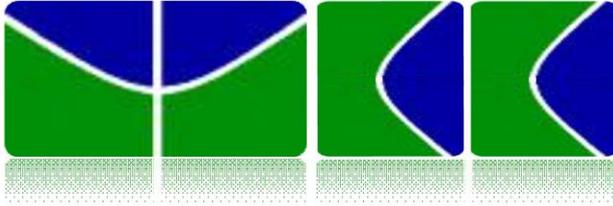


Trabalho de Conclusão de Curso

Licenciatura em Ciências Naturais



Título

**CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS POR
DIFRAÇÃO DE RAIOS X**

Autor

MARCOS JESUINO DE OLIVEIRA

Orientador: RENATA AQUINO

Universidade de Brasília

Faculdade UnB Planaltina

Junho de 2011

MARCOS JESUINO DE OLIVEIRA

CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
LICENCIADO EM CIÊNCIAS NATURAIS

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE UNB PLANALTINA

ORIENTADORA: RENATA AQUINO

BRASÍLIA

2011

Dedicatória

Dedico este trabalho a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a sua realização. Dedico a toda a minha família, em especial a meu pai Carlos, minha mãe Carla, minha irmã Thais e a professora Renata Aquino. Pessoas essas que foram de suma importância para a realização do mesmo. A meus amigos de curso, que conviveram bastante tempo ao meu lado.

Agradecimento

Uma imensa satisfação sinto ao terminar esse trabalho. Agradeço a Deus, a minha família e a Professora Renata Aquino. Professora esta que me orientou com total dedicação e empenho. Encontrando-me em uma situação de dúvida, a mesma me mostrou que as respostas são possíveis. E que quando se acredita em nós, podemos ir longe. Sou muito grato a esta professora, que contribuiu imensamente para a minha formação acadêmica, e também como pessoa. A minha família que sempre esteve ao meu lado me dando total apoio em tudo, mostrando-me que quando se tem força de vontade às coisas são possíveis de serem realizadas. E principalmente Deus, que O considero o grande provedor da realização desse trabalho. Obrigado Deus, família e professora Renata.

Sumário

Tema	Página
Sumário	1
Resumo	2
Introdução	2
Fundamentação teórica	3
Sólidos cristalinos	3
Descoberta, produção e aplicação de raios X	5
O fenômeno da difração	6
A difração dos raios X	7
Cristal de dimensão finita – alargamento do feixe difratado	9
Seção experimental	10
Síntese de nanopartículas magnéticas	10
Medida de Difração de raios X	11
Resultados e discussões	11
Conclusão	12
Referencias bibliográficas	13

CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

R. Aquino, M. J. Oliveira.

Faculdade UnB Planaltina – Universidade de Brasília, Brasília - Brasil

Resumo

Este trabalho de conclusão de curso abordou os temas: difração de raios X, sólidos cristalinos, e caracterização estrutural de nanopartículas de fluidos magnéticos. De fato, foram estudados os conceitos, a utilização e um pouco da história da aplicação da técnica de difração de raios X no estudo de nanopartículas cristalinas. Inicialmente, sintetizamos experimentalmente a ferrita de manganês por coprecipitação hidrotérmica, que foi posteriormente caracterizada por difração de raios X. Este método de síntese permite obter partículas na escala nanométrica, da ordem de uma dezena de nanômetros, sendo estas então suscetíveis de serem peptizadas em meios líquidos portadores e gerar um fluido magnético estável.

Introdução

Abordamos aqui a técnica de difração de raios X por cristais, uma vez que o comprimento de onda dos raios X é muito pequeno, sendo aproximadamente do mesmo tamanho da distância interatômica de um cristal. Segundo Aquino (2003, p.111) “*A técnica de difração de raios X é fundamental no estudo da matéria condensada, pois esta permite a investigação do arranjo ordenado dos sólidos (simetria cristalina, distâncias interplanares, defeitos estruturais)*”. Serão abordados conteúdos como: cristais, raios X, difração, difratograma, dentre outros.

Nanociência são estudos relacionados com materiais na escala de nanômetros, e a nanotecnologia é a criação de matérias funcionais nessa mesma escala. A escala nano é usada para designar um bilionésimo, ou seja, um nanômetro significa a bilionésima parte do metro. Para se ter uma idéia, um fio de cabelo mede em sua espessura aproximadamente 30.000 nanômetros, e um átomo mede aproximadamente 2 décimos de um nanômetro, ou seja, são estudos de objetos muito pequenos (Silva, 2003) A escala nano está muito presente em estudos realizados pela Química, Física, Biofísica, Engenharia de materiais, Ciência da computação e Medicina.

