

Universidade de Brasília
Faculdade UnB Planaltina
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais

CARLOS JOSÉ DOMINGOS DA CRUZ

**SÍNTESE *BOTTON UP* DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS *CORE-SHELL* DO
TIPO $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{CoFe}_2\text{O}_4$ VISANDO APLICAÇÕES EM MAGNETO-HIPERTERMIA**

BRASÍLIA – DF

2013

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE UNB PLANALTINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

CARLOS JOSÉ DOMINGOS DA CRUZ

SÍNTESE *BOTTON UP* DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS *CORE-SHELL* DO TIPO $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@CoFe}_2\text{O}_4$ VISANDO APLICAÇÕES EM MAGNETO-HIPERTERMIA.

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade de Brasília.
Área de Concentração: Materiais Nanoestruturados Avançados.
Linha de pesquisa: Fluidos Complexos.

Orientador: Francisco Augusto Tourinho

BRASÍLIA

2013

*Aos meus pais José Domingos e Marlene pelo
carinho, incentivo e apoio a mim sempre
dedicado*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Professor Francisco Augusto Tourinho, pelo privilégio de sua orientação e de poder conviver com uma mente tão brilhante, pela dedicação com a pesquisa, pelos ensinamentos e compreensão durante este mestrado, e por ter me concedido a honra de integrar o grupo de Fluidos Complexos;

Ao meu co-orientador Ceilton Rocha Alves, pela orientação e ensinamentos, pelos ensinamentos sobre magnetização, pelo auxílio na elaboração deste trabalho e pela amizade;

A professora Renata Aquino, pela grandiosa ajuda na elaboração deste trabalho, com ensinamentos sobre as sínteses e auxílio com o texto e interpretação dos dados de magnetização, pelo excelente trabalho com o programa de mestrado em ciência de materiais, por sua dedicação e animação contagiante que nos motiva a seguir em frente;

Ao professor Alex Fabiano Cortez Campos, pelo auxílio na interpretação dos dados e compreensão do modelo *Core-Shell*, pela ajuda com as dosagens químicas, pelos conhecimentos passados a mim durante este mestrado e pela amizade e companheirismo;

Ao professor Fábio Luis, pelos ensinamentos e ajuda no refinamento dos dados com o método de Rietveld;

Aos colegas Guilherme e Franciscarlos, pela amizade, ensinamentos e ajuda com as medidas de magnetização no PPMS;

Ao colega Cleber Filomeno, pela ajuda nas medidas de difração de raios X no Instituto de Química;

Ao Grupo de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília (GFC-UnB), por permitir o desenvolvimento do meu trabalho;

A CAPES, pelo apoio financeiro;

A professora Taís Augusto P. G. Cotta por ter aceitado compor a banca examinadora de minha dissertação;

Aos colegas de laboratório, Priscila, Cynara, Vanessa, Anailde, Argleideson, Alessandro, Rodolpho e Rafael, pelas conversas, discussões e pelos momentos de descontração no laboratório que tornaram os dias no laboratório mais agradáveis. Agradeço também aos demais colegas do Laboratório de Fluidos Complexos que por ventura não foram citados;

Ao técnico Josué, pela ajuda no laboratório;

Aos meus colegas e amigos do mestrado em ciência de materiais, pela convivência, amizade, companheirismo, apoio e luta durante estes dois anos, e pelo prazer imenso em tê-los conhecido, em especial, Danielle, Aline, Katiúscia e Fábio;

Aos meus amigos Ricardo, Rafael, Jeferson e Wellinton, pela amizade, apoio e por tornarem cada dia da minha vida muito mais alegre e divertida;

A minha amiga Daphne, pela a amizade, por ser a principal responsável para que eu fizesse este mestrado, pela ajuda com a tradução de artigos, pelo incentivo e por acreditar em mim quando nem eu acreditava mais;

A minhas irmãs, Maria Augusta e Heloisa, pela amizade, apoio e companheirismo.

Em especial, aos meus pais, José Domingos e Marlene, simplesmente por tudo, pela minha vida, pelo amor e carinho que sempre me deram. (muito obrigado, amo vocês).

Enfim, a Deus, pela minha vida saudável, pela força pra prosseguir e acreditar em mim e na minha capacidade, por ter permitido que estas pessoas maravilhosas fizessem parte da minha vida, e por me fazer sempre andar certo nas estradas tortas da vida. Obrigado

*O único homem que está isento de erros, é
aquele que não arrisca acertar.*

Albert Einstein

Resumo

O interesse pelos nanomateriais ocorre da possibilidade de manipulação de átomos ou de um pequeno conjunto destes, de modo que as propriedades dos materiais possam ser regidas pelo tamanho. Dentre estes materiais, as nanopartículas magnéticas, tem despertado bastante interesse devido ao seu grande potencial tecnológico, com um futuro promissor no uso em diversas aplicações na indústria tecnológica e em aplicações biomédicas. Sendo assim, este trabalho visa a elaboração e o estudo de nanopartículas magnéticas modelo *Core-Shell* do tipo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@CoFe}_2\text{O}_4$, tendo em vista aplicações biomédicas, mais especificamente em magneto-hipertermia. As nanopartículas foram obtidas por síntese do tipo *bottomup* por método de coprecipitação de uma mistura de soluções de sais ferro em meio alcalino e em seguida, submetidas a um tratamento químico superficial em aquecimento, com solução de sal de cobalto, gerando o material desejado. Medidas de difração de raios X permitiram determinar a estrutura do material e o diâmetro médio dos nanogrãos. Dosagens químicas permitiram determinar as frações volumétricas das fases (núcleo e superfície) do material e bem como a espessura da camada superficial. As análises dos difratogramas pelo método de refinamento de Rietveld permitiram comprovar a existência das duas fases de estequiometria diferentes, porém de mesma estrutura cristalográfica (espinélio), bem como parâmetro de distribuição do íon ferro na estrutura que permitiu escrever a fórmula cristalográfica e determinar a magnetização calculada do nanocristal. Por fim, medidas de magnetização das nanopartículas *Core-Shell* ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@CoFe}_2\text{O}_4$) investigadas são apresentadas, onde mostram uma elevada energia de anisotropia para este nanomaterial magnético, garantido a existência de histerese mesmo a temperatura ambiente, tornando-o bastante promissor nas aplicações em magneto-hipertermia.

Palavras chaves: nanopartículas magnéticas, nanomaterial, magneto-hipertermia,.

Abstract

The interest in nanomaterials is the possibility of manipulating atoms or molecules in a way that these materials properties can be regulated by size. Among these materials, the magnetic nanoparticles, have attracted considerable interest due to their great technological potential, with a promising future in a choice of applications from the technology industry to biomedical ones. Thus, this work aims to design and study of core-shell magnetic nanoparticles, with formula $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{CoFe}_2\text{O}_4$, as precursors for biomedical applications, specifically in magneto hyperthermia. Core-Shell nanoparticles were synthesized by using the *bottom up* method through the alkaline coprecipitation of nanometric magnetite, then subjected to a chemical treatment on surface by heating in a solution of Co^{2+} , generating the desired material. Measurements of X-ray diffraction were used to determine the structure of the material and diameter of nanocrystals. Chemical techniques, such as, Atomic Absorption Spectroscopy, were used to determine the volume fractions of the each phase (core and surface) as well as the material and the thickness of the surface layer. From the Rietveld refinement of the XRD patterns we have been capable to prove the existence of two phases with different stoichiometry but similar in structure (spinel) as well as the distribution parameter iron ions in the structure allowing write the crystallographic formula and determine magnetization calculated for the nanocrystal. Finally, we present magnetization measurements of the core-shell nanoparticles investigated here. We evidence high anisotropy energy for our synthesized magnetic nanomaterial. It assures the existence of hysteresis even at room temperature, making it very promising in applications like magnetohyperthermia.

Keywords: magnetic nanoparticles, nanomaterials, magnetohyperthermia,.

Índice de Figuras

- Figura 1.** Esboço de nanopartículas de ferrofluidos surfactado e iônico. a) nanopartículas surfactadas de única e dupla camada. b) nanopartículas de FF iônico carregadas eletricamente. A esquerda nanopartícula de ferrofluido ácido com carga de superfície positiva e NO_3^- sendo contra-íon. A direita nanopartícula de ferrofluido alcalino com carga de superfície negativa e TAM^+ sendo contra-íon. (TAM^+OH^- = Hidróxido de tetrametilamônio). 6
- Figura 2.** Diagrama esquemático da elaboração de fluido magnético do tipo EDL-MF. 8
- Figura 3.** Diagrama esquemático da elaboração de nanopartículas de magnetita/maguemita do tipo core-shell..... 12
- Figura 4.** Representação esquemática de uma estrutura do tipo espinélio..... 14
- Figura 5.** Esquema de difração de raios X por um cristal. 17
- Figura 6.** Difratomogramas de raios X de nanopartículas core-shell do tipo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{CoFe}_2\text{O}_4$ (KCS_1 e KCS_2) e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (MAGH) investigadas. As linhas características da estrutura espinélio estão indexadas. 18
- Figura 7.** Ilustração do modelo núcleo-superfície associado à composição química das nanopartículas. 20
- Figura 8.** Representação do modelo core-shell do tipo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{CoFe}_2\text{O}_4$ 23
- Figura 9.** Representação da espessura da camada superficial no modelo Core-Shell. 24
- Figura 10.** Curva de calibração com respectiva equação linear da reta obtida na determinação de ferro na amostra KCS_1 e KCS_2. 25
- Figura 11.** Curva de calibração com respectiva equação linear da reta obtida na determinação de cobalto na amostra KCS_1 e KCS_2. 26

Figura 12. Difractogramas de difração de raios X das amostras: KCS_1. Utilizando-se duas fases no refinamento.	32
Figura 13. Difractogramas de difração de raios X das amostras: T5. Utilizando-se duas fases no refinamento.	33
Figura 14. Difractogramas de difração de raios X das amostras: MAGH. Utilizando-se uma fase no refinamento.	33
Figura 15. Esquema de orientação dos spins para os diferentes tipos de magnetismo.	38
Figura 16. Arranjo dos momentos magnéticos iônicos na magnetita (Fe_3O_4) e o momento magnético resultante.	39
Figura 17. Fotomicrografias de um monocristal de ferro, mostrando os domínios magnéticos e suas alterações de forma na medida em que um campo magnético (H) é aplicado.	40
Figura 18. Ciclos de histerese a 5 K para nanopartículas investigadas. a) MAGH, b) KCS_1 e c) KCS_2.	44
Figura 19. Ciclos de histerese a 300 K para nanopartículas investigadas. a) MAGH, b) KCS_1 e c) KCS_2.	47
Figura 20. Curvas de susceptibilidade magnética normalizada das amostras KCS_1, MAGH e T5.	49

Índice de Tabelas

Tabela 1. Tratamento e parâmetros verificados durante a etapa 2	13
Tabela 2. Classificação dos espinélios.	15
Tabela 3. Propriedades estruturais dos materiais estudados neste trabalho.....	16
Tabela 4. Valores dos volumes molares.	21
Tabela 5. Resultados obtidos para nanopartículas do tipo core-shell nas dosagens químicas das amostras.....	26
Tabela 6. Parâmetros refinados pelo método de Rietveld (posição do oxigênio, parâmetro de malha, densidade, strain e diâmetro médio cristalino) para ambas as fases (núcleo e superfície).....	32
Tabela 7. Representação cristalográfica e valores de m_s calculados para as amostras KCS_1, T5 e MAGH.....	34
Tabela 8. Parâmetros obtidos dos ciclos de histerese das amostras estudadas a 5K	45
Tabela 9. Parâmetros obtidos dos ciclos de histerese das amostras estudadas a 300K	48
Tabela 10. Temperatura de bloqueio e anisotropia calculada para as amostras MAGH e KCS_1.	50

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS	3
3. FLUIDOS MAGNÉTICOS E APLICAÇÕES	5
4. MAGNETO-HIPERTERMIA	7
5. SÍNTESE DE FLUIDOS MAGNÉTICOS COM DUPLA CAMADA ELÉTRICA	8
5.1. OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DO TIPO MFe_2O_4	9
5.1.1. Obtenção das nanopartículas do tipo $\gamma-Fe_2O_3@CoFe_2O_4$	10
5.2. TRATAMENTO QUÍMICO DA SUPERFÍCIE	10
5.2.1 Tratamento para a formação da camada de $CoFe_2O_4$	12
5.3. PEPTIZAÇÃO	13
6. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS NANOPARTÍCULAS	13
6.1. ESTRUTURA CRISTALINA	14
6.1.1. Difração de raios X	16
6.2. MODELO <i>CORE-SHELL</i> CONVENCIONAL PARA NANOPARTÍCULAS	20
6.2.1. Modelo core-shell para nanopartículas do tipo $\gamma-Fe_2O_3@CoFe_2O_4$	22
6.2.2. Dosagem química	24
6.3. REFINAMENTO DE RIETVELD	28
6.3.1. Fatores de qualidade do refinamento	30
6.4. APLICAÇÃO DO REFINAMENTO DE RIETVELD	31
7. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	35
7.1. ORIGEM DOS MOMENTOS MAGNÉTICOS	36
7.2. COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DAS FERRITAS	38
7.2.1. Domínios e monodomínios magnéticos	39
7.2.2. Superparamagnetismo	41
7.3. MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO	42
7.3.1. Medidas <i>Zero-Field-Cooling</i> (ZFC) de ciclos de Histerese	43
8. CONCLUSÃO	51
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

1. Introdução

A crescente busca por conhecimento no intuito de melhorar ou adquirir novas tecnologias, fez com que nas últimas décadas os cientistas se interessassem pelo o estudo e aplicações tecnológicas em escala nanométrica. Dentro deste cenário uma nova ciência surgiu, a nanociência, onde parte dos seus esforços é dedicada ao estudo de novos materiais em escala nanométrica.

Nano é um prefixo que vem do grego "nannós" que significa “excessiva pequenez”, que é utilizada para designar a bilionésima parte de algo, sendo assim, nanômetro (símbolo **nm**) significa a bilionésima parte do metro. Atualmente pode-se falar em nanociência como sendo a ciência que estuda os materiais compreendidos entre 1 a 100 nm¹.

Com o surgimento da nanociência, o interesse pela compreensão e o controle da matéria em escala nano fez desenvolver uma nova área, a nanotecnologia, na qual suas aplicações estão relacionadas a diversas áreas do conhecimento humano como a física, química, engenharia, eletrônica e medicina. A meta da nanotecnologia é o conhecimento da natureza na organização da matéria átomo por átomo, molécula por molécula. Hoje a nanotecnologia envolve os tipos mais simples de tecnologia na escala nanométrica, desta forma, compreende-se como nanotecnologia, o estudo da matéria numa escala atômica e molecular, onde materiais elaborados com tamanho inferior a 100 nm² e que apresente novas propriedades são considerados nanomateriais. O resultado proveniente do desenvolvimento da nanotecnologia será uma nova revolução industrial e tecnológica que trará também importantes consequências econômicas, sociais e ambientais para a humanidade.

O interesse pelos nanomateriais ocorre da possibilidade de manipulação de átomos ou de um pequeno conjunto destes, de modo que as propriedades dos materiais possam ser regidas pelo tamanho³, já que nestes materiais em escala nanométrica, onde existe uma forte ligação química, o deslocamento da valência de elétrons pode ser extensivo e pode variar de acordo com o tamanho do sistema⁴. Esses efeitos acoplados com as mudanças estruturais possuem diferentes propriedades químicas e físicas, dependendo do tamanho de suas partículas, como por exemplo: propriedades óticas, magnéticas, ponto de fusão, calor específico, etc⁵. Estas modificações nas propriedades são também derivadas da existência de uma interface, em razão da quebra de simetria no limite da partícula⁶. Ou seja, com a diminuição do tamanho dos cristais, a relação entre os átomos da superfície e do núcleo da nanopartícula se torna maior, fazendo com que o nanomaterial apresente alta energia de

superfície, que recebe também contribuição da coordenação incompleta dos átomos da superfície. Essa elevada energia justifica certas propriedades dos materiais como a alta reatividade, as propriedades ópticas e magnéticas.

Alguns desses materiais, que tem sido objeto de estudo dos cientistas nos últimos anos, são os Fluidos Magnéticos (FM), genericamente chamados de Ferrofluidos (FF). Estes são suspensões coloidais estáveis contendo geralmente nanopartículas magnéticas a base de óxidos metálicos (geralmente ferritas), dispersas em líquidos carreadores inorgânicos ou orgânicos⁷, com diâmetro médio de 10 nm. Essas partículas podem ser revestidas com surfactantes (ferrofluido surfactados) ou serem eletricamente carregadas (ferrofluidos iônicos)⁸, de modo a inibir aglomeração mantendo o sistema coloidal estável, ainda apresentam estrutura cristalina do tipo mineral espinélio e constituem monodomínios magnéticos⁹. Os ferrofluidos apresentam como uma de suas principais características, o fato de responderem a ação de um campo magnético externo. Contudo estes materiais não retêm magnetização na ausência do campo, portanto, costumam ser classificados como materiais “superparamagnéticos”¹⁰ em detrimento da caracterização individual das partículas que os constituem (ferro ou ferrimagnéticas).

Devido ao seu grande potencial tecnológico, os fluidos magnéticos e nanopartículas de forma geral têm sido largamente estudados por laboratórios de pesquisa em todo o mundo, a fim de entender mais e conhecer novas propriedades deste material, bem como aperfeiçoá-lo em busca de novas aplicações como no caso da hipertermia de fluidos magnéticos.

Sendo assim, este trabalho tem como objetivo a elaboração de nanopartículas de ferritas do tipo *Core-Shell* visando aplicações biomédicas, mais especificamente a síntese de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@CoFe}_2\text{O}_4$ visando aplicações em magneto-hipertermia, na qual abordará estudos sobre método de síntese, determinação do modelo *Core-Shell* proposto para essas partículas bem como a confirmação do modelo através do método de refinamento de Rietveld. Também serão analisadas algumas de suas propriedades magnéticas e comparadas com nanopartículas de ferritas modelo *Core-Shell* convencional.

Inicialmente esta dissertação fará uma apresentação ao leitor, sobre o que são nanopartículas magnéticas e sobre fluidos magnéticos abordando conceitos históricos, características e aplicações ao longo do tempo, dando ênfase na utilização destes nanomateriais em aplicações biomédicas como a magneto-hipertermia. Em seguida será abordada a síntese dos fluidos magnéticos a base de ferrita de modelo *Core-Shell* convencional onde o esquema de síntese utilizado para elaboração de fluidos magnéticos de

dupla camada elétrica (EDL-MF), que consiste na coprecipitação das nanopartículas magnéticas, tratamento de superfície e peptização em meio líquido será apresentado, juntamente com a descrição da síntese das nanopartículas abordadas neste trabalho. Ainda nesta seção será apresentada a caracterização físico-química destas nanopartículas, de onde apresentaremos o tipo de cristal formado da coprecipitação, bem como o tamanho médio de partículas e parâmetro de malha. A dosagem química realizada também será apresentada, em conjunto com o modelo núcleo-superfície (*Core-Shell*) que foi adotado para interpretação dos resultados, bem como a os resultados do modelo de refinamento de Rietveld a fim de comprovar a formação do modelo núcleo-superfície formado.

