

PROGRAMA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA VOLUNTÁRIA – PICVOL

Síntese e Caracterização de Nanoestruturas de Zn-Fe₃O₄

Processo de obtenção e caracterização de nanoestrutura de Fe₃O₄-Zn

Área de conhecimento: Estrutura de Líquidos e Sólidos; Cristalografia

Subárea de conhecimento: Materia Condensada

Especialidade do conhecimento: Cristalografia

Relatório Final

Período da bolsa: de Setembro de 2021 a Agosto de 2022

Este projeto é desenvolvido com bolsa de iniciação científica

PICVOL

Orientador: Prof. Dra. Juliana Marcela Abraão de Almeida Meneses

Autor: David Gois Costa

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	1
3. METODOLOGIA.....	1
3.1 Preparação das amostras.....	1
3.2 Caracterização.....	2
3.2.1 Difração de raios X (DRX).....	2
3.2.2 Análise de Refinamento pelo Método Rietveld.....	3
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	4
5. CONCLUSÕES.....	8
6. PERSPECTIVAS DE FUTUROS TRABALHOS.....	10
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	8
8. OUTRAS ATIVIDADES.....	9

1. INTRODUÇÃO

O estudo de materiais em escalas nanométricas tem despertado interesse em áreas como a física, a ciência dos materiais e a biomedicina, tanto do ponto vista de pesquisa fundamental quanto das aplicações tecnológicas, com destaque para os materiais magnéticos nanoestruturados. Estes materiais mudam suas propriedades magnéticas quando têm suas dimensões bastante reduzidas, apresentando, por exemplo, o fenômeno do superparamagnetismo, quando o material possui um único domínio magnético [1,2].

Quanto às aplicações tecnológicas, mais especificamente as aplicações na biomedicina, propostas envolvendo os óxidos de ferro geram interesse, pois estes materiais magnéticos indicam grande compatibilidade com o organismo humano, além de serem acessíveis devido a sua possibilidade de extração da natureza, com os óxidos mais utilizados sendo a maghemita ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$) e a magnetita (Fe_3O_4). As NP's magnéticas desses óxidos também são utilizadas em estudos para tratamento através de hipertermia magnética (HM) e para melhoria de agentes de contrastes em imagens por ressonância magnética [1,3].

No entanto, o controle preciso do tamanho, distribuição de tamanhos e da morfologia e interação interpartículas é necessário para que possam ser feitos estudos sobre estes materiais e se obtenha melhor entendimento das propriedades físicas para que possam ser aplicados. Por este motivo é que diferentes métodos de preparação têm sido aprimorados ao longo dos anos [4,5].

2. OBJETIVOS

- Obter nanoestruturas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Zn}$ a partir da síntese de co-precipitação, utilizando a sacarose como agente aprimorante no crescimento das nanoestruturas;
- Caracterizar as amostras obtidas por DRX;
- Analisar as medidas de DRX através de refinamento Rietveld;

3. METODOLOGIA

Nesta seção será descrito o método utilizado no preparo das amostras estudadas no projeto. Além disso, será discutida a fundamentação teórica das técnicas utilizadas na caracterização das amostras.

3.1 Preparação das amostras

As amostras de Fe_3O_4 neste trabalho foram produzidas a partir do método de co-precipitação, que consiste na redução de soluções aquosas de sais metálicos em temperatura ambiente na presença de uma base e se dá a partir da dissolução de sacarose em água destilada (20 ml) seguida da adição dos sais de cloreto de ferro II (FeCl_2), cloreto

PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

de ferro III (FeCl_3) e nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). O controle do pH foi realizado adicionando-se o hidróxido de sódio (NaOH) até que fosse alcançado o valor estabelecido do pH da solução ($\text{pH} \approx 12$). Após isso, iniciou-se o processo de lavagem para a remoção de íons indesejados, no qual a solução foi submetida à alta rotação (3500 r.p.m.) por 10 min e, em sequência, ao ultrassom durante 5 min, sendo o processo repetido três vezes em seguida. Após essa etapa, as amostras foram levadas para secagem em estufa a 50°C durante 48h e recolhidas para que fossem maceradas e devidamente armazenadas. Em paralelo ao trabalho, foram produzidas amostras de Fe_3O_4 dopadas com Tb, também a partir do processo de co-precipitação, no qual primeiramente foi produzida uma solução aquosa de sais de cloreto de ferro II (FeCl_2), cloreto de ferro III (FeCl_3) e nitrato de térbio pentahidratado ($\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) em água destilada. Posteriormente, os mesmos métodos de lavagem e secagem utilizados com as amostras de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Zn}$ foram aplicados a essas amostras.

3.2 Caracterização

As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios X, utilizadas para caracterizar estruturalmente as amostras, posteriormente refinadas com uso do método Rietveld, permitindo a extração de propriedades estruturais, como fator de estrutura e tamanho das partículas (NP's).

3.2.1 Difração de raios X (DRX)

Os raios X são um tipo de radiação de alta energia e curto comprimento de onda, utilizados em diversas aplicações desde a área médica até as técnicas de caracterização de cristais utilizadas neste trabalho. Eles foram descobertos experimentalmente por Wilhelm Röntgen em 1895, que, à sua época, já observava neles propriedades de ondas eletromagnéticas cujos comprimentos de onda estão na ordem de 10^{-10} m [6].

Sabendo previamente da ordem de comprimento de onda encontrada por Röntgen, Max von Laue, em 1912, propôs que, ao incidir um feixe de raios X sobre um cristal, a estrutura atômica do mesmo, por possuir mesma ordem de comprimento que a radiação, se comportaria como uma rede de difração tridimensional, causando o espalhamento das ondas em diversas direções [6]. A interferência entre as múltiplas ondas gera padrões de difração detectáveis, únicos a cada estrutura cristalina, que podem ser utilizados na caracterização de materiais [7].

W. L. Bragg foi o primeiro a descrever o fenômeno de DRX com uma relação matemática, deduzindo que o feixe de raios X incidente ao plano cristalino produz um feixe difratado coplanar e que o ângulo entre este feixe e o transmitido é duas vezes o ângulo de incidência [9]. Essa interação pode originar fenômenos de interferência, sendo ela construtiva quando obedece a relação descrita na Lei de Bragg, representada na Equação (1).

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (1)$$

Onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda, d é a distância interplanar para um conjunto de planos atômicos do cristal e θ é o ângulo de incidência dos raios X.

A Figura 1 apresenta a dedução de Bragg, em que a diferença de caminhos percorridos pelos feixes difratados deverá ser um número inteiro de comprimento de onda para que ocorra interferência construtiva [9].

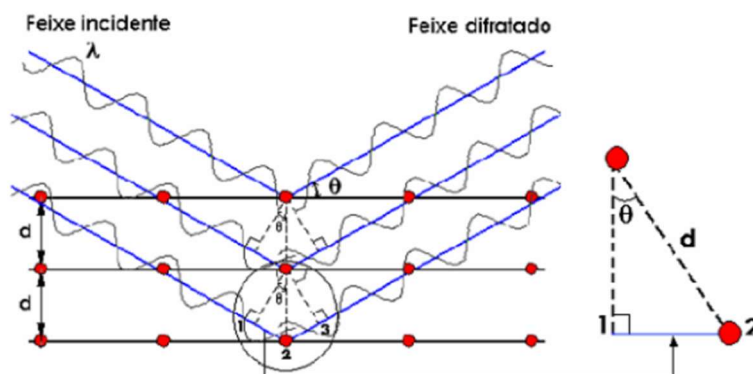


Figura 1: Representação da difração de raios X sob o ponto de vista de Bragg. Extraído de [9].

A caracterização por DRX das amostras desse trabalho foi feita usando o difratômetro de raios X Empyrean (PANalytical) do Campus Prof. Alberto Carvalho. Os parâmetros de operação do equipamento foram: potência no tubo de raios X de 1,6 kW (40 kV/40 mA); um passo de 0,013°; um tempo de passo de 150 s; e intervalo angular 2θ de 20~80°.