Com essa inovação tecnológica, vários setores foram beneficiados, como a nanoeletrônica, agricultura, biotecnologia, dentre outros. Assim, dentro desse cenário promissor, uma categoria de nanomaterias inteligentes vem ganhando importante

destaque nas últimas décadas: os Colóides Magnéticos (CM) ou Fluidos Magnéticos (FM), genericamente chamados de Ferrofluidos. Esses novos materiais apresentam uma grande versatilidade, pois unem propriedades magnéticas somente presentes em sólidos metálicos, com a fluidez do líquido.

Fluidos magnéticos são obtidos pela suspensão estável de nanopartículas magnéticas, em geral ferritas do tipo espinélio, em um meio portador de escolha. Estes materiais foram desenvolvidos originalmente na NASA nos anos 60, visando o transporte de líquidos na ausência de gravidade (Kaiser, 1969). As propriedades magnéticas das nanopartículas têm sua origem na estrutura cristalina das mesmas. Neste contexto, o estudo e caracterização estrutural das nanopartículas são primordiais para o entendimento do seu comportamento magnético e para o *design* das suas aplicações.

Neste trabalho, abordamos inicialmente a estrutura cristalina dos sólidos, como redes de difração para a radiação X. Em seguida, a obtenção e as propriedades dos raios X são apresentadas, assim como o arranjo experimental para as medidas de difração de raios X. Por fim, é apresentada a síntese de nanopartículas de ferrita de manganês por coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino e sua caracterização estrutural.

Fundamentação Teórica

Sólidos Cristalinos

Macroscopicamente a regularidade e a forma externa dos cristais já são conhecidas e descritas, há centenas de anos. Uma das primeiras descrições de uma estrutura cristalina consta de uma *Farmacopeia* da China do século XI. A palavra cristal se aplicava inicialmente ao gelo e ao quartzo e somente no final da idade média adquiriu o significado mais geral. A observação do crescimento dos cristais em laboratório, a partir do século XVII, levou a conclusão de que os cristais eram formados pela repetição regular de “blocos” idênticos.

Um meio cristalino é composto de um conjunto de átomos espacialmente disposto, respeitando uma ordem bem definida, constituída pela repetição infinita e periódica nas três direções de um grupo de átomos, idênticos ou não. O grupo de átomos que leva, por translações, à estrutura cristalina é denominado base e a extremidade dos vetores de translação constitui um conjunto de pontos chamados nós da rede (Kittel, 1975). Essa rede é definida por três vetores fundamentais de translação $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, e qualquer translação de um vetor definido como a combinação linear de $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ deixa o cristal invariante. Ainda, o paralelepípedo formado a partir dos vetores $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ recebe o nome de **cela ou malha**. Em geral em cada cela há apenas um nó da rede e neste caso a malha é chamada de **elementar, simples, unitária ou primitiva**. O comprimento das arestas de uma cela unitária é dado por a, b e c e o ângulo entre elas é dado por α, β e γ , e estes constituem os chamados parâmetros de rede.

As celas unitárias são classificadas em sete sistemas cristalinos, de acordo com os elementos de simetria rotacional que possuem. A divisão dentro dos sistemas se faz em função das relações espaciais entre os parâmetros de rede. Deste modo, dentro dos sete sistemas encontram-se quatorze tipos de retículos cristalinos em três dimensões. Estes são os retículos de Bravais ou redes de Bravais (Fig. 01).

