

CARACTERIZAÇÃO CRISTALINA E MAGNÉTICA DE PRECIPITADOS DE MAGNETITA OBTIDOS NA PREPARAÇÃO DO FERROFLUIDO $Fe_3O_4 + D_2O$

K.C. Rodrigues, C.B.R. Parente e V.L. Mazzocchi
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
A. Roccatto, S. Gama e L.P. Cardoso
Instituto de Física Gleb Wataghin - Unicamp

RESUMO

Métodos diferenciados foram empregados na obtenção de precipitados de magnetita, em uma primeira fase da preparação do ferrofluido $Fe_3O_4 + D_2O$ para ser estudado com difração de nêutrons. A diferenciação dos métodos foi introduzida com o objetivo de aumentar o tamanho médio das partículas de Fe_3O_4 e, assim, conseguir a diminuição do efeito do espalhamento múltiplo de nêutrons nas medições. As modificações introduzidas no método usual de preparação envolveram a aplicação de um campo magnético sobre a solução em que ocorre a precipitação, com e sem resfriamento dessa solução. A caracterização cristalina e magnética dos precipitados foi feita utilizando difração de raios-X e nêutrons, microscopia eletrônica de transmissão e medições magnéticas. Foram observados aumentos nos tamanhos médios das partículas de 115 para 161 Å e de 71,60 para 103,70 Å, utilizando difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão, respectivamente. Medições magnéticas de ferrofluidos de água leve e pesada mostraram uma melhoria das propriedades magnéticas nas amostras preparadas de acordo com os métodos diferenciados.

INTRODUÇÃO

Amostras de um ferrofluido tendo como partículas magnéticas a magnetita, como líquido portador a água pesada [1], e como surfactante o ácido láurico, foram desenvolvidas pelo grupo de difratometria de nêutrons do Departamento de Física e Química Nucleares do IPEN-CNEN/SP, em colaboração com o Laboratório de Baixas Temperaturas (LBT) e o Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX), ambos do Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW), da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). Estas amostras foram preparadas visando o estudo da orientação preferencial das partículas de magnetita, em um ferrofluido, na presença de um campo magnético. Para tal estudo, deverão ser utilizados métodos de análise de texturas com difração de nêutrons. É importante salientar que os ferrofluidos já foram estudados por depolarização de nêutrons polarizados [2], difração de nêutrons polarizados [3] e espalhamento de nêutrons em baixos ângulos (SANS-Small Angle Neutron Scattering) [4,5]. Mas seu estudo com técnicas de difração de nêutrons não polarizados é parco. A substituição de água leve, H_2O , por pesada, D_2O , deve-se ao fato de que o hidrogênio de massa 1 tem alta seção de choque para o espalhamento incoerente de nêutrons: dos 81,5 barns da seção de choque total de espalhamento, apenas 1,76 barns são referentes à seção de choque do espalhamento coerente [6]. Desta forma, a água leve atua como um escudo espalhador de nêutrons aumentando a radiação de fundo e dificultando, assim, a observação do espalhamento coerente proveniente das partículas de magnetita dispersas no meio aquoso. Para o deutério, essa seção de choque é bem mais baixa: dos 7,6 barns da seção de choque total do espalhamento, 5,59 barns são referentes à seção de choque do espalhamento coerente [6], permitindo a observação do espalhamento coerente pelas partículas devido à diminuição acentuada da radiação de fundo.

