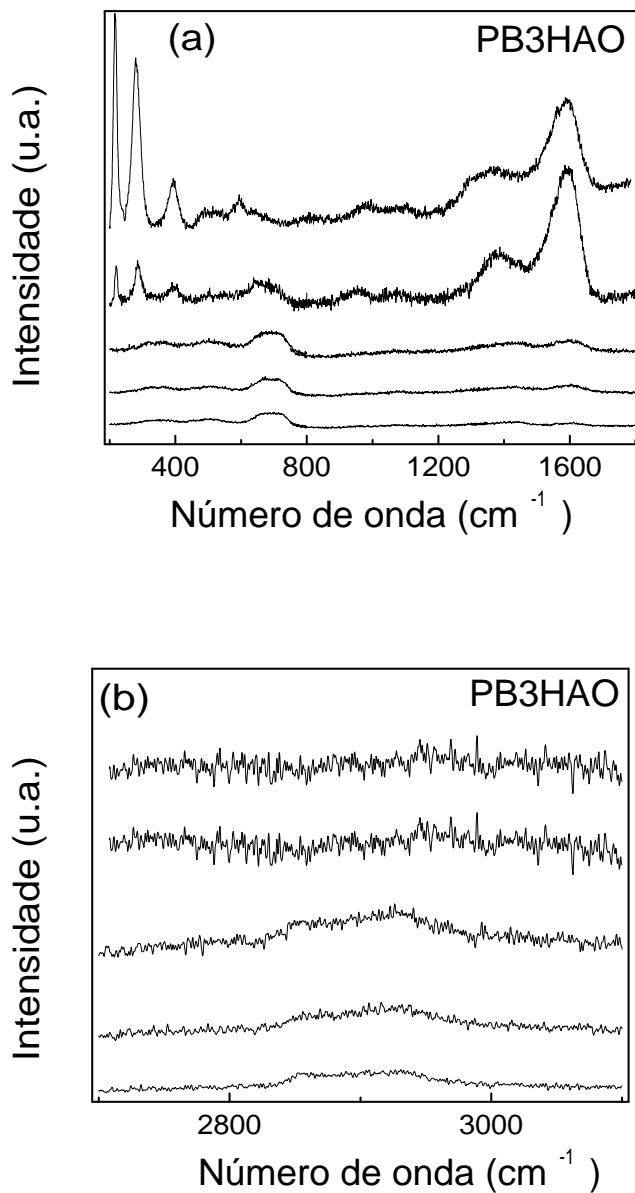


Figura 5.16: Espectros Raman obtidos da amostra de magnetita oxidada PB3HAO variando-se a intensidade do laser, (de baixo para cima) 0,5; 1,6; 3,2; 6,4; 16,1 mW, na faixa de 200 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  (a) e na região de 2700 a 3100  $\text{cm}^{-1}$  (b).

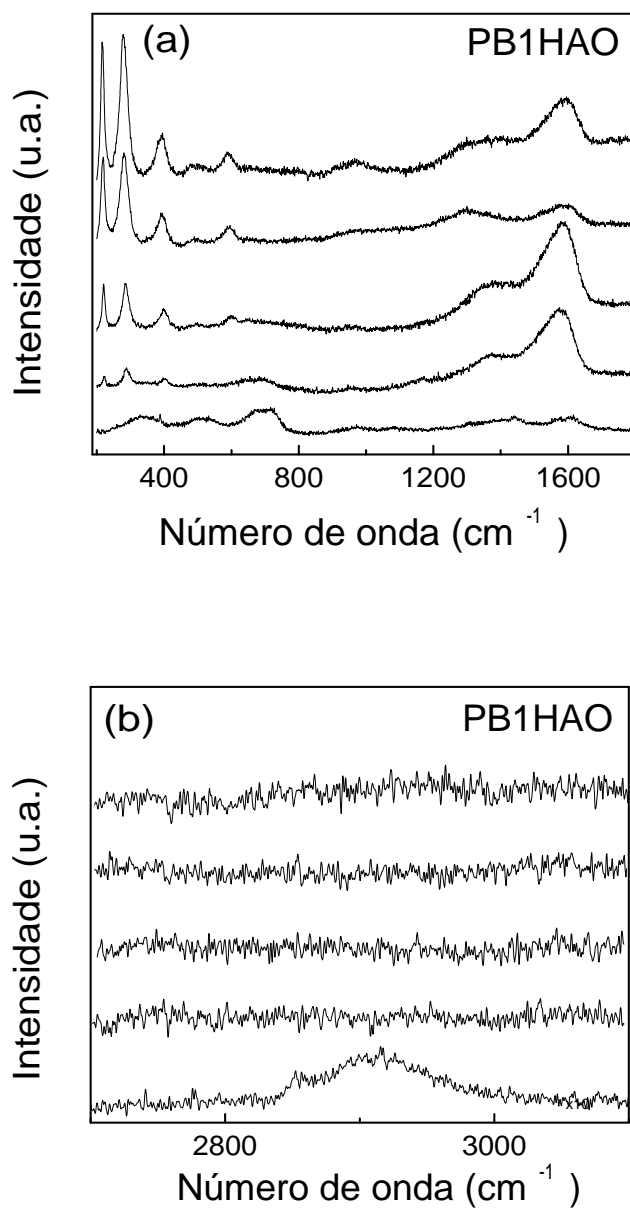


Figura 5.17: Espectros Raman obtidos da amostra de magnetita oxidada PB1HAO variando-se a intensidade do laser, (de baixo para cima) 0,5; 1,6; 3,2; 6,4; 16,1 mW, na faixa de 200 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  (a) e na região de 2700 a 3100  $\text{cm}^{-1}$  (b)

Tabela 5.3: Intensidade do laser ( $I_l$ ) necessária para o surgimento da fase hematita nas amostras não cobertas e cobertas com AO.

Amostra não coberta	( $I_l$ )	Amostra coberta com AO	( $I_l$ )
P	3,2 mW	PAO	6,4 mW
PN1	3,2 mW	PN1AO	6,4 mW
PN2	3,2 mW	PN2AO	3,2 mW
PB1H	3,2 mW	PB1HAO	1,6 mW
PB3H	3,2 mW	PB3HAO	6,4 mW
PB7H	3,2 mW	PB7HAO	3,2 mW

A figura 5.18 apresenta os espectros obtidos na configuração macro-Raman para todas as amostras funcionalizadas com ácido oleico. Observa-se a presença das bandas relacionadas com a cobertura, cujas intensidade são maiores, quanto maior for o coeficiente *grafting*.

Analisando-se a tabela 4.3, relativa às proporções de moléculas de ácido oleico adsorvidas na superfície das NPs, percebe-se que para o método N, a oxidação pela concentração 2 de nitrato férrico, promove a menor quantidade de moléculas adsorvidas. Ou seja, a oxidação realizada pelo método N, condição 1 induz a maior quantidade de moléculas de AO adsorvidas, levando à maior estabilidade estrutural (ver tabela 5.3). No método B, o borbulhamento durante 3 horas (PB3H) foi o que originou a amostra com o maior número de moléculas ligadas por nanopartícula. Comparando-se a estabilidade das três amostras oxidadas pelo método B, verifica-se que a amostra PB3H apresenta características de maior estabilidade com relação à incidência do laser.

O processo de oxidação de nanopartículas de magnetita tem sido bastante

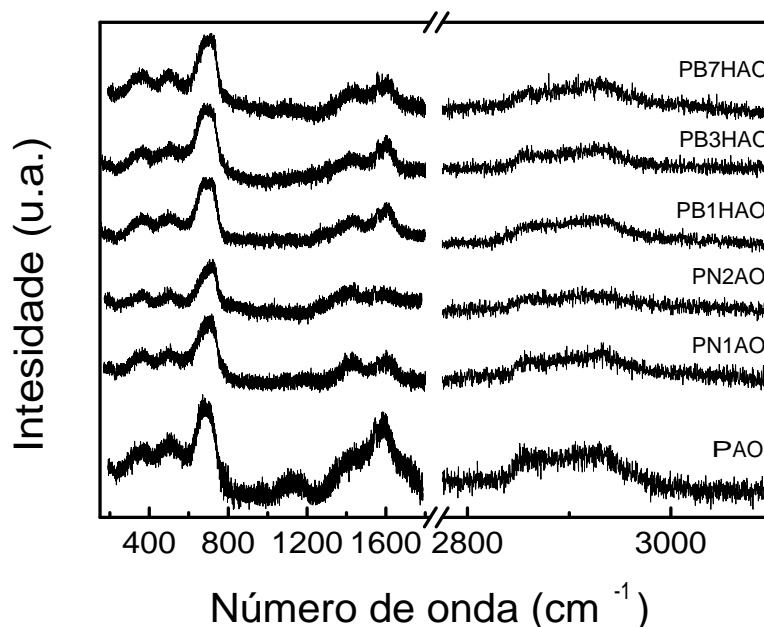


Figura 5.18: Espectros Raman obtidos na configuração macro para todas as amostras complexadas com ácido oleico. A intensidade do laser foi de 45 mW

estudado apresentando modelos discordantes [15,25]. O modelo discutido por Chourpa considera que a oxidação da magnetita começa na superfície e avança radialmente para o interior do caroço, não sendo completa. Assim, após o processo de oxidação de magnetita para maguemita obtém-se uma nanopartícula com o interior de magnetita e uma camada superficial de maguemita. Os dados obtidos neste trabalho serão analisados considerando-se esse modelo.

Considerando-se os espectros Raman na região de baixa frequência ( $150 - 800\text{cm}^{-1}$ ) observa-se que nos ajustes realizados a banda localizada em torno de  $700\text{cm}^{-1}$ , foi decomposta nos dois principais modos ( $A_{1g}$ ) característicos da magnetita e da maguemita, onde o pico mais intenso para a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  é observado na faixa de

664 – 681 $cm^{-1}$  e o da maguemita na faixa de 713 – 727 $cm^{-1}$ . Considerando-se as áreas relativas a cada um dos picos que compõem a banda, toma-se a relação entre a área do modo vibracional da  $\gamma - Fe_2O_3$  pela área do pico atribuído à  $Fe_3O_4$  para cada um dos espectros obtidos das amostras sem tratamento superficial (P, PN1, PN2, PB1H, PB3H e PB7H).

A figura 5.19 mostra os espectros Raman na configuração Macro, na região de 200 a 800  $cm^{-1}$  para as amostras magnetita (P) e oxidada PB7H e os respectivos ajustes das bandas Raman, realizadas da mesma forma que foi feita para os dados da figura 5.8. Observa-se que o pico centrado em 712  $cm^{-1}$  presente no espectro da amostra PB7H apresenta uma área muito maior do que a área correspondente ao pico em 723  $cm^{-1}$  da amostra precursora.

A figura 5.20 mostra as relações entre as áreas dos picos relativos aos modos ( $A_{1g}$ ) da maguemita para a área dos modos ( $A_{1g}$ ) da magnetita, obtidos dos espectros Raman relativos à todas as amostras não cobertas. Observa-se que a componente do pico que pode ser atribuído à magnetita continua presente, mesmo na amostra que seria a mais oxidada PB7H. Este resultado pode indicar que, a mudança de fase da magnetita para a maguemita, por meio das condições de oxidação estudadas, é apenas parcial.