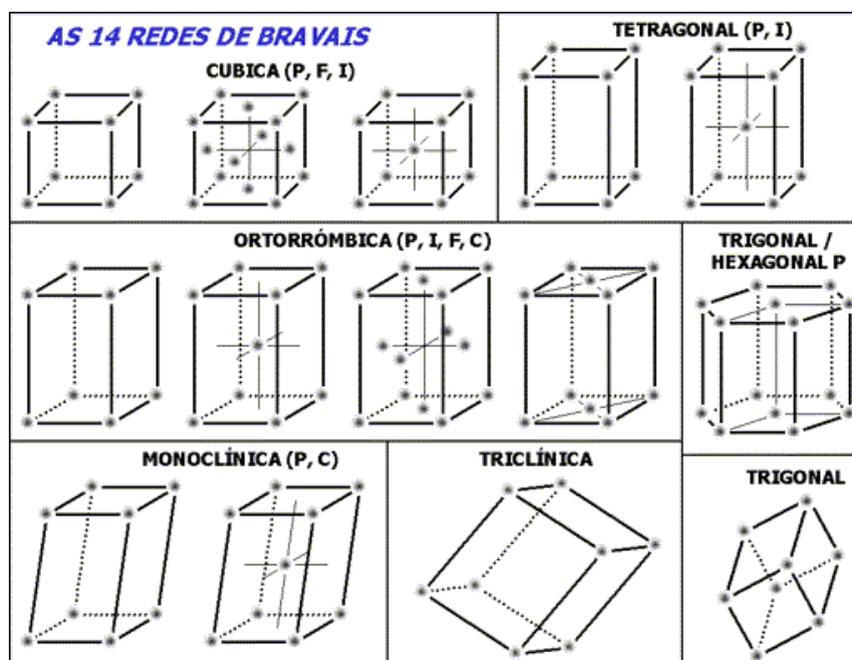


Fig. 1: Quatorze celas unitárias correspondentes as redes de Bravais. (AQUINO, R, Brasília, 2003)

Ainda, do ponto de vista do estudo estrutural de cristais, é importante definir os conceitos de direção cristalográfica e plano cristalino. Direção cristalográfica é o vetor que une dois pontos da rede, este passa sempre pela origem do sistema de coordenadas, e seus índices são obtidos por sua projeção em cada um dos três eixos de coordenadas. Essas projeções devem ser números inteiros associados aos parâmetros de rede (a,b,c) e a representação da direção se dá escrevendo os três índices de Miller entre colchetes: [u v w]. Com relação aos planos cristalográficos, os índices de Miller são obtidos pelos interceptos do plano com os eixos do sistema de coordenadas em termos dos parâmetros de rede a, b e c. Escrevemos de fato, os recíprocos desses três interceptos. Se o plano é paralelo a um dos eixos, considera-se o intercepto infinito e o seu recíproco torna-se zero. Os índices de Miller são representados na forma (h k l). Dessa forma está definida a maneira de representar planos e direções cristalográficas. A utilização dos índices de Miller para representação de planos é prática por necessitar apenas de três (ou quatro) índices (e não de expressões geométricas) para representar planos (Hammond, 1997).

Descoberta, Produção e Aplicação de Raios-X

Roentgen foi quem descobriu a radiação X em 1895 durante uma experiência, em que se produziu uma descarga elétrica por um tubo de vácuo, e se detectaram todas as radiações possíveis em um papel com cristais de cianeto de platina e bário, que recobria o tubo. Ainda foi detectada uma Fluorescência que era parada pelos cristais, esta só poderia aparecer devido a alguma radiação produzida no tubo de vácuo (Compton, 1954). O nome raios X, se deu devido ao não conhecimento da natureza desse raio. Com seu estudo, “*Roentgen descobriu que os raios X podiam atravessar materiais sólidos, podiam ionizar o ar, não mostravam sofrer reflexão no vidro e não eram desviados por campos magnéticos*” (Hewitt, 2002, p.554). Inicialmente, acreditava-se estar descobrindo uma nova partícula, e não uma onda. Hoje em dia se sabe que os raios X são ondas eletromagnéticas com frequências altíssimas e comprimento de onda da ordem de $1,0 \text{ \AA}$.

A descoberta desta radiação despertou grande interesse, e o seu estudo foi largamente difundido na comunidade científica, o que com o tempo levou à compreensão de sua natureza e à sua utilização em diversas aplicações. Uma destas aplicações é a utilização do princípio de difração de raios X em um arranjo cristalino, para o estudo da estrutura de cristais. Esta aplicação iniciou-se com o trabalho apresentado por Laue em 1912, sobre o efeito de interferência com os raios de Roentgen, o que deu início a uma parte fundamental do estudo do estado sólido, iniciando a técnica de difração de raios X (Kittel, 1975). Com a descoberta dos raios X e a publicação do trabalho de Laue, inicia-se uma teoria da difração dos raios X por cristais, devido a disposição regular e periódica dos átomos dentro da estrutura cristalina.

Atualmente, os raios X hoje são produzidos, por exemplo, em um tubo de vácuo quando os elétrons emitidos termicamente e acelerados por algumas dezenas de quilovolts, colidem com um alvo metálico chamado ânodo ou anticatodo. A emissão de raios X é consequência do bombardeamento eletrônico do alvo e apresenta um rendimento muito fraco, pois uma grande parte da energia transportada pelos elétrons é transformada em calor. A interação do feixe de elétrons com o anticatodo leva, de um lado, a uma desaceleração dos elétrons ao atravessar o material e, por outro, lado à ionização das camadas internas dos átomos que compõem o alvo (Hammond, 1997).

