



**UnB**

Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

TESE DE DOUTORADO

ELABORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS DO TIPO  
 $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$ , VISANDO À ELABORAÇÃO DE NOVOS FLUIDOS  
MAGNÉTICOS PARA APLICAÇÕES EM HIPERTERMIA

PRISCILLA COPPOLA DE SOUZA RODRIGUES  
ORIENTADORA: PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. RENATA AQUINO DA SILVA DE SOUZA

Brasília,DF  
2016



Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA ANALÍTICA

APRESENTADA POR:  
Priscilla Coppola de Souza Rodrigues

ELABORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS DO TIPO  
 $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$ , VISANDO À ELABORAÇÃO DE NOVOS FLUIDOS  
MAGNÉTICOS PARA APLICAÇÕES EM HIPERTERMIA

BANCA EXAMINADORA:

PROF <sup>a</sup> . DR <sup>a</sup> . RENATA AQUINO DA SILVA DE SOUZA	(ORIENTADORA – FUP – UnB)
PROF <sup>a</sup> . DR <sup>a</sup> . OTILIE EICHLER VERGILLO	(MEMBRO – FUP – UnB)
PROF. DR. JOSÉ ALVES DIAS	(MEMBRO – IQ – UnB)
PROF <sup>a</sup> . DR <sup>a</sup> . ELISABETH ANDREOLI DE OLIVEIRA	(MEMBRO – IF – USP)
PROF <sup>a</sup> . DR <sup>a</sup> . ARIUSKA KARLA BARBOSA AMORIM	(MEMBRO – ENC/FT – UnB)
PROF. DR. EPITÁCIO PINTO MARINHO	(MEMBRO – CNPq )

## Folha de Aprovação

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese de Doutorado do (a) aluno (a) **Priscilla Coppola de Souza Rodrigues**, matrícula nº **16/0095522**, intitulada ***“Elaboração de Nanopartículas de Ferritas do Tipo  $Zn_xCo_{1-x}Fe_{204}@gamma-Fe_{203}$ , Visando a Elaboração de Novos Fluidos Magnéticos para Aplicações em Hipertermia”***, apresentada no (a) Auditório do Instituto de Física da Universidade de Brasília (UnB) em 14 de outubro de 2016.

Prof.<sup>a</sup> Dra. Renata Aquino da Silva de Souza  
Presidente de Banca (FUP/UnB)

Prof.<sup>a</sup> Dra. Otilie Eichler Vercillo  
Membro Titular (FUP/UnB)

Prof. Dr. José Alves Dias  
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof.<sup>a</sup> Dra. Elizabeth Andreoli de Oliveira  
Membro Titular (IF/USP)

Prof.<sup>a</sup> Dra. Ariuska Karla Barbosa Amorim  
Membro Titular (ENC/FT/UnB)

Prof. Dr. Epitácio Pinto Marinho  
Membro Suplente (CNPq)

Em 14 de outubro de 2016.

Aos meus queridos pais,  
Mário Antônio e Maria  
Beatriz, ao meu amado  
Fábio e à memória do  
Professor Doutor Francisco  
Augusto Tourinho.

## AGRADECIMENTOS

---

Agradeço à Deus e à Nossa Senhora.

Aos meus queridos e amados pais, Mário Antônio e Maria Beatriz, minha eterna gratidão pelo amor dedicado a mim, pela educação e valores que me ensinaram. Pelo apoio incondicional, por todas as orações, por estarem sempre ao meu lado me encorajando a seguir em frente, pelo incentivo, e acima de tudo por nunca questionarem as minhas escolhas profissionais.

À memória da minha avó Ivone, que sempre incentivou os meus estudos e tenho certeza que estaria muito feliz e orgulhosa.

Agradeço ao meu amado, Fábio, pelo incentivo dado para que eu seguisse a carreira acadêmica, por seu apoio total e irrestrito em todos os momentos, por me compreender, encorajar e por todo amor e carinho. Amo você!

Agradeço à minha querida irmã Ludmilla e ao meu sobrinho Romeu pelo carinho, amizade e torcida. Obrigada queridos!

Sinto-me honrada e grata em ter sido orientada pela professora Doutora Renata Aquino, com quem trabalho desde a iniciação científica. Agradeço imensamente por todas as oportunidades ofertadas ao longo de doze anos, por sua dedicação e amor à pesquisa, pela competência, por me passar confiança nos momentos mais difíceis, por ter me incentivado a voltar a fazer pesquisa após a graduação, pelo apoio e orientação nesses últimos doze anos. Ter sido aluna de IC, ainda durante a graduação, mudou o meu destino e levarei para sempre tudo que aprendi com você. Muito obrigada!

Sou também muito honrada e grata por ter trabalhado com o professor Doutor Francisco Augusto Tourinho, que precocemente nos deixou. Com certeza o incentivo dado por ele para que eu iniciasse o Mestrado fez diferença nas minhas escolhas e os ensinamentos dados durante os estágios em docência, são aplicados e lembrados por mim diariamente.

Ao professor Doutor Jérôme Depeyrot, deixo registrada a minha admiração. Agradeço a sua dedicação nas discussões dos resultados da minha pesquisa e pela confiança construída ao longo dos anos.

À professora Doutora Otilie Eichler Vercillo, que acompanhou o trabalho desde a qualificação, obrigada por aceitar o convite para participar da banca examinadora da tese e por suas considerações.

Aos membros da banca examinadora, professora Doutora Elisabeth Andreoli, professora Doutora Ariuska Carla e professor Doutor José Alves Dias, obrigada pelas considerações e contribuições.

Aos professores do Alex Fabiano e Mikhael Ael, pelas discussões científicas e filosóficas.

Ao professor Fábio Luís pela ajuda com as figuras de DRX.

À amiga e futura Doutora Cynara Kern, pelas longas e intermináveis conversas e pela amizade sincera.

Ao Doutor Franciscarlos Gomes da Silva, agradeço pelas medidas de magnetização realizadas com as amostras da tese, por me ajudar com os dados de magnetismo e com seu exemplo de profissionalismo e amizade.

Aos colegas e futuros Doutores, Guilherme Gomide e Vanessa Pilati, pelas conversas sobre magnetismo e pela parceria nos trabalhos.

Ao Doutor Rafael Cabreira Gomes pelas medidas de magnetização, hipertermia magnética e pelos ensinamentos de magnetismo.

Ao Doutor Cleber Lopes Filomeno, que dividiu comigo a bancada por tantas vezes e pelas lembranças que temos da época que éramos alunos do querido professor Tourinho.

Aos colegas de laboratório, Rodolpho e Sumara, e a todos que já deram sua contribuição para o Grupo.

A CAPES pelo apoio financeiro

Aos demais professores e funcionários do Instituto de Química da Universidade de Brasília por todo auxílio.

## ÍNDICE GERAL

---

<b>Introdução Geral.....</b>	<b>17</b>
<b>Capítulo 1 – Elaboração, Caracterização Química, Estrutural e Morfológica de Fluidos Magnéticos à Base de Nanopartículas de Ferrita do Tipo <math>Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3</math>.....</b>	<b>20</b>
1.1 Revisão Bibliográfica.....	20
1.2 Metodologia: Elaboração de novos fluidos magnéticos.....	28
1.2.1 Obtenção das nanopartículas.....	29
1.2.2 Tratamento químico de superfície.....	32
1.2.3 Peptização.....	33
1.2.4 Carga de superfície em EDL-MF.....	33
1.3 Estabilidade coloidal.....	34
1.3.1 Forças interpartículas.....	34
1.3.2 Potencial de interação de par.....	38
1.4 Amostras elaboradas.....	39
1.5 Caracterização estrutural das nanopartículas.....	41
1.5.1 Estrutura cristalina das ferritas.....	41
1.5.2 Estudo por difração de raios X.....	43
1.5.3 Caracterização morfológica e determinação da polidispersão das partículas.....	53
1.6 Caracterização química das nanopartículas.....	59
1.6.1 Modelo núcleo-superfície de composição química: cálculo da fração volumétrica.....	59
1.6.2 Dosagem química por espectrometria de absorção atômica.....	62
1.6.3 Caracterização química por espectrometria de fluorescência de raios X.....	66
<b>Capítulo 2 – Propriedades Magnéticas de Fluidos Magnéticos à Base de Nanopartículas de Ferritas do Tipo <math>Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3</math>.....</b>	<b>69</b>
2.1 Fundamentos de magnetismo de nanopartículas de ferrita.....	69
2.1.1 Ordem magnética de ferritas espinélio – material maciço.....	69
2.2 Nanopartículas magnéticas - Monodomínios.....	73
2.3 Origem da barreira de anisotropia.....	77
2.3.1 Noções de anisotropia magnética.....	77
2.3.2 Anisotropia magneto-cristalina.....	78
2.3.3 Anisotropia de forma.....	78
2.3.4 Anisotropia de superfície.....	79
2.4 Comportamento magnético de nanopartículas magnéticas em função do campo.....	79
2.5 Comportamento magnético de fluidos magnéticos.....	83
2.5.1 Relaxação mecânica do momento magnético.....	83
2.5.2 Modelo de Langevin – “paramagnetismo gigante”.....	84

2.5.2.1 Limite em alto campo .....	85
2.5.2.2 Limite em baixo campo .....	86
2.6 Medidas de magnetização à temperatura ambiente em fluidos magnéticos diluídos. ....	86
2.7 Susceptibilidade magnética e parâmetro de interação dipolar .....	88
<b>Capítulo 3 – Propriedades Magnéticas e Estruturais de Nanopartículas de Ferritas do Tipo <math>Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4</math>.....</b>	<b>91</b>
Introdução.....	91
3.1 Introduction.....	95
3.2 Experimental section .....	97
3.3 Results and Discussion .....	98
3.4 Conclusions .....	110
3.5 References .....	111
<b>Capítulo 4 – Estudo de nanopartículas de <math>Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4@ \gamma - Fe_2O_3</math> como Trocadores de Calor para Hipertermia Magnética.....</b>	<b>117</b>
4.1 Introdução.....	117
4.2 Hipertermia magnética .....	118
4.3 Principais propriedades magnéticas das nanopartículas para o uso em terapia por hipertermia .....	120
4.4 Aplicações de troca de calor: Geração/dissipação de calor e hipertermia magnética .....	122
4.5 Medidas de hipertermia magnética em nanopartículas de ferritas mistas de zinco-cobalto .....	1269
<b>Conclusões.....</b>	<b>127</b>
<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>132</b>



## LISTA DE TABELAS

---

<b>Tabela 1.1</b>	Diâmetros (drx) e parâmetros de malha (<a>) para as amostras de nanopartículas de zinco-cobalto.....	21
<b>Tabela 1.2</b>	Parâmetros de síntese utilizados na elaboração das amostras de fluidos magnéticos, a base de ferritas mistas de zinco-cobalto estudadas.....	31
<b>Tabela 1.3</b>	Estequiometria teórica das amostras de ferritas mistas de zinco-cobalto após cada etapa de síntese e nomes das amostras.....	40
<b>Tabela 1.4</b>	Características da estrutura espinélio.....	42
<b>Tabela 1.5</b>	Diâmetros obtidos pela difração de raios X em pó das amostras de ferritas mistas de zinco-cobalto elaboradas em hidróxido de sódio e em metilamina, após as etapas 1, 2a e 2b de síntese.....	49
<b>Tabela 1.6</b>	Parâmetros de malha obtidos pela difração de raios X em pó das amostras de ferritas mistas de zinco-cobalto elaboradas em hidróxido de sódio (série ZC(3)) e em metilamina (série ZCm(3)).....	51
<b>Tabela 1.7</b>	Características estruturais das nanopartículas deduzidas das análises de difração de raios X e de microscopia eletrônica .....	59
<b>Tabela 1.8</b>	Volumes molares da maguemita, das ferritas de zinco e de cobalto.....	62
<b>Tabela 1.9</b>	Comparativo entre a estequiometria teórica e a determinada experimentalmente, referente às amostras de ferrofluido da série ZC(3) e da série ZCm(3).....	64
<b>Tabela 1.10</b>	Resultados das dosagens químicas por AAS para as amostras de fluidos magnéticos elaboradas em hidróxido de sódio (série ZC(3)) e em metilamina (série ZCm(3)).....	65
<b>Tabela 1.11</b>	Porcentagens dos metais presentes nas amostras das ferritas mistas de zinco-cobalto, elaboradas em hidróxido de sódio (ZC5), e em metilamina (ZC7m), obtidas pela técnica de EDX.....	67
<b>Tabela 2.1</b>	Momentos magnéticos atômicos dos íons metálicos Fe <sup>+3</sup> , Zn <sup>+2</sup> e Co <sup>+2</sup> .....	70
<b>Tabela 2.2</b>	A tabela apresenta os respectivos valores: diâmetro médio obtido pela fórmula de Scherrer pela difração de raios x, diâmetro mediano obtido por análise das micrografias, polispersão obtida pelos histogramas das micrografias, diâmetro mediano obtido pelo ajuste da equação (2.12), polidispersão obtida pelo ajuste da equação (2.12), magnetização de saturação obtida pela extrapolação $M/\phi \times 1/H$ .....	88

<b>Tabela 2.3</b>	Valores obtidos para a susceptibilidade magnética inicial e para o parâmetro de interação dipolar, das amostras da série ZC(3), em regime diluído, de uma análise a baixo campo, das medidas de magnetização em função do campo a 300 K.....	89
<b>Table 3.1</b>	Characteristics of $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ nanoparticles.....	100
<b>Tabela 4.1</b>	Quadro esquemático mostrando os quatro grupos de fatores que influenciam o SLP.....	121

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b>	Micrografias de MEV de nanopartículas de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sendo que (a) $x=0.2$ , (b) $x=0.4$ , (c) $x=0.8$ .....	21
<b>Figura 1.2</b>	Difratogramas obtidos por meio da difração de raios X para as nanopartículas de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	22
<b>Figura 1.3</b>	Parâmetros de malha (a/nm) versus concentração de zinco (x), para as nanopartículas de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) e para o material maciço (bulk) .....	23
<b>Figura 1.4</b>	Variação da magnetização de saturação específica versus concentração de zinco, para as nanopartículas de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com x variando de 0 a 1.0.....	24
<b>Figura 1.5</b>	Distribuição de tamanho das nanopartículas de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sendo, (a) $x=0.0$ , (b) $x=0.3$ , (c) $x=0.5$ , (d) $x=0.7$ e (e) $x=1.0$ .....	25
<b>Figura 1.6</b>	Imagens TEM das amostras a) $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , b) $\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , c) $\text{Co}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , d) $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	26
<b>Figura 1.7</b>	DRX dos precipitados obtidos em diferentes temperaturas.....	27
<b>Figura 1.8</b>	Diagrama esquemático de elaboração de um fluido magnético.....	29
<b>Figura 1.9</b>	Esquema do balanço da agitação Browniana e energia gravitacional para evitar a sedimentação do fluido magnético.....	35
<b>Figura 1.10</b>	Interação dipolar magnética. Ilustração dos momentos magnéticos associados a partículas distintas separadas por uma distância $r$ .....	36
<b>Figura 1.11</b>	Potencial de interação de par calculado para o caso de ferrofluido a base de nanopartículas de ferrita com diâmetro médio de 10nm. O pH da solução é igual a 2 (densidade superficial de carga máxima).....	39
<b>Figura 1.12</b>	Representação dos interstícios tetraédricos (A) e octaédricos (B) na estrutura espinélio. Sendo a o parâmetro de malha, que consiste no comprimento da aresta na rede cúbica.....	42
<b>Figura 1.13</b>	Difratogramas de nanopartículas de ferritas mistas de Zn-Co em diferentes proporções, elaboradas em hidróxido de sódio, série ZC. Os espectros são obtidos após a etapa 1 de síntese, série nomeada como ZC(1). São identificados os picos correspondentes à estrutura cúbica espinélio e à fase ZnO.....	45
<b>Figura 1.14</b>	Difratogramas de nanopartículas de ferritas mistas de Zn-Co em diferentes proporções, elaboradas em hidróxido de sódio, série ZC. Os espectros são obtidos após a etapa 2a de síntese, série nomeada como ZC(2a). São identificados os picos correspondentes à estrutura cúbica espinélio.....	45
<b>Figura 1.15</b>	Difratogramas de nanopartículas de ferritas mistas de Zn-Co em diferentes	46

	proporções, elaboradas em hidróxido de sódio, série ZC. Os espectros são obtidos após a etapa 2b de síntese, série nomeada como ZC(3). São identificados os picos correspondentes à estrutura cúbica espinélio.....	
<b>Figura 1.16</b>	Difratogramas de nanopartículas de ferritas mistas de Zn-Co em diferentes proporções, elaboradas em metilamina, série ZCm. Os espectros são obtidos após a etapa 1 de síntese, série nomeada como ZCm(1). São identificados os picos correspondentes à estrutura cúbica espinélio. ....	47
<b>Figura 1.17</b>	Difratogramas de nanopartículas de ferritas mistas de Zn-Co em diferentes proporções, elaboradas em metilamina, série ZCm. Os espectros são obtidos após a etapa 2a de síntese, série nomeada como ZCm(2a). São identificados os picos correspondentes à estrutura cúbica espinélio.....	47
<b>Figura 1.18</b>	Difratogramas de nanopartículas de ferritas mistas de Zn-Co em diferentes proporções, elaboradas em metilamina, série ZCm. Os espectros são obtidos após a etapa 2b de síntese, série nomeada como ZCm(3). São identificados os picos correspondentes à estrutura cúbica espinélio.....	48
<b>Figura 1.19</b>	Variação do parâmetro de malha em função da concentração de zinco nas nanopartículas da série ZC(3), com x variando de 0,1 a 0,9.....	52
<b>Figura 1.20</b>	Variação do parâmetro de malha em função da concentração de zinco nas nanopartículas da série ZCm(3), com x variando de 0,1 a 0,9.....	52
<b>Figura 1.21</b>	Imagem micrográfica obtida por meio da técnica de Microscopia TEM, representando a amostra ZC3(3).....	54
<b>Figura 1.22</b>	Imagem micrográfica obtida por meio da técnica de Microscopia TEM, representando a amostra ZC5(3).....	54
<b>Figura 1.23</b>	Imagem micrográfica obtida por meio da técnica de Microscopia TEM, representando a amostra ZC9(3). As demais amostras, as série ZC(2b), elaboradas e analisadas possuem imagens típicas às imagens aqui apresentadas.....	55
<b>Figura 1.24</b>	(a) Imagem micrográfica típica obtida por meio da técnica de HRTEM, representando a amostra ZC3(3). A linha indica o limite do grão e as linhas tracejadas um dos planos cristalinos da estrutura espinélio identificada. (b) Imagem que mostra o resultado da <i>FFT</i> aplicada a imagem 1.24 (a).....	55
<b>Figura 1.25</b>	Histogramas normalizados da distribuição em tamanhos das nanopartículas deduzidas a partir de medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) para as amostras ZC1(3), ZC3(3), ZC5(3), ZC7(3) e ZC9(3).....	58
<b>Figura 1.26</b>	Figura esquemática representando uma nanopartícula <i>core-shell</i> (núcleo-superfície) como as estudadas nesse trabalho. Ela é composta por um núcleo de ferrita homogênea do tipo $MFe_2O_4$ (no caso das ferritas mistas elaboradas e estudadas é do tipo $M'_x{}^{+2}M''_{1-x}{}^{+2}Fe_2O_4$ ) recoberta por uma fina	60

	camada de maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).....	
<b>Figura 1.27</b>	Espessura da camada superficial no modelo <i>core-shell</i> .....	61
<b>Figura 1.28</b>	Esquema de funcionamento de um equipamento de espectrometria de absorção atômica (AAS).....	63
<b>Figura 1.29</b>	Espectro de EDX para a amostra ZC5(3), destacando a região referente aos elementos de interesse para este trabalho.....	68
<b>Figura 2.1</b>	Representação esquemática da interação de super-troca.....	70
<b>Figura 2.2</b>	Representação esquemática da interação de super-troca .....	71
<b>Figura 2.3</b>	Comparação entre os três diferentes tipos de ordenamento.....	72
<b>Figura 2.4</b>	Alinhamento dos domínios com o campo magnético .....	74
<b>Figura 2.5</b>	Formação de domínios magnéticos.....	74
<b>Figura 2.6</b>	Ilustração de uma parede de Bloch .....	75
<b>Figura 2.7</b>	Representação da nanopartícula, com seu eixo de fácil magnetização apontando na vertical e seu $\mu$ .....	76
<b>Figura 2.8</b>	Perfil de energia de anisotropia da nanopartícula (representada na figura 2.7) em função do ângulo ( $\theta$ ) entre $\mu$ e o eixo de fácil magnetização. Nesse caso, o campo magnético é nulo e a amostra está apenas sob ação da anisotropia. A entropia propicia o salto de magnetização entre os mínimos com uma frequência em torno de $10^9\text{Hz}$ . .....	76
<b>Figura 2.9</b>	Sistema de Coordenadas do esferoide prolato (esferoide de revolução) no modelo de Stoner-Wohlfarth. A linha pontilhada em azul indica o eixo de rotação do sólido. O ângulo $\theta$ é entre o eixo de fácil magnetização (rotação) e o momento magnético. E o ângulo $\alpha$ é formado entre o eixo de fácil magnetização e a direção do campo magnético.....	80
<b>Figura 2.10</b>	Curva esquemática de histerese.....	82
<b>Figura 2.11</b>	Ciclo de histerese para um sistema de partículas idênticas, não interativas, orientadas aleatoriamente no espaço e com anisotropia uniaxial. O resultado é exibido na forma normalizada. Setas duplas representam mudanças reversíveis, ao contrário das setas simples, que representam mudanças irreversíveis.....	82
<b>Figura 2.12</b>	Curva de magnetização em função do campo aplicado a 300 K. A linha sólida mostra o melhor ajuste pela equação (2.12) para a amostra ZC8(3), em regime diluído. O <i>inset</i> mostra a análise de alto campo para determinar a magnetização de saturação. As demais amostras apresentam um comportamento semelhante.....	87
<b>Figura 2.13</b>	Variação da susceptibilidade magnética (inclinação da reta) para a amostra ZC8(3). As demais amostras apresentam um comportamento semelhante....	89

<b>Figure 3.1</b>	Rietveld refinement pattern for sample S3. X-ray data are shown by <i>plus</i> marks; the <i>solid line</i> is the best fit to the data and the <i>tick marks</i> show the positions of the allowed reflections. The <i>lower curve</i> represents the difference between observed and calculated profiles.....	99
<b>Figure 3.2</b>	<b>a</b> Fractional occupancy of cobalt, iron and zinc ions in tetrahedral (A) and octahedral (B) sites as a function of Zn content. <b>b</b> Calculated net magnetic moment per formula as a function of Zn content; the dashed line represents the theoretical calculation as in Cullity (1972). <b>c</b> Variation of the lattice parameter with Zn content; <i>Dotted line</i> represents the Vegard's law.....	101
<b>Figure 3.3</b>	TEM ( <i>Left</i> ) and HRTEM ( <i>right</i> ) images for samples S1 ( <b>a</b> ), S3 ( <b>b</b> ), S5 ( <b>c</b> ), S7 ( <b>d</b> ), and S9 ( <b>e</b> ).....	103
<b>Figure 3.4</b>	<b>a</b> Typical histograms obtained for spheres and cubes (or octaedrons). <b>b</b> EDS analysis for sample S5 with spherical ( <i>left</i> ) and cubic-shaped ( <i>right</i> ) particles.....	104
<b>Figure 3.5</b>	<b>a</b> Field-dependent magnetization curves at 300 K for samples S1, S3, S5, S7 and S9. <b>b</b> Detailed view of hysteresis loops between - 4 kOe and 4 kOe magnetic field normalized by the maximum $M_s$ magnetization at 300 K.....	105
<b>Figure 3.6</b>	<b>a</b> Field-dependent magnetization curves at 5 K for samples S1, S3, S5, S7 and S9. <b>b</b> Detailed view of hysteresis loops to emphasize the behavior at low fields.....	106
<b>Figure 3.7</b>	Magnetic properties as a function of the Zn content for samples S1, S3, S5, S7 and S9. <b>a</b> Coercivity ( $H_c$ ) at 5 K, <b>b</b> magnetizations at 5 K and 300 K and its theoretical value at 0 K deduced from Rietvelt refinement, and <b>c</b> $M_R/M_S$ ratio at 5 K.....	108
<b>Figura 4.1</b>	Representação de três situações onde o comportamento magnético pode representar uma potencial aplicação no efeito magneto-térmico. Em (a) a eficiência térmica é máxima, em que a área do minor loop compreende toda a área da histerese. Em (b) e (c), respectivamente, temos as situações encontradas no comportamento magnético de nanopartículas nos estados bloqueado e nanopartícula superparamagnética. Sendo $H_{SW}$ o campo a qual ocorre a reversão da magnetização.....	123
<b>Figura 4.2</b>	Esquema do aparelho utilizado para medir o índice SLP.....	125
<b>Figura 4.3</b>	Resultado do ensaio de hipertermia da amostra ZC1(3) ( $\phi = 0,2\%$ ). A figura mostra o incremento de temperatura causado pelo campo magnético AC.....	127
<b>Figura 4.4</b>	Resultado do ensaio de hipertermia da amostra ZC1(3) ( $\phi = 0,2\%$ ). A figura mostra a dependência linear do SLP à frequência.....	127
<b>Figura 4.5</b>	Resultado do ensaio de hipertermia das amostras de zinco-cobalto. A figura mostra o índice SLP varia em função da concentração de zinco.....	128

## LISTA DE ABREVIATURAS

---

AAS	Espectrometria de absorção atômica
<a>	Parâmetro de malha
DRX	Difração de raios X
$d_{rx}$	Diâmetro de raio X
DFT	Transformada Discreta de Fourier
DLVO	Derjaguim, Landau, Verwey e Overbeek
EDL-MF	Electric double layered magnetic fluids
EDX/EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
FFT	<i>Fast Fourier Transform</i> , Transformada Rápida de Fourier
FM	Fluido magnético
g	Grama
$H_c$	Campo coercivo
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução
JCPDS/ICDD	Joint Committee on Powder Diffraction Standards/ International Centre for Diffraction Data
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
mL	Mililitros
$M_s$	Magnetização de saturação
NPs	Nanopartículas magnéticas
PEG	Polietileno glicol
SLP	Specific Loss Power
$T_c$	Temperatura de Curie
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
TF	Transformada de Fourier

## RESUMO

---

Fluidos Magnéticos são alvo de pesquisas científicas, devido às propriedades químicas, estruturais, morfológicas e magnéticas das nanopartículas que os compõe. Esses materiais são estudados com a finalidade de torná-los cada vez mais eficientes e assim encontrar novas aplicações. O principal objetivo desta tese é investigar as propriedades químicas decorrentes da síntese de fluidos magnéticos a base de nanopartículas de ferritas mistas de zinco-cobalto, visando o ajuste da anisotropia magneto-cristalina, de modo, a desenvolver produtos mais interessantes para aplicações de geração/dissipação de calor. Para esse propósito, foram sintetizados fluidos magnéticos, do tipo *core-shell*, pelo método da coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino, compostos de nanopartículas baseadas em ferritas mistas de zinco-cobalto. A composição química foi avaliada por técnicas de espectroscopia de raios-X e espectroscopia de absorção atômica de energia dispersiva. A estrutura e a morfologia das nanopartículas foram investigadas por difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM), respectivamente. Confirmou-se a estrutura do tipo espinélio para todas as amostras. As análises das micrografias obtidas por TEM/HRTEM mostraram amostras esféricas com índice de polidispersão médio de  $0,28 \pm 0,07$ . Verificou-se e confirmou-se o papel preponderante da base na determinação do tamanho médio, onde as sínteses realizadas em NaOH revelaram, para o caso da mesma composição, nanopartículas em média maiores que as obtidas usando metilamina. Como perspectiva de aplicações para os nanomateriais investigou-se as propriedades magnéticas e o efeito magneto-térmico, sendo os resultados fortemente influenciados pela composição do núcleo, apresentando um índice SLP como o dos materiais comerciais. E verificou-se que o índice SLP muda com o incremento de zinco. Evidenciando que há um pico em torno de 30% de zinco e que isso depende de muitos fatores, como a anisotropia, a homogeneidade local da composição química *core-shell*, entre outros.

**Palavras chave:** Nanopartículas magnéticas, Ferritas mistas, Propriedades magnéticas, Efeito magneto-térmico.



## ABSTRACT

---

Magnetic fluids are target of scientific research, due to the chemical, structural, morphological and magnetic nanoparticles that compose them. These materials are studied with the aim of making them more efficient and thus find new applications. The main goal of this thesis is to investigate the chemical properties resulting from the synthesis of magnetic fluids based on mixed zinc-cobalt ferrite nanoparticles, aiming the tuning of magneto-crystalline anisotropy so as to develop more interesting products for the generation/dissipation of heat applications. For this purpose, magnetic fluids of core-shell type were synthesized, by the hydrothermal coprecipitation method in alkaline medium, composed by mixed zinc-cobalt ferrite nanoparticles. The chemical composition was evaluated by X ray Spectrometry and Energy Dispersive X-ray Spectrometry. The structure and morphology of the nanoparticles were investigated by X-ray diffraction (XRD) and Transmission Electron Microscopy (TEM), respectively. The structure of the spinel type for all samples was confirmed. The analyses of the micrographs obtained by TEM / HRTEM have shown spherical samples with an average polydispersity index of  $0.28 \pm 0.07$ . It was found and confirmed the predominant role of the base on size determination, where the syntheses performed with NaOH revealed in the case of nanoparticles with same composition, larger in average than those obtained using methylamine. As perspective of applications for the nanomaterials the magnetic properties and magneto-thermal effect, have been investigated. The results are strongly influenced by the core composition, presenting a SLP index as the commercial materials. It was found that the SLP index changes with increasing zinc content. Indicating that there is a peak at around 30% of zinc and that it depends on many factors such as anisotropy, local homogeneity of the chemical core-shell composition, among others.

**Keywords:** Magnetic nanoparticles, Mixed ferrites, Magnetic properties, Magneto-thermal effect.

## Introdução Geral

---

Muitos dos grandes avanços tecnológicos do século XX, tais como as telas de cristal líquido e a alta capacidade de armazenamento de dados dos discos rígidos de computadores, nasceram de investigações nas áreas de nanociência e nanotecnologia. Sendo elas responsáveis por grandes avanços na área de materiais, constituindo assim um dos principais focos atuais das atividades de pesquisa, desenvolvimento e inovação em todo o mundo no século XXI.

Os fluidos magnéticos, genericamente chamados de ferrofluidos, são dispersões coloidais de nanopartículas magnéticas com diâmetro médio de 10 nm em um líquido carreador.<sup>1</sup>

Neste nanomaterial coloidal, devido à conjugação original de propriedades líquidas e magnéticas, surge uma resposta macroscópica do líquido a um parâmetro externo extremamente potente, o campo magnético, fazendo com que os fluidos magnéticos, possam assim ser confinados, deslocados, deformados e controlados. Essa é a grande peculiaridade dos ferrofluidos em relação aos fluidos comuns.

O estudo das nanopartículas magnéticas e dos fluidos magnéticos tem atraído a atenção dos cientistas por causa de suas propriedades elétricas, estruturais e magnéticas. Na literatura são encontrados diversos trabalhos que comprovam que as propriedades do material a base de nanopartículas magnéticas, o tamanho das nanopartículas e a composição estequiométrica, são fortemente influenciados pelo método de síntese utilizado na preparação. Atualmente, existem muitos estudos que não só abordam os métodos de preparação de nanopartículas, mas também procuram correlacionar as propriedades de cada tipo de ferrita com as condições de síntese.

As nanopartículas representam uma importante classe de materiais tecnológicos, devido às suas propriedades notáveis que as tornam adequadas para uma grande variedade de aplicações, que incluem fluidos magnéticos,<sup>2</sup> dispositivos nanoeletrônicos,<sup>3</sup> registro magnético de alta densidade,<sup>4</sup> dispositivos magneto-ópticos,<sup>5</sup> aplicações biomédicas,<sup>6</sup> terapia de câncer,<sup>7</sup> imagem por ressonância magnética (MRI),<sup>8</sup> vetores de drogas<sup>9</sup> e agentes para hipertermia.<sup>10,11</sup>

As nanopartículas de ferritas (recebem esse nome, pois possuem ferro em sua estrutura) têm estrutura cristalina análoga a do mineral espinélio ( $MgAl_2O_4$ ) e podem ser classificadas como simples ou mistas, com fórmula geral,  $MFe_2O_4$ , onde M é um metal, geralmente do período do ferro ( $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  e  $Mn^{+2}$ ). No caso das ferritas mistas, que são objeto de estudo deste trabalho, M é uma combinação de dois metais de transição do período do ferro, assim, a fórmula geral pode ser escrita da seguinte maneira,  $M'_x M''_{1-x} Fe_2O_4$ .

Em razão das propriedades magnéticas apresentadas pelas ferritas de cobalto ( $CoFe_2O_4$ ), estas têm sido muito usadas tanto no estado puro como combinadas com outras ferritas. A dopagem da ferrita de cobalto com um elemento não magnético como o zinco é de

grande interesse para o desenvolvimento de novos materiais de dimensões nanométricas, uma vez que assim é possível controlar algumas propriedades do material como a anisotropia magnética e a magnetização de saturação.

A ferrita de cobalto apresenta excelente estabilidade química e elevada dureza, sendo um ótimo material para mídias de gravação e outras aplicações tecnológicas.<sup>12</sup> Uma propriedade da ferrita de cobalto é que o material é magneticamente duro, ou seja, apresenta grande resistência à magnetização e desmagnetização, enquanto todas as outras ferritas são magneticamente moles (macias). Isso significa que a ferrita de cobalto possui alta coercitividade e elevada remanência, bem como baixa permeabilidade inicial e grandes perdas de energia por histerese.

A maioria dos trabalhos que relatam a síntese, os diferentes tipos de caracterização e as aplicações das ferritas mistas do tipo  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ , muitas vezes demonstram que as propriedades magnéticas são alteradas pela adição de zinco nas ferritas.

As propriedades magnéticas da ferrita de zinco ( $ZnFe_2O_4$ ) são determinadas pela estrutura, que, por sua vez, é afetada pelas condições de síntese.<sup>13</sup> O estudo de ferritas mistas contendo zinco é de grande interesse científico e tecnológico, pois a diluição com zinco permite diminuir a anisotropia magnética de ferritas altamente anisotrópicas, como, por exemplo, a ferrita de cobalto.

Estudos recentes<sup>14</sup> utilizando nanopartículas do tipo *core-shell* de  $CoFe_2O_4@MnFe_2O_4$  mostraram que o acoplamento magnético entre núcleos de ferritas macias e duras melhora a eficiência na conversão de energia para aplicações em hipertermia. Nanopartículas de magnetita dopadas com cobalto foram utilizadas como uma boa estratégia para ajustar a anisotropia magnética e, portanto, aumentar os valores de SLP (Specific Loss Power), que é um índice usado para quantificar a eficiência de aquecimento do material.<sup>15</sup>

A elaboração de óxidos de ferro com outros metais é muito atraente porque os parâmetros físicos podem ser convenientemente ajustados através de variações na estequiometria. O uso de um material magnético com uma baixa temperatura de Curie ( $T_C$ ) permite uma auto-regulação eficaz da hipertermia.<sup>16</sup> No caso das ferritas de zinco-cobalto, a substituição de íons Zn altera a magnetização de saturação e reduz significativamente a temperatura de Curie ( $T_C$ ). Além disso, dispersões líquidas de nanopartículas baseadas em tais materiais de baixa  $T_C$  podem ser úteis para dispositivos magnéticos de refrigeração. Tais aplicações de troca de calor se beneficiam de uma grande variação da magnetização em função da temperatura (também chamado coeficiente termomagnético- $dM/dT$ ).<sup>17</sup> Em tais dispositivos, é vantajoso trabalhar com temperaturas baixas ou moderadas. Nesse caso, é importante a produção de fluidos magnéticos com grande coeficiente termomagnético, baseado em nanopartículas com materiais de baixa- $T_C$ . Esses valores baixos de  $T_C$  podem ser obtidos utilizando nanopartículas de ferritas mistas de zinco com o aumento do teor de Zn.<sup>18</sup>

O objetivo global deste trabalho é a síntese de fluidos magnéticos do tipo *core-shell*, compostos por nanopartículas de ferritas mistas de zinco e cobalto ( $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$ ), utilizando o método da coprecipitação hidrotérmica, para valores de x entre 0.1 e 0.9.

Os objetivos específicos do trabalho são:

- ✓ Apresentar um estudo sobre a influência do pH da base utilizada na síntese, no controle do tamanho das nanopartículas;
- ✓ Tentar entender como a variação da composição (x) pode mudar as propriedades magnéticas das ferritas mistas e
- ✓ Apresentar um estudo preliminar sobre as propriedades de troca de calor, princípio utilizado nos promissores tratamentos de enfermidades por meio da hipertermia magnética.

A seguir, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nessa tese. Sendo que a tese está dividida basicamente em quatro capítulos, como descrito abaixo:

O primeiro capítulo apresenta inicialmente uma revisão bibliográfica no que diz respeito à obtenção e aplicação das ferritas mistas. Em seguida são apresentadas as etapas do processo selecionado para elaborar os fluidos magnéticos que serão investigados. Depois de produzidos, os materiais foram submetidos a uma ampla caracterização. Assim, serão abordadas a caracterização química, estrutural e morfológica das nanopartículas, bem como os resultados obtidos destas análises.

No segundo capítulo são apresentadas as propriedades magnéticas das amostras líquidas de ferrofluidos, na qual são evidenciados os comportamentos regidos pelas equações de Langevin. A partir desses estudos são obtidos resultados preliminares que mostram as potencialidades da variação da composição no controle das características das amostras.

No terceiro capítulo são apresentadas as propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de ferritas de zinco-cobalto. Com base nos resultados experimentais e publicados na literatura, são mostradas que essas propriedades são fortemente influenciadas pela proporção de zinco e de cobalto na composição das nanopartículas.

E no quarto capítulo é abordada a capacidade das nanopartículas de atuarem em aplicações de troca de calor, sendo então destacadas as principais propriedades que devem ser levadas em consideração para esse tipo de aplicação, bem como são apresentados resultados magnéticos preliminares que indicam o potencial uso desse efeito e a confirmação com os ensaios de hipertermia magnética.

## Capítulo 1

### Elaboração, Caracterização Química, Estrutural e Morfológica de Fluidos Magnéticos à Base de Nanopartículas de Ferritas do Tipo



#### 1.1 Revisão bibliográfica

Em comparação com as ferritas simples, as ferritas mistas apresentam propriedades magnéticas diferenciadas e muitas vezes intermediárias ampliando assim as possibilidades de aplicações biomédicas e tecnológicas.<sup>19</sup> Em todos os tipos de ferritas mistas, as propriedades magnéticas dependem da distribuição dos cátions na rede cristalina e da sua microestrutura.

Algumas dessas aplicações exigem elevada pureza das ferritas com microestruturas finamente granuladas, densas e homogêneas.<sup>20</sup> Além disso, processos complexos, precursores caros e baixas taxas de rendimento são problemas comuns encontrados nos diferentes métodos de preparação de nanopartículas de ferritas mistas.<sup>21</sup>

Em escala industrial as nanopartículas de ferritas são preparadas pelo método cerâmico tradicional. Neste caso, muitas vezes os produtos resultantes não apresentam propriedades reprodutíveis, não são homogêneos e também não apresentam a estequiometria desejada.

Exemplos de técnicas de síntese para nanopartículas de ferritas mistas incluem o método hidrotérmico,<sup>22, 23</sup> processo de coprecipitação,<sup>24</sup> sol-gel,<sup>25</sup> sol-gel/autocombustão,<sup>26</sup> síntese química de combustão,<sup>27</sup> reação em estado sólido<sup>28</sup> e a técnica de decomposição térmica de precursores.<sup>29</sup>

A maioria dos trabalhos que relatam a síntese, os diferentes tipos de caracterização e as aplicações das ferritas do tipo  $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , muitas vezes demonstram que as propriedades magnéticas são alteradas pela adição de zinco nas ferritas.

Köseoğlu. Y. *et al.*,<sup>30</sup> sintetizaram nanopartículas de ferritas de cobalto dopadas com zinco,  $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.8$ ), utilizando o método de micro-ondas/combustão. A partir de nitratos de cobalto, zinco e ferro em concentrações apropriadas, juntamente, com 1g de uréia (utilizada para manter o pH elevado, pois irá reagir e formar amônia). Os reagentes foram misturados a fim de se obter as soluções precursoras. Os cadinhos contendo os precursores foram colocados em um forno de micro-ondas e após a ebulição, atingiu o ponto de combustão espontânea que, ao final de cinco minutos, formou o pó de ferrita.

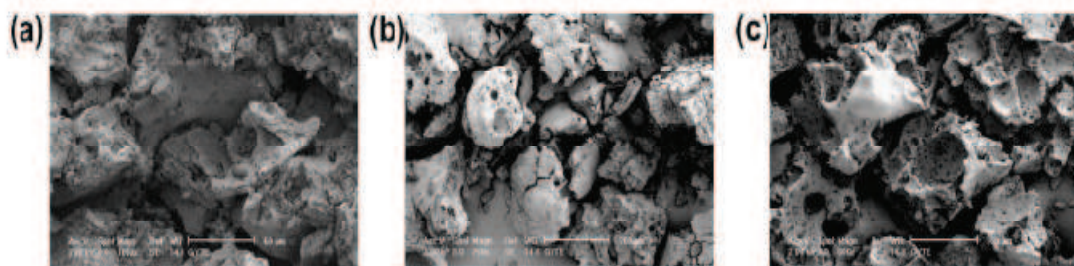
Análises de difração de raios X, feitas pelos autores, confirmaram a presença de uma estrutura cúbica do tipo espinélio, o tamanho médio cristalino ( $d_{RX}$ ) obtido pela técnica, ficou entre 35,1 e 39,1 nm. Observou-se que o valor do parâmetro de malha,  $\langle a \rangle$ , para cada composição diminui com o aumento da substituição do íon cobalto (tabela 1.1). Os autores

relatam que isto ocorre provavelmente devido a variação dos valores dos raios iônicos dos cátions, pois o raio iônico do íon  $\text{Co}^{2+}$  (0,72 Å) é menor do que o do íon  $\text{Zn}^{2+}$  (0,74 Å).<sup>30</sup>

Nanopartículas	$d_{RX}$ (nm)	$\langle a \rangle$ (Å)
$\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	39,1	8,426(±1)
$\text{Co}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	35,1	8,412(±3)
$\text{Co}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	37,5	8,396(±2)

**Tabela 1.1** – Diâmetros ( $d_{RX}$ ) e parâmetros de malha ( $\langle a \rangle$ ) para as amostras de nanopartículas de zinco-cobalto.<sup>30</sup>

Micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV), apresentadas pelos autores (figura 1.1), revelaram que as amostras tinham uma rede porosa, semelhante a uma espuma, com área superficial significativa que foi atribuída ao escapamento de gases durante a reação de combustão. Medidas de magnetização mostraram que as amostras contendo menos cobalto ( $\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) apresentaram um comportamento superparamagnético a 300 K e a temperatura de bloqueio aumentou com o aumento da concentração de cobalto nas amostras.