Considerando-se o modelo, ilustrado na figura 5.21, no qual as NPs de maguemita obtidas após um processo de oxidação da magnetita, em que o caroço de  $Fe_3O_4$  é revestido com uma camada externa de  $\gamma - Fe_2O_3$  [15]. Se o tamanho da partícula for constante, os processos de oxidação devem resultar em um aumento de espessura da camada exterior de maguemita e uma redução do caroço de magnetita. Considerando-se essa hipótese, é possível obter-se uma estimativa da espessura relativa da fase maguemita de cada amostra oxidada [15].

Supondo que as partículas sejam esféricas, que a magnetita e a maguemita possuem densidades semelhantes (5,2 e 4,9  $g/cm^3$  respectivamente) e que as seções

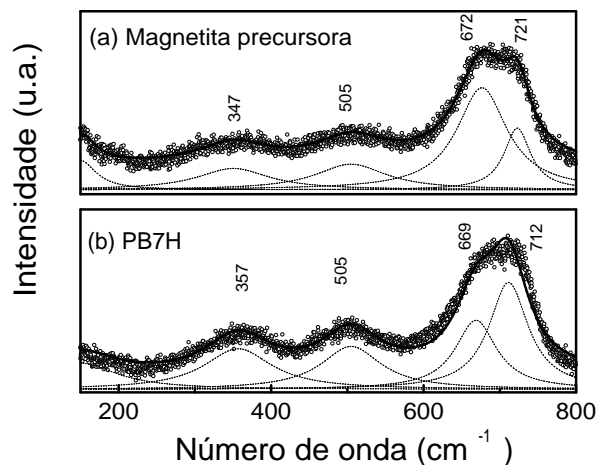


Figura 5.19: Espectros Raman obtidos na configuração macro para as amostras de magnetita (a) e de magnetita oxidada PB7H, na região entre 200 e 800  $cm^{-1}$ .

de espalhamento em Raman são equivalentes para ambas as fases, essas frações espectrais podem ser utilizadas para estimar a fração de volume da fase de maguemita presente nas amostras.

Considerando-se as relações dos picos  $A_{1g}$  mostrados na figura 5.20 para cada uma das amostras, foi feito um estudo de quanto da fase maguemita estaria presente no conjunto *magnetita + maguemita*, segundo a ilustração da figura 5.21. Com base nos valores dos diâmetros ( $D_{DRX}$ ) obtidos para a magnetita precursora com um diâmetro de  $D_{DRX} = 5,7nm$ , havia 24,5% de fase maguemita no conjunto de *magnetita + maguemita*, indicando uma espessura de 0,3nm de maguemita na superfície, enquanto para a amostra PB7H, a espessura obtida foi de 0,8nm, com um  $D_{DRX} = 6.0nm$ .

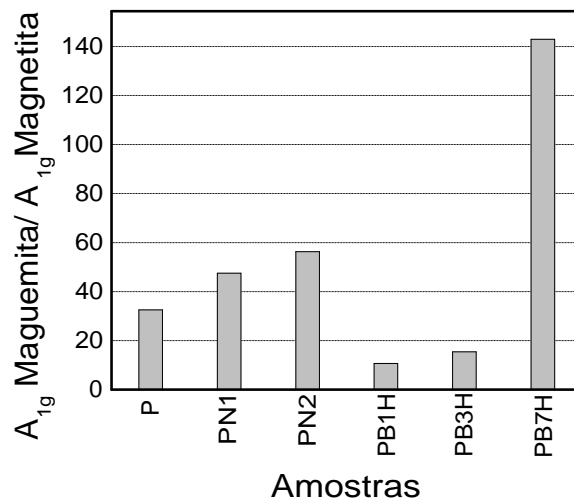


Figura 5.20: Diagrama representando a relação entre as áreas dos picos relativos aos modos Raman ( $A_{1g}$ ) da magnetita e da maguemitita, obtidos dos espectros Raman na configuração macro apresentados na figura 5.8.

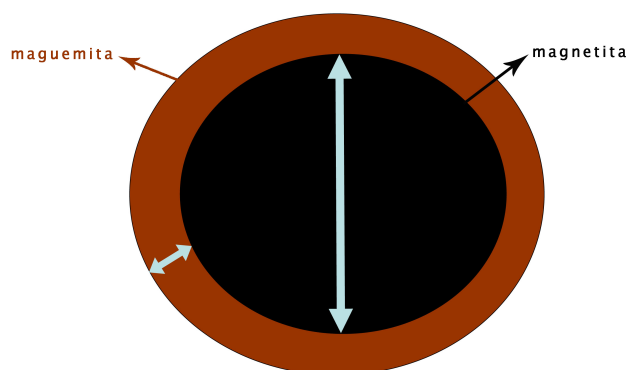


Figura 5.21: Ilustração do modelo no qual NPs de maguemitita são formadas por um caroço de  $Fe_3O_4$  com uma camada externa de  $\gamma - Fe_2O_3$ .



## Capítulo 6

### Conclusões

Este trabalho teve como principal foco estudar o processo de adsorção de ácido oleico na superfície de nanopartículas de óxidos de ferro em função das etapas de síntese. Foram preparados dois lotes de amostras sendo que no primeiro variou-se a concentração de moléculas de ácido oleico adsorvidas na superfície das NPs de  $\gamma - Fe_2O_3$ , e o segundo, a oxidação da magnetita precursora foi realizada seguindo-se duas rotas distintas. As NPs foram caracterizadas utilizando-se as técnicas de espectroscopia no infravermelho e Raman e como complemento a espectroscopia Mössbauer.

Numa etapa inicial, NPs de  $\gamma - Fe_2O_3$  adsorvidas com diferentes quantidades de ácido oleico foram produzidas e usadas como um sistema modelo para investigar a estabilidade estrutural de NPs de maguemita em função da concentração de ácido oleico. O estudo da adsorção de ácido oleico em NPs de maguemita, mostrou que a superfície das NPs revestidas contém moléculas de ácido oleico covalentemente ligadas aos sítios de ferro por meio de vários modos de coordenação e associadas via ligações de hidrogênio. Os resultados sobre a estabilidade das amostras cobertas com AO em função da intensidade do laser, mostraram que o surgimento da fase hematita está relacionado com a quantidade de AO adsorvido na superfície da NP

---

e com o tipo de coordenação feito com o íon metálico. A presença das coordenações bidentada e bidentada em ponte, predominantes na amostra com maior concentração de ácido oleico, favorece a estabilidade estrutural.

Um estudo comparativo entre os espectros Raman da precursora e das magnetitas oxidadas por diferentes rotas, mostrou a presença de picos característicos de maguemita, no espectro do precursor, evidenciando que, apesar de ter apresentado uma relação  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  igual a 2,3 logo após ser preparado, esta amostra também se encontrava oxidada. Os resultados da espectroscopia Raman em função da intensidade do laser incidente indicaram que a estabilidade estrutural da amostra de magnetita precursora não varia em função dos diferentes processos de oxidação.

Foi realizada uma segunda medida da relação  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , verificando-se que, no caso da magnetita precursora, a relação  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  variou de 2,3 quando sintetizada para 19,0, valor este similar ao da amostra menos oxidada PB1H, indicando que a magnetita precursora sofreu algum processo de oxidação não induzido. Na amostra PB1H, que estava parcialmente oxidada quando foi sintetizada, a relação  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  aumentou de 22,7 para 33,0.

Os resultados de medidas da relação  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , realizadas seis semanas após a síntese, indicaram que amostras de magnetita precursora e das oxidadas em menor grau foram complexadas com ácido oléico, sofreram um processo de oxidação não induzido, em proporções similares àquelas apresentadas pelas não cobertas.

A estabilidade das NPs foi estudada em função da configuração em que se encontram as moléculas orgânicas adsorvidas na superfície das nanopartículas. Observou-se que, quanto maior a quantidade de ácido oleico ligado na superfície da NP maior será sua estabilidade estrutural com relação à intensidade do laser de excitação.

Quando se compara amostras que apresentaram quantidades similares de ácido oleico ligado, a amostra que continha a maior quantidade de ácido oleico

não ligado apresentou maior estabilidade em função do laser incidente, indicando que moléculas de AO associadas via ligações de hidrogênio devem contribuir para a estabilidade da amostra.

Observou-se que o número de moléculas adsorvidas depende do processo de oxidação, e que no método N, a condição 1 induziu a maior concentração de moléculas de AO adsorvidas, enquanto no método B, o borbulhamento durante 3 horas foi o que originou a amostra com maior número de moléculas ligadas por nanopartícula, levando à maior estabilidade estrutural.

Os dados obtidos neste trabalho estão em acordo com o modelo que considera que, após o processo de oxidação de NPs de magnetita obtém-se uma nanopartícula com o interior de magnetita e uma camada superficial de maguemitita.

Considera-se que os resultados obtidos neste trabalho tenham colaborado na interação com os pesquisadores que sintetizam as amostras, dando subsídios para a otimização dos processos de síntese, visando obter os fluidos magnéticos para aplicações em transformadores.

### **Perspectivas de trabalhos futuros**

- ✓ Repetir o processo de síntese e monitorar os dados da relação  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  em função do tempo;
- ✓ Síntese das amostras de nanopartículas de magnetita em atmosfera livre de oxigênio;
- ✓ Intensificar o acompanhamento dos processos de síntese de amostras com discussões freqüentes sobre os resultados de caracterização das amostras.

## Referências Bibliográficas

- [1] SHI, J.; GIDER, S.; BABCOCK, K.; AWSCHALOM, D.D. Magnetic Clusters in Molecular Beams, Metals, and Semiconductors. **Science**, v.271, n.5251, p.937-941, fev.1966.
- [2] ALISATOS, A.P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. **Science**, v.271, n.5251, p.933-937, fev.1996.
- [3] BEAN, C.P.; LIVINGSTON, J.D.; RODBELL D.S. The anisotropy of very small cobalt particles. **J. Phys. Rad.**, v.20, n.2-3, p.298-302, 1959.
- [4] GOYA, G.F.; BERQUO, T.S.; FONSECA, F.C.; MORALES M.P. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles. **J. Appl. Phys.**, v.94, n.5, p.3520-3528, set.2003.
- [5] BATLLE, X.; LABARTA, A. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. **J. Phys.D:Appl.Phys.**, v.35, n.6, p.R15-R42, mar.2002.
- [6] KODAMA, R.H. Magnetic nanoparticles. **J. Magn. Magn. Mater.**, v.200, p.359, out.1999.
- [7] CHAPLINE, M.G.; WANG, S.X. Spin filter based tunnel junctions. **J. Appl. Phys.**, v.100, p.123909, dez.2006.