O espectro emitido pelo anticatodo depende da natureza do metal que o constitui e como visto na seção anterior, é a superposição de dois tipos de emissão. (Halliday, 1984).

O espectro contínuo - A origem do espectro contínuo não é simples, ele provém da desaceleração sofrida pelos elétrons no metal formador do anticatodo. Neste caso o fóton de raios X produzido tem sua energia $h\nu$ limitada superiormente pela energia do elétron antes da sua penetração no alvo, ou seja, a sua energia cinética (h : constante de

Planck; e v : frequência de radiação). Sendo V sendo a tensão de aceleração dos elétrons, escreve-se: $h\nu \leq \frac{1}{2}mV^2 = eV$ (Kittel, 1975). Assim, observa-se que o espectro contínuo é limitado, do lado dos pequenos comprimentos de onda, por um valor limite que não depende da natureza do material compondo o anticatodo, mas sim da tensão de aceleração dos elétrons. Esta radiação devida à desaceleração dos elétrons é comumente chamada de radiação de bremsstrahlung, do alemão (brems = frenagem, strahlung = radiação). Temos que se $h \rightarrow 0$, então $\lambda_{\min} \rightarrow 0$, que é a previsão da teoria clássica. A própria existência de um comprimento de onda mínimo corresponde a um fenômeno quântico.

O espectro de linhas características - Neste caso, o fenômeno envolvido corresponde à excitação dos elétrons das camadas internas dos átomos do alvo metálico, por exemplo, elétrons como os dos níveis K ou L. Ao atravessarem os átomos do anticatodo, elétrons do feixe podem eventualmente passar próximo de elétrons de subcamadas internas. Graças à interação coulombiana entre um elétron energético do feixe e o elétron atômico, aquele pode ceder energia a este para retirá-lo de seu nível de energia e ejetá-lo do átomo, deixando-o num estado ionizado, no caso da produção de raios X esses elétrons estão nas camadas K e L. A lacuna assim criada no nível de mais baixa energia pode ser preenchida por um elétron de um dos níveis energeticamente superiores. Tal processo ocorre com emissão de fótons cuja energia $h\nu$ é igual à diferença de energia entre os níveis envolvidos. Neste caso, o espectro é discreto, constituídos por linhas características com energia bem definida e, portanto depende da natureza do material compondo o anticatodo. Usamos especificamente a linha K_{α} , com filtro ou com monocromador.

O Fenômeno da Difração

A difração é um fenômeno físico associado ao “*o desvio sofrido pela luz ao passar por um obstáculo, tal como as bordas de uma fenda em um anteparo*” (Halliday e Resnick, 1984, p.198), esse fenômeno não ocorre somente com a luz e sim com as ondas em geral, e também pode haver difração quando a onda contorna um objeto. O comprimento de onda (λ) é o fator chave para o desvio da trajetória da onda causado pela difração, de fato a condição para que haja difração é que a fenda e o λ tenham a mesma dimensão. Assim, quanto menor for o comprimento de onda mais difícil é a criação de objetos para a sua difração. A onda sonora por possuir um comprimento de onda grande, por exemplo, é facilmente difratada. (Hewitt, 2002)

Em 1801, o inglês Thomas Young, em seus estudos “*descobriu que a luz incidente em dois furos de alfinete muito próximos, depois de atravessá-los, se recombina produzindo franjas de claro e escuro sobre uma tela localizada atrás deles. As franjas brilhantes se formam quando a crista de uma onda luminosa que veio de um*

dos furos se superpõe simultaneamente, na tela, à crista de uma onda luminosa que veio do outro furo. As franjas escuras se formam quando a crista de uma onda que veio de um dos furos se superpõe simultaneamente, na tela, ao ventre de uma onda luminosa que veio do outro furo. Quando seu experimento é realizado com duas fendas estreitas e mutualmente próximas em vez de dois furos de alfinete, os padrões de franjas formados têm a mesma forma de linhas retas” (Hewitt, 2002. p.499-500). Com esse experimento ao invés de se observar uma única mancha luminosa, observou-se uma série de listas paralelas, umas claras e outras escuras, denominadas de franjas de interferência.