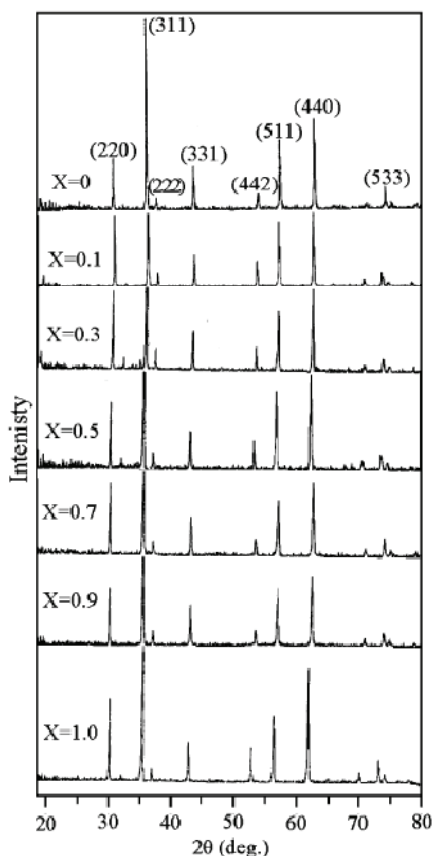


**Figura 1.1** - Micrografias de MEV de nanopartículas de  $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , sendo que (a)  $x = 0.2$ , (b)  $x = 0.4$ , (c)  $x = 0.8$ .<sup>30</sup>

Pelo método da decomposição térmica de oxalatos, Bayoumi *et al.*,<sup>31</sup> produziram amostras policristalinas de  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , com  $x$  variando entre 0.0 e 1.0. Os materiais de partida foram os sólidos de oxalato de cobalto, zinco e ferro. Esses oxalatos de metais foram preparados por precipitação a partir de solução aquosa de seus sais de sulfato, utilizando ácido oxálico de grau analítico. Para a preparação dos oxalatos de metais mistos, sete misturas desses metais com razões molares foram calculados, equivalentes à formação de  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$  e 1.0). Após a decomposição térmica dos oxalatos, as ferritas mistas foram preparadas através do recozimento das misturas de oxalatos, em uma mufla a 1000 °C durante três horas sob atmosfera de ar.

Em seguida, as amostras foram rapidamente resfriadas até a temperatura ambiente e mantidas em dessecador. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, termogravimetria e espectroscopia Mössbauer. A análise dos resultados de difração de raios X revelou a formação de uma estrutura espinélio (figura 1.2) e o tamanho das nanopartículas

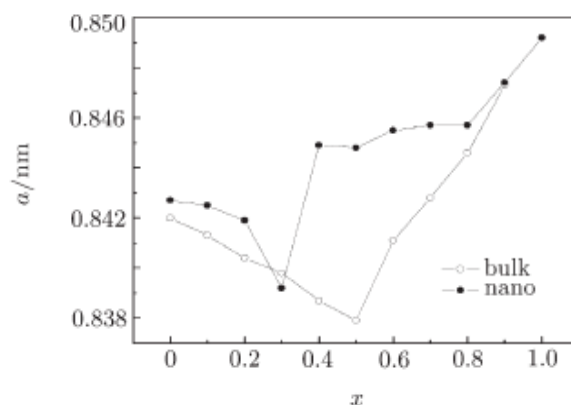
variou entre 100 e 130 nm. O estudo de distribuição de cátions por espectroscopia Mössbauer mostrou que, com a adição de zinco, o sistema varia de uma estrutura espinélio inverso para uma estrutura espinélio normal. O valor do parâmetro de malha aumentou linearmente, em função da substituição dos íons cobalto por íons zinco que possuem um raio iônico ligeiramente maior, seguindo assim a lei de Vegard.<sup>32</sup>



**Figura 1.2** – Difratomogramas obtidos por meio da difração de raios X para as nanopartículas de  $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .<sup>31</sup>

Wang *et al.*,<sup>33</sup> prepararam nanopartículas de  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , com  $x$  variando de 0.0 a 1.0, usando o método sol-gel a partir de uma mistura de nitratos de cobalto, zinco e ferro, dissolvidos em água deionizada, nas proporções adequadas. Álcool polivinílico (PVA) foi adicionado aos nitratos para formar um gel, o precursor foi aquecido a  $800^\circ\text{C}$  para obter partículas finas de cobalto e zinco.

A estrutura cristalina foi investigada por medidas de difração de raios X. Medidas de magnetização foram realizadas à temperatura ambiente. O diâmetro das nanopartículas obtidas foi de aproximadamente 35 nm e as características deste material nanométrico foram comparadas com as do mesmo material na forma maciça (*bulk*) e foi observado que o parâmetro de malha das ferritas nanométricas é maior que nas ferritas macroscópicas, conforme a figura 1.3.

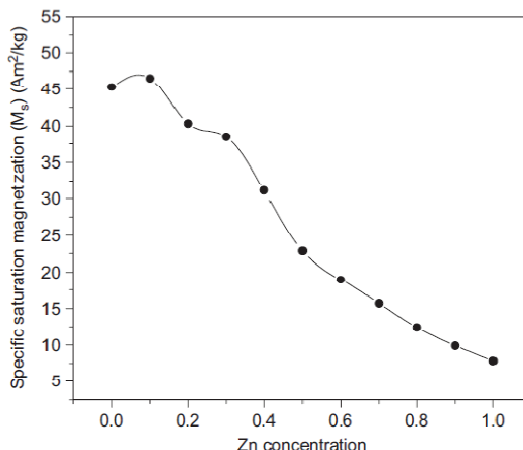


**Figura 1.3** – Parâmetro de malha ( $a/nm$ ) versus concentração de zinco ( $x$ ), para as nanopartículas de  $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) e para o material maciço (*bulk*).<sup>33</sup>

Pelo método de coprecipitação Vaidyanathan *et al.*,<sup>34</sup> sintetizaram nanopartículas de  $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  com  $x$  variando entre 0 e 1.0. Experimentalmente, a proporção molar dos sais  $M^{+2}/Fe^{+3}$  é de 0,5, onde  $M^{+2} = (Co^{+2} + Zn^{+2})$ . Soluções aquosas de cloreto de cobalto, de zinco e de ferro em suas respectivas estequiometrias (100 mL de  $CoCl_2$  0,5 molar, 100 mL de  $ZnCl_2$  0,5 molar e 100 mL de  $FeCl_3$  2 molar, no caso de  $Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  e similarmente para os outros valores de  $x$ ), as soluções foram misturadas e mantidas a 60 °C. Essa mistura foi adicionada à solução em ebulição de NaOH (0,63 molar dissolvido em 1200 mL de água destilada), depois ajustou-se o pH em cerca de 12, por 10 segundos sob agitação constante. As soluções foram mantidas a 85 °C durante uma hora. Esse tempo foi suficiente para a transformação dos hidróxidos em ferritas do tipo espinélio (desidratação e o rearranjo atômico envolvido na conversão da fase intermediária hidróxido em ferrita). Uma quantidade suficiente de partículas foi coletada nessa fase usando separação magnética, estas partículas foram lavadas várias vezes com água destilada seguida de acetona e secas à temperatura ambiente. Esse grupo de amostras foi chamado de S1. Outro grupo de amostras teve as partículas precipitadas cobertas com ácido oléico, usado como surfactante. O ácido oléico foi usado como agente surfactante, sendo este um método adequado para a preparação de ferrofluido, utilizado pelos autores também em outro trabalho.<sup>35</sup> O tamanho médio das partículas ( $d_{RX}$ ) variou entre 6,92 e 12,02 nm.

Os autores fizeram medidas de magnetização e foi verificado, como mostrado no gráfico da figura 1.4, que ocorreram alterações na magnetização de saturação específica com o grau de substituição de zinco. A partir do gráfico apresentado na figura 1.4 se pode observar que o padrão de variação da magnetização de saturação específica ( $M_s$ ) em função do teor de Zn, mostra um aumento para as pequenas substituições, passa por um valor máximo (46,55  $Am^2/kg$  a 1194,15 kA/m para  $x = 0.1$ ) e depois diminui.





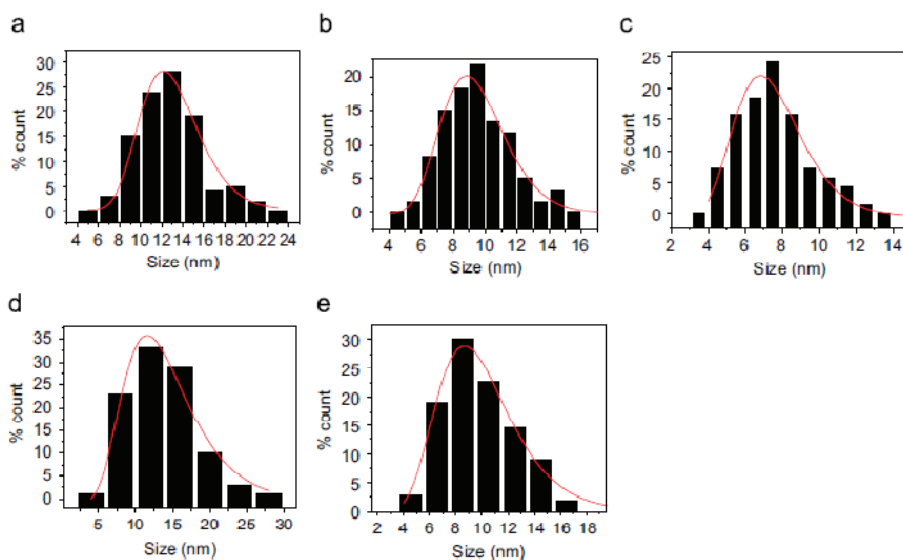
**Figura 1.4** – Variação da magnetização de saturação específica *versus* concentração de zinco, para as nanopartículas de  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  com x variando de 0 a 1.0.<sup>34</sup>

Com a finalidade de estudar a influência dos íons  $\text{Zn}^{+2}$  na estrutura e nas propriedades elétricas e magnéticas das ferritas de cobalto, Gul *et al.*,<sup>36</sup> prepararam nanopartículas de ferritas do tipo  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  com  $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$  pelo método da coprecipitação química. Os reagentes químicos utilizados pelos autores foram nitrato férrico, cloreto de cobalto e cloreto de zinco. Soluções aquosas desses materiais foram misturadas em meio alcalino (50 mL de NaOH 0,5 molar). As estequiometrias das soluções utilizadas eram 50 mL de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,18 molar, 50 mL de  $\text{ZnCl}_2$  0,02 molar e 50 mL de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  0,4 molar, no caso de  $\text{Co}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e similarmente para os outros valores de x. O reagente de precipitação (NaOH) foi misturado à solução de metais, contida em um béquer, com agitação constante, à temperatura ambiente. A solução foi aquecida até 70°C sob agitação constante. A velocidade de agitação foi mantida constante durante todo o experimento. O tamanho das partículas precipitadas foi controlado fixando os passos de coprecipitação. O pH das reações foi mantido entre 12,5 - 13. Os precipitados foram completamente lavados com água destilada até ficarem livres de íons de sódio e cloreto. O produto foi seco em um forno elétrico, a uma temperatura de 100°C durante a noite a fim de remover o conteúdo de água. O pó seco foi misturado homogeneamente num almofariz de ágata e pilão por 15 minutos. Foram feitas pastilhas do pó moído usando uma prensa hidráulica. As pastilhas foram sinterizadas a 600°C durante duas horas e então o forno foi desligado. As amostras foram arrefecidas até a temperatura ambiente e caracterizadas por DRX, susceptibilidade magnética a baixo campo AC, resistividade elétrica DC e constante dielétrica.

O tamanho médio das nanopartículas ( $d_{\text{RX}}$ ), calculado a partir das medidas de DRX, variou de 12 a 16 nm. O valor do parâmetro de malha aumentou linearmente com a concentração de zinco devido ao maior raio iônico do íon zinco em relação ao íon cobalto. As medidas de susceptibilidade magnética mostraram que a temperatura de Curie diminui com o aumento da concentração de zinco. A resistividade elétrica diminui com o aumento na temperatura das amostras e a constante dielétrica diminui com o aumento da frequência na região entre 100 Hz e 1 MHz para todas as amostras.<sup>36</sup>

Gözüak *et al.*,<sup>37</sup> sintetizaram pela rota hidrotérmica assistida por polietileno glicol (PEG), nanopartículas de  $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , com  $x$  variando entre 0 e 1. Foram investigadas as propriedades estrutural, morfológica e magnética das nanopartículas. Todos os reagentes foram utilizados sem purificação adicional. Numa experiência típica, quantidades estequiométricas de cloretos metálicos foram completamente dissolvidas em 20 mL de água destilada, sob agitação. Em seguida, 30 gramas de PEG-400, aquecido e derretido, foi adicionado à mistura anterior, seguido pela adição de certa quantidade de NaOH até o pH da solução atingir 11. Após agitação contínua durante uma hora, uma solução homogênea pôde ser obtida. A solução da mistura (60 mL) foi vertida em uma autoclave revestida com Teflon de aço inoxidável com um grau de enchimento de 60%. A autoclave foi mantida a 150°C durante 12 horas, e depois arrefecidas à temperatura ambiente naturalmente. Os produtos foram filtrados e lavados várias vezes com água destilada e etanol absoluto, e, finalmente, secou-se em um forno de vácuo a 70°C durante seis horas.

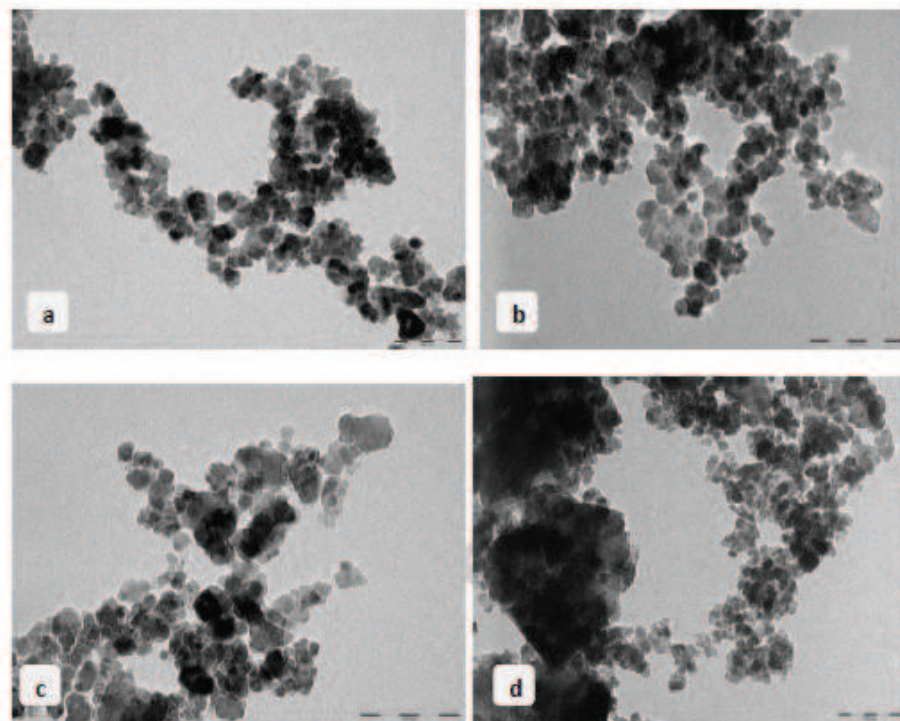
O tamanho médio das nanopartículas foi estimado por difração de raios X e variou entre 5 e 12 nm. A distribuição de tamanho foi obtida por TEM (Microscopia Eletrônica de Transmissão) e foi observado que o parâmetro de malha para cada composição diminuiu com o aumento da concentração de cobalto e segue a lei de Vegard.<sup>32</sup> Isto provavelmente ocorre devido à variação dos tamanhos dos íons  $\text{Zn}^{+2}$  (0,74 Å) e do íon  $\text{Co}^{+2}$  (0,72 Å). Os histogramas da distribuição de tamanho são apresentados na figura 1.5. Medidas de magnetização mostraram que, enquanto os materiais com alta concentração de zinco são superparamagnéticos à temperatura ambiente, os materiais com menos zinco são ferromagnéticos em temperaturas da ordem de 300 K.<sup>37</sup>



**Figura 1.5** – Distribuição de tamanho das nanopartículas de  $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  sendo, (a)  $x = 0.0$ , (b)  $x = 0.3$ , (c)  $x = 0.5$ , (d)  $x = 0.7$  e (e)  $x = 1.0$ .<sup>37</sup>

Ali *et. al.*,<sup>38</sup> fizeram um estudo do efeito da concentração de zinco, na estrutura e nas propriedades magnéticas, de nanopartículas de ferritas  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0; 0.05; 0.1; 0.2; 0.3$ ), sintetizadas pelo método sol-gel. Os precursores usados na síntese são:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , ácido cítrico e etanol. Inicialmente, uma quantidade estequiométrica dos nitratos precursores foi dissolvida em 50 ml de etanol, sob agitação constante, em temperatura ambiente, durante 30 minutos, uma quantidade de ácido cítrico (agente de estabilização) foi adicionada à mistura reacional, com a manutenção de uma proporção molar de 1:2 entre os nitratos de metal e o ácido cítrico. A solução foi então sonicada, utilizando um processador ultrasônico, durante 60 minutos a uma temperatura de 60 °C; a solução em seguida foi aquecida para evaporar o excesso de solvente, e concentrou, transformando-se em um gel. E assim, as amostras foram calcinadas a uma temperatura de 400 °C durante 6 horas.

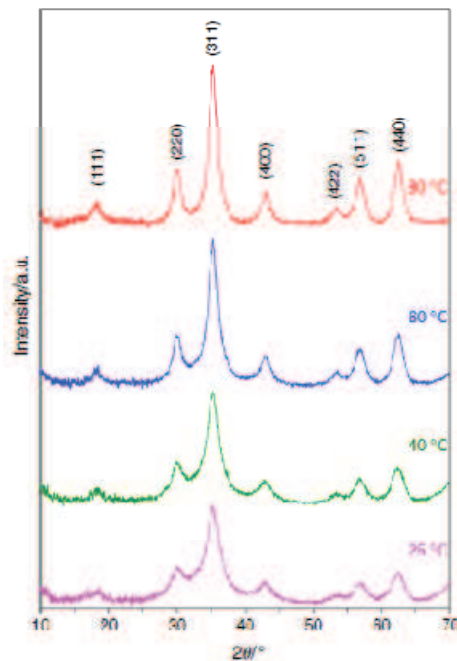
Os autores verificaram por DRX que a estrutura cristalina das amostras é do tipo espinélio e que a adição de zinco não altera a fase cristalina das partículas, estando os resultados de acordo com os dados relatados na literatura. Foram feitas medidas de magnetização e observou-se que a magnetização de saturação aumenta com a adição de uma pequena concentração de zinco. A figura 1.6 revela que as partículas possuem tamanho nanométrico com forma esférica e boa dispersão.<sup>38</sup>



**Figura 1.6** – Imagens TEM das amostras a)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , b)  $\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , c)  $\text{Co}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , d)  $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .<sup>38</sup>

Muntean *et. al.*,<sup>39</sup> sintetizaram nanopartículas magnéticas  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0,5$ ) utilizando dois métodos: decomposição térmica e o método de coprecipitação. A confirmação da formação da ferrita espinélio, foi feita por DRX, para ambos os métodos de síntese. O método de coprecipitação foi utilizado para sintetizar amostras em diferentes temperaturas (25, 40, 60 e 80 °C).

Os difratogramas obtidos pelos autores, por meio da difração de raios X (figura 1.7), mostram a formação de uma fase espinélio começando com 25 °C. à medida que o temperatura de síntese aumentou, a fase espinélio apresentou maior cristalinidade e o tamanho médio dos cristais aumentou da seguinte maneira: 4.7 nm (25 °C), 5.0 nm (40 °C), 5.5 nm (60 °C) e 6.3 nm (80 °C). Como resultado destas descobertas, os autores estabeleceram 80 °C, como a temperatura de síntese das ferritas mistas de cobalto-zinco por coprecipitação, pois o processo de formação da ferrita estava concluído nesta temperatura.



**Figura 1.7** – DRX dos precipitados obtidos em diferentes temperaturas.<sup>39</sup>

Com base na revisão bibliográfica, verificou-se que pelo método da coprecipitação, as ferritas obtidas possuem uma única fase, que as tornam adequadas como um material para obtenção de ferrofluidos. Entre as vantagens, destacadas pelas publicações, o processo de síntese de ferritas por coprecipitação é mais rápido e o rendimento é quase 100%.<sup>39</sup>

## 1.2 Metodologia: Elaboração de fluidos magnéticos

Na natureza não são encontrados fluidos homogêneos com propriedades ferromagnéticas. As propriedades magnéticas sempre estiveram relacionadas a certos materiais, como exemplo, o ferro no estado sólido. A ideia de um líquido magnético não é recente, mas permanece sendo amplamente estudada.

Em 1779 Wilson<sup>40</sup> realizou a primeira tentativa de obtenção de um fluido magnético, que consistia em obter partículas micrométricas de ferro, através da moagem de blocos sólidos de ferro, que eram dispersas diretamente em água. Um grande problema deste procedimento era o fato do colóide obtido não ser estável, devido ao tamanho das partículas (estabilidade coloidal) e a oxidação do ferro (estabilidade química). A partir de 1930, utilizando o mesmo método de moagem, Bitter<sup>41</sup> e Elmore<sup>42</sup> tentaram preparar um ferrofluido aquoso à base de partículas de magnetita. Entretanto, esse material ainda não era estável com o tempo, devido ao tamanho ainda muito grande dos grãos. Historicamente, a produção de ferrofluidos estáveis só foi conseguida algumas décadas depois, em virtude do aumento da tecnologia dos processos de obtenção das partículas, de tamanhos nanométricos, e a utilização de novos procedimentos de peptização.

Nos anos 1960 Rosensweig<sup>43</sup> desenvolveu, pela NASA, um método do tipo “top down”, que consistia na moagem de um material magnético maciço, em geral magnetita, em larga escala até a escala nanométrica na presença de surfactantes e a sua posterior solubilização em um meio apolar. Entretanto, este método era muito lento e dispendioso, além de não produzir fluidos magnéticos estáveis por um longo período. Nesse caso, os ferrofluidos são chamados de surfactados sem referência à presença de surfactantes adsorvidos na superfície das partículas, introduzindo uma repulsão do tipo estérica para contrabalançar as atrações interpartículas.

No início dos anos 1980 Massart<sup>44</sup> propôs outro método de síntese de fluidos magnéticos, baseado em uma metodologia do tipo “bottom-up”, na qual as nanopartículas são quimicamente sintetizadas e dispersas em um meio aquoso. Neste caso, as superfícies das mesmas são ricas em sítios metálicos hidratados capazes de trocar prótons com a dispersão, podendo gerar uma densidade de carga negativa, segundo o pH do meio. As cargas geradas introduzem forças de caráter repulsivo entre as partículas evitando a sua agregação e permitindo a formação de uma dupla camada elétrica. Esta nova classe de fluidos magnéticos recebe o nome de Electric Double Layered Magnetic Fluids (EDL-MF).<sup>1</sup> Os fluidos magnéticos elaborados e estudados neste trabalho foram obtidos utilizando-se essa metodologia do tipo “bottom-up”.<sup>45</sup>

Dentro dessa estratégia, a técnica de síntese escolhida foi a de síntese química do tipo coprecipitação hidrotérmica, que consiste em uma reação de hidrólise em meio alcalino. Esse método é considerado um dos métodos mais rápidos e versáteis de produção de nanopartículas. Por meio do controle dos parâmetros de síntese é possível produzir partículas magnéticas, cristalinas e com diâmetros entre 3 e 20 nm, sendo este o limite máximo de

tamanho ao qual as nanopartículas ainda podem ser consideradas como monodômios magnéticos.

Esse método foi escolhido para a elaboração dos fluidos magnéticos que são objeto de estudo, pois ele possibilita a variação da base utilizada, para que se possa controlar o tamanho das nanopartículas. Além de ser um método que possui muitas vantagens quando comparado com outros de via úmida, como simplicidade e facilidade de reprodução. E para as aplicações biológicas tem-se a vantagem de produzir nanopartículas hidratadas que são reativas em meio aquoso, possíveis de se tornarem biocompatíveis. Uma das desvantagens é a limitação na temperatura de reação, por ocorrer em meio aquoso, gera produtos com uma alta polidispersão de tamanho.

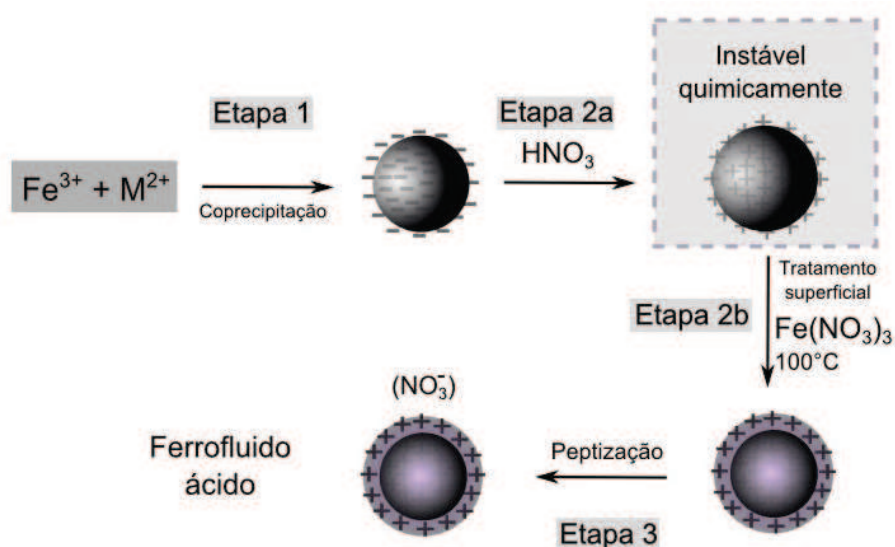
O processo de elaboração de um fluido magnético é composto por três etapas (esquemáticas na figura 1.8): obtenção das nanopartículas (etapa 1), acidificação (etapa 2a), tratamento químico de superfície (etapa 2b) e, finalmente a peptização das nanopartículas (etapa 3) em uma solução coloidal estável.

Foram utilizados, para a elaboração dos fluidos magnéticos, os seguintes reagentes puros (P.A.) da marca Vetec Química Fina:

- ✓  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (pureza 99%);
- ✓  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (pureza 99%);
- ✓  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (pureza 98%);
- ✓  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (pureza 99%);
- ✓  $\text{NaOH}$  (pureza 99%);
- ✓  $\text{HNO}_3$  (63% em água);

E  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (40% em água) da marca Aldrich.

As soluções aquosas foram preparadas com água deionizada Tipo I (Milipore Mili-Q. Qualidade do Gradiente).

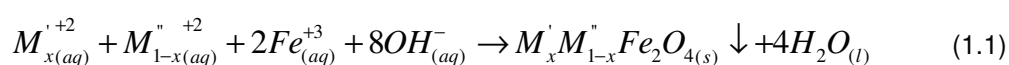


**Figura 1.8** – Diagrama esquemático de elaboração de um fluido magnético.

### 1.2.1 Obtenção das nanopartículas

A síntese química de nanopartículas de ferritas mistas, de fórmula geral  $M'_xM''_{1-x}Fe_2O_4$ , sendo  $M'_x = Zn^{+2}$  e  $M''_{1-x} = Co^{+2}$ , é efetuada através da condensação química de uma mistura de cátions divalentes,  $M^{+2}$  (Zn e Co), e de cátions trivalentes,  $Fe^{+3}$ , em meio alcalino. Trata-se de uma coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino, nomeada como etapa 1 (figura 1.8). Sendo que a coprecipitação é um método analítico no qual os compostos normalmente solúveis são removidos da solução por um precipitado.

A reação global de síntese pode ser expressa como:



A reação acima corresponde a um balanceamento global da síntese e não revela as etapas intermediárias complexas de policondensação inorgânica e polimerização que acontecem antes da precipitação das partículas. De fato, essas etapas ainda não foram bem elucidadas na literatura. Entretanto, sabe-se que durante a etapa 1 da síntese é que se pode controlar, dependendo da natureza da base, da velocidade de agitação e de adição dos reagentes e da temperatura, a dimensão, a morfologia e a polidispersão das nanopartículas.

Um parâmetro que pode gerar efeitos importantes no produto final obtido é a natureza e a concentração da base utilizada, ou seja, o pH de síntese vai influenciar diretamente no tamanho da partícula, desta forma, a natureza da base utilizada é importante no que diz respeito a velocidade com que os núcleos cristalinos serão formados.

Dependendo da eficácia da base utilizada em ser acceptor de prótons (grau de basicidade), irá induzir mais ou menos rapidamente também a formação de núcleos cristalinos, que na mesma direção poderão ter uma velocidade de crescimento mais ou menos rápida no tempo de síntese. Portanto, se espera que quanto maior o pH de síntese, maior a concentração da base forte de Bronsted,  $OH^-$ , e portanto mais eficazmente a estrutura do óxido seria organizada de forma a permitir o crescimento rápido do núcleo cristalino, no tempo de síntese, originando uma partícula maior. Um raciocínio contrário também poderia ser feito no sentido de se obter partículas cada vez menores.<sup>46</sup>

Em suma, em pH mais elevado ocorre o favorecimento do crescimento cristalino e partículas maiores são obtidas. Em pH mais baixo, ou seja, na utilização de bases mais fracas ocorre o favorecimento da nucleação e a formação de partículas menores. Neste trabalho, com o objetivo de se estudar a influência da base no tamanho das nanopartículas, bem como as propriedades decorrentes da variação do tamanho das mesmas, se utilizou duas diferentes bases: hidróxido de sódio (NaOH, pH=14) e metilamina ( $CH_3NH_2$ , pH=13).

A velocidade de adição dos reagentes também tem um papel importante na influência do tamanho da partícula. O fenômeno de nucleação ou de formação dos germes cristalinos é

fundamental no controle do tamanho e da polidispersão do nanomaterial obtido após o crescimento cristalino. A nucleação é iniciada logo após a supersaturação das espécies iniciais e finaliza quando a concentração destas espécies torna-se bastante pequena, quando o crescimento cristalino vem a ser o fenômeno predominante, os precursores condensam-se em torno dos germes existentes. Tais fenômenos de crescimento cristalino e de nucleação podem ocorrer simultaneamente. Se a nucleação é predominante em detrimento do crescimento cristalino, torna-se preferencial a formação de partículas pequenas. Se ocorrer o caso inverso, partículas com maiores tamanhos são esperadas.

Com isso, se a adição dos reagentes à mistura reacional for feita de maneira rápida, instantânea, ocorrerá a formação de vários núcleos ao mesmo tempo e conseqüentemente a formação de partículas pequenas. Em contrapartida, se a velocidade de adição dos reagentes for lenta, ocorre primeiramente a formação de núcleos e como a segunda adição será feita em um tempo posterior, ocorrerá o crescimento cristalino sobre esses primeiros núcleos formados, tendo-se assim a formação de partículas grandes.

Sabe-se que todos os outros parâmetros poderiam influenciar na variação do diâmetro, e aqui eles são mantidos constantes como mostrado na tabela a seguir:

<b>Agitação</b>	A agitação utilizada foi magnética, e durante a reação foi mantida no máximo do aparelho. A mesma agitação foi usada em todas as sínteses.
<b>Velocidade de adição dos reagentes</b>	A velocidade de adição foi rápida (cerca de seis segundos) e mantida a mesma para todas as sínteses. Isto foi possível com o uso de um funil.
<b>Volume de síntese</b>	O volume total de síntese foi mantido constante, em 2 litros, para todas as sínteses.
<b>Tempo de reação</b>	Para todas as sínteses, o tempo foi mantido constante em 30 minutos, com sua contagem iniciada, após a adição dos reagentes.
<b>Temperatura de síntese</b>	A temperatura em que ocorre a síntese é a de ebulição (100°C).
<b>pH de síntese</b>	pH=14 (NaOH) e pH=13 (CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ).

**Tabela 1.2** – Parâmetros de síntese utilizados na elaboração das amostras de fluidos magnéticos, a base de ferritas mistas de zinco-cobalto estudadas.

Neste trabalho, não se buscou variar o tamanho das nanopartículas em função da variação da velocidade de adição dos íons metálicos durante a síntese. Para todas as amostras, a velocidade de adição foi a mesma, feita de maneira rápida (como detalhado na



tabela 1.2), favorecendo a nucleação. A adição foi realizada quando a base encontrava-se em ebulição e a solução foi agitada vigorosamente durante a reação, sendo o tempo de reação de 30 minutos. Ao final desta etapa, as nanopartículas são obtidas na forma de um precipitado magnético, e nesse momento é feita a decantação das mesmas sobre uma placa magnética.

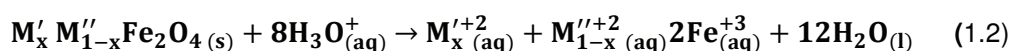
Ressalta-se que além do controle da velocidade de adição dos reagentes, na etapa 1, o pH inicial da mistura precisa ser controlado para evitar a hidrólise do metal à medida que a mistura é aquecida. E ainda, a concentração inicial da mistura deve atender a estequiometria da ferrita.

### 1.2.2 Tratamento químico de superfície

Ao final da etapa 1, as nanopartículas magnéticas são obtidas na forma de um precipitado. Como consequência do processo de preparação, essas são formadas em meio fortemente básico, são carregadas negativamente e as cargas negativas da superfície são contrabalanceadas por contraíons positivos,  $\text{Na}^+$  e  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  (cátions de sódio  $\text{Na}^+$ , quando a síntese é realizada em  $\text{NaOH}$  e cátions metilamônio  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  quando realizada em  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ). Para elaborar dispersões em água é preciso explorar sua carga de superfície, pois se os contraíons são apropriados e a força iônica suficientemente baixa, as repulsões eletrostáticas permitem a obtenção de soluções estáveis. Porém, nesse estágio sua estabilização ainda não é possível. Em decorrência à excessiva força iônica do meio, resultado dos coíons e contraíons dissociados pelos reagentes da síntese, a dupla camada elétrica é comprimida e promove efeitos de aglomeração (coagulação e floculação). Ainda, a presença de um excesso de íons polarizantes (como os cátions  $\text{Na}^+$  e  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ) impossibilita a peptização das partículas, devido à possibilidade de adsorção.<sup>47</sup>

Dessa maneira, torna-se necessário remover os co e contraíons da superfície das nanopartículas e diminuir o excesso de força iônica do meio. Então, é feita a lavagem das partículas com água, por algumas vezes, reduzindo-se ao máximo o volume do sobrenadante. Em seguida, o sistema é acidificado com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 2 mol/L e deixado em repouso por 12 horas (etapa 2a). Esse procedimento possibilita a neutralização do excesso de base e a dissolução de alguns produtos secundários que são formados durante o processo de síntese, cuja composição estequiométrica é diferente daquela das ferritas.<sup>46</sup> Após as 12 horas, é feita a remoção do excesso de ácido adicionado.

Após a etapa 2a, as partículas, por estarem em pH fortemente ácido (pH=2), são carregadas positivamente, mas não podem ser dispersas em meio ácido, pois são termodinamicamente instáveis, pois sabe-se que em pH ácido ocorre a degradação espontânea das nanopartículas de ferrita. Esta evolução ocorre por um processo de dissolução das nanopartículas, favorecido em pH's baixos:



A prevenção do ataque ácido às nanopartículas é alcançada na etapa 2b através de um procedimento empírico, no qual a dispersão coloidal magnética é fervida, na presença de uma solução oxidante de nitrato férrico,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0,5 molar), com o pH entre 2 e 3, por aproximadamente 20 minutos, para assim promover a oxidação das partículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) em maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), por meio de um processo hidrotérmico.<sup>48</sup> Esse processo introduz uma quebra de homogeneidade na composição química da nanopartícula, associada a um “enriquecimento” em ferro da camada superficial com composição média do tipo  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Esse procedimento garante ainda a estabilidade das nanopartículas frente a ataques ácidos e, juntamente com o núcleo de  $\text{M}^{+2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (no caso das ferritas mistas aqui estudadas, o núcleo é composto por  $\text{M}'_x\text{M}''_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , sendo  $\text{M}' = \text{Zn}$  e  $\text{M}'' = \text{Co}$ ), constitui a base para o modelo recentemente proposto de composição química do tipo *core-shell*.<sup>49</sup>

### 1.2.3 Peptização

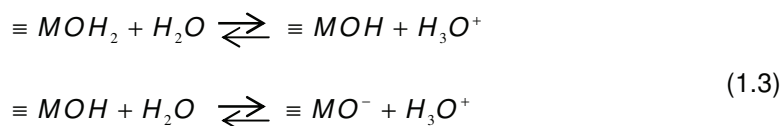
Depois do tratamento de superfície (etapa 2b), a força iônica do meio é muito grande e impede a peptização das partículas. Para se obter soluções coloidais estáveis, é preciso realizar sucessivas lavagens para diminuir a força iônica. Dessa forma, o precipitado é lavado com uma mistura de solventes: acetona/água, para diminuir a força iônica do meio. Em seguida, com o auxílio de uma placa magnética e de um sistema de sucção, o sobrenadante é extraído. Após algumas lavagens desse tipo, a força iônica é suficientemente pequena e as nanopartículas podem ser dispersas em uma solução de pH aproximadamente 2. Este procedimento corresponde à etapa 3 da figura 1.8.

As partículas assim colocadas em solução são caracterizadas por sua carga superficial, a qual, por meio das repulsões eletrostáticas, controla a estabilidade coloidal dos ferrofluidos, prevenindo a aglomeração das mesmas. Nesse sentido, a estabilidade coloidal de um EDL-MF pode ser explicada por um modelo DLVO (*Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek*), que consiste em um balanço energético que leva em consideração as interações atrativas de van der Waals e repulsivas do tipo eletrostática, além da interação dipolar magnética no caso de nanopartículas magnéticas. Esse balanço energético é interpretado por meio de um potencial de interação de par entre partículas, cujo perfil permite compreender, de forma geral, o diagrama de fase dos sistemas coloidais.

### 1.2.4 Carga de superfície em EDL-MF

Em coloides convencionais, a densidade superficial de carga das partículas pode ser obtida por ionização ou dissociação de grupos superficiais ou ainda, por adsorção de íons da solução na superfície.<sup>50</sup> No caso dos EDL-MF, observam-se, experimentalmente sóis estáveis em meio ácido ou básico, e em meio neutro ocorre coagulação, demonstrando assim que a

densidade superficial de carga é pH dependente. Em pH baixo (ácido) as partículas são positivamente carregadas, e em pH alto (básico) têm carga negativa. Essa carga de superfície é consequência das propriedades ácido-básicas dos grupos superficiais dos nanocristais. Sabe-se que a superfície das partículas se comporta como um ácido diprótico de Brønsted que conduz a partir dos equilíbrios ácido-básicos:



aos três tipos de sítios superficiais,  $\equiv MOH_2^+$  fortemente ácido (densidade superficial de carga positiva),  $\equiv MO^-$  em meio fortemente básico (densidade superficial de carga negativa) e  $\equiv MOH$  em meio neutro.

A análise dos equilíbrios existentes entre a superfície e a dispersão permitem determinar a dependência da densidade superficial de carga em função do pH do meio das constantes de equilíbrio termodinâmico relativas aos equilíbrios descritos pelas equações (1.3) e da concentração total de sítios superficiais. Utilizando-se de medidas simultâneas de potenciometria e condutimetria,<sup>51</sup> é possível determinar a variação da densidade superficial de carga em função do pH. Para as ferritas mistas aqui estudadas, estas medidas serão feitas futuramente. Em medidas já realizadas para ferritas convencionais observou-se que em meio neutro, essa densidade é fraca, as repulsões coulombianas entre as partículas são pouco eficazes e os colóides magnéticos não são estáveis. Para valores de pH inferiores a 3.5 e superiores a 10.5 a superfície das nanopartículas está eletricamente saturada e a interação eletrostática entre partículas é suficiente para estabilizar o coloide.

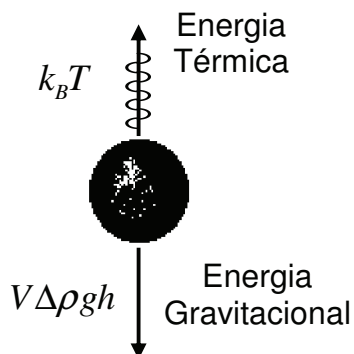
### 1.3 Estabilidade Coloidal

#### 1.3.1 Forças Interpartículas

A dispersão das partículas nanométricas em um solvente permite a formação de uma solução macroscopicamente homogênea ainda que microscopicamente bifásica – a solução coloidal<sup>52</sup> aqui chamada de fluido magnético em razão das propriedades magnéticas das partículas. Os parâmetros que influenciam a estabilidade da dispersão são: a dimensão e a morfologia das nanopartículas; o estado químico da sua superfície; e as interações partícula-partícula e partícula-solvente. Uma particularidade comum a este tipo de dispersão é a grande relação superfície/volume dos grãos que implica em uma grande interface entre a fase dispersa e o meio de dispersão. Nesta interface podem-se produzir diversos fenômenos, como as reações do tipo ácido-base ou a adsorção de espécies químicas (íons, moléculas, polímeros). Os fenômenos que se produzem na interface são determinantes para a estabilidade da solução coloidal uma vez que elas controlam as repulsões entre as partículas. Nos fluidos magnéticos,

como em outras suspensões coloidais, a estabilidade depende das energias atrativas (desestabilizantes) e repulsivas (estabilizantes).

Em primeiro lugar, para evitar a sedimentação do coloide o tamanho das partículas deve ser tal que a energia térmica seja superior a energia gravitacional (figura 1.9).



**Figura 1.9** – Esquema do balanço da energia térmica e energia gravitacional para evitar a sedimentação do fluido magnético.

Se  $\Delta\rho$  é a diferença de densidade entre o material magnético e o líquido carreador,  $h$  é a altura do grão de volume  $V$  no campo gravitacional de aceleração  $g$ , se supõem partículas esféricas ( $V = \frac{\pi d^3}{6}$ ), pode se deduzir, através de cálculos hidrodinâmicos, o diâmetro máximo que as partículas magnéticas devem ter para não sedimentarem sob a ação de um campo gravitacional:

$$d_{max} < \left( \frac{6\kappa_B T}{\pi\Delta\rho gh} \right)^{1/3} \quad (1.4)$$

onde  $\kappa_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura.