3.2.2 Análise de Refinamento pelo Método Rietveld

Em adição às medidas de DRX, é utilizado o método de refinamento de estruturas de Rietveld, que utiliza o método matemático de mínimos quadrados para refinar os perfis teóricos dos picos de difração até que estes estejam próximos dos perfis medidos pelo equipamento de DRX, possibilitando a extração e cálculo de diversas informações sobre as amostras medidas [8].

Foi desenvolvido em 1966 por Hugo M. Rietveld, sendo originalmente proposto para uso com dados advindos de difrações de nêutron. Porém, em 1969, foi proposta sua utilização em dados de difração de raios X, e a partir daí houve um crescimento nesse uso do método, sendo utilizado mundialmente na caracterização de materiais cristalinos nos dias atuais [8].

Os fatores responsáveis por avaliar a qualidade do refinamento, são: R_{wp} (qualidade do refinamento realizado), R_{exp} (máximo de qualidade esperado do refinamento) e S (qualidade do ajuste). Neste processo é necessário verificar a qualidade do ajuste realizado. Os fatores citados anteriormente, podem ser visualizados na equação a seguir:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i W_i (y_i + y_{ci})^2}{\sum_i W_i (y_i)^2}} \quad (2)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N-P}{\sum_i W_i (y_i)^2}} \quad (3)$$

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (4)$$

Onde W_i é o valor ponderado das intensidades (dado por $W_i = 1/y_i$), y_i é a intensidade observada para o i -ésimo ponto, y_{ci} é a intensidade calculada no i -ésimo ponto, N é o número de pontos considerados e P é o número de parâmetros refinados [9].

Rietveld também descreveu uma função perfil para os picos de difração, expressa



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

na Equação (5), relacionando a largura à meia altura (β) com o ângulo de difração (θ) e os parâmetros ajustados durante as fases do refinamento (U , V e W) [10].

$$\beta^2 = U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W \quad (5)$$

A largura à meia-altura (β) é um termo utilizado na equação de Scherrer, expressa em (6), utilizada para estimar o tamanho médio de cristais com auxílio de outros termos, como k , um coeficiente que depende da forma do cristal; λ , o comprimento de onda da radiação incidente; e θ , o ângulo de difração [11]. A equação não considera o efeito de microdeformações nas redes cristalinas.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Todas as amostras nesse trabalho foram caracterizadas estruturalmente através de medidas de difração de raios X (DRX) aliadas ao refinamento Rietveld. A Figura 2 exibe os padrões de DRX experimental (I_{obs}) e calculado (I_{cal}) para as amostras de magnetita obtidas por síntese coprecipitação com adição de sacarose e dopadas com diferentes quantidades de Zinco, sendo (a) a amostra dopada com 5% de Zn, (b) com 3% e (c) com 1%. As amostras são comparadas com a amostra de magnetita sem dopantes e também com os resultados existentes na literatura. Os gráficos em preto representam os padrões experimentais, as linhas em vermelho representam a intensidade calculada através do refinamento Rietveld e as linhas verdes representam a diferença entre as intensidades calculada e observada.

A partir desses resultados, realizou-se um estudo comparativo entre os padrões obtidos e aqueles presentes na literatura (ICSD 31157), no qual nota-se que todas as amostras apresentaram fase única, com simetria cúbica e grupo espacial $Fd3m$. Ao comparar-se os padrões de DRX, é possível perceber uma mudança nas estruturas entre as amostras com diferentes quantidades de dopante, constatando-se que houve variação tanto no número de picos identificados quanto na largura à meia-altura destes picos. Todavia, não pode ser percebida uma relação prontamente identificável entre a quantidade de Zn e os aspectos mencionados.