Vale ressaltar que esse experimento não precisa ser feito apenas com uma ou duas fendas, pode ser feito com várias fendas. Um conjunto de fendas paralelas e equidistantes localizadas de forma bem próximas, é chamado de rede de difração. As redes de difração que são conjuntos de fendas, como dito anteriormente, são caracterizadas também por serem estruturas periódicas regulares, “*a distância entre duas fendas consecutivas de uma rede de difração típica que contenha 12.000 fendas por polegada é igual a $2,54\text{cm}/12.000$ ou 21.000 \AA . As redes são frequentemente usadas para medir comprimento de onda e para analisar a estrutura e intensidade dos espectros de raios. Poucos dispositivos contribuíram, mais que as redes de difração, para o nosso conhecimento da Física Moderna” (Halliday e Resnick, 1984, p.228).* A confecção da rede é feita abrindo-se sulcos paralelos em uma placa de metal, com espaços iguais entre si. Os instrumentos que possuem essa rede podem ser utilizados para determinar as medidas absolutas de comprimento de onda, separando os comprimentos de onda que se distribuem continuamente.

Se o desejo for decompor os comprimentos de onda e não determinar a sua medida, pode se utilizar um prisma.

A Difração dos raios X

Como já discutido, os raios X são radiações eletromagnéticas de alta frequência. A difração de raios X possibilita a criação de difratogramas referentes à estrutura cristalina dos cristais devido a sua distância interatômica. Essa técnica também é uma das mais utilizadas na caracterização de nanomateriais. Segundo Campos (2005) é uma excelente técnica para extrair dados de materiais cristalinos. A difração dos feixes de raios X no cristal ocorre devido à distribuição periódica dos átomos nos planos cristalinos. Nos dias de hoje, essa técnica junto com a moderna computação, está sendo cada vez mais utilizada no estudo de estruturas cristalinas, devido ao seu atributo de fornecer um alto grau de caracterização do cristal.

Historicamente, os estudos de Laue fascinaram os ingleses, pai e filho Bragg, desenvolvendo a teoria que explica a difração de raios X por cristais. Seus trabalhos resultaram na criação de uma fórmula matemática que mostra como os raios X devem espalhar-se devido às camadas atômicas espaçadas de forma regular dentro de um

crystal. Segundo Hewitt (2002) através dessa fórmula e de uma análise do padrão de manchas claras da difração, eles puderam determinar as distâncias entre os átomos de um cristal. “Quando um feixe de raios X é dirigido através de um material cristalino, esses raios são difratados pelos planos dos átomos ou íons dentro do cristal. O ângulo de difração depende do comprimento de onda dos raios X e das distâncias entre os planos adjacentes” (Vlack, 1970). Quando ocorre o seguinte fato, a diferença de fase entre os raios refletidos nos diferentes planos atômicos for um número inteiro de comprimento de onda ($n\lambda$) se tem interferência construtiva. A partir dessa conclusão Bragg (ver fig. 2) propôs sua Lei: $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$, onde n é um número inteiro correspondendo a ordem de difração, λ é o comprimento de onda do raios X incidente, d é a distância entre os planos atômicos do cristal e θ é o ângulo entre a direção de incidência do raios X no plano atômico do cristal. Deste modo é possível determinar a distância interatômica do cristal. Segundo a fig. 2 verifica-se que a onda incidente tem vetor de onda \mathbf{k} , e a refletida tem vetor de onda \mathbf{k}' . A diferença entre eles é definida por $\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$. Porém, como é uma reflexão, $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$, ou $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$.

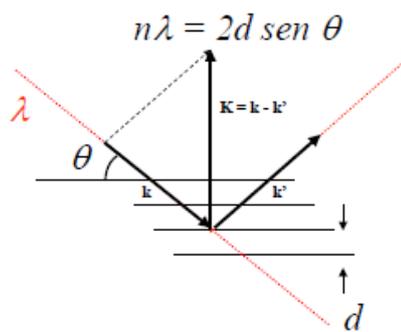


Fig. 2: Representação geométrica da lei de Bragg. (CAMPOS, C.E.M. Florianópolis, 2005)

“Considerando que os vetores \mathbf{k} e \mathbf{k}' fazem um ângulo θ com os planos atômicos do material estudado, a direção de \mathbf{k}' faz um ângulo 2θ com a direção de \mathbf{k} . Logo, pode-se relacionar uma grandeza do material (distâncias entre os planos atômicos - interplanares) com uma grandeza da radiação (λ). Com isso, sabendo o λ da fonte utilizada pode-se determinar suas distâncias interplanares (d) e, conseqüentemente, o arranjo atômico do material em questão. A lei que rege este fenômeno é chamada Lei de Bragg” (Campos, 2005, p.38-39).