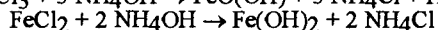
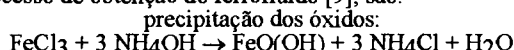
As primeiras observações experimentais do espalhamento coerente de nêutrons, produzido pelos planos {111} das partículas de magnetita em amostras de precipitado, mostraram um acentuado efeito do espalhamento múltiplo nas intensidades, como consequência das pequenas dimensões das partículas [7]. Com o objetivo de aumentar as dimensões dessas

partículas, introduziram-se modificações na preparação do ferrofluido, da qual podemos destacar duas fases distintas [8]. A primeira é a obtenção do precipitado de magnetita pela ação de uma base, hidróxido de amônio, NH_4OH , sobre uma solução dos cloretos férrico, $FeCl_3$, e ferroso, $FeCl_2$, em água destilada. A segunda corresponde à surfactação, com ácido láurico $CH_3[CH_2]_{10}COOH$, das partículas obtidas com a precipitação. As modificações constituíram-se na aplicação de fatores físicos externos, campo magnético e resfriamento da solução, durante a precipitação.

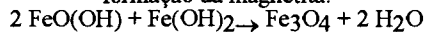
Os precipitados de magnetita obtidos foram analisados por difração de nêutrons, difração de raios-X e por microscopia eletrônica de transmissão. Através destas técnicas, foi possível verificar o aumento na intensidade difratada em função da diminuição do espalhamento múltiplo, como consequência do aumento no tamanho médio das partículas do precipitado, bem como a distribuição de tamanhos dessas partículas. Por outro lado, a caracterização magnética dos precipitados, bem como dos ferrofluidos, possibilitou a obtenção dos valores de susceptibilidade magnética e de magnetização de saturação das amostras, possibilitando uma avaliação de suas propriedades magnéticas.

OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

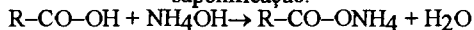
As reações químicas que melhor representam o processo de obtenção do ferrofluido [9], são:



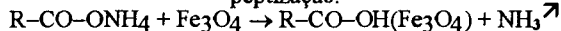
formação da magnetita:



saponificação:



peptização:



Desenvolveram-se três métodos de obtenção do precipitado de magnetita a partir das reações apresentadas acima.

Método 1: Sobre uma mistura de 24 g de cloreto férrico e 12 g de cloreto ferroso acrescentam-se 50 ml de

hidróxido de amônio, lentamente e sempre no mesmo ponto da mistura, mantendo-se a mesma sob constante agitação. Lava-se o precipitado várias vezes com solução de hidróxido de amônio a 5%. Seca-se o precipitado em estufa, a uma temperatura média de 62°C e por um período aproximado de 37 horas. As duas séries de amostras assim obtidas foram batizadas de: MP#11 e MP#12. Os métodos 2 e 3 foram desenvolvidos para a obtenção de partículas maiores, sem, no entanto, permitir que estas ultrapassassem os limites que lhes conferem propriedades superparamagnéticas.

Método 2 : Este método mantém as mesmas condições de estequiometria química do método 1. Na realidade, ele só difere por condições físicas, ou seja, durante a obtenção do precipitado a mistura é mantida sob a ação de um campo magnético externo, de aproximadamente 1 kOe. Todo o restante do processo de obtenção do precipitado, lavagem e secagem, é similar ao método 1. As duas séries de amostras obtidas por este método foram batizadas de: MP#21 e MP#22.

Método 3 : Este, assim como o método 2, apresenta apenas modificações físicas. Além da presença do campo magnético externo de aproximadamente 1 kOe, a mistura foi mantida, durante a precipitação, em um banho frio cuja temperatura permaneceu em torno de 5°C, para a amostra MP#31, e em torno de 0°C para a amostra MP#32. Na obtenção da amostra MP#32 houve uma monitoração da temperatura da mistura, durante a precipitação. Para esta monitoração utilizou-se um termopar cobre-constantan, associado a um traçador gráfico. A velocidade com que o hidróxido de amônio foi acrescentado à solução foi, na medida do possível, mantida constante. Através do gráfico obtido, pôde-se verificar as variações na temperatura da mistura, durante o processo de precipitação. Durante o acréscimo dos primeiros 20ml de hidróxido de amônio a temperatura da solução cresce rapidamente, de aproximadamente 0°C para até cerca de 30°C, que corresponde a um máximo de temperatura. Em seguida ela cai lentamente, até cerca de 7°C, durante o acréscimo dos últimos 30ml de hidróxido de amônio.