- 
- [8] LI, G.X.; SUN, S.H.; WILSON, R.J.; WHITE, R.L.; POURMAND, N.; WANG, S. X. Spin valve sensors for ultrasensitive detection of superparamagnetic nanoparticles for biological applications. **Sens. Actuators A Phys.**, v.126, n.1, p.98-106, jan.2006.
- [9] GLEICH, B.; WEIZENECKER, R. Tomographic imaging using the nonlinear response of magnetic particles. **Nature**, v.435, n.7046, p.1214-1217, jan.2005.
- [10] DUGUET, E.; VASSEUR, S; MORNET, S.; DEVOISSELLE, J.M. Magnetic nanoparticles and their applications in medicine. **Nanomedicine**, v.1, n.2, p.157-168, ago.2006.
- [11] SARTORATTO, P.P.C.; NETO, A.V.S; LIMA, E.C.D.; RODRIGUES DE SÁ, A.L.C.; MORAIS, P.C. Preparation and electrical properties of oil-based magnetic fluids. **J.Appl.Phys.**, v.97, n.10, p.10Q917, maio.2005.
- [12] BLUMS,E.; CEBERS, A.; MAIROV, M.M. **Magnetic Fluids**. Berlim:Walter de Gruyter, 1985.
- [13] THÜNEMANN, A.F.; SCHÜTT, D.; KAUFNER, L.; PISON, U.; MÖHWALD, H. Maghemite nanoparticles protectively coated with poly(ethylene imine) and poly(ethylene oxide)-block-poly(glutamic acid). **Langmiur**, v.22, n.5, p.2351-2357, fev.2006.
- [14] MORAIS, P.C.; GARG, V.K.; OLIVEIRA, A.C.; SILVA, L.P.; AZEVEDO, R.B.; SILVA, A.M.L.; LIMA, E.C.D. Synthesis and characterization of size-controlled cobalt-ferrite-based ionic ferrofluids. **J. Magn. Magn. Mater.**, v.225, n.1-2, p.37-40, abr.2001.
- [15] CHOURPA, I.; DOUZIECH-EYROLLES, L.; NGABONI-OKASSA, L.; FOUQUENET, J-F.; COHEN-JONATHAN, S.; SOUCÉ, M.; MARCHAIS, H.; DUBOIS, P. Molecular composition of iron oxide nanoparticles, precursors for

- 
- magnetic drug targeting, as characterized by confocal Raman microspectroscopy. **Analyst**, v.130, n.10, p.1395-1403, out.2005.
- [16] DA SILVA, S.W.; MELO, T.F.O.; SOLER, M.A.G.; LIMA, E.C.D.; DA SILVA, M.F; MORAIS, P.C. Stability of citrate-coated magnetite and cobalt-ferrite nanoparticles under laser irradiation: A Raman spectroscopy investigation. **IEE Trans. Magn.**, v.39, n.5, p.2645-2647, set.2003.
- [17] SOLER, M.A.G.; MELO, T.F.O. ; DA SILVA, S.W.; LIMA, E.C.D.; PIMENTA, A.C.M., GARG, V.K.; OLIVEIRA, A.C.; MORAIS, P.C. Structural stability study of cobalt ferrite-based nanoparticle using micro Raman spectroscopy. **J. Magn. Magn. Mater.**, v.272, n.3, p.2357-2358, maio.2004.
- [18] VARADWAJ, K.S.K.; PANIGRAHI, M.K.; GHOSE, J. Effect of capping and particle size on Raman laser-induced degradation of  $\gamma - Fe_2O_3$  nanoparticles. **J. Soli. State Chem.** v.177, n.11, p.4286-4292, nov.2004.
- [19] SOUSA, M.H.; TOURINHO, F.A.; RUBIM, J.C. Use of Raman microspectroscopy in the characterization of  $M^{2+}Fe_2O_4$  (M = Fe, Zn) electric double layer ferrofluids. **J. Raman Spec.**, v.31, n.3, p.185-191, mar.2000.
- [20] MORAIS, P.C.; DA SILVA, S.W.; SOLER, M.A.G.; BUSKE, N. Raman investigation of uncoated and coated magnetic fluids. **J. Phys. Chem. A**, v.104, n.13, p.2894-2896, abr.2000.
- [21] DA SILVA, S.W.; SOLER, M.A.G.; GANSAU, C.; BUSKE, N.; MORAIS, P.C. Study of the interactions between the surface chemisorbed layer and the surrounding media in magnetite-coated nanoparticles using Raman spectroscopy. **J. Magn. Magn. Mater.**, v.226, n.2, p.1890-1892, maio.2001.

- 
- [22] MORAIS, P.C.; DA SILVA, S.W.; SOLER, M.A.G.; BUSKE, N. Raman spectroscopy in oleoylsarcosine-coated magnetic fluids: A surface grafting investigation. **IEEE Trans. Magn.**, v.36, n.5, p.3712-3712, set.2000.
- [23] WEBER, J.E.; GOÑI, A.R.; THOMSEN, C. Raman study of magnetic field effects on surfacted and ionic ferrofluids. **J. Magn. Magn. Mater.**, v.277, n.1-2, p.96-100, jun.2004.
- [24] SOLER, M.A.G.; DA SILVA, S.W.; MELO, T.F.O.; DE CUYPER, M.; MORAIS, P.C. Raman spectroscopy of magnetoliposomes. **J. Magn. Magn. Mater.**, v.252, n.1-3, p.415-417, nov.2002.
- [25] SOUSA, M.H.; RUBIM, J.C., SOBRINHO, P.G.; TOURINHO, F.A. Biocompatible magnetic fluid precursors based on aspartic and glutamic acid modified maghemite nanostructures. **J. Magn. Magn. Mater**, v.225, n.1-2, p.67-72, 2001.
- [26] SOLER, M.A.G.; ALCANTARA, G.B.; SOARES, F.Q.; VIALI, W.R.; SARTORATTO, P.P.C.; FERNANDEZ, J.R.L.; DA SILVA, S.W.; GARG, V.K.; OLIVEIRA, A.C. Oliveira; MORAIS, P.C. Study of molecular surface coating on the stability of maghemite nanoparticles. **Surf. Scien.** (in press).
- [27] MELO, T.F.O.; DA SILVA, S.W.; SOLER, M.A.G.; LIMA, E.C.D.; MORAIS, P.C. Investigation of surface passivation process on magnetic nanoparticles by Raman spectroscopy. **Surf. Sci.**, v.600, n.18, p.3642-3645, set.2006.
- [28] SEGAL,V.; RABINOVICH, A.; NATTRASS, D.; RAJ, K.; NUNES, A.; Experimental study of magnetic colloidal fluid behavior in power transformers. **J. Magn. Magn. Mater.** v.215-216, p.513-515, jun.2000.
- [29] ROCA, A.G.; MORALES, M.P.; O'GRADY, K.; SERNA, C. J. Structural and magnetic properties of uniform magnetite nanoparticles prepared by high tem-

- 
- perature decomposition of organic precursors. **Nanotechnology**, v.17, n.11, p.2783-2788, jun.2006.
- [30] WILLIS, A.L.; TURRO, N.J.; O'BRIEN S. Spectroscopic Characterization of the Surface of Iron Oxide Nanocrystals. **Chem. Mater.**, v.17, n.24, p.5970-5975, nov.2005.
- [31] LIEBER, C.M. Nanoscale science and technology: Building a big future from small things. **MRS Bulletin**, v.28, n.7, p.486-491, jul.2003.
- [32] RAO, C.N.R.; CHEETHAM, A.K. Science and technology of nanomaterials: current status and future prospects. **J. Mater. Chem.**, v.11, n.12, p.2887-2894, dez.2001.
- [33] HOCELLA, M.F. Nanoscience and technology the next revolution in the Earth sciences. **Earth Plan. Scien. Lett.**, v.203, n.2, p.593-605, out.2002.
- [34] KNOBEL, M.; GOYA, G.F. Ferramentas Magnéticas na Escala do Átomo. **Scientific American Brasil**, v.3, n.31, p.58-66, dez.2004.
- [35] TARTAJ, P.; MORALES, M.P., VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S.; GONZÁZELS-CARREÑO, T.; SERNA, C.J. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine, **J.Phys.D.:Appl.Phys.**, v.36, p.R182-R197, jul.2003.
- [36] ROSENSWEIG, R.E. **Ferrohydrodynamics**. 1.ed. New York: Dover, 1985.
- [37] KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 7.ed. New York: John Wiley & Sons, 1996.
- [38] JEONG, U.; TENG, X.; WANG, Y.; YANG, H. XIA, Y. Superparamagnetic Colloids: Controlled Synthesis and Niche Applications. **Adv. Mater.**, v.19, n.1, p.33-60, jan.2007.



- 
- [39] LUI, A-H.; SALABAS, E.L.; SCHÜTH, F. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v.46, n.8, p.1222-1244, 2007.
- [40] NEEL, L. Influence des fluctuations thermiques sur l'aimantation de grains ferromagnétiques très fins. **C. R. Acad. Sci.**, v.228, n.8, p.664-666, 1949.
- [41] BROWN, W.F. Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle. **J. Appl. Phys.**, v.34, n.4, p.1319-1320, abr.1963.
- [42] WANG, Z.W.; SAXENA, S.K. Pressure induced phase transformations in nanocrystalline maghemite ( $\gamma - Fe_2O_3$ ). **Sol. State Comm.**, v.123, n.5, p.195-200, ago.2002.
- [43] FERGUSON, G.A.; HASS, M. Magnetic structure and vacancy distribution in  $\gamma - Fe_2O_3$  by neutron diffraction. **Phys. Review**, v.112, n.4, p.1130-1131, 1958.
- [44] VERWEY, E.J.W.; HEILMANN, E.L. Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures. **J. Chem. Phys.**, v.15, n.4, p.174-180, abr.1947.
- [45] WALDRON, R.D. Infrared spectra of ferrites. **Phys. Rev.**, v.99, n.6, p.1727-1735, set.1955.
- [46] LIMA, E.C.D.; MORAIS, P.C. Técnicas de preparação de nanopartículas magnéticas e fluidos magnéticos. In: DURAN, N.; MATOSO, L.H.C.; MORAIS, P.C. (Org.). **Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. 1ed. São Paulo: Artliber, 2006. v.1, p.83-99.

- 
- [47] SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. São Paulo:Blucher, 1975.
- [48] SHAFI, K.V.P.M.; ULMAN, A.; YANG, X.; YANG, N.-L.; ESTOURNÈS, C.; WHITE, H. RAFAILOVICH, M. Sonochemical synthesis of functionalized amorphous iron oxide nanoparticles. **Langmuir**, v.17, n.16, p.5093-5097, ago.2001.
- [49] MASSART, R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. **IEEE**, v.17, n.2, p.1247-1248, mar.1981.
- [50] ATKINS, P.W.; PAULA, J. **Physical chemistry**. ed.6. New York:Freeman, 2002
- [51] GUIMARÃES, A.P. Aplicações da Ressonância Magnética Nuclear ao Estudo de Materias Magnéticos, **Rev. Bras. Ens. Fis.**, v.22, n.3, p.382-386, set.2000.
- [52] PAULUS, P.M.; BÖNNEMANN, H.; VAN DER KRAAN, A.M.; LUIS, F.; SINZIG, J.; DE JONGH, L.J. Magnetic properties of nanosized transition metal colloids: the influence of noble metal coating. **Eur. Phys. J. D.**, v.9, n.1-4, p.501-504, dez.1999.
- [53] CHINNASAMY, C.N.; NARAYANASAMY, A.; PONPANDIAN, N.; CHATTOPADHYAY, K.; SHINODA, K.; JEYADEVAN, B.; THOHJU, K.; NAKATSUKA, T; FURUBAYASHI, T.; NAKATANI, I. Mixed spinel structure in nanocrystalline NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **Phys. Rev. B**, v.63, n.18, p.184108, maio.2001.
- [54] ZHANG, G.; FAN, C.; PAN, L.; WANG, F.; WU, P.; QIU, H. ; GU, Y; ZHANG, Y. Magnetic and transport properties of magnetite thin films. **J. Magn. Magn.Mater.**, v.293, n.2, p.737, maio.2005.