Neste trabalho, enfocamos por um lado, o estudo estrutural pela determinação da simetria cristalina das nanopartículas, através do estudo dos picos de difração levando-se em conta o ângulo de Bragg (posição dos picos) e a estrutura cúbica esperada para a ferrita do tipo espinélio. Por outro lado, é importante compreender o efeito da redução em escala nanométrica (dimensão finita) no estudo estrutural por difração de raios X.

Cristal de dimensão finita - Alargamento do feixe difratado

A difração de raios X por um cristal “real”, no qual o número de planos refletoras é limitado, conduz a obtenção de um feixe difratado apresentando uma certa largura. Vamos aqui mostrar que o alargamento é diretamente relacionado com o tamanho do cristal. Consideremos um cristal de espessura t contendo m planos de reflexão de uma mesma família $\{hkl\}$, separados por uma distância d_{hkl} de tal forma que $t = md_{hkl}$ (Fig. 3). Para um feixe que incide no cristal com um ângulo θ , idêntico ao ângulo de Bragg correspondente à reflexão de primeira ordem, a diferença de caminho óptico entre os feixes refletidos pelos dois primeiros planos, indexados 0 e 1, é $\lambda = 2 d_{hkl} \cdot \sin\theta$; entre os planos indexados 0 e 2, tem-se $2\lambda = 4 d_{hkl} \cdot \sin\theta$ e assim por diante, a condição de interferência construtiva é satisfeita entre todos os planos. (Hammond, 1997)

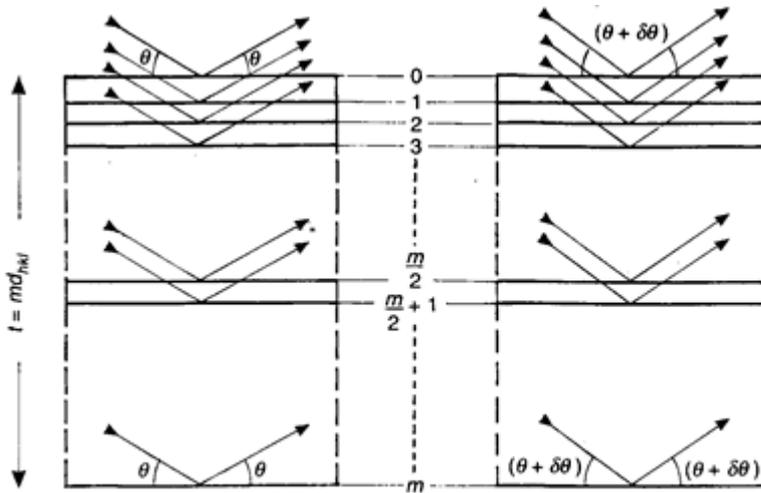


Fig. 3: Reflexão de Bragg para um cristal de espessura t .

(AQUINO, R, Brasília, 2003)

Agora consideremos a condição de interferência no caso de ângulos de incidência e reflexão com um pequeno desvio $\delta\theta$ do ângulo de Bragg. Para os planos 0 e 1 a diferença de caminho óptico será muito próxima de λ assim conduzindo a uma interferência construtiva. Entretanto para os planos 0 e 2 ou 0 e 3 etc. a diferença de caminho óptico irá cada vez mais desviar de 2λ , 3λ etc.. Quando esta diferença extra corresponder a um meio comprimento de onda ($\lambda/2$), ocorrerá uma interferência destrutiva entre o par de planos envolvidos.

Consideremos as condições de interferência construtiva e destrutiva verificadas entre os planos 0 e $m/2$ (metade do caminho através do cristal). Para o ângulo de Bragg θ a condição de interferência construtiva é:

$$(m/2)\lambda = (m/2) 2d_{hkl} \sin\theta.$$

Para um ângulo $(\theta + \delta\theta)$ a condição de interferência destrutiva é dada por:

$$(m/2)\lambda + \lambda/2 = (m/2) 2d_{hkl} \text{sen}(\theta + \delta\theta),$$

que também corresponde à condição de interferência destrutiva entre os próximos pares de planos 1 e $(m/2) + 1$ assim por diante através do cristal. Esta equação dá a condição de interferência destrutiva para todo o cristal, assim como a variação angular $\delta\theta$ do feixe refletido. Expandindo o termo senoidal e aproximando: $\cos\delta\theta = 1$ e $\text{sen}\delta\theta = \delta\theta$ temos:

$$(m/2)\lambda + \lambda/2 = (m/2) 2d_{hkl}\text{sen}\theta + (m/2) 2d_{hkl}\delta\theta\text{cos}\theta$$