No caso dos líquidos magnéticos, dada a elevada densidade da partícula, seria necessário um diâmetro em torno de 10 a 15 nm para que o efeito gravitacional fosse contrabalanceado pela agitação térmica. No entanto, essa é uma condição necessária, porém não suficiente para manter a estabilidade dos fluidos magnéticos.

Por outro lado, as partículas são submetidas, como em todas as soluções coloidais, às interações de van der Waals, sempre atrativas entre duas partículas de mesma natureza. A energia de interação de van der Waals entre duas partículas esféricas idênticas de diâmetro  $d$  e onde a distância centro a centro é  $r$ , normalizada pela energia de agitação térmica  $\kappa_B T$ , é dada pela relação:

$$\frac{U_{vdW}}{\kappa_B T} = -\frac{A}{6\kappa_B T} \left[ \frac{2}{\alpha^2-4} + \frac{2}{\alpha^2} + \ln \frac{\alpha^2-4}{\alpha^2} \right] \quad (1.5)$$

onde  $\alpha = \frac{2r}{d}$  e  $A$  é a constante de Hamaker, da ordem de  $10^{-19}$  J para as ferritas do tipo espinélio utilizadas na elaboração dos fluidos magnéticos estudados neste trabalho.<sup>53</sup>

No caso dos fluidos magnéticos, contrariamente às soluções coloidais convencionais, existem interações dipolares magnéticas uma vez que cada partícula pode ser considerada como um pequeno dipolo permanente portando um momento magnético  $\mu = m_S V$ , onde  $m_S$  é a magnetização de saturação da nanopartícula e  $V$  o volume. Estas interações dipolares magnéticas apresentam a particularidade de serem de longa distância e dependentes da orientação respectiva dos momentos.

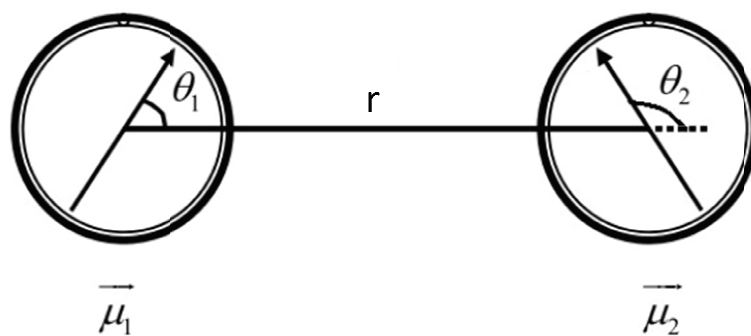
Considerando-se duas partículas esféricas idênticas, portando os dipolos  $\mu_1$  e  $\mu_2$  separadas por uma distância  $r$  (figura 1.10), o potencial de interação dipolar magnético normalizado pela energia de agitação térmica  $k_B T$  será dado por<sup>54</sup>:

$$\frac{U_{mag}}{k_B T} = -X (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \varphi) \quad (1.6)$$

onde  $\theta_1$  é o ângulo entre  $\vec{\mu}_1$  e  $r$ ,  $\theta_2$  é o ângulo entre  $\vec{\mu}_2$  e  $r$ , e  $\varphi$  é o ângulo azimutal entre os momentos magnéticos.  $X$  caracteriza a intensidade do acoplamento magnético, sendo um parâmetro adimensional dado por:

$$X = \frac{1}{k_B T} \frac{\mu_0 \mu_1 \mu_2}{4\pi r^3} \quad (1.7)$$

sendo  $\mu_0$  a permeabilidade magnética do vácuo.



**Figura 1.10** – Interação dipolar magnética. Ilustração dos momentos magnéticos associados a partículas distintas separadas por uma distância  $r$ .

Para uma dada distância  $r$  entre os dipolos, o valor deste potencial normalizado pela energia térmica pode variar entre  $-2X$  e  $2X$ , para situações onde os momentos estão alinhados horizontalmente apontando no mesmo sentido ou em sentido contrário. Uma máxima atração ocorre para  $U_{mag} = -2X\kappa_B T$ , ou seja, quando os dipolos encontram-se alinhados na mesma direção e sentido, o que ocorre quando um campo magnético é aplicado.

Em regimes diluídos os valores do parâmetro dipolar são em geral  $X \ll 1$ , o que determina um regime de interações fracas. Essas situações podem ser comparadas a um parâmetro de referência  $\psi_{dd}$ , dado por:<sup>55</sup>

$$\psi_{dd} = \frac{\mu_0 m_s^2 \pi d^3}{6 \kappa_B T} \quad (1.8)$$

onde  $m_s$  é a magnetização de saturação do nanomaterial e  $\psi_{dd}$  é uma característica do material, independente da fração volumétrica  $\phi$  da amostra.

Recrevendo a equação (1.7) em termos de  $\psi_{dd}$ , tem-se:

$$X = \frac{1}{4\pi} \psi_{dd} \phi = \frac{\gamma}{4\pi} \quad (1.9)$$

onde a fração volumétrica  $\phi$  surge quantificada geometricamente por  $\pi d^3/6r^3$  e  $\gamma$  é o parâmetro de interação dipolar do conjunto de partículas. Logo, se  $\gamma/4\pi \ll 1$  o acoplamento entre partículas será fraco ( $X \ll 1$ ).

Para obter uma solução coloidal estável, é necessário contrabalancear as atrações aqui descritas, adicionando uma componente repulsiva. Os fluidos magnéticos de dupla camada elétrica (EDL-MF) utilizados neste trabalho, em que as partículas são dispersas em meio polar (água), são estabilizados pela introdução de uma repulsão eletrostática que resulta da densidade superficial de carga elétrica presente na superfície das nanopartículas. Assim, os grãos portadores de cargas são considerados como macroíons e a natureza da força repulsiva eletrostática depende da distribuição de cargas em torno das partículas. Para calcular o potencial, é necessário resolver a equação de Poisson-Boltzmann que é linearizada para simplificar, conduzindo para objetos de tamanho finito, a expressão<sup>56</sup>:

$$\frac{U_{Elec}}{\kappa_B T} = \frac{\sigma^2 \pi d^2 e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r \kappa_B T \kappa^2 r} \exp[\kappa(d - r)] \quad (1.10)$$

onde  $r$  é a distância centro a centro entre as partículas,  $\sigma$  é a densidade superficial de cargas da partícula,  $\epsilon_0 \epsilon_r$  a permissividade dielétrica do solvente e  $\kappa^{-1}$  é o comprimento de Debye, ou seja, a espessura da dupla camada difusa. Este comprimento é dado por:

$$\kappa^{-1} = \left( \frac{e^2 \sum_i c_i z_i^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (1.11)$$

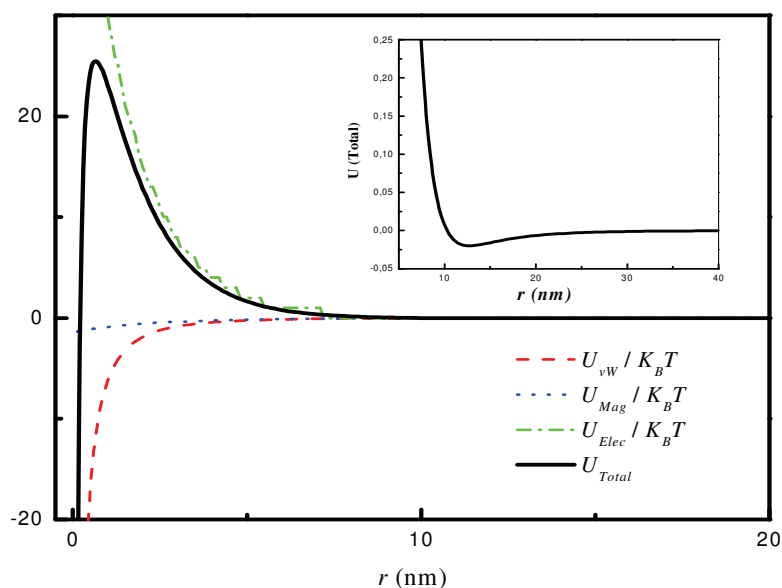
onde  $c_i$  é o número de íons  $i$  (pontuais), de cargas  $z_i$  por unidade de volume.

Nos fluidos magnéticos do tipo EDL-MF, as atrações dependem do material constituinte das partículas ao passo que as repulsões dependem, das condições físico-químicas da solução. Os parâmetros físico-químicos que controlam são: o pH da solução, modifica a carga da superfície influenciando o equilíbrio ácido-base existente entre a superfície e a solução, e a força iônica é importante para a natureza e a disposição da dupla camada elétrica em torno da partícula. O controle destes dois parâmetros permite uma repulsão eficaz, para contrabalançar as atrações e ter assim uma solução coloidal estável.

### 1.3.2 Potencial de Interação de Par

A abordagem que, comumente, é empregada na caracterização e na compreensão da estabilidade de coloides carregados convencionais foi desenvolvida há mais de 50 anos por *Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek*<sup>57,58,59</sup> (Teoria DLVO). Essa teoria avalia as interações entre partículas por meio de um potencial de par que inclui as interações repulsiva eletrostática, resultante da superposição das duplas camadas elétricas difusas das partículas e atrativa de *van der Waals*. Dessa forma, o potencial repulsivo está fortemente relacionado ao comprimento de *Debye* ( $D_L$ ), que delimita a extensão da parte difusa da dupla camada elétrica. No sentido de descrever a estabilidade de um ferrofluido EDL se adiciona à teoria DLVO um acoplamento magnético fraco obtendo assim um perfil típico de potencial total de interação de par calculado e representado na figura 1.11. O potencial de interação apresenta um mínimo primário, uma barreira de potencial intensa (que confirma a existência de uma repulsão eficaz que impede a agregação das partículas no mínimo primário) e um mínimo secundário bastante profundo (visível no *inset* da figura 1.11).

A existência de uma barreira de potencial suficientemente alta é necessária para a obtenção de sois estáveis. De fato, desde que a altura da barreira se torne da ordem de alguns  $k_B T$ , as flutuações térmicas são suficientes para vencer a barreira e desestabilizar o colóide que coalesce no mínimo primário. Essa altura depende de vários parâmetros: no que concerne a interação eletrostática, é o pH que fixa o valor do potencial de superfície e a força iônica que controla a “blindagem” deste potencial, mas ainda é necessário levar em conta as interações atrativas que dependem dentre outros do tamanho e do material. Nos fluidos magnéticos usuais, o pH é fixado entre 2 e 2,5, a força iônica é inferior a  $10^{-2}$  mol/L. Essas condições garantem geralmente uma altura de barreira máxima, as superfícies das partículas sendo saturadas em carga e a blindagem suficientemente pequena para garantir uma repulsão eficaz.



**Figura 1.11** – Potencial de interação de par calculado para o caso de um fluido magnético a base de nanopartículas de ferritas com diâmetro médio de 10nm. O pH da solução é igual a 2 (densidade superficial de carga máxima).<sup>51</sup>

#### 1.4 Amostras elaboradas

A síntese química dos fluidos magnéticos à base de nanopartículas de ferritas mistas do tipo  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$ , foi obtida a partir da condensação química de uma mistura de cátions divalentes ( $Zn^{+2}$  e  $Co^{+2}$ ) e de  $Fe^{+3}$  em meio alcalino, do tratamento de superfície e da peptização das nanopartículas (etapas abordadas nas subseções da seção 1.2 e esquematizadas na figura 1.8). As proporções tomadas dos metais obedeceram sempre a razão, Fe:Zn:Co, de 2:x:(1-x) com x variando de 0.1 a 0.9.

Foram sintetizadas nove amostras de fluidos magnéticos de composição  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$  (com x variando de 0.1 a 0.9) em hidróxido de sódio (NaOH), série de amostras nomeadas como ZC. E outras nove amostras, também de composição  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$  (com x variando de 0.1 a 0.9), em metilamina ( $CH_3NH_2$ ), série de amostras nomeadas como ZCm. Na tabela 1.3, são apresentadas as estequiometrias, as etapas de síntese e os nomes das amostras elaboradas, esta tabela foi inserida para facilitar a sistematização dos nomes das amostras e a leitura do texto da tese.

Para todas as amostras listadas na tabela 1.3 foi realizada a caracterização estrutural do pó, obtido após cada etapa de síntese, pela técnica de difração de raios X (DRX). A caracterização morfológica foi feita para as amostras de fluido magnético (etapa 3) da série ZC, utilizando-se as técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e TEM em alta



resolução (HRTEM). Sendo a caracterização química obtida por espectrometria de absorção atômica (AAS), para as amostras de fluido magnético da série ZC e ZCm e por espectrometria de fluorescência de raios X, para todas as amostras, após as três etapas de síntese. Cada uma das caracterizações será descrita nas seções a seguir, bem como apresentados os resultados experimentais obtidos e a discussão dos resultados, utilizando-se cada técnica.

<b>Composição das Ferritas Mistas</b>	<b>Etapas de síntese</b>	<b>Nomes das amostras elaboradas em NaOH</b>	<b>Nomes das amostras elaboradas em CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub></b>
Zn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.9</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1	ZC1(1)	ZC1m(1)
Zn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.9</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2a	ZC1(2a)	ZC1m(2a)
Zn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.9</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	ZC1(3)	ZC1m(3)
Zn <sub>0.2</sub> Co <sub>0.8</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1	ZC2(1)	ZC2m(1)
Zn <sub>0.2</sub> Co <sub>0.8</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2a	ZC2(2a)	ZC2m(2a)
Zn <sub>0.2</sub> Co <sub>0.8</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	ZC2(3)	ZC2m(3)
Zn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.7</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1	ZC3(1)	ZC3m(1)
Zn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.7</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2a	ZC3(2a)	ZC3m(2a)
Zn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.7</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	ZC3(3)	ZC3m(3)
Zn <sub>0.4</sub> Co <sub>0.6</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1	ZC4(1)	ZC4m(1)
Zn <sub>0.4</sub> Co <sub>0.6</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2a	ZC4(2a)	ZC4m(2a)
Zn <sub>0.4</sub> Co <sub>0.6</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	ZC4(3)	ZC4m(3)
Zn <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1	ZC5(1)	ZC5m(1)
Zn <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2a	ZC5(2a)	ZC5m(2a)
Zn <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	ZC5(3)	ZC5m(3)
Zn <sub>0.6</sub> Co <sub>0.4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1	ZC6(1)	ZC6m(1)
Zn <sub>0.6</sub> Co <sub>0.4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2a	ZC6(2a)	ZC6m(2a)
Zn <sub>0.6</sub> Co <sub>0.4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	ZC6(3)	ZC6m(3)
Zn <sub>0.7</sub> Co <sub>0.3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1	ZC7(1)	ZC7m(1)
Zn <sub>0.7</sub> Co <sub>0.3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2a	ZC7(2a)	ZC7m(2a)
Zn <sub>0.7</sub> Co <sub>0.3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	ZC7(3)	ZC7m(3)
Zn <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1	ZC8(1)	ZC8m(1)
Zn <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2a	ZC8(2a)	ZC8m(2a)
Zn <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	ZC8(3)	ZC8m(3)
Zn <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1	ZC9(1)	ZC9m(1)
Zn <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2a	ZC9(2a)	ZC9m(2a)
Zn <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	ZC9(3)	ZC9m(3)

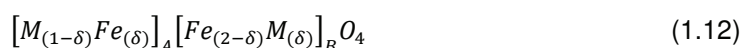
**Tabela 1.3** – Estequiometria teórica das amostras de ferritas mistas de zinco-cobalto após cada etapa de síntese e os nomes das amostras.

## 1.5 Caracterização estrutural das nanopartículas

### 1.5.1 Estrutura cristalina das ferritas

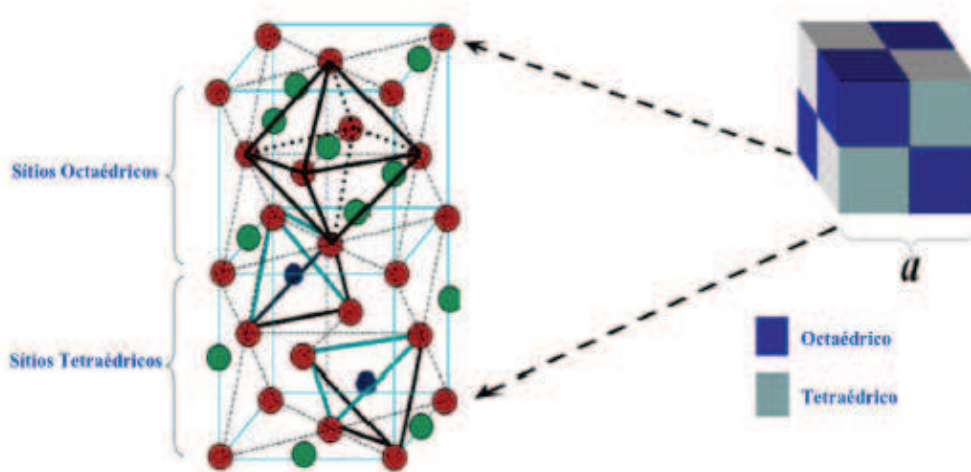
Os fluidos magnéticos aqui estudados são constituídos de nanopartículas à base de ferritas que têm estrutura cristalina do tipo espinélio<sup>60</sup> assim designada por ser similar a do mineral espinélio ( $MgAl_2O_4$ ). Esta estrutura é formada por um empacotamento cúbico compacto de 32 átomos de oxigênio, que formam 64 interstícios de simetria tetraédrica, que são geralmente designados pela letra A e 32 interstícios de simetria octaédrica, designados pela letra B. Esses sítios são parcialmente preenchidos: 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos são preenchidos por cátions metálicos.<sup>61</sup> A figura 1.12 mostra esquematicamente uma estrutura do tipo espinélio com os dois tipos de sítios intersticiais.

Os espinélios formados pelo empacotamento de átomos de oxigênio pertencem ao grupo designado “óxidos espinélios”. Quando um dos cátions metálicos da estrutura é o metal ferro na forma trivalente, esses materiais são chamados de ferritas. As ferritas do tipo espinélio têm fórmula geral  $MFe_2O_4$ , onde M é um metal, que no caso das nanopartículas que compõem os fluidos magnéticos é um metal de transição, geralmente do período do ferro ( $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  e  $Mn^{+2}$ ). Como um dos objetivos do presente trabalho é a elaboração de fluidos magnéticos a base de ferritas mistas, M é uma combinação de dois metais divalentes. Além disso, dependendo da disposição dos cátions nos sítios (A e/ou B), os espinélios podem ser classificados como normal, inverso ou misto, de tal maneira que a fórmula geral é insuficiente para representar, de forma correta, a relação entre os constituintes de um espinélio. Portanto, utiliza-se a representação cristalográfica, sendo ela mais completa e podendo ser utilizada para indicar os componentes de um espinélio, bem como a disposição destes nos sítios:



onde A e B indicam, respectivamente, os sítios tetraédricos e octaédricos, e  $\delta$  é o parâmetro de ocupação dos sítios pelos íons metálicos.

Teoricamente, as ferritas ( $MFe_2O_4$ ) deveriam ter exatamente a mesma distribuição; os metais divalentes  $M^{+2}$  nos sítios A e os íons  $Fe^{+3}$  nos sítios B, chamada de estrutura normal, porém isso geralmente não ocorre. Muitas outras ferritas possuem a estrutura inversa, isto é, os íons divalentes ocupam os sítios B e os íons trivalentes estão igualmente distribuídos entre os sítios A e B. Frequentemente, em materiais nanoestruturados os íons trivalentes e divalentes podem ocupar os dois tipos de sítios formando estruturas mistas. Esse tipo de distribuição catiônica, fora do equilíbrio, pode ser caracterizado por várias técnicas experimentais, como por exemplo, a absorção de raios X.



**Figura 1.12** - Representação dos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) na estrutura espinélio. Sendo  $a$  o parâmetro de malha, que consiste no comprimento da aresta na rede cúbica.

A cristalização em uma estrutura espinélio, normal ou inversa, pelos metais estudados é governada pela energia de estabilização, que resulta da influência do campo cristalino.<sup>62</sup> Dependendo dos elementos, a configuração mais favorável será um ambiente tetraédrico ou octaédrico. No caso das ferritas aqui estudadas, o metal trivalente é o ferro, de configuração  $d^5$ , que não tem preferência entre os sítios A e B. Se  $M^{+2}$  tem uma configuração  $d^6$ ,  $d^7$ ,  $d^8$  ou  $d^9$ , a estrutura inversa é preferida e se a configuração é  $d^{10}$ , a estrutura normal é privilegiada. Dessa forma, as ferritas de cobalto ( $d^7$ ) cristalizam em uma estrutura inversa contrariamente a ferrita de zinco ( $d^{10}$ ) que apresenta uma estrutura normal. Ainda, as estruturas normais e inversas representam os casos extremos e nas ferritas mistas a distribuição catiônica é intermediária, elas são conhecidas então como estruturas espinélio do tipo mista.

	Sítios Intersticiais		Distribuição dos Cátions	
	Quantidade	Ocupação	Normal ( $\delta=0$ ) $[M]_A[Fe]_B O_4$	Inverso ( $\delta=1$ ) $[Fe]_A[MFe]_B O_4$
Sítios A Tetraédricos	64	8	$8 M^{+2}$	$8Fe^{+3}$
Sítios B Octaédricos	32	16	$16 Fe^{+3}$	$8Fe^{+3} \quad 8M^{+2}$

**Tabela 1.4** – Características da estrutura espinélio.

### 1.5.2 Estudo por difração de raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. A técnica é aqui utilizada para a caracterização das fases cristalinas após cada etapa de elaboração dos fluidos magnéticos, pois ela apresenta algumas vantagens como a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos, visto que o perfil de difração obtido é característico de cada fase cristalina, além da possibilidade de se analisar os materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa de cada fase obtida após cada uma das três etapas de síntese (1, 2a e 3).

Essa técnica é baseada na interação da radiação eletromagnética com a estrutura cristalina, cujas dimensões características são comparáveis com os comprimentos de onda da radiação. A periodicidade da rede cristalina induz a existência de um feixe difratado (interferência construtiva) dentro de certas direções do espaço e essas direções são características do edifício cristalino. A relação entre o ângulo de difração  $\theta$ , o comprimento de onda  $\lambda$  da radiação e as distâncias interplanares  $d_{hkl}$  de uma família de planos reticulares é dada pela equação de Bragg:<sup>63</sup>

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta = n\lambda \quad (1.13)$$

onde  $n$  é um número inteiro chamado de ordem de reflexão,  $\theta$  é o ângulo de incidência, também chamado ângulo de Bragg.

Reconhecendo-se o ângulo de incidência, bem como o comprimento de onda, utilizando-se a equação (1.13), se calcula as distâncias interplanares ( $d_{hkl}$ ) e avalia-se a intensidade relativa dos picos de difração, sendo possível assim comparar seus valores aos valores padrões das tabelas JCPDS/ICDD (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards/ International Centre for Diffraction Data*) para cada material. Por meio deste método, consegue-se indexar os picos característicos associados às famílias de planos ( $h$ ,  $k$ ,  $l$ ) da estrutura cristalina. No caso das ferritas mistas do tipo espinélio, elaboradas e estudadas nesse trabalho, que possuem estrutura cúbica, a distância interplanar está relacionada aos *Índices de Miller*, que representam a orientação das famílias de planos cristalinos:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1.14)$$

Utilizando a equação (1.14) e estando o difratograma indexado, é possível calcular o parâmetro de malha  $\langle a \rangle$  e comparar seu valor aos valores de referência dados pelas tabelas JCPDS.

Um cristal perfeito é constituído pela repetição infinita e periódica de uma base utilizando-se as operações de simetria pontual e translação. Nesse caso, a intensidade difratada corresponde a uma linha infinitamente fina (pico de Dirac). A redução da extensão do cristal conduz a um alargamento do pico de difração, como observado primeiramente por Scherrer, em 1918. O diâmetro médio cristalino das nanopartículas ( $d_{RX}$ ) é estimado por meio da análise da largura do pico de difração de maior intensidade. Essa estimativa é feita através da equação de Scherrer:<sup>64</sup>

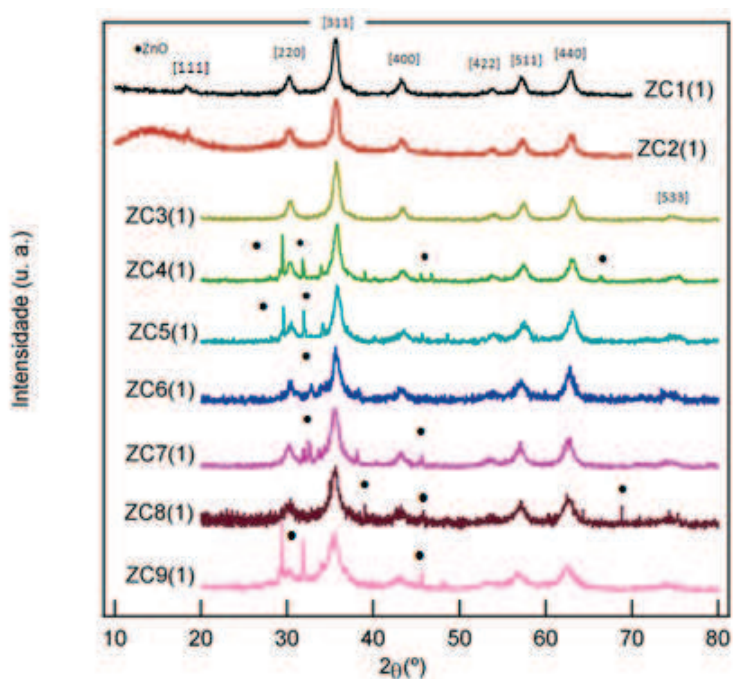
$$d_{RX} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1.15)$$

onde  $K$  é o fator de correção ( $0,7 \leq K \leq 1,7$ ) que depende da forma da partícula, dos índices ( $h$ ,  $k$ ,  $l$ ) dos planos refletores, da definição particular usada para a largura do feixe assim como daquela relativa à dimensão da partícula. No caso das nanopartículas estudadas como elas são aproximadamente esféricas, o valor usado da constante é 0,9 e  $\beta$  é a largura a meia altura do pico de maior intensidade.

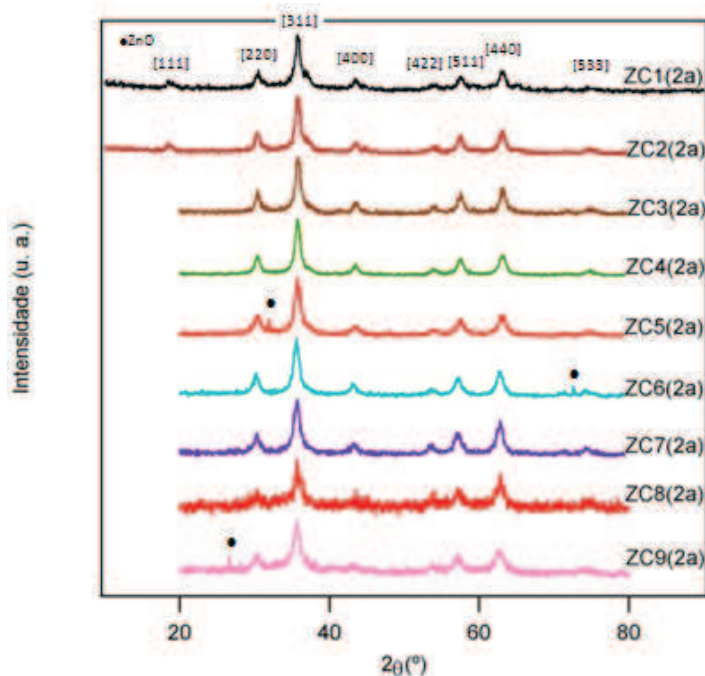
Com a intenção de caracterizar a natureza do material, foram realizados experimentos de difração de raios X, com alíquotas das amostras em forma de pó, após as etapas, 1, 2a e 3, de elaboração dos fluidos magnéticos. Os pós foram obtidos a partir da secagem das alíquotas em 80 °C. Todas as medidas de difração de raios X foram feitas na Central Analítica do Instituto de Química IQ/UnB, em um difratômetro da marca Bruker, modelo D8 Focus, operado a 40 kV / 30 mA utilizando-se a radiação  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), onde a intensidade do feixe difratado varia em função do ângulo de difração  $2\theta$ .

São apresentados nas figuras de 1.13 a 1.18, os difratogramas referentes às amostras preparadas em hidróxido de sódio e em metilamina, que correspondem ao precipitado obtido após cada etapa de síntese, para cada base utilizada.

Para todos os difratogramas, a indexação dos picos de difração, utilizando os *índices de Miller*, indica a formação de estrutura cristalina do tipo espinélio, descrita na seção 1.5.1. Os picos de difração indexados são característicos da estrutura cúbica espinélio. No entanto, verifica-se na figura 1.13, que nas amostras ZC4(1), ZC5(1), ZC6(1), ZC7(1), ZC8(1) e ZC9(1) são observadas a presença de uma fase cristalina secundária, correspondente ao óxido de zinco (ZnO). A formação desta fase constituída pode indicar baixa homogeneidade química da mistura de reagentes para essas amostras ou que a ferrita obtida não tem a estequiometria desejada. Neste caso, a fim de auxiliar a dissolução dos produtos secundários que são formados durante o processo de síntese, todas as amostras foram acidificadas com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , 2 mol/L) e deixadas em repouso por 12 horas (referente à etapa 2a do processo de elaboração de um fluido magnético), foram retiradas alíquotas das amostras após essa etapa e feita novamente a análise de difração de raios X, a fim de verificar se os produtos secundários foram dissolvidos.



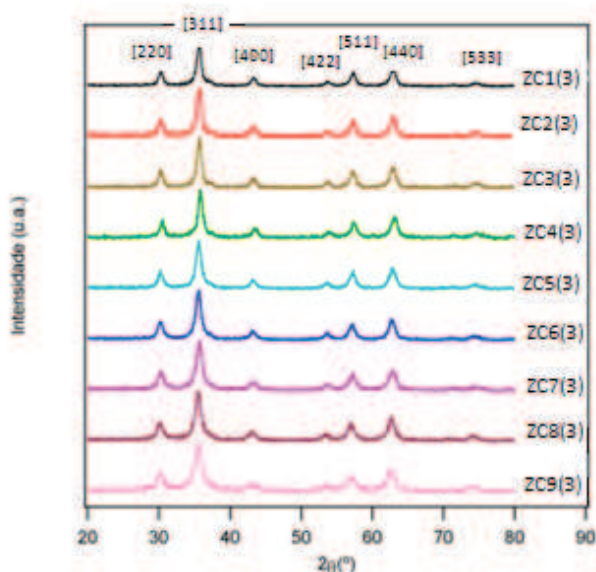
**Figura 1.13** – Difractogramas de nanopartículas de ferritas mistas de Zn-Co em diferentes proporções, elaboradas em hidróxido de sódio, série ZC. Os espectros são obtidos após a etapa 1 de síntese, série nomeada como ZC(1). São identificados os picos correspondentes à estrutura cúbica espinélio e à fase ZnO.



**Figura 1.14** – Difractograma de nanopartículas de ferritas mistas de Zn-Co em diferentes proporções, elaboradas em hidróxido de sódio, série ZC. Os espectros são obtidos após a etapa 2a de síntese, série nomeada como ZC(2a). São identificados os picos correspondentes à estrutura cúbica espinélio.

Observando os difratogramas das amostras da série ZC, após a etapa de acidificação (2a), figura 1.14, observa-se que a fase cristalina secundária, correspondente ao óxido de zinco (ZnO), praticamente desapareceu, só existe ainda um pequeno pico referente à ela nas amostras ZC5(2a), ZC6(2a) e ZC9(2a). Verifica-se assim que a etapa de acidificação com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , 2 mol/L) (etapa 2a), promove a dissolução do produto secundário, ZnO, que foi formado durante o processo de inicial de síntese.

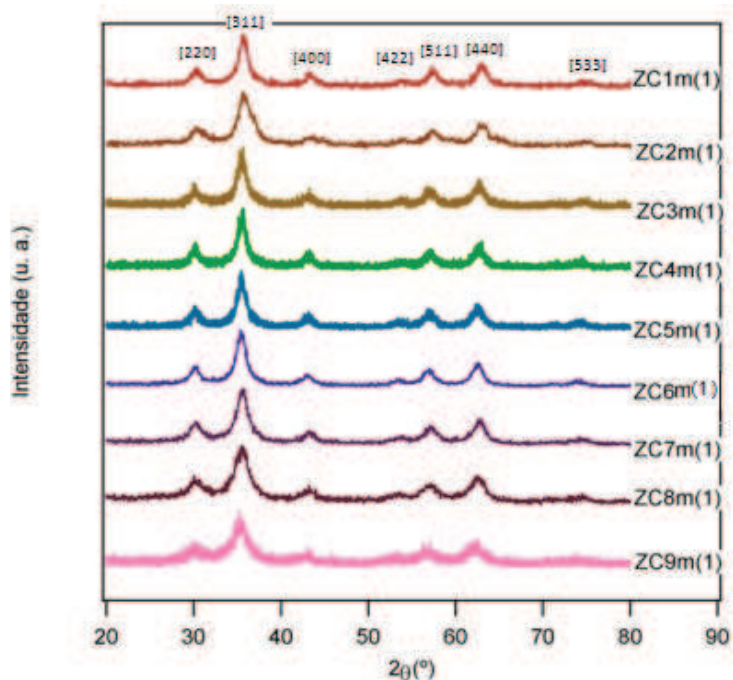
Os resultados também mostram que não existe diferença significativa entre as intensidades difratadas por nanopartículas obtidas após a passagem pelas etapas 2a e 3. Como as amostras receberam tratamento térmico de superfície com  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , no intuito de assegurar a estabilidade química em meio ácido, poderiam ser encontrados picos de difração relacionados à óxidos de ferro cristalizados em outras estruturas, porém isso não foi constatado nos difratogramas da figura 1.15. A explicação encontrada é a formação de uma camada de maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), na superfície das nanopartículas, material com estrutura idêntica ao núcleo. Observa-se também que após a etapa 3, o produto secundário, ZnO, que foi formado durante o processo inicial de síntese, não aparece mais nos difratogramas.



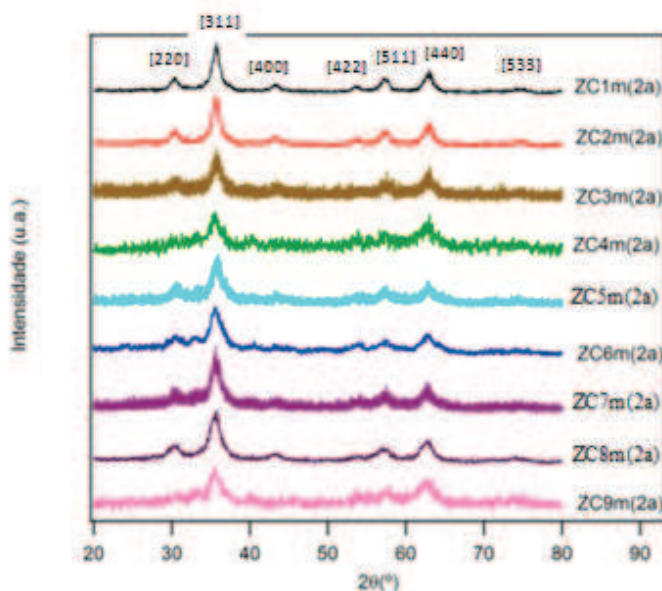
**Figura 1.15** – Difratograma de nanopartículas de ferritas mistas de Zn-Co em diferentes proporções, elaboradas em hidróxido de sódio, série ZC. Os espectros são obtidos após a etapa 3 de síntese, série nomeada como ZC(3). São identificados os picos correspondentes à estrutura cúbica espinélio.

Para as amostras elaboradas em metilamina, em todos os difratogramas aqui apresentados (figuras 1.16, 1.17 e 1.18), a indexação dos picos de difração foi feita pelos *índices de Miller* e indica a formação da estrutura cristalina do tipo espinélio, descrita na seção

1.5.1. Além disso, fica evidente que ocorre um alargamento dos picos com a diminuição do tamanho da partícula.



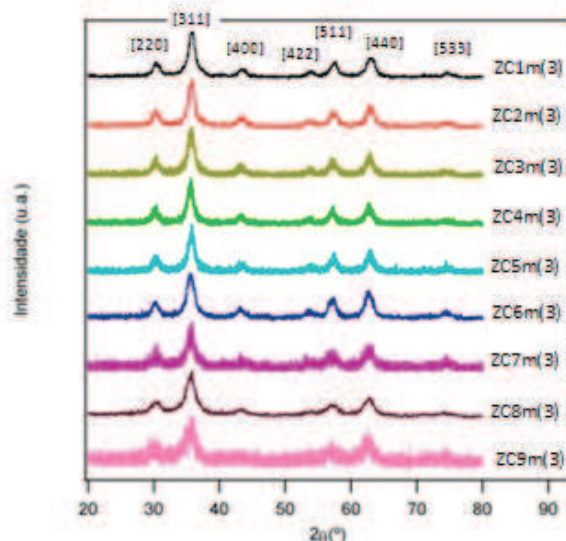
**Figura 1.16** – Difratoograma de nanopartículas de ferritas mistas de Zn-Co em diferentes proporções, elaboradas em metilamina, série ZCm. Os espectros são obtidos após a etapa 1 de síntese, série nomeada como ZCm(1). São identificados os picos correspondentes à estrutura cúbica espinélio.



**Figura 1.17** – Difratoograma de nanopartículas de ferritas mistas de Zn-Co em diferentes proporções, elaboradas em metilamina, série ZCm. Os espectros são obtidos após a etapa 2a de síntese, série nomeada como ZCm(2a). São identificados os picos correspondentes à estrutura cúbica espinélio.



Em todos os espectros analisados, referentes às amostras elaboradas em metilamina, não foram encontrados picos de intensidade relacionados a qualquer outro tipo de estrutura cristalina.



**Figura 1.18** – Difratoograma de nanopartículas de ferritas mistas de Zn-Co em diferentes proporções, elaboradas em metilamina, série ZCm. Os espectros são obtidos após a etapa 3 de síntese, série nomeada como ZCm(3). São identificados os picos correspondentes à estrutura cúbica espinélio.

Os resultados para as amostras elaboradas em metilamina, também mostram que não existe diferença significativa entre as intensidades difratadas pelas nanopartículas obtidas após as etapas 2a e 3. Mais especificamente, não é detectada a presença de fases diferentes da fase espinélio e que poderia ser originada durante o tratamento de superfície (etapa 2b de síntese). Isso significa que a camada superficial enriquecida com ferro tem a mesma estrutura cristalina que o núcleo das partículas.

A tabela 1.5, apresenta os valores do tamanho médio cristalino,  $d_{RX}$ , obtidos das análises dos difratogramas para cada amostra de ferrita mista de zinco-cobalto, elaboradas em hidróxido de sódio (série ZC) e em metilamina (série ZCm) após as etapas, 1, 2a e 3, de elaboração dos fluidos magnéticos. O diâmetro das partículas,  $d_{RX}$ , está essencialmente ligado à dimensão nanométrica e foi calculado pela equação de Scherrer (equação (1.15)).

Ao analisar os valores de  $d_{RX}$  das ferritas mistas elaboradas tanto em hidróxido de sódio como em metilamina, constata-se que as amostras ricas em cobalto (amostras ZC1 e ZC1m) formaram nanopartículas em média maiores que as predominantemente ricas em zinco (amostras ZC9 e ZC9m), sob as mesmas condições de síntese.

Após as etapas 1, 2a e 3, são observadas pequenas diferenças no diâmetro médio cristalino ( $d_{RX}$ ) das nanopartículas. Observa-se também, que o diâmetro médio varia após o tratamento de superfície. Essa modificação no tamanho não pode ser diretamente

correlacionada com o crescimento dos nanogrãos (devido à disposição de ferro), pois durante os tratamentos com  $\text{HNO}_3$  (etapa 2a) e  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (etapa 2b), o meio ácido induz inicialmente a dissolução das partículas de menores diâmetros médios. Cabe destacar que o meio ácido pode também levar a dissolução de subprodutos da síntese menos solúveis (normalmente óxidos), que geram picos muito intensos, contribuindo assim para uma melhor avaliação da largura a meia altura do pico [311] do espinélio.

<b>Amostras</b>	<b><math>d_{RX}(\text{nm})</math></b>	<b>Amostras</b>	<b><math>d_{RX}(\text{nm})</math></b>
ZC1(1)	9,3	ZC1m(1)	6,4
ZC1(2a)	8,3	ZC1m(2a)	6,9
ZC1(3)	10,5	ZC1m(3)	6,9
ZC2(1)	11,7	ZC2m(1)	5,0
ZC2(2a)	8,9	ZC2m(2a)	5,3
ZC2(3)	9,7	ZC2m(3)	5,3
ZC3(1)	9,3	ZC3m(1)	6,6
ZC3(2a)	9,3	ZC3m(2a)	7,1
ZC3(3)	9,4	ZC3m(3)	7,3
ZC4(1)	7,8	ZC4m(1)	7,7
ZC4(2a)	7,3	ZC4m(2a)	6,9
ZC4(3)	9,0	ZC4m(3)	7,9
ZC5(1)	7,2	ZC5m(1)	7,0
ZC5(2a)	7,8	ZC5m(2a)	4,8
ZC5(3)	8,3	ZC5m(3)	7,3
ZC6(1)	7,0	ZC6m(1)	5,8
ZC6(2a)	8,4	ZC6m(2a)	6,3
ZC6(3)	8,5	ZC6m(3)	6,3
ZC7(1)	6,0	ZC7m(1)	4,9
ZC7(2a)	7,9	ZC7m(2a)	5,7
ZC7(3)	8,6	ZC7m(3)	5,8
ZC8(1)	5,9	ZC8m(1)	4,2
ZC8(2a)	6,3	ZC8m(2a)	4,1
ZC8(3)	8,4	ZC8m(3)	4,8
ZC9(1)	4,9	ZC9m(1)	4,0
ZC9(2a)	5,9	ZC9m(2a)	3,2
ZC9(3)	6,5	ZC9m(3)	4,8

**Tabela 1.5** – Diâmetros obtidos pela difração de raios X em pó das amostras de ferritas mistas de zinco-cobalto elaboradas em hidróxido de sódio e em metilamina, após as etapas 1, 2a e 3 de síntese.