Os ferrofluidos foram preparados a partir dos precipitados, nos quais as partículas de magnetita foram recobertas com o surfactante. Tais partículas, obtidas a partir da secagem de um ferrofluido, podem ser dissolvidas em água de maneira a se obter, novamente, uma dispersão coloidal. Dissolvendo-se 6 g das partículas de magnetita surfactadas em 20 ml de uma solução de água pesada, com 5% de hidróxido de amônio, sob constante agitação e aquecimento até aproximadamente 70°C, obtém-se o ferrofluido Fe₃O₄ + D₂O. O ferrofluido Fe₃O₄ + H₂O é obtido da mesma forma, com água leve em lugar da pesada. Para cada um dos métodos de obtenção do precipitado de magnetita, descritos acima, produziu-se um ferrofluido em água leve e outro em água pesada, a partir dos precipitados obtidos na 2a. série de amostras. Assim foram preparados os ferrofluidos com água leve FL#12, #22 e #32 e com água pesada FP#12, #22 e #32.

RESULTADOS

Com difração de nêutrons foram obtidas curvas de intensidade da reflexão 111 da magnetita para as amostras MP#12, MP#22 e MP#32. Esta reflexão apresenta intensidade de espalhamento coerente magnético muito superior ao nuclear [10]. As curvas resultantes podem ser observadas na Figura 1. As amostras foram

submetidas a um campo magnético (1 kOe), perpendicular ao vetor de espalhamento, posicionamento este que leva a intensidade de espalhamento magnético a um máximo [11]. As intensidades foram normalizadas por grama de material espalhador e as curvas ajustadas por Gaussianas. Os valores obtidos para a razão sinal/ruído (S/R) podem ser encontrados na Tabela I.

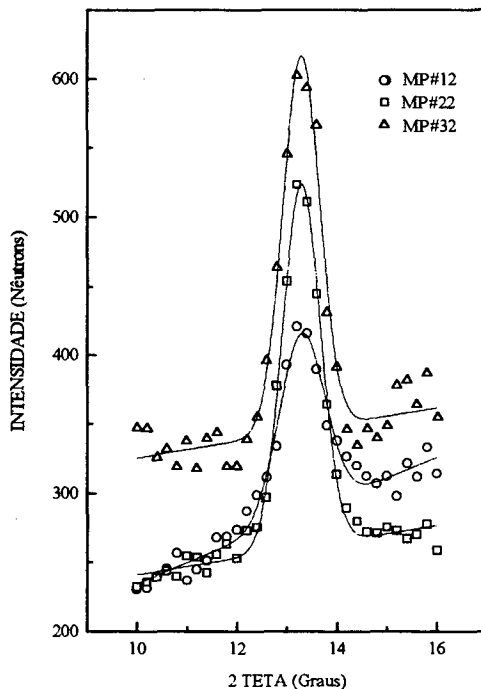


Figura 1. Curvas de intensidade da reflexão 111 das amostras MP#12, MP#22 e MP#32, ajustadas por Gaussianas.

Utilizando o método de Scherrer [12], foram determinados os tamanhos médios das partículas (D) nas amostras de precipitado. A reflexão 311 foi medida com a radiação CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), para as diversas amostras. A mesma reflexão, obtida com um monocristal de silício, serviu como padrão para o método. Os valores encontrados estão na Tabela I.

As medições com microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas com um microscópio JEM-200C. O aumento utilizado foi de 200.000x com posterior ampliação das fotos, elevando o aumento para 500.000x. Na preparação das amostras, por serem as partículas magnéticas, a distribuição não ocorreu de maneira ideal, formando-se vários aglomerados, que dificultaram a interpretação das microfotografias obtidas. As amostras MP#12, MP#22 e MP#32 foram microfotografadas, e uma análise detalhada foi realizada com auxílio do MINIMOP, aparelho utilizado para a determinação do tamanho médio das partículas observadas, através da medição das coordenadas das imagens das partículas na microfotografias. Os resultados

Tabela I - Resultados obtidos para a caracterização cristalina e magnética dos precipitados de magnetita e dos ferrofluidos.