Serão apresentados também tópicos sobre magnetismo dos materiais, onde conceitos sobre tipos de magnetismo destes materiais serão descritos, assim como também será mostrado propriedades magnéticas dos materiais em sua forma *bulk* e nas nanopartículas. Serão ainda abordados os resultados e discursões a respeito das medidas de magnetização realizadas com as nanopartículas comparando com as nanopartículas de ferritas de modelo *Core-Shell* convencional.

Ao fim desta dissertação será feito um apanhado dos resultados, apresentando as conclusões gerais obtidas deste trabalho e sugestões para pesquisas futuras que envolvem estas amostras.

2. Nanopartículas magnéticas

Os nanomateriais magnéticos vêm sendo vastamente aplicados em diferentes áreas¹¹, sendo considerados materiais altamente sofisticados na área de tecnologia e com um futuro promissor no desenvolvimento de materiais biocompatíveis para uso em aplicações biomédicas. Os fluidos magnéticos têm ganhando muito destaque dentre estes nanomateriais. Estes fluidos são dispersões coloidais de nanopartículas magnéticas; em sua maioria, de óxidos de ferro¹¹, dispersas em um líquido carreador. Para se alcançar fluidos com um alto potencial de aplicação tecnológica, se faz necessário o desenvolvimento de nanopartículas magnéticas com um alto desempenho. Nos últimos anos as pesquisas com materiais magnéticos se impulsionaram devido às descobertas feitas sobre estas nanopartículas magnéticas. Tais pesquisas demonstram o empenho para tentar compreender o comportamento físico-químico destes materiais, que possuem estruturas complexas e

tamanhos cada vez menores. Este mesmo esforço é usado também para descobrir sobre suas interessantes propriedades químicas, elétricas, ópticas e magnéticas¹². Estas propriedades que repetidas vezes diferem daqueles de seus respectivos sólidos e das espécies atômicas ou moleculares das quais são constituídas¹³, vem em grande parte dos átomos presentes na superfície das partículas e do número finito de átomos em cada núcleo cristalino¹⁴.

Dentre algumas propriedades das nanopartículas, o seu desempenho frente a um campo magnético¹⁵ vem sendo estudada com grande ânimo, isso por que na escala nanométrica a redução do tamanho leva a interessantes propriedades magnéticas, como superparamagnetismo¹⁰, anisotropia maior, e os efeitos de superfície, que são de grande interesse na área da biomedicina. Estas partículas também conhecidas como SPIONs¹⁶ (sigla em inglês para nanopartículas de óxido de ferro superparamagnética), mostrando comportamento superparamagnético, têm sido amplamente estudadas para várias aplicações.

O interesse nesses materiais se dá primeiramente porque, em grande parte dos estudos, elas apresentam tamanhos que as colocam em dimensões comparáveis às dos vírus, proteínas ou genes (2-100 nm). Também, devido ao fato de serem magnéticas, as nanopartículas podem ser facilmente magnetizadas e dirigidas a um local específico quando aplicado um campo magnético externo, e quando este campo é removido elas se dispersam. Um terceiro fator a se considerar é que, as nanopartículas apresentam uma grande superfície que pode ser modificada para serem anexadas a agentes biológicos¹⁷. Além disso, as baixas toxicidades para os seres humanos, biocompatibilidade, injetabilidade e o alto nível de acumulação no tecido ou órgão alvo¹⁸ são outras características importantes destas partículas a se considerar.

A dispersão dessas nanopartículas em líquidos inorgânicos ou orgânicos mantendo sob controle a estabilidade coloidal, forma o que hoje é conhecido como coloides magnéticos ou simplesmente ferrofluidos. Estes nanomateriais tem despertado o interesse da comunidade científica nos últimos anos, gerando inúmeras publicações sobre o assunto. Isto por que os ferrofluidos apresentam características peculiares que os coloca no topo dos materiais de alta aplicabilidade tecnológica, principalmente na área de biomedicina.

Devido a isso, neste trabalho, a próxima seção foi dedicada a tratar sobre o ferrofluido (de uma forma sucinta), apresentando um pouco da sua história bem como algumas características e aplicações.

3. Fluidos Magnéticos e aplicações

Fluidos magnéticos são coloides magnéticos também conhecidos como ferrofluido. Trata-se de uma suspensão coloidal de nanopartículas magnéticas monodomínio, com dimensões típicas de cerca de 10 nm, dispersos num líquido carreador que pode ser polar ou apolar. São materiais em fase líquida que apresentam propriedades magnéticas antes relacionadas somente a certas substâncias em estado sólido, tais como o ferro. Na natureza não encontramos fluidos homogêneos com propriedades ferromagnéticas¹⁹. Mesmo não sendo recente, a ideia de um líquido magnético permanece sendo largamente estudada, graças as suas incontáveis aplicações devido suas características como, por exemplo, o fato destes líquidos poderem ser confinados, deformados, deslocados ou controlados por um campo magnético externo.

Para evitar aglomeração e garantir a estabilidade coloidal do fluido, as partículas magnéticas têm de ser revestidas de um material apropriado. De acordo com o esse revestimento, os FMs são classificadas em dois grupos principais: surfactados, se o revestimento é uma molécula de surfactante, e iônico, se o revestimento é um escudo eléctrico. A *Figura 1* mostra um esboço de nanopartículas para os dois tipos de ferrofluidos.

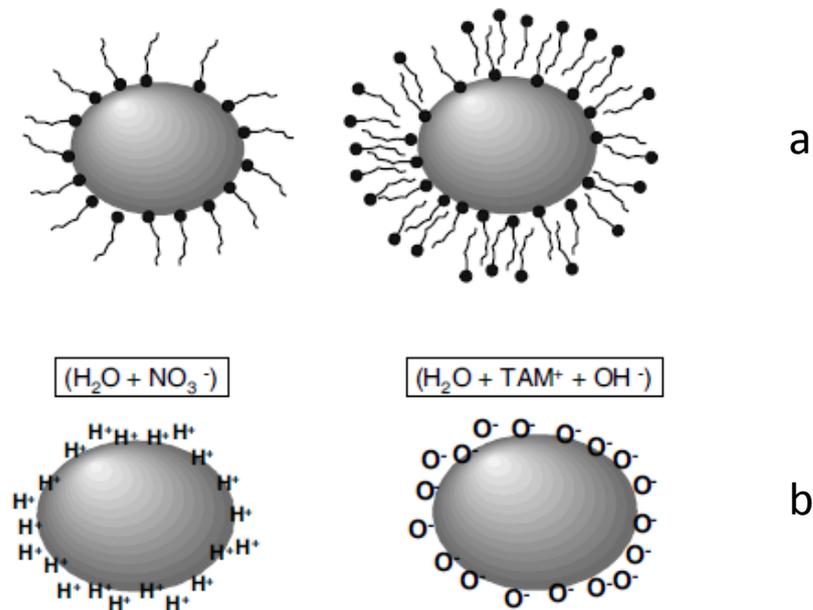


Figura 1 – Esboço de nanopartículas de ferrofluidos surfactado e iônico. a) nanopartículas surfactadas de única e dupla camada. b) nanopartículas de FF iônico carregadas eletricamente. À esquerda nanopartícula de ferrofluido ácido com carga de superfície positiva e NO_3^- sendo contra-íon. À direita nanopartícula de ferrofluido alcalino com carga de superfície negativa e TAM^+ sendo contra-íon. ($TAM^+OH^- = \text{Hidróxido de tetrametilamônio}$)⁸.

A primeira tentativa de se conseguir fluidos magnéticos data do ano de 1779 por Wilson²⁰, quando este tentou obter fluido magnético a partir da moagem de blocos sólidos de ferro, conseguindo partículas micrométricas que foram dispersas em água, mas que devido ao tamanho das partículas e da oxidação rápida do ferro, não permitia que esse procedimento gerasse um coloide estável. Por volta da década de 60 a agência espacial americana (AEA), com o objetivo de controlar e melhorar o fluxo de líquido no espaço na ausência de gravidade desenvolveu os primeiros fluidos magnéticos estáveis utilizando um método conhecido por *top down*, desenvolvido por Rosensweig²¹, que consistia na moagem de um material magnético maciço até a escala nanométrica, na presença de surfactantes e de um solvente apolar (ferrofluido surfactado). Entretanto esse método não se mostrou bastante efetivo devido ao fato de ser muito lento e dispendioso, e por não produzir fluidos estáveis por longos períodos de tempo. Atualmente a síntese de ferrofluido é baseada no método desenvolvido por Massart²² no início dos anos 80 na qual uma nova classe de fluidos magnéticos (com uma dupla camada carregada) foi produzida e que recebe o nome de Electric doublelayeredmagneticfluids (ferrofluido iônico). Nesse método as nanopartículas de estruturas do tipo espinélio, são sintetizadas quimicamente e dispersadas em um meio aquoso, ou seja, é um método do tipo *bottom-up*. Ainda nessa década Tourinho¹⁹ estendeu essa técnica produzindo ferrofluido à base de nanopartículas de ferritas, com a mesma estrutura, ligadas a um metal divalente, neste caso o manganês e cobalto. Hoje já são produzidos EDL-MF também com zinco, níquel e cobre.

Os fluidos magnéticos sintetizados quimicamente utilizam nanopartículas que apresentam dois tipos de composição química: homogêneas e heterogêneas. As nanopartículas homogêneas apresentam em sua célula unitária a estrutura da maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que são nanopartículas de alta estabilidade química, formadas a partir da oxidação das partículas de magnetita (Fe_3O_4) que são menos estáveis, por meio de um tratamento hidrotérmico²³. Este mesmo tratamento é proposto para as nanopartículas de ferritas de metais divalentes que também apresentam baixa estabilidade química. Após o tratamento hidrotérmico essas nanopartículas, agora com maior estabilidade, podem então ser peptizadas em meio ácido. Contudo estas partículas passam a apresentar em sua estrutura, dois tipos de composição química diferentes, um núcleo composto por ferrita e uma camada superficial a base de maguemita, se tornando assim partículas heterogêneas conhecidas atualmente como partículas do tipo *Core-Shell*²³.

Os Fluidos magnéticos foram e ainda são utilizados em aeronaves invisíveis aos radares (Aeronaves Stealth)²⁴. Hoje em dia os fluidos magnéticos são aplicados, por exemplo, em impressoras que utilizam tintas magnéticas; juntas e selos magnéticos para eixos rotatórios adaptados a lâmpadas, tubos de raios X e sistemas de robôs; em dispositivos acústicos de uso doméstico como auto falantes etc²⁵. Recentemente estão sendo empregados para aplicações biomédicas²⁶, como vetores de drogas anticancerígenas²⁷, em diagnóstico de tumores por imagem de ressonância magnética (MRI) ou radioterapia²⁸.

4. Magneto-hipertermia

Dentre as aplicações biomédicas, a utilização dos fluidos magnéticos tem se destacado na hipertermia de tumores, como terapia alternativa de câncer. Esta terapia é conhecida como Hipertermia de Fluidos Magnéticos (*MagneticFluidHyperthermia* - MFH). A abordagem clássica de hipertermia consiste em submeter o paciente a ondas eletromagnéticas de algumas de centenas de Megahertz de frequência. A termorreção de um tumor pode ser conseguida por uma onda eletromagnética emitida por um elétrodo de radiofrequência implantado na área patológica¹⁶.

No processo de magneto-hipertermia, como também é conhecida (ou como magnetotermocitolise), a lise de células de tumor é obtida pela dissipação térmica quando as nanopartículas magnéticas são expostas a um campo magnético AC⁷. Quando exposto a um campo magnético as nanopartículas alinham seus spins com o campo, promovendo um aumento de energia que é dissipada após a relaxação desses spins quando o campo é retirado, provocando um aumento de temperatura capaz de destruir as células cancerígenas. A geração de calor por materiais magnéticos ocorre por pelo menos três tipos de mecanismos: (i) circulação de correntes parasitas induzidas no material; (ii) perda de energia por histerese em materiais de multidomínio e, (iii) perda de energia por relaxação em materiais magnéticos superparamagnéticos de monodomínio, sendo que, o mecanismo (iii) é o de maior relevância contribuição para o aquecimento destas partículas²⁹. O processo de relaxação de spins das nanopartículas será abordado na seção 7.2.2. Por causa desta indução magnética de calor utilizar ondas eletromagnéticas de radiofrequência, a penetração do tecido não é limitada. Isto faz com que esta técnica seja uma terapia não-invasivo no tratamento de câncer. Teoricamente, 400 MHz, 99% da energia transferida pelas ondas eletromagnéticas, é recebida

pelas nanopartículas magnéticas a uma distância de até 15 cm no interior do corpo³⁰. Fluidos magnéticos biocompatíveis, altamente estável em meio aquoso a um pH neutro e salinidade fisiológica, podem apresentar um bom potencial térmico⁷.

A era de utilização *in vivo* de nanopartículas magnéticas em hipertermia foi iniciada por Gordon *et al.*³¹, que injetado SPIONsdextrano-revestido intravenosamente em ratos Sprague-Dawley confirmou a criação de um aquecimento local *in vivo*.

5. Síntese de fluidos magnéticos com dupla camada elétrica

A síntese química^{23, 32, 33} de nanopartículas de ferrita, MFe_2O_4 , com $M^{+2} = Mn^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}$ e Zn^{+2} , dispersas em meio aquoso permite a elaboração de EDL-MF. O processo de síntese química de um nanocoloide magnético é composto fundamentalmente por três etapas: 1- a obtenção das nanopartículas por meio da condensação química; 2 - o tratamento químico superficial; e 3 - a peptização em um líquido carreador. O processo pode ser representado pelo seguinte diagrama (*Figura 2*):

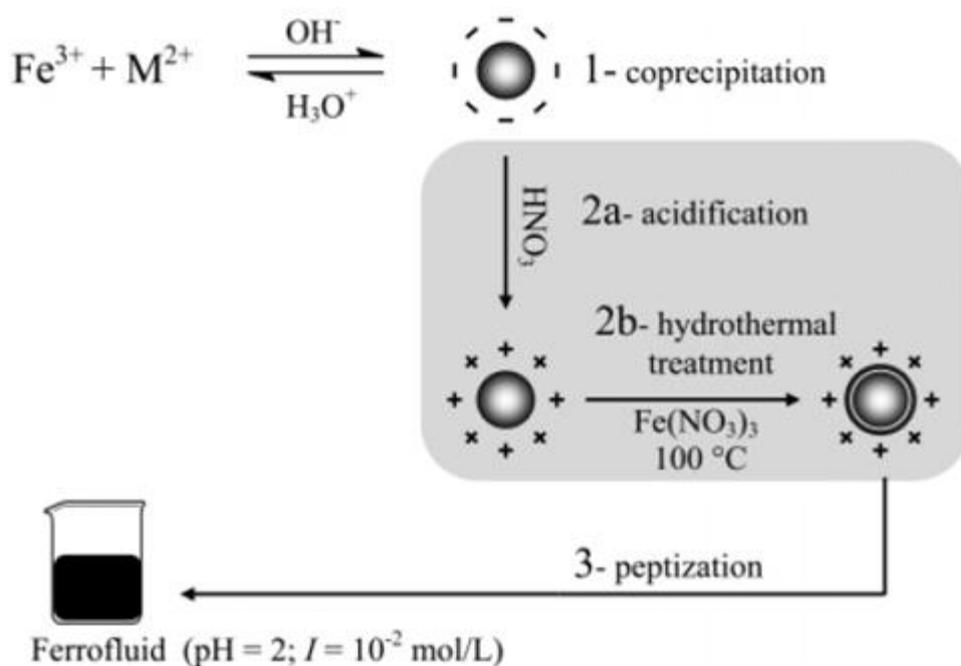
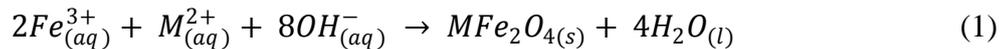


Figura 2 – Diagrama esquemático da elaboração de fluido magnético do tipo EDL-MF²³.

5.1. Obtenção das nanopartículas do tipo MFe_2O_4

A síntese de nanopartículas magnéticas ocorre por meio de uma condensação química de uma mistura de soluções de sais de Fe^{3+} e M^{2+} em meio básico, com solução de NaOH 2 M ou NH_4OH concentrado, em uma reação de coprecipitação³². Este método³⁴, conhecido há algum tempo, sofreu algumas modificações até chegar ao método proposto por Massart²², no qual são obtidas nanopartículas com diâmetro da ordem de alguns nanômetros³⁵, o que garante uma melhor polidispersão em tamanho das partículas permitindo a peptização em líquidos carreadores formando do coloide magnético. Tal método demonstra ser vantajoso sobre método de moagem (*top down*) utilizado pela NASA²¹ nos 60, por se mostrar mais barato e menos dispendioso. A reação global da síntese da magnetita pode ser expressa como:

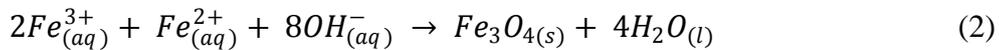


As reações intermediárias de polimerização e policondensação que antecedem a precipitação não são expressas nessa reação global por se mostrarem muito complexas. De fato, os mecanismos destas reações não serão aprofundados neste texto, uma vez que não são bem relatadas na literatura. Entretanto, sabe-se que nessas etapas são onde ocorrem os fenômenos da nucleação e de crescimento do cristal, cruciais no controle do tamanho e da polidispersão das partículas. O controle de parâmetros como pH, temperatura, concentração, natureza da base, agitação e velocidade de adição dos reagentes, pode favorecer um ou outro processo.

Após a supersaturação relativa das espécies iniciais, a nucleação tem início, cessando somente quando a concentração das espécies torna-se muito pequena. A partir deste ponto predomina o crescimento cristalino. Tais mecanismos de crescimento e de nucleação podem ocorrer simultaneamente³⁶. Se a nucleação predomina sobre o crescimento cristalino, espera-se a formação de partículas pequenas. Caso o crescimento cristalino seja predominante, é provável a presença de partículas de tamanho maior. Ou seja, mesmo ocorrendo simultaneamente, as taxas relativas com o que estes dois fenômenos acontecem é que vão definir o diâmetro final da partícula, que pode variar de 2 a 15 nm³⁷. O monitoramento destes dois fenômenos permite o controle de várias propriedades das partículas elaboradas, tais como morfologia e distribuição geométrica³⁸.

5.1.1. Obtenção das nanopartículas do tipo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@CoFe}_2\text{O}_4$

Este trabalho tem como objetivo sintetizar nanopartículas do tipo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@CoFe}_2\text{O}_4$, visando futuros estudos sobre a elaboração do fluido para a aplicação em hipertermia de fluidos magnéticos. Neste contexto, o método de síntese utilizado é o mesmo proposto por Massart na síntese de nanopartículas de magnetita²², na qual uma coprecipitação de sais de Fe^{3+} e Fe^{2+} numa proporção inicial 2:1 em meio alcalino e sob atmosfera de nitrogênio, promove a síntese de nanopartículas de magnetita. A reação global da síntese pode ser expressa da mesma forma que a equação 1, substituindo o metal divalente por Fe^{2+} .