Foi demonstrado em referências<sup>65, 66</sup> que o controle do diâmetro das nanopartículas ocorre na etapa de coprecipitação hidrotérmica e depende do pH de síntese, por exemplo, para a base metilamina foram obtidas amostras de nanopartículas (após a etapa 3) de  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$  com diâmetros variando de 7,9 a 4,8 nm. Assim, pode-se inferir que a cinética de formação das ferritas mistas  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$  em NaOH 2 molar, leva à formação de partículas com diâmetros da ordem de 10,5 a 6,5 nm. Fluidos magnéticos podem ser convenientemente preparados fazendo uso de nanopartículas neste intervalo de tamanho.<sup>62</sup> Dessa forma, foi atingido um dos objetivos do trabalho, que é a elaboração de fluidos magnéticos à base de nanopartículas do tipo  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_4$  com diâmetros controlados através da síntese em diferentes tipos de base, no caso hidróxido de sódio e metilamina.

Analisando os valores de  $d_{RX}$  da tabela 1.5 é possível observar, independentemente da base utilizada na síntese, que ocorre um decaimento do diâmetro médio cristalino à medida que a concentração de zinco aumenta. Muitos trabalhos<sup>67,68,69</sup> já relataram esse efeito em ferritas mistas compostas de zinco-cobalto, elaboradas em NaOH. A explicação encontrada está na competição entre dois processos: *i*) a forte afinidade química dos cátions metálicos por algum sítio cristalino e *ii*) o equilíbrio metaestável da distribuição catiônica das nanopartículas.<sup>70</sup>

Aparentemente, a presença de zinco impede o crescimento das nanopartículas, de fato, os íons  $Zn^{+2}$  possuem uma forte afinidade pelos sítios tetraédricos (sítios A), enquanto os íons  $Co^{+2}$  possuem afinidade pelos sítios octaédricos (sítios B). Torna-se mais difícil a formação do núcleo cristalino, e, por conseguinte obstruindo o crescimento dos grãos.

A variação nos diâmetros ocorre, provavelmente, pois para a formação de uma ferrita de zinco verificamos a formação inicial de diversos núcleos de  $ZnFe_2O_4$  em detrimento às de ferrita de  $CoFe_2O_4$ . Para as amostras em que há predominância de íons  $Co^{+2}$  na estequiometria proposta, as reações de hidrólise ocorrem no sentido do crescimento cristalino, pois como os íons  $Zn^{+2}$  possuem forte afinidade pelos sítios A, resta aos íons  $Co^{+2}$  da solução ocupar os sítios restantes aleatoriamente. Conforme aumenta o teor de zinco na estequiometria inicial de síntese, a nucleação de novas partículas será predominante ao crescimento cristalino e em consequência disso o tamanho médio das nanopartículas será menor.

Já para a série de amostras elaboradas em metilamina, não há trabalhos na literatura que abordam o uso dessa base na síntese de fluidos magnéticos a base de ferritas mistas de Zn-Co por coprecipitação hidrotérmica. Mas de fato, a variação no tamanho que foi observada nessas amostras, além de estar relacionada à natureza da base, também provavelmente se deva aos mesmos fatores que levaram à variação no tamanho das nanopartículas elaboradas em hidróxido de sódio.

A partir da análise dos difratogramas, levando em consideração a simetria cúbica espinélio, pode-se obter os parâmetros de malha a partir das posições dos picos. Na tabela 1.6, são apresentadas as médias dos parâmetros de malha  $\langle a \rangle$ , calculados através da equação (1.14). Os resultados obtidos foram comparados com os valores do *bulk* para as

ferritas simples, obtidos nas fichas JCPDS, que são iguais a 8,392 Å para  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , 8,441 Å para  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , e 8,330 Å para a maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

Amostras	<a> (Å)	Amostras	<a> (Å)
ZC1(3)	8,356	ZC1m(3)	8,353
ZC2(3)	8,352	ZC2m(3)	8,343
ZC3(3)	8,353	ZC3m(3)	8,371
ZC4(3)	8,328	ZC4m(3)	8,372
ZC5(3)	8,373	ZC5m(3)	8,360
ZC6(3)	8,376	ZC6m(3)	8,374
ZC7(3)	8,362	ZC7m(3)	8,361
ZC8(3)	8,390	ZC8m(3)	8,364
ZC9(3)	8,393	ZC9m(3)	8,400

**Tabela 1.6** – Parâmetros de malha obtidos pela difração de raios X em pó das amostras de ferritas mistas de zinco-cobalto elaboradas em hidróxido de sódio (série ZC(3)) e em metilamina (série ZCm(3)).

Segundo a Lei de Vegard,<sup>32</sup> que é uma relação linear entre o parâmetro de estrutura do cristal e as concentrações dos elementos constituintes, tem-se a seguinte expressão:

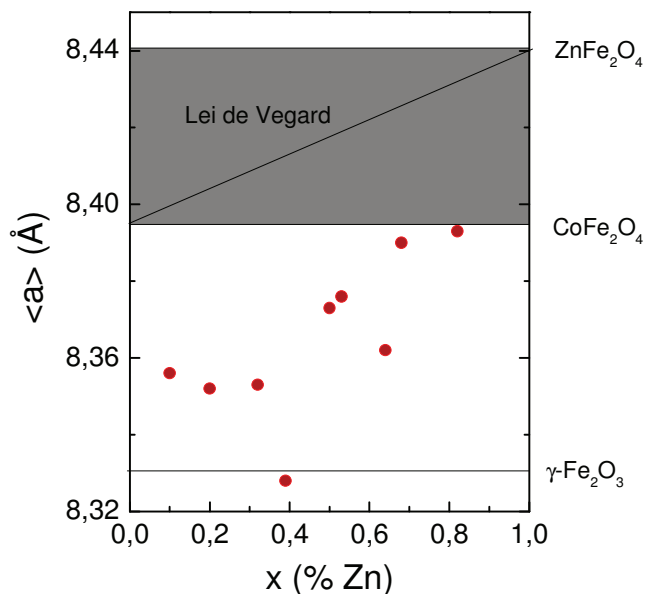
$$\langle a \rangle_{\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4} = \langle a \rangle_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} \cdot x + \langle a \rangle_{\text{CoFe}_2\text{O}_4} \cdot (1 - x) \quad (1.16)$$

onde  $\langle a \rangle_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4}$  é o parâmetro de malha da ferrita de zinco e  $\langle a \rangle_{\text{CoFe}_2\text{O}_4}$  é o parâmetro de malha da ferrita de cobalto.

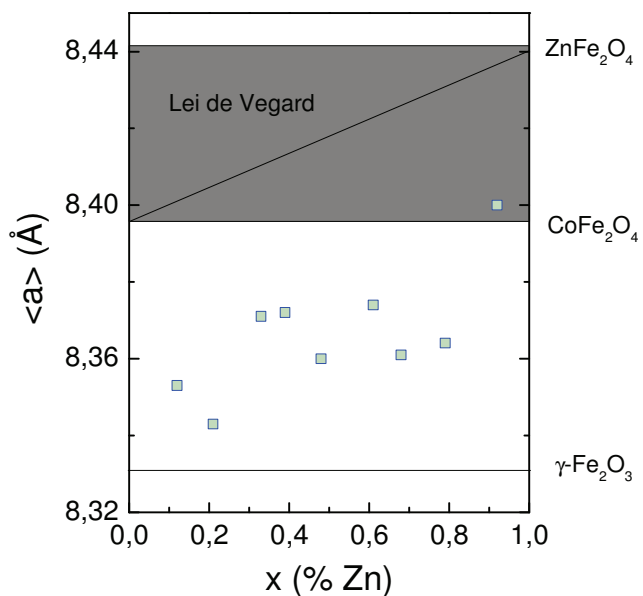
Neste sentido, são representadas nas figuras 1.19 e 1.20 as médias dos parâmetros de malha calculados, para as amostras de fluidos magnéticos elaboradas, de modo a ilustrar melhor este resultado.

Esperava-se inicialmente que esses valores seguissem a lei de Vegard e variassem linearmente entre 8,392 Å <<a>> 8,441 Å. No entanto, verificou-se que não ocorre uma variação linear em função de x. Os parâmetros <a> das ferritas estudadas, estão situados no intervalo abaixo, que compreende a área entre os valores *bulks*:  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (8,33 Å) e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (8,392 Å). O posicionamento desses valores em um limite abaixo do esperado pode ser explicado pela influência do tratamento térmico de superfície (etapa 2b de síntese) na estrutura cristalina das amostras. Provavelmente, deve ocorrer a difusão dos íons Fe pelos sítios cristalinos, ocupando os interstícios vazios ou substituindo sítios ocupados com íons dos metais divalentes (Zn e Co), o que acarretaria transformações na estrutura e consequente mudança na densidade do material. De fato, a camada superficial de maguemita, de densidade

muito menor do que as ferritas de cobalto e zinco, também deveria ser levada em conta no cálculo do parâmetro de malha teórico esperado. Contudo, devido ao fato, das medidas de difração de raios X não terem sido feitas com radiação síncrotron, o que provavelmente aumenta a incerteza das medidas.



**Figura 1.19** – Variação do parâmetro de malha  $\langle a \rangle$  em função da proporção de zinco (x) para as nanopartículas da série ZC(3), com x variando de 0,1 a 0,9.



**Figura 1.20** – Variação do parâmetro de malha  $\langle a \rangle$  em função da proporção de zinco (x) para as nanopartículas da série ZCm(3), com x variando de 0,1 a 0,9.

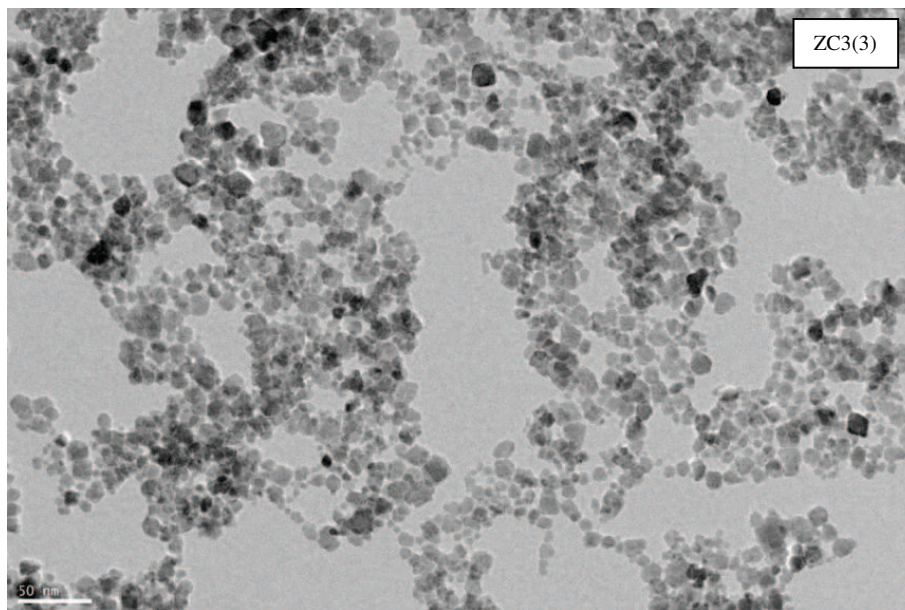
### 1.5.3 Caracterização morfológica e determinação da polidispersão das partículas

Na seção anterior, foram apresentados os tamanhos das nanopartículas obtidos a partir dos espectros de raios X. Esse método possui uma limitação, pois fornece apenas um tamanho médio e não nos dá nenhuma informação a respeito da polidispersão, sendo este um parâmetro importantíssimo para o estudo das propriedades das nanopartículas. Desta forma, se faz necessário o uso da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e TEM em alta resolução (HRTEM) para complementar os resultados da difração de raios X, para se obter informações a respeito da morfologia, distribuição em tamanho e da estrutura cristalina das nanopartículas.

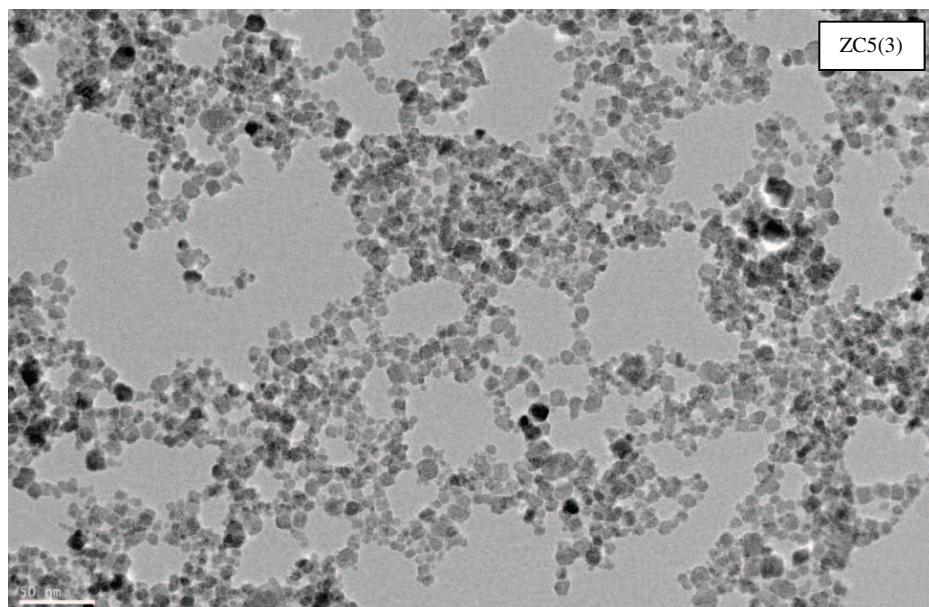
Os experimentos de Microscopia, para as amostras de ferritas mistas de zinco-cobalto sintetizadas em meio alcalino (NaOH, 2 molar) e obtidas após a etapa 3 da síntese, foram realizados no *Laboratoire de Reactivite de Surface – LRS na Université Pierre et Marie Curie – UPMC* (Paris/FR), com a utilização de um microscópio JEOL mod. JEM2010<sup>®</sup> operando em 200 keV com  $\lambda$  de 0,025 nm.

Para todas as amostras analisadas, o preparo foi feito da seguinte forma; uma gota diluída do fluido magnético em pH neutro foi depositada e dispersa por ultrassom sobre uma tela recoberta com uma rede de carbono e logo após a água é evaporada sob vácuo. Assim, uma fina camada de nanopartículas é formada sob o substrato. Como a amostra é inserida na linha de vácuo do feixe do equipamento, medidas em líquidos tornam-se inviáveis. Em seguida, foi realizada a Microscopia de cada amostra e as análises foram feitas com ajuda do programa ImageJ<sup>®</sup>, que é uma ferramenta de processamento de imagens dedicado a todos os tipos de técnicas de Microscopia.

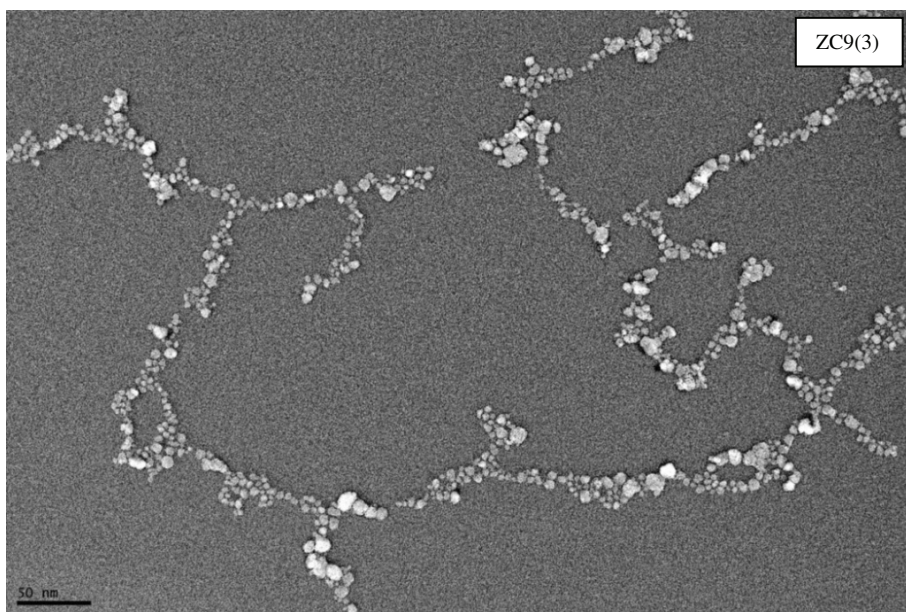
As figuras 1.21, 1.22 e 1.23 apresentam três imagens típicas de TEM das nanopartículas a base de ferritas mistas de zinco-cobalto elaboradas em hidróxido de sódio, em que se pode ter uma vista global das amostras. Nas figuras são observadas imagens na escala de 50 nm, que representam uma vista global das amostras. Analisando as imagens, não foram observadas cadeias ou coalescência de partículas que acabam formando grandes bastonetes amorfos ou cristalinos e grande parte das nanopartículas apresentam forma aproximadamente esférica.



**Figura 1.21** – Imagem micrográfica obtida por meio da técnica de Microscopia TEM, representando a amostra ZC3(3).

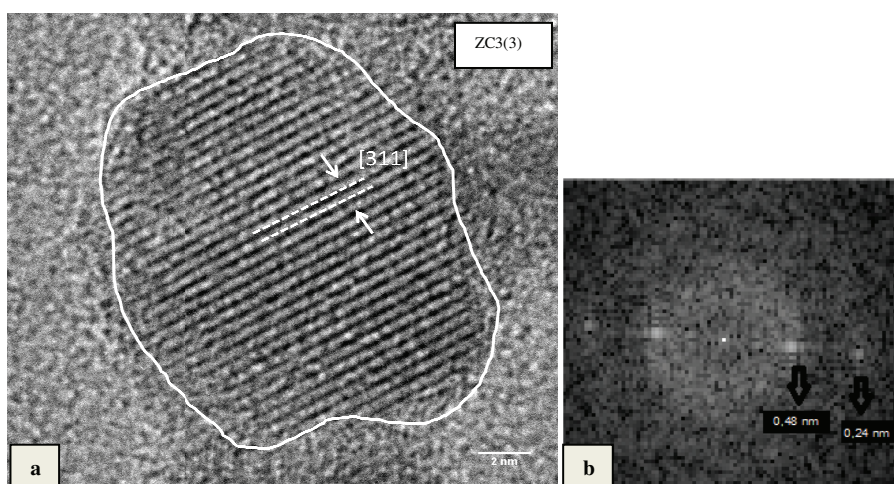


**Figura 1.22** – Imagem micrográfica obtida por meio da técnica de Microscopia TEM, representando a amostras ZC5(3).



**Figura 1.23** – Imagem micrográfica obtida por meio da técnica de Microscopia TEM, representando a amostra ZC9(3). As demais amostras, da série ZC(3), elaboradas e analisadas possuem imagens típicas às imagens aqui apresentadas.

A figura 1.24 (a) apresenta uma imagem típica em alta resolução de uma única nanopartícula para a amostra ZC3(3), em escala de 2 nm, onde é possível notar a forma aproximadamente esférica e a cristalinidade da partícula.



**Figura 1.24** – (a) Imagem micrográfica típica obtida por meio da técnica de HRTEM, representando a amostra ZC3(3). A linha indica o limite do grão e as linhas tracejadas um dos planos cristalinos da estrutura espinélio identificada. (b) Imagem que mostra o resultado da *FFT* aplicada a imagem 1.24 (a).



A microscopia HRTEM é utilizada nesse trabalho com a intenção de confirmar a homogeneidade cristalina das nanopartículas. Para isso, as análises foram feitas pela técnica do processamento digital das imagens micrográficas.

Como ferramenta para tal utilizou-se a Transformada de Fourier (TF). Conceitualmente, a TF converte uma determinada função ( $f$ ) em uma combinação de senos e cossenos, passando do domínio espacial para um espaço de frequências (espaço recíproco). Esse conceito pode ser estendido a micrografias, que são imagens digitais 2D compostas por tons discretos de cinza, porém suficientes para descrever espacialmente o objeto sondado com boa resolução. Baseado nessa discretização da imagem surge como melhor ferramenta a aplicação da Transformada Discreta de Fourier (DFT), sigla do inglês *Discrete Fourier Transform*. Em termos práticos calcular a DFT de uma imagem é uma tarefa demorada, por isso, é convencional utilizar um algoritmo computacional chamado FFT (do inglês *Fast Fourier Transform*, Transformada Rápida de Fourier)<sup>71</sup>. Assim, para uma imagem bi-dimensional de tamanho  $n \times n$  a DFT é expressa pela equação abaixo:

$$\mathcal{F}(k, l) = \sum_{x=0}^{n-1} \sum_{y=0}^{n-1} f(x, y) \exp \left[ -i2\pi \left( \frac{kx}{n} + \frac{ly}{n} \right) \right] \quad (1.17)$$

onde a  $f(x,y)$  é a imagem no domínio espacial e o termo exponencial é a função de base correspondente no espaço de Fourier. Dessa forma, cada *pixel* da imagem “bruta” corresponde a uma determinada frequência existente no plano de Fourier, isso indica que a imagem resultante da transformada terá o mesmo tamanho da imagem original.

A figura 1.24 (b) é o resultado do processamento digital (FFT) da imagem bruta (figura 1.24 (a)); ela consiste em uma imagem no plano de Fourier, onde os pontos claros representam as frequências contidas no domínio espacial. Cada ponto claro nessa figura está relacionado a uma particularidade da imagem nanoscópica, por exemplo, o ponto ao centro da figura representa a grande área uniforme formada por baixas frequências ( $f(0,0)$ ) e os pontos em torno dele estão correlacionados aos planos cristalinos contidos no limite da partícula ( $f(n-1, n-1)$ ). A distância de cada ponto ao centro ( $1/nm$ ) é a própria distância interplanar  $d_{hkl}$ . Dessa forma, os valores de  $d_{hkl}$  medidos na figura 1.24 (b) representam dois planos cristalinos ([111], [222]).

Baseados nos procedimentos aqui descritos, as micrografias de todas as amostras de fluidos magnéticos da série ZC, foram analisadas e os valores de  $d_{hkl}$  encontrados estão todos relacionados aos planos cristalinos (os planos de maior frequência são os de maior intensidade de difração de raios X), existentes nos difratogramas apresentados na figura 1.15, ressaltando a não ocorrência de partículas que possuem cristalinidade diferente do espinélio ou subprodutos amorfos. Além disso, nas imagens obtidas pela técnica de HRTEM, é possível notar que, grande parte das nanopartículas é aproximadamente esférica e homogênea. Não sendo encontrados buracos ou descontinuidades.

Além da análise visual das imagens micrográficas, é possível quantificar o diâmetro mediano ( $d_0$ ) e determinar a distribuição de tamanho da amostra. Assim, usando o programa ImageJ<sup>®</sup>, faz-se a contagem do diâmetro de uma amostragem de 200 nanopartículas (tomadas em diferentes micrografias da mesma amostra) não aglomeradas ou nanopartículas cujo limite do grão é visível. Utilizando o aumento utilizado para cada micrografia, um histograma de tamanho das partículas é obtido e uma lei de distribuição pode ser deduzida.

Os histogramas resultantes mostram que há um intervalo de diâmetro ao qual se concentra a maior parte das nanopartículas, caracterizando uma larga distribuição de tamanhos. Na figura 1.25 são apresentados os histogramas de tamanho correspondentes às amostras ZC1(3), ZC3(3), ZC5(3), ZC7(3) e ZC9(3) estudadas. As demais amostras analisadas da série ZC(3) possuem histogramas típicos, muito similares às imagens apresentadas na figura.

A figura 1.25 apresenta cinco histogramas típicos ajustados por uma função de distribuição do tipo log-normal, definida pela expressão:

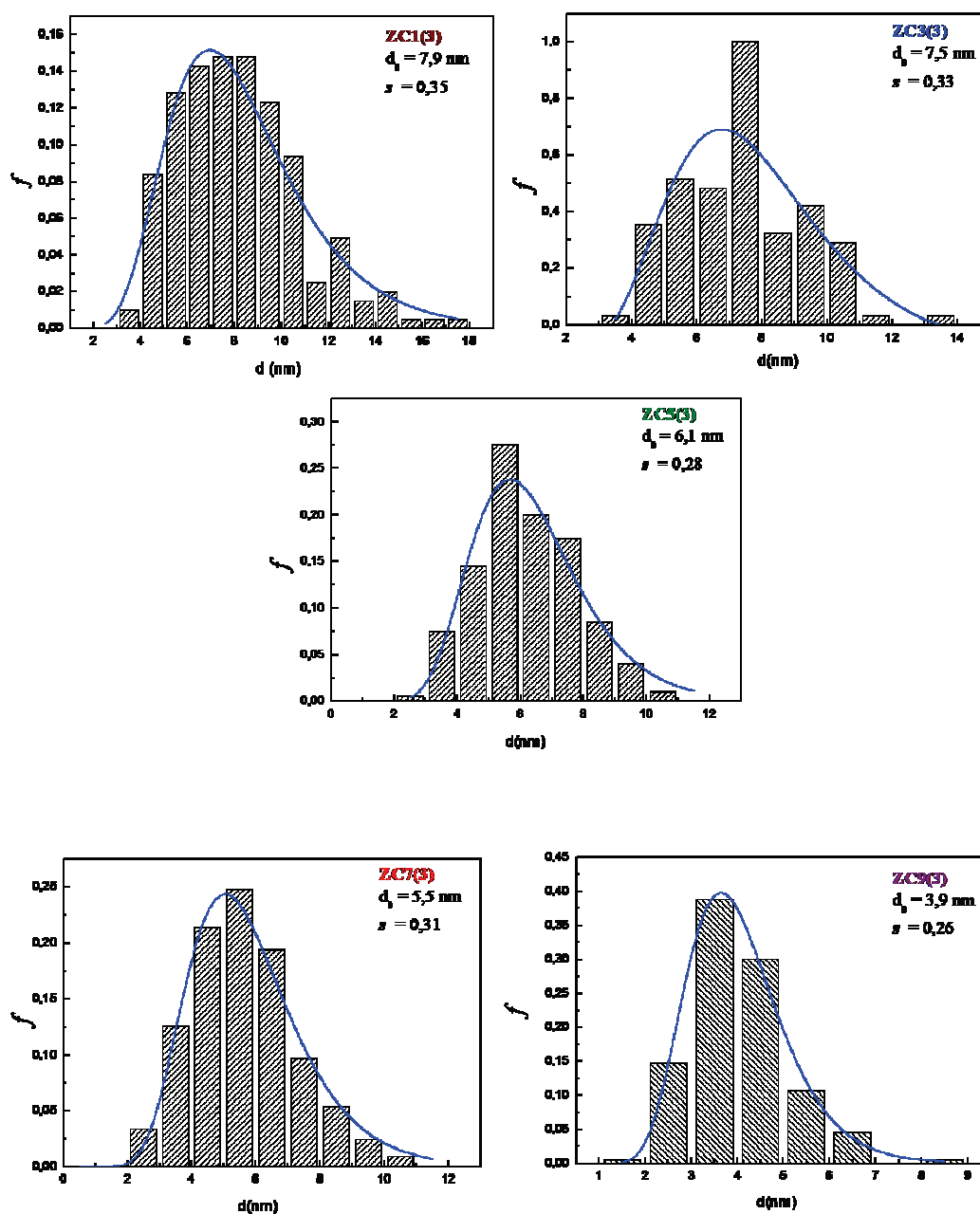
$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}sd} \exp \left[ -\frac{1}{2s^2} \left( \ln \frac{d}{d_0} \right)^2 \right] \quad (1.18)$$

onde  $d_0$  é o diâmetro característico determinado por TEM ( $\ln d_0 = \langle \ln d \rangle$ ) e  $s$  corresponde à largura característica da distribuição associada à polidispersão.

Ainda é possível definir um diâmetro mais provável para a distribuição, dado por  $d_{mp} = d_0 \exp(-s^2)$  e o diâmetro médio  $\langle d \rangle = d_0 \exp(-s^2/2)$ . O diâmetro característico,  $d_0$ , pode ser relacionado ao diâmetro de raio X ( $d_{RX}$ ) pela expressão<sup>72</sup>  $d_{RX}^{calc} = d_0 \exp(2,5s^2)$ .

A tabela 1.7 apresenta as características estruturais das nanopartículas deduzidas das análises de difração de raios X e de microscopia eletrônica.

A tabela 1.7 apresenta os valores obtidos para o  $d_0$ ,  $s$ ,  $d_{mp}$ ,  $\langle d \rangle$ ,  $d_{RX}$  e  $d_{RX}^{calc}$ , para todas as amostras. Nota-se na tabela que os diâmetros  $d_{RX}$  medidos são comparáveis, considerando o erro de 10% no valor do diâmetro associado à medida de difração de raios X. De modo geral, essa análise mostra que a polidispersão das nanopartículas varia de 0,22 a 0,35. Sendo que o tipo de síntese utilizada, leva a uma polidispersão de, em média, 0,3. Destaca-se que as amostras dos fluidos magnéticos obtidas ao final de cada síntese, não passaram por nenhum tipo de técnica de seleção de tamanhos e que os valores de polidispersão encontrados são característicos da síntese.



**Figura 1.25** – Histogramas normalizados da distribuição em tamanhos das nanopartículas deduzidos a partir de medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), para as amostras ZC1(3), ZC3(3), ZC5(3), ZC7(3) e ZC9(3).

Amostras	$d_o$ (nm)	$s$	$d_{mp}$ (nm)	$\langle d \rangle$ (nm)	$d_{RX}$ (nm)	$d_{RX}^{calc}$ (nm)
ZC1(3)	7,9	0,35	7,0	7,5	10,5	11,0
ZC2(3)	7,5	0,26	7,0	7,2	9,7	8,9
ZC3(3)	7,5	0,33	6,8	7,1	9,4	9,9
ZC4(3)	7,9	0,27	7,3	7,6	9,0	9,5
ZC5(3)	6,1	0,28	5,7	5,9	8,3	7,4
ZC6(3)	7,9	0,23	7,5	7,7	8,5	9,0
ZC7(3)	5,5	0,31	5,1	5,3	8,6	6,9
ZC8(3)	5,5	0,22	5,1	5,3	8,4	6,5
ZC9(3)	3,9	0,26	3,6	3,8	6,5	4,6

**Tabela 1.7** – Características estruturais das nanopartículas deduzidas das análises de difração de raios X e de microscopia eletrônica.

Baseado nos dados apresentados anteriormente sabe-se que as nanopartículas tem forma esférica, possuem estrutura cristalina como a do mineral espinélio, além de tamanho nanométrico e cristalinidade.

## 1.6 Caracterização química das nanopartículas

### 1.6.1 Modelo núcleo-superfície de composição química: Cálculo da fração volumétrica

Algumas propriedades dos fluidos magnéticos dependem da concentração de nanopartículas por unidade de volume. Essa concentração de nanopartículas geralmente é expressa em função da fração volumétrica  $\phi$ , dada por:

$$\phi = \frac{\sum V_{NPs}}{V_{FM}} \quad (1.19)$$

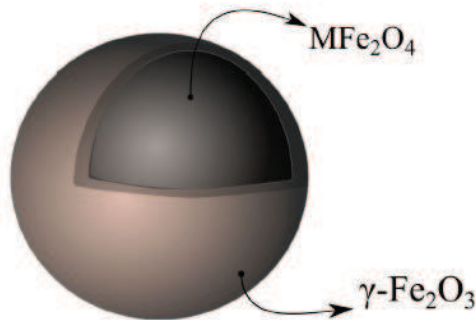
sendo  $\sum V_{NPs}$ , o somatório de todos os volumes ocupados pelas nanopartículas e  $V_{FM}$ , o volume total do fluido magnético. O resultado da razão acima é um número que determina a quantidade de soluto na solução. Para o caso das nanopartículas aqui estudadas, a fração volumétrica pode ser determinada por métodos de dosagem química tradicionais, como será abordado na próxima seção.

As etapas 1 e 2a, do processo de síntese, rendem uma ferrita estequiometricamente homogênea do tipo  $M_x^{'+2} M_{1-x}''^{+2} Fe_2O_4$ , onde  $M_x^{'+2}$  é o metal divalente zinco e  $M_{1-x}''^{+2}$  o cobalto, e sua fração molar  $\chi_M$  na nanopartícula é dada por:

$$\chi_M = \frac{[M_x^{'+2} + M_{1-x}''^{+2}]}{[M_x^{'+2} + M_{1-x}''^{+2}] + [Fe^{+3}]} = 0,33 \quad (1.20)$$

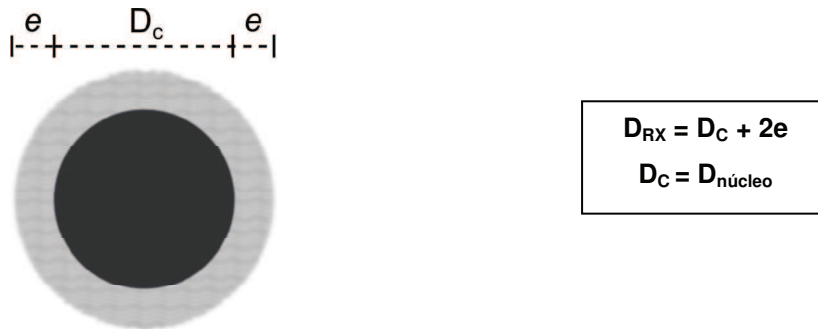
onde esse resultado exprime que para cada malha elementar existe um terço de metais divalentes. Devido à condição ácida, a parcial dissolução dos nanogrãos começa durante a etapa 2a e continua na etapa 2b. Entretanto, a liberação de íons  $Fe^{+3}$ ,  $Zn^{+2}$  e  $Co^{+2}$  não acontece na razão estequiométrica esperada a partir da fórmula da ferrita e conseqüentemente,  $\chi_M$  é sempre inferior a 0,33, como será demonstrado na seção seguinte. Além disso, após a etapa 2b de síntese, a fração molar em metal divalente tende a diminuir, pois o tratamento hidrotérmico com nitrato férrico (etapa 2b) diminui ainda mais o valor de  $\chi_M$  pela incorporação de íons  $Fe^{+3}$  da solução na superfície das nanopartículas.

A abordagem<sup>49</sup> apresentada a seguir considera a nanopartícula (figura 1.26), como sendo formada por um núcleo de composição química relativa à estequiometria da ferrita de estrutura espinélio ( $MFe_2O_4$ ), envolvido por uma camada superficial rica em ferro composta basicamente por óxido de ferro de mesma simetria do núcleo, neste caso, a única estrutura possível é a estrutura da maguemita ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) que é uma estrutura do tipo espinélio.



**Figura 1.26** – Figura esquemática representando uma nanopartícula *core-shell* (núcleo-superfície) como as estudadas nesse trabalho. Ela é composta por um núcleo de ferrita homogênea do tipo  $MFe_2O_4$  (no caso das ferritas mistas elaboradas e estudadas é do tipo  $M_x^{'+2} M_{1-x}''^{+2} Fe_2O_4$ ) recoberta por uma fina camada de maguemita ( $\gamma-Fe_2O_3$ ).

Nestas circunstâncias, o diâmetro total da nanopartícula é dado pela soma do diâmetro do núcleo ( $D_c$ ) mais duas vezes a espessura ( $e$ ) da camada superficial, como representado na figura 1.25.



**Figura 1.27** – Espessura da camada superficial no modelo *core-shell*.

Neste caso a fração volumétrica  $\phi_c$  do núcleo é proporcional ao teor de metal divalente  $[M^{+2}]$  e a fração volumétrica da camada superficial  $\phi_s$  é proporcional ao teor de ferro da superfície  $\frac{[Fe^{+3}] - 2[M^{+2}]}{2}$ . Cabe ressaltar que neste trabalho, no caso das ferritas mistas, a concentração de metal divalente  $[M^{+2}]$  em cada amostra é a soma das concentrações de zinco e cobalto  $[M_x'^{+2} + M_{1-x}''^{+2}]$ , para as ferritas do tipo  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4@ \gamma-Fe_2O_3$ .

Portanto, a fração volumétrica de nanopartículas magnéticas ( $\phi_p$ ), é expressa como a soma das frações volumétricas relativas ao núcleo ( $\phi_c$ ) com as frações volumétricas relativas à superfície ( $\phi_s$ ):

$$\phi_p = \phi_c + \phi_s \quad (1.21)$$

Considerando ainda que a fração volumétrica seja definida como a concentração de uma determinada fase vezes o seu volume molar. Neste caso, para expressar o  $\phi_c$  deve-se utilizar os volumes molares das ferritas simples ponderados pela sua fração na estequiometria da ferrita mista:

$$\phi_c = [M_x'^{+2}] \cdot V_M^{M'Fe_2O_4} + [M_{1-x}''^{+2}] \cdot V_M^{M''Fe_2O_4} \quad (1.22)$$

$$\phi_s = \{[Fe^{+3}] - 2([M_x'^{+2}] + [M_{1-x}''^{+2}])\} \cdot \frac{1}{2} V_M^{\gamma-Fe_2O_3} \quad (1.23)$$

$V_M$  são os volumes molares associados a cada material.

Deste modo, a determinação de  $\phi_p$  é efetuada a partir das dosagens químicas dos íons metálicos se os volumes molares são conhecidos (tabela 1.8). O volume molar do material do núcleo é o volume molar da ferrita mista associada. No caso da camada superficial, considera-se a massa e a densidade da maguemita, de fórmula  $\gamma-Fe_2O_3$ , o único óxido de ferro com estrutura espinélio compatível com os resultados de difração de raios X.

Material	V <sub>M</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)
γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,00
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	44,73
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	43,53

**Tabela 1.8** – Volumes molares da maguemita, das ferritas de zinco e de cobalto.<sup>73</sup>

Através do modelo ainda é possível calcular a espessura e da camada de ferro através da seguinte equação:

$$e = \frac{d_{RX}}{2} \left\{ 1 - \left[ \left( \frac{1}{\Phi_c/\Phi_p} - 1 \right) \frac{n_c}{n_s} + 1 \right]^{-\frac{1}{3}} \right\} \quad (1.24)$$

onde  $d_{RX}$  é o diâmetro médio cristalino das partículas extraído do difratograma de raios X através da equação de Sherrer,  $n_c$  é o número de átomos por malha no núcleo (ferrita de fórmula  $M^{+2}Fe_2O_4 = 24$ ) e  $n_s$  é o número de átomos por malha na superfície (maguemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 21)).

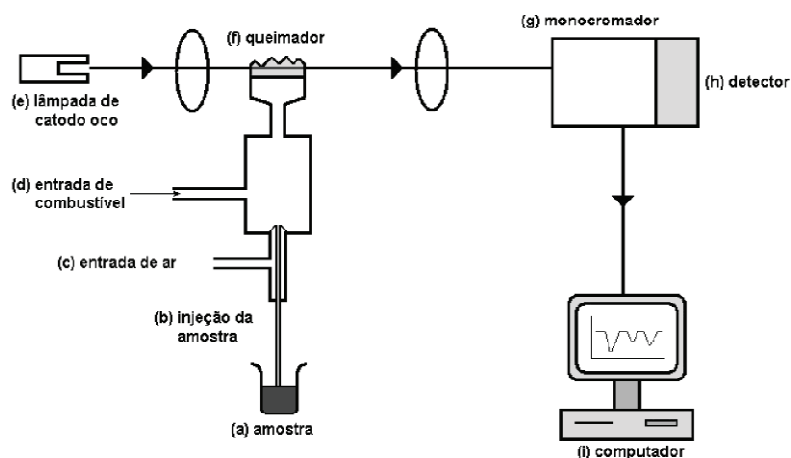
### 1.6.2 Dosagem química por espectrometria de absorção atômica

Como visto na seção anterior, a composição química das partículas e a fração volumétrica dos fluidos magnéticos é expressa em função das concentrações molares dos cátions metálicos, que são determinadas por análises químicas como a dicromatometria (caso dos íons ferro) e a espectrometria de absorção atômica (AAS). Para esse trabalho utilizou-se a técnica de AAS pela disponibilidade do aparelho no GFC/UnB.

O método se baseia na absorção da energia radiante pelas espécies atômicas, não excitadas, em estado gasoso. No caso, as espécies que serão determinadas são os átomos de ferro, zinco e cobalto.

Para determinar os elementos é necessário levar os analitos, por meio de chama a altas temperaturas (figura 1.28 (f)), a condição de uma dispersão atômica gasosa através da qual se faz passar, então, o feixe de radiação de uma fonte apropriada. A fonte é uma lâmpada de catodo oco (figura 1.28 (e)) que emite radiação na região do comprimento de onda na qual a espécie química absorve. Cada espécie atômica possui um espectro de absorção formado por uma série de estreitas raias características devidas a transições eletrônicas envolvendo os elétrons externos. A maioria dessas transições corresponde a comprimentos de ondas nas regiões ultravioletas e visíveis. A diferença entre a radiação emitida pela lâmpada e a que

chega ao registrador nos dá o valor da absorbância da amostra estudada que é proporcional a quantidade do analito ali presente.



**Figura 1.28** – Esquema de funcionamento de um equipamento de espectrometria de absorção atômica (AAS).<sup>74</sup>

Na absorção atômica, a chama cumpre, assim, a função de atomizadora enquanto a radiação advinda da lâmpada é quem excita os metais do analito. A absorção se processa a custa de transições eletrônicas do estado fundamental a um estado energético mais alto. Sendo a energia quantizada, a absorção atômica dos feixes energéticos é uma medida da população de átomos do analito (presente na chama) e, portanto, proporcional a sua concentração. Dessa maneira a absorbância é dada pela Lei de *Beer-Lambert*.<sup>75</sup>

$$A = \epsilon bc \quad (1.25)$$

em que  $\epsilon$  é a absortividade molar,  $b$  é o comprimento da chama e  $c$  a concentração do analito. No geral, é construída uma curva de calibração a partir de soluções padrão dos analitos e determina-se sua concentração através da equação da reta obtida experimentalmente.

A dosagem dos metais, Fe, Zn e Co, presentes nas amostras dos ferrofluidos das séries ZC(3) e ZCm(3), foi feita através da técnica de espectrometria de absorção atômica (AAS). Neste caso, do ponto de vista analítico, a dosagem dos íons metálicos  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Co}^{+2}$ , não é tarefa simples, pois ocorrem fenômenos de interferência entre as raias de absorção destes elementos e o método a ser adotado deve levar em conta a presença do interferente.

As medidas foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica fabricado por *Termo Scientific®*, modelo *S Series AA Spectrometer*, equipado com lâmpadas próprias para determinar ferro, zinco e cobalto. Foram escolhidas as seguintes raias para evitar efeitos de interferência: para o Ferro 372,0 nm, Cobalto 240,7 nm e Zinco 213,9 nm. A chama utilizada para a atomização foi obtida pela mistura dos gases ar e acetileno. A partir das curvas de



calibração, o software chamado Solaar, do próprio equipamento nos fornece as concentrações, em ppm (partes por milhão) dos metais que formam as amostras analisadas.

A partir das concentrações em ppm e levando-se em consideração a massa molar de cada metal, foram feitos cálculos para verificar se a estequiometria obtida experimentalmente nas sínteses condiz com a teórica.