- 
- [55] GLAVEE, G.N.; KERNIZAN, C.F.; KLABUNDE, K.J.; SORENSEN, C.M.; HADJAPANAYIS, G.C. Clusters of immiscible metals- iron lithium nanoscale bimetallic particle synthesis and behavior under thermal and oxidative treatments. **Chem. Mater.**, v.3, n.5, p.967-976, set-out.1991.
- [56] SCOTT, H.J., MAJETICH, S.A.; ARTMAN, J.O. Morphology, structure and growth of nanoparticles produced in a carbon-arc. **Phys. Rev. B**, v.52, n.17, p.12564-12571, nov.1995.
- [57] VAN EWIJK, G.A.; VROEGE, F.J.; PHILIPSE, A.P. Convenient preparation methods for magnetic colloids. **J. Magn. Mater.**, v.201, n.1-3, p.31-33, jul.1999.
- [58] TOURINHO, F.; FRANCK, R.; MASSART, R. Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites. **J. Mater. Sci.**, v.25, n.7, p+3249-3254, jul.1990.
- [59] KANG, Y.S.; RISBUD, S.; RABOLT, J.F.; STROEVE, P. Synthesis and characterization of nanometer-size Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. **Chem. Mater.**, v.8, n.9, p.2209-2211, set.1996.
- [60] RONDINONE, A.J.; SAMIA, A.C.S.; ZHANG, Z.J. A chemometric approach for predicting the size of magnetic spinel ferrite nanoparticles from the synthesis conditions. **J. Phys. Chem. B**, v.104, n.33, p.7919-7922, ago.2000.
- [61] MOUMEN, N.; PILENI, M.P. New syntheses of cobalt ferrite particles in the range 2-5 nm: Comparison of the magnetic properties of the nanosized particles in dispersed fluid or in powder form. **Chem. Mater.**, v.8, n.5, p.1128-1134, maio.1996.

- 
- [62] PÉRES, J.A.L.; QUINTELA, M.A.L.; MIRA, J.; RIVA, J.; CHARLES, S. W. Advances in the preparation of magnetic nanoparticles by the microemulsion method. **J. Phys. Chem. B**, v.101, n.41, p.8045-8047, out.1997.
- [63] LIN, X.M.; SORENSEN, C.M.; KLABUND, K.J.; HADJIPANAYIS, G.C. Temperature dependence of morphology and magnetic properties of cobalt nanoparticles prepared by an inverse micelle technique. **Langmuir**, v.14, n.25, p.7140-7146, dez.1998.
- [64] THOMAS, J.R. Preparation and magnetic properties of colloidal cobalt particles. **J. Appl. Phys.**, v.37, n.7, p.2914-2915, jun.1966.
- [65] HYEON, T.; LEE, S. S.; PARK, J.; CHUNG, Y.; NA, H.B. Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process. **J. Am. Chem. Soc.**, v.123, n.51, p.12798-12801, set.2001.
- [66] PAPELL, S.S. Low viscosity magnetic fluids obtained by the colloidal suspension of magnetic particles. U.S. Patent 3.215.572,1965.
- [67] KAISER, R.; MISKOLCZ, G. Magnetic properties of stable dispersions of sub-domain magnetite particles. **J. Appl. Phys.**, v.41, n.3, p.1064-1072, 1970.
- [68] ROSENWEIG, R.E.; Method of substituting one ferrofluid solvent for an other. U.S. Patent 3.531.413, 1970.
- [69] SUN, J.; ZHOU, S.; HOU, P.; YANG, Y.; WENG, J.; LI, X.; LI, M. Synthesis and characterization of biocompatible Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **J Bio Mat Res Part A**, v.80, n.2, p.333-341, fev.2007.
- [70] AQUINO, R.; TOURINHO, F.A.; ITRI, R.; LARA, M.C.F.L.; DEPEYROT, J. Size control of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in electric double layered magnetic fluid synthesis. **J. Magn. Magn. Mater.**, v.252, n.1-3, p.23-25, nov.2002.

- 
- [71] NEVEU, S.; BEE, A.; ROBINEAU, M.; TALBOT, D. Size-selective chemical synthesis of tartrate stabilized cobalt ferrite ionic magnetic fluid . **J. Coll. Inter. Scien.**, v.225, n.2, p.293-298, set.2002.
- [72] COULING, S.B.; MANN, S. The influence of inorganic-phosphate on the crystallization of magnetite (FE<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) from aqueous-solution. **J. Chem. Soci. Chem. Commun.**, v.23, p.1713-1715, 1985.
- [73] PILGRIM, H. Magnetic Liquids Compositions. U.S. Patent 160.725, 1992.
- [74] CAO, X.; GU, L. Spindly cobalt ferrite nanocrystals: Preparation, characterization and magnetic propertie. **Nanotechnology**, v.16, n.2, p.180-185, fev.2005.
- [75] LI, J-M.; HUAN, A.C.H.; WANG, L., DU, Y-W.; FENG, D. Interface effects on magnetoresistance and magnetic-field-reduced Raman scattering in magnetite. **Phys. Rev. B**, v.61, n.10, p.6876-6878, fev.2000.
- [76] CUSHING, B.L.; KOLESNICHENKO, V.L.; O'CONNOR, C.J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. **Chem. Rev.**, v.104, n.9, p.3893-3946, set.2004.
- [77] GUPTA, A.K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials** v.26, n.18, p.3995-4021, jun.2005.
- [78] FAUCONNIER, N.; PONS, J.N.; ROGER, J.; BEE, A. Thiolation of maghemite nanoparticles by dimercaptosuccinic acid. **J. Coll. Inter. Scien.**, v.19, n.2, p.427-433, out.1997.
- [79] HALBREICJH, A.; ROGER, J.; PONS, J.N.; GELDWERTH, D.; DA SILVA, M.F.; ROUDIER, M.; BACRI, J.C. Biomedical applications of maghemite ferrofluid . **Biochimie**, v.80, n.5-6, p.379-390, maio.1998.

- 
- [80] PRODAN, D.; CHANÉAC, C.; TRONC E.; JOLIVET, J.P.; CHERKAOUR, R.; EZZIR, A.; NOGUÈS, M.; DORMANN, J.L. Adsorption phenomena and magnetic properties of gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle. **J. Magn. Magn. Mater.**, v.203, n.1-3, p.63-65, ago.1999.
- [81] BEE, A.; MASSART, R. NEVEU, S. Synthesis of very fine maghemite particles. **J. Magn. Magn.Mater** v.149, n.1-2, p.6-9, ago.1995.
- [82] MORALES, M.P.; VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S.; MONTERO, M.I.; SERNA, C. J. Surface and internal spin canting in gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. **Chem. Mater.**, v.11, n.11, p.3058-3064, nov.1999.
- [83] CORREA, J.R.; CANETTI, D.; CASTILLO R.; LLÓPIZ, J.C.; DUFOUR, J. Influence of the precipitation pH of magnetite in the oxidation process to maghemite. **Research Bulletin**, v.41, n.4, p.703-713, abr.2006.
- [84] POPPLEWELL, J.; SAKHNINI, L. The dependence of the physical and magnetic properties of magnetic fluids on particle size. **J. Magn. Magn. Mater.**, v.149, n.1-3, p.72-78, ago.1995.
- [85] CULLITY, B.D. **Elements of X-ray Diffraction**, Massachusetts:Addison Wesley: Reading, 1978.
- [86] BERKOVSKI, B.; BASHTOVOY, V. **Magnetic Fluids and Applications Handbook**, New York:Begell House, 1996
- [87] PAYET, B.; VINCENT, D.; DELAUNAY, L.; NOYEL, G. Influence of particle size distribution on the initial susceptibility of magnetic fluids in the Brown relaxation range. **J. Magn. Magn. Mater.**, v.186, n.1-2, p.168-174, jul.1998.

- 
- [88] ELLIS, D.I.; GOODACRE, R. Metabolic fingerprinting in disease diagnosis: biomedical applications of infrared and Raman spectroscopy. **Analyst**, v.131, n.8, p.875-885, ago.2006.
- [89] SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho** São Paulo: Unesp, 1995.
- [90] KRUPICKA, S.; NOVÁK, P. Oxide Spinels. In: WOHLFARTH, E. P. (Org.). **Ferromagnetic Materials: a handbook on the properties of magnetically ordered substances**. 3.ed. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1982.
- [91] KUBICKI, J.D.; SCHROETER, L.M.; ITOH, M.J.; NGUYEN, B.N.; APITZ, S.E. Attenuated total reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy of carboxylic acids adsorbed onto mineral surfaces. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 63, n.18, p.2709-2725, set.1999.
- [92] NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds: Part A-theory and applications in inorganic chemistry**. 5.ed. New York:John Wiley & Sons, 1986.
- [93] SHEBANOVA, O.N.; LAZOR, P. Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): a new assignment for the vibrational spectrum. **J. Sol. Stat. Chem.**, v.174, n.2, p.424-430, set.2003.
- [94] SOLER, M.A.G.; BAO, S.N.; ALCANTARA, G.B.; TIBURCIO, V.H.S.; PALUDO, G.R.; SANTANA, J.F.B.; GUEDES, M.H.; LIMA, E.C.D.; LACABA, Z.G.M.; MORAIS, P.C. Morais. Interaction of erythrocytes with magnetic nanoparticles. **J. Nano. Nano.**, v.7, n.3, p.1069-1071, mar.2007.
- [95] BERSANI, D.; LOTTICI, P.O.; DING, X.Z. Phonon confinement effects in the Raman scattering by TiO<sub>2</sub> nanocrystals. **Appl. Phys. Lett.**, v.72, n.1, p.73-75, jan.1998.

- 
- [96] RAMAN, C.V. **Nobel Lecture**, 1930
- [97] TOBIAS, R.S. Raman Spectroscopy in Inorganic Chemistry.I. Theory. **J. Chem. Educ.**, v.44, n.1, p.2, 1967.
- [98] GASPAROV, L.V.; TANNER, D.B.; ROMERO, D.B.; BERGER, H.; MARGARITONDO, G.; FORRÓ, L. Infrared and Raman studies of the Verwey transition in magnetite. **Phys. Rev. B**, v.62, n.12, p.7939-7944, set.2000.
- [99] DEGIORGI, L.; BLATTER-MÖRKE, I.; WACHTER, P. Magnetite-Phonon modes and the verwey transition. **Phys. Rev. B**, v.35, n.11, p.5421-5424, abr.1987.
- [100] VERBLE, J.L. Temperature-dependent lighth-scattering studies of verwey transition and electronic disorder in magnetite. **Phys. Rev. B**, v.9 , n.12, p.5236-5248, 1974.
- [101] DE FARIA, D.L.A.; SILVA, S.V.; DE OLIVEIRA, M.T. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. **J. Raman. Spec.**, v.28, n.11, p.873-878, nov.1997.
- [102] RUBIM, J.C.; SOUSA, M.H.; SILVA, J.C.O.; TOURINHO, F.A. Raman spectroscopy as a powerful technique in the characterization of ferrofluids. **Braz. J. Phys.**, v.31, n.3, p.402-408, set.2001.
- [103] LEGODI, M.A.; DE WAAL, D. The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste. **Dyes and Pigments**, v.74, n.1, p.161-168, 2007.
- [104] CHAMRITSKI, I.; BURNS, G.; Infrared- and Raman-active phonons of magnetite, maghemite, and hematite: A computer simulation and spectroscopic study. **J. Phys. Chem. B**, v.109, n.11, p.4965-4968, mar.2005.



