SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
XXVIII SIC
paz no plural
UFRGS PROPESQ

Aplicação da técnica de espalhamento de raios X no estudo de nanopartículas

Autor: Leonardo Pessoa da Silva
Orientadora: Cilâine Verônica Teixeira

Introdução:

Estudos[1] realizados no IF da UFRGS visam determinar o comportamento de nanopartículas (Nps) bimetálicas de PtPd como catalisadores, sendo a determinação do tamanho e da forma das NPs sintetizadas em laboratório, passo importante do estudo. É possível determinar tanto o tamanho quanto a forma de objetos desta ordem de grandeza através de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS), técnica possível de ser realizada através do equipamento Nano-inXider (Xenocs), do Centro de Nanociência e Nanotecnologia da UFRGS.

Objetivo:

A determinação do tamanho e da forma destas NPs via técnica SAXS. Mais especificamente, o estudo visa determinar se as partículas são formadas por ligas (alloy) ou se possuem uma estrutura do tipo "core-shell" (caroço casca) (seed), para NPs sintetizadas de duas formas diferentes, visando estas duas estruturas distintas. Análises de partículas de síntese semelhante[2] indicam partículas de tamanho aproximado 5±1nm, com distribuição Gaussiana.

Método Experimental:

Na tentativa de colocar as NPs (em solução aquosa) em capilares, o efeito de capilaridade teve de ser levado em conta. A centrifugação em etapas dos capilares foi o método utilizado para fazer com que a solução entrasse nos capilares. Cada etapa foi constituída de o líquido ser colocado em pequena quantidade na entrada (parte mais larga) dos capilares e rotações baixas de 400 rpm durante aproximadamente 1 minuto. Repetir o procedimento aproximadamente quatro vezes foi suficiente para a entrada do líquido com as NPs. Os mesmos foram preenchidos quase completamente e fechados com cera de abelha quente, a qual após secar, formava uma parede resistente. Este procedimento foi necessário pois a análise via SAXS requer os capilares em vácuo, o qual seria responsável pela remoção do líquido dos capilares em caso de não vedação rígida.

Os dados para a técnica de análise através de SAXS foram obtidos através do equipamento Nano-inXider, do Centro de Nanociência e Nanotecnologia da UFRGS, o qual incide um feixe de raios x na amostra analisada a qual espalha o feixe, que é coletado por um detector em duas dimensões. A máquina possui um detector protegido por um beamstop semitransparente que absorve parte do feixe transmitido diretamente pela amostra.

As imagens obtidas pelo detector foram transformadas em curvas unidimensionais de espalhamento, as quais foram corrigidas pela transmissão, normalizadas pelo tempo de contagem e feita a subtração do espalhamento do solvente.

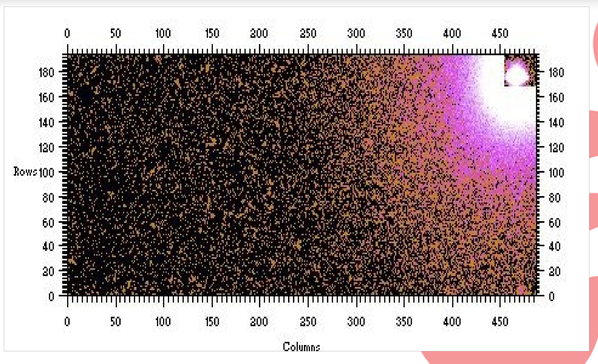


Imagem 2D formada pela sensibilização do detector pelos raios espalhados. No canto superior direito, o ângulo zero, com intensidade total diminuída pelo beamstop semitransparente, o qual evita a danificação do detector por ondas transmitidas diretamente.

SAXS:

A interferência das ondas secundárias, espalhadas pela amostra, forma padrões de difração. No caso de raios X atingindo o objeto, cada elétron se torna uma nova fonte de espalhamento de ondas. Uma vez que os raios X são principalmente espalhados por elétrons, espalhamento destas ondas para baixos ângulos é sempre observado, e apenas observado, quando inomogeneidades de densidade de elétrons de tamanho coloidal existem na amostra.