Os resultados, tanto para as amostras elaboradas em hidróxido de sódio, como para as amostras elaboradas em metilamina, são apresentados na tabela.

<b>Amostras</b>	<b>Estequiometria teórica</b>	<b>Estequiometria determinada experimentalmente</b>
ZC1(3)	$Zn_{0.1}Co_{0.9}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$	$Zn_{0.10}Co_{0.90}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$
ZC2(3)	$Zn_{0.2}Co_{0.8}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$	$Zn_{0.20}Co_{0.80}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$
ZC3(3)	$Zn_{0.3}Co_{0.7}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$	$Zn_{0.32}Co_{0.68}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$
ZC4(3)	$Zn_{0.4}Co_{0.6}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$	$Zn_{0.39}Co_{0.61}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$
ZC5(3)	$Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$	$Zn_{0.50}Co_{0.50}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$
ZC6(3)	$Zn_{0.6}Co_{0.4}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$	$Zn_{0.53}Co_{0.47}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$
ZC7(3)	$Zn_{0.7}Co_{0.3}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$	$Zn_{0.64}Co_{0.36}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$
ZC8(3)	$Zn_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$	$Zn_{0.68}Co_{0.32}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$
ZC9(3)	$Zn_{0.9}Co_{0.1}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$	$Zn_{0.82}Co_{0.18}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$
ZC1m(3)	$Zn_{0.1}Co_{0.9}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$	$Zn_{0.12}Co_{0.88}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$
ZC2m(3)	$Zn_{0.2}Co_{0.8}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$	$Zn_{0.21}Co_{0.79}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$
ZC3m(3)	$Zn_{0.3}Co_{0.7}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$	$Zn_{0.33}Co_{0.67}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$
ZC4m(3)	$Zn_{0.4}Co_{0.6}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$	$Zn_{0.39}Co_{0.61}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$
ZC5m(3)	$Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$	$Zn_{0.48}Co_{0.52}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$
ZC6m(3)	$Zn_{0.6}Co_{0.4}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$	$Zn_{0.61}Co_{0.39}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$
ZC7m(3)	$Zn_{0.7}Co_{0.3}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$	$Zn_{0.68}Co_{0.32}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$
ZC8m(3)	$Zn_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$	$Zn_{0.79}Co_{0.21}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$
ZC9m(3)	$Zn_{0.9}Co_{0.1}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$	$Zn_{0.92}Co_{0.08}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$

**Tabela 1.9** – Comparativo entre a estequiometria teórica e a determinada experimentalmente, referente às amostras de ferrofluido da série ZC(3) e da série ZCm(3).

Observa-se que, em geral, para os metais divalentes, zinco e cobalto, a estequiometria determinada experimentalmente está de bom acordo com a estequiometria de síntese inicial. Para todas as amostras tem-se um enriquecimento em ferro após a etapa de tratamento com nitrato férrico (etapa 2b), demonstrando que de fato ocorre a incorporação de íons  $Fe^{+3}$  da solução na superfície das nanopartículas.

Similarmente ao que ocorreu nas amostras elaboradas em hidróxido de sódio (série ZC(3)), verificou-se que para as amostras elaboradas em metilamina (série ZCm(3)), em geral, para os metais divalentes, zinco e cobalto, a estequiometria determinada experimentalmente está de bom acordo com a estequiometria de síntese teórica. E de fato, para todas as amostras ocorre um enriquecimento em ferro após a etapa de tratamento com nitrato férrico, demonstrando que ocorre a incorporação de íons  $\text{Fe}^{+3}$  da solução na superfície das nanopartículas.

Os resultados obtidos nas dosagens são aplicados ao modelo *core-shell* (seção 1.6.1), são mostrados na tabela 1.10 e rendem os valores da fração molar em metal divalente ( $\chi_M$ ), expresso pela equação  $\chi_M = \frac{[M_X'^{+2} + M_1''^{+2}]}{[M_X'^{+2} + M_1''^{+2}] + [\text{Fe}^{+3}]}$ , que consegue quantificar o enriquecimento em ferro na nanopartícula; a fração volumétrica ( $\phi_p$ ) das partículas na amostra; as frações volumétricas do núcleo da partícula ( $\phi_c$ ) e da superfície ( $\phi_s$ ) de cada nanopartícula e a estimativa da espessura da camada rica em ferro na superfície da partícula ( $e$ ).

Amostras	$d_{rx}$ (nm)	$\chi_M$	$\phi_p$ (%)	$\phi_c / \phi_p$	$\phi_s / \phi_p$	$e$ (nm)
ZC1(3)	10,5	0,27	3,10	0,79	0,21	0,44
ZC2(3)	9,7	0,25	6,20	0,72	0,28	0,55
ZC3(3)	9,4	0,26	4,62	0,76	0,24	0,45
ZC4(3)	9,0	0,24	3,65	0,70	0,30	0,54
ZC5(3)	8,3	0,23	4,25	0,67	0,33	0,58
ZC6(3)	8,5	0,22	5,19	0,64	0,36	0,64
ZC7(3)	8,6	0,21	2,83	0,62	0,38	0,69
ZC8(3)	8,4	0,18	4,08	0,53	0,47	0,86
ZC9(3)	6,5	0,16	2,77	0,47	0,53	0,77
ZC1m(3)	6,9	0,26	3,53	0,75	0,25	0,34
ZC2m(3)	5,3	0,25	4,08	0,73	0,27	0,29
ZC3m(3)	7,3	0,24	3,70	0,69	0,31	0,46
ZC4m(3)	7,9	0,24	4,43	0,71	0,29	0,47
ZC5m(3)	7,3	0,21	4,53	0,62	0,38	0,59
ZC6m(3)	6,3	0,18	7,08	0,52	0,48	0,67
ZC7m(3)	5,8	0,19	3,25	0,55	0,45	0,57
ZC8m(3)	4,8	0,17	5,74	0,49	0,51	0,54
ZC9m(3)	4,8	0,16	6,17	0,46	0,54	0,59

**Tabela 1.10** – Resultados das dosagens químicas por AAS para as amostras de fluidos magnéticos elaboradas em hidróxido de sódio (série ZC(3)) e em metilamina (série ZCm(3)).

Extraí-se dos resultados da tabela 1.10 resultados algumas conclusões importantes. O parâmetro  $\chi_M$  tem como valor ideal 0,33 para uma ferrita estequiométrica, como comentado na seção 1.6.1 (equação (1.20)), porém valores menores que esse são observados. Isso evidencia que o tratamento hidrotérmico de superfície (etapa 2b de síntese) acarretou um enriquecimento em ferro da nanopartícula, o que conseqüentemente diminui o valor de  $\chi_M$ , conclui-se assim que a camada superficial rica em ferro detém grande parte do volume das partículas. Essas considerações estão muito ligadas ao tamanho das partículas, pois quanto menor o diâmetro ( $d_{RX}$ ), ou seja, quanto menores as nanopartículas forem, maior será a razão superfície/volume e portanto maior será o enriquecimento em Fe e como conseqüência tem-se uma menor a fração molar em metal divalente  $\chi_M$ . Ainda avaliando os dados da tabela 1.10, verifica-se que ocorre um aumento da espessura da camada superficial rica em ferro, em decorrência da diminuição do tamanho das nanopartículas. Este resultado pode ser conseqüência do comportamento em nanoescala, pois a relação superfície/volume torna-se maior para partículas menores.

### 1.6.3 Caracterização química por espectrometria de fluorescência de raios X

Para todas as amostras, após as etapas 1, 2a e 3 de síntese, foram feitas medidas de Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX ou EDS) que é uma variante da espectrometria de Fluorescência de Raios X. Sendo que esta técnica analítica foi utilizada, neste trabalho, para a caracterização química das amostras como forma de complementar a análise de AAS.

A técnica de EDX estuda as interações eletromagnéticas entre a radiação e a matéria, assim a caracterização ocorre devido ao princípio fundamental de que cada elemento tem uma única estrutura atômica. A análise ocorre da seguinte forma: em repouso os elétrons estão dentro da amostra em seu estado fundamental. Quando o feixe de elétrons incide sobre a amostra, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados mudando de nível energético, passam para um nível de energia mais alto. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia absorvida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X. Como os elétrons de cada átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos que estão presentes na amostra analisada.

Quando um fóton de raios X energético interage com um átomo, muitos fenômenos podem ocorrer. Uma interação envolve a transferência da energia do fóton para um elétron desse átomo (camada K ou L), resultando na sua ejeção. Em curto espaço de tempo as transições eletrônicas internas podem produzir as radiações fluorescentes. Essas transições eletrônicas obedecem a critérios de seleção de acordo com a teoria atômica quântica.

Para as análises, utilizou-se um espectrômetro de EDX da Shimadzu, modelo EDX-720, que analisa a faixa de elementos que vai do sódio ( $_{11}\text{Na}$ ) ao urânio ( $_{92}\text{U}$ ). O equipamento detecta linhas de energia  $K\alpha$ ,  $K\beta$ ,  $L\alpha$ ,  $L\beta$  de cada elemento presentes nas amostras (que esteja na faixa Na-U). Todas as análises foram feitas por meio de um programa do próprio equipamento e depois construídos os espectros usando o *software* Origin 8.0. Todas as medidas Espectroscopia de raios X por dispersão em energia foram feitas na Central Analítica do Instituto de Química IQ/UnB.

O método de análise escolhido foi o semiquantitativo, que usa a intensidade teórica calculada, para determinar a sensibilidade para os elementos da amostra e determina os teores dos elementos relacionando com as intensidades de raios X fluorescentes medidos. Optou-se por fazer as análises nas amostras na forma de pó, obtido após a secagem em estufa das amostras após as etapas 1, 2a e 3 de síntese.

Após cada análise e por meio da seguinte expressão, já apresentada anteriormente,  $\chi_M = \frac{[M_X'^{+2} + M_{1-x}'^{+2}]}{[M_X'^{+2} + M_{1-x}'^{+2}] + [Fe^{+3}]}$ , foi possível calcular a fração molar em metal divalente para cada amostra, após as etapas de síntese.

Como resultado semiquantitativo tem-se a porcentagem de cada metal presente nas amostras. São apresentados abaixo os resultados para duas amostras, uma de cada série. As demais amostras, das séries ZC e ZCm, elaboradas e analisadas possuem resultados típicos aos apresentados na tabela.

De acordo com os dados apresentados (tabela 1.11), verifica-se que após a etapa 1 o precipitado apresenta uma fração molar em metal divalente de 0,33.

Amostras	Etapas de síntese	%Fe	%Zn	%Co	%Zn+%Co	$\chi_M$
ZC5(1)	1	60,00	14,00	15,00	29,00	0,33
ZC5(2a)	2a	74,00	15,30	15,54	30,84	0,29
ZC5(3)	3	76,00	11,79	11,21	23,00	0,23
ZC7m(1)	1	65,00	26,00	6,00	32,00	0,33
ZC7m(2a)	2a	78,62	27,13	8,00	35,13	0,31
ZC7m(3)	3	81,00	13,65	5,10	18,75	0,19

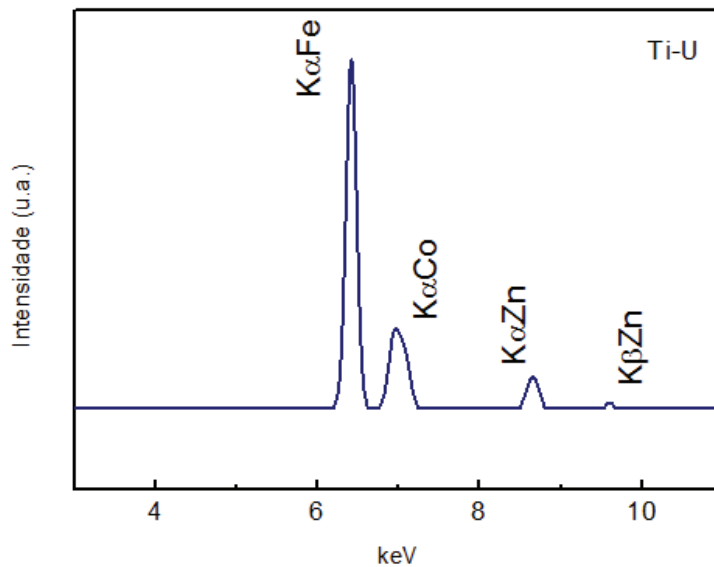
**Tabela 1.11** – Porcentagens dos metais presentes nas amostras das ferritas mistas de zinco-cobalto, elaboradas em hidróxido de sódio (ZC5), e em metilamina (ZC7m), obtidas pela técnica de EDX.

O resultado confirma a estequiometria ideal das nanopartículas sintetizadas. Após a etapa 2b ocorre uma diminuição da fração molar. Devido a condição ácida, há uma dissolução parcial dos nanogrãos que começa durante a etapa 2a e continua na etapa 2b. Entretanto, a

liberação de íons  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Co}^{+2}$  não acontece na razão estequiométrica, de  $2:x:(1-x)$  como esperado a partir da fórmula da ferrita e conseqüentemente,  $\chi_M$  é sempre inferior a 0,33. Além disso, o tratamento hidrotérmico com nitrato férrico que ocorre na etapa 2b diminui ainda mais o valor de  $\chi_M$ , pois acaba proporcionando a incorporação de íons  $\text{Fe}^{3+}$  na superfície da nanopartícula.

Após determinar as porcentagens de Fe, Zn e Co, é possível construir o espectro relativo ao número de contagens em função da energia (figura 1.29), em keV, possibilitando assim, identificar os elementos presentes nas amostras.

Ainda no capítulo 3, serão apresentados os resultados de EDS para as amostras na forma de pó, obtidas após a etapa de 1 de síntese. As medidas de EDS equivalem à medida de EDX com a utilização de um feixe de elétrons de alta energia. Estas medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) da Universidade de Goiás.



**Figura 1.29** – Espectro de EDX para a amostra ZC5(3), destacando a região referente aos elementos de interesse para este trabalho.

## Capítulo 2

### Propriedades Magnéticas de Fluidos Magnéticos à Base de Nanopartículas de Ferritas do Tipo $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$

---

#### 2.1 Fundamentos de magnetismo de nanopartículas de ferrita

Como apresentado no capítulo anterior, as nanopartículas que compõem os fluidos magnéticos estudados neste trabalho, são óxidos metálicos de ferro, zinco e cobalto (ferritas) com estrutura cristalográfica do tipo espinélio. As propriedades magnéticas dos fluidos magnéticos lhe são conferidas pelas partículas magnéticas dispersas no líquido. Para explicar o comportamento magnético de um fluido magnético em presença de um campo, é necessário entender primeiramente as características magnéticas individuais das nanopartículas de ferritas.

##### 2.1.1 Ordem magnética de ferritas espinélio – material maciço

A origem das propriedades magnéticas atômicas está em sua estrutura eletrônica. Nesta, os elétrons tendem a ocupar as camadas de forma que elas fiquem completas, desta forma, em um orbital completo os elétrons se encontram emparelhados de dois em dois, com spins opostos e, portanto os momentos magnéticos resultantes (cinético e magnético) serão nulos. Portanto, o momento magnético de um átomo é determinado por seus elétrons desemparelhados.

O momento magnético associado a um elétron é determinado pelo seu giro em uma órbita circular com momento cinético orbital de valor unitário. O valor destes momentos é dado em função do *magnéton de Bohr* ( $\mu_B$ ):

$$1\mu_B = \frac{eh}{4\pi m} = 9,27 \times 10^{-24} \text{ J/T} \quad (2.1)$$

onde  $e$  é a carga elementar,  $h$  é a constante de Planck e  $m$  é a massa do elétron. Deste modo, o módulo do momento magnético eletrônico ( $\mu_i$ ) é igual a um *magnéton de Bohr*:

$$1\mu_i = 1\mu_B \quad (2.2)$$

O momento magnético atômico é dado pela resultante de todas as contribuições individuais dos elétrons ( $\mu_i$ ). Para os átomos metálicos que formam as ferritas mistas de zinco-cobalto, tem-se os seguintes momentos magnéticos atômicos:

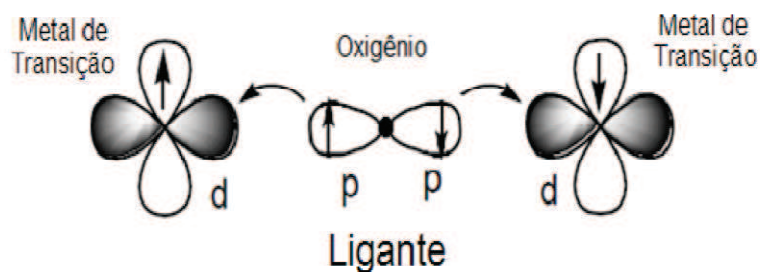
Íon Metálico	Último orbital	Momento magnético atômico resultante
$\text{Fe}^{+3}$	$3d^5$	$5\mu_B$
$\text{Zn}^{+2}$	$3d^{10}$	$0\mu_B$
$\text{Co}^{+2}$	$3d^7$	$3\mu_B$

**Tabela 2.1** – Momentos magnéticos atômicos dos íons metálicos  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Co}^{+2}$ .

No caso das ferritas, do tipo espinélio, é verificado um magnetismo cooperativo, ou seja, proveniente das interações entre os momentos magnéticos atômicos, dos íons que formam sua estrutura cristalina.

As propriedades magnéticas desses materiais dependem dos spins eletrônicos dos metais e de suas interações. Dentro de um sólido metálico, as interações de troca entre os átomos situados dentro de sítios adjacentes induzem um alinhamento paralelo ou antiparalelo dos spins eletrônicos. Entretanto, no caso das ferritas do tipo espinélio, os cátions não estão em contato direto entre si, pois eles têm sempre um átomo de oxigênio como vizinho. Dessa maneira, as interações de troca dentro desses materiais só podem ser possíveis pelo intermédio dos elétrons do oxigênio e são chamadas de interações de super-troca.<sup>76</sup>

Dessa forma, nas ferritas aqui estudadas, o metal divalente M é um metal de transição como zinco e cobalto, a interação que sobressai é a interação de super-troca, que é uma interação magnética governada pelos orbitais d, na qual estes orbitais se superpõem aos orbitais p dos átomos de oxigênio, desta forma, os elétrons do íon magnético irão interagir com os elétrons do outro íon magnético, contudo, essas interações ocorrerão por intermédio de ligações covalentes com os elétrons do oxigênio, como representado na figura 2.1.

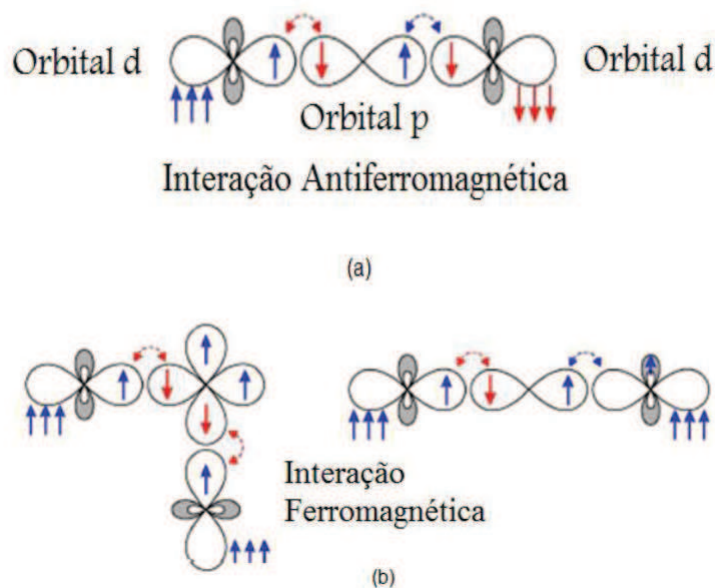


**Figura 2.1** – Representação esquemática da interação de super-troca.<sup>77</sup>

As interações de super-troca dependem de diversos fatores, entre os quais se destaca a ocupação dos orbitais d e os ângulos de ligação entre os orbitais. Devido a esses fatores, o acoplamento pode ser antiferromagnético, ferromagnético ou ferrimagnético.

A interação é nomeada antiferromagnética quando o ângulo de ligação entre os orbitais é  $180^\circ$ , e é denominada ferromagnética quando os orbitais se ligarem paralelamente. A figura 2.2(a) mostra a representação da interação antiferromagnética e 2.2(b) a interação ferromagnética.

No caso das ferritas do tipo espinélio, os íons dos sítios A, assim como os íons dos sítios B, ocupam os nós de duas sub-redes de spins com ordenamento ferromagnético ou antiferromagnético. As interações de super-troca entre estas duas sub-redes favorecem o alinhamento antiparalelo dos spins conduzindo a uma ordem antiferromagnética. Entretanto, devido à diferença entre o número de sítios A e B, assim como a distribuição catiônica, o comportamento global é ferrimagnético.<sup>32</sup>



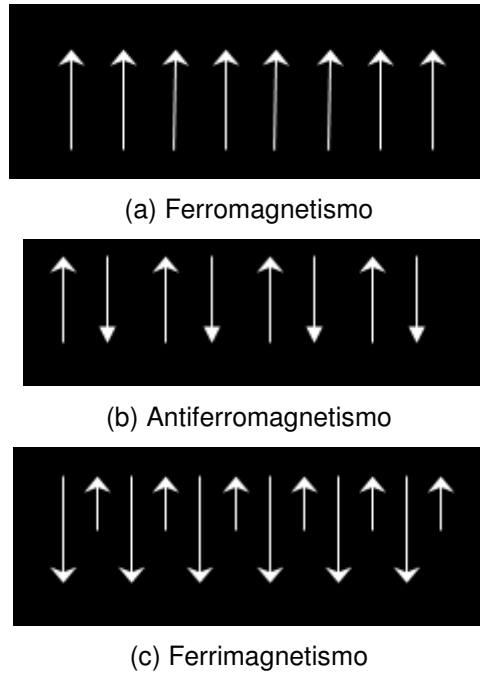
**Figura 2.2** – Representação esquemática da interação de super-troca.<sup>77</sup>

O ferromagnetismo se define pelo alinhamento paralelo dos momentos magnéticos atômicos dentro do material, possuindo assim um momento magnético resultante não nulo (figura 2.3(a)).

O antiferromagnetismo (figura 2.3(b)) se caracteriza pelo emparelhamento dos momentos magnéticos atômicos dentro do material, possuindo assim um momento magnético resultante nulo.



O ferrimagnetismo define-se por ser uma magnetização não nula, mesmo tendo os momentos magnéticos atômicos emparelhados, onde o momento magnético total do material é não nulo. Isto se deve aos átomos serem de diferentes elementos, possuindo assim, momentos magnéticos atômicos intrínsecos diferentes entre si (figura 2.3(c)). A figura 2.3(c) representa os momentos atômicos paralelos, mas com módulos diferentes entre si.



**Figura 2.3** – Comparação entre os três diferentes tipos de ordenamento.

Uma vez que se conhece a distribuição dos cátions metálicos nos sítios intersticiais e o momento magnético de cada íon, é possível calcular a magnetização de saturação de cada ferrita, a partir da soma dos momentos magnéticos por unidade de volume. A diferença entre os momentos magnéticos associados a cada subrede permite escrever a magnetização de saturação, em kA/m, somando as contribuições de todos os sítios A e B:

$$m_s(0) = \frac{Nd}{M_M} \left[ \sum_B n_{B,B} - \sum_A n_{B,A} \right] \mu_B \quad (2.3)$$

Onde  $n_{B,i}$  é o número de magnétons de Bohr ( $\mu_B$ ) associado ao sítio  $i$  por malha elementar,  $M_M$  a massa molar da ferrita,  $d$  a densidade e  $N$  é o número de Avogadro.

No caso das amostras dos fluidos magnéticos à base de nanopartículas de ferritas mistas estudadas neste capítulo, em particular, ainda não se tem informação da distribuição catiônica. Logo, não é possível calcular a magnetização de saturação por meio da fórmula apresentada acima. Nesse sentido, um estudo estrutural envolvendo medidas de absorção de raios X e refinamento Rietveld dos dados de difração de raios X será posteriormente realizado. De fato, como mostrado no capítulo anterior, a formação de uma camada de maguemitita na superfície das nanopartículas, após a etapa 2b de síntese, dificulta ainda mais o refinamento da estrutura. Assim, foi realizado inicialmente o refinamento Rietveld dos dados de difração de raios X, apenas para o caso das nanopartículas de ferritas mistas obtidas logo após a coprecipitação. Este resultado será abordado no próximo capítulo, e permitiu calcular a distribuição catiônica entre os sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura.

## 2.2 Nanopartículas magnéticas - Monodomínios

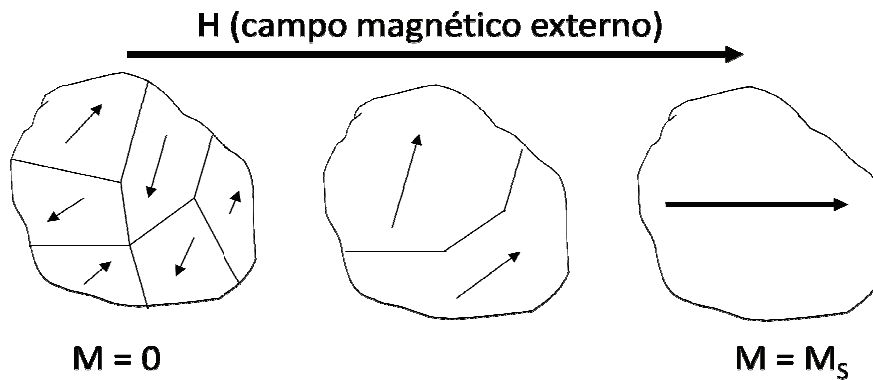
As partículas mantidas em suspensão em um fluido magnético, possuem tamanhos muito pequenos, no caso das nanopartículas de zinco-cobalto aqui estudadas, o tamanho varia entre 5 e 11 nm em média. Em função deste tamanho as partículas se comportam como monodomínios magnéticos. Para explicar o que é um monodomínio, é necessário entender o que é um domínio magnético.

Um campo externo de saturação tende a alinhar todos os dipolos atômicos de um material magnético. Este campo dá origem a uma magnetização líquida conhecida como magnetização de saturação,  $m_s$ . Entretanto, na ausência de campo externo, a magnetização de saturação do material é, geralmente, menor do que o valor saturado, podendo ser nula, estado conhecido como estado desmagnetizado. Para explicar este comportamento, Weiss propôs o conceito de domínios magnéticos.

A existência de domínios magnéticos em materiais ferromagnéticos foi postulada por Weiss em 1905, mas apenas em 1949 evidências experimentais obtidas pelo trabalho de H. J. Williams, R. M. Bozorth e W. Shockley trouxeram um entendimento mais claro sobre a estrutura de domínios em materiais magnéticos. Desta forma, a teoria de domínios começou a ser usada para discutir os processos de magnetização.<sup>78</sup>

Os domínios magnéticos eram tratados como regiões dentro do material espontaneamente magnetizadas. Foi mostrado que dentro de um material ferromagnético existe um número grande de domínios magnéticos, e dentro de cada domínio, uma quantidade extremamente alta de momentos atômicos, entre  $10^{12}$  e  $10^{15}$ , alinhados paralelamente de modo que a magnetização, dentro de cada domínio, seja quase a de saturação. Em uma amostra desmagnetizada, as direções da magnetização de cada domínio estão distribuídas aleatoriamente dentre várias direções possíveis. Tais direções são determinadas pela anisotropia cristalina e elas são chamadas de direções ou eixos fáceis de magnetização. A magnetização consiste em reorientar os domínios, de modo que estes fiquem alinhados com o

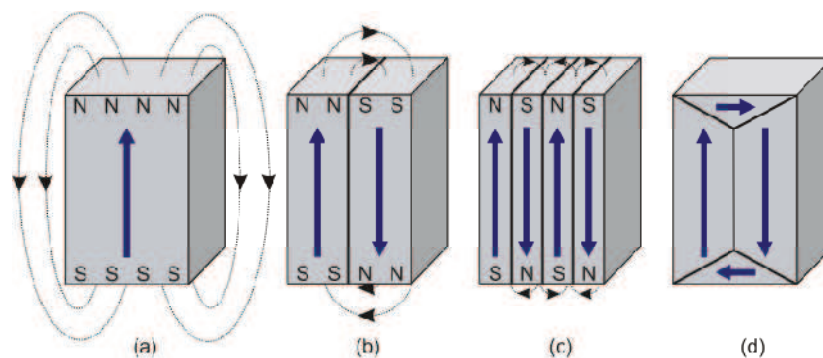
campo ou fazer com que o volume dos domínios alinhados aumente com o campo (figura 2.4).<sup>79</sup>



**Figura 2.4** – Alinhamento dos domínios com o campo magnético.

A natureza sempre busca um estado onde a energia do sistema seja a menor possível. Desta forma, um material como ferro metálico, ou um óxido de ferro, apesar de ser ferri ou ferromagnético, na natureza muitas das vezes ele se apresenta desmagnetizado. Esse processo se explica porque na estrutura do material verifica-se o surgimento de domínios magnéticos, que surgem da competição da tendência do alinhamento paralelo dos spins adjacentes e a energia que tem que ser gasta para manter esses spins paralelos ao longo alcance que é muito grande. Logo, a existência de domínios magnéticos é uma forma encontrada pelo material para diminuir sua energia.

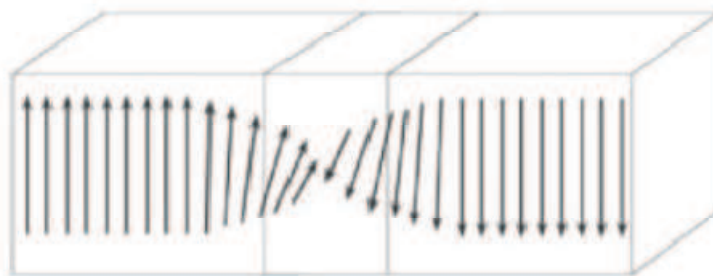
O tamanho e a forma dos multidomínios (figura 2.5) em um material são determinados por um processo que minimiza os diferentes tipos de energia envolvidos no sistema. Os monodomínios acontecem para dimensões pequenas do material, onde o tamanho da partícula é da ordem da espessura da parede que deve separar os domínios.



**Figura 2.5** – Formação de domínios magnéticos.<sup>79</sup>

Partículas monodomínio, figura 2.5(a), possuem energia magnetostática muito grande, pois, em sua superfície existem polos magnéticos livres. A magnetização vai sendo quebrada em domínios, a fim de diminuir a energia magnetostática, figura 2.5(b),(c), devido ao fechamento do fluxo nas extremidades da amostra. Nota-se que desta forma os polos magnéticos estão cada vez mais próximos uns dos outros, até que se tenha um domínio fechado, figura 2.5(d), onde a energia magnetostática é zero.

Na transição entre dois ou mais domínios, existe uma região chamada de paredes de domínio ou paredes de *Bloch* (figura 2.6), que por definição é uma região transitória onde os vetores de magnetização giram de uma direção para outra.



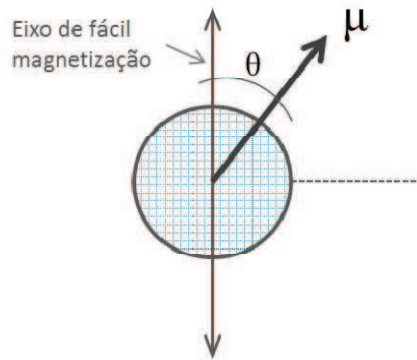
**Figura 2.6** – Ilustração de uma parede de *Bloch*.<sup>80</sup>

Como discutido anteriormente, a formação de domínios é um processo que ocorre nas nanopartículas com a intenção de minimizar sua energia. Este processo acontece quando a diminuição da energia magnetostática, através da formação de domínios, é maior que a energia necessária para a formação de uma parede de Bloch. Portanto, este fato indica que existe um diâmetro limite, para a formação de domínios. Este limite é chamado de diâmetro crítico ( $D_{crit}$ ), onde, abaixo deste valor a partícula torna-se um monodomínio e acima do  $D_{crit}$  a partícula é multidomínio. O  $D_{crit}$  pode ser calculado levando-se em conta a constante da energia de troca ( $A$ ) e a magnetização de saturação do material ( $m_s$ ), através da seguinte relação:<sup>81</sup>

$$D_{crit} = \frac{2\sqrt{A}}{m_s} \quad (2.4)$$

Assim, em uma partícula monodomínio (figura 2.7), o momento magnético pode ser expresso em função da magnetização de saturação,  $\mu = m_s V$ , sendo  $V$  o volume da partícula.

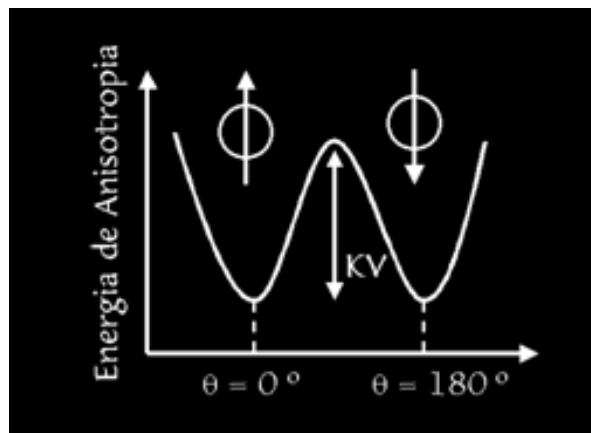
No interior de um monodomínio magnético (partícula) isolado, o momento magnético está orientado, segundo a direção definida pelo eixo de fácil magnetização do cristal. Esta direção é determinada pela existência de uma barreira de energia de anisotropia ( $E_a$ ).



**Figura 2.7** – Representação da nanopartícula, com seu eixo de fácil magnetização apontando na vertical e seu  $\mu$ .

A energia de anisotropia é dada por  $E_a = KV$ , sendo  $V$  o volume da partícula e  $K$  a constante de anisotropia do material.

Na situação mostrada no gráfico da figura 2.8, existem dois mínimos de energia, em  $0^\circ$  e  $180^\circ$ , e uma barreira energética, que a partícula deve vencer para saltar de um mínimo a outro.



**Figura 2.8** – Perfil de energia de anisotropia da nanopartícula (representada na figura 2.7) em função do ângulo ( $\theta$ ) entre  $\mu$  e o eixo de fácil magnetização. Nesse caso, o campo magnético é nulo e a amostra está apenas sob ação da anisotropia. A entropia propicia o salto de magnetização entre os mínimos com uma frequência em torno de  $10^9$  Hz.

O mecanismo de rotação do momento magnético de passagem de um mínimo a outro é um processo termicamente ativado que depende da razão entre a energia de anisotropia e a energia térmica (processo de relaxação de Néel).

No equilíbrio, a existência de uma barreira de energia de anisotropia ( $E_a$ ) restringe o momento na direção de fácil magnetização. No entanto, devido à baixa dimensionalidade das nanopartículas, a barreira de energia de anisotropia é pequena, de maneira que pode ser comparada à energia térmica ( $E_T = \kappa_B T$ , sendo  $\kappa_B$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura). Sendo assim, neste caso existe uma probabilidade não nula de passagem dos

spins de uma direção de fácil magnetização à outra, de maneira que o sistema de spins vai relaxar entre estas direções com certo período de tempo  $\tau_N$ .

O tempo de relaxação ( $\tau_N$ ), introduzido por Néel, é definido como o tempo médio para ocorrer a inversão do momento magnético entre dois estados de equilíbrio distintos e é determinado pela relação:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.5)$$

onde  $\tau_0$  é o tempo de relaxação de spin da ordem de  $10^{-9}$  s.<sup>82</sup>

A caracterização dos fenômenos magnéticos é consequência do tempo de medida, de forma que quando a partícula é observada por um tempo inferior a  $\tau_N$ , o momento magnético não sofre flutuações e o estado magnético encontra-se bloqueado. Já, quando o tempo de medida é superior a  $\tau_N$  as propriedades magnéticas resultarão de uma média efetuada sobre o tempo de relaxação dos spins. Logo, a partícula se comporta como um material paramagnético, porém, com um momento magnético extremamente grande. Dessa maneira, define-se o fenômeno de superparamagnetismo.

Nos materiais superparamagnéticos, de modo análogo ao comportamento de soluções de íons paramagnéticos, a aplicação de um campo externo define uma direção preferencial com a qual os momentos magnéticos tendem a se alinhar. Dependendo da intensidade do campo, obtém-se uma maior ou menor magnetização líquida, ou seja, a magnetização depende do campo aplicado. Essas substâncias estarão magnetizadas enquanto o campo externo permanecer atuando sobre ela. Tão logo o campo seja retirado, as substâncias superparamagnéticas deixam de apresentar magnetização.

Como o tempo de relaxação é fortemente dependente do volume e da temperatura; pode-se deduzir que o fenômeno do superparamagnetismo aplica-se a limites específicos de temperatura, tamanho da partícula e tempo de medida.

## 2.3 Origem da barreira de anisotropia

### 2.3.1 Noções de anisotropia magnética

A magnetização dentro de um material não se comporta igualmente para todas as direções do espaço, por isso ela não é isotrópica e sim anisotrópica, pois tende a se alinhar na direção de certos eixos cristalográficos. Um sistema anisotrópico é aquele no qual as propriedades mudam quando são medidas em diferentes direções. Desta forma, o termo anisotropia magnética significa que, quando a magnetização de um sistema, que neste trabalho são as nanopartículas, estiver sendo medida, esta será dependente da direção na qual tal medida está sendo realizada. Esta característica torna interessante o estudo do

comportamento da magnetização nos materiais, pois evidencia o fato de que as direções do vetor magnetização não são igualmente prováveis.

Nas seções a seguir são apresentadas, de forma sucinta, a origem e a natureza das principais interações magnéticas anisotrópicas para o caso dos materiais magnéticos, em particular para as nanopartículas de ferritas do tipo espinélio.

### 2.3.2 Anisotropia magneto-cristalina

A ordem magnética observada em um cristal ferrimagnético origina-se na energia de troca, no caso das ferritas, via supertroca orbitais  $p$  do oxigênio, o que favorece o alinhamento de *spins* mais próximos. Existe em geral, outra energia, muito menor, que tende a orientar a direção dos *spins* em direções cristalinas particulares, chamadas *direções de fácil magnetização*.

Essa energia de anisotropia magneto-cristalina é provavelmente decorrente do acoplamento *spin*-órbita que tende a acoplar o spin eletrônico ao estado eletrônico orbital, esse último estando fortemente relacionado com a estrutura cristalina. O acoplamento entre os elétrons de um íon das camadas magnéticas e o campo elétrico irradiado pelos íons vizinhos (campo cristalino) conduz a uma orientação preferencial da distribuição eletrônica e do momento orbital associado.<sup>83</sup> Pelo acoplamento *spin*-órbita, o movimento de *spins* acompanha o movimento orbital. É, portanto, o momento magnético global que se orienta paralelamente a uma direção cristalográfica peculiar.

Em materiais maciços a simetria cristalina que determina as propriedades relativas ao volume, determina também a anisotropia magnética de volume.

Considerando um cristal de simetria cúbica, a energia magneto-cristalina deve ser escrita como sendo uma função simétrica dos co-senos diretores  $\alpha_{1,2,3}$  dos três eixos diretores do cubo:

$$E_{crist} = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \dots (2.6)$$

onde  $K_1$  e  $K_2$  representam as densidades de energia magneto-cristalina ou constantes de anisotropia. Seus valores variam de acordo com o tipo de material e com a temperatura. Os diferentes valores e sinais relativos que podem ser obtidos conduzem às diferentes famílias de anisotropia cúbica.

### 2.3.3 Anisotropia de forma

Considera-se agora uma partícula magnética de magnetização  $\vec{M}$  uniforme. Além da anisotropia magneto-cristalina, uma anisotropia magnética pode ser induzida devido a uma

fuga de esfericidade da forma da partícula. A não continuidade da magnetização na superfície da partícula gera a presença de um campo desmagnetizante, ao qual está associada uma energia magneto-estática.

Quando uma partícula está imersa em um campo magnético, seus momentos magnéticos tendem a se alinhar na direção deste campo. Este alinhamento faz surgir outro campo magnético, porém, contrário àquele que gerou tal configuração, e este outro campo que surge é o campo desmagnetizante.

Caso a partícula seja uma esfera, a energia de anisotropia de forma terá o mesmo valor, qualquer que seja a direção, conseqüentemente, o campo desmagnetizante será o mesmo. No caso de uma forma elipsoidal, o campo desmagnetizante não terá o mesmo valor para qualquer direção; ele será maior na direção do menor eixo da partícula, pois neste, existirá uma maior densidade superficial de “polos magnéticos”, resultando assim em um maior campo desmagnetizante.

### **2.3.4 Anisotropia de superfície**

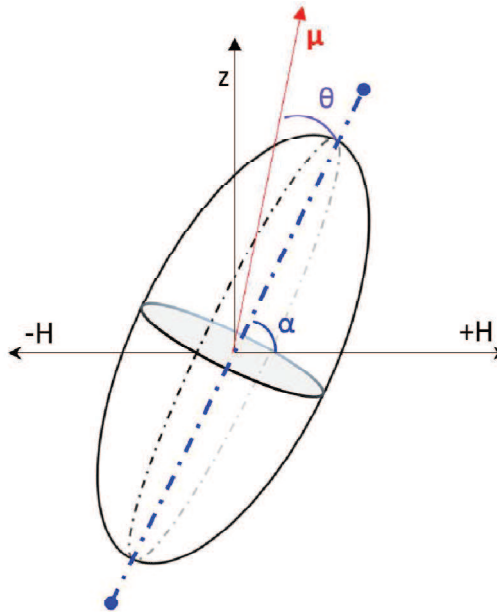
Inicialmente introduzida por Néel,<sup>84</sup> considerando partículas magnéticas com tamanho inferior a 10 nm, a anisotropia de superfície é de origem estrutural, pois é consequência da não continuidade das interações de troca entre spins individuais que existem na superfície. Esta ainda traduz a orientação privilegiada dos orbitais atômicos no campo eletrostático peculiar de superfície. A existência de uma contribuição anisotrópica de superfície à energia total é intrinsecamente relacionada com a quebra de simetria esférica, já que a contribuição da energia de superfície à energia total é isotrópica no caso de uma esfera perfeita.<sup>85</sup>

Entretanto, outra contribuição à anisotropia de superfície, de mesma simetria (uniaxial) e ordem de grandeza, apresenta uma característica magneto-cristalina enquanto defeito superficial. Ela é, portanto, associada a efeitos locais, tais como, defeitos de coordenação dos íons da superfície conjugados a uma desordem de posição,<sup>86,87</sup> que ambos conduzem à diminuição do grau de simetria da camada superficial.