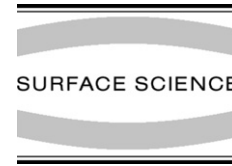
- 
- [105] DUNNWALD J.; OTTO, A. An investigation of phase-transitions in rust layers using raman-spectroscopy. **Corr. Sci.**, v. 29, n.9, p.1167-1176, 1989.
- [106] GUPTA, R.; SOOD, A.K., METCALF, P.; HONIG, J.M.S. Raman study of stoichiometric and Zn-doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. **Phys.Rev.B**, v.65, n.10, p.104430, mar.2002.
- [107] ODZIEMKOWSKI, M.; FLIS, J.; IRISH, D. Raman spectral and electrochemical studies of surface-film formation on iron and its alloys with carbon in *Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaHCO<sub>3</sub>* solution with reference to stress-corrosion cracking. **Elec. Acta**, v.39, n.14, p.2225-2236, out.1994.
- [108] GRAVES, P.R.; JOHNSTON C.; CAMPANIELLO, J.J. Raman scattering in spinel structure ferrites. **Materials Research Bulletin**, v.23, n.11, p.1651-1660, nov.1988.
- [109] JEFFERY, G.H.; BASSET, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R.C. **VOGEL**: Análise Química Quantitativa. 5.ed. Rio de Janeiro:JC, 1992.
- [110] YONG, S.A.; SHIM, I.; KIM, C.S. Easy synthesis and characterization of gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles for biomedical applications. **J.Appl.Phys.**, v.97, p.10Q909-10Q911, maio.2005.
- [111] JING, Z.; WU, S. Synthesis, characterization and magnetic properties of gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles via a non-aqueous medium. **Solid State Chem.**, v.177, n.4-5, p.1213-1218, abri-maio.2004.
- [112] BELLAMY, L.J. **The infrared spectra of complex molecules**. v.1, 3.ed. London:Chapman and Hall, 1975.

- 
- [113] TANDON, P.; FÖRSTER, G.; NEUBERT, R.; WARTEWIG, S. Phase transitions in oleic acid as studied by X-ray diffraction and FT-Raman spectroscopy. **J. Mol. Struct.**, v.524, n.1-3, p.201-215, jun.2000.
- [114] MISRA, R.M.; JAIN, A.; TANDON, P.; WARTEWIG, S.; GUPTA, V.D. Normal mode analysis of gamma form of oleic acid. **Chem. Phys. Lipids**, v.142, n.1-2, p.70-82, jul.2006.
- [115] FERRARI, A.C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Phys. Rev. B**, v.61, n.20, p.14095-14107, maio.2000.
- [116] LEFÈVRE, G.; NOINVILLE, S.; FÉDOREFF, M. Study of uranyl sorption on to hematite by in situ attenuated total reflection-infrared spectroscopy. **J. Coll. Inter. Science**, v.296, n.2, p.608-613, abr.2006.
- [117] SÖDERLIND F.; PEDERSEN H.; PETORAL R.M.; KÄLL P-O.; UVDAL K. Synthesis and characterisation of  $Gd_2O_3$  nanocrystals functionalised by organic acids. **J. Coll Inter. Sci**, v. 288, n.1, p.140-148, ago.2005.

## Anexo A

### Apêndice

#### A.1 Artigo publicado dentro do contexto desta dissertação



## Study of molecular surface coating on the stability of maghemite nanoparticles

M.A.G. Soler<sup>a,\*</sup>, G.B. Alcantara<sup>a</sup>, F.Q. Soares<sup>b</sup>, W.R. Viali<sup>b</sup>, P.P.C. Sartoratto<sup>b</sup>, J.R.L. Fernandez<sup>a</sup>, S.W. da Silva<sup>a</sup>, V.K. Garg<sup>a</sup>, A.C. Oliveira<sup>a</sup>, P.C. Morais<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Universidade de Brasília, Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, Brasília DF 70910 900, Brazil

<sup>b</sup> Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química, Goiânia GO 74001-970, Brazil

### Abstract

In this study  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticle, surface-coated with increasing amount of oleic acid, have been prepared while the stability against particle degradation under laser excitation intensity was investigated. Maghemite nanoparticle was obtained via oxidation of magnetite nanoparticle, the latter synthesized by co-precipitation of Fe (II) and Fe (III) ions in alkaline medium. By varying the experimental conditions of surface-coating maghemite nanoparticles with oleic acid, samples with different grafting coefficient were obtained and investigated using X-ray diffraction and different spectroscopic techniques, namely Raman, Mössbauer, and infrared. The amount of oleic acid adsorbed on the maghemite surface was estimated via the carbon content obtained from elemental analysis.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Raman spectroscopy; Maghemite nanoparticle; Grafting coefficient; Surface passivation; Magnetic fluid

### 1. Introduction

Magnetic nanoparticles have been extensively studied because of the increasing interest in applications as different as spintronics and drug delivery systems [1–9]. The effective use of a magnetic nanoparticle (MNP) for a given application is primarily based on its physical and physico-chemical characteristics, such as morphological and compositional, and the possibility of engineering the particle surface to promote specific interactions with different targets. A limiting aspect, however, is that the nanoparticle's surface properties are usually not clearly known and analytical tools for its precise characterization are rare. Further, tailored surfaces play a key role in the development of advanced superparamagnetic iron oxide nanoparticle-based systems for biological and biomedical applications [6]. In drug delivery systems for instance one seeks to

achieve the highest biological/biomedical specificity associated to the ideal drug grafting coefficient. Among the iron oxide-based materials maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) is now being considered as the most promising and advantageous functional material used in biological/biomedical applications [5,7]. In the production of surface-coated maghemite nanoparticles, suspended as magnetic fluids (MFs) for instance, the main technological challenge is the development of highly-stable samples, allowing one to shelve them for months without colloidal degradation. Knowledge of the chemical composition and structural stability of the core MNP is an important aspect for MF stability. Stability of the nanoparticle chemical composition leads to long term molecular surface-coating stability.

In the present study, oleic acid (OA) coated iron oxide maghemite nanoparticles have been produced, suspended as a magnetic fluid sample, and used as a model system for stability investigations. Maghemite nanoparticles containing increasing degree of molecular surface-coating were produced and peptized as magnetic fluid samples. Different techniques were employed in the investigation of the

\* Corresponding author. Tel.: +55 61 3307 2900; fax: +55 61 3307 2363.  
E-mail address: [soler@unb.br](mailto:soler@unb.br) (M.A.G. Soler).

OA-coated maghemite nanoparticles, including X-ray diffraction (XRD), Mössbauer spectroscopy, infrared spectroscopy, and Raman spectroscopy. In particular, Raman spectroscopy has already been used as a powerful technique in the investigation of surface-coated MNP [10–14].

## 2. Experimental

Maghemite nanoparticles surface-coated with oleic acid were prepared as described in the literature [15]. 100 mL of alkaline aqueous suspension (pH 8) containing maghemite nanoparticles (6.0 g) was used to perform the surface grafting procedure. Shortly, 10 mL of this suspension was stirred with pure oleic acid (or oleic acid diluted in toluene or hexane) for 20 min at room temperature, as described in Table 1. Five different samples, labeled OAC1 through OAC5, were prepared according to different surface grafting procedures, as shortly described in the second column of Table 1. Ethanol was added to the resulting organic phase and the solid content was isolated by centrifuge, washed two times with ethanol and dried in vacuum at room temperature for 8 h. The carbon content of the resulting samples (oleic acid treated nanoparticles) was obtained from elemental analysis and the average content of oleic acid associated to the nanoparticles was estimated from both the average nanoparticle size (XRD data) and density of bulk maghemite, as shown in Table 1. The carbon content includes oleic acid associated to the nanoparticle-based samples; bounded and non-bounded to the surface. Fourier transform infrared (FT-IR) analyses used in the determination of sample's carbon content do not indicate the presence of residual solvent.

The used grafting procedure produced samples with carbon content in the range of 8.5–13.8%, corresponding to a surface-grafting of 287–495 OA molecules per nanoparticle. Considering the OA molecule with a net surface of 0.2 nm<sup>2</sup>, the maximum OA-grafting on the surface of a 8.0 nm diameter nanoparticle should be around 1000 [9], indicating that not all surface iron sites are associated to oleic acid/oleate molecules. Furthermore, we found that while using OA diluted in toluene the lower surface-grafting value was achieved, whereas pure oleic acid or OA diluted in hexane led to the highest surface-grafting values. It seems that toluene do not favor surface replacement of

water molecules bonded to iron sites by carboxylate moieties (COO<sup>-</sup>) from the oleate species.

The XRD data of the samples were recorded using a Shimadzu (XRD-6000) system equipped with a Cu-K $\alpha$  radiation source. The average diameter ( $D_{\text{XRD}} = 8.0$  nm) of the maghemite crystalline domain was determined using the Scherrer's equation [16]. Mössbauer spectra were recorded in transmission geometry, using a <sup>57</sup>Co/Rh source while natural iron was used for system's calibration. The Mössbauer spectra were least-square fitted to a combination of lorentzian lines. The Raman system was a commercial triple spectrometer (Jobin Yvon Model T64000) equipped with a liquid nitrogen cooled CCD detector and an Argon ion laser ( $\lambda = 514$  nm). Raman measurements were performed at room temperature, at laser intensities in the range of 0.2–6 mW. The FT-IR measurements were carried out in a Bomem MB 100 spectrometer fitted with a DRIFT collector accessory. KBr was used to record the background FT-IR spectrum.

## 3. Results and discussion

Analysis of the XRD patterns of the samples confirmed the cubic spinel structure of maghemite. Mössbauer spectrum of the surface-uncoated sample was recorded at 77 K and the spectrum curve-fitted to two magnetic components. Hyperfine fields of  $H = 501$  and 481 kOe, isomer shift of  $\delta = 0.44$  mm  $\times$  s<sup>-1</sup>, and nearly zero quadrupole splitting are typical of maghemite [17].

Bulk maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) is a metastable phase that presents a phase transition to hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) at temperatures above 300 °C. Further, maghemite can be seen as an iron-deficient form of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [18]. In contrast to hematite and magnetite the maghemite Raman bands are not well defined and the spectral resolution seems to be dependent upon sample preparation, once it is directly related to the degree of crystallinity. Typical Raman spectrum of maghemite is characterized by three main broad structures around 350, 500, and 700 cm<sup>-1</sup>. Yet, an extra Raman structure is observed around 1400 cm<sup>-1</sup> [14,19,20]. In addition, the IR spectrum of maghemite presents bands at 438, 583, and 636 cm<sup>-1</sup> [21].