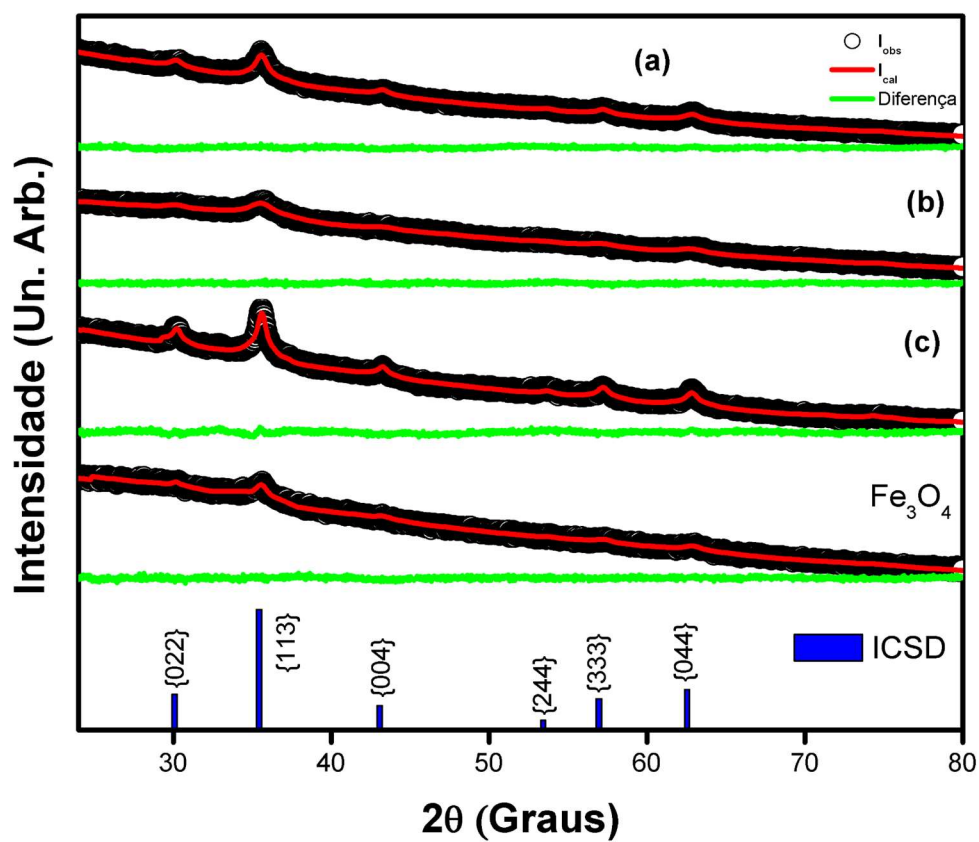


Figura 2: Padrões de difração de raios X das amostras de magnetita: (a) amostras dopadas com 5% de Zn, (b) amostras dopadas com 3% de Zn e (c) amostras dopadas com 1% de Zn. Barras verticais azuis referem-se a padrões de DRX da ICSD 31157.

SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

Uma estimativa dos tamanhos médios dos cristalitos das amostras, foi obtida utilizando-se a equação de Scherrer, com base nos planos cristalográficos dos picos mais intensos do padrão de DRX de Fe_3O_4 , e considerando-se um formato esférico para as NP's. Os resultados estão dispostos na Tabela 1, e indicam uma variação do tamanho em amostras diferentes quantidades do dopante, mas sem um padrão prontamente identificável, visto que o tamanho da amostra de 3% é menor que aquele das de 1% e 5%.

	Tamanho (nm)	Incerteza (nm)
Fe_3O_4	5,0	1,0
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Zn (1\%)}$	9,0	1,0
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Zn (3\%)}$	4,0	0,5
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Zn (5\%)}$	7,0	1,0

Tabela 1: Tamanho dos cristalitos das amostras dopadas com Zn com seu desvio padrão e incerteza.

A Figura 3, por sua vez, exhibe os padrões de DRX experimental (I_{obs}) e calculado (I_{cal}) para as amostras de magnetita obtidas por síntese coprecipitação com adição de sacarose e dopadas com diferentes quantidades de Tértio - sendo (a) a amostra dopada com 5% de Tb, (b) com 3% de Tb e (c) com 1% de Tb -, comparadas com a amostra de magnetita preparada sem dopantes e com os resultados da literatura.