É importante observar que os parâmetros citados anteriormente que favorecem os fenômenos de nucleação e crescimento cristalino foram também devidamente controlados, visando obter partículas com tamanho ideal para o uso da magneto-hipertermia. Vale ressaltar que nessa etapa o meio básico utilizado na síntese possui pH entre 8 e 9, pois, a incorporação do cobalto na estrutura, não ocorre em valores de pH acima de 9, neste caso, o cobalto somente é adsorvido na superfície da estrutura de óxidos de ferro³⁸. Desta forma, foi utilizado hidróxido de amônio concentrado para compor o meio básico reacional.

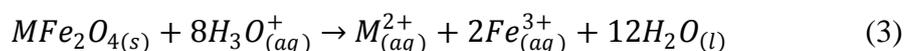
5.2. Tratamento químico da superfície

O produto da reação descrita acima é um precipitado de nanoestruturas magnéticas, em sua maioria, de composição química do tipo MFe_2O_4 que está em um meio fortemente alcalino. Neste momento, as partículas apresentam carga de superfície negativa que são contrabalanceadas por íons Na^+ , impossibilitando a dispersão das partículas em água devido à altíssima força iônica da solução ocasionada pelos co-íons e contraíons provindos dos reagentes empregados na síntese, fazendo com que a dupla camada elétrica seja fortemente comprimida levando à formação de coágulos.

Para obter dispersões estáveis em meio aquoso são necessários contraíons apropriados e uma força iônica relativamente baixa, além disso, a presença de íons Na^+ que são pouco polarizantes impossibilita a peptização das nanopartículas em decorrência da possibilidade de

adsorção destes íons³⁹. Desta forma, para elaborar coloides estáveis é necessário explorar a carga de superfície das partículas. A partir daí tem início a segunda etapa da síntese, que consiste em um tratamento químico hidrotérmico²³, com o objetivo de melhorar a estabilidade das partículas para a peptização em meio ácido.

A segunda etapa da síntese é dividida em dois passos. Primeiramente o precipitado obtido na etapa 1 é lavado algumas vezes com água retirando ao máximo o volume do sobrenadante, visando reduzir os co-íons e contraíons e conseqüentemente a força iônica do meio. Em seguida o precipitado é acidificado com HNO₃ 2 mol/L e deixado em repouso por 12 horas (etapa 2a). Esse procedimento faz com que subprodutos da síntese sejam reduzidos ao máximo e a partícula adquira carga de superfície positiva. Esta etapa também contribui para determinar o diâmetro médio das nanopartículas. Após o primeiro passo, o excesso de ácido é removido e o precipitado é novamente lavado com água. Mesmo estando positivamente carregadas, as nanopartículas ainda não podem ser dispersas em meio ácido por não serem termodinamicamente estáveis. Isso faz com as partículas se degradem espontaneamente em valores baixos de pH, como pode ser genericamente expressado na equação 3.



Então, realiza-se um tratamento hidrotérmico com nitrato férrico (Fe(NO₃)₃) (etapa 2b), visando o enriquecimento da superfície em íons Fe³⁺, contudo esse enriquecimento promove uma quebra na homogeneidade da partícula, gerando na partícula uma estrutura de composição química do tipo maguemita (γ-Fe₂O₃) que vem a se tornar a camada superficial da nanopartícula, formando nanopartículas do tipo *Core-Shell* como são atualmente conhecidas. Este modelo será discutido a partir da seção 6.2.

Após o termino desse tratamento o sobrenadante é retirado e as partículas estão termodinamicamente estáveis para então serem peptizadas em meio ácido caracterizando a etapa 3.

5.2.1 Tratamento para a formação da camada de CoFe_2O_4

Nas nanopartículas investigadas neste trabalho, o tratamento hidrotérmico citado anteriormente também foi realizado, porém sofrendo algumas modificações. Como o precipitado formado na etapa 1 desta síntese foram nanopartículas de magnetitas, a etapa 2a de acidificação foi evitada para e prevenir a oxidação das partículas, já que o objetivo é substituir o ferro divalente da magnetita pelo metal divalente. Neste trabalho o metal de interesse escolhido foi o cobalto na expectativa de formar ferrita de cobalto na estrutura das nanopartículas sintetizadas, após o tratamento químico, formando um modelo *Core-Shell* diferente dos modelos já apresentados na literatura. O cobalto foi escolhido devido as interessantes propriedades de sua ferrita, tais como, anisotropia magnética elevada, coercividade elevada, dureza mecânica, estabilidade química e magnetização de saturação e magnetoestrição moderados⁴⁰.

Após lavar as partículas e o sobrenadante ser retirado, adiciona-se solução de cloreto de cobalto (CoCl_2) ao precipitado para promover a substituição dos metais divalentes através de um tratamento hidrotérmico. Durante o tratamento com a solução de cloreto de cobalto, as condições de temperatura ($T > 80^\circ\text{C}$) e pH (6-7) induzem as espécies ao surgimento do modelo *core-shell* invertido. A observação ou não do surgimento desse modelo bem como as respectivas composições químicas das fases, serão discutidas a partir da seção 6.2. A *Figura 3* mostra esquematicamente o processo de síntese das nanopartículas magnéticas investigadas neste trabalho referindo-se as 2 etapas citadas e a *Tabela 1* apresenta os tratamentos e os parâmetros verificados na etapa 2 para as amostras sintetizadas neste trabalho.

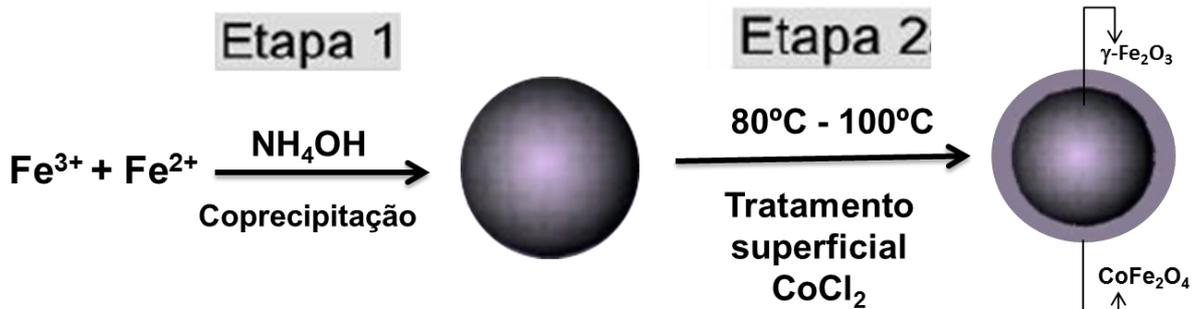


Figura 3. Diagrama esquemático da elaboração de nanopartículas core-shell do tipo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{CoFe}_2\text{O}_4$.

Tabela 1. Tratamento e parâmetros verificados durante a etapa 2.

Amostras	Tratamento	pH	Tempo (min)	T (°C)
KCS_1	CoCl ₂ (0,5 M)	~7	20	80
KCS_2		~7	40	80
MAGH	Fe(NO ₃) ₃	< 2	15	100

5.3. Peptização

Ao final da segunda etapa nota-se que a força iônica é muito elevada, logo a peptização das partículas não ocorre sem antes serem submetidas a um processo de sucessivas lavagens com uma mistura água/acetona (sempre sugando o sobrenadante depois da decantação das partículas após cada lavada), para diminuir a força iônica o suficiente, ao ponto em que as partículas possam ser dispersas em uma solução de pH aproximadamente 2. Esse procedimento corresponde à etapa 3 da *Figura 2*.

É importante ressaltar que a investigação da carga superficial das nanopartículas de γ -Fe₂O₃@CoFe₂O₄ obtidas não foi realizada por fugir do escopo deste trabalho, já que o objetivo é a realização da síntese das nanopartículas e não a síntese do coloide magnético. Para isso, são necessários estudos mais aprofundados sobre as partículas e também sobre o meio ideal para realizar a sua peptização, pois esta se mostra uma etapa um pouco mais complexa para esse tipo de partícula.

6. Caracterização estrutural das nanopartículas

As características relacionadas à cristalinidade e tamanho dos sistemas nanoestruturados investigados neste trabalho foram determinadas pela técnica de difração de raios X, como descrito a seguir.

6.1. Estrutura cristalina

As nanopartículas investigadas neste trabalho, de núcleo composto por maguemita (γ - Fe_2O_3), são materiais que apresentam uma estrutura do tipo mineral espinélio (MgAl_2O_4), caracterizada pelo empacotamento de 32 íons de oxigênio (com raios de $\sim 1,3 \text{ \AA}$) em um arranjo cúbico de face centrada e os íons metálicos (com raios de $0,7$ a $0,8 \text{ \AA}$) ocupando interstícios (sítios) entre os íons de oxigênio (Figura 4). Dois tipos de interstícios são encontrados: 64 de simetria tetraédrica (íon metálico localizado no centro de um tetraedro, cujos vértices são preenchidos por íons de oxigênio – sítio A); 32 de simetria octaédrica (íon metálico no centro de um octaedro cujos vértices são preenchidos por átomos de oxigênio – sítio B). A cela unitária contém 8 íons metálicos nos sítios A, 16 nos sítios B e 32 oxigênios, ou seja, os sítios são parcialmente ocupados com $1/8$ dos sítios tetraédricos e $1/2$ dos octaédricos preenchidos por cátions metálicos⁴¹. Esta estrutura também é localizada na família das Ferritas com fórmula geral $\text{M}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$, em que um dos cátions da estrutura é o metal ferro na forma trivalente e onde M^{2+} pode ser um dos seguintes metais de transição divalentes (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} e Ni^{2+}).

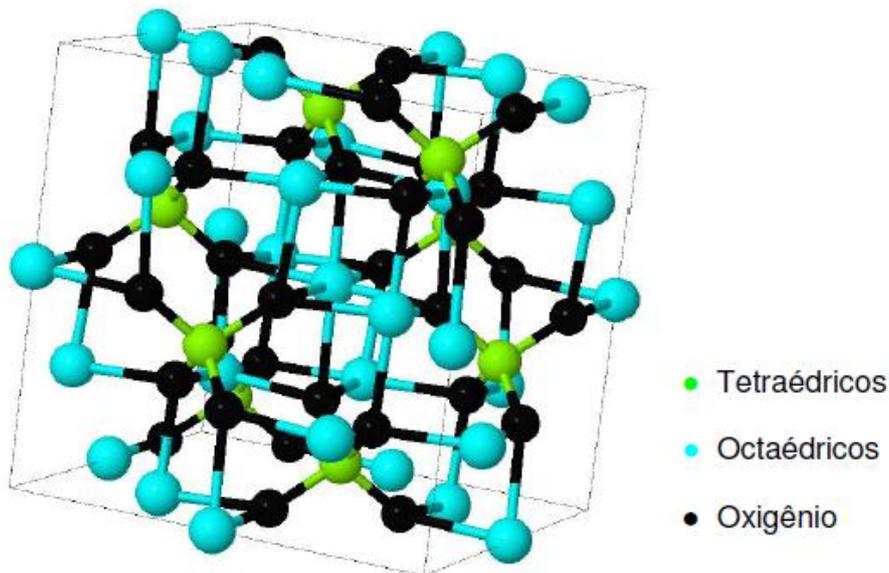
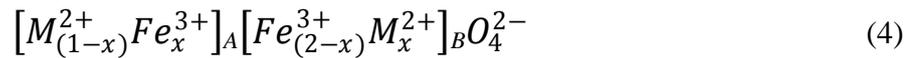


Figura 4. Representação esquemática de uma estrutura do tipo espinélio.

De acordo com a ordem de preenchimento dos sítios A e B da célula unitária, podemos classificar a estrutura espinélio como direta, inversa ou mista. No espinélio direto ou normal os cátions metálicos divalentes M^{2+} ocupam os sítios tetraédricos (A) e os íons de ferro trivalentes Fe^{3+} ocupam os sítios octaédricos (B). Na estrutura inversa os cátions trivalentes

ocupam todos os sítios tetraédricos e metade dos sítios octaédricos, enquanto que os cátions divalentes ocupam apenas a outra metade dos sítios octaédricos. No caso de um espinélio misto, temos uma ocupação de sítios intermediária entre a estrutura normal e a inversa⁴².

A fórmula química limita a representação dos sítios (A e B) e, conseqüentemente, a classificação dos espinélios. Nesse sentido a distribuição dos cátions nos interstícios é dada pela fórmula cristalográfica:



em que, x é o parâmetro de ocupação dos íons metálicos. A *Tabela 2* apresenta as possibilidades para esse parâmetro.

Tabela 2. Classificação dos espinélios.

Classificação	x	A (tetraédricos)	B (Octaédricos)
Direto – A[B ₂]O ₄	0	M ²⁺	M ³⁺ M ²⁺
Inverso – B[AB]O ₄	1	M ³⁺	M ²⁺ M ³⁺
Misto	$0 < x < 1$	$(1-x) M^{2+} x M^{3+}$	$x M^{2+} (2-x) M^{3+}$

A magnetita e a maguemita apresentam estruturas muito difíceis de serem diferenciadas devido à semelhança entre as mesmas já que apresentam parâmetros de malha (a) bem próximos, com valores de $a = 0,839$ nm para a magnetita e $a = 0,834$ nm para a maguemita. A principal diferença entre as estruturas desses materiais é o fato de que na maguemita todo o ferro da estrutura se encontra no estado trivalente Fe³⁺. Como caso especial, a maguemita apresenta vacâncias na sua estrutura para garantir a sua neutralidade. Ou seja, a maguemita possui uma célula unitária contém 32 íons O²⁻, 21^{1/3} de íons Fe³⁺ e 2^{1/2} de vacâncias, onde oito cátions ocupam os sítios tetraédricos e os restantes estão aleatoriamente nos sítios octaédricos e as vacâncias sendo limitadas somente aos sítios octaédricos¹¹. As informações cristalinas dos nanomateriais investigados neste trabalho são apresentadas na *Tabela 3*.

Tabela 3. Propriedades estruturais dos materiais estudados neste trabalho.

	Fórmula cristalográfica	Tipo de espinélio	Parâmetro de malha tabelado⁴³ (Å)
Magnetita (Fe₃O₄)	$[Fe^{3+}]_A[Fe^{3+}Fe^{2+}]_BO_4$	Inverso	8,39
Maguemita(γ-Fe₂O₃)	$[Fe^{3+}]_A[Fe^{3+}_{\frac{5}{3}}\Delta_{\frac{1}{3}}]_BO_4$	inverso com vacâncias	8,34
Ferrita de cobalto (CoFe₂O₄)	$[Fe^{3+}]_A[Fe^{3+}Co^{2+}]_BO_4$	Inverso	8,33

A cristalização dos materiais abordados neste trabalho, em uma estrutura espinélio, normal ou inversa, é conduzida pela energia de estabilização, que decorre da influência do campo cristalino. Um ambiente tetraédrico ou octaédrico na estrutura será beneficiado em função dos cátions metálicos, na qual suas configurações eletrônicas irão favorecer um sítio ou outro. Nos materiais estudados aqui, o metal trivalente da estrutura é o ferro, de configuração d^5 , que não tem preferência entre os sítios A e B. Se M^{2+} possui uma configuração d^6 , d^7 , d^8 ou d^9 , a estrutura inversa prevalecerá e se configuração é d^{10} , a estrutura normal é preferida. Neste caso a magnetita e a ferrita de cobalto que possuem metais divalentes com configurações d^6 e d^7 respectivamente, apresentam estrutura inversa. A maguemita em sua particularidade também apresenta estrutura inversa por apresentar nos sítios tetraédricos somente ferro trivalente e em parte dos sítios octaédricos aparecem vacâncias.

6.1.1. Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) é uma técnica analítica que permite determinar a natureza de sólidos, por meio da interação da radiação eletromagnética com a estrutura cristalina, obtendo assim, conhecimento sobre as propriedades dos sólidos, tornando-se assim uma poderosa ferramenta no estudo da matéria condensada. A estrutura cristalina dos sólidos pode ser definida com uma distribuição regular tridimensional de átomos no espaço, organizados de tal modo que, uma série de planos paralelos separados entre si por uma

distância d , seja formada variando conforme a natureza do material. Para qualquer cristal, os planos existem em uma série de orientações diferentes – cada uma com seus próprios espaçamentos d específicos⁴⁴.

Na determinação de estruturas cristalinas por raios X, um feixe de onda eletromagnética altamente energética e de curtos comprimentos de onda, incide sobre um material sólido. Uma fração desse feixe, cujo comprimento de onda é da ordem de magnitude dos espaçamentos atômicos no sólido, se espalha em todas as direções pelos elétrons que estão associados a cada átomo ou íon que se encontra em sua trajetória. Então o feixe difratado em certas direções específicas produz um padrão de difração característico de uma determinada rede cristalina e de sua periodicidade no sólido (*Figura 5*).

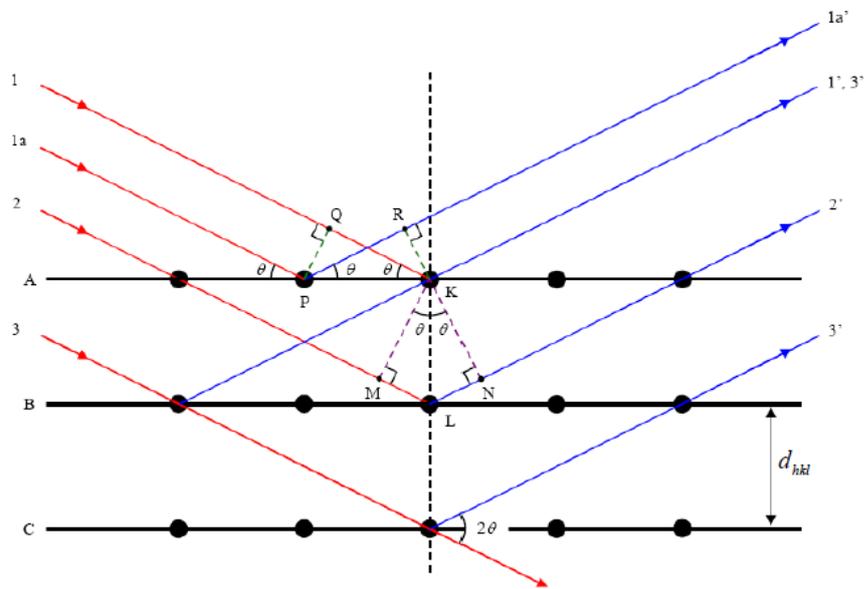


Figura 5. Esquema de difração de raios X por um cristal.

A ocorrência da difração é investigada pela lei de *Bragg*⁴⁵, que relaciona que relaciona o ângulo de difração (θ), o comprimento de onda (λ) da radiação e as distâncias interplanares (d_{hkl}) de uma família de planos reticulares $\{hkl\}$:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (5)$$

em que n representa a ordem de difração, que pode ser qualquer número inteiro, consistente com o fato de que $\text{sen}\theta$ não pode exceder a unidade. Neste caso $2d_{hkl}\text{sen}\theta$ é tratado com a diferença do caminho óptico. A relação dos picos de difração no espectro permite a identificação da estrutura cristalina e a determinação do parâmetro de malha do cristal. Os

resultados de d_{hkl} juntamente com as intensidades relativas dos picos são comparados aos valores padrões das tabelas ASTM (*American Society for Testing Materials*) referentes às estruturas de ferritas, magnetita e maguemita.