## **2.4 Comportamento magnético de nanopartículas magnéticas em função do campo**

A partir do modelo de Stoner-Wohlfarth é possível encontrar uma posição de equilíbrio para o vetor magnetização de uma partícula na presença de um campo magnético externo ( $H$ ). No entanto, por ser um processo unicamente rotacional, as nanopartículas devem ser monodomínios, possuir geometria de um elipsoide de revolução, bem como anisotropia uniaxial, ou seja, uma anisotropia na direção do eixo de fácil magnetização (figura 2.9).





**Figura 2.9** – Sistema de Coordenadas do esferoide prolato (esferoide de revolução) no modelo de Stoner-Wohlfarth. A linha pontilhada em azul indica o eixo de rotação do sólido. O ângulo  $\theta$  é entre o eixo de fácil magnetização (rotação) e o momento magnético. E o ângulo  $\alpha$  é formado entre o eixo de fácil magnetização e a direção do campo magnético.<sup>88</sup>

Quando é aplicado um campo magnético externo ( $H$ ) sobre a partícula, o vetor momento magnético sai do eixo de fácil magnetização e passa a apontar para outra direção qualquer no espaço. Essa mudança de direção ocorre contra uma força restauradora, em geral, de origem anisotrópica. Uma anisotropia uniaxial que será representada pela constante de anisotropia  $K$ .

Assim, ao aplicar um campo magnético externo defini-se um sentido para a magnetização que minimiza a energia, pois se adiciona à energia total também a energia decorrente da interação entre o campo e o momento magnético (interação Zeeman). Desta forma, a energia do sistema será escrita como:

$$E = E_a + E_p = K_1 \sin^2 \theta - m_s H \cos (\alpha - \theta) \quad (2.7)$$

onde  $E_a$  é a energia de anisotropia,  $E_p$  é a energia potencial,  $K_1$  é a constante de anisotropia,  $\theta$  é o ângulo entre o eixo fácil da partícula e o seu momento magnético,  $m_s$  a magnetização de saturação,  $H$  é o módulo do campo magnético aplicado e  $\alpha$  é o ângulo entre o eixo fácil e o campo magnético.

O objetivo do estudo desse modelo é compreender o comportamento da magnetização no sentido do campo magnético denotada por  $M_h$ :

$$M_h = m_s \cos(\alpha - \theta) \quad (2.8)$$

Geralmente, essas soluções são apresentadas na forma da magnetização reduzida  $m_h$ , que é a componente da magnetização de saturação na direção do campo, é possível expressar a magnetização da seguinte maneira:

$$m_h = \cos(\alpha - \theta) \quad (2.9)$$

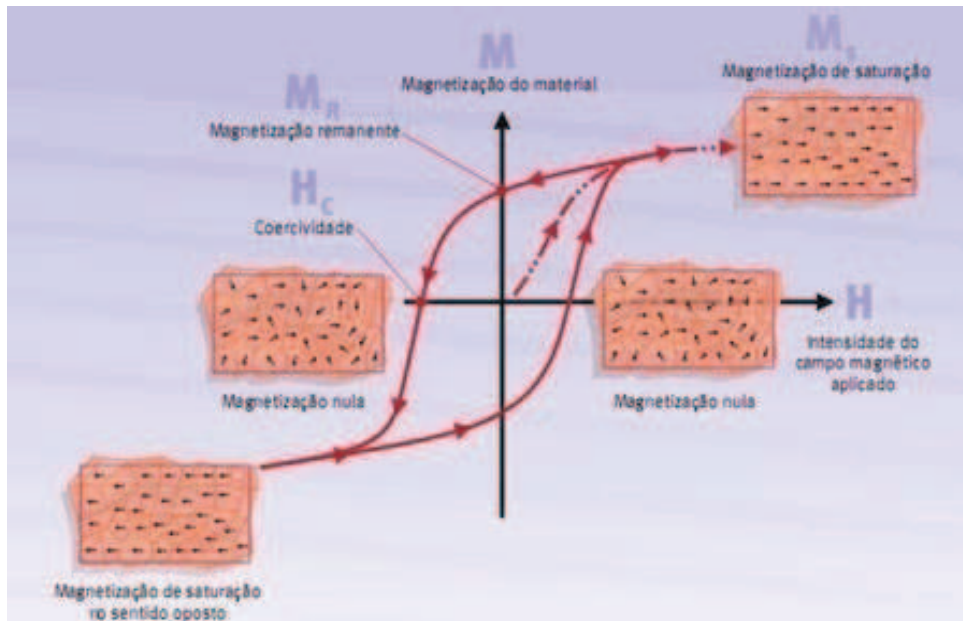
onde  $\alpha$  é o ângulo entre o eixo de fácil magnetização e o campo.

A caracterização macroscópica dos materiais ferromagnéticos é feita pelas curvas de magnetização ( $M \times H$ ), que normalmente apresentam uma histerese, e por isso, são conhecidas como curvas de histerese (figura 2.10).

Na figura 2.10 os retângulos com as pequenas setas que representam os momentos magnéticos, sugerem a existência de domínios magnéticos no material. No estado desmagnetizado  $M (H=0) = 0$ , os momentos magnéticos dos domínios apontam aleatoriamente em todas as direções. É por isso que nesse estado a magnetização total é nula. A situação muda se o material for colocado em uma região na qual existe um campo magnético. À medida que a intensidade do campo magnético  $H$  aumenta, os momentos magnéticos tendem a seguir a orientação do campo externo. Assim, os momentos magnéticos que apontam no sentido do campo externo, estão completamente alinhados e produzem a magnetização do material, que cresce até certo limite, conhecido como magnetização de saturação ( $m_s$ ).

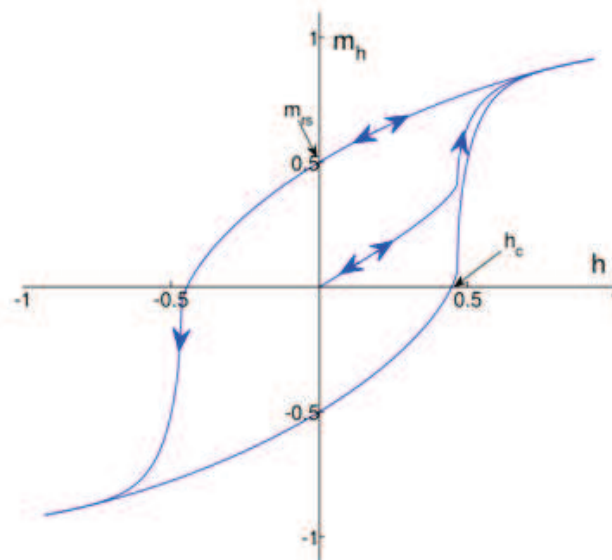
A curva tracejada na figura 2.10 representa a evolução do material quando ele parte do estado desmagnetizado, ou seja, na primeira vez em que foi submetido ao campo magnético externo. Se o campo for retirado, o material não retorna imediatamente à condição inicial, na qual a magnetização é nula. Quando o campo externo é nulo, o material ainda exibe uma magnetização, denominada magnetização remanente ( $m_r$ ). Para levar o material ao estado de magnetização nula, é necessário inverter o campo externo e aumentar sua intensidade até um valor conhecido como campo coercivo ou coercividade ( $h_c$ ). Continuando a diminuir (aumentando no sentido negativo) o campo, atinge-se a saturação no outro sentido e voltando com o campo, segue-se um caminho simetricamente inverso ao anterior, fechando-se o ciclo de histerese. Como o ciclo apresentado na figura 2.10 é teórico, ele é a 0K.

A forma e o tamanho do ciclo de histerese caracterizados principalmente por  $h_c$ ,  $m_r$ . e  $m_s$ , dependem de vários fatores que são muito importantes para as diversas aplicações dos materiais ferromagnéticos. O campo coercivo é que caracteriza o material como sendo mole ( $h_c < 10$  Oe) ou duro ( $h_c > 10$  Oe).<sup>89</sup> Desta forma, as ferritas de estrutura cristalina cúbica, com exceção da ferrita de cobalto, são classificadas como magneticamente moles.



**Figura 2.10** – Curva esquemática de histerese.<sup>90</sup>

Stoner e Wohlfarth calcularam o ciclo de histerese para um sistema de partículas, não interativas, orientadas aleatoriamente no espaço e com anisotropia uniaxial. Este ciclo é caracterizado por uma magnetização de saturação de remanência  $m_{rs}$  de 0,5 e uma coercitividade  $h_c$  de 0,48. A condição de que as partículas não estejam interagindo significa que o domínio externo de cada partícula é assumido para não ter qualquer efeito sobre o comportamento das partículas vizinhas. O resultado obtido é apresentado na figura 2.11.



**Figura 2.11** – Ciclo de histerese para um sistema de partículas idênticas, não interativas, orientadas aleatoriamente no espaço e com anisotropia uniaxial. O resultado é exibido na forma normalizada. Setas duplas representam mudanças reversíveis, ao contrário das setas simples, que representam mudanças irreversíveis.<sup>88</sup>

O modelo prevê  $m_r / m_s = 0,5$  para um conjunto de partículas não interativas, com anisotropia uniaxial, orientadas aleatoriamente e  $m_r / m_s = 0,8$  para nanopartículas com anisotropia cúbica, desordenadas e não interativas.

## 2.5 Comportamento magnético de fluidos magnéticos

### 2.5.1 Relaxação mecânica do momento magnético

Quando dispersas em um líquido carreador, as nanopartículas magnéticas possuem graus suplementares de liberdade associados à rotação mecânica, conduzindo assim a um segundo mecanismo de rotação do momento magnético: a rotação *Browniana*. Este processo é caracterizado por um tempo de relaxação,  $\tau_B$ , dado pela equação:<sup>91</sup>

$$\tau_B = \frac{3\eta V_H}{\kappa_B T} \quad (2.10)$$

onde  $\eta$  é a viscosidade do líquido carreador à uma dada temperatura  $T$  e  $V_H$  é o volume hidrodinâmico da partícula.

Em presença de um campo externo, os momentos magnéticos das nanopartículas tendem a se orientar na direção do campo. Em um ferrofluido, os mecanismos de rotação do momento podem ser concomitantes; no entanto, o processo que predomina é aquele cujo tempo de relaxação é menor.

Portanto, o mecanismo de relaxação predominante depende da relação entre a barreira de energia de anisotropia e a energia térmica. Quando  $E_a/k_B T \gg 1$  a rotação mecânica da partícula leva junto o momento magnético e o processo de relaxação associado é do tipo *Browniano*. Por outro lado quando  $E_a/k_B T \approx 1$ , a rotação do momento magnético é independente do movimento mecânico da partícula e este é o mecanismo de relaxação de *Néel*. Esses dois mecanismos de relaxação podem ser concomitantes em um fluido magnético. O processo predominante corresponde àquele associado ao tempo de relaxação mais curto.

Por exemplo, as partículas menores relaxam mais pelo mecanismo de *Néel*, enquanto as partículas maiores relaxam por rotação mecânica (relaxação *Browniana*), ou seja, o processo de relaxação depende do tamanho das nanopartículas. Pode ser calculado o diâmetro limite,  $D_S$  (diâmetro de Shiliomis)<sup>92</sup> abaixo do qual, a relaxação é do tipo *Néel*. Como consequência, a resposta de um fluido magnético a um campo aplicado é sempre paramagnética, com uma curva de magnetização sem remanência do tipo *Langevin*.<sup>43</sup> Como o momento magnético das partículas  $\mu = m_s \cdot V$ , onde  $m_s$  é a magnetização de saturação e  $V$  o volume da partícula, é tipicamente da ordem de  $10^4$  magnétons de Bohr ( $\mu_B$ ), este paramagnetismo é chamado de gigante. É importante salientar que esta descrição, no entanto,

considera que cada partícula de um ferrofluido tem um núcleo homogêneo que forma um monodomínio magnético perfeito ao qual é associado um momento magnético.

### 2.5.2 Modelo de Langevin

Em um fluido magnético, cada partícula se comporta, em uma primeira aproximação, como um pequeno ímã onde o momento magnético associado é determinado pelo volume da partícula e pela magnetização do material magnético. À temperatura ambiente e na ausência de campo magnético, os momentos magnéticos das partículas estão orientados de maneira aleatória e a magnetização resultante de todas as partículas é nula.

Ao contrário, em presença de um campo magnético, cria-se uma direção privilegiada para a orientação dos momentos e o fluido adquire uma magnetização, devido à competição entre a energia térmica e a energia magnética. Com o aumento do campo magnético, a energia magnética vai vencendo a energia térmica, e desta forma, estes pequenos ímãs tendem a se alinhar, paralelamente, na direção do campo externo aplicado. Uma vez que todos os ímãs estão alinhados na direção do campo, ocorre um estado de saturação e obtém-se a saturação da magnetização do ferrofluido ( $m_s$ ).

Se o campo magnético é anulado, o sistema volta à sua condição inicial, na qual existe apenas a energia térmica para orientar as partículas aleatoriamente e, portanto, não há histerese e a magnetização global relaxa para um valor nulo, uma vez que os momentos magnéticos das partículas estão novamente orientados aleatoriamente devido a agitação térmica. O comportamento da magnetização é, portanto reversível e o fluido apresenta sempre um paramagnetismo gigante, frequentemente chamado de *superparamagnetismo*.

Considera-se aqui um modelo simplificado, desenvolvido por Langevin válido para fluidos magnéticos à temperatura ambiente e em regime diluído, onde as interações dipolares magnéticas interpartículas são desprezíveis.<sup>93</sup> As partículas são consideradas monodomínios magnéticos, cada uma de mesmo diâmetro,  $d$ , associado a um momento magnético  $\vec{\mu}$  de módulo  $m_s V$ .

Na presença de um campo magnético  $\vec{H}$ , a distribuição de orientação dos momentos magnéticos resulta de um balanço entre a energia térmica  $\kappa_B T$  e a energia magnética  $E_{mag} = -\mu_0 \vec{\mu} \vec{H}$ , sendo  $\mu_0$  a permeabilidade magnética do vácuo. No equilíbrio, este sistema formado por um conjunto de momentos magnéticos iguais sem interação, apresentará uma magnetização que pode ser escrita por uma distribuição de Boltzmann:<sup>94</sup>

$$\frac{\langle M \rangle}{M_s} = \frac{\int \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T} \exp\left(\frac{-\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\Omega}{\int \exp\left(\frac{-\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\Omega} = L_1(\xi) \quad (2.11)$$

Onde  $d\Omega$  é o ângulo sólido,  $\xi = \frac{\mu_0\mu H}{k_B T}$  é o parâmetro de Langevin e  $L_1(\xi) = \cot \xi - \frac{1}{\xi}$  é a primeira função de Langevin.

A descrição acima é uma simplificação, se aplicando ao comportamento de uma dispersão ideal (conjunto de partículas de tamanhos idênticos). Contudo, qualquer método de síntese introduz uma polidispersão, ainda que pequena, no tamanho das partículas. Logo, a polidispersão do tamanho das partículas modifica a descrição simples de Langevin. Esta pode ser levada em conta, no caso dos ferrofluidos reais, utilizando a função de distribuição em tamanho  $P(d)$  log-normal,<sup>95</sup> apresentado no capítulo 1 (equação (1.17)).

A esta distribuição de tamanhos, são associados os momentos da distribuição definidos por:  $\langle d^n \rangle = \int d^n P(d) dd = d_0^n \exp n^2 s^2 / 2$  e o diâmetro mais provável,  $d_{mp} = d_0 \exp(-s^2)$ .

Logo, a magnetização de um fluido magnético em regime diluído, de baixa fração volumétrica ( $\phi$ ) é a soma ponderada das diversas contribuições de cada partícula de tamanho  $d$ :

$$\frac{M}{m_s \phi} = \frac{\int d^3 L_1[\xi(d, s)] P(d) dd}{\int d^3 P(d) dd} \quad (2.12)$$

De forma que uma análise desta equação e suas consequências nos regimes de baixo e alto campo possibilitam uma interpretação rica acerca das amostras.

### 2.5.2.1 Limite em alto campo

Em uma curva de magnetização típica dos fluidos magnéticos, é habitual observar um comportamento assintótico em altos valores de campo, que tende a um valor associado à magnetização de saturação do material. Desta forma, é interessante analisar os limites da equação (2.12), em alto campo, onde  $\xi \gg 1$ . Neste caso  $L_1(\xi) = 1 - \frac{1}{\xi}$  e a equação (2.12) se reescreve:

$$\frac{M}{\phi} = m_s - \frac{6\mu_0 k_B T}{\pi \langle d^3 \rangle} \frac{1}{H} \quad (2.13)$$

Sendo assim, em alto campo a magnetização varia linearmente com o inverso do campo aplicado ( $1/H$ ) e a magnetização de saturação é o coeficiente linear desta reta. Logo, quando há saturação, a partir de um gráfico  $M/\phi$  em função de  $1/H$  é possível extrapolar o valor da magnetização de saturação do nanomaterial  $m_s$ .

### 2.5.2.2 Limite em baixo campo

Outra característica importante de um material magnético é sua capacidade de resposta a um campo pouco intenso, ou seja, em valores de campo  $H$  pequenos, onde  $\xi \ll 1$ , a equação (2.12) se resume a:

$$M(H) = \frac{\mu_0 m_s^2 \pi \langle d^6 \rangle}{18 \kappa_B T \langle d^3 \rangle} \phi H = \chi_0 H \quad (2.14)$$

onde  $\chi_0$  é a susceptibilidade magnética inicial da dispersão contendo uma fração volumétrica  $\phi$ , podendo ser relacionado com o parâmetro de interação dipolar de referência  $\psi_{da}$  (equação (1.8) do capítulo 1) pela relação:<sup>96</sup>

$$\chi_0 = \frac{\psi_{da} \phi}{3} \quad (2.15)$$

Portanto a análise em regime de baixo campo permite determinar o parâmetro de interação dipolar magnética a partir da curva de susceptibilidade magnética inicial:<sup>96</sup>

$$\gamma = \psi_{da} \phi = 3\chi_0 \quad (2.16)$$

onde a condição de acoplamento fraco é  $\gamma/4\pi \ll 1$  como discutido no capítulo 1.

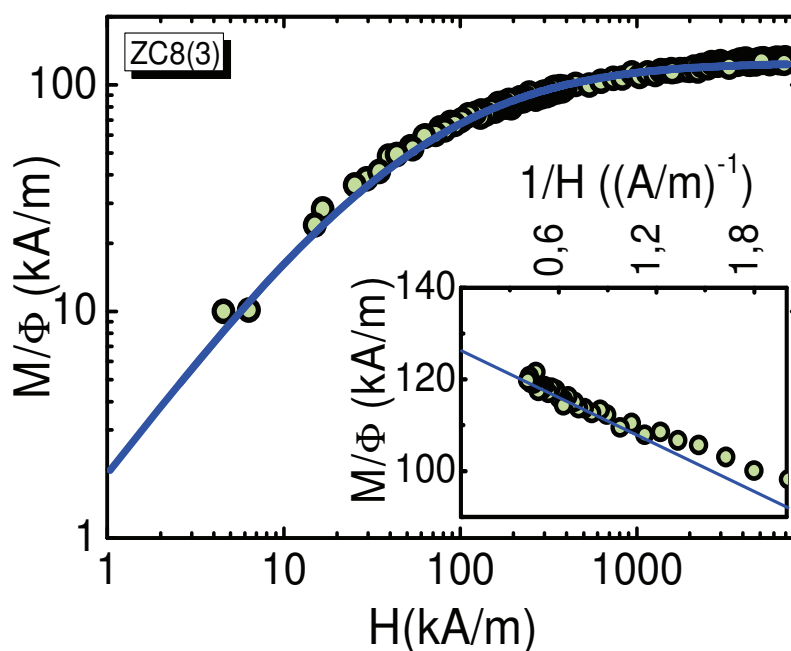
## 2.6 Medidas de magnetização à temperatura ambiente em fluidos magnéticos diluídos

Os experimentos de magnetismo foram realizados no Laboratoire de Reactivite de Surface – LRS na UPMC (Paris/FR) em um instrumento comercial PPMS (Physical Property Measurement System) – Quantum Design mod. 6000<sup>®</sup> equipado com magnetômetro de amostra vibrante (VSM – Vibrating Sample Magnetometer).

As medidas que são apresentadas a seguir consistem em medidas a temperatura ambiente (300 K) das amostras de fluido magnético em regime diluído ( $\phi = 0,2\%$ ), da série elaborada em hidróxido de sódio (série ZC(3)), onde se pode considerar um sistema de partículas isoladas. Desta forma, pode-se aplicar o formalismo de Langevin discutido na seção 2.5.2.

Após a preparação das amostras, o tratamento dos dados de magnetização obtidos é iniciado retirando-se as contribuições diamagnéticas do porta-amostra e do meio carreador, no caso água + HNO<sub>3</sub>, e precisam ser extraídos da medida. Após a subtração da contribuição do solvente, bem como uma conversão adequada de unidades, é possível obter os dados relativos ao comportamento por partícula ( $M/\phi$ ) na unidade SI kA/m.

A figura a seguir apresenta como exemplo, o comportamento magnético da amostra ZC8(3) em temperatura ambiente.



**Figura 2.12** – Curva de magnetização em função do campo aplicado a 300 K. A linha sólida mostra o melhor ajuste pela equação (2.12) para a amostra ZC8(3), em regime diluído. O *inset* mostra a análise de alto campo para determinar a magnetização de saturação. As demais amostras apresentam um comportamento semelhante.

A linha sólida na figura 2.12 mostra o melhor ajuste com o formalismo de Langevin equação (2.12) dos dados; essa curva foi obtida a partir da variação dos parâmetros  $d_0$ ,  $s$  e  $m_s$ . Para encontrar os valores de  $m_s$ , a estratégia utilizada é transformar o eixo horizontal em seu inverso e obter o valor a partir da extrapolação linear de  $M/\phi \times 1/H$ . Essas técnicas foram aplicadas nas análises dos dados das amostras estudadas e os valores extraídos dos ajustes são apresentados na tabela 2.2. Ao se comparar os valores obtidos pelo ajuste do modelo de Langevin com os valores obtidos por meio de outras técnicas (tabela 2.2), observa-se coerência entre eles.

Analisando os valores de  $m_s$ , observa-se pela tabela 2.2, que os valores de magnetização de saturação mudam com a estequiometria das ferritas. Como vimos na seção 2.1.1, equação 2.3, a magnetização de saturação de um material ferrimagnético é determinada pela diferença dos momentos magnéticos totais associados a cada uma das sub-redes da estrutura cristalina. Neste caso, como os íons zinco têm preferência para ocupar os sítios tetraédricos e possuem momento magnético igual a zero, teoricamente esperaríamos um aumento no valor da magnetização. Neste contexto, a queda da magnetização verificada



experimentalmente na tabela 2.2, pode ser explicada considerando que em nanopartículas coprecipitadas hidrotermicamente sempre ocorre algum grau de redistribuição dos cátions na estrutura, e neste caso, o aumento de íons no sítio B levaria a um arranjo não colinear de spins, gerando uma pequena frustração nos momentos do sítio B.<sup>97</sup>

Os diâmetros estão em bom acordo entre si, são da mesma ordem de grandeza e todos indicam decréscimo no tamanho, com o acréscimo no teor de zinco. A polidispersão obtida por magnetização é sistematicamente superior à polidispersão obtida por TEM, mas esta última é fortemente afetada pela metodologia de análise, que depende da imagem de objetos isolados e da perícia do observador.

<b>Amostras</b>	<b><math>d_{RX}</math> (nm)</b>	<b><math>d_0^{TEM}</math> (nm)</b>	<b><math>s^{TEM}</math></b>	<b><math>d_0^{MAG}</math> (nm)</b>	<b><math>s^{MAG}</math></b>	<b><math>m_s</math> (kA/m) 300 K</b>
ZC1(3)	10,5	7,9	0,35	8,30	0,40	230
ZC2(3)	9,7	7,5	0,26	6,50	0,48	140
ZC3(3)	9,4	7,5	0,33	7,50	0,40	220
ZC4(3)	9,0	7,9	0,27	9,50	0,40	240
ZC5(3)	8,3	6,1	0,28	8,00	0,38	155
ZC6(3)	8,5	7,9	0,23	6,50	0,45	125
ZC7(3)	8,6	5,5	0,31	6,80	0,40	170
ZC8(3)	8,4	5,5	0,22	6,00	0,42	125
ZC9(3)	6,5	3,9	0,26	5,70	0,38	135

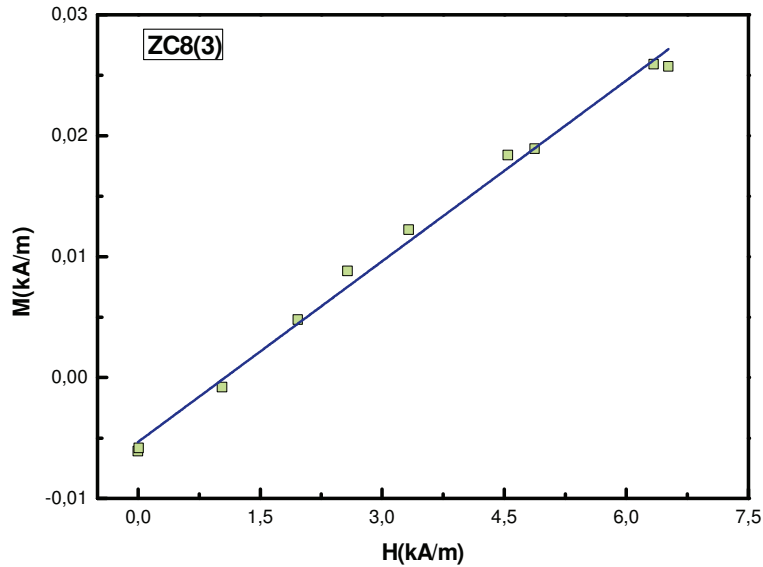
**Tabela 2.2** – A tabela apresenta os respectivos valores:  $d_{RX}$  diâmetro médio obtido pela fórmula de Scherrer pela difração de raios X;  $d_0^{TEM}$  diâmetro mediano obtido por análise das micrografias;  $s^{TEM}$  polidispersão obtida dos histogramas das micrografias;  $d_0^{MAG}$  diâmetro mediano obtido pelo ajuste com o formalismo de Langevin da equação (2.12);  $s^{MAG}$  polidispersão obtida pelo ajuste da equação (2.12) e  $m_s$  a magnetização de saturação obtida pela extrapolação em  $M / \phi \times 1 / H$ .

## 2.7 Suscetibilidade magnética e parâmetro de interação dipolar

Como discutido na seção 2.5.2.2, uma análise em baixo campo das curvas de magnetização permite a obtenção da susceptibilidade magnética inicial  $\chi_0$ , do parâmetro de interação dipolar de referência  $\psi_{ad}$  e do parâmetro de interação magnética  $\gamma$  de um fluido magnético de fração volumétrica  $\phi$ .

Na figura 2.13 pode-se observar a relação de proporcionalidade entre a magnetização e o campo magnético para a amostra ZC8(3). As demais amostras apresentam um comportamento semelhante. Sabe-se que a inclinação da reta é a susceptibilidade magnética

inicial. Assim, a susceptibilidade inicial é então determinada a partir da inclinação da curva a baixo campo. Um ajuste linear permite obter os valores de  $\chi_0$ , e deduzir o valor de referência  $\psi_{dd}$  a 300 K. E o parâmetro de interação magnética  $\gamma$  é calculado pela equação (2.16).



**Figura 2.13** – Variação da susceptibilidade magnética (inclinação da reta) para a amostra ZC8(3). As demais amostras apresentam um comportamento semelhante.

A tabela 2.3 apresenta em cada caso o valor dos parâmetros de interação.

<b>Amostras</b>	$\chi_0$ ( $10^{-2}$ )	$\gamma/4\pi$ ( $10^{-3}$ )
ZC1(3)	2,60	6,21
ZC2(3)	1,51	3,60
ZC3(3)	2,71	6,47
ZC4(3)	1,25	2,99
ZC5(3)	0,86	2,05
ZC6(3)	0,76	1,81
ZC7(3)	0,84	2,01
ZC8(3)	0,49	1,17
ZC9(3)	0,41	0,98

**Tabela 2.3** – Valores obtidos para a susceptibilidade magnética inicial  $\chi_0$  e para o parâmetro de interação dipolar, das amostras da série ZC(3), em regime diluído ( $\phi=0,2\%$ ), de uma análise a baixo campo, das medidas de magnetização em função do campo a 300 K.

Os valores de  $\gamma/4\pi$  mantêm-se inferiores a 1, da ordem de  $10^{-3}$ , o que comprova que a interação dipolar pode ser desprezada. Justificando quantitativamente a nossa hipótese inicial a respeito das interações dipolares magnéticas entre partículas, que são negligenciáveis, no caso dos nossos experimentos à temperatura ambiente. Logo, cada fluido magnético aqui estudado, em regime de  $\phi$  diluído, pode então ser considerado como um sistema de partículas isoladas.

## Capítulo 3

### Propriedades Magnéticas e Estruturais de Nanopartículas de Ferritas do Tipo $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$

---

#### Introdução

Nanopartículas magnéticas (NPs) tem atraído considerável atenção da comunidade científica em diferentes áreas por muitos anos. Este interesse geral está relacionado principalmente com as suas propriedades elétricas, estruturais, ópticas e magnéticas (Gul et al. 2008; Hochepped e Pileni 2000). Entre o grupo de NPs magnéticas, as nanopartículas de ferrita do tipo espinélio surgem como boas candidatas para diversas aplicações, tais como, fluidos magnéticos (Jamon et al. 2009; Vaidyanathan e Sendhilnathan 2008a, b), nanoeletrônica, dispositivos magnéticos e ópticos (Jamon et al. 2009; Jnaneshwara et al. 2014; Sugimoto 1999) e aplicações biomédicas (Sanpo et al. 2013). Além disso, esses materiais têm recebido uma atenção substancial devido ao seu potencial teranóstico, isto é, a capacidade de realizar simultaneamente, diagnóstico, tratamento e terapia, tais como, a ressonância magnética e a hipertermia magnética (Goya et al. 2008; Beji et al. 2010; Jeun et al. 2010). Em aplicações magnéticas de hipertermia, o tamanho das nanopartículas e a constante de anisotropia são os parâmetros mais importantes para o aumento da temperatura produzida no tecido vivo, o que ocorre através da conversão da energia eletromagnética em energia térmica (Vallejo-Fernandez et al. 2013; Vallejo-Fernandez e O'Grady 2013).

Para aplicações com base nas propriedades de troca de calor, a melhora na eficiência de transferência de energia representa um desafio. Em aplicações de hipertermia, o Specific Loss Power (SLP - usado para quantificar a eficiência de aquecimento do material) aumenta no regime superparamagnético com o aumento do tempo de relaxação de Néel (isto é, com o aumento da anisotropia magnética) e permite o tratamento com frequências baixas de campo magnético AC (Hergt e Dutz 2007). Recentemente, um artigo de revisão de Obaidat et al. (2015) salientou que a anisotropia das nanopartículas é um parâmetro chave no ajuste da hipertermia magnética. Foi sugerido que a anisotropia magnética deve tornar-se central nas investigações experimentais da hipertermia magnética.

Em uma publicação recente de Lee et al. utilizando nanopartículas do tipo Núcleo/Superfície de  $CoFe_2O_4@MnFe_2O_4$  os autores mostraram que o acoplamento magnético entre núcleos de ferritas macias e duras melhora a eficiência na conversão de energia para aplicações de hipertermia (Lee et al. 2011). Em outro trabalho (Fantechi et al. 2015), nanopartículas de magnetita dopadas com cobalto foram utilizadas como estratégia astuta para ajustar a anisotropia magnética e, portanto, aumentar os valores de SLP. O uso de nanopartículas de ferritas mistas do tipo espinélio com diferentes composições estequiométricas é outra forma interessante de controlar a sua anisotropia magnética; para a hipertermia, é importante também ser capaz de interromper o aumento da temperatura para além de um nível requerido. O uso de um material magnético com uma baixa temperatura de

Curie ( $T_C$ ) permite uma auto-regulação eficaz da hipertermia (Astefanoaei et al. 2014). Além disso, dispersões líquidas de nanopartículas baseadas em tais materiais de baixa- $T_C$  podem ser úteis para dispositivos magnéticos de refrigeração. Tais aplicações de troca de calor se beneficiam de uma grande variação da magnetização em função da temperatura (também chamado coeficiente termomagnético- $dM/dT$ ) (Xuan e Lian 2011). Em tais dispositivos, é vantajoso trabalhar com temperaturas baixas ou moderadas. Nesse caso, é importante a produção de fluidos magnéticos com grande coeficiente termomagnético, baseado em nanopartículas com materiais de baixa- $T_C$ . Esses valores baixos de  $T_C$  podem ser obtidos utilizando nanopartículas de ferritas mistas de zinco com o aumento do teor de Zn (Yaseneva et al. 2011; Hayek et al. 2008).

Estas ferritas têm estrutura cristalina do tipo espinélio com fórmula  $[M_{(1-\delta)}Fe_{(\delta)}]_A [Fe_{(2-\delta)}M_{(\delta)}]_B O_4$ , em que M é um íon metálico divalente ( $M^{2+}$ ), A e B indicam os sítios tetraédrico e octaédrico, respectivamente, e  $\delta$  é o parâmetro de ocupação dos íons metálicos nos sítios. A substituição do íon divalente dentro destes materiais tem demonstrado uma estratégia promissora para a melhora no seu desempenho incluindo a possibilidade de controlar as propriedades magnéticas, tais como, anisotropia, coercividade, temperatura de Curie e magnetização de saturação (Podar et al. 2006; Yu et al. 2013). Em particular, a mistura de íons Zn e Co é uma ótima maneira de controlar essas propriedades por causa da natureza das ferritas puras:  $ZnFe_2O_4$  é constituída de um material magnético macio, enquanto, a ferrita  $CoFe_2O_4$  é constituída de um material magnético duro. A redução em nanoescala dá origem a um comportamento superparamagnético, frequentemente associado às propriedades de superfície que conduzem a uma anisotropia magnética do tipo uniaxial (Hochepped e Pileni 2000). Neste contexto, a substituição de cobalto na ferrita de zinco com fórmula  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$  pode apresentar uma maneira astuta na modulação de uma anisotropia dura para mole, bem como para se obter um produto ideal para aplicações do efeito magnetocalórico ou dispositivos nanoeletrônicos (Jnaneshwara et al. 2014; Gul et al. 2007).

Uma das características mais importantes para se alcançar e ajustar estas propriedades está relacionada ao seu método de preparação. Vários métodos têm sido utilizados para a preparação de nanopartículas de ferritas mistas, incluindo o método hidrotérmico (Xuan et al. 2007; Gözüak et al. 2009), coprecipitação (Vaidyanathan et al. 2007; Sharifi and Shokrollahi 2012), sol-gel (Airimioaei et al. 2011; Ghasemi et al. 2011), sol-gel/combustão (Bhattacharjee et al. 2011), a reação de combustão (Franco e Silva 2013; Köseoğlu et al. 2009), reação em estado sólido (Tan et al. 2010) e a técnica de decomposição térmica de precursores (Kuznetsov et al. 2011; Bayoumi 2007). Tem-se demonstrado que o tamanho das nanopartículas, a composição estequiométrica e a estrutura atômica são influenciadas fortemente pelo método de síntese (Chen et al. 2011; Vestal e Zhang 2003; Daou et al. 2006). A maioria dos estudos que relatam a síntese, caracterização e aplicações de ferritas de cobalto substituídas por zinco  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$  mostram que as propriedades magnéticas são alteradas pela adição de átomos de zinco (Vaidyanathan e Sendhilnathan 2008a, b; Arulmurugan et al. 2005a, b). A redistribuição dos íons metálicos entre os sítios

tetraédricos e octaédricos da estrutura espinélio do cobalto (como os íons de zinco são incorporados) é responsável pela modificação nas propriedades das ferritas.

Para o desenvolvimento em larga escala de aplicações de troca de calor com base em tais nanopartículas de ferritas mistas, os métodos de coprecipitação solvotérmica são atraentes devido à sua versatilidade e custo relativamente baixo. Outra vantagem da rota de síntese úmida de nanopartículas é a possibilidade de sintetizar nanopartículas núcleo-superfície imediatamente dispersáveis em vários meios, tais como água, fluidos biológicos, solventes orgânicos polares, líquidos iônicos etc. Neste contexto, foram sintetizadas um conjunto de nanopartículas de ferritas mistas baseadas em  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ , onde o parâmetro estequiométrico  $x$  varia de 0.1 para 0.9. Essas nanopartículas são obtidas por coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino, limitando-nos ao primeiro passo da síntese de núcleo, no processo geralmente utilizado para elaborar nanocolóides magnéticos (Gomes et al. 2008, Campos et al. 2013). As caracterizações química, estrutural e morfológica dos pós das nanopartículas obtidas são realizadas por espectroscopia de absorção atômica (AAS), experimentos de difração de raios-X (DRX) com análise de Rietveld e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Finalmente medidas de magnetização em 300 e 5 K são realizadas a fim de investigar a influência da relação de Zn/Co nas propriedades magnéticas das nanopartículas.

# Hydrothermal synthesis of mixed Zinc-Cobalt ferrite nanoparticles: structural and magnetic properties

P. Coppola<sup>1</sup>, F. G. da Silva<sup>2</sup>, G. Gomide<sup>3</sup>, F. L. O. Paula<sup>3,4</sup>, A. F. C. Campos<sup>2</sup>, R. Perzynski<sup>4</sup>,  
C. Kern<sup>1,2</sup>, J. Depeyrot<sup>3</sup>, R. Aquino<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup>Complex Fluids Group, Instituto de Química, Univ. de Brasília, Caixa Postal 04478, 70919-970, Brasília (DF), Brazil

<sup>2</sup>Laboratório de Nanociência Ambiental e Aplicada - LNAA, Faculdade UnB Planaltina, Univ. de Brasília, 73300-000, Brasília (DF), Brazil

<sup>3</sup>Complex Fluids Group, Instituto de Física, Univ. de Brasília, Caixa Postal 04455, 70919-970, Brasília (DF), Brazil

<sup>4</sup>Sorbonne Universités, UPMC Univ. Paris 06, CNRS, Laboratoire PHENIX, F-75005 Paris, France

Received: 24 September 2015 / Accepted: 22 April 2016 / Published online: 23 May 2016

DOI: 10.1007/s11051-016-3430-1

**ABSTRACT** We synthesize Zn-substituted cobalt ferrite ( $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ , with  $0 \leq x \leq 1$ ) magnetic nanoparticles by a hydrothermal co-precipitation method in alkaline medium. The chemical composition is evaluated by atomic absorption spectroscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy techniques. The structure and morphology of the nanoparticles are investigated by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM), respectively. XRD Rietveld refinements reveal the cation distribution among the tetrahedral (A) and octahedral (B) sites. It shows that up to  $x \sim 0.5$  zinc ions occupy preferably A-sites, above which Zn ions begin also a gradual occupancy of B-sites. TEM images show nanoparticles with different shapes varying from spheres, cubes, to octahedrons. Hysteresis loop properties are studied at 300 and 5 K. These properties are strongly influenced by the Zn and Co proportion in the nanoparticle composition. At 300 K, only samples with high Co content presents hysteresis. At 5 K, the reduced remanent magnetization ratio ( $M_R/M_S$ ) and the coercivity ( $H_C$ ) suggest that nanoparticles with  $x < 0.5$  have cubic anisotropy. A kink on the hysteresis loop, close to the remanence, is observed at low temperature. This feature is presumably associated to interplay between hard and soft anisotropy regimes in the powder samples.

**Keywords** Nanostructured materials; Chemical synthesis; Nanoparticles' magnetic anisotropy; Magnetization; Mixed ferrite nanoparticles.

### 3.1 Introduction

Magnetic nanoparticles (NPs) have attracted considerable attention of the scientific community in different areas for many years. This overall interest is mainly attributed to their electrical, structural, optical and magnetic properties (Gul et al. 2008; Hochepped and Pileni 2000). Among the groups of magnetic NPs, spinel ferrites nanoparticles are emerging as good candidates for several applications, such as magnetic fluids (Jamon et al. 2009; Vaidyanathan and Sendhilnathan 2008a, b), nanoelectronics, magnetic and magnetooptical devices (Jamon et al. 2009; Jnaneshwara et al. 2014; Sugimoto 1999) and biomedical applications (Sanpoet al. 2013). Moreover, these materials have received substantial attention for their theranostic potential i.e., the ability to simultaneously carry out diagnosis and therapy treatment such as MRI and magnetic hyperthermia (Goya et al. 2008; Beji et al. 2010; Jeun et al. 2010). In magnetic hyperthermia applications, the nanoparticle size and the anisotropy constant are the most important parameters to control the temperature increase produced in the living tissues (doped with magnetic NPs) by the conversion of electromagnetic into thermal energy (Vallejo-Fernandez et al. 2013; Vallejo-Fernandez and O'Grady 2013).

For the applications based on heat exchange properties, enhancing the energy transfer efficiency of the nanoparticle represents a challenge. In hyperthermia applications, the Specific Loss Power (SLP - used to quantify the material's heating efficiency) increases in the superparamagnetic regime with increasing Néel relaxation time (i.e., with increasing magnetic anisotropy) and enables the treatment with lower AC magnetic field frequencies (Hergt and Dutz 2007). Recently, a review by Obaidat et al. (2015) pointed out that the anisotropy of NPs is a key parameter in the magnetic hyperthermia tuning. It was suggested that the magnetic anisotropy should become central in the experimental investigations of magnetic hyperthermia.

Lee et al. have synthesized Core/Shell  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MnFe}_2\text{O}_4$  NPs and have shown that the magnetic coupling between soft and hard ferrite cores improves the efficiency of the energy conversion for hyperthermia applications (Lee et al. 2011). In another work (Fantechi et al. 2015), cobalt doping of magnetite nanoparticles was used as an astute strategy to tune the magnetic anisotropy and therefore enhance the SLP values. Using mixed spinel ferrite NPs with different stoichiometric compositions is another interesting way to control their magnetic anisotropy; for hyperthermia, it is also important to be able to stop the temperature rise beyond a required level. Using a magnetic material with a low Curie temperature ( $T_C$ ) enables an effective self-regulated hyperthermia (Astefanoaei et al. 2014). Furthermore, liquid dispersions of NPs based on such low- $T_C$  materials can be useful for magnetic cooling devices. Such heat exchange applications profit from a large variation of the magnetization as a function of temperature (also called thermomagnetic coefficient  $-dM/dT$ ) (Xuan et al. 2011). In such devices, it is advantageous to work at low or moderate temperatures. In that case, it is compelling to produce magnetic fluids with a large thermomagnetic coefficient, based on NPs



with low- $T_C$  materials. Such low  $T_C$  values could be obtained using mixed zinc ferrite nanoparticles with increasing Zn content (Yaseneva et al. 2011; Hayek et al. 2008).