Após um estudo comparativo entre os resultados e a literatura (ICSD 31157), percebe-se que todas estas amostras também apresentaram fase única, com simetria cúbica e grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$. Comparando-se os padrões de DRX, é possível perceber novamente mudanças nas estruturas entre amostras dopadas em diferentes quantidades, constatando-se variação tanto no número de picos identificados quanto na largura à meia-altura destes picos, porém, mais uma vez, sem relação prontamente identificável.

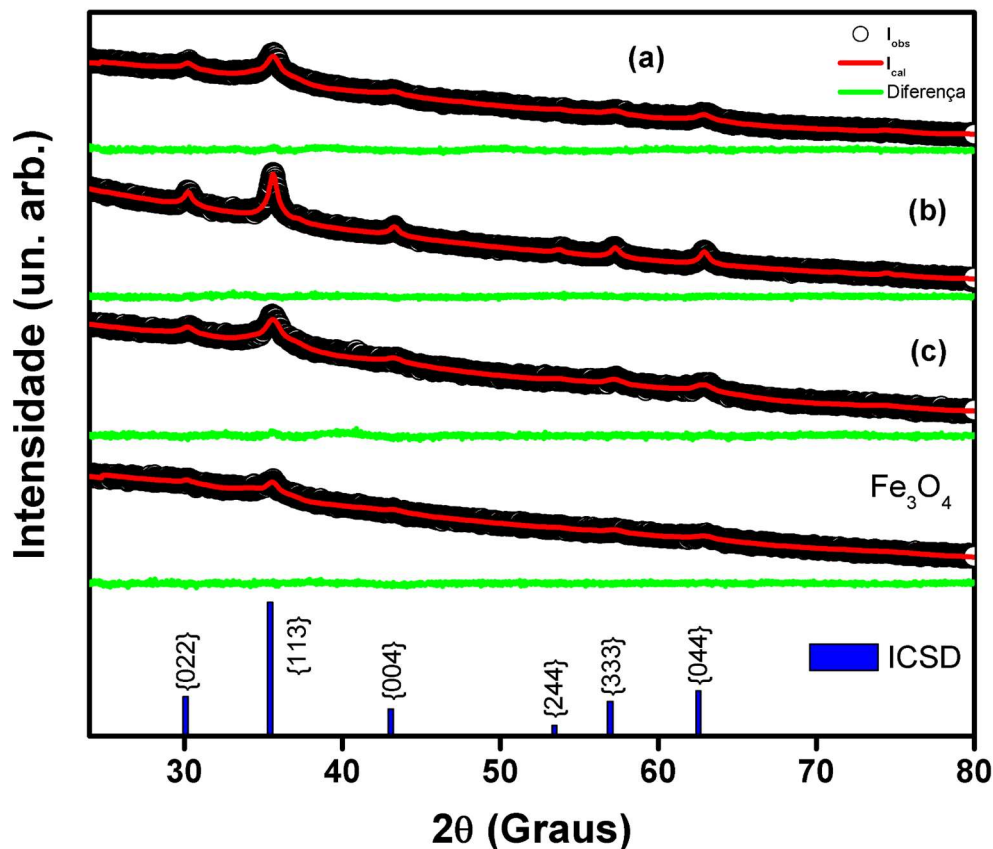


Figura 3: Padrões de difração de raios X das amostras de magnetita: (a) amostras dopadas com 5% de Tb, (b) amostras dopadas com 3% de Tb e (c) amostras dopadas com 1% de Tb. Barras verticais azuis referem-se a padrões de DRX da ICSD 31157.

Uma estimativa os tamanhos médios dos cristalitos das amostras foi feita, novamente utilizado a equação de Scherrer, com base nos planos cristalográficos dos picos mais intensos do padrão de DRX de Fe_3O_4 , com os resultados dispostos na Tabela 2, isso, mais uma vez, indica uma influência do dopante no tamanho das NP's.