A magnitude das distâncias entre os dois planos de átomos adjacentes e paralelos (isto é, o espaçamento interplanar d_{hkl}) é uma função dos índices de Miller (h , k e l), assim como do(s) parâmetro(s) da rede cristalina⁴⁶. Para as estruturas cristalinas de simetria cúbica, a relação entre a distância interplanar e os índices de Miller é feita através da expressão:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (6)$$

em que a representa o parâmetro da rede cristalina (comprimento da aresta da célula unitária). Na *Figura 6* é apresentado o espectro da difração de raios X das nanopartículas investigadas neste trabalho.

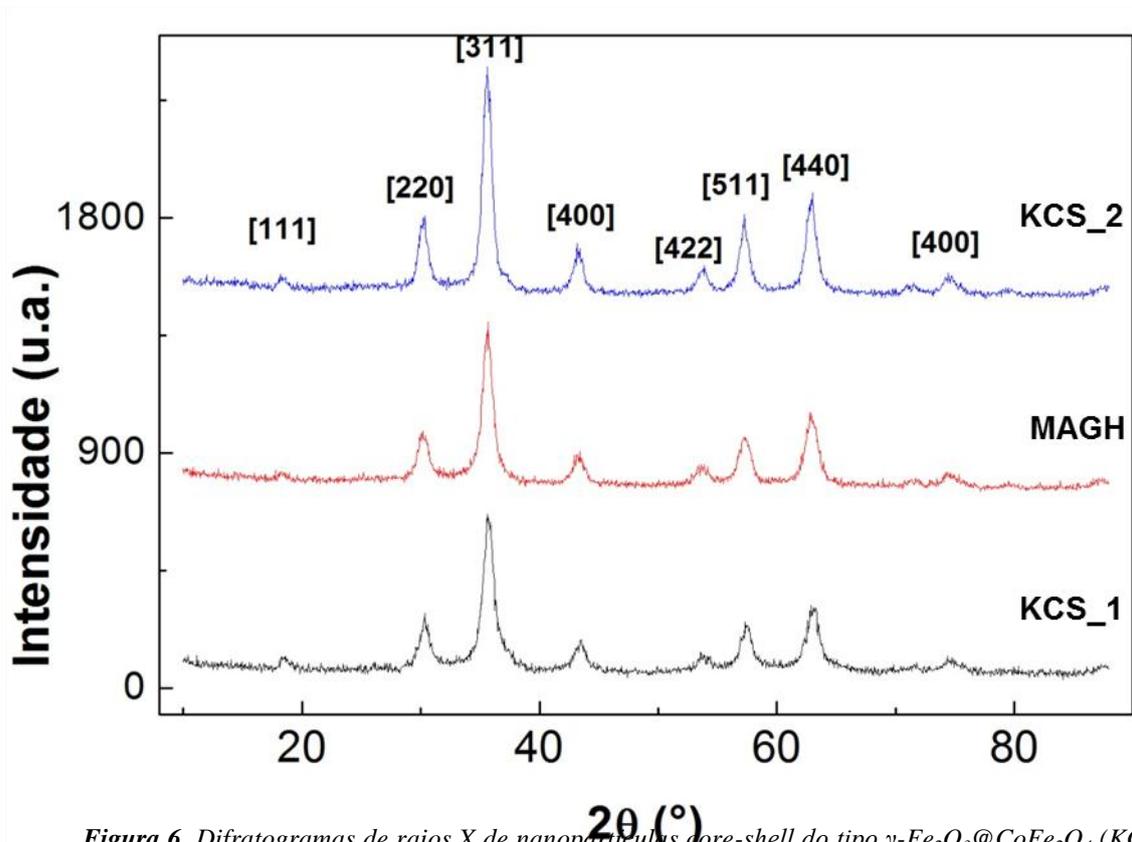


Figura 6. Difratomogramas de raios X de nanopartículas core-shell do tipo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@CoFe}_2\text{O}_4$ (KCS_1 e KCS_2) e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (MAGH) investigadas. As linhas características da estrutura espinélio estão indexadas.

Os picos de difração indexados são característicos da estrutura cúbica do tipo espinélio. A largura dos picos está fundamentalmente ligada à dimensão nanométrica das partículas. Assim, o diâmetro médio das partículas é determinado pelo formalismo de *Scherrer*⁴⁵, que relaciona o tamanho da partícula com a largura do pico da seguinte forma:

$$d_{RX} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (7)$$

em que k é uma constante associada à geometria⁴⁶, aproximadamente esférica, das nanopartículas ($k = 0,9$), λ é o comprimento de onda da radiação incidente e β é a largura a meia altura do pico de difração.

O tamanho reduzido do cristal, o *strain* (parâmetro associado a imperfeições cristalinas) e o erro associado ao aparelho, afetam a largura do pico da difração de raios X⁴⁷, portanto, o valor do diâmetro da partícula também é alterado. O alargamento dos picos de difração dos nanomateriais se dá devido o fato de possuírem um número pequeno e limitado de planos de difração⁴⁸, diferentemente dos materiais *bulk* que apresentam picos finos e acentuados. Desta forma, a precisão da equação de *Scherrer* (equação 7), se limita por incertezas em torno de k , das imperfeições do cristal e da largura a meia altura β do pico de difração. Estudos³⁶ mostram que para esse tipo de nanopartículas o *strain* associado às imperfeições do cristal é desprezível e como k assume um valor específico devido o formato esférico das partículas ($k = 0,9$), então o formalismo de *Scherrer* leva em conta apenas o erro instrumental. A largura do pico de difração é dada pela convolução de uma “função pura”, associada apenas ao feixe difratado por um determinado plano, com uma função que leva em conta os parâmetros instrumentais⁴⁹. A equação 7 possui agora uma correção devido aos fatores instrumentais, dada pela fórmula de Warren⁵⁰:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (8)$$

em que B é a largura do pico de difração da amostra e b é a largura do pico de difração do material padrão, no nosso caso o silício ($b = 0,0019$). Nesse contexto, foi considerado na determinação do diâmetro das nanopartículas, a largura a meia altura do pico de difração mais intensos em todas as amostras, e o pico mais intenso da amostra de silício padrão.

Assim, para as amostras de nanopartículas KCS_1, KCS_2 e MAGH investigadas neste trabalho, o diâmetro encontrado foi de aproximadamente 8,0; 9,1 e 7,6nm respectivamente. Os valores de diâmetros encontrados aqui, com a equação de *Scherrer*, serão utilizados para comparação com os valores que serão calculados pelo método de refinamento de Rietveld, que será apresentado na seção 6.3.

6.2. Modelo *core-shell* convencional para nanopartículas

Estudos mostram que a etapa 2b da síntese de ferrofluido com nanopartículas *core-shell* tradicional, causa um enriquecimento em ferro na composição química do material, pois, após esta etapa, é observada a formação de uma camada superficial de recobrimento rica em ferro³⁶. Esta camada torna-se fundamental uma vez que passa a prevenir as nanopartículas do ataque ácido. Entretanto, este enriquecimento em ferro causa uma alteração na estequiometria das partículas. Esta não homogeneidade na composição química das partículas foi o objeto de estudo para apresentação do modelo químico do tipo núcleo-superfície (*Core-Shell*). Neste modelo, a nanopartícula seria formada por um núcleo de composição igual ao da ferrita MFe_2O_4 , que estaria coberto por uma camada superficial rica em ferro, de composição química média da maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que reflete a substituição dos cátions divalentes por íons de Fe (*Figura 7*).

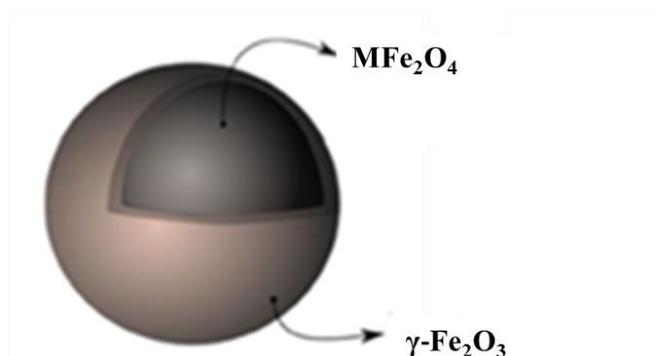


Figura 7. Ilustração do modelo núcleo-superfície associado à composição química das nanopartículas.

Tentando explicar este modelo, Gomes e colaboradores (2007)³⁶ relacionaram as frações volumétricas de cada fase com as concentrações molares de seus íons metálicos. A fração volumétrica ϕ é definida como sendo a razão entre o volume de determinada substância pelo o volume da solução que a contém. Entretanto, a fração volumétrica pode se expressa pelo o produto da concentração do material pelo seu volume molar. Desta forma temos:

$$\phi = [\textit{material}]V_M \quad (9)$$

Como a nanopartícula apresenta duas fases diferentes, podemos, então, escrever sua fração volumétrica com uma contribuição da fração volumétrica do núcleo ϕ_c , proporcional à concentração do material do núcleo $[\text{MFe}_2\text{O}_4]$, e da fração volumétrica da superfície ϕ_s , proporcional à concentração do material da superfície $[\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3]$,

$$\phi_C = [\text{MFe}_2\text{O}_4]V_M^C \quad (10)$$

$$\phi_S = [\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3]V_M^S \quad (11)$$

em que V_M^C e V_M^S são os volumes molares (*Tabela 4*) dos materiais que compreendem respectivamente o núcleo e a superfície da partícula, e $[\text{MFe}_2\text{O}_4]$ e $[\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3]$ são respectivamente as concentrações das espécies que compõe o núcleo e a superfície da partícula. Desta forma, a fração volumétrica da partícula ϕ_P é dada pela soma das frações volumétricas das duas fases.

Tabela 4. Valores dos volumes molares

Material	V_M (L/mol)
CoFe ₂ O ₄	0,044
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,032

Como a concentração dos materiais que compõe as fases (neste caso MFe₂O₄ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) pode ser expressa em função dos seus íons metálicos então as equações anteriores podem ser rescritas da seguinte forma:

$$\phi_C = [M^{2+}]V_M^C \quad (12)$$

$$\phi_S = \frac{[\text{Fe}^{3+}] - 2[M^{2+}]}{2} V_M^S \quad (13)$$

em que $[M^+]$ e $\frac{[Fe^{3+}] - 2[M^{2+}]}{2}$ correspondem estequiometricamente às concentrações do material que forma o núcleo e a superfície, respectivamente.

Neste contexto é possível calcular a espessura da camada da superfície a partir do diâmetro médio de raio-X através da seguinte equação³⁵:

$$e = r \left\{ 1 - \left[\left(\frac{1}{\phi_{core}/\phi_{partícula}} - 1 \right) \frac{n_{core}}{n_{shell}} + 1 \right]^{\frac{1}{3}} \right\} \quad (14)$$

em que e corresponde à espessura da camada superficial, $\phi_{core}/\phi_{partícula}$ é a normalização da fração volumétrica do núcleo com a fração volumétrica da partícula, r corresponde ao raio da partícula ($d_{RX}/2$) e n_{core} e n_{shell} são respectivamente o número de íons metálicos por malha no núcleo (MFe_2O_4), que é igual a 24, e na superfície ($\gamma-Fe_2O_3$), que é igual a 21,3.

6.2.1. Modelo core-shell para nanopartículas do tipo $\gamma-Fe_2O_3@CoFe_2O_4$

Neste trabalho, assim como na síntese de nanopartículas *core-shell* tradicional, as partículas elaboradas também foram submetidas a um tratamento hidrotérmico superficial semelhante, entretanto a solução utilizada foi uma solução de cloreto de cobalto ($CoCl_2$) $0,5 \text{ molL}^{-1}$. Este tratamento, descrito na seção 5.2.1, tem o objetivo de promover a incorporação do íon cobalto na estrutura cristalina da nanopartícula para formar o modelo *core-shell* químico proposto, do tipo $\gamma-Fe_2O_3@CoFe_2O_4$, onde há uma inversão da composição química da partícula em sua estrutura (*Figura 8*), passando agora este novo tipo de partícula, apresentar um núcleo formado pela maguemita e uma superfície formada por ferrita de cobalto.

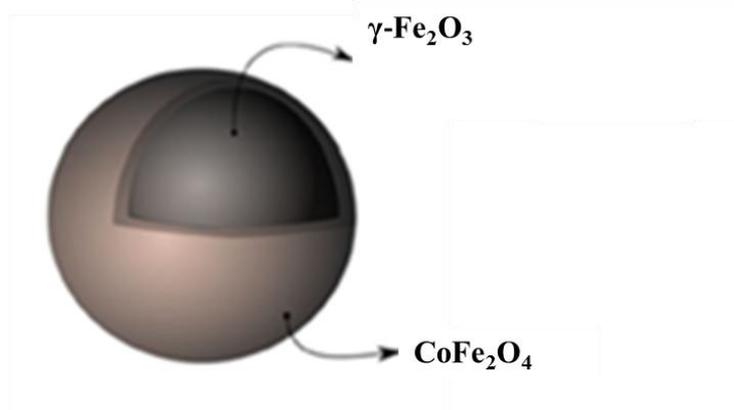


Figura 8. Representação do modelo *core-shell* do tipo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{CoFe}_2\text{O}_4$

A determinação da espessura da camada superficial de ferrita de cobalto desta nanopartícula é realizada da mesma forma que para uma partícula *core-shell* convencional. No entanto, vale ressaltar que devido a inversão das fases da partícula, as equações que determinam o as frações volumétricas do *core* (núcleo) e do *shell* (superfície) são rescritas como se segue:

$$\phi_C = \frac{[\text{Fe}^{3+}] - 2[\text{M}^{2+}]}{2} V_M^C \quad (15)$$

$$\phi_S = [\text{M}^{2+}] V_M^S \quad (16)$$

em que $[\text{M}^{2+}]$ corresponde a concentração íon Co^{2+} que se encontra na superfície e conseqüentemente a concentração do material que compõe essa fase. A fração $\frac{[\text{Fe}^{3+}] - 2[\text{M}^{2+}]}{2}$ corresponde à concentração de ferro do núcleo e conseqüentemente à concentração do material. Como o diâmetro da nanopartícula (d_{RX}) equivale a soma do diâmetro do núcleo mais duas vezes a espessura da camada superficial (*Figura 9*), então após a determinação da espessura pode-se estimar o diâmetro do núcleo da partícula.

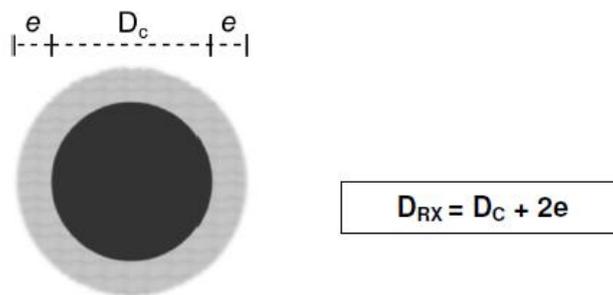


Figura 9. Representação da espessura da camada superficial no modelo Core-Shell

Dessa forma, torna-se fundamental efetuar a análise de dosagem química das amostras investigadas para se determinar a fração volumétrica de cada fase e, principalmente, a espessura da camada superficial.

6.2.2. Dosagem química

As análises químicas do material foram realizadas no laboratório de química do Grupo de Fluidos Complexo, no Instituto de Física da Universidade de Brasília. Os teores dos metais foram determinados por meio da técnica de espectroscopia de absorção atômica de chama, utilizando um espectrômetro *Thermo SCIENTIFIC*, modelo Solar S4, equipado com lâmpada multielementos para determinar ferro e cobalto. A chama utilizada para a atomização foi obtida pela mistura dos gases ar e acetileno. A partir das curvas de calibração, foram determinadas as concentrações dos metais que formam as amostras de ferrofluidos investigadas. As curvas de calibração foram confeccionadas a partir de padrões 1000 ppm de ferro e cobalto, com os pontos das curvas variando as concentrações entre 0 e 5 ppm para o ferro e 0 e 2,5 ppm para o cobalto. As amostras analisadas neste trabalho se encontram na forma de pó e a preparação de cada uma delas foi feita de acordo o seguinte procedimento:

- . 10 mg da amostra KCS_1 e 9 mg da amostra KCS_2 foram digeridas separadamente com 5 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado e sob fervura.

- . Em seguida cada solução resultante foi resfriada e diluída em balões volumétricos de 1000 mL.

- . Alíquotas das amostras foram separadas e analisadas no espectrômetro de absorção atômica medindo-se o teor de Fe^{3+} em presença de cobalto e o teor de Co^{2+} em presença de ferro, em ambas as amostras.

Foram obtidos valores de absorvância para as soluções preparadas. As medidas realizadas com os pontos da curva de calibração são expressas pelos gráficos de absorvância *versus* concentração da espécie. As curvas de calibração construídas para determinar os metais nas amostras são expressas pelas *Figuras 10 e 11*.