Cancelando os termos $(m/2)\lambda$ e $(m/2)2d_{hkl}\text{sen}\theta$ e substituindo $md_{hkl} = t$, temos:

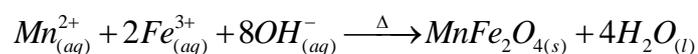
$\beta = \frac{k\lambda}{t \cdot \cos\theta}$. Esta é equação de Scherrer relacionando a largura do feixe difratado ao tamanho do cristal (t). Esta relação mostra que a largura do feixe aumenta a medida que o tamanho do cristal diminui. (Kittel, 1975)

A derivação da fórmula de Scherrer que acabamos de apresentar é simples. Em geral tal formalismo se aplica ao alargamento devido a amostras policristalinas (pó) e inclui um fator de correção K ($0,7 \leq K \leq 1,7$) que depende da forma da partícula, dos índices (hkl) dos planos refletos, da definição particular usada para a largura do feixe assim como daquela relativa onde β é a largura a meia altura do pico de maior intensidade observado no difratograma. Neste caso e na ausência de informação a respeito da distribuição de forma e tamanho das partículas, o valor adotado da constante é 0,9 (Hammond, 1997). Conseqüentemente isto leva a um erro de pelo menos dez por cento sobre a medida. Ao utilizarmos a largura à meia altura do pico, devemos descontar a largura intrínseca, introduzida pelo tipo de difratômetro utilizado e pelos erros de instrumentação.

Seção Experimental

Síntese de nanopartículas magnéticas

Nanopartículas de ferrita de manganês: Estas foram sintetizadas a partir do método “bottom-up” descrito por Aquino (AQUINO, 2003) a partir da policondensação química obtida pela coprecipitação de uma mistura de sais de Mn^{2+} e de Fe^{3+} em meio hidrotérmico alcalino, usando como base o hidróxido de sódio (NaOH). O balanço global da reação de coprecipitação é o seguinte:



O precipitado obtido foi então lavado duas vezes em água destilada e seco em estufa a 50 °C até a obtenção de um pó de partículas.

Medida de Difração de raios X

A medida de difração de raios X foi realizada nas amostras na forma de pó utilizando um difratômetro da marca Bruker, modelo D8 focus, com tubo de cobre, emitindo uma radiação monocromática (seleção da linha com monocromador) de comprimento de onda $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. O difratograma foi obtido na região entre $20 < \theta < 80$, com um passo de $0,05^\circ$ por minuto. Colocou-se a amostra no difratômetro, e com goniômetro vertical

Resultados e Discussões

A Fig. 4 mostra difratograma de pó para a amostra de nanopartículas de ferrita de manganês, e em menor destaque um espectro padrão de Silício. Por comparação às fichas ASTM e usando a relação de Bragg, foi possível indexar os picos e concluir que se trata de estrutura espinélio, de tamanho finito, uma vez que a largura da linha é muito superior a largura do padrão de monocristal de Si.

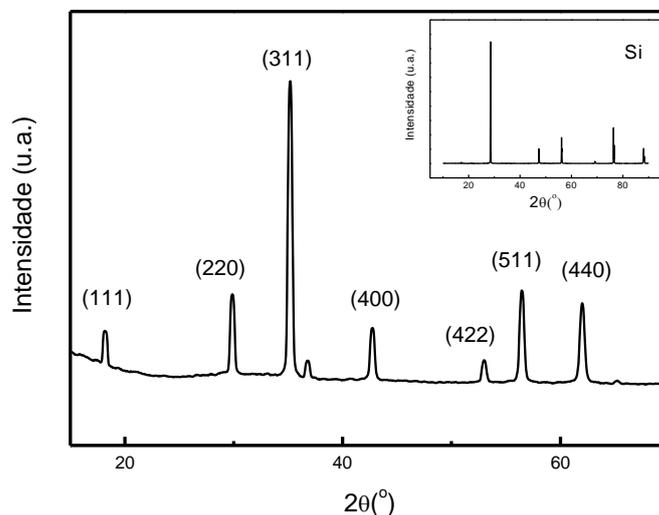


Fig.4: Diagramas de difração de raios-X, para amostra a base de ferrita de Mn. O inserto corresponde ao padrão de Si (material maciço e infinito) utilizado para determinar a largura intrínseca ao equipamento.