Método	Amostras	Nêutrons S/R	Cristalina		Magnética		
			R-X D(Å)	MET X(Å)	Ms (emu/g)	χ (emu/g) $\times 10^{-3}$	
1	MP#11	1,5 ± 0,1	126 ± 1	71,60 ± 0,37	72,57 ± 0,37	61,99 ± 0,65	
	MP#12		120 ± 2		60,93 ± 0,10		
	FL#12				0,1315 ± 0,0005		0,42 ± 0,04
	FP#12				0,9724 ± 0,0006		6,00 ± 0,09
2	MP#21	2,0 ± 0,1	122 ± 2	92,00 ± 0,39	74,49 ± 0,51	71,36 ± 1,00	
	MP#22		115 ± 2		71,92 ± 0,14		27,51 ± 0,58
	FL#22				4,071 ± 0,003		8,44 ± 0,17
	FP#22				1,669 ± 0,005		77,01 ± 0,07
3	MP#31	1,7 ± 0,2	161 ± 2	103,70 ± 0,43	60,72 ± 0,09	69,62 ± 0,87	
	MP#32		136 ± 2		2,352 ± 0,007		11,66 ± 0,24
	FL#32				1,296 ± 0,003		5,69 ± 0,10
	FP#32						

desta análise encontram-se na Tabela I, na forma de tamanho médio das partículas (X), e na Figura 2, na forma de histogramas de distribuição de tamanhos.

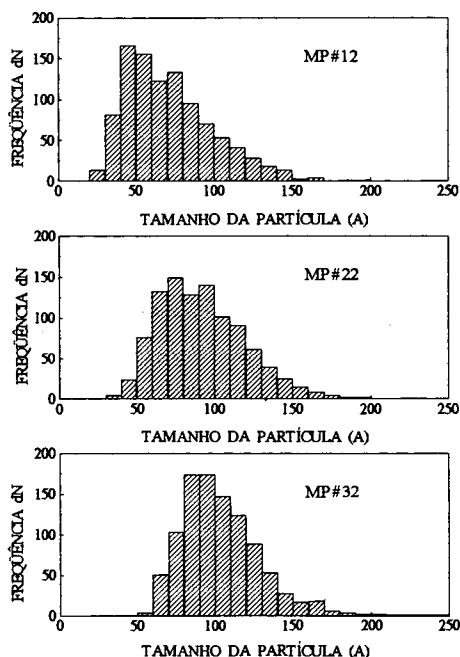


Figura 2. Histogramas das amostras MP#12, MP#22 e MP#32.

Para a caracterização magnética dos precipitados e dos ferrofluidos, utilizaram-se dois magnetômetros de amostras vibrantes (MAV). O primeiro no LBT-IFUSP, e o segundo no LBT-IFGW - Unicamp. Os dois são aparelhos fabricados pela Princeton Applied Research, modelo 155. A calibração foi feita a partir da medida do momento de saturação e da massa de uma amostra conhecida de níquel ($M_s = 1,7419$ emu - IFUSP e $M_s = 0,04188$ emu - IFGW - Unicamp). A aplicação do campo magnético e a aquisição de dados, no IFUSP, são realizadas por microcomputador através de "software" apropriado. No IFGW, essas

operações são feitas manualmente, sendo que a leitura da magnetização, atingida pela amostra, é observada em um multimetro digital. A operação manual permitiu, no caso da obtenção do valor da susceptibilidade magnética, uma melhor precisão nos resultados. No LBT-IFUSP, foram obtidas as curvas de magnetização inicial das amostras de precipitado MP#11, MP#21 e MP#31, e com elas os valores da magnetização de saturação. Esses valores são apresentados na Tabela I. As curvas de magnetização inicial das amostras MP#12, MP#22 e MP#32 foram obtidas no LBT-IFGW-Unicamp. Os valores para a magnetização de saturação e para a susceptibilidade magnética destas amostras, são apresentadas na Tabela I. Os ferrofluidos: FL#12, FP#12, FL#22, FP#22, FL#32 e FP#32; foram medidos no LBT - IFGW - Unicamp. Os valores para a susceptibilidade e para a magnetização de saturação destas amostras, são também apresentados na Tabela I.