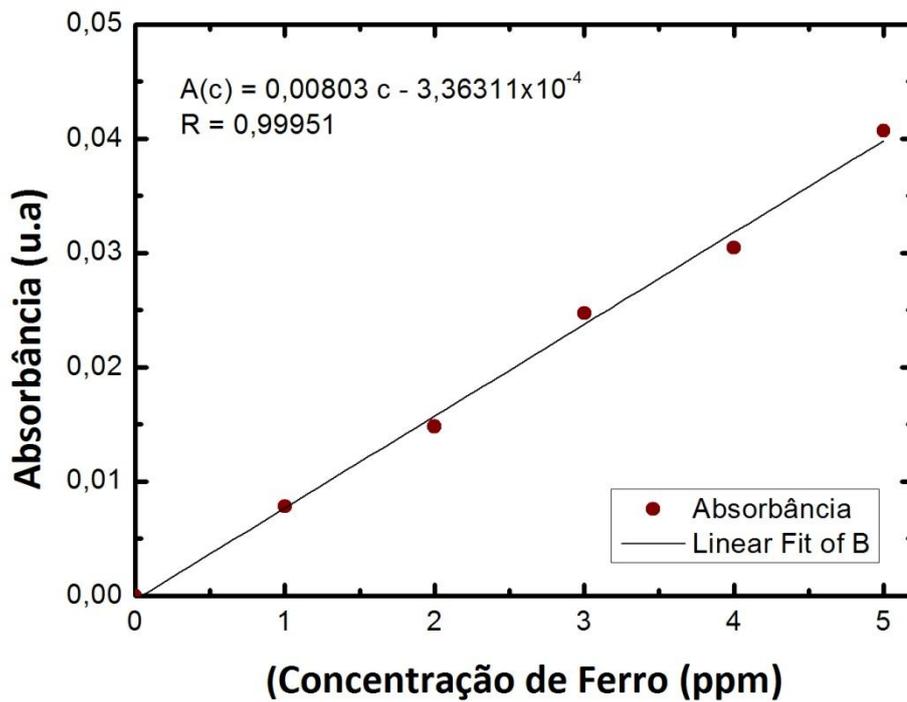


Figura 10. Curva de calibração com respectiva equação linear da reta obtida na determinação de ferro na amostra 1 e 2

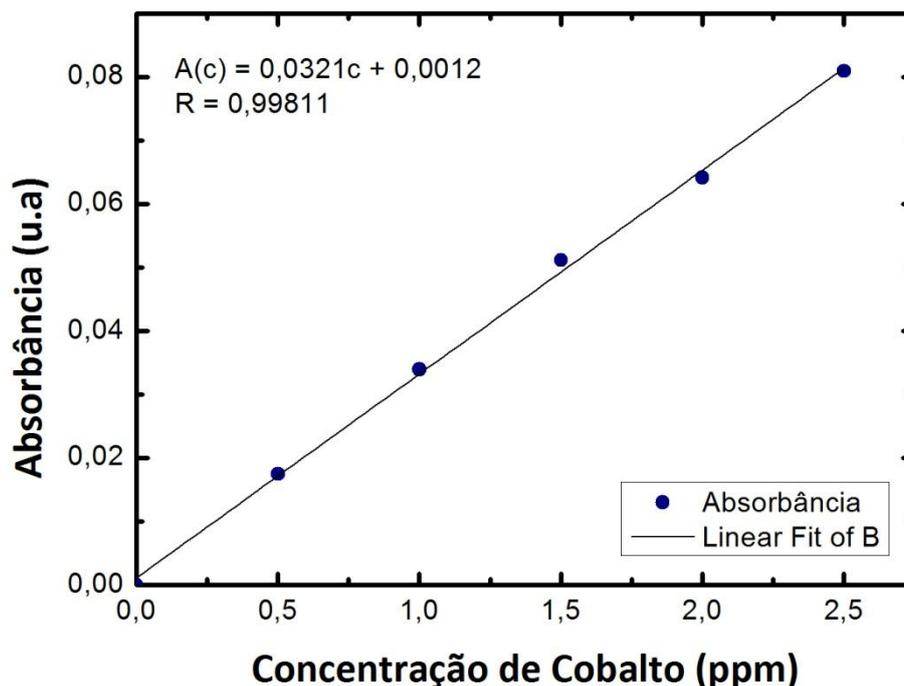


Figura 11. Curva de calibração com respectiva equação linear da reta obtida na determinação de cobalto na amostra 1 e 2

A partir das dosagens químicas dos íons metálicos foi possível exprimir na *Tabela 5* os resultados das concentrações de ferro e metal divalente juntamente com os valores de: frações molares de metais divalentes (χ_M), $\phi_C, \phi_S, \phi_P, \phi_S/\phi_P$ e as espessuras (e) das camadas superficiais de cada ferrita, bem como também os respectivos diâmetros d_{RX} determinado pela análises de difração de Raio-X. Para efeito de comparação na tabela também é apresentada uma amostra conhecida de nanopartículas do tipo core-shell tradicional a base de ferrita de cobalto (T5), com respectivos parâmetros já estabelecidos.

Tabela 5. Resultados obtidos para nanopartículas do tipo core-shell nas dosagens químicas das amostras.

Amostras	d_{RX}	$[Co^{2+}]$ (mol.L ⁻¹)	$[Fe^{3+}]$ (mol.L ⁻¹)	χ_M	ϕ_C	ϕ_S	ϕ_P	ϕ_S/ϕ_P	e
KCS_1	8,0	2,5E-05	8,4E-05	0,23	5,38E-07	1,09E-06	1,63E-06	0,67	1,15
KCS_2	9,1	1,8E-06	4,7E-05	0,04	6,91E-07	7,75E-08	7,68E-07	0,10	0,14
T5	9,5	0,083	0,215	0,28	3,61E-03	7,84E-04	4,40E-03	0,18	0,32

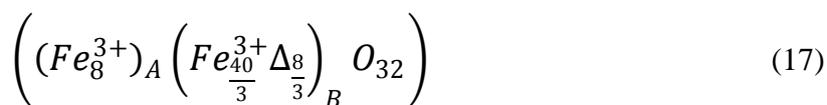
Os resultados das dosagens químicas dos cátions apresentados na *Tabela 5* mostram que o cobalto apresenta uma concentração significativa para as duas amostras em relação à

concentração de ferro. Isso corrobora a ideia de que estes íons Co^{2+} estão na estrutura da nanopartícula e não somente adsorvidos na superfície na forma de óxidos. Outro fator que comprova estes resultados é o fato de os espectros de raios X apresentarem apenas uma fase, correspondente à estrutura do tipo espinélio.

Estes resultados podem ser comprovados também se levarmos em consideração o fenômeno de difusão em sólidos, que é o transporte de material através do movimento dos átomos⁵¹. Este fenômeno ocorre em sólidos a partir da superfície em direção ao centro. Desta forma pelo tempo de tratamento hidrotérmico, relativamente curto, o cobalto só poderia estar em uma camada superficial da nanopartícula. Então, por meio dos valores de frações volumétricas das fases e das partículas calculados, foi estimada a espessura e das camadas superficiais em ambas as amostras investigadas neste trabalho (amostra KCS_1 igual à 1,15 nm e amostra KCS_2 igual à 0,14 nm).

Estes valores de espessura calculados estão de acordo com valores encontrados na literatura^{36, 23}, mostrando uma relação inversa com do diâmetro de raios – X (d_{RX}), ou seja, quanto maior a partícula, menor a espessura da camada superficial.

A ausência do íon Fe^{2+} na nanopartícula verificada por titulação com dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), mostra que o íon Fe^{2+} da magnetita ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$), obtida na etapa 1, foi substituído pelo íon Co^{2+} e/ou oxidado a Fe^{3+} , dando origem à maguemita. Vale ressaltar que o número de átomos por malha da maguemita (n_{core}), valor igual à 21,3, sugere a presença de “vacâncias” (Δ) ou sítios vazios em sua estrutura, garantindo sua eletroneutralidade. Sendo assim, sua forma estrutural pode ser expressa da seguinte forma:



Apesar dos resultados das dosagens químicas apresentarem um bom acordo para provar o modelo *core-shell* do tipo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{CoFe}_2\text{O}_4$, isoladamente não são suficientes para, de fato, provar o modelo. Nesse sentido, foi utilizado um modelo matemático para refinar dados estruturais de sólidos, conhecido como Método de refinamento de Rietveld, objetivando-se complementar os dados de espectroscopia de difração de raios X e assim relacionar as propriedades estruturais e químicas da nanopartícula, comprovando a formação do modelo *Core-Shell* proposto.

Neste contexto, a próxima seção aborda os princípios do método de Refinamento de Rietveld, juntamente com os resultados obtidos.

6.3. Refinamento de Rietveld

Procurando soluções analíticas no estudo de difração de nêutrons, Rietveld, em 1969, criou o primeiro programa computacional de tratamento dos dados, possibilitando a obtenção de informações mais confiáveis sobre a estrutura cristalina e permitindo uma maior precisão na determinação dos parâmetros de malha, do tamanho das partículas, orientação preferencial e na análise quantitativa de amostras polifásicas. Posteriormente, o método foi estendido para o estudo de difração de raios X. O método de Rietveld^{52,53} é um método de refinamento de estruturas cristalinas, que utiliza dados de difração de pó de raios X. Desta forma, para cada um dos N pontos efetivamente utilizados no refinamento do difratograma é calculada uma intensidade I_{cj} a qual é comparada com a intensidade observada I_{oj} . Tanto a forma quanto a intensidade dos picos podem sofrer variações se os parâmetros também variarem. O que o método de Rietveld irá fazer é variar os parâmetros de forma a fazer com que a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e a calculada atinja um valor mínimo. Ou seja, os parâmetros serão refinados através do método de mínimos quadrados, onde a quantidade a ser minimizada é dada pela equação M abaixo, chamada função minimização⁵⁴.

$$M = \sum_j w_j (I_{oj} - I_{cj})^2 \quad (18)$$

em que I_{oj} é a intensidade medida no j -ésimo passo, I_{cj} sendo a intensidade calculada para o mesmo dado, multiplicada por um fator de ponderação $w_j = 1/I_o$.

Dados de boa qualidade são pré-requisitos básicos para o refinamento de Rietveld, e por ser um método de refinamento, é necessário também fornecer alguns parâmetros próximos ao de uma estrutura, pois o padrão de difração calculado irá se ajustar, basicamente, neste modelo inicialmente fornecido.

Neste método, uma grande quantidade de cálculos está envolvida, portanto, são necessários programas computacionais de alta precisão na sua utilização. Vários programas computacionais destinados a esta finalidade são encontrados no mercado, na qual foi utilizado

neste trabalho o programa “*General Structure Analysis System*” (GSAS), desenvolvido por Larson e Von Dreele⁵⁵, devido ao seu uso na literatura.

Assim, calcula-se a intensidade teórica I_c , por meio deste programa, utilizando a seguinte expressão:

$$I_c = I_b + S \sum_p \left(\frac{S_p F_p^2 H_p E_p A_p O_p M_p L_p}{V_p} \right) \quad (19)$$

onde a somatória é efetuada sobre todas as fases cristalinas presentes, I_b é a contribuição do fundo contínuo, F_p é o fator de estrutura, E_p é o fator de correção de extinção, A_p é o fator de correção de absorção, M_p é o fator de multiplicidade dos planos equivalentes pelas operações de simetria, L_p é o fator de Lorentz-polarização e V_p é o volume da malha elementar da fase p . S , S_p , H_p e O_p são o fator de escala, o fator de escala específico para cada fase, a função de perfil do pico e o fator de correção devido a uma possível orientação preferencial, respectivamente.

O fator de escala é responsável por ajustar a intensidade em relação à altura dos picos e é aplicada na reflexão de todas as fases presentes na amostra, sendo fundamental a aproximação correta deste fator na análise quantitativa de fases.

A análise quantitativa de fases baseia-se em três considerações: se (i) cada material cristalino produz um padrão de difração característico; (ii) as intensidades dos picos de cada fase são proporcionais à massa da fase presente na amostra e (iii) o fator de escala é proporcional à intensidade do padrão de difração de cada fase. Desta forma, quantidades relativas de massa das fases que constituem a amostra são obtidas dos fatores de escala obtidos pelo método de Rietveld. No entanto o fator de escala específico para cada fase (S_p) é aplicado somente nas reflexões da p -ésima fase. A função de perfil de pico (H_p) é a função utilizada para o ajuste do perfil de difração que deve ser descritos por uma função analítica de distribuição, já que, os picos não são uma função delta. Desta forma, utiliza-se a função *pseudo-Voigt* que é uma combinação linear de uma função lorentziana com uma função gaussiana, na qual, o perfil calculado é ajustado ao padrão observado pela variação dos parâmetros da largura a meia altura, estruturais e instrumentais.

A orientação preferencial (O_p) se dá quando os cristalitos presentes em uma amostra tendem a se orientar mais em uma direção (ou conjunto de direções) do que em outras, ao

invés de assumirem uma distribuição aleatória ocasionando mudanças nas intensidades relativas das reflexões.

6.3.1. Fatores de qualidade do refinamento

Como foi mostrado, o refinamento de Rietveld observa a diferença entre a curva ajustada pelo programa e a curva dos dados experimentais. No entanto, pode-se verificar também qualidade do refinamento a partir de critérios quantitativos tais como o fator de qualidade (χ^2) e o fator de precisão R_{wp} .

O fator de precisão R_{wp} , é definido como:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{M_p}{\sum w I_0^2}} \quad (20)$$

Se R_{wp} diminui, então o refinamento está sendo bem sucedido. No final do refinamento ele não deve estar mais variando, significando que o mínimo já foi atingido. Se R_{wp} aumenta, então algum(s) parâmetro(s) está(ão) divergindo do valor real, ou seja, estão se afastando do valor que fornece o mínimo de M . É definido um nível crítico para esse fator de 10% abaixo do qual se presume uma boa qualidade do ajuste⁵⁶.

O fator indicador de qualidade (χ^2) ou *GoodnesOf Fit (GOF)* é uma medida estatística da qualidade do ajuste do refinamento e é dado por:

$$GOF = \chi^2 = \left(\frac{M_p}{N_{observáveis} - N_{variáveis}} \right) \quad (21)$$

em que, M_p é a função de minimização (equação 1), $N_{observáveis}$ é o número de pontos experimentais e $N_{variáveis}$ é o número de variáveis no processo de ajuste. O indicador de qualidade informa o quanto, em média, os dados estão diferentes da curva ajustada. É Definido uma nível crítico⁵⁶, abaixo da qual é presumida uma boa qualidade do ajuste, de 6,5 e sempre próximo de 1.

6.4. Aplicação do Refinamento de Rietveld

Os difratogramas das amostras KCS_1 e MAGH foram obtidos utilizando um difratômetro convencional da marca *Bruker*, com tubo de cobre e filtro de níquel, $K_{\alpha 1}$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), $K_{\alpha 2}$ ($\lambda=1,54439 \text{ \AA}$) na razão de 0,5 do Instituto de Química da Universidade de Brasília – UnB e para amostra T5 foi utilizado a linha de luz XRD1 localizada no Sincrotron em Campinas (LNLS), com feixe monocromático de energia igual a 6,01 keV e comprimento de onda 2,0633 \AA . Em ambos os aparatos experimentais foi utilizado o padrão de silício para investigação e remoção da contribuição do erro instrumental.

No refinamento de Rietveld foi refinado o padrão de Silício (Fd-3m) para ponderar o efeito de alargamento instrumental nas amostras. Tanto o padrão quanto as amostras tiveram o ajuste do background, ou seja, o fundo contínuo, e utilizado uma função polinomial e uma função de pico do tipo *Pseudo-Voigt* que consiste na combinação de funções gaussianas e lorentzianas. Para cada amostra (Fd3m) o seu difratograma foi refinado até os critérios de convergência apresentarem valores abaixo dos valores críticos do método $\chi^2 < 6,5$ e $R_{wp} < 10\%$. O indicador de qualidade χ^2 é a razão entre a diferença da intensidade experimental e a calculada pela função teórica e a diferença do número de pontos experimentais e o número de variáveis utilizadas no processo de ajuste. O indicador R_{wp} é um cálculo estatístico que leva em consideração a raiz quadrada da diferença de intensidade experimental e calculada pela função de Rietveld ponderada pelo inverso da intensidade experimental. A *Tabela 6* apresenta os valores dos parâmetros refinados para as amostras investigadas e os difratogramas, refinados pelo método, são apresentados nas *Figuras 12, 13 e 14* para as amostras KCS_1, T5 e MAGH.

Tabela 6. Parâmetros refinados pelo método de Rietveld (posição do oxigênio, parâmetro de malha, densidade, strain e diâmetro médio cristalino) para ambas as fases (núcleo e superfície).

Amostras	KCS_1	T5	MAGH
$a_{núcleo}$ (Å)	8,344 (1)	8,336 (2)	8,355 (2)
$a_{superfície}$ (Å)	8,315 (5)	8,388 (1)	-
x	0,97 (1)	0,71 (1)	1
$u_{núcleo}$	0,252 (1)	0,259 (1)	0,254 (2)
$u_{superfície}$	0,261 (2)	0,256 (2)	-
S (10^{-3})	1	2	1
$D_{xr}(nm)$	11,2	10,3	11,0
$d_{núcleo}$ (g/cm^3)	4,854	5,626	4,954
$d_{superfície}$ (g/cm^3)	5,391	5,226	-
χ^2	0,765	3,412	0,591
$Rwp(\%)$	8,73	4,68	8,41

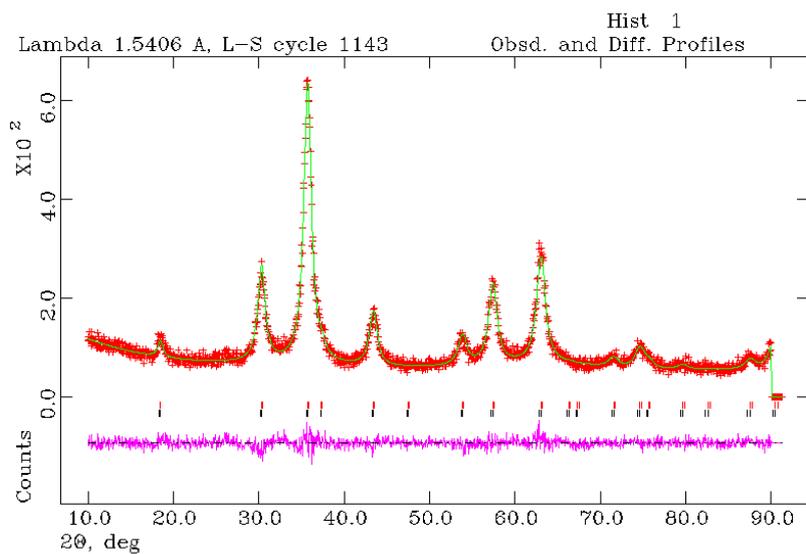


Figura 12. Difratomogramas de difração de raios X da amostra KCS_1. Utilizando-se duas fases no refinamento.

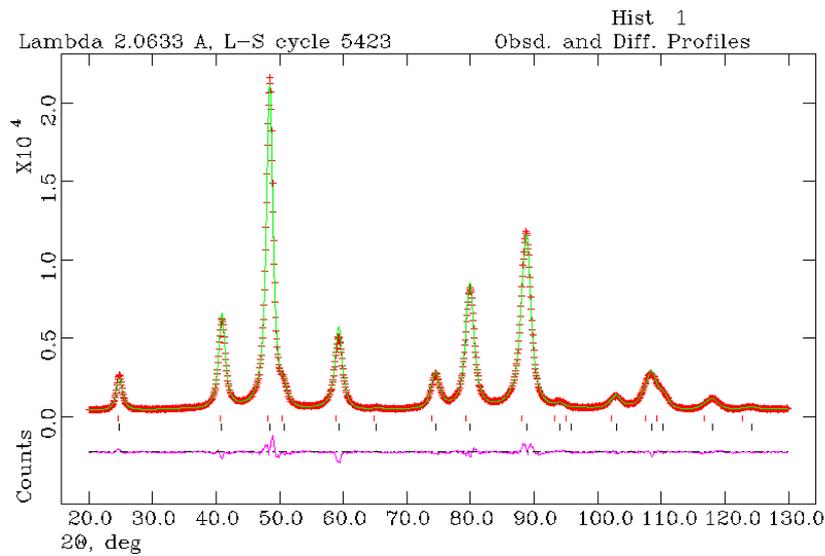


Figura 13. Difratomogramas de difração de raios X da amostra T5. Utilizando-se duas fases no refinamento (espectro obtido no LNLS).