- A amplitude F de espalhamento em função do vetor de espalhamento **q** é uma função da distribuição de densidade de elétrons do objeto, integrada sobre todo o volume da partícula

$$F = \int dV \cdot \rho(\mathbf{r}) e^{-iqr}$$

$$\frac{4\pi sen\theta}{\lambda}$$

- Desta equação podemos obter a intensidade I(**q**) da difração, usando o complexo conjugado F*:

$$I(\mathbf{q}) = FF^*$$

- Pode-se também obter a função de distribuição de distâncias a partir de I(q):

$$p(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty I(q) \cdot (qr) \cdot sen(qr) dq$$

- Foi usado o método da transformada indireta de Fourier (ITP) desenvolvido por O.Glatter,[3] que calcula p(r) como:

$$p(r) = \sum_{\nu=1}^{N} c_\nu \varphi_\nu(r)$$

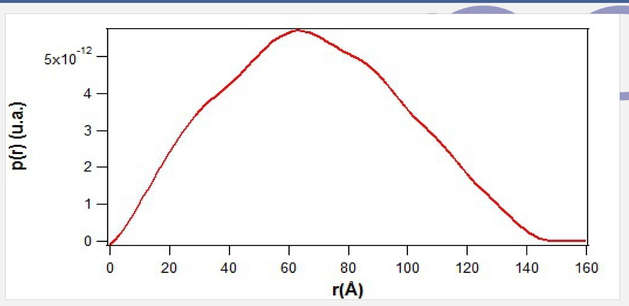
Funções β-spline

- p(r) está associada à I(q), calculada como:

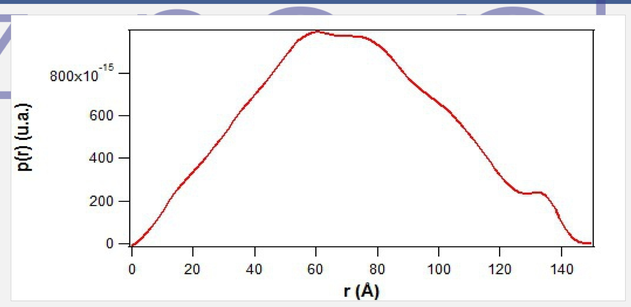
$$I(q) = \sum_{\nu=1}^{N} c_\nu \chi_\nu(q)$$

sendo c_ν o mesmo coeficiente nas duas equações, calculado através do multiplicador de Lagrange.

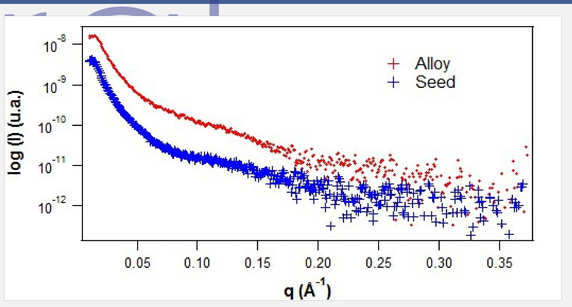
Resultados



Função p(r) da amostra alloy de máximo 160Å



Função p(r) da amostra seed de máximo 150Å



Curvas de SAXS obtidas experimentalmente.

Os dados apontam para NPs tipo alloy com aproximadamente 160Å e NPs do tipo seed com aproximadamente 150Å de tamanho. O resultado não está de acordo com os resultados obtidos via TEM (aproximadamente 5±1nm). Uma das possíveis explicações para a divergência é o possível agrupamento das NPs formando estruturas maiores no processo de centrifugação dos capilares no método SAXS. Uma possível solução, a qual está sendo posta em prática atualmente, é a substituição da centrifugação pela injeção das NPs em solução nos capilares via seringa com agulha veterinária de aproximadamente 5 cm de comprimento.

Agradecimentos:
Jonder Morais(1), Bernardo Juchem Becker(1) e Ana Paula Ravazzolo(2)
(1)Instituto de Física - UFRGS
(2)Instituto de Veterinária - UFRGS

Referências:
- (1)Jocenir Boita, Fabiano Bernardi, Marcus Vinícius Castegnaro, Lucas Nicolao, Maria C. M. Alves, and Jonder Morais, Langmuir, 12,2013
- (2) Marcus V. Castegnaro, Alex S. Kilian, Ione M. Baibich, Maria C. M. Alves, and Jonder Morais, Langmuir, 2013, 29, 7125-7133.
- (3)Small Angle X-ray Scattering. Glatter, O. & Kratky, O. (editors). Academic Press. (1982).

leonardo.pesso@hotmail.com