Modifications of iron oxide-based nanoparticle's surface by carboxylic acids may result in a variety of interactions between the carboxylic/carboxylate moieties and the surface metal ion. Carboxylates can covalently bind to transition metal ions by three types of coordination: monodentate, bidentate and bridging bidentate. Ionic interactions usually occur when main group metal ions are associated to carboxylates. Furthermore, carboxylic acids can also interact with metal oxides surfaces through hydrogen bonds [22]. Analysis of the infrared spectra has been widely used to help elucidate the type of interaction between carboxylates and metals [23]. The FT-IR of the OA-coated maghemite samples investigated here, in the 400–2000 cm<sup>-1</sup> range, is presented in Fig. 1. Bands peaking at 438, 583 and 636 cm<sup>-1</sup> are assigned to the maghemite

Table 1  
Maghemite nanoparticles grafted with different concentration of oleic acid

Sample	Grafting procedure	% (C)	OA/nanoparticle <sup>a</sup>	OA/(nm <sup>2</sup> ) <sup>b</sup>
OAC1	OA (20 mL)	13.0	459	2.3
OAC2	OA (1 mL)/Hexane (40 mL)	11.0	400	2.0
OAC3	OA (4 mL)/Hexane (40 mL)	13.8	495	2.4
OAC4	OA (1 mL)/Toluene (40 mL)	8.5	287	1.4
OAC5	OA (4 mL)/Toluene (40 mL)	10.6	356	1.8

<sup>a</sup> Average number of OA molecules per nanoparticle.

<sup>b</sup> Average number of OA molecules per nm<sup>2</sup>.

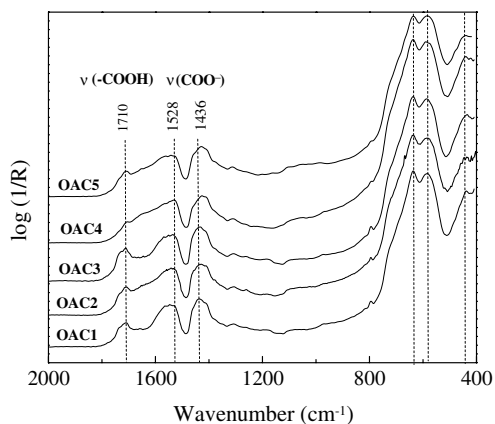


Fig. 1. Infrared spectra for oleic acid-coated maghemite OAC1, OAC2, OAC3, OAC4 and OAC5 samples.

phase, in agreement with the literature [21]. Nevertheless, all samples investigated here revealed IR-bands associated to carboxylic acid groups ( $-\text{COOH}$ ) in the  $1710\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$  region, indicating non-bonded OA molecules associated to the maghemite-based samples (see Fig. 1). The band peaking at  $1710\text{ cm}^{-1}$  is attributed to the carbonyl ( $\text{C}=\text{O}$ ) stretching mode of carboxylic acid, strongly associated by hydrogen bonds. This band is observed in the spectra of pure oleic acid and it is characteristic of the oleic acid dimer form [24]. Furthermore, the shoulder at  $1734\text{ cm}^{-1}$  can be assigned to a less-strongly hydrogen bonded carboxylic acid. This band has been observed in the spectra of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles prepared by decomposition of organometallic iron compounds [8]. The presence of these bands suggests that the nanoparticle-based samples contain non-bonded oleic acid molecules interacting with the nanoparticle surface via hydrogen bonds. The non-bonded oleic

acid molecules also can interact with the bonded oleic acid through Van der Waals forces between their long carbon tail. Furthermore, the  $1734\text{ cm}^{-1}$  band is absent in spectra of OAC4 sample, which revealed the lowest OA surface-grafting (see Table 1).

We found that all samples investigated show two very broad IR bands (from  $1370$  to  $1650\text{ cm}^{-1}$ ) associated to the asymmetric and symmetric carboxylate ( $\text{COO}^-$ ) stretching modes, the asymmetric mode appearing at higher frequencies. The broadness of these two bands suggests that carboxylates are bonded to iron via different types of coordinative linkages. There are also small differences in shape between these two bands. Wavenumber separations of  $91$  to  $230\text{ cm}^{-1}$  can be calculated, suggesting the existence of bidentate, bridging and also monodentate linkages [23]. For OAC1 and OAC3 samples, presenting the highest OA surface-grafting, wavenumber separations of  $153\text{--}91\text{ cm}^{-1}$  can be calculated, indicating the predominance of bidentate and bridging coordinations. For OAC2, OAC4 and OAC5 samples, presenting lower OA surface-grafting, the two bands are even broader suggesting the existence of monodentate linkages [23]. However, the presence of both Fe (II) and Fe (III) ions at the nanoparticle surface can also be responsible for the broadening of the carboxylate bands. Furthermore, all samples still contain water molecules adsorbed on the nanoparticle surface, which is clearly seen in the spectra of the lower surface-grafted OAC4 and OAC5 samples, showing a broader profile in the  $1630\text{ cm}^{-1}$  region of the asymmetric  $\text{OH}_2$  stretching mode.

Fig. 2a and b show, respectively, the Raman spectra of the uncoated maghemite and OAC1 sample, recorded at the lowest laser excitation intensity ( $0.2\text{ mW}$ ). Such laser power was used to avoid possible sample degradation [20]. Raman features in the spectral region from  $150$  to

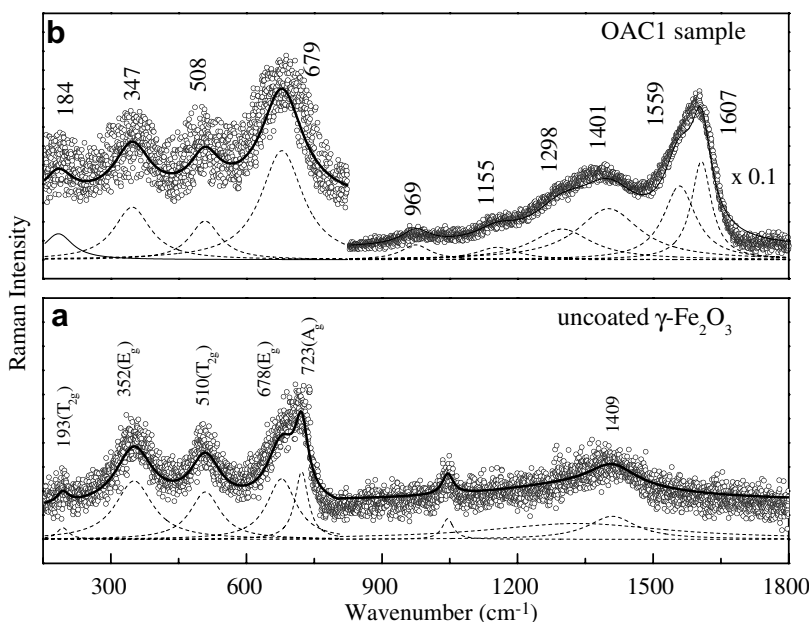


Fig. 2. Raman spectra recorded on uncoated maghemite and oleic acid coated (OAC1 sample) at a laser excitation intensity of  $0.2\text{ mW}$ . For comparison both spectra were in the same scale.

800  $\text{cm}^{-1}$  and around 1400  $\text{cm}^{-1}$  are assigned to vibrational modes from the  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  structure [14,20]. The spectra fitting procedure, using Lorentzian-like components, showed the presence of eight structures at 193 ( $T_{2g}$ ), 352 ( $E_g$ ), 510 ( $T_{2g}$ ), 678 ( $E_g$ ), 723 ( $A_{1g}$ ), 1046, 1332, and 1409  $\text{cm}^{-1}$ , for the uncoated maghemite [20]. The very weak bands at 1046 and 1332  $\text{cm}^{-1}$  can be considered as carbon residue [14]. For the surface-coated OAC1 sample (see Fig. 2b), the fitting procedure showed the presence of the Raman modes characteristic of maghemite, as observed in the uncoated sample (see Fig. 2a). However, new bands associated to the OA surface-grafted sample arises. In Fig. 2b Raman bands at 969, 1155, and 1298  $\text{cm}^{-1}$  can be assigned to  $\text{CH}_2$  modes, related with the presence of organic fragments of the oleic acid/oleate [25,26], whereas bands at 1559 and 1607  $\text{cm}^{-1}$  may suggest a disordered carbon [27] and/or a mixture of ligands on the nanoparticle surface. These findings suggest that even such low laser excitation intensity is enough to cause structural changes in the OA/oleate molecules. Note that IR data indicated the presence of OA acid molecules associated to the maghemite nanoparticle surface.

Finally, uncoated and surface-coated maghemite nanoparticles were investigated as a function of the laser excitation intensity, using Raman spectroscopy. Fig. 3a and b show, respectively, the Raman spectra of uncoated  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and OAC1 samples, recorded in the range of 0.2–6 mW laser excitation intensity. The Raman features of both samples observed at laser intensities up to 1.2 mW are quite similar. Above 2.4 mW laser intensities, however, new Raman bands (220, 285, 389, 498, 598, and 1294  $\text{cm}^{-1}$ ) arise for uncoated  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and very weak intensity bands (222 and 289  $\text{cm}^{-1}$ ) for OAC1 sample. These modes can be identified as the Raman modes characteristic of hema-

tite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [20], showing the presence of both maghemite and hematite phases. These findings are interpreted as a result of sample heating, produced by the laser light. At the applied laser excitation intensity, we estimated that the temperature spans from 50 to 400  $^\circ\text{C}$ . Such estimation was made using Stokes and anti-Stokes Raman modes. In Fig. 3b, at the higher wavenumber region (OAC1 sample), the intensity of the bands peaking at 969, 1155, 1298, 1559 and 1607  $\text{cm}^{-1}$  decrease abruptly when the laser excitation intensity changes from 0.2 to 0.6 mW. Above 0.6 mW, however, the reduction of the Raman bands (969, 1155, 1298, 1559, and 1607  $\text{cm}^{-1}$ ) with the increase of the laser excitation intensity is less pronounced.

Raman spectra recorded for samples OAC2, OAC3, OAC4 and OAC5, in the laser excitation intensity range of 0.2–6 mW, were curve-fitted using the same fitting procedure as previously used to fit the data showed in Fig. 2. In comparison to the behavior of OAC1 sample showed in Fig. 3b, Raman modes related to the maghemite phase in samples OAC2, OAC3, OAC4 and OAC5, show no significant differences. However, it was verified that the phase change from maghemite to hematite, for OAC2, OAC4 and OAC5 samples, occurred at lower laser excitation intensities as compared to the laser excitation intensities required for the observation of the same phase change in samples OAC1 and OAC3. In addition, in the higher wavenumber region, all the samples showed the bands around 1600  $\text{cm}^{-1}$ , with Raman trends similar to that presented for OAC1 sample. It is important to point out that the Raman spectra of OAC2, OAC4 and OAC5 samples present bands associated to organic fragments weaker than that observed in the OAC1 and OAC3 samples. These findings are in agreement with the amount of oleic acid present in the nanoparticle surface, i.e., the high-

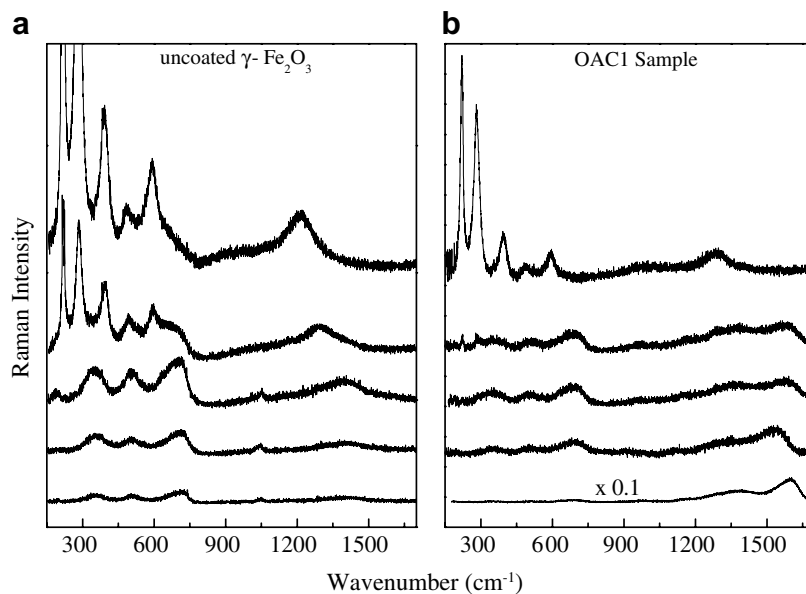


Fig. 3. Raman spectra of uncoated maghemite and oleic acid coated (OAC1 sample), performed at a laser excitation intensity of (from bottom to top) 0.2, 0.6, 1.2, 2.4, and 6.0 mW.

er the OA grafting the stronger the Raman band intensity associated to organic fragments and, consequently the higher the stability against the laser irradiation. Furthermore, the finding that structurally more stable samples (OAC1 and OAC3) present predominance of bridging and/or bidentate linkages suggest these kind of linkages as the ones that provides the higher stability.