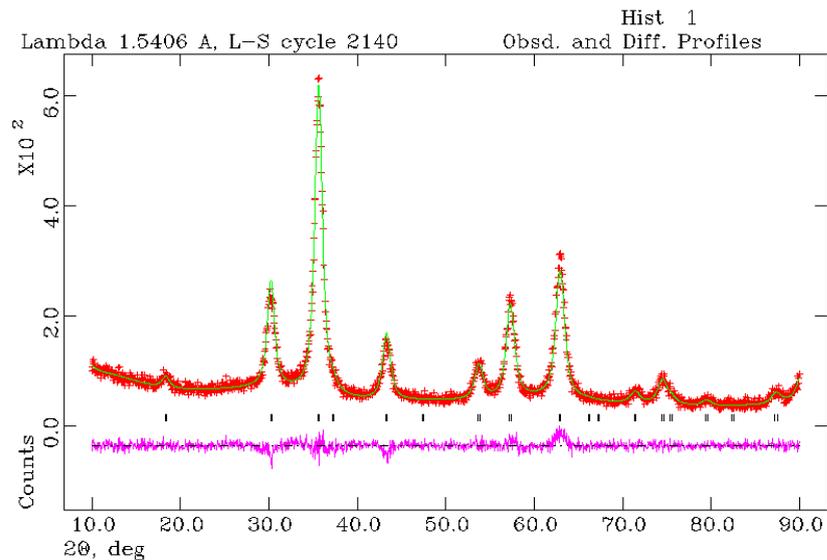


Figura 14. Difratomogramas de difração de raios X da amostra MAGH. Utilizando-se uma fase no refinamento.

Neste trabalho a utilização das análises dos difratogramas pelo método de Rietveld, objetiva elucidar a estrutura cristalina da nanopartícula do ponto de vista do estabelecimento e comprovação da criação da estrutura *Core-Shell* pretendida do tipo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@CoFe}_2\text{O}_4$. A Tabela 6 reúne os valores dos parâmetros estruturais refinados: a é o parâmetro de malha cúbica, u é a posição do oxigênio, x é o fator de ocupação dos íons Fe^{3+} em sítios tetraédricos, D_{rx} é o diâmetro médio das nanopartículas, S é o *strain* já citado anteriormente na seção

6.1.1; e d é a densidade calculada pelo refinamento. Os resultados apresentados referem-se aos melhores ajustes utilizando, para o caso das amostras KCS_1 e T5, duas fases, a saber: KCS_1 com estrutura do tipo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@Co\text{Fe}_2\text{O}_4$ e T5 com estrutura do tipo $Co\text{Fe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Para a amostra MAGH o refinamento considerou somente uma fase maguemita. Ainda são apresentados na *Tabela 6* o fator de qualidade do ajuste (χ^2) e o fator de precisão (R_{wp}), ambos abaixo dos valores de referência o que indica uma boa qualidade do ajuste. Na determinação do diâmetro das amostras foi levada em consideração a contribuição das duas fases e os tamanhos encontrados estão próximos entre si e em bom acordo com os valores determinados utilizando o formalismo de *Scherrer*, levando-se em conta o erro de 10% associado à técnica de raios X. Os valores encontrados pelo refinamento Rietveld para o parâmetro de malha cúbica das nanopartículas investigadas, estão em bom acordo com os parâmetros tabelados pela ASTM⁴³. A posição do íon oxigênio em ambas as fases espinélio não são exatamente aqueles correspondentes a um empacotamento cúbico compacto perfeito, no entanto, estão em bom acordo com o valor esperado 0,25³⁶. Os valores da densidade calculada também estão em bom acordo com os valores do material maciço. A fração de íons Fe^{3+} presentes no sítio A (parâmetro refinado x) deve ser analisada a partir das fórmulas cristalográficas da ferritaespinélio e da maguemita apresentados anteriormente. Este parâmetro de redistribuição (x) diverge dos valores esperados para estrutura inversa ($x=1$) apresentada pela ferrita de cobalto maciça. Assim, de posse desses parâmetros foi possível escrever a representação cristalográfica para cada uma das amostras refinadas (ver *Tabela 7*).

Tabela 7. Representação cristalográfica e valores de m_s calculados para as amostras KCS_1, T5 e MAGH.

Amostras	Representação cristalográfica	m_s (emu/g)	m_s (Bulk) (emu/g) ⁵⁷
KCS_1	$[Fe_1^{3+}]_A [Fe_{1,66}^{3+} \Delta_{0,34}]_B O_4^{2-} @ [Co_{0,03}^{2+} Fe_{0,97}^{3+}]_A [Fe_{1,03}^{3+} Co_{0,97}^{2+}]_B O_4^{2-}$	87	98
T5	$[Co_{0,29}^{2+} Fe_{0,71}^{3+}]_A [Fe_{1,29}^{3+} Co_{0,71}^{2+}]_B O_4^{2-} @ [Fe_1^{3+}]_A [Fe_{1,88}^{3+} \Delta_{0,12}]_B O_4^{2-}$	109	90
MAGH	$[Fe_1^{3+}]_A [Fe_{1,69}^{3+} \Delta_{0,31}]_B O_{4 \pm \delta}^{2-}$	84	98

A distribuição dos cátions dentro dos sítios da estrutura espinélio pode mudar significativamente as propriedades de magnetização de saturação das nanopartículas em relação ao material maciço. A magnetização de saturação das ferritas pode ser calculada conhecendo-se os momentos magnéticos por unidade de volume de cada sítio. A diferença entre os momentos magnéticos de cada sub-rede permite escrever a magnetização de saturação, em emu/g, somando as contribuições dos sítios A e B. Desta forma, a equação da magnetização de saturação é apresentada como se segue:

$$m_s = \frac{N}{V_M} \left| \sum_B n_{B,B} - \sum_A n_{B,A} \right| \mu_B \quad (22)$$

em que, $n_{B,i}$ é o número de magnétons de *Bohr* associado ao sítio i por mol, V_M é o volume molar da estrutura espinélio (43,53 mol/cm³ para as ferritas de cobalto e 32,0 mol/cm³ para a maguemita) e N é o número de Avogadro. A equação 22 mostra que a magnetização da rede pode ser considerada como proporcional a diferença da distribuição dos cátions metálicos na estrutura. Assim, utilizando a equação 22 e considerando a representação cristalográfica de cada amostra apresentada na *Tabela 7*, foi possível calcular a magnetização de saturação teórica a 0 K para as amostras refinadas neste trabalho, ponderando a magnetização pelas frações volumétricas de cada fase das partículas. Desta forma as magnetizações calculadas das amostras foram obtidas pela equação 23 apresentada abaixo, e os valores encontrados são apresentados também na *Tabela 7*.

$$m = m_C \left(\frac{\phi_C}{\phi_P} \right) + m_S \left(\frac{\phi_S}{\phi_P} \right) \quad (23)$$

7. Propriedades Magnéticas

O magnetismo é um fenômeno segundo o qual os materiais impõem uma força ou influencia de atração ou de repulsão sobre outros materiais⁵¹. As forças magnéticas, convenientemente pensadas em termos de campos, são produzidas pelo o movimento de partículas eletricamente carregadas, tornando-as dipolos magnéticos, os quais, em alguns aspectos, são análogos aos dipolos elétricos, como por exemplo, o fato dos dipolos

magnéticos serem influenciados por campos magnéticos de maneira semelhante à forma como os dipolos elétricos são afetados pelos campos elétricos.

7.1. Origem dos momentos magnéticos

Momento magnético refere-se normalmente ao momento dipolar magnético associado seja a uma barra magnética, seja a um elétron. Ainda pode ser entendido como uma medida da intensidade da fonte magnética.

As propriedades magnéticas dos materiais são uma consequência dos momentos magnéticos individuais dos elétrons que agem conjuntamente de uma forma cooperativa. A cada elétron é possível associar um momento magnético ($\vec{\mu}$) que têm sua origem a partir de duas fontes: Uma ligada ao seu movimento orbital ao redor do núcleo, com o seu momento magnético ao longo do seu eixo de rotação e que é conhecido como momento magnético orbital; e a outra relacionada à rotação do elétron em seu próprio eixo com o momento magnético tendo origem nessa rotação, na qual é conhecido como momento magnético de *spin*. Dessa forma, cada elétron em um átomo pode ser considerado como sendo um pequeno ímã com momentos magnéticos permanentes de orbital e *spin*. O momento magnético global de um átomo é dado pela soma vetorial dos momentos magnéticos de cada um de seus elétrons, incluindo as contribuições tanto de orbital quanto a de *spin*. O momento magnético fundamental é o magnéon de Bohr (μ_B) que tem magnitude $9,27 \times 10^{-24} \text{ J/T}^{57}$.

Existem materiais que apresentam propriedades magnéticas claramente visíveis. No entanto, é verdade que todos os materiais são influenciados em maior ou menor grau por um campo magnético. O que de fato os diferencia é a existência ou não de interações coletivas (cooperativas) entre os seus momentos magnéticos atômicos, que em alguns materiais realmente não existe, enquanto em outros materiais essas interações são muito fortes. Assim os materiais podem ser classificados de acordo com os seus comportamentos magnéticos característicos.

Materiais sólidos cristalinos apresentam ordenamento magnético originado da interação de longo alcance entre os momentos magnéticos atômicos, associados aos íons metálicos da estrutura, abaixo de um determinado valor de temperatura crítica na qual o alinhamento é espontâneo. Neste contexto, associados ao conhecido magnetismo cooperativo surgem os tipos de ordenamento magnético: ferro-, antiferro- ou ferrimagnéticos.

A ordem ferromagnética⁵⁸ é associada a existência de uma magnetização permanente e perceptível no dia-a-dia. São exemplos de materiais ferromagnéticos os metais $\text{Fe}_{(s)}$, $\text{Co}_{(s)}$ e $\text{Ni}_{(s)}$. Nestes materiais, os momentos dipolos magnéticos atômicos estão acoplados e mutuamente alinhados com os momentos dos átomos adjacentes (*Figura 15a*). Esse alinhamento espontâneo, onde os elétrons desemparelhados acoplam entre si, somente se dá abaixo de uma temperatura específica, a temperatura Curie (T_c). Isso ocorre por que com o aumento da temperatura, maiores vibrações térmicas tendem a contrabalançar as forças de acoplamento do dipolo nos materiais ferromagnéticos. Conseqüentemente, a magnetização de saturação diminui gradualmente com o aumento da temperatura, até a temperatura de Curie, em cujo ponto ela cai para um nível próximo de zero. Acima dessa temperatura, o efeito de flutuações térmicas é suficiente para quebrar a ordem de longo alcance e o material se torna paramagnético⁵⁹.

Por outro lado, nos materiais antiferromagnéticos os momentos magnéticos atômicos estão acoplados e mutuamente alinhados antiparalelamente com os momentos dos átomos ou íons adjacentes. Assim, esse comportamento conduz a um momento magnético resultante nulo⁵¹ (*Figura 15b*). O óxido de manganês (MnO) é um exemplo de material que exhibe esse comportamento. No antiferromagnetismo, a temperatura crítica é chamada *temperatura Néel* (T_N), acima da qual o alinhamento antiparalelo espontâneo desaparece e o material se comporta paramagneticamente.

O ferrimagnetismo⁶⁰ é um tipo especial de ordenamento antiferromagnético, com orientação antiparalela espontânea dos elétrons, porém os momentos associados aos átomos adjacentes não possui a mesma magnitude, resultando em um momento magnético líquido não nulo, ou seja, o cancelamento dos momentos de *spin* é incompleto (*Figura 15c*). O exemplo mais conhecido de material ferrimagnético são os materiais como a magnetita (Fe_3O_4), onde íons Fe^{3+} estão distribuídos em dois sítios diferentes da rede, mas com spins magnéticos opostos. Os íons Fe^{2+} (com menor momento magnético) são responsáveis pelos *spins* não pareados, o que resulta em domínios magnéticos permanentes na magnetita⁶¹. Os comportamentos diamagnético e paramagnético também são apresentados na *Figura 15d* e *Figura 15e* respectivamente.

Formação espontânea de domínio	(a)	
	Ferromagnetismo	Momentos dos átomos individuais alinhados.
	(b)	
Antiferromagnetismo	Momento alternado de átomos vizinhos.	
(c)		
Ferrimagnetismo	Momentos alternados desiguais.	
Sem domínio	(d)	Sem ordem de longo alcance, alinhamento paralelo ao campo aplicado.
	Paramagnetismo	
(e)	Sem ordem de longo alcance, alinhamento oposto ao campo aplicado.	
Diamagnetismo		

Figura 15. Esquema de orientação dos spins para os diferentes tipos de magnetismo¹¹.

Os materiais que exibem magnetismo espontâneo podem ser divididos em moles (também conhecidos como macios) e duros. Os que são ditos macios são facilmente magnetizados e desmagnetizados, como por exemplo, os materiais como o ferro-silício e óxidos magnéticos macios (ferritas, magnetita e maguemita). Já os materiais considerados duros, por outro lado, somente serão magnetizados quando submetidos a campos magnéticos intensos. Estes materiais uma vez magnetizados são de difícil desmagnetização. Podemos citar como exemplo destes materiais o alnico (liga de alumínio, níquel e cobre) e a ferrita de bário que são utilizados como ímãs permanentes⁵⁷.

7.2. Comportamento magnético das Ferritas

Nas ferritas, as propriedades magnéticas dependem da estrutura cristalina e decorrem da presença no cristal de íons metálicos com elétrons livres. A redistribuição dos diferentes íons (por exemplo, Fe^{3+} e Fe^{2+} para o caso da magnetita) leva a aquisição de propriedades

magnéticas do tipo cooperativas⁶². Nos óxidos espinélio, os cátions não estão em contato direto, pois eles têm sempre um átomo de oxigênio como vizinho. Dessa maneira, as interações de troca dentro desses materiais somente são possíveis pelo intermédio dos elétrons do oxigênio e são chamadas de interações de super-troca⁶³. Como exemplo, na magnetita (FeFe_2O_4), os íons em ambos os sítios ocupam os nós de duas sub-redes. As interações de super-troca entre estas duas sub-redes favorecem o alinhamento antiparalelo dos spins conduzindo a uma ordem antiferromagnética. Entretanto, devido à ocupação dos sítios por ambos os íons de ferro (Fe^{2+} Fe^{3+}) e a diferença entre os seus momentos magnéticos, o comportamento global é ferrimagnético (*Figura 16*).

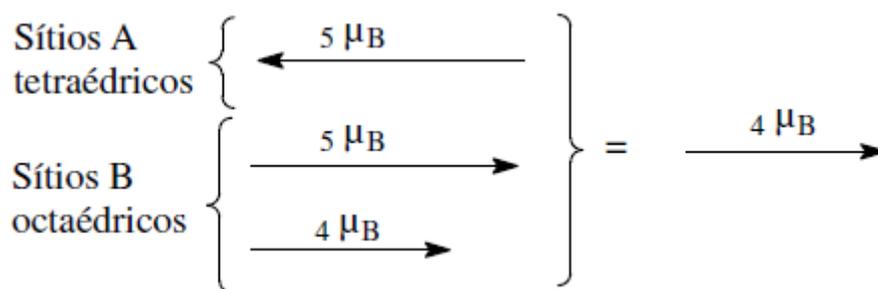


Figura 16. Arranjo dos momentos magnéticos iônicos na magnetita (Fe_3O_4) e o momento magnético resultante.⁶⁴

7.2.1. Domínios e monodomínios magnéticos

De fato, materiais com ordenamento ferro-, antiferro-, ou ferrimagnéticos dificilmente são encontrados naturalmente magnetizados. Isto ocorre devido à existência de regiões, com um pequeno volume, onde grupos de átomos alinham seus momentos magnéticos líquidos paralelamente possuindo um momento magnético resultante, porém a orientação deste momento, em cada região, difere de modo aleatório. Este comportamento resulta em uma minimização de energia no sistema. Essas regiões nos materiais são chamadas de domínios magnéticos. A magnetização total do material é a soma vetorial desses domínios, porém como a direção é diferente para vários domínios a soma sobre todos os domínios fica próxima de zero. À medida que um campo magnético externo é aplicado, os domínios com vetores de magnetização orientados na mesma direção do campo, crescem à custa dos domínios que possuem os vetores de magnetização com orientação oposta ao campo. Então, o material

como um todo consiste em um único domínio, e a magnetização está alinhada com a direção do campo. Isso se dá através do movimento das paredes domínio, como mostra a *Figura 17*.

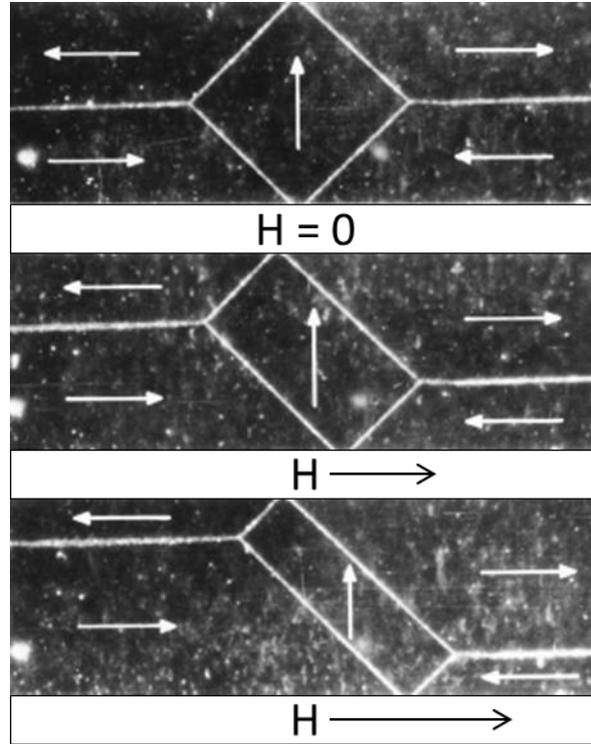


Figura 17. Fotomicrografias de um monocristal de ferro, mostrando os domínios magnéticos e suas alterações de forma na medida em que um campo magnético (H) é aplicado⁵¹.

Na transição entre dois ou mais domínios, existe uma região conhecida como parede de *Bloch*⁵⁷, onde os vetores de magnetização giram de uma direção de um domínio para direção de outro domínio. Quando um material possui dimensões reduzidas, de modo que a fração de spins localizados nas paredes de *Bloch* é maior, do ponto de vista energético, a estrutura de domínios não é mais vantajosa e o material engloba um único domínio, tornando-se um monodomínio magnético. Desta forma, pode-se determinar um diâmetro crítico ($D_{crít}$) onde abaixo deste valor o material é monodomínio de acordo da seguinte expressão:

$$D_{crít} = \frac{2\sqrt{A}}{m_s} \quad (24)$$

em que, A é a constante da energia de troca e m_s é a magnetização de saturação do material. O momento do material monodomínio pode ser representado pelo vetor clássico μ :

$$\mu = m_s V, \quad (25)$$

em que V é o volume do material.

As partículas investigadas neste trabalho consistem em nanopartículas de estrutura das ferritas, em escala nanométricas. Por apresentarem dimensões inferiores à parede de *Bloch*, essas partículas são consideradas monodomínios magnéticos e possuem momentos magnéticos na ordem de 10^4 magnetos de Bohr, e pode ser expresso em função da magnetização de acordo a equação acima.