Ainda para estruturas de simetria cúbica como o caso das ferritas do tipo espinélio, a distância inter-reticular está relacionada de maneira simples com os índices

de Miller, $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$, equação que permite deduzir, uma vez o difratograma

indexado, o parâmetro de malha cúbico a e comparar seu valor aos valores de referência dados pelas fichas ASTM. Assim o valor experimental obtido para o parâmetro de malha $a = 0,840 \text{ nm}$, está em bom acordo com o tabelado pela ASTM igual a $a^{(ASTM)} = 0,849 \text{ nm}$.

Por fim utilizando a fórmula de Scherrer (ver fundamentação teórica) que relaciona a dimensão de nanocristais com a largura do feixe difratado, é possível calcular o tamanho médio das nanopartículas. Neste formalismo, o parâmetro experimental obtidos do difratograma da Fig. 4 é a largura a meia altura do pico de difração de maior intensidade. Ao utilizarmos a largura à meia altura do pico, devemos descontar a largura intrínseca, introduzida pelo tipo de difratômetro utilizado e pelos erros de instrumentação. Esta pode ser obtida a partir da largura a meia altura do pico observado, utilizando-se um monocristal padrão (no caso de nosso experimento, o Si). Para a amostra da figura 4 o valor de diâmetro calculado é igual 26,0nm.

Conclusão

Neste trabalho objetivamos o estudo da teoria básica de difração de raios-X. inicialmente o estudo dos cristais foi empreendido, definindo-se rede, base, cela ou malha (elementar e múltipla) e os sistemas de Bravais. Concluindo, com uma discussão sobre os índices de Miller para malha convencional da estrutura espinélio. Ainda foram discutido seqüencialmente, a descoberta, a produção e o espectro para os raios-X, conduzindo o discurso no sentido de subsidiar as interpretações da difração de raios-X por cristais, no que diz respeito à estrutura cristalina e ao diâmetro dos cristais.

O estudo da difração de raios-X por cristais, consiste de uma interferência da radiação-X com a estrutura cristalina. Neste caso, o fenômeno de difração se traduz pela existência de direções privilegiadas dos feixes difratados. Estas são determinadas pela lei de Bragg que dá uma interpretação em termos de reflexão sobre os planos reticulares do cristal.

Assim, a partir da definição da lei de Bragg, explicou-se a intensidade do feixe difratado e conclui-se apresentado o método de Debye-Scherrer e uma dedução para a fórmula de Sherrer, a qual foi utilizada na determinação do diâmetro médio das partículas sintetizadas neste trabalho. Finalmente, fez-se a análise de um difratograma obtido, indexando os picos da estrutura espinélio, concluindo com o cálculo do parâmetro de malha (a).

Referências Bibliográficas

- HALLIDAY, D. e RESNICK, R. Física 4. 4ª ed, Editora Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, RJ, 1984.
- HAMMOND. C. The basics of Crystallography and diffraction. Oxford University Press. New York USA, (1997)
- HEWITT, P. G. Física Conceitual. 9ª Ed, Editora Bookman, Porto Alegre, RS, 2002.
- KAHN, H. Difração de raios X
- VLACK, L. H. V. Princípios de Ciência dos Materiais. Editora Edgard Blücher LTDA. São Paulo, SP, 1970.
- COMPTON, A. H. e ALLISIN, S. K. *X-ray in theory and experiment*. D. Van Nostrand Company. New Jersey USA, (1954)
- KAISER, R.; ROSENSWEING, R. E.; NASA Report, NASA CR-1407 (1969).
- SILVA, C. G. da; *O Programa Nacional de Nanotecnologia e o Centro Nacional de Referência em Nanotecnologia, 2003.*
- KITTEL, C. *Introducion a lá física del estado sólido*, Ed. Reverté S.A., 2ª edição espanhola da 4ª ed., Espanha (1975).
- AQUINO, R. da S. de S. *Síntese, caracterização magnética e magneto-ótica de colóides magnéticos à base de ferrita de manganês e de maguemita dopada com átomos de metais terras raras visando aplicações biomédicas: nanoradioterapia...* Tese de doutorado, Universidade de Brasília, Brasília, 2003.
- CAMPOS, C. E. M. *Estudo de propriedades físicas de nanomateriais produzidos por síntese mecânica*. Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2005.