#### 4. Conclusions

In summary, we conclude that the surface of the functionalized maghemite nanoparticles contains oleic acid molecules associated via hydrogen bonds and oleate species covalently bonded to the iron sites through various modes of coordination. The results about the stability of oleic acid coated samples, under laser irradiation, show that the phase transition from maghemite to hematite is mainly related with both the amount of oleic acid associated to the nanoparticle surface and the type of metal ion coordination. It seems that the bridging and bidentate linkages, predominant in samples OAC1 and OAC3, favor the higher structural stability under laser irradiation.

#### Acknowledgements

The financial support from the Brazilian agencies CNPq, FINEP, CAPES, FUNAPE, and FINATEC are gratefully acknowledged. J.R.L. Fernandez is supported by CNPq, Reference Number 503533/2003-3.

#### References

- [1] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnar, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger, *Science* 294 (2001) 1488.
- [2] P.P.C. Sartoratto, A.V.S. Neto, E.C.D. Lima, A.L.C. Rodrigues de Sá, P.C. Morais, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 10Q917.
- [3] B. Gleich, J. Weizenecker, *Nature* 435 (2005) 1214.
- [4] T. Neuberger, B. Schöpf, H. Hofmann, M. Hofmann, B. Rechenberg, *J. Magn. Magn. Mater.* 293 (2005) 483.
- [5] D.M. Oliveira, Z.G.M. Lacava, E.C.D. Lima, P.C. Morais, A.C. Tedesco, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 6 (2006) 2432.
- [6] T.K. Jain, M.A. Morales, S.K. Sahoo, D.L. Leslie-Pelecky, V. Labhasetwar, *Mol. Pharmacol.* 2 (2005) 194.
- [7] A.F. Thünemann, D. Schütt, L. Kaufner, U. Pison, H. Möhwald, *Langmuir* 22 (2006) 2351.
- [8] A.L. Willis, N.J. Turro, S. O'Brien, *Chem. Mater.* 17 (2006) 5970.
- [9] A.G. Roca, M.P. Morales, K. O'Grady, D.J. Serna, *Nanotechnology* 17 (2006) 2783.
- [10] P.C. Morais, S.W. da Silva, M.A.G. Soler, N. Buske, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 2894.
- [11] M.A.G. Soler, S.W. da Silva, T.F.O. Melo, M. De Cuyper, P.C. Morais, *J. Magn. Magn. Mater.* 252 (2002) 415.
- [12] O.N. Shebanova, P. Lazor, *J. Raman Spectrosc.* 34 (2003) 845.
- [13] S.W. da Silva, T.F.O. Melo, M.A.G. Soler, E.C.D. Lima, M.F. da Silva, P.C. Morais, *IEEE Trans. Magn.* 39 (2003) 2645.
- [14] I. Chourpa, L. Douziech-Eyrolles, L. Ngaboni-Okassa, J. Fouquenot, S. Cohen-Jonathan, M. Soucé, P. Dubois, *Analyst* 130 (2005) 1395.
- [15] G.A. van Ewijk, F.J. Vroege, A.P. Philipse, *J. Magn. Magn. Mater.* 201 (1999) 31.
- [16] B.D. Cullity, in: *Elements of X-ray Diffraction*, Addison Wesley, Reading MA, 1978, p. 101.
- [17] S. Yong An, I. Shim, C.S. Kim, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 10Q909.
- [18] G.A. Ferguson Jr., M. Hass, *Phys. Rev.* 4 (1958) 1130.
- [19] I. Chamritski, G. Burns, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 4965.
- [20] D.L.A. de Faria, S. Venancio Silva, M.T. de Oliveira, *J. Raman Spectrosc.* 28 (1997) 873.
- [21] Z. Jing, S. Wu, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 1213.
- [22] J.D. Kubicki, L.M. Schroeter, M.J. Itoh, B.N. Nguyen, S.E. Apitz, *Geochim. Cosmochim. Acta* 63 (1999) 2709.
- [23] K. Nakamoto, in: *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1986, p. 232.
- [24] L.J. Bellamy, in: *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hall, 1975, p. 183.
- [25] P. Tandon, G. Förster, R. Neubert, S. Wartewig, *J. Mol. Struct.* 524 (2000) 201.
- [26] R.M. Misra, A. Jain, P. Tandon, S. Wartewig, V.D. Gupta, *Chem. Phys. Lipids* 142 (2006) 70.
- [27] A.C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 14095.



Artigo publicado fora do contexto desta dissertação

## Interaction of Erythrocytes with Magnetic Nanoparticles

Maria A. G. Soler<sup>1</sup>\*, Sônia N. Bão<sup>2</sup>, Gustavo B. Alcântara<sup>1</sup>, Victor H. S. Tibúrcio<sup>2</sup>,  
Giane R. Paludo<sup>3</sup>, José F. B. Santana<sup>1</sup>, Maria H. Guedes<sup>2</sup>, Emília C. D. Lima<sup>4</sup>,  
Zulmira G. M. Lacava<sup>2</sup>, and Paulo C. Morais<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Física, <sup>2</sup>Instituto de Ciências Biológicas, and <sup>3</sup>Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária,  
Universidade de Brasília, Brasília-DF 70910-900, Brazil

<sup>4</sup>Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia-GO 74001-970, Brazil

Internalization of biocompatible magnetic nanoparticles by red blood cells (RBCs) is a key issue for opportunities of new applications in the biomedical field. In this study, we used *in vitro* tests to provide evidences of magnetic nanoparticle internalization by mice red blood cells. The internalization process depends upon the nanoparticle concentration and the nanoparticle hydrodynamic radii. The cell internalization of surface-coated maghemite nanoparticles was indirectly tracked by Raman spectroscopy and directly observed using transmission electron microscopy. The observation of nanoparticle cell uptaking using *in vitro* experiments represents an important breakthrough for the application of nanomagnetism in diagnosis and therapy of RBC-related diseases.

**Keywords:** Magnetic Nanoparticle, Red Blood Cell, Raman Spectroscopy, Magnetic Fluid, Erythrocyte.

Since the pioneering concept proposed by Freeman et al.<sup>1</sup> that fine iron particles could be transported through the vascular system and concentrated at a particular site on the organism with the aid of magnetic fields, the use of magnetic nanoparticles for drug delivery, therapeutic purpose, and imaging agent has become an attractive field of research.<sup>2–9</sup> Drug biodistribution control is thus one of the main challenges in designing superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) as drug delivery systems (DDS), once biomedical applications are limited by rapid clearance of DDS from circulation by the reticuloendothelial system. Previous works aiming at extended nanoparticles circulation times have been focused on nanoparticle surface modification<sup>10</sup> or else on anchoring the nanoparticle at the erythrocyte surface.<sup>11</sup> Internalization and proper subcellular processing of drugs are also critical issues in the rational design of drug delivery systems. One key property assuring SPIONs will fulfill the requirements of an ideal DDS is the chemical and structural stability when in contact with blood, which could be affected by a number of factors, including enzymatic activity and protein adsorption. There are few reports on magnetic nanoparticle interaction with red blood cells (RBCs),

none of them however reporting direct observation of nanoparticles internalization by RBCs.<sup>12–14</sup> In this study, surface-coated maghemite nanoparticles, suspended as biocompatible magnetic fluids (MFs), are used for tagging mice's erythrocytes.

Raman spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM) are used to study the *in vitro* internalization of SPIONs by mice RBCs without the requirement of a specific carrier. Fresh blood aliquots were treated with four different MF samples (10 animals for each sample). After incubation for 2 hours at room temperature, MF-treated blood samples were collected for processing and/or analysis. MF samples, based on surface-coated maghemite nanoparticles with average core diameter below 10 nm, were prepared according to the literature.<sup>15–16</sup> The nanoparticle surface coating species used were carboxymethyl-dextran (CMD), citrate (Ci), meso-2,3-dimercaptosuccinic acid (DMSA), and dextran (Dex). The MF samples were labeled according to the molecular coatings as CMD-MF, Ci-MF, DMSA-MF, and Dex-MF. For the Raman measurements eight series of MF-treated blood samples were obtained, once four MF samples were employed at two different nanoparticle concentrations ( $1 \times 10^{15}$  and  $5 \times 10^{15}$  particle/cm<sup>3</sup>). The hydrodynamic diameters were measured by PCS using the ZetaPlus equipment from Brookhaven

\*Author to whom correspondence should be addressed.

Instruments Corp., obtaining for DMSA-MF 90.3, Ci-MF 38.4, Dex-MF 52.0, and CMD-MF 65.0 nm. Complete blood count (CBC) and TEM analysis were performed only for Ci-MF and DMSA-MF samples.

The Raman spectra were recorded at room temperature using a commercial Jobin-Yvon Model T64000 triple micro-Raman spectrometer equipped with a CCD detector. The 514 nm line from an Argon ion laser was used to illuminate the samples at an optical power of 2 mW. Raman spectroscopy was used to monitor hemoglobin structural changes in control and MF-treated mice's blood, which may be associated with the oxygen-binding process or electron transfer mechanism. Raman intensities of two bands ( $_{10}B_{1g}$  and  $_{19}A_{2g}$ ) recorded from the MF-treated blood samples have been normalized with respect that from untreated blood samples (control sample for each mouse), i.e.,  $R = [I^{oxy} / I^{deoxy}]_{treated} / [I^{oxy} / I^{deoxy}]_{untreated}$ . The data were analyzed by the statistical SAS (1996) for variance analysis, test F.<sup>17</sup>

For the TEM of control and MF-treated blood samples, RBCs were fixed overnight at 4 °C in solution containing 2% (vol/vol) glutaraldehyde, 2% (wt/vol) paraformaldehyde, and 3% (wt/vol) sucrose in 0.1 M sodium cacodylate buffer at pH 7.2. The erythrocytes were rinsed in the same buffer and postfixed for one hour in solution containing 1% (wt/vol) osmium tetroxide, 0.8% (wt/vol) potassium ferricyanide. The material was dehydrated in a series of ascending acetones (30 to 100%) (vol/vol) and embedded in Spurr resin (Electron Microscopy Sciences, Washington, Pa). Ultrathin sections were stained with uranyl acetate, 3% (wt/vol) and lead citrate. The material was observed using a Jeol 1011 transmission electron microscope (Jeol, Tokyo, Japan).