CONCLUSÕES

Os resultados, obtidos na caracterização cristalina dos precipitados de magnetita, mostraram um aumento no tamanho médio das partículas obtidas pelos métodos diferenciados quando comparados àqueles obtidos pelo método usual de obtenção. Estes resultados foram observados qualitativamente nas curvas de 2θ , obtidas com difração de nêutrons, e pelas razões sinal/ruído, determinadas a partir das curvas. Por outro lado, o método de Scherrer e a MET possibilitaram uma análise quantitativa, com a obtenção dos valores, do tamanho médio das partículas dos precipitados. É bem verdade que existe uma discrepância muito grande entre os valores obtidos por um e outro método. Estes valores, contudo, consideram os resultados de MET bem mais confiáveis do que os obtidos pelo método de Scherrer. Isto porque, no método de Scherrer, a determinação do tamanho médio das partículas é feita, indiretamente, pelo alargamento dos picos de difração, referenciados à largura de um pico obtido com um padrão monocristalino. A fórmula simples que relaciona D com a largura experimental do pico é obtida após várias hipóteses simplificadoras [12], que nem sempre correspondem à realidade. Por outro lado, a determinação feita com MET é muito mais direta. Ela depende, essencialmente, da obtenção de boas micrografias, do conhecimento preciso do aumento utilizado e do número de partículas medidas pelo MINIMOP, isto é, da amostragem estatística. Deve-se acrescentar que o tamanho das partículas, nos líquidos

magnéticos, é uma característica importante na sua caracterização e nas suas propriedades [13,14].

A caracterização magnética mostrou uma melhora na magnetização de saturação e na susceptibilidade magnética dos precipitados de magnetita e dos ferrofluidos, obtidos pelos métodos 2 e 3 sobre as amostras obtidas pelo método 1. Observa-se, entretanto, que os precipitados de magnetita e os ferrofluidos obtidos pelo método 2 apresentam uma maior susceptibilidade magnética e magnetização de saturação do que aqueles obtidos pelo método 3. Fica difícil, porém, estabelecer se foi o processo de resfriamento, introduzido no método 3, o responsável pelo pequeno decréscimo da qualidade magnética do precipitado ou, simplesmente, que o tamanho médio das partículas, resultantes do método 2, está mais próximo do tamanho ideal para o ferrofluido de magnetita à base de água. Deve-se notar que, além do método 3 apresentar o maior tamanho médio das partículas, a distribuição de tamanhos é a mais estreita entre os três métodos, de acordo com a Figura 2.

Os resultados obtidos mostram que a introdução de condicionantes físicos, no processo de precipitação da magnetita, levam não só a um crescimento do tamanho médio das partículas, mas também a uma melhoria das propriedades magnéticas dos ferrofluidos resultantes. Aprimorar os métodos apresentados neste trabalho, ou mesmo encontrar novos métodos com a aplicação de outros condicionantes físicos, poderá levar a uma melhoria mais acentuada das propriedades magnéticas dos ferrofluidos de magnetita à base de água.

AGRADECIMENTOS

Um dos autores, Kátia C. Rodrigues, agradece ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de mestrado concedida durante o período de realização deste trabalho. Os autores agradecem aos integrantes do Laboratório de Baixas Temperaturas do Instituto de Física da USP, pelos dados obtidos com o MAV desse laboratório. Agradecem ainda à Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) pelo suporte financeiro concedido sob o contrato de pesquisa no. 6974/RB.