7.2.2. Superparamagnetismo

No estado de equilíbrio, a nanopartícula no seu estado magnetizado, possui todos os seus spins alinhados na mesma direção, de modo que seu momento magnético total pode ser representado por um único vetor clássico de magnetização. Entretanto, existe uma barreira de energia de anisotropia E_a ($E_a = KV$, sendo K a densidade de energia de anisotropia magnetocristalina e V o volume da partícula), que restringe a o momento da partícula na direção de fácil magnetização. Devido o tamanho reduzido da partícula, E_a suficientemente pequena de modo que pode ser comparada à energia térmica ($E_T = k_B T$, sendo k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura). Desta forma, passa a existir a probabilidade dos *spins* passarem de uma direção de fácil magnetização à outra. Num caso mais simples, a direção do momento magnético é determinada por uma anisotropia uniaxial (de origem magnetocristalina, ou de forma, ou magnetoelástica, entre outras) e por um campo magnético externo. A energia de anisotropia então pode ser expressa como:

$$E_{anis} = KV \sin^2 \theta \quad (26)$$

em que, θ é o ângulo entre o vetor de magnetização e o eixo de fácil magnetização, desta forma, o vetor de magnetização pode oscilar entre as direções de fácil magnetização, num processo chamado de relaxação superparamagnética¹⁰, ou seja, a partícula se comporta como um material paramagnético, porém, apresenta um momento magnético muito elevado.

Cada partícula tem um período característico que é o tempo médio para reverter o momento magnético entre os estados de equilíbrio, chamado tempo de relaxação τ . Este tempo foi introduzido por Néel em 1949 e é determinado pela relação⁶⁵:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (27)$$

em que τ_0 é o tempo de relaxação de spin da ordem de 10^{-9} s⁶⁶. Este tempo depende em princípio do volume V da partícula, da temperatura e da densidade de anisotropia K ⁶⁷. Para uma partícula de volume V , a temperatura de bloqueio T_b é definida como a temperatura para qual o tempo de relaxação τ é igual à escala de tempo dado pela técnica de medida, ou seja, $\tau = \tau_m$, neste caso, a equação 27 se reescreve da seguinte maneira:

$$k_B T_b = \frac{KV}{\ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)} \quad (28)$$

Como consequência, a caracterização dos fenômenos magnéticos depende do tempo de medida⁶⁸. Assim, considera-se que, partículas que possui tempo de relaxação τ menor que o tempo de medida τ_m , encontram-se num estado superparamagnético (paramagnético, mas com um momento magnético gigante), enquanto que para tempo de medida τ_m menor que o tempo de relaxação τ , o momento magnético não sofre flutuações e neste caso o estado magnético é bloqueado.

7.3. Medidas de Magnetização

Com o objetivo de conhecer as propriedades magnéticas das nanopartículas investigadas neste trabalho, mais particularmente no interesse no papel da camada com estequiometria ferrita de cobalto, nas propriedades magnéticas globais das nanopartículas sintetizadas. Neste contexto, medidas de magnetização em função do campo aplicado foram realizadas para ambas as amostras (KCS_1 e KCS_2) e para uma amostra de nanopartículas de maguemita pura (MAGH). Medidas ZFC para ciclos de histerese à baixa temperatura (5k) e à temperatura ambiente (300 K) e curvas de susceptibilidade DC em função da temperatura,

foram realizadas para as três amostras citadas em um magnetômetro *PPMS* (*Physical Property Measurement System – Quantum Design*) de amostra vibrante (modo *VSM – vibrating sample magnetometer*), no Laboratório de Fluidos Complexos do Instituto de Física da UnB. Os dados obtidos foram comparados entre si e também com uma amostra de nanopartículas *Core-Shell* de ferrita de cobalto ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) obtidas pela síntese convencional de fluidos magnéticos²³, aqui chamada de T5.

7.3.1. Medidas *Zero-Field-Cooling* (ZFC) de ciclos de Histerese

Em uma análise de ciclo de histerese a baixa temperatura, as medidas são coletadas a 5 K em presença de um campo aplicado variando entre -90 kOe e 90 kOe. As amostras são resfriadas a campo zero desde a temperatura ambiente (procedimento *ZFC*, “*Zero Field Colling*”). Esse processo de congelamento fixa os eixos de fácil magnetização das partículas orientadas de modo aleatório se as interações interpartículas são desprezíveis. A *Figura 18* apresenta os ciclos de histereses a 5 K para as amostras: *18a)* MAGH, *18b)* KCS_1 e *18c)* KCS_2. Uma vez que as partículas foram submetidas a um campo de 90 kOe, existe uma magnetização remanente a campo zero (M_R) e precisa-se aplicar um campo coercivo H_C para anulá-la. As medidas efetuadas mostram ciclos de histerese simétricos. Os valores das grandezas associadas a cada ciclo foram coletados na *Tabela 8*. Definimos ainda o campo de anisotropia como sendo o campo H_i , onde não há mais diferença entre as magnetizações medidas quando se aumenta o campo e quando se diminuí-lo⁶⁵.

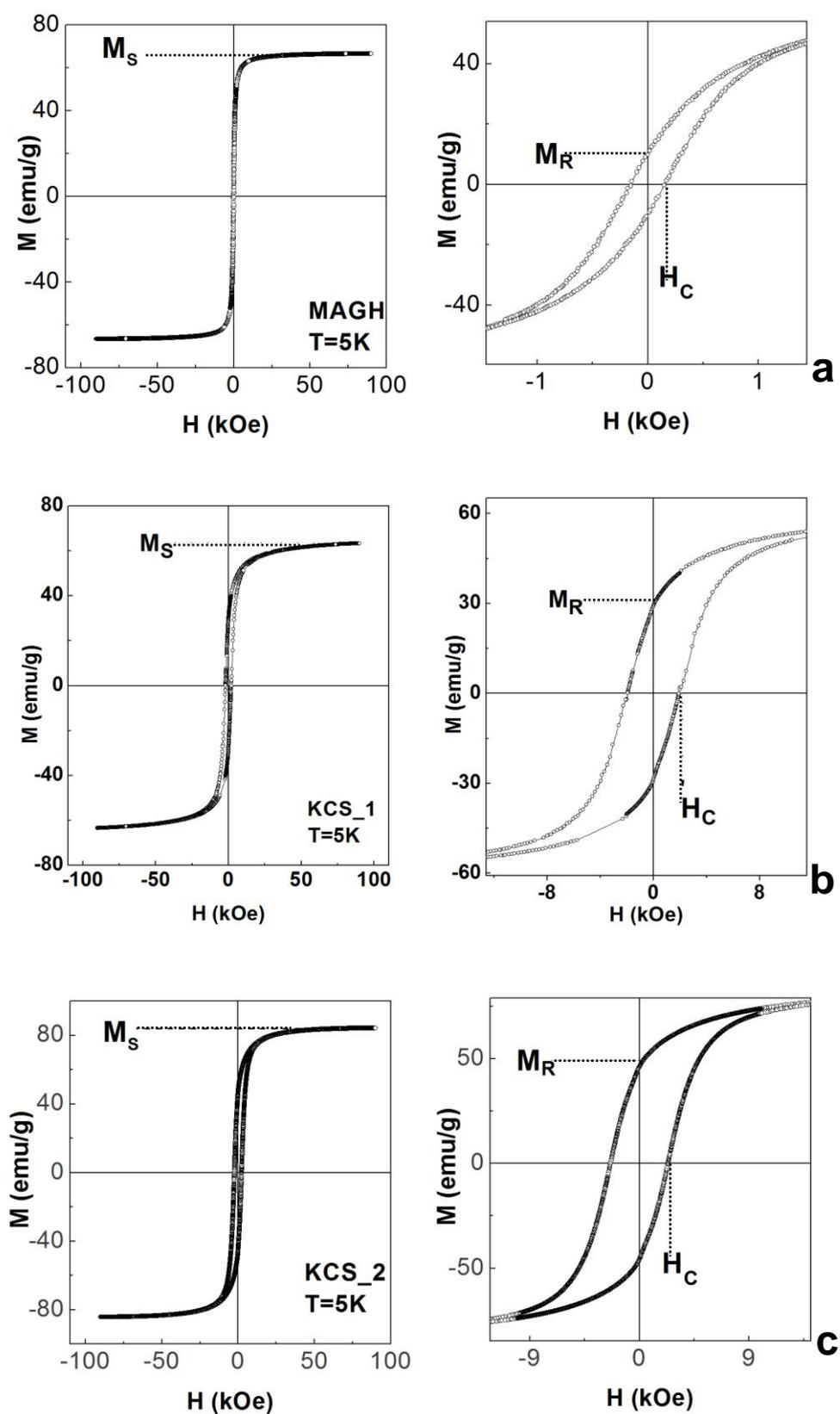


Figura 18. Ciclos de histerese a 5 K para nanopartículas investigadas. a) MAGH, b) KCS_1 e c) KCS_2.

Tabela 8. Parâmetros obtidos dos ciclos de histerese das amostras estudadas a 5K

<i>Amostra</i>	D_{RX} (nm)	M_S (emu/g)	M_R (emu/g)	H_c (kOe)	H_{ir} (kOe)	M_R/M_S
MAGH	7,6	66,0	10	0,15	1,3	0,15
KCS_1	8,0	63,0	29	1,9	46	0,46
KCS_2	9,1	84,0	46	2,3	22	0,55
T5	9,5	70,0	47	11	66	0,67

Ainda na *Tabela 8* foram incluídos os valores de M_R , M_S e H_C retirados da literatura para a amostra T5⁶⁹. Para as amostras cujo núcleo é de maguemita verifica-se um aumento na magnetização de saturação com o aumento do tamanho da partícula. Essa mesma relação com o diâmetro é observado para os valores de M_R e H_C .

Os valores da magnetização para o campo máximo aplicado são menores que os valores encontrados para material maciço na literatura⁵⁷, assim como são menores que os valores teóricos calculados, e apresentados na seção 6.4 deste trabalho, considerando a distribuição catiônica e a fração de cada fase (γ -Fe₂O₃@CoFe₂O₄), na composição da partícula. Esta redução na magnetização é resultado do confinamento em nanoescala e na literatura vem sendo associado inicialmente como a consequência da existência de uma camada “magneticamente morta”⁷⁰ com um comportamento paramagnético, reduzindo assim a magnetização de saturação. Por outro lado, em pequenas partículas de maguemita, estudadas por espectroscopia Mössbauer, um processo de mau alinhamento de spins foi identificado e associado à perda de correlação entre as sub-redes antiferromagnéticas, sobretudo na superfície, diminuído, portanto, a magnetização de saturação⁷¹. Somando-se a isso, resultados experimentais para nanopartículas do tipo MnFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃ com diâmetros entre 9 e 3 nm mostraram a redução da magnetização de saturação à baixas temperaturas¹⁴ junto com a diminuição do tamanho médio das partículas, corroborando o fato, que para o caso de partículas nanométricas a magnetização esperada é menor que o *bulk*.

O interesse principal das partículas sintetizadas neste trabalho está relacionado ao seu potencial para aplicações biomédicas em magneto-hipertermia. As nanopartículas utilizadas nestas aplicações dissipam calor para o meio e a quantidade de energia dissipada depende dos processos de relaxação dos momentos magnéticos. Neste caso, partículas que apresentem grande histerese em suas curvas de magnetização serão mais interessantes. No caso das

partículas investigadas, verifica-se um aumento dos parâmetros de histerese M_R e H_C , com o tratamento para gerar a camada superficial de ferrita de cobalto, de fato, no caso do H_C temos um aumento de uma ordem de grandeza quando comparado com uma amostra de nanopartículas de maguemita pura. Ainda a *Tabela 8* mostra que a razão M_R/M_S , a baixas temperaturas, para as partículas sintetizadas neste trabalho, é da ordem de 0,5 indicando uma anisotropia uniaxial com os eixos de fácil magnetização aleatoriamente organizados⁷².

A *Tabela 8* apresenta também os valores obtidos para H_{ir} a temperatura de 5 K, para as amostras sintetizadas neste trabalho. Este campo de irreversibilidade se compara com o campo interno efetivo $H_{ef} = 2E_a/\mu_0\mu$, que matem o momento magnético alinhado ao eixo de fácil magnetização sendo, neste caso, um análogo do campo de anisotropia⁷³. O H_{ir} associado às amostras KCS_1 e KCS_2, constituídas de partículas do tipo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@CoFe}_2\text{O}_4$, é muito maior do que o valor encontrado para amostra a base de nanopartículas de maguemita pura ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e aproxima-se do valor encontrado para uma amostra de nanopartícula de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4). Além disso, verifica-se que o H_{ir} é maior para amostra KCS_1 cuja camada superficial de ferrita de cobalto é mais acentuada. Estes resultados de magnetização a baixa temperatura corroboram o modelo *core-shell* $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@CoFe}_2\text{O}_4$ destacando o efeito da incorporação de uma estrutura classificada como magneto duro na superfície das partículas. A seguir os resultados para as curvas de magnetização a temperatura ambiente são apresentados na *Tabela 9* e discutidos com vistas às aplicações magnetotérmicas.

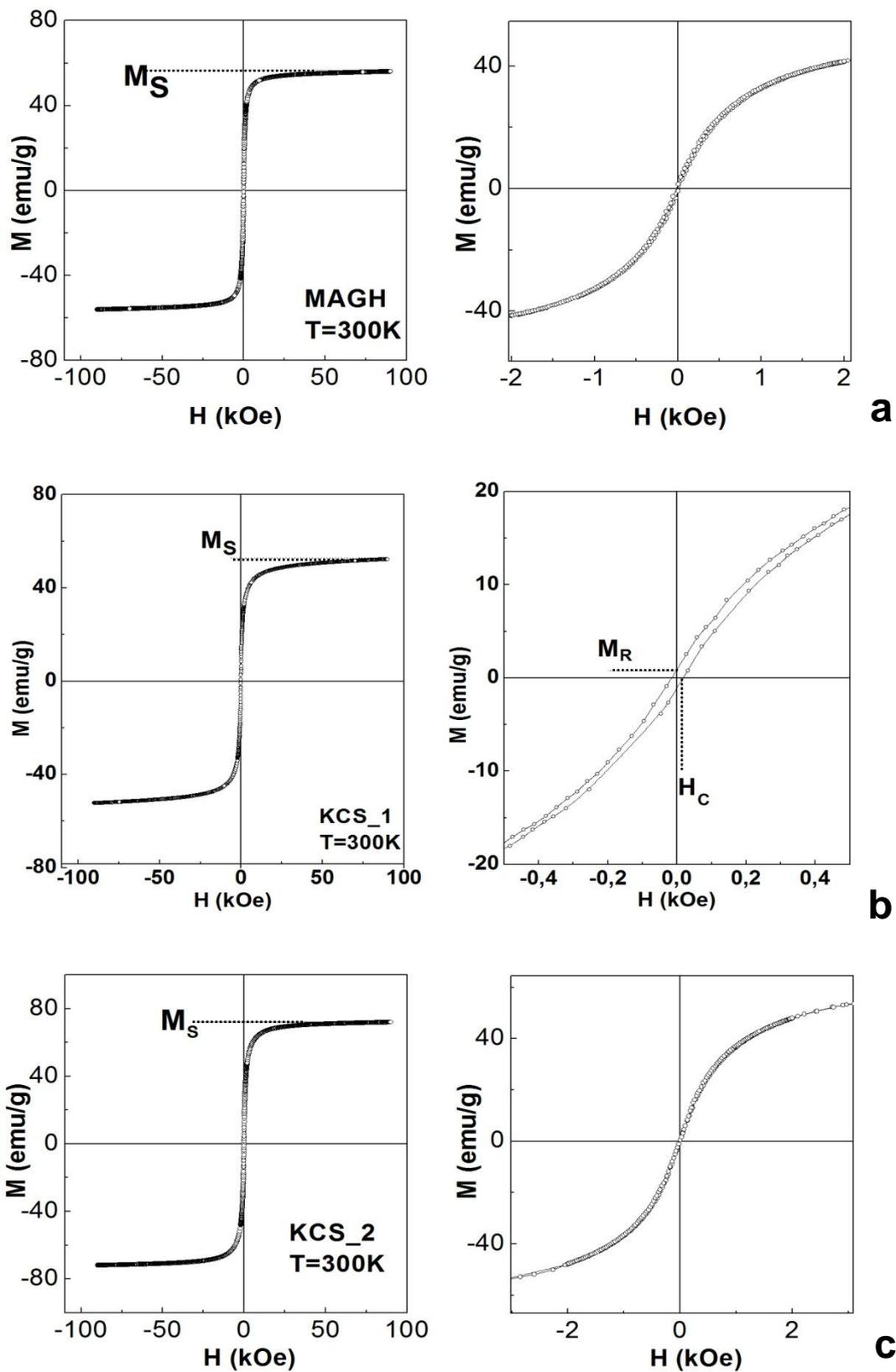


Figura 19. Ciclos de histerese a 300 K para nanopartículas investigadas. a) MAGH, b) KCS_1 e c) KCS_2.

Tabela 9. Parâmetros obtidos dos ciclos de histerese das amostras estudadas a 300K

<i>Amostra</i>	<i>D_{RX} (nm)</i>	<i>M_S (emu/g)</i>	<i>M_R (emu/g)</i>	<i>H_c (kOe)</i>	<i>H_{ir} (kOe)</i>
MAGH	7,6	56			
KCS1	8,0	52	0,6	0,02	0,9
KCS2	9,1	71			
T5	9,5	57	6,0	0,16	4,1

A *Figura 19* apresenta as curvas de magnetização a 300 K das amostras investigadas neste trabalho. Podemos destacar, como esperado, que para o caso da amostra de maguemita pura (MAGH) com tamanho 7,6 nm, não se verifica histerese na curva, caracterizando que todas as partículas se comportam como monodomínios superparamagnético. No caso das amostras investigadas neste trabalho (KCS_1 e KCS_2), cujo núcleo corresponde a uma maguemita de tamanho nanométrico, também se esperava que as curvas de magnetização a 300 K não apresentasse histerese, como de fato não é observado na amostra KCS_2. No entanto, a amostra KCS_1 apresenta uma pequena histerese na sua curva, que pode ser associado à influência da camada superficial, que corresponde a uma ferrita de cobalto, conhecidamente classificada como um material magneticamente duro⁵⁷. Ainda que a amostra KCS_1 tenha apresentando histerese, os valores dos parâmetros M_R , M_S e H_C , são muito menores que os valores dos mesmos parâmetros da amostra T5 de a base de nanopartículas de ferrita de cobalto com camada superficial de maguemita.

Estes resultados são corroborados pelo o fato da amostra KCS_1 apresentar uma camada superficial de ferrita de cobalto com espessura 10 vezes maior que a camada da amostra KCS_2, o que representa para o caso da amostra KCS_1 $\phi_s/\phi_p = 0,67$, ou seja, 67% do volume da partícula correspondem a ferrita de cobalto. Neste contexto, foi realizada medidas ZFC de susceptibilidade magnética a baixo campo (50 Oe) em função da temperatura. As curvas normalizadas são apresentadas na *Figura 20*. Nestas medidas, quando o sistema é resfriado sem campo (ZFC), não há orientação preferencial para os momentos magnéticos associados às partículas. À medida que se aplica um campo magnético de pequeno valor, os momentos continuam orientados em direções aleatórias, consequentemente a magnetização é pequena. Logo que a temperatura aumenta os momentos relaxam, se alinham na direção do campo e a magnetização aumenta. Ainda, devido à distribuição de tamanhos, os momentos se desbloqueiam progressivamente. Acima de certa temperatura, a

magnetização diminui tendendo a zero para altas temperaturas. A presença de um máximo neste tipo de curva é relacionada com a temperatura de bloqueio de Néel T_B^{74} , associada à evolução de um comportamento de partícula bloqueada para um comportamento superparamagnético. Entretanto, em nossos sistemas, a distribuição das energias de anisotropia associadas à polidispersão em tamanho das partículas resulta em uma distribuição de temperaturas de bloqueio.