Complete blood counts were performed for MF-treated blood samples and correspondent controls using a CC550 veterinary blood cell counter (CELM™, Brazil). The packed cell volume (PCV) was obtained using the microhaematocrit technique. Because the dark-fluid color impaired the colorimetric assays, the values of hemoglobin concentration, mean corpuscular hemoglobin (MCH), and mean corpuscular hemoglobin concentration (MCHC) were not considered. Analysis of Wright-stained blood smear using optical microscopy was performed.

This study was approved by the Animal Research Ethics Committee of the University of Brasilia, Institute of Biological Sciences.

Figure 1 shows typical non-polarized Raman spectra recorded from controls and Ci-MF, DMSA-MF, and CMD-MF-treated blood samples. The Raman features appearing at 1641 and 1586  $\text{cm}^{-1}$  represent the oxyhemoglobin peaks and are assigned to the vibrations  $_{10}(B_{1g})$  and  $_{19}(A_{2g})$ , respectively.<sup>18</sup> The corresponding deoxyhemoglobin Raman features appear at 1607 and 1552  $\text{cm}^{-1}$ . Comparison between Raman data obtained from pure blood aliquots and MF-treated blood samples (highest concentration) shows a significant upshift in the *oxy/deoxy* ratio

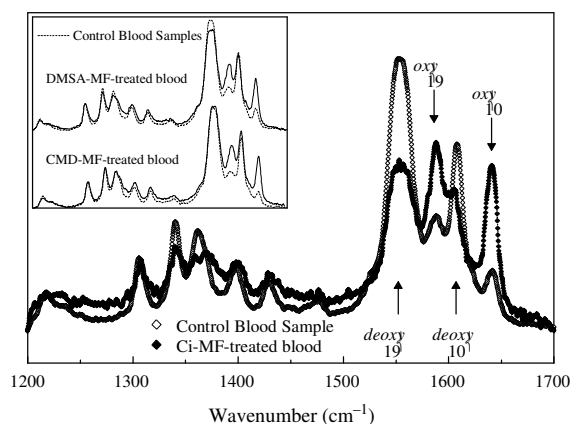


Fig. 1. Raman spectra recorded from control blood samples (untreated blood samples) and from blood incubated with MF-treated blood samples (Ci-MF, DMSA-MF, and CMD-MF) containing  $5 \times 10^{15}$  particles/ $\text{cm}^3$ .

( $R > 1$  and significance level smaller than 0.020), due to the *in vitro* introduction of SPION. Obtained values are: for Dex-MF,  $R_{19} = 1.8 \pm 0.1$ ,  $R_{10} = 2.9 \pm 0.6$ ; for CMD-MF,  $R_{19} = 1.8 \pm 0.1$ ,  $R_{10} = 2.4 \pm 0.3$ ; for Ci-MF,  $R_{19} = 2.4 \pm 0.1$ ,  $R_{10} = 2.8 \pm 0.3$ ; and for DMSA-MF,  $R_{19} = 1.3 \pm 0.1$ ,  $R_{10} = 1.7 \pm 0.3$ . These findings suggest interference of the nanoparticle in the oxyhemoglobin dissociation curve. Therefore, Raman data indicate internalization of biocompatible maghemite nanoparticle by erythrocytes, and that the process is sensitive to both the nanoparticle concentration and hydrodynamic nanoparticle diameter. Among the samples investigated the DMSA-coated magnetite nanoparticle has lowest cell internalization coefficient whereas the Ci-coated maghemite nanoparticle shows the highest cell internalization coefficient. This fact is consistent with the hydrodynamic diameters of the surface-coated nanoparticles in the Ci-MF and DMSA-MF samples; the widest the hydrodynamic diameter the lowest the cell internalization coefficient. Considering the molecular coating, more specifically, the free active organic groups facing outside the coated nanoparticle, and their interaction with cells, it was found that DMSA may modulate intracellular calcium metabolism, as studied in vascular smooth muscle cells.<sup>19</sup> Further, the efficacy in crossing the erythrocyte membrane could be related with the ability of the nanoparticle surface coating efficiently bind onto the cell membrane.

Complete blood count results showed no significant differences between correspondent controls and MF-treated blood samples. The smear evaluation by optical microscopy showed thrombocytes with clusters of nanoparticles.

As Raman data indicated internalization of the SPION by erythrocytes, direct observation of this process was accomplished by TEM. Figure 2 shows transmission electron micrographs of SPION and erythrocytes. TEM micrographs of Ci-coated and DMSA-coated SPION are shown in Figures 2(A) and (B), respectively. Nanoparticles

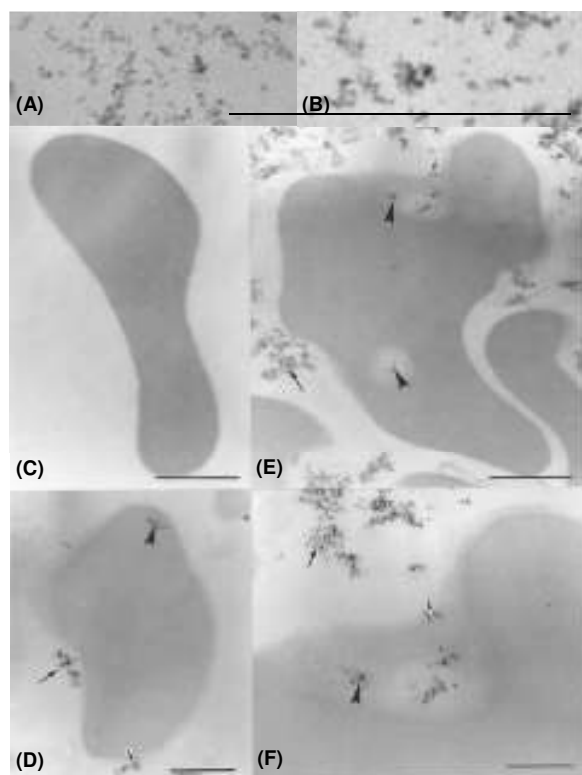


Fig. 2. Transmission electron micrographs. Citrate-coated nanoparticles (A); DMSA-coated nanoparticles (B). Erythrocytes control animal blood (C); Ci-MF-treated blood sample (D); DMSA-MF-treated blood sample (E); Magnification of E (F). Nanoparticles are observed inside (arrow heads) as well as on the surface (small arrows) of red blood cells. Clusters (arrows) are observed among cells. Bar sizes: (A), (B) 50 nm; (C), (E) 1  $\mu$ m; (D) 0.5  $\mu$ m; (F) 0.3  $\mu$ m.

are not observed in erythrocytes of control animals (Fig. 2(C)). However, when blood samples are incubated with Ci-MF ( $5 \times 10^{15}$  particle/cm<sup>3</sup>) magnetic nanoparticles are observed inside erythrocytes (Fig. 2(D)). For DMSA-MF-treated blood sample ( $5 \times 10^{15}$  particle/cm<sup>3</sup>) nanoparticles are attached at erythrocytes membrane (Figs. 2(E–F)) as well as observed inside the cell (Fig. 2(E)). SPION may cross the RBC membrane by passive diffusion or receptor-mediated endocytosis. In all treated blood samples we can observe nanoparticles embedded into the lipid matrix (small arrows) and the insertion of the nanoparticles into the erythrocyte stroma (arrow heads), thus suggesting that the nanoparticle-erythrocyte interaction mechanism includes fluid phase endocytosis. Studies concerning the understanding of parameters that govern this uptake process are presently being developed.

In summary, internalization of biocompatible magnetic nanoparticles by mice's RBCs has been directly and

indirectly observed through *in vitro* experiments, thus opening up new perspectives for cell tagging and cell manipulation. Our observations indicate that the bio-compatible magnetic nanoparticle internalization process depends upon the nanoparticle concentration and hydrodynamic radii. These findings can be used to tune the cell tagging procedure in order to achieve specific applications.

**Acknowledgments:** The authors wish to express their gratitude to Dr. Isis Quezado Magalhaes from SES DF, Department of Hematol Oncol Pediat, for her advice and useful discussion. The authors acknowledge the financial support of the Brazilian agencies FINEP/CTPETRO, CAPES, FUNAPE, FINATEC, FINEP/CTInfra, and CNPq.

## References and Notes

1. M.W. Freeman, A. Arrott, and J.H.L. Watson, *J. Appl. Phys.* 31, 404S (1960).
2. B. Gleich and J. Weizenecker, *Nature* 435, 1214 (2005).
3. S. Muro, C. Gajewski, M. Koval, and R. Muzykantov, *Blood* 105, 650 (2005).
4. T. Neuberger, B. Schöpf, H. Hofmann, M. Hofmann, and B. von Rechenberg, *J. Magn. Magn. Mater.* 293, 483 (2005).
5. Y. Jun, Y. Huh, J. Choi, J. Lee, H. Song, S. Kim, S. Yoon, K. Kim, J. Shin, J. Such, and J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 5732 (2005).
6. Q.A. Pankhust, J. Connolly, S.K. Jones, and J. Dobson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36, R167 (2003).
7. E. Rummeny, R. Weissleder, D.D. Stark, S. Saini, C.C. Compton, W. Bennett, P.F. Hahn, J. Wittenberg, R.A. Malt, and J.T. Ferrucci, *Am. J. Roentgenol.* 152, 63 (1989).
8. A.S. Arbab, G.T. Yocum, H. Kalish, E.K. Jordan, S.A. Anderson, A.Y. Khakoo, E.J. Read, and J.A. Frank, *Blood* 104, 1217 (2004).
9. A.A. Anderson, J. Glod, and A.S. Arbab, *Blood* 105, 420 (2005).
10. S.M. Moghimi, A. Christy Hunter, and J. Clifford Murray, *Pharmaco. Rev.* 53, 283 (2001).
11. E. Chambers and S. Mitragotri, *J. Control. Rel.* 100, 111 (2004).
12. R. Weissleder, D.D. Stark, B.L. Engelstad, B.R. Bacon, C.C. Compton, D.L. White, P. Jacobs, and J. Lewis, *Am. J. Roentgenol.* 152, 167 (1989).
13. O. Mykhaylyk, A. Kotzuruba, N. Didchenko, and G. Török, *J. Magn. Magn. Mater.* 293, 464 (2005).
14. J.F.B. Santana, M.A.G. Soler, S.W. da Silva, M.H. Guedes, Z.G.M. Lacava, R.B. Azevedo, and P.C. Morais, *J. Magn. Magn. Mater.* 289, 452 (2005).
15. T. Goetze, C. Gansau, N. Buske, M. Roeder, P. Görnert, and M. Bahr, *J. Magn. Magn. Mater.* 252, 399 (2002).
16. P.C. Morais, R.L. Santos, A.C.M. Pimenta, R.B. Azevedo, and E.C.D. Lima, *Thin Solid Films* 515, 266 (2006).
17. SAS Institute, *Statistical Analysis System*, User's Guide, 4 edn., Cary, NC, USA (1996), p.890.
18. B.R. Wood and D. McNaughton, *J. Raman Spectrosc.* 33, 517 (2002).
19. H.J. Kramer, V. Mensikova, A. Bäcker, H. Meyer-Lehnert, and H.C. Gonick, *Biochem. Pharmacol.* 65, 1741 (2003).

Received: 18 August 2006. Revised/Accepted: 16 October 2006.