These ferrites have spinel crystal structure with the formula  $[M_{(1-\delta)}Fe_{(\delta)}]_A[Fe_{(2-\delta)}M_{(\delta)}]_B O_4$ , where M is a divalent metal ion ( $M^{2+}$ ), A and B indicate tetrahedral and octahedral sites, respectively, and  $\delta$  is the parameter of occupancy of sites by metal ions. The substitution of the divalent ion with in these materials has been shown as a promising strategy to improve their performance and includes the possibility to control the magnetic properties such as anisotropy, coercivity, Curie temperature and saturation magnetization (Poddar et al. 2006; Yuet al. 2013). In particular, mixing Zn and Co ions is a great way to control these properties because of the nature of the pure ferrites: bulk  $ZnFe_2O_4$  is a soft magnetic material, while bulk  $CoFe_2O_4$  ferrite is a hard magnetic one. The reduction of these materials to nanoscale gives rise to a superparamagnetic behavior often associated with surface properties leading to uniaxial magnetic anisotropy (Hochepeid and Pileni 2000). In that context, the cobalt-substituted zinc ferrite with the formula  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$  could represent an astute way to modulate the NP's anisotropy from hard to soft, as well as to achieve optimal products for magnetocaloric effect applications or nanoelectronic devices (Jnaneshwara et al. 2014; Gul et al. 2007).

One of the most important keys to achieve and tune these properties is related to their way of preparation. Several methods have been used for the preparation of mixed ferrites NPs including the hydrothermal method (Xuan et al. 2007; Gözüak et al. 2009), co-precipitation (Vaidyanathan et al. 2007; Sharifi and Shokrollahi 2012), sol-gel (Airimioaei et al. 2011; Ghasemi et al. 2011), sol-gel/combustion (Bhattacharjee et al. 2011), combustion reaction (Franco and Silva 2013; Köseoğlu et al. 2009), solid-state reaction (Tan et al. 2010) and the technique of thermal decomposition of precursors (Kuznetsov et al. 2011; Bayoumi 2007). It has been shown that the nanoparticle size, the stoichiometric composition, and the atomic structure are strongly influenced by the synthesis method (Chen et al. 2011; Vestal and Zhang 2003; Daou et al. 2006). Most studies reporting the synthesis, characterization and applications of zinc-substituted cobalt ferrite  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$  show that the magnetic properties are altered by the addition of zinc atoms (Vaidyanathan and Sendhilnathan 2008a, b; Arulmurugan et al. 2005 a, b). The redistribution of metal ions over the tetrahedral and octahedral sites of the cobalt spinel structure (as zinc ions are incorporated) is responsible for the modification of ferrite properties.

For the large-scale development of heat exchange applications based on such mixed ferrite NPs, the solvothermal co-precipitation methods are attractive due to their versatility and relatively low cost. Another advantage of the wet chemical route-synthesized NPs is the possibility to synthesize core/shell NPs immediately dispersible in various media, such as water, biological fluids, polar organic solvents, ionic liquids, etc. In this context, we synthesize a set of mixed ferrite NPs based on  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ , where the stoichiometric parameter x varies from 0.1 to 0.9. These nanoparticles are obtained by hydrothermal co-precipitation in alkaline medium, limiting ourselves to the first step of the core synthesis, in the process usually used to elaborate magnetic nanocolloids (Gomes et al. 2008; Campos et al. 2013). The chemical, structural and

morphological characterizations of the powders of the obtained nanoparticles are performed by atomic absorption spectroscopy (AAS), X-ray diffraction (XRD) experiments with Rietveld analysis, and Transmission Electron Microscopy (TEM). Finally, magnetization measurements at 300 and 5 K are performed in order to investigate the influence of the Zn/Co ratio on the NP's magnetic properties.

## 3.2 Experimental section

### Nanoparticles preparation

Magnetic nanoparticles of  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$  ( $x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$  and  $0.9$ ) are synthesized by the hydrothermal co-precipitation method, corresponding to the first step of ferrofluid elaboration (Gomes et al. 2008). The aqueous salt solutions of  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $ZnCl_2$  and  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , in molar ratio 1:2 [ $M^{+2}/Fe^{+3}$ ], where  $M^{+2} = (Zn^{+2} + Co^{+2})$ , are added to the 2 mol/l NaOH boiling solution under vigorous stirring. The stirring speed is kept constant for all the experiments. A sufficient amount of fine particles is collected and separated using magnetic separation at this stage. After decantation, the precipitate is carefully washed with distilled water and dried at a temperature of 80 °C. The obtained powders were labeled as  $S_i$  with  $i = 10x$ , in relation to their Zn content, leading namely to S1, S3, S5, S7 and S9.

### Characterizations

The molar fraction of the metals present in the powder samples is determined by Atomic Absorption Spectrometry (AAS) with a Thermo Scientific® Spectrometer model S Series AA. Specific lines are chosen for each metal: Iron (372.0 nm), zinc (213.9 nm) and cobalt (240.7 nm) in order to avoid interference effects. Table 3.1 presents the determined stoichiometry for all samples and enlightens the replacement of cobalt by zinc ions in the composition of the nanoparticles.

X-ray powder diffraction (XRD) patterns are measured on powder samples and at room temperature, at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS - Campinas) using the beamline D12A-XRD1 with  $\lambda = 1.90718 \text{ \AA}$ . The sample holder is rotated to improve the randomization of the crystallites. The Rietveld refinements are performed with the GSAS software package (Larson and Von Dreele 2004) and experimental diffraction peak profiles are modeled by pseudo-Voigt. The mean crystalline size ( $d_{XRD}$ ) is deduced with the Scherrer formula, applied to the [311] line and used as input parameter in the Rietveld refinement. In the Scherrer formula, the shape parameter  $k$  is introduced for each sample, according to the mean-shape deduced from TEM measurements.

Morphology and size distribution of the nanoparticles are investigated at UPMC - Paris with a JEOL JEM-100 CX II Transmission Electron Microscope (TEM), while a JEOL JEM-2010 is used for high-resolution TEM (HRTEM). The Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) are performed, using a JEOL JEM-2100 with EDS by Thermo Scientific, to help for the composition determination.

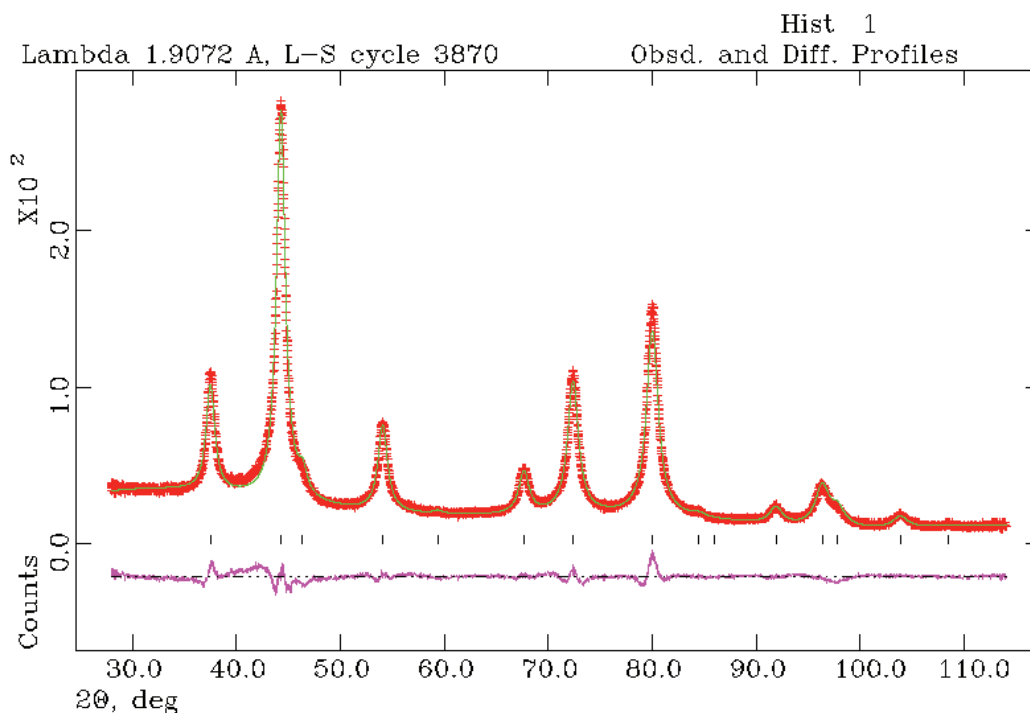
The magnetization measurements are carried out with a Vibrating Sample Magnetometer-Physical Properties Measurement System (VSM-PPMS) by Quantum Design® at UnB - Brasília. In order to investigate the magnetic properties of the nanoparticles, ZFC magnetization of the (carefully dried) powder samples is measured at both low temperature (5 K) and room temperature (300 K). In order to obtain the NP magnetization, the measurement in emu is normalized by the powder weigh and multiplied by the NP density, which is calculated from the XRD refined parameters using the following formula:

$$\rho^{NPs} = 8. M^{Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4} / N_a \langle a \rangle_{exp}^3 \quad (3.1)$$

where  $M^{Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4}$  is the molar mass of the corresponding ferrite sample,  $N_a$  the Avogadro's number and  $\langle a \rangle_{exp}$  the XRD deduced lattice parameter.

### 3.3 Results and Discussion

A typical experimental X-ray diffraction pattern (that of sample S3) is show in Figure 3.1. For all the samples, the following peaks are indexed: (220), (311), (400), (422), (511) and (440). Peak positions and relative intensities confirm that the powders are made of only one phase witha spinel structure. The Rietveld refinement is a simulation of the powder diffraction pattern using a well-known structural model. The parameters of the simulation are the positions of the atoms in the structure. We use mathematical models and profile functions, which are related to the shape and size of the crystals. The reliability of the refinement is determined by analysis of the statistical quality parameters  $\chi^2$  (also named goodness of fit or GOF),  $R_{wp}$ , and  $R_p$ , which evaluate the degree of divergence between the experimental diffraction pattern and the simulated one. The cubic spinel ferrite structures are refined with space group  $Fd3m$ , with tetrahedral and octahedral cations occupying sites 8a and 16d, respectively, and oxygen atoms in the 32e special positions of the Wyckoff table. Each structural model is refined to convergence, with the best result selected on the basis of agreement factors and stability of the refinement, using different control parameters such as  $\chi^2$  (whose limit tends to 1) and  $R_{wp}$  and  $R_p$  (that must be close to or less than 10%) (Larson and Von Dreele 2004), shown in Table 3.1.



**Figure 3.1:** Rietveld refinement pattern for sample S3. X-ray data are shown by *plus* marks; the *solid line* is the best fit to the data and the *tick marks* show the positions of the allowed reflections. The *lower curve* represents the difference between observed and calculated profiles.

The results obtained from the Scherrer formula and Rietveld refinement are listed in Table 3.1 for our five samples. With increasing the amount of zinc (sample S1, S3, S5, S7 and S9) the deduced mean NP size slightly decreases. This could be understood if we compare the nanoparticle size found in a previous work (Gomes et al. 2008) for pure cobalt ferrite ( $d_{XR} = 12.9$  nm) or pure zinc ferrite ( $d_{XR} = 10.6$  nm) obtained from hydrothermal co-precipitation using NaOH as alkaline medium, at a different concentration. As shown in Table 3.1, for all the samples the positional parameters of oxygen are slightly larger than the expected value for an ideal close-packed arrangement, equal to 0.25. This result is probably related to the size reduction to nanoscale.

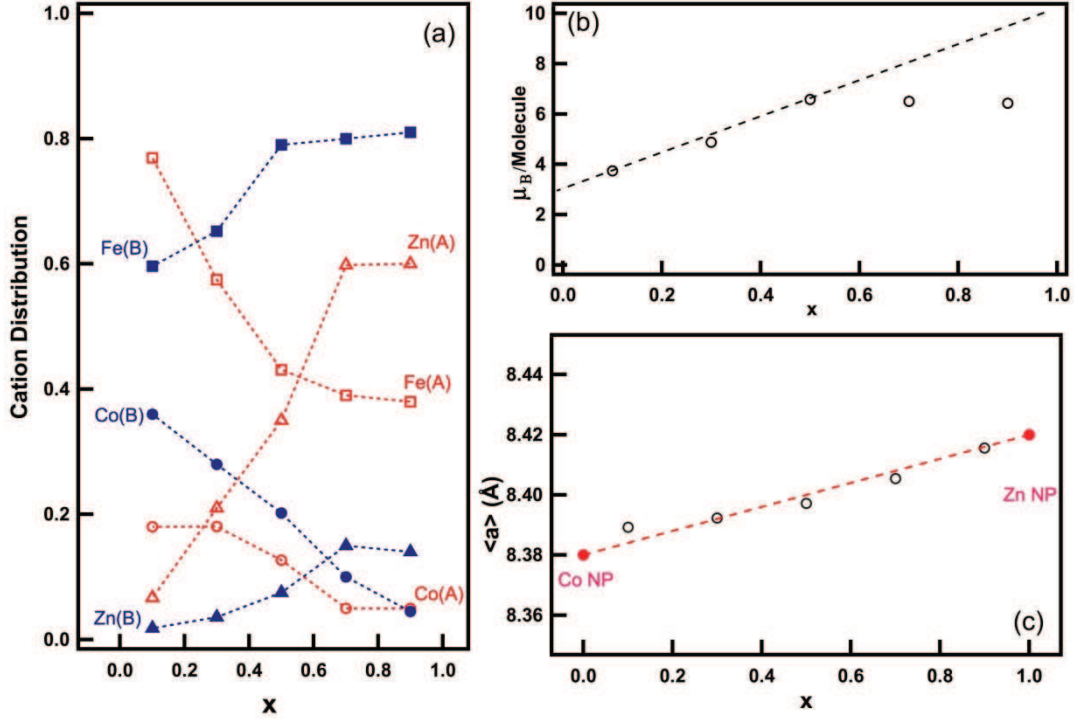
Sample	AAS Determined stoichiometry	$d_{(XR)}$	$u$	$\chi^2$	$R_p$ (%)	$R_{wp}$ (%)
S1	$Co_{0.86}Zn_{0.14}Fe_2O_4$	10.69	0.2539(2)	0.2551	6.81	8.68
S3	$Co_{0.70}Zn_{0.30}Fe_2O_4$	10.15	0.2539(1)	0.1532	5.13	6.81
S5	$Co_{0.55}Zn_{0.45}Fe_2O_4$	9.60	0.2532(3)	0.2421	6.44	8.67
S7	$Co_{0.38}Zn_{0.62}Fe_2O_4$	9.17	0.2548(3)	0.2815	7.46	9.28
S9	$Co_{0.12}Zn_{0.88}Fe_2O_4$	8.02	0.2515(2)	0.1686	5.61	7.13

Sample	$H_C$ 300K (Oe)	$d_0$ (nm) spheres	$\sigma^s$ spheres	$dg_0$ (nm) cubes	$\sigma^c$ cubes
S1	630	7.78	0.32	12.73	0.35
S3	215	8.10	0.36	13.40	0.22
S5	-	7.17	0.29	11.70	0.23
S7	-	6.02	0.24	10.84	0.30
S9	-	6.00	0.26	10.72	0.23

**Table 3.1** Characteristics of  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$  nanoparticles.

Formulas are given with the value  $x$  of Zn substitution as determined by AAS for each sample.  $d_{(XR)}$  is the mean diameter of magnetic nanoparticles determined by Scherrer formalism and using the [311] peak.  $u$  is the positional parameter of oxygen,  $\chi^2$  characterizes the quality of fit, and  $R_p$  and  $R_{wp}$  are the reliability factors of refinement.  $H_C$  is the coercivity at 300 K.  $d_0$  and  $dg_0$  are the mediansizes of spheres and cubes (or octahedral) determined from the log-normal adjustment of histograms, and  $\sigma^s$  and  $\sigma^c$  are the polydispersity of spheres and cubes, respectively.

All the fractional occupancies at the tetrahedral (A) and the octahedral (B) sites, obtained by refinement, are presented in Figure 3.2a. For instance, the occupancy of Fe ions at the A-site is 0.769 for sample S1 and 0.555 for sample S3. We note that zinc is most preferably occupying the A-site while cobalt has a higher preference for the B-site, which indicates that all samples are mixed spinels.



**Figure 3.2:** **a** Fractional occupancy of cobalt, iron and zinc ions in tetrahedral (A) and octahedral (B) sites as a function of Zn content. **b** Calculated net magnetic moment per formula as a function of Zn content; the dashed line represents the theoretical calculation as in Cullity (1972). **c** Variation of the lattice parameter with Zn content; *Dotted line* represents the Vegard's law.

In ferrimagnetic spinel ferrites (Taillades et al.1998), it is possible to write the saturation magnetization at  $T = 0$  K as:

$$M_S^{Theor}(0 K) = (N_A \rho^{NP} / M_M) |\mu_B - \mu_A| \quad (3.2)$$

where  $\mu_A$  (resp.  $\mu_B$ ) is the net magnetic moment in the A (resp. B)- sites of the unit cell and  $M_M$  is the molar mass of ferrite. As, here, the distribution of the metallic cations inside A- and B-sites and the magnetic moment of each ion are known, it is possible to calculate  $M_S^{Theor}(0K)$  (note, however, that we disregard here any canting of the cationic magnetic moments). Figure 3.2b illustrates this net saturation magnetization at 0 K, calculated with the experimental determinations, as a function of the Zn content, for all the samples. The dashed line is a theoretical evaluation, as presented in (Cullity 1972), considering that the net magnetic moment is given by  $|\mu_A - \mu_B|$  and the structure is an inverse spinel with Zn substitution always in A-sites. Initially, as expected, the net magnetization increases with Zn content. The difference between the experiment and this theoretical evaluation is mainly due to the degree of inversion. Here this effect is clearly seen from  $x \sim 0.5$  (and above), where Zn ions begin the gradual occupancy of B-

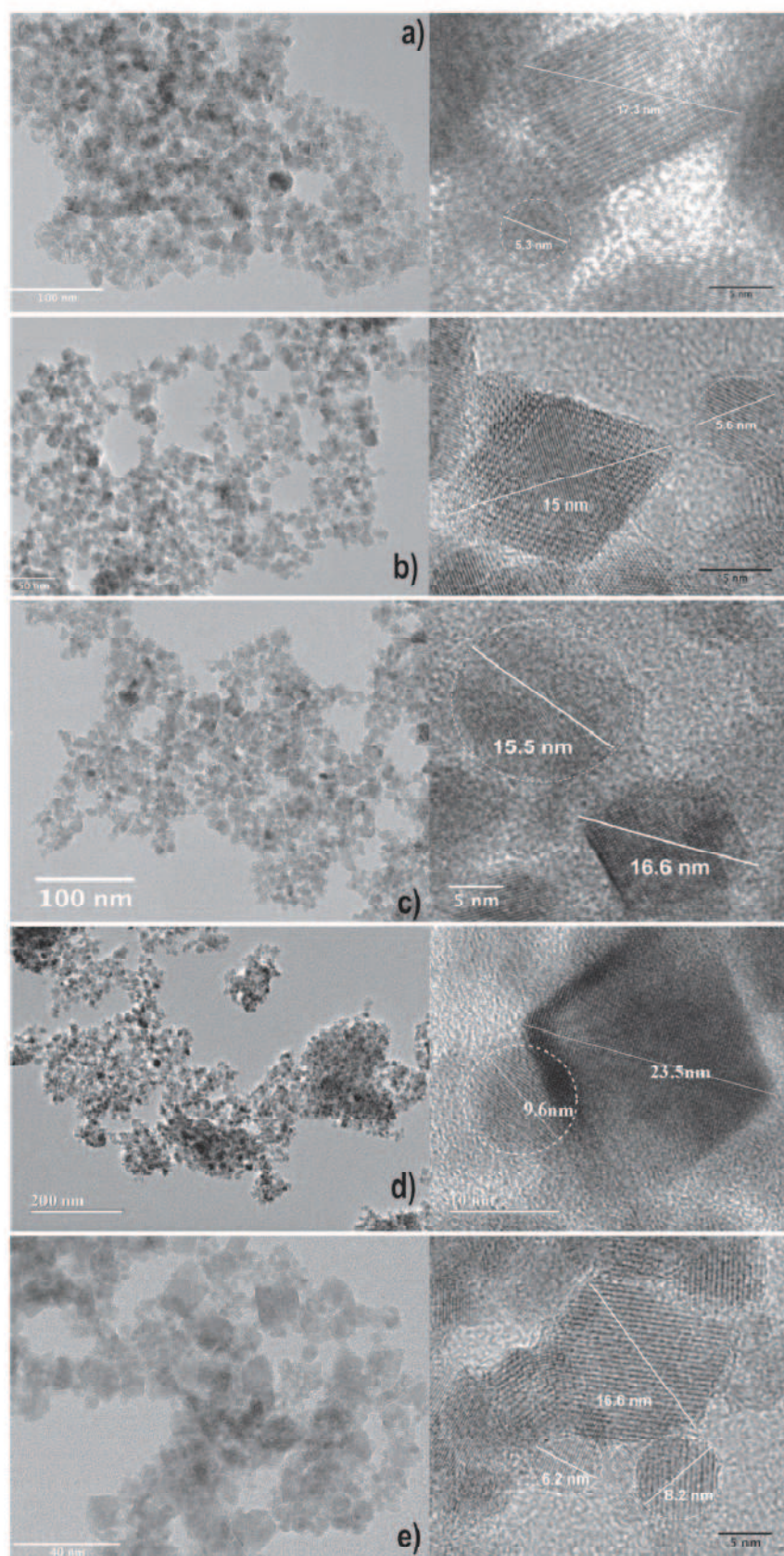
sites (see Figure 3.2a) causing a general decrease of the magnetization. Indeed, this redistributed structure, that induces the reduction of the net magnetization, is commonly found in nanoscale particles as a consequence of finite size effects (Gomes et al. 2012; Stewart et al. 2007).

Figure 3.2c shows the variation of the lattice parameter with zinc content. In order to plot the Vegard's law, we use the lattice parameters values of pure cobalt and zinc ferrite nanoparticles obtained in our previous work (Gomes et al. 2008). As it can be seen, the determined values agree well with the expected behavior predicted by the Vegard's law (Kazin et al. 2012). The observed increase in the lattice parameter with Zn content can be well understood when we compare ionic sizes of  $Zn^{2+}$  (0.74Å) and  $Co^{2+}$  (0.72Å) (Shannon 1976).

TEM and HRTEM results are presented in Figure 3.3a-e. As it can be seen in the pictures, the obtained nanoparticles are typically polydisperse. Moreover, TEM and HRTEM images evidence the existence of quasi-spherical and cubic (or octahedral)-shaped nanoparticles in all the samples-see the distributions in Figure 3.4a. The size histograms are obtained from a statistic over approximately 100 particles and they are well adjusted with a log-normal distribution law. It is well described by median diameter  $d_0$  (spherical particles) or diagonal  $dg_0$  (cubic (or octahedral)-shaped particles) and a polydispersity  $\sigma^s$  (for spheres)  $\sigma^c$  (for cubes or octahedrons).

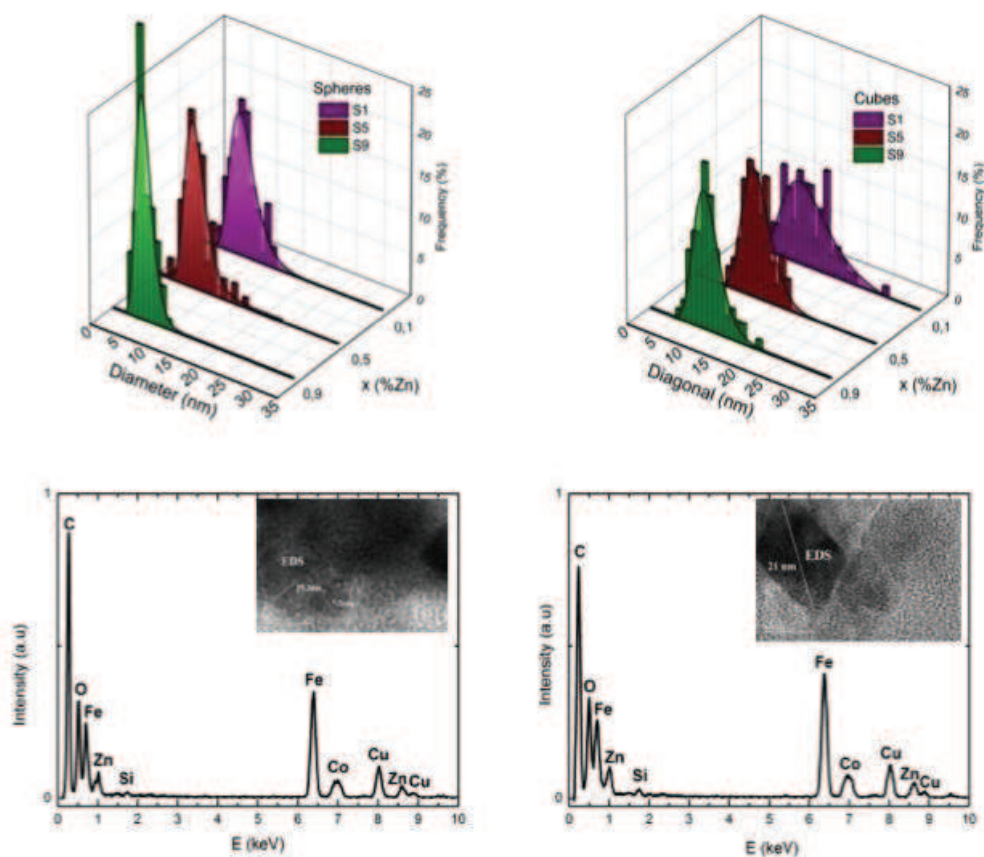
Let us note that less than 10% of the NPs have a cubic or octahedral shape, a proportion that is roughly the same in all the present samples. The composition of both kinds of nanoparticles is checked by EDS analysis for all the samples. Figure 3.4b shows a typical EDS result, that of sample S5, which reveals that cubes and spheres have the same proportion in cobalt and zinc atoms. In that case, the ratio of Zn, Co and Fe is about 0.5:0.5:2 and suggests that S5 has a chemical formula of  $Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ , close to the one found by AAS (see Table 3.1).

Actually, the cubic spinel structure is expected to generate a cubic crystal habit, with a preferential growth along the  $\langle 100 \rangle$  axis. However, it is known that at nanoscale the crystalline nanoparticles tend to present spherical shapes. This is a consequence of the surface tension during the crystal growth leading to the spherical shape that corresponds to the smallest surface area as quoted in Wang and Feng (2003). Indeed, a very recent study on monodisperse cobalt ferrite nanoparticles with mean sizes from 4 to 60 nm, has shown a size-dependent behavior of the nanoparticle morphology (López-Ortega et al. 2015). It has demonstrated that the nanoparticle shape evolves from spheres to octahedrons for sizes, respectively, smaller and larger than 20 nm, the cubic morphology being found for intermediary sizes. Therefore, since our nanoparticles are polydisperse, with mean dimensions of the order of 10 nm, the coexistence of spherical and cubic nanoparticles can be understood, and this fact is clearly seen from our TEM images.



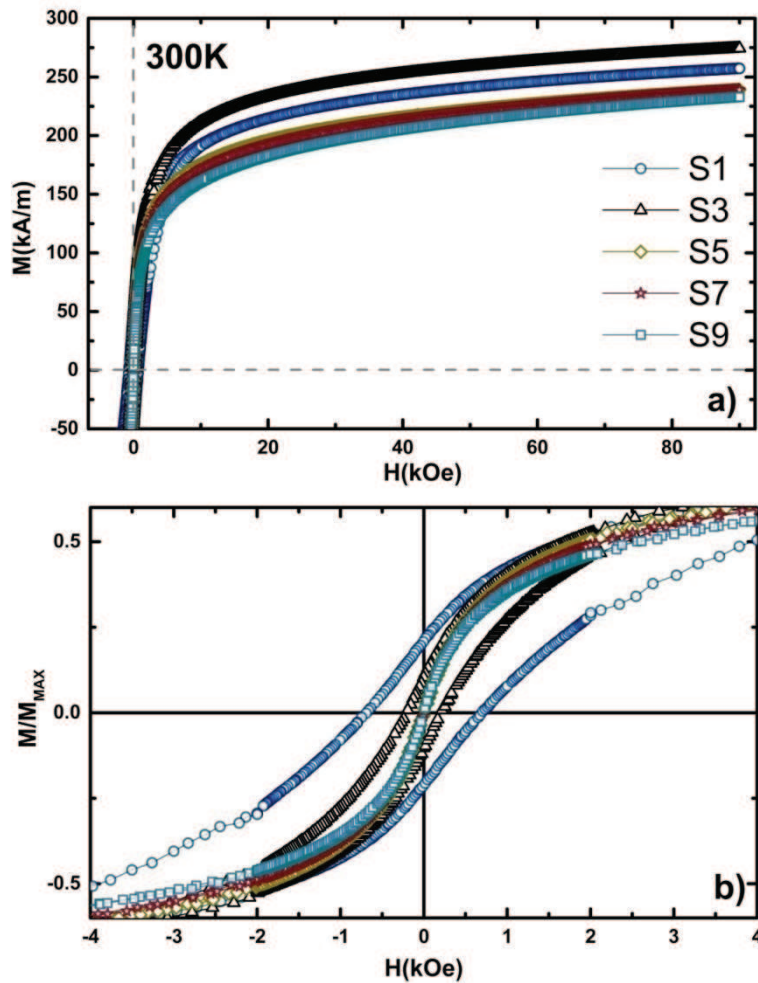
**Figure 3.3:** TEM (*Left*) and HRTEM (*right*) images for samples S1 (**a**), S3 (**b**), S5 (**c**), S7 (**d**), and S9 (**e**).





**Figure 3.4:** **a** Typical histograms obtained for spheres and cubes (or octaedrons). **b** EDS analysis for sample S5 with spherical (*left*) and cubic-shaped (*right*) particles.

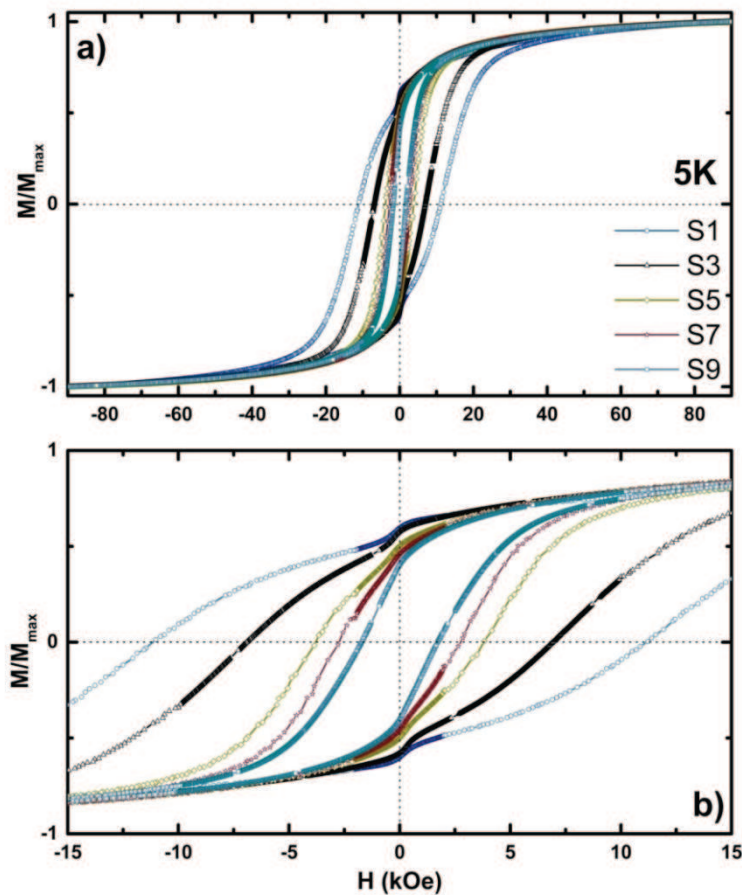
Figures 3.5 and 3.6 present, respectively, magnetization curves at 300 and 5 K. As it can be seen, the magnetization curves do not present any sign of saturation. We have shown in our previous works that similar co-precipitated ferrite NPs are well described as a *magnetic* core/shell, composed by a magnetically ordered core surrounded by a disordered surface layer that could freeze in a spin glass-like structure (Aquino et al. 2005; Sousa et al. 2009; Alves et al. 2007). Indeed, the temperature dependence of the magnetization has been studied in these works and has been associated to an effective Bloch law with an additional surface contribution well accounted by an exponential law. Moreover, Mössbauer spectroscopy has shown that, at low temperature, and for increasing applied field, the surface spins progressively align with those of the ferrite core (Sousa et al. 2009). In such a context, we associate here the lack of saturation of the NP's magnetization to the reduced coordination at their surface and thus to the existence of a number of broken surface exchange bonds (Vázquez-Vázquez et al. 2011; Kodama et al. 1997).



**Figure 3.5:** **a** Field-dependent magnetization curves at 300 K for samples S1, S3, S5, S7 and S9. **b** Detailed view of hysteresis loops between - 4 kOe and 4 kOe magnetic field normalized by the maximum  $M_s$  magnetization at 300 K.

The values for NPs maximum magnetization  $M_s$  (also reported in Figure 3.7b) are coherent with the slightly smaller values obtained at room temperature in a previous work (Gomes et al. 2008) for pure cobalt ferrite ( $M_s = 257$  kA/m) or pure zinc ferrite ( $M_s = 208$  kA/m) nanoparticles in powders, synthesized with the same methodology. Moreover, we find a good agreement between our results and those obtained by other groups for similar  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$  nanoparticles synthesized either with the same method (Arulmurugan et al. 2005b; Vaidyanathan and Sendhilnathan 2008a, b) or with another synthesis (Ammar et al. 2001; Jnaneshwara et al. 2014; Gözüak et al. 2009). As expected, these values are smaller than the bulk ones and have been associated in that case also to the existence of a non-collinear surface spin arrangement as evidenced by Coey (1971).

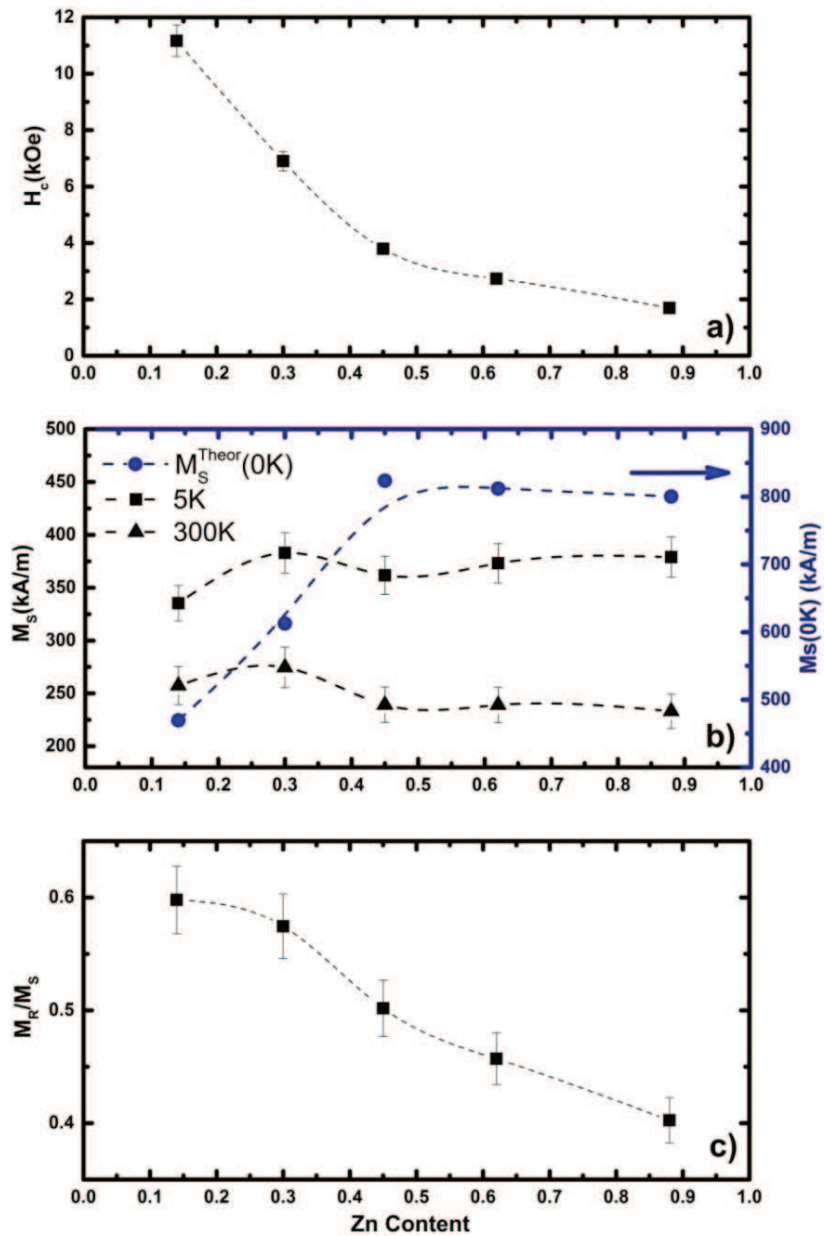
Figure 3.5b shows that at room temperature hysteresis is only observed for the two samples with lower zinc content, being undetectable for values of  $x$  higher than 0.45. The associated coercivity  $H_C$  is given in Table 1. This shows that the superparamagnetic behavior can be tuned through the Zn content, in fair agreement with Electron Paramagnetic Resonance (EPR) and Mössbauer observations of Vaidyanathan and Sendhilnathan (2008a, b) and Arulmurugan et al. (2005a, b). Indeed, the opening of the hysteresis cycle at large Co content is related to the evolution of the NP core anisotropy, considering that  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  presents higher magnetocrystalline anisotropy constants than zinc ferrite (Cullity BD 1972). Oppositely, at  $T = 5$  K, hysteresis loops with an open cycle are present independently of the Zn content, as illustrated in Figure 3.6a. However, a decrease of the coercivity is observed with increasing the Zn content. This effect is better observed when these hysteresis curves are zoomed in Figure 3.6b.



**Figure 3.6:** **a** Field-dependent magnetization curves at 5 K for samples S1, S3, S5, S7 and S9. **b** Detailed view of hysteresis loops to emphasize the behavior at low fields.

The variation of coercivity  $H_C$  with the Zn content is presented in Figure 3.7a. It largely decreases from sample S1 to S9. As well known, the coercivity is related to the characteristic anisotropy constant of the material. On nanoscale, the characteristic anisotropy could be related to a set of different factors, such as finite size effects, surface disorder effects, exchange bias (Silva et al. 2013), dipolar interactions, shape and magnetocrystalline origin (Coey 1996). In our synthesized nanoparticles, the substitution of cobalt atoms by zinc ones leads to a decrease of the anisotropy. In similar synthesis conditions, the coercivity of  $ZnFe_2O_4$  nanoparticles with diameter between 4 and 11 nm was determined in Bullita et al. (2014) as equal to 786 Oe. In our case, for sample S9, which has the larger Zn amount, this value is about 2kOe. On the other hand, for sample S1 this value is about 12kOe and very close to the value found for 12.2 nm  $CoFe_2O_4$  nanoparticles, obtained in Manova et al. (2004) by mechano-synthesis. These results indicate that it is possible to adjust and change the coercivity by substitution of cobalt ions in the spinel structure.

The NPs maximum magnetization ( $M_S$ ) at  $T= 5K$  and at  $300 K$  is shown in Figure 3.7b as a function of Zn content. It is compared (left of Figure 3.7b) to the saturation values deduced at  $0K$  ( $M_S^{Theor}(0K)$ ) from XRD, by using Eq.(3.2) and the site occupation presented in Figure 3.2b. For ferrimagnetic spinel ferrites, the magnetic order finds its origin in the super-exchange interaction mechanism between the ions in the octahedral (B) and tetrahedral (A) sites (Cullity 1972). Thus, in this framework the magnetic moments on the sites are anti-parallel, and the theoretical magnetization obeys the Néel's two sub-lattice ferrimagnetism model. It is then proportional to the sum of the magnetic moments in tetrahedral and octahedral sublattices, respectively (Neel 1948). As we have shown in Figure 3.2, the diamagnetic  $Zn^{2+}$  ions replace  $Fe^{3+}$  ions at tetrahedral (A) site and the net magnetic moment is increased. However, our experimental results for the NPs maximum magnetization  $M_S$  (which is not saturated) do not follow the same clear tendency as  $M_S^{Theor}(0K)$ , as a function of the Zn content. The cation distribution between A- and B-sites predicts a maximum value for the magnetization at  $x \sim 0.5$ , where Zn ions begin the gradual occupation of B-sites. However, the  $M_S$  measurements neither present such a behavior at  $300 K$ , nor at  $5 K$ . A weak maximum is only achieved at  $5 K$  for  $x \sim 0.3$ . This difference may be explained on the basis of the three-sublattice model suggested by Yafet-Kittel (Yafet and Kittel 1952). In reference (Mazen and Abu-Elsaad 2012), for Mn-substituted lithium ferrite, the authors report the existence of triangular spin arrangements on (B) sites, which results in a reduction in the saturation magnetization. Very recently in Topkaya et al. (2013), the same behavior was also observed for Zn-substituted cobalt nanoparticles. Thus, the low  $M_S$  magnetization measured at  $x \sim 0.5$  and above, can be explained in terms of non-collinear spin arrangements, related to a small canting on (B) site moment. Nevertheless, in order to verify this canting angle it would be useful to perform, for instance, neutron diffraction experiments or Mössbauer spectroscopy measurements under field at low temperature.



**Figure 3.7:** Magnetic properties as a function of the Zn content for samples S1, S3, S5, S7 and S9. **a** Coercivity ( $H_c$ ) at 5 K, **b** magnetizations at 5 K and 300 K and its theoretical value at 0 K deduced from Rietvelt refinement, and **c**  $M_R/M_S$  ratio at 5 K.