REFERÊNCIAS

- [1] TAKETOMI, S.; ITOH, S.; ENDOH, Y.; OGAWA, S.; MIYAJIMA, H.; GHIKAZUMI, S. Polarized neutron scattering of D_2O - based magnetic fluids (depolarization). *J. Appl. Phys.*, v. 64, n. 10, p. 5849-51, 1988.
- [2] ITOH, S.; ENDOH, Y.; PYNN, R. Study of ferrofluids by neutron depolarization. *J. Magn. Magn. Mat.*, v. 73, p. L1-L4, 1988.
- [3] NUNES, A.C.; MAJKRZAK, C.F.; BERKOWITZ, A.E. Polarized neutron study of the magnetization density distribution within a $CoFe_2O_4$ colloidal particle. *J. Magn. Magn. Mat.*, v. 39, p. 59-63, 1983.
- [4] CEBULA, D.J.; CHARLES, S.W.; POPPLEWELL, J. Neutron scattering studies of ferrofluids. *J. Magn. Magn. Mat.*, v. 39, p. 67-70, 1983.
- [5] HAYTER, J.B. SANS studies of ferrofluids. *Neutron News*, v. 1, n. 4, p. 22-24, 1990.
- [6] BACON, G.E. *Neutron Diffraction*. 2.ed. Oxford, Clarendon, 1962.
- [7] GUREVICH, II.; TARASOV, L.V. *Low-energy neutron physics*. Amsterdam, North-Holland Publishing Company. New York, John Wiley & Sons, INC., 1968.
- [8] KHALAFALLA, S.E.; REIMERS, G.W. Preparation of dilution-stable aqueous magnetic fluids. *IEEE Trans. Magn.*, v. 16, n. 2, p. 178-83, 1980.
- [9] ROCCATTO, A.; GAMA, S. *Líquidos Ferromagnéticos*. Campinas, DFESCM - IFGW - Universidade Estadual de Campinas, Trabalho de Iniciação Científica apresentado em 1989.
- [10] SHULL, C.G.; WOLLAN, E.O.; KOEHLER, W.C. Neutron scattering and polarization by ferromagnetic materials. *Phys. Rev.*, v. 84, n. 5, p. 912-21, 1951.
- [11] NUNES, A.C. Effect of magnetic polydispersion in superparamagnetic colloids on neutron scattering line shapes. *J. Appl. Crystallogr.*, v. 21, p. 129-35, 1988.
- [12] KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. *X-Ray Diffraction Procedures*. New York, John Wiley & Sons, INC., 1954.
- [13] SHLIOMIS, M.I.; RAIKHER, Yu.L. Experimental investigations of magnetic fluids. *IEEE Trans. Magn.*, v. 16, n. 2, p. 237-50, 1980.
- [14] BRADBURY, A.; MENEAR, S.; O'GRADY, K.; CHANTRELL, R.W. Magnetic size determination for interacting fine particle systems. *IEEE Trans. Magn.*, v. 20, n. 5, p. 1846-48, 1984.

SUMMARY

Differentiated methods have been employed in the obtention of magnetite precipitates in a first step of the preparation of $Fe_3O_4 + D_2O$ ferrofluids to be studied by neutron diffraction. Differentiation of methods has been introduced aiming to increase the mean size of Fe_3O_4 particles and, in this manner, to obtain reduction of the neutron multiple scattering effect in the measurements. Modifications of the usual method of preparation involved application of a magnetic field over the solution where precipitation occurs, with and without cooling of the solution. Precipitate particles were characterized by X-ray and neutron diffraction, transmission electron microscopy and magnetic measurements. It was observed an increase in the mean size of particles ranging from 115 to 161 Å and from 71.60 to 103.70 Å using X-ray diffraction and transmission electron microscopy, respectively. Magnetic measurements of light- and heavy-water ferrofluids showed an enhancement of magnetic properties in the samples prepared according the differentiated methods.