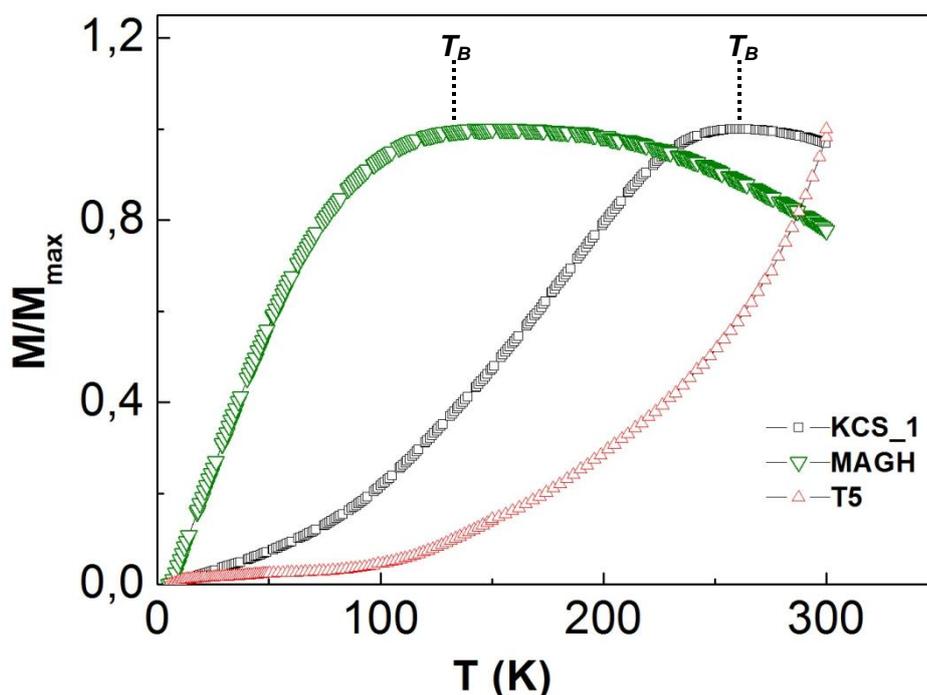


Figura 20. Curvas de susceptibilidade magnética normalizada das amostras KCS_1, MAGH e T5.

Verificamos na *Figura 20* um aumento da temperatura de bloqueio com o aumento da contribuição da ferrita de cobalto para a composição da partícula. Comparativamente, as amostras KCS_1, MAGH e T5 possuem tamanhos semelhantes, neste caso, em uma hipótese de volume para origem da anisotropia esperaríamos picos na mesma posição caso a anisotropia magnetocristalina fosse idêntica. Sabe-se da literatura⁵⁷ que a ferrita de cobalto é um material magneticamente duro com constante de anisotropia (K) vinte vezes maior do que a maguemita, o que justifica a ausência de pico associado a T_B para amostra T5 na faixa de temperatura investigada, provavelmente para esta amostra $T_B \gg 300$ K. A *Tabela 10* abaixo reúne os valores determinados de T_B para as amostras e a energia de anisotropia calculada utilizando a equação 28 e considerando $^{10}t_m = 100$ s e $t_0 = 10^{-9}$ s. No caso das amostras da *Tabela 10* mesmo com diâmetros semelhantes verifica-se que a energia de anisotropia

calculada é o dobro para o caso da amostra com a camada superficial de ferrita de cobalto (KCS_1).

Tabela 10. Temperatura de bloqueio e anisotropia calculada para as amostras MAGH e KCS_1.

<i>Amostras</i>	<i>DRX (nm)</i>	<i>TB (K)</i>	<i>E_a 10⁻²⁰ (J)</i>
<i>MAGH</i>	<i>7,6</i>	<i>130</i>	<i>4,5</i>
<i>KCSI</i>	<i>8,0</i>	<i>260</i>	<i>8,9</i>

8. Conclusão

A utilização de nanocoloides magnéticos em aplicações tecnológicas, especialmente em aplicações biomédicas, tem sido alvo de grande interesse por parte da comunidade científica, apresentando o grande desenvolvimento nos últimos anos. Neste contexto, o trabalho apresentado nesta dissertação visou a elaboração de um novo tipo de nanopartícula magnética, modelo *Core-Shell* do tipo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{CoFe}_2\text{O}_4$, visando futuras aplicações biomédicas no tratamento de câncer por hipertermia magnética.

Inicialmente, apresentamos um método novo de síntese baseado na síntese de nanopartículas de maguemita em atmosfera inerte, juntamente com a etapa de tratamento químico superficial da elaboração de fluidos magnéticos EDL_MF. Desta forma, nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4), obtidas na coprecipitação, e tratadas por aquecimento hidrotérmico com solução de íons Co^{2+} , em pH 9, promoveram a formação das nanopartículas desejadas. O Co^{2+} foi incorporado na estrutura da magnetita através de trocas de posições com os íons Fe^{2+} . Em seguida as nanopartículas formadas foram expostas em atmosfera rica em oxigênio ocasionando a oxidação dos íons Fe^{2+} restantes na estrutura. Desta forma, duas amostras de nanopartículas do tipo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ foram sintetizadas (KCS_1 e KCS_2).

Medidas de difração de raios X foram realizadas com as amostras das nanopartículas elaboradas, onde picos característicos foram indexados aos difratogramas obtidos através das tabelas *ASTM*, e então a estrutura do tipo mineral espinélio foi confirmada. A partir das análises dos difratogramas e utilizando o formalismo de *Scherrer*, os diâmetros médios de raio X (D_{RX}) das nanopartículas, de ambas as amostras KCS_1 e KCS_2 foram determinados, com valores aproximados de 8 e 9 nm respectivamente. As medidas de raio X da amostra KCS_1 foram ainda ajustadas pelo o método de refinamento de Rietveld onde o valor do diâmetro médio da partícula encontrado após o refinamento divergiu do valor encontrado pela fórmula de *Scherrer*, porem os valores estão de bom acordo, levando-se em conta o erro de 10% associado a técnica de raios X. Ainda, após o refinamento, foi revelada a existência de duas fases para esta amostra e com parâmetro de redistribuição dos íons Fe^{3+} (x) igual a 0,97. Os dados refinados da amostra KCS_1 foram ainda comparados com dados refinados de amostras de nanopartículas *Core-Shell* a base de ferrita de cobalto (T5) e de maguemita pura (MAGH), onde o diâmetro, para as três amostras, calculados pelo o ajuste do refinamento, são próximos entre si. Os parâmetros de redistribuição (x) encontrados para as três amostras

divergem do valor esperado para uma ferrita de cobalto maciça, desta forma as suas representações cristalográficas foram definidas.

Foi aplicado o modelo *Core-Shell* para caracterizar as partículas sintetizadas, na qual dosagens químicas dos íons metálicos (Fe^{3+} e Co^{2+}) foram realizadas por meio da técnica de espectroscopia de absorção atômica (AAS). Assim, foi obtida a relação entre as concentrações de ferro e cobalto revelando que o cobalto não poderia estar adsorvido na superfície da partícula e sim incorporado na estrutura, mostrando que os resultados das dosagens químicas apresentarem um bom acordo para provar o modelo *Core-Shell* do tipo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{CoFe}_2\text{O}_4$. Desta forma, foram determinadas as frações volumétricas das fases da partícula (núcleo e superfície), onde de posse destas frações foi possível estimar o tamanho da espessura da camada superficial das nanopartículas para as duas amostras.

As amostras KCS_1 e KCS_2, sintetizadas neste trabalho, tiveram, juntamente com as amostras T5 e MAGH, suas propriedades magnéticas estudadas. Do ponto de vista de tais propriedades, as medidas de magnetização a baixa temperatura (5 K) apresentaram magnetização de saturação (m_s) para todas as amostras com valores menores do que os valores do *bulk* e para o valor calculado teórico, isto devido ao efeito do confinamento em nanoescala. Ainda foi possível notar que o campo de irreversibilidade (H_{ir}) para a amostra KCS_1 foi maior do que para amostra KCS_2, o que está em acordo com a presença do íon Co^{2+} em maior quantidade na primeira amostra e justificado pelo efeito da incorporação de uma estrutura classificada como magneto duro (CoFe_2O_4), na superfície das partículas. Este efeito ainda é notado também em medidas de magnetização a temperatura ambiente (300 K), na qual as amostras KCS_1 e T5 apresentaram histerese a esta temperatura, quando se esperaria que todas as nanopartículas se comportassem paramagneticamente, e nas medidas de susceptibilidade magnética, onde, ao analisar as curvas obtidas, foi possível determinar a energia de anisotropia (E_a) das amostras KCS_1 e MAGH, e observar o dobro de energia para amostra com o núcleo de maguemita revestida com ferrita de cobalto.

De fato, as propriedades das nanopartículas produzidas, estudadas e apresentadas neste trabalho apontam grande potencial para aplicações biomédicas em tratamentos de hipertermia magnética, explorando duas grandes vantagens destes materiais: a baixa toxicidade em seres humanos e a possibilidade de controlar sua magnetização. No caso das aplicações em hipertermia, a geração do calor pelas partículas está associado ao mecanismo de relaxação de seus momentos magnéticos, seja de modo Néel ou modo rotacional Browniano. O calor gerado é proporcional à abertura do ciclo de histerese e por consequência, à anisotropia

magnética das nanopartículas. A configuração material magnético mole com material magnético duro ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@CoFe}_2\text{O}_4$), apresentada para as nanopartículas estudadas neste trabalho (KCS_1 e KCS_2), apresentou uma elevada energia de anisotropia, garantido a existência de histerese mesmo a temperatura ambiente tornando-a bastante promissora nas aplicações em magneto-hipertermia.

9. Referências bibliográficas

1. Rosei, F.; *J Phys Cond-Matt.*, 16, S1373, 2004.
2. www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia.htm, acessado em julho, 2013.
3. Rogach, A.L., et. al.; *Adv. Funct. Mater.*, 12, 653, 2002.
4. Medeiros A. M. L.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Ceará - Fortaleza, 2007.
5. Klabunde, K. J.; *Nanoscale Materials in Chemistry. Introduction to Nanotechnology*. John Wiley & Sons, Inc., 2001.
6. Kodama, R.H., Berkowitz, A.E., McNiff, E.J. and Foner, S.; *Phys. Rev. Lett.* **77**, 394 1996.
7. Guedes, M.H.A. et al.; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*; 272–276, 2406–2407, 2004.
8. Scherer, C.; Figueiredo Neto, A. M.; *Brazilian Journal of Physics*, vol. 35, no. 3A, September, 2005.
9. Albrecht, G. T., Bühner, C. et al.; *App. Phys. A* 65 (2): 215, 1997.
10. Knobel, M.; *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 22, no. 3, setembro, 2000, 387-395.
11. Hannickel, A. *Dissertação de Mestrado*, Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2010
12. Sun, S., et al.; *Science*, **2000**, 287, 1989.
13. Sun, S.; Murray, C. B.; *J. Appl. Phys.*, **85**, 4325, 1999.
14. Aquino, R.; Depeyrot, J.; Sousa, M.H.; Tourinho, F.A.; Dubois, E.; Perzynski R.; *Physical Review B*, **72**, 18, 2005.
15. Baker. C.; Shah, S.I.; Hasanain, S.K.; *J. Magn.Magn.Matter.*, **280**, 412, 2004.
16. Laurent, S. et al.; *Advances in Colloid and Interface Science*, **166**, 8–23, 2011.
17. Tartaj, P., Morales, M.P., Gonzáles-Carreño, T., Veitemillas-Verdaguer, S., Serna, C.J.; *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 290-291, 28-34, 2005.
18. Ito, A., Shinkai, M., Honda, H., Kobayashi, T.; *J. Bioscience and Bioeng.* Vol 100, N° 1, 1-11, 2005.
19. Tourinho, F. A.; Depeyrot, J.; Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L.; *Braz. J. Phys.* **28**, 413, 1998.
20. Wolhfarth, E.P..“*Ferromagnetic Materials*”. Volume III, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1982.
21. Kaiser, R.; Rosensweig, R. E. *NASA Report*, NASA CR-1407, 1969.

22. Massart, R.; *IEEE Trans. on Magn.*, **17**, 1247, 1981.
23. Gomes, J. A. *et al. J. Phys. Chem. C* 2008, *112*, 6220-6227
24. <http://ciencia.hsw.uol.com.br/questao69.htm>, acessado em julho, 2013.
25. Odenbach, S. *Ferrofluids: magnetically controllable fluids and their applications*, Springer: Berlin, 2003.
26. Massart, R.; Roger, J.; Cabuil, V.; *Braz. J. Phys.*, *25*(2), 135, 1995.
27. Gallo, J. M.; Hafeli, U.; *Cancer. Res.*, **57**, 3063, 1997.
28. Van Hecke, P.; Marchal, G.; Decrop, E.; Baert, A. L.; *Invest. Radiol.* 1989, *24*, 397
29. Souza, K. C.; Mohallem, N. D. S.; *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 10, 1692-1703, 2011.
30. Lee, J-H. *et al.*; *Nature Nanotechnology*, vol 6, 2011, 418-422, DOI: 10.1038/NNANO.2011.95.
31. Gordon, R. T.; Hines, J. R.; Gordon, D.; *Med. Hypothesis*, 1979, *5*, 83–102.
32. Sousa, M. H.; Tourinho, F. A.; Depeyrot, J.; Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L.; *J. Phys. Chem. B.* 2001, *105*, 1168.
33. Tourinho, F. A.; Franck, R.; Massart, R.; *J. Mater. Sci.* 1990, *25*, 3249.
34. Berkovsky, B. M.; Mecvedev V. F.; Krakov, M. S.; *Magnetic Fluids Engineering*
35. Filomeno, C. L., *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2011
36. Gomes, J. A., *Tese de Doutorado*, Universidade de Brasília, Brasil - Université Paris VI, França, 2007
37. Marinho, E. P., *Tese de Doutorado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2011
38. Gunnarsson, M.; *Akademiskavhandling*, Göteborgsuniversitet, Sverige, 2002
39. Campos, A.F.C.; Tourinho, F.A.; da Silva, G.J.; Lara, M.C.F.L.; Depeyrot, J.; *Eur. Phys. J. E.*, **6**, 29, 2001.
40. Kumbhar V.S.; Jagadale A. D.; Shinde N. M.; Lokhande C. D.; *Applied Surface Science*, **259**, 39-43, 2012.
41. Shriver, F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H.; *Química Inorgânica*, 3rd ed., Bookman: Porto Alegre, 2003, ch. 18.
42. Duarte, E.L., *Síntese e caracterização de nanopartículas baseadas em óxido de ferro. Tese de Doutorado*, Instituto de Física, USP, 2005.
43. Cornell, R. M.; Schwertmann, U.; *Iron Oxides in the Laboratory Preparation and Characterization*, 2nd ed., VCH: Weinheim, 2000, ch. 3.
44. SCINTAG, INC., *Basics of X ray diffraction*, University of New México, 1999

45. Hammond, C.; *The basics of Crystallography and diffraction*, Oxford University Press. New York USA, 1997.
46. Klug, H. P.; Alexander, L. E.; *X-ray Diffraction Procedures.*; J. Wiley & Sons Inc.: New York USA, 1962.
47. Rehani, B. R.; Joshi, P. B.; Lad, K. N.; Pratap, A.; Crystallite size estimation of elemental and composite silver nano-powders using XRD principles. *Indian J. of Pure and App. Phys.*, **44**, 157, 2006.
48. Chaves, H. P.; Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil, 2011
49. Alexander, L.; Klug, H. P.; Determination of Crystallite size with the X-Ray Spectrometer. *J. App. Phys.*, **21**, 137, 1950.
50. Warren, B. E.; X-Ray Diffraction Methods; *J. Appl. Phys.*, **12**, 375, 1941.
51. Callister, Jr., W. D., Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada; 2ª ed. – Rio de Janeiro: LTC, 2006.
52. Giacovazzo, C.; Monaco, H. L.; Viterbo, D.; Scarderi, F.; Gilli, G.; Zanotti G.; Catti, M.; *Fundamentals of Crystallography*, Giacovazzo, C.; International Union of Crystallography (IUCr), Oxford Science Publications (1995).
53. Young, R. A.; *The Rietveld Method*; International Union of Crystallography: New York (1993).
54. Santos, C. O. P.; *Aplicações do Método de Rietveld*. UNESP
55. Larson, C.; Von Dreele, R.B.; *General Structure Analysis System*, Los Alamos National Laboratory. <ftp://ftp.lanl.gov/public/gsas> (2001).
56. Poeppelmeier, D. Ko, K.R.; Kammler, D.R.; Gonzalez, G.B. Mason, T.O.; Williamson, D.L.; Young, D.L.; Coutts, T.J.; *J. Solid State Chem.* **163**, 159 2002.
57. Cullity, B. D. & Graham, C. D., *Introduction to Magnetic Materials*, 2nd Edition, IEEE Press, Wiley, New Jersey, 2009.
58. Chikazumi, S.; *Physics of ferromagnetism, 2nd ed.*, Oxford: Oxford University Press (2009).
59. Jacinto, G. V. M., *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2007.
60. Spaldin, N. A.; *Magnetic materials : fundamentals and applications, 2nd ed.*, Cambridge: Cambridge University Press (2010).
61. Stopa, L.C.B., *Dissertação de Mestrado*, IPEN, 2007.
62. Cornell, R.M.; Schwertmann, U.; *The Iron Oxides: Structures, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, VCH Publishers: Weinheim, 1996.
63. Cornell, R.M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides*. John Wiley & Sons, New York, 1997.

64. Craik, D.J.; In *Structure and Properties of Magnetic Materials*; Goldsmid, H.J., ed.; J.W. Arrowsmith Limited: Bristol, 1971, p. 106 e 107.
65. Alves, C. R.; *Tese de doutorado* – Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2008.
66. Raikher, Y. L.; Shliomis, M. I., *Relaxation phenomena in condensed matter*. Ed. W. Coffey. Advances in Chemical Physical Series, **87**, p.595, 1994.
67. Ngo, A. T.; Bonville, P.; Pileni, M. P.; *Eur. Phys. J. B* **9**, 583-592, 1999.
68. Aquino, R.; *Tese de Doutorado*, Universidade de Brasília e Université Paris 6, 2003.
69. Silva, F. G.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.
70. Berkowitz, A.E.; Shuele, J.W.; Flanders, P.J.; *J. Appl. Phys.* **39**, 1261, 1968.
71. Coey, J. M. D.; *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1140, 1971.
72. Batlle, X.; Labarta, A.; *J. Phys. D*, **35**, R15, 2002.
73. Kodama, R. H.; *J. Magn. Magn. Mater.*, **200**, 359, 1999.
74. Hansen, M. F.; Morup, S.; *J. magnmagn mater*, **203**, 214, 1999.