	Tamanho (nm)	Incerteza (nm)
Fe_3O_4	5,0	1,0
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Tb (1\%)}$	4,0	1,0
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Tb (3\%)}$	12,0	1,0
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Tb (5\%)}$	6,0	1,0

Tabela 2: Tamanho dos cristalitos das amostras dopadas com Zn com seu desvio padrão e incerteza.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram preparadas nanoestruturas de magnetita dopadas com diferentes concentrações de Zn usando a síntese co-precipitação, em paralelo a amostras dopadas com Tb, também em diferentes concentrações, utilizando este mesmo processo. Todas foram analisadas com a utilizando-se DRX, aliado ao refinamento Rietveld, apresentando fase única e simetria cúbica de grupo espacial Fd3m. As medidas de DRX apresentadas confirmam que a fase obtida nas amostras é referente à estrutura cristalina da magnetita, apesar de nem todas possuírem picos de difração bem definidos, possivelmente causado pela qualidade das medidas, afetadas pelas próprias particularidades da magnetita.

6. PERSPECTIVAS DE FUTUROS TRABALHOS

O alcance do processo de aplicabilidade dos sistemas é uma das perspectivas tecnológicas de patente almejada. Para isso, são necessários mais estudos sobre a relação entre a concentração de dopantes e o tamanho das nanopartículas, buscando um melhor controle no crescimento das nanoestruturas produzidas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FALLEIROS, J. P. B; BRANDL, A.L.; DA FONSECA, A. R. A. **Aplicações da nanotecnologia no diagnóstico e tratamento de câncer**. Nucleus, v. 8, n. 1, p. 1-20, 2011.
- [2] BEAN, C. P.; LIVINGSTON, J. D. **Superparamagnetism**. Journal of Applied Physics, 30, p. 120S-129S, 1959.
- [3] KNOBEL, M.; GOYA, G. F. **Ferramentas magnéticas na escala do átomo**. Scientific American Brasil, 31, p. 58-66, 2004.
- [4] JESUS, J. R. **Determinação de tamanhos de nanopartículas de Fe₃O₄ utilizando técnicas de caracterização estrutural e magnética**. 2015.
- [5] STAROWICZ, M. et al. **Electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles with controlled size**. Journal of Nanoparticle Research, v. 13, n. 12, p. 7167–7176, 2011.
- [6] Bleicher, L.; Sasaki, J.M. **Introdução à difração de raios x em cristais**. Ceará: UFC, 2000.
- [7] Young, H. D.; Freedman, R.A. **Física IV – Ótica e Física Moderna**: 12ª ed. São Paulo: Editora PEARSON, 2011.
- [8] Sasaki, J. M. O método de Rietveld. **Universidade Federal do Ceará**. Disponível em: <<http://www.raiosx.ufc.br/site/?p=797>>. Acesso em: 06 ago. 2022.
- [9] MENESES, C. T. **Estudo da cristalização de nanopartículas de NiO por difração e absorção de raios-X**. 2007. 142 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Ceará: Ceará, 2007.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

[10] Young, H. D.; Freedman, R. A. **Física IV, Sears e Zemansky**: ótica e física moderna, 10ª Edição. São Paulo: Pearson, 2003

[11] GUINEBRETIERE, R. **X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials**. London: [s.n.].

8. OUTRAS ATIVIDADES

Houve a participação em quatro apresentações do projeto de extensão Física Itinerante, três delas em escolas estaduais de diversos municípios do estado e uma no evento “2ª Expo Indústria Comércio e Serviços”, ocorrido em Itabaiana.

Durante o período (janeiro de 2022 a junho de 2022), foram cursadas as disciplinas no Campus Professor Alberto de Carvalho que estão na Tabela3, sendo cinco disciplinas de caráter obrigatório e uma de caráter eletivo, obtendo-se aprovação em todas elas.

Disciplina	Média	Carga Horária
Cálculo Integral	10,0	60
Física 1	9,5	60
História do Pensamento Geográfico	9,4	90
Introdução à Ciência da Computação	9,6	60
Laboratório de Física 1	8,9	60

Tabela 3: Resumo do desempenho acadêmico.