The evolution of the reduced remanent magnetization ( $M_R/M_S$ ) with zinc content is presented in Figure 3.7c. It gradually decreases as the Zn content increases. The well-known Stoner-Wohlfarth (Stoner and Wohlfarth 1948) model predicts at low T  $M_R/M_S = 0.5$  for an assembly of randomly oriented uniaxial non-interacting particles and  $M_R/M_S = 0.83$  if the anisotropy of the disordered and non-interacting NPs is cubic. In our case, for samples S1 and

S3, which are the richest in cobalt,  $M_R/M_S$  is clearly larger than 0.5 and agrees more with a cubic anisotropy. On the other hand, for samples with Zn content larger than 50% the  $M_R/M_S$  value is smaller than 0.5, which is compatible with a uniaxial surface anisotropy (as evidenced in Arulmurugan et al. 2005a, b; Kazin et al. 2012). The Néel surface anisotropy is a consequence of the nanoscale confinement and finds its origin on the absence of continuity in the exchange between neighbor surface spins. This contribution is locally uniaxial (characterized by an intrinsic anisotropy constant  $K_{SR}$ ), and leads to a zero net contribution to the effective anisotropy constant in a perfectly spherical particle. Nonetheless, it is no more true with non-perfectly spherical nanoparticles. In particular if we consider an ellipsoidal shape, this net uniaxial contribution is a function of the eccentricity ( $e$ ) and does not vanish ( $K_S = 4/15e^2 K_{SR}$ ) (Néel 1954). As we can see from the TEM images, we have always less than 10% of cube- or octahedron-shaped NPs, while the other 90% is composed of NPs that are not perfectly spherical. That gives rise to a uniaxial contribution, which explains the reduced remanence behavior. This uniaxial character for spinel ferrite NPs surface anisotropy has been reported in literature by using different techniques. The angular dependence of the ferromagnetic resonance field (FMR) for maghemite nanoparticles of diameter (4.8 - 10 nm) has been explored as a function of the temperature (3.5 - 300 K) in Gazeau et al. (1998). This work shows a uniaxial anisotropy, which is attributed to the NPs surface. Also, Fantechi et al. report Co-doped magnetite NPs ( $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , from  $x = 0$  to  $x = 1$ ) of 8 nm, with a uniaxial anisotropy at low content of cobalt and the arising of a dominating cubic magneto-crystalline anisotropy with increasing Co content (Fantechi et al. 2015).

We also observe a distortion in the low-temperature magnetization, close to the remanence, that tends to vanish for higher zinc contents, see Figure 3.6b. The existence of unusual drops, kinks or shoulders near to the remanence on hysteresis loops has been observed extensively in the literature. For  $\text{Fe}_3\text{O}_4(12\text{nm}):\text{FePt}(4\text{nm})$  composite system (Zeng et al. 2002), the authors suggest that this shoulder is a decoupling signature resulting in a hysteresis loop with a two-phase behavior. This low temperature type of distortion was also observed for ferrite nanoparticles (Gözüak et al. 2009; Ammar et al. 2001) being attributed to interparticle interactions. Recently, another work (Abdallah et al. 2014) involving mixed ferrites pointed out a combination of hard and soft magnetic phases for the origin of this distortion. In our systems, this kink is more pronounced as the content of cobalt increases. Considering the increase of coercivity with Co content, this kink seems to be related to the interplay between hard and soft anisotropy regimes. It is also influenced by the samples polydispersity in size and shape. However, in order to clarify this phenomenon, magnetization measurements as a function of temperature should be performed. Furthermore, it would be interesting to carry out these studies by changing the interaction regime through dispersion of nanoparticles in a matrix, elaborating a ferrofluid or by powder compression.

### 3.4 Conclusions

$Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$  ( $x = 0.1$  to  $0.9$ ) nanoparticles are synthesized by alkaline hydrothermal co-precipitation, and all samples present a single spinel phase with sizes close to 10 nm. Rietveld refinements allow us to determine the cation distribution among the tetrahedral (A) and octahedral (B) sites. Zinc ions occupy preferably A-sites up to  $x \sim 0.5$ , above which Zn ions begin a gradual occupancy of B-sites. We have also observed an increase of the lattice parameter with the Zn content, which agrees well with the expected behavior predicted by the Vegard's law. TEM and HRTEM pictures have shown polydisperse nanoparticles with shapes varying from spheres to cubes and even some octahedrons. However, in a given powder sample, they always present the same proportion of Zn/Co determined from EDS measurements.

Room- and low-temperature magnetic properties are strongly influenced by the Zn and Co proportion in the nanoparticle composition. At room temperature, samples with larger cobalt content (S1 and S3) present hysteresis open loops, with coercive fields of 680 Oe and 215 Oe, for S1 and S3 respectively. Low temperature magnetic measurements show that it is possible to adjust and change the NP's coercivity by substituting cobalt ions in the spinel structure. For the NP's magnetization, the different x-dependence between experimental (non-saturated)  $M_s$  at 5 K and theoretical ( $M_s^{Theor}(0K)$ ) calculated at saturation with a two-lattice model may be explained on basis of a non-collinear spin arrangement, with a small canting on (B) site moment and surface reduced coordination. The reduced remanent magnetization  $M_R/M_S$  results, in association with the coercivity  $H_C$  determinations, show that there is probably a transition from hard crystalline to soft uniaxial surface anisotropy as zinc ions are substituted to cobalt ions in the NP's composition. We observe a kink in the low-temperature magnetization close to the remanence. Since this feature is more pronounced at large Co content, it is most probably associated to interplay between hard and soft anisotropy regimes in the experimental system, rather polydisperse in size and shape. In the future, it could be interesting to perform field-cooled magnetic measurements with these NPs to check the possibility of an exchange bias effect. It would be dependent on internal NP composition, in relation with the anisotropy evolution.

**Acknowledgment** We thank S. Casale for help in TEM and HRTEM measurements in UPMC - Paris 6 - France. We also thank the Dr. T. Oliveira dos Santos and Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) of University of Goiás– Brazil HRTEM and EDS measurements. Thanks to MSc A. L. Moreira and the LNLs Brazilian Synchrotron D12A-XRD1 proposal 16164. This work was supported by the contracts CAPES/COFECUB no 714/11, together with the Brazilian agencies CAPES, FAP/DF and CNPq.

### 3.5 References

Abdallah HMI, Moyo T, Ezekiel IP, Osman NSE (2014) Structural and magnetic properties of  $\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoferrite. *J. Magn. Magn. Mater.* 365: 83–87.

Airimioaei M, Ciomaga C, Apostolescu N, *et al* (2011) Synthesis and functional properties of the  $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrites. *J. Alloys Comp.* 509: 8065-8072.

Alves CR, Aquino R, Depeyrot J, Tourinho FA, Dubois E, Perzynski R (2007) Superparamagnetic relaxation evidences large surface contribution for the magnetic anisotropy of  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles of ferrofluids. *J Mater Sci* 42:2297–2303.

Ammar S, Helfen A, Jouini N *et al* (2001) Magnetic properties of ultrafine cobalt ferrite particles synthesized by hydrolysis in a polyol medium. *J. Mater. Chem.* 11: 186-192.

Aquino R, Depeyrot J, Sousa MH, Tourinho FA, Dubois E, Perzynski R (2005) Magnetization temperature dependence and freezing of surface spins in magnetic fluids based on ferrite nanoparticles. *Phys. Rev. B* 72:184435.

Arulmurugan R, Vaidyanathan G, Sendhilnathan S, Jeyadevan B (2005) Co-Zn ferrite nanoparticles for ferrofluid preparation: Study on magnetic properties. *Physica B* 363:225-231.

Arulmurugan R, Jeyadevan B, Vaidyanathan G, Sendhilnathan S (2005b) Effect of zinc substitution on Co–Zn and Mn–Zn ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation. *J. of Magn. and Magn. Mater.* 288: 470–477.

Astefanoaei I, Dumitru I, Chiriac H, Stancu A (2014) Controlling temperature in magnetic hyperthermia with low Curie temperature particles. *J. Appl. Phys.* 115:17B531.

Bayoumi W (2007) Structural and electrical properties of zinc-substituted cobalt ferrite. *J. Mate. Sc.* 42: 8254-8261.

Beji Z, Hanini A, Smiri LS *et al* (2010) Magnetic properties of Zn-substituted  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles synthesized in polyol as potential heating agents for hyperthermia. Evaluation of their toxicity on Endothelial cells. *Chem. Mater.* 22: 5420-5429.

Bhattacharjee K, Ghosh C, Mitra M, *et al* (2011) Novel synthesis of  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) nanoparticles and their dielectric properties. *J. Nanopart. Res.* 13:739-750.

Bullita S, Casu A, Casula MF, *et al* (2014)  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles dispersed in a highly porous silica aerogel matrix: a magnetic study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16: 4843.



Campos AFC, Aquino R, Tourinho F.A, Paula FLO, Depeyrot J (2013) Influence of the spatial confinement at nanoscale on the structural surface charging in magnetic nanocolloids. *Eur. Phys. J. E* 36: 42.

Chen D, Tang X, Wu J, *et al* (2011) Effect of grain size on the magnetic properties of superparamagnetic  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles by co-precipitation process. *J. Magn. Magn. Mater.* 323: 1717-1721.

Coe JMD (1971) Noncollinear spin arrangement in ultrafine ferrimagnetic crystallites. *Phys. Rev. Lett.* 27(17): 1140-1142.

Coe JMD (1996) *Rare Earth Permanent Magnetism*, 1st ed. Wiley, New York.

Cullity BD (1972) *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley, New York.

Daou T, Pourroy G, Begin-Colin S, *et al* (2006) Hydrothermal synthesis of monodisperse magnetite nanoparticles. *Chem. Mater.* 18: 4399-4404.

Fantechi E, Innocenti C, Albino M, Lottini E, Sangregorio C (2015) Influence of cobalt doping on the hyperthermia efficiency of magnetite nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* 380: 365–371.

Franco A, Silva FC (2013) Effect of the Zn content in the magnetic properties of  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  mixed ferrites. *J. Appl. Phys.* 114: 17B513.

Gazeau F, Bacri JC, Gendron F, Perzynski R, Raikher YL, Stepanov VI, Dubois E (1998) Magnetic resonance of ferrite nanoparticles: evidence of surface effects, *J. Magn. and Magn. Mater.* 186: 175-187.

Ghasemi A, Šepelák V, Shirsath SE, Liu X, Morisako A (2011) Mössbauer spectroscopy and magnetic characteristics of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x= 0- 1$ ) nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, 109: 07A512.

Gomes JA, Azevedo GM, Depeyrot J *et al* (2012) Structural, Chemical, and Magnetic Investigations of Core-Shell Zinc Ferrite Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C.* 116: 24281–24291.

Gomes JA, Sousa MH, Tourinho FA, Aquino R, Depeyrot J, Dubois E, Perzynski R (2008) Synthesis of Core-Shell Ferrite Nanoparticles for Ferrofluids: Chemical and Magnetic Analysis. *J. Phys. Chem. C.* 112: 6220-6227.

Goya G, Grazu V, Ibarra M. (2008) Magnetic nanoparticles for cancer therapy, *Curr. Nanosci.* 4:1-16.

Gözüak F, Köseoğlu Y, Baykal A, Kavas H (2009) Synthesis and characterization of  $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  magnetic nanoparticles via a PEG-assisted route. *J. Magn. Magn. Mater.* 321: 2170-2177.

Gul I, Abbasi A, Amin F, Anis-ur-Rehman M, Maqsood A. (2007) Structural, magnetic and electrical properties of  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  synthesized by co-precipitation method. *J. Magn. Magn. Mater.* 311: 494-499.

Gul I, Ahmed W, Maqsood A. (2008) Electrical and magnetic characterization of nanocrystalline Ni–Zn ferrite synthesis by co-precipitation route. *J. Magn. Magn. Mater.* 320:270-275.

Hayek SS, Sharma R, Kwon S, Sharma A, Chen C J (2008) Temperature and Magnetic Resonance Characteristics of Zinc, Manganese, Gadolinium, Gold, Iron Magnetic Nanoparticles and Cytokin Synergy in Hyperthermia. *J. Biom. Sc. Eng.*, 1:182-189.

Hergt R, Dutz S (2007) Magnetic particle hyperthermia—biophysical limitations of a visionary tumour therapy. *J. Magn. Magn. Mater.* 311, 187–191.

Hocheplied JF, Pileni MP (2000) Magnetic properties of mixed cobalt–zinc ferrite nanoparticles. *J. Appl. Phys.* 87:2472.

Jamon D, Donatini F, Siblini A, Royer F, Perzynski R, Cabuil V, Neveu S (2009) Experimental investigation on the magneto-optic effects of ferrofluids via dynamic measurements. *J. Magn. Magn. Mater.* 321: 1148-1154.

Jeun M, Moon SJ, Kobayashi H, *et al* (2010) Effects of Mn concentration on the ac magnetically induced heating characteristics of superparamagnetic  $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles for hyperthermia. *Appl. Phys. Lett.* 96:202511-202513.

Jnaneshwara D, Avadhani D, Daruka B, *et al* (2014) Effect of zinc substitution on the nanocobalt ferrite powders for nanoelectronic devices. *J. Alloys Compd.* 587: 50-58.

Kazin A, Rumyantseva M, Prusakov V, Suzdalev I, Gaskov A (2012) Cation distribution in nanocrystalline  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinel ferrites. *Inorg. Mater.* 48: 525-530.

Kodama RH, Makhlof SA, Berkowitz AE (1997) Finite size effects in antiferromagnetic NiO nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* 79: 1393.

Köseoğlu Y, Baykal A, Gözüak F, Kavas H (2009) Structural and magnetic properties of  $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanocrystals synthesized by microwave method. *Polyhedron* 28:2887-2892.

Kuznetsov AY, Mel'nikov VN, Gyrdasova OI, Bazuev GV, Novikov SI (2011) Synthesis of spinel  $\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  and the properties of a coating obtained by gas-flame spraying. *Theor. Found. Chem. Eng.* 45: 455-460.

Larson AC, Von Dreele RB (2004) General Structure Analysis System, Los Alamos National Laboratory. <ftp://ftp.lanl.gov/public/gsas>.

Lee JH, Jang J, Choi J, Ho Moon S, Noh S, Kim J, Kim J, Kim I, Park K, Cheon K (2011) Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction. *Nature nanotechnology Letters* 6: 418-422.

López-Ortega A, Lottini E, Fernandez C de J, Sangregorio C (2015) Exploring the Magnetic Properties of Cobalt-Ferrite Nanoparticles for the Development of a Rare-Earth-Free Permanent Magnet. *Chem. Mater.* 27: 4048.

Manova E, Kunev B, Paneva D, *et al* (2004) Mechano-Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of Nanoparticles of Cobalt Ferrite,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . *Chem. Mater.* 16: 5689-5696.

Mazen SA, Abu-Elsaad NI (2012) Structural and some magnetic properties of manganese-substituted lithium ferrites. *J. Magn. Magn. Mater.* 324: 3366.

Néel L (1948) Ann. Ferromagnetism and Anti-Ferromagnetism. *Physique* 3:137.

Néel L (1954) Anisotropie Magnétique Superficielle et Surstructures d'Orientation. *J. Phys. Radium* 15: 225-239.

Obaidat IM, Issa B, Haik Y (2015) Magnetic Properties of Magnetic Nanoparticles for Efficient Hyperthermia. *Nanomaterials* 5: 63-89.

Poddar P, Gass J, Rebar DJ, Srinath S *et al.* (2006) Magnetocaloric effect in ferrite nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* 307: 227–231.

Sanpo N, Berndt CC, Wen C, Wang J (2013) Transition metal-substituted cobalt ferrite nanoparticles for biomedical applications. *Acta Biomater.* 9:5830-5837.

Shannon RD (1976) Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography. *Acta Crystallographic* A32-751.

Sharifi I, Shokrollahi H (2012) Nanostructural, magnetic and Mössbauer studies of nanosized  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  synthesized by co-precipitation. *J. Magn. Magn. Mater.* 324: 2397-2403.

Silva FG, Aquino R, Tourinho FA, Stepanov VI, Raikher YuL, Perzynski R, Depeyrot J (2013) The role of magnetic interactions in exchange bias properties of  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@-\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$  core/shell nanoparticles. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46: 285003.

Sousa EC, Rechenberg HR, Depeyrot J, Gomes JA, Aquino R, Tourinho FA, Dupuis V, Perzynski R (2009) In-field Mossbauer study of disordered surface spins in core/shell ferrite nanoparticles. *J. Appl. Phys.* 106: 093901-7.

Stewart SJ, Figueroa SJA, Ramallo-López JM, *et al* (2007) Cationic exchange in nanosized  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  spinel revealed by experimental and simulated near-edge absorption structure. *Phys. Rev. B* 75: 073408.

Stoner EC, Wohlfarth EP (1948) A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A* 240(826): 599–642.

Sugimoto M (1999) The Past, Present, and Future of Ferrites. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82:269-280.

Taillades P, Villette C, Rousset A, Kulkarni GU, Kannan KR, Rao CNR, Lenglet MJ (1998) Cation Migration and Coercivity in Mixed Copper–Cobalt Spinel Ferrite Powders. *Solid State Chem* 141: 56–63.

Tan X, Li G, Zhao Y, Hu C (2010) Effect of preparation method on the surface properties and activity of  $\text{Ni}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. *J. Alloys Comp.* 493: 55-63.

Topkaya R, Baykal A, Demir A (2013). Yafet–Kittel-type magnetic order in Zn-substituted cobalt ferrite nanoparticles with uniaxial anisotropy. *J Nanopart Res* 15: 1359.

Vaidyanathan G, Sendhilnathan S (2008) Characterization of  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Physica B* 403: 2157-2167.

Vaidyanathan G, Sendhilnathan S, (2008) Synthesis and magnetic properties of Co–Zn magnetic fluid. *J. Magn. Magn. Mater.* 320:803-805.

Vaidyanathan G, Sendhilnathan S, Arulmurugan R (2007) Structural and magnetic properties of  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles by co-precipitation method. *J. Magn. Magn. Mater.* 313: 293-299.

Vallejo-Fernandez G, O'Grady K (2013b) Effect of the distribution of anisotropy constants on hysteresis losses for magnetic hyperthermia applications. *Appl. Phys. Lett.* 103:142417.

Vallejo-Fernandez G, Whear O, Roca AG, *et al* (2013) Mechanisms of hyperthermia in magnetic nanoparticles. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46: 312001.

Vázquez-Vázquez C, Lopez-Quintela MA, Bujan-Nunez MC, Rivas J (2011) Finite size and surface effects on the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *J Nanopart Res* 13:1663–1676.

Vestal CR, Zhang ZJ (2003) Effects of surface coordination chemistry on the magnetic properties of  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  spinel ferrite nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 125: 9828-9833.

Wang ZL, Feng X (2003) Polyhedral Shapes of  $\text{CeO}_2$  Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* 107: 13563.

Xuan Y, Li Q, Yang G (2007) Synthesis and magnetic properties of Mn–Zn ferrite nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* 312: 464-469.

Xuan Y, Lian W (2011) Electronic cooling using an automatic energy transport device based on thermomagnetic effect. *Appl. Therm. Eng.* 31: 1487-1494.

Yafet Y, Kittle C (1952) X-Ray Diffraction and Magnetic Measurements of the Fe-Cr Spinel. *Phys. Rev.* 87: 290.

Yaseneva P, Bowker M, Hutchings G (2011) Structural and magnetic properties of Zn-substituted cobalt ferrites prepared by co-precipitation method. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13:18609–18614.

Yu YS, Mendoza-Garcia A, Ning B, Sun SH (2013) Cobalt-Substituted Magnetite Nanoparticles and Their Assembly into Ferrimagnetic Nanoparticle Arrays. *Adv. Mater.* 25: 3090–3094.

Zeng H, Li J, Liu JP, Wang ZL, Sun SH (2002) Exchange-coupled nanocomposite magnets by nanoparticle self-assembly. *Nature*, 420: 395–398.

## Capítulo 4

### Estudo Preliminar de Nanopartículas de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$ como Trocadores de Calor para Hipertermia Magnética

---

#### 4.1 Introdução

Um dos principais problemas de saúde pública em todo o mundo, no início do século 21, é o controle do câncer. Apesar dos esforços intensivos de investigação sobre o assunto nas últimas décadas, a doença continua a ser uma das principais causas de morte no mundo. O câncer é conhecido por se desenvolver via processo de carcinogênese, em várias etapas, acometendo numerosos sistemas fisiológicos celulares, tornando-se uma doença complexa. Sendo um termo utilizado para designar um conjunto de doenças associadas ao crescimento desordenado das células que podem se espalhar por tecidos e órgãos do corpo, em um fenômeno denominado metástase.

O sucesso na cura do câncer está associado a um diagnóstico precoce da doença, assim como uma terapia eficiente. Novos métodos e técnicas têm sido desenvolvidos no sentido de melhorar o diagnóstico e o tratamento da enfermidade, muitas vezes prometendo a cura no início, mas com resultados limitados durante o curso de sua aplicação.<sup>98</sup>

A nanociência e a nanotecnologia estão na vanguarda da nova terapêutica e do diagnóstico em todas as áreas da medicina, especialmente no tratamento e na cura do câncer. Esses conceitos emergentes fazem parte de um novo campo interdisciplinar chamado "nanomedicina". A nanomedicina pode ser definida como uma aplicação da nanotecnologia que envolve o uso de objetos de tamanho nano (na maioria das aplicações médicas, o tamanho preferido das nanopartículas é tipicamente à volta de 10 - 50 nm) para um melhor diagnóstico, tratamento e prevenção de doenças e lesões traumáticas. Entre os diferentes tipos de nanomateriais estudados para diagnóstico de câncer e terapia, as nanopartículas magnéticas especialmente nanopartículas de óxido de ferro, são os candidatos mais atraentes.<sup>98</sup>

As nanopartículas magnéticas possuem várias aplicações tecnológicas em nanomedicina. Essas têm surgido pelo fato desses materiais apresentarem propriedades magnéticas, que proporcionam o seu uso como traçadores magnéticos de drogas,<sup>99</sup> imageamento térmico de lesões<sup>100</sup> e ainda no tratamento não invasivo de enfermidades.<sup>101, 102</sup> O crescente interesse no estudo das nanopartículas deriva da capacidade de se induzir movimento de rotação das partículas, utilizando um campo magnético externo, juntamente com o seu pequeno tamanho, com a facilidade com que as suas superfícies podem ser funcionalizadas com surfactantes e polímeros, e, no caso dos óxidos de ferro, a sua biocompatibilidade. Dentre essas aplicações, a conversão de energia eletromagnética em calor, efeito denominado por magnetocalórico, vem ganhando destaque e será discutido neste capítulo.

## 4.2 Hipertermia magnética

A capacidade das nanopartículas de atuar em aplicações de troca de calor deu origem aos modernos e promissores tratamentos terapêuticos por hipertermia magnética. Essa terapêutica usando nanopartículas magnéticas é um campo de investigação multidisciplinar que requer o envolvimento da física, química, ciência dos materiais e da ciência médica.

A denominada hipertermia magnética consiste no tratamento de câncer através da geração de calor no local do tumor usando nanopartículas magnéticas e um campo magnético alternado.<sup>103</sup> Esta técnica começou a ser utilizada em 1957, em que foram usadas nanopartículas de maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e baseia-se na observação de que com um aumento da temperatura local do tumor, tem-se uma alteração na fisiologia das células doentes, com sua posterior destruição, enquanto as células saudáveis são menos afetadas.<sup>105</sup>

Este método pode ser promissor para tratar tumores pequenos ou profundos. Esta modalidade de tratamento complementa os tratamentos atualmente disponíveis, incluindo quimioterapia, radioterapia, cirurgia, terapia genética, e a imunoterapia do câncer. Dependendo do grau de aumento da temperatura, o tratamento por hipertermia pode ser classificado em diferentes tipos:

1. Termoablação: quando o tumor é submetido a altas temperaturas, acima de 46°C (até 56°C), causando a necrose das células do tecido, coagulação ou carbonização.
2. Hipertermia moderada: o tumor é submetido a temperaturas entre 41°C < T < 46°C, tem vários efeitos, tanto nos níveis celulares quanto teciduais.
3. Diatermia: utiliza temperaturas mais baixas (T < 41°C) para o tratamento de doenças reumáticas durante fisioterapia.<sup>104</sup>

Durante a hipertermia moderada, que é denominado tradicionalmente como tratamento por hipertermia, as células sofrem estresse por calor na faixa de temperatura de 41 - 46°C, resultando na ativação e/ou iniciação de muitos mecanismos de degradação intra e extracelular, tais como a desnaturação de proteínas, dobramento de proteínas, agregação e quebra do DNA tumoral. As células cancerosas, por serem sensíveis a variações de temperatura, geralmente perecem em torno de 43°C, pois sua fonte de oxigênio via vasos sanguíneos fica insuficiente nesta temperatura, enquanto células normais não são danificadas na mesma temperatura. Além disso, os tumores são mais facilmente aquecidos do que os tecidos normais vizinhos, já que os vasos sanguíneos e o sistema nervoso são pobremente desenvolvidos no tumor.

Desta forma, a hipertermia é um tratamento de câncer útil com poucos efeitos locais. Com uma única sessão de calor, podem ocorrer como resultados, danos permanentes na agregação de proteína e/ou inibição de muitas funções celulares. Dentre os outros efeitos celulares da hipertermia moderada, destaca-se a indução e a regulação da apoptose (conhecida também como morte celular programada, sendo definida como um tipo de autodestruição celular). Os efeitos que ocorrem nos tecidos incluem: mudanças de pH,

perfusão e oxigenação do ambiente micro tumoral. A eficácia de qualquer tratamento de hipertermia depende das temperaturas geradas nos locais de ação, a duração da exposição e, em particular, das características das células cancerosas.<sup>104</sup>

O tratamento por hipertermia é basicamente dividido em duas partes: hipertermia externa e hipertermia interna. Na hipertermia externa o calor é aplicado a partir do exterior do corpo utilizando vários meios, enquanto que na hipertermia interna certas substâncias são inseridas no interior do corpo para agir como fontes de calor.<sup>98</sup>

O Instituto Nacional do Câncer (INCA) reconhece três diferentes tipos de tratamento por hipertermia:<sup>98, 105</sup>

1. Hipertermia local: o calor é aplicado a uma pequena área, tal como um tumor, utilizando várias técnicas que proporcionam a energia necessária para aquecer o tumor. Diferentes tipos de energia podem ser utilizados para aplicar calor; incluindo micro-ondas, radiofrequência e ultra-som.

2. Hipertermia regional: O calor é aplicado a grandes áreas de tecidos, tais como órgãos, cavidade corporal, ou a um membro. As áreas são aquecidas usando diferentes abordagens, tal como com o uso de aplicadores externos.

3. Hipertermia em todo o corpo: é usada para o tratamento do câncer metastático.

No entanto, cada um destes métodos possui suas próprias limitações. Oncologistas usam frequentemente o tratamento térmico em combinação com a radioterapia ou a quimioterapia, ou ambos. A combinação resulta na eliminação de muitas células cancerosas, além de tornar as células cancerosas resistentes mais vulneráveis a outros tratamentos.

Alguns desafios no tratamento por hipertermia tradicional são:

1) O inevitável aquecimento do tecido saudável resultando em queimaduras, bolhas e desconforto;

2) A penetração limitada de calor para os tecidos do corpo por micro-ondas, laser e energia de ultrassons e

3) Subdosagem térmica na região alvo, um problema quase sem solução no caso do osso da pelve, muitas vezes produzindo o crescimento do tumor recorrente.<sup>104</sup>

Cabe destacar um tipo de hipertermia local, chamada de hipertermia magneticamente mediada ou, mais especificamente, hipertermia fluido magnético (Magnetic Fluid Hyperthermia - MFH). Esse tratamento geralmente acontece em duas etapas: primeiro as nanopartículas são injetadas no tumor e, em seguida, o local a ser tratado é imerso em um campo magnético alternado ( $H_{AC}$ ), com frequência  $f$  e amplitude  $H_0$ , escolhidos apropriadamente. Devido a excitação magnética das nanopartículas no campo magnético alternado, a temperatura no interior do tumor irá aumentar até um valor em que ocorre a necrose do tecido e a consequente morte das células tumorais.<sup>106</sup>

O processo de aquecimento é ativado através da aplicação de um campo magnético alternado de amplitude e frequência adequadas. Uma das principais questões que atualmente os pesquisadores estão investigando no estudo da hipertermia magnética é a redução da quantidade de nanopartículas magnéticas que pode ser utilizada em órgãos vivos. A fim de



alcançar este objetivo, a dissipação de potência ou eficiência de aquecimento das nanopartículas magnéticas deve ser reforçada. Vários fatores influenciam a eficiência do aquecimento, tais como a amplitude e a frequência do campo magnético alternado externo, anisotropia magnética, magnetização, interações partícula-partícula, bem como o tamanho e a distribuição em tamanho das nanopartículas magnéticas.<sup>103</sup>

Dentre todas as modalidades de hipertermia, incluindo micro-ondas, laser e tratamentos à base de ondas ultrassônicas, a hipertermia fluido magnético tem o melhor potencial para atingir seletivamente as células tumorais. Poderia assim ser possível reduzir as doses por quimioterapia e radioterapia, aperfeiçoar o efeito terapêutico e reduzir os efeitos secundários tóxicos a partir destas modalidades terapêuticas.<sup>105</sup>

### 4.3 Principais propriedades das nanopartículas para o uso em terapia por hipertermia

Dentre as aplicações biomédicas, a utilização dos fluidos magnéticos tem se destacado na hipertermia de tumores, como terapia alternativa de câncer. Como já mencionado essa terapia é conhecida como hipertermia fluido magnético (MFH).

Após serem injetadas no tumor e ao serem expostas a um campo magnético as nanopartículas alinham seus momentos magnéticos com o campo, promovendo um aumento de energia que é dissipada após a relaxação desses momentos quando o campo é retirado, gerando um aumento de temperatura capaz de destruir as células enfermas. Essa dissipação de calor pode ser devida a rotação da partícula magnética inteira ao redor da vizinhança líquida (relaxação Browniana) e/ou a rotação do momento magnético no núcleo magnético (relaxação de Néel), provocando um aumento de temperatura local e gerando danos ou a destruição das células do câncer.

O processo ocorre da seguinte maneira, quando as nanopartículas são expostas ao campo magnético ( $H_{AC}$ ) elas começam a girar devido ao torque imposto e sendo assim, a direção do momento magnético ( $\mu$ ) reverte entre estados de menor energia com certa probabilidade. Como resultado, um calor equivalente às perdas magnéticas será dissipado localmente no tecido tratado, que tem eficiência  $P/(H_{AC} \cdot f)$ , sendo  $P$  uma taxa de dissipação de energia específica por unidade de massa de nanopartículas, chamada de índice SLP (sigla do inglês – *Specific Loss Power*, traduzido livremente como Perdas de Potência Específica).<sup>71</sup>

As referências bibliográficas mais atuais mostram que o índice SLP depende de quatro grupos de fatores descritos na tabela 4.1:<sup>103, 105, 107</sup>

Devido à excelente dissipação de calor em campo magnético ( $H_{AC}$ ), vários tipos de mediadores têm sido desenvolvidos. Os mediadores magnéticos trabalham principalmente para liberar calor por perdas magnéticas, isto é, a quantidade de energia do campo magnético convertida em calor durante a reversão da magnetização, é causada por processos que ocorrem no sistema de partículas: 1) histerese, 2) relaxação de Néel ou Browniana e 3) as perdas por atrito em suspensões viscosas.<sup>98</sup> As perdas por histerese devem-se ao processo de magnetização em campo magnético ( $H_{AC}$ ) irreversível e tem origem principalmente em

partículas multidomínios. Com a redução do tamanho das partículas a ocorrência de rotação homogênea de magnetização por meio de estados de monodomínios, em que as perdas de relaxação de Néel (superparamagnetismo), são observadas. A transição de domínios múltiplos de partículas para monodomínios depende, principalmente, do tamanho das partículas como mostrado na seção 2.2 do presente texto.

Intrínsecos às partículas	São aqueles que dependem da composição química e da cristalinidade, bem como das propriedades magnéticas resultantes dessas, tais como a anisotropia e a magnetização de saturação.
Interações	Interações inter e intrapartículas, como as de van der Waals e as dipolares magnéticas.
Físicos	Tais como o tamanho das nanopartículas, a forma e a distribuição em tamanho.
Externos	Dependente da intensidade e da frequência do campo magnético externo.

**Tabela 4.1** – Quadro esquemático mostrando os quatro grupos de fatores que influenciam o índice SLP.

Embora vários métodos sejam desenvolvidos para a síntese de nanopartículas magnéticas, o sucesso da aplicação de tais nanopartículas é altamente dependente da estabilidade delas sob diferentes condições. Mas, na maioria das aplicações médicas, a partícula executa melhor a sua função, quando o tamanho está abaixo do diâmetro crítico, ou seja, tipicamente na gama de 10 – 50 nm, para que assim promovam a sua utilização em várias aplicações. Abaixo do diâmetro crítico as nanopartículas magnéticas se comportam como um único domínio magnético (por minimização da sua energia magnética) e mostram um comportamento superparamagnético quando a temperatura está acima de certa temperatura chamada de temperatura de bloqueio.

Estas características tornam as nanopartículas magnéticas muito atraentes para uma ampla gama de aplicações biomédicas. Para aplicações em hipertermia, elas devem ter alta magnetização de saturação ( $m_s$ ). Valores elevados de  $m_s$  irão resultar em grande dissipação de energia térmica nas células tumorais. Por outro lado, os altos valores de  $m_s$  dão um maior controle sobre o movimento das nanopartículas no sangue utilizando um campo magnético externo.

No entanto, é importante compreender que para as aplicações das nanopartículas magnéticas em hipertermia, elas devem satisfazer duas condições principais: devem ter grande poder de aquecimento, e devem ter boa estabilidade. Com relação à boa estabilidade, as nanopartículas preferidas para serem usadas são superparamagnéticas. Na ausência de um campo magnético aplicado, as nanopartículas superparamagnéticas perdem o seu magnetismo em temperaturas acima da temperatura de bloqueio. Isto permite que se evite a agregação das

partículas e mantenham a sua estabilidade coloidal. Por outro lado, as interações dipolares entre nanopartículas se tornam muito pequenas quando os tamanhos das partículas tornam-se muito pequenos. A redução das interações dipolares irá minimizar a agregação das partículas na existência do campo magnético aplicado. Assim, a escolha das nanopartículas para hipertermia não é uma tarefa simples, onde várias condições experimentais devem ser consideradas.

#### 4.4 Aplicações de troca de calor: Geração/dissipação de calor e hipertermia magnética

Quando as nanopartículas em um ferrofluido são submetidas a um campo magnético alternado, elas irão converter energia magnética em calor. A quantidade de calor liberado pelas nanopartículas é dada em sistemas de partículas pequenas principalmente por mecanismos de relaxação do tipo Néel-Brown. Do ponto de vista teórico, o comportamento dinâmico de nanopartículas superparamagnéticas pode ser descrito por um modelo de resposta linear (LRM). Neste caso, a magnetização varia linearmente com o campo aplicado e é válida para os limites de baixo campo da função de Langevin, quando o campo magnético alternado aplicado é suficientemente menor que o campo de saturação das nanopartículas. Discutimos a seguir mais detalhadamente o processo de geração de calor pelas nanopartículas estudadas nesse trabalho.

Partículas pequenas ( $d < 10$  nm) possuem barreira de energia de anisotropia ( $E_a$ ) pequena e seu processo de magnetização acontece via relaxação superparamagnética. Quando campos magnéticos de baixas intensidades são usados, as perdas de energia em questão estão ligadas à componente imaginária da susceptibilidade magnética ( $\chi''$ ), expressa por:<sup>71</sup>

$$\chi'' = \frac{\chi_0(2\pi f\tau)}{(1+(2\pi f\tau)^2)} \quad (4.1)$$

sendo  $\chi_0$  a susceptibilidade inicial por unidade de massa,  $f$  é a frequência da medida e  $\tau$  é o tempo característico em que ocorre a magnetização. Sendo que  $\tau$  depende principalmente do processo de magnetização, portanto, quando os processos de rotação mecânica da partícula e reversão da magnetização ocorrem em paralelo, o tempo característico é então dado por:

$$\tau^{-1} = \tau_B^{-1} + \tau_N^{-1} \quad (4.2)$$

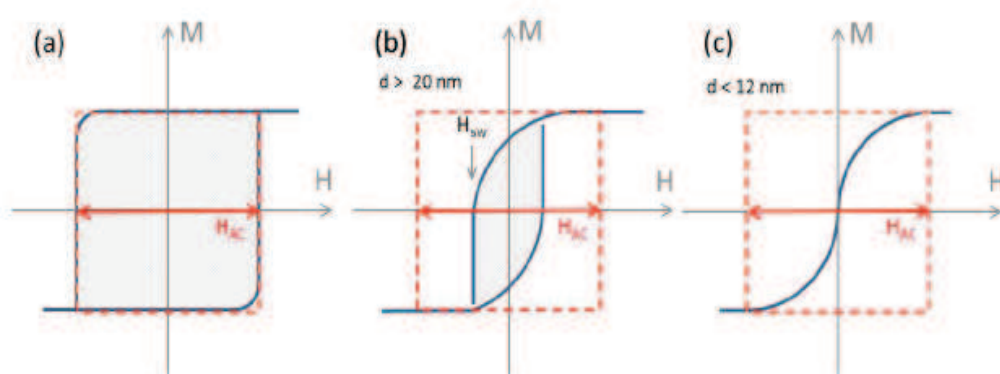
sendo  $\tau_B$  é tempo de relaxação de Brown e  $\tau_N$  o tempo de relaxação de Néel. Esses mecanismos de magnetização podem ser selecionados pela temperatura ou por uma combinação de fatores: como a composição química, a anisotropia efetiva ( $K_{eff}$ ) e o volume das nanopartículas.

Partículas maiores que 20 nm e que demonstram histerese em temperatura ambiente e, por conseguinte o processo de magnetização é diferenciado. Nesse caso, o princípio de geração de calor está baseado nas perdas por histerese (ou seja, a energia transformada em

calor por ciclo de processo de reversão da magnetização) e o processo de magnetização pode ser descrito pelo modelo de Stoner- Wohlfarth para partículas monodomínio (seção 2.4).

A figura 4.1 mostra três situações de comportamento magnético, representados pelos ciclos de histerese. Supondo que a ação do campo  $H_{AC}$  sob esses sistemas levará a uma conseqüente variação na magnetização, sendo então possível estimar a potência aplicada pela área delimitada pela linha tracejada em vermelho na figura 4.1.

A situação representada em (a) onde  $H_{AC} \sim H_C$  apresenta uma situação ideal, com eficiência máxima e assim supondo que as nanopartículas convertem toda a energia incidente em calor. Entretanto, para o caso das nanopartículas da figura 4.1 (b) e (c), mesmo no estado bloqueado a área do ciclo de histerese é muito menor que a área de potência, necessitando assim de um ajuste da área de potência para evitar desperdício de energia. A figura 4.1 (c) representa o caso das partículas estudadas nessa tese, pois estas apresentam comportamento superparamagnético à temperatura ambiente, a conversão de calor está ligada à barreira de energia de anisotropia ( $E_a$ ) e faz sentido pensar que sua eficiência na conversão de energia é fraca. Contudo, se a frequência do campo  $H_{AC}$  é alta o suficiente, a componente imaginária da susceptibilidade magnética ( $\chi''$ ) será defasada e isso implica em dissipação de energia.<sup>71</sup>



**Figura 4.1** – Representação de três situações onde o comportamento magnético pode representar uma potencial aplicação no efeito magnetocalórico. Em (a) a eficiência térmica é máxima, em que a área do minor loop compreende toda a área da histerese. Em (b) e (c), respectivamente, tem-se as situações encontradas no comportamento magnético de nanopartículas nos estados bloqueado e nanopartícula superparamagnética. Sendo  $H_{SW}$  o campo a qual ocorre a reversão da magnetização.<sup>71</sup>

O potencial magnetocalórico pode ser analisado por uma técnica específica que consiste em aplicar campo magnético alternado à amostra e medir a sua temperatura. Cabe destacar a teoria que explica a técnica.

Primeiramente, partindo da primeira lei da termodinâmica:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (4.3)$$

sendo  $U$  a energia interna,  $Q$  o calor trocado e  $W$  o trabalho magnético efetuado sobre o sistema. Sendo que o processo termodinâmico ocorrido durante a medida é adiabático, isto é, somente o trabalho magnético diferencial age sobre o sistema ( $\delta W = H \cdot dB$ ), por conseguinte, tem-se que:

$$dU = H \cdot dB \quad (4.4)$$

sendo que  $H$  e  $B$ , são respectivamente, a intensidade e a indução magnética na amostra.

Levando em conta que  $H$  e  $B$  são colineares, substituindo a relação  $B = \mu_0(H + M)$ , na equação (4.4) e integrando por partes, obtém-se:

$$\Delta U = -\mu_0 \oint M dH \quad (4.5)$$

que mostra que a energia interna do sistema é proporcional à área do ciclo de histerese. Sendo  $\mu_0$  a permeabilidade magnética no vácuo.

Assim, neste momento é conveniente expressar a magnetização em termos da susceptibilidade magnética ( $\chi$ ). Logo, considerando que o campo  $H_{AC}$  aplicado à amostra é do tipo:

$$H(t) = H_0 \exp(i\omega t) \quad (4.6)$$

sendo  $H_0$  a amplitude do campo e  $\omega = 2\pi f$ , sendo  $f$  a frequência oscilatória. A magnetização responderá linearmente ao campo magnético ( $M = \chi H$ ) e terá comportamento descrito como:

$$M(t) = H_0[\chi' \cos(\omega t) + \chi'' \sin(\omega t)] \quad (4.7)$$

onde  $\chi'$  e  $\chi''$  são as componentes real (em fase) e imaginária (fora de fase) de  $\chi$ , respectivamente.

Retornando ao cálculo da variação da energia interna, é preciso agora substituir a equação (4.7) em (4.5), encontra-se:

$$\Delta U = 2\mu_0 H_0^2 \chi'' \int_0^{2\pi/\omega} \sin^2(\omega t) dt \quad (4.8)$$

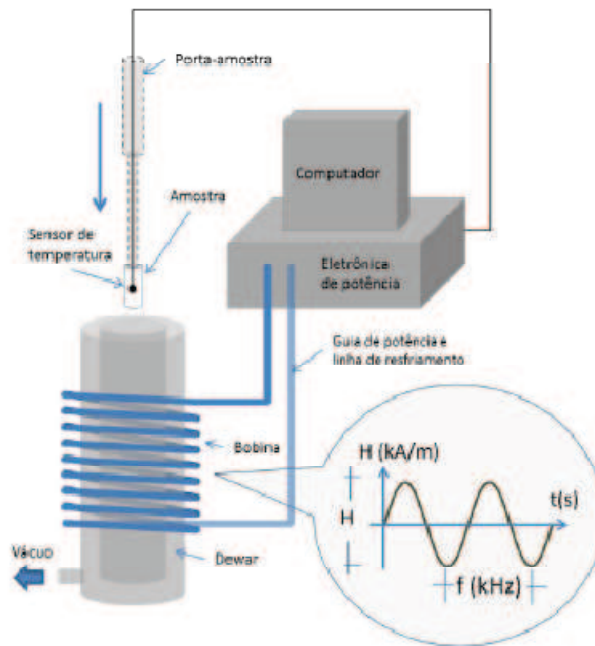
e como resultado da substituição, verifica-se a dependência da energia interna ( $\Delta U$ ) somente a componente  $\chi''$ .

Integrando a equação (4.8) e multiplicando pela frequência dos ciclos ( $\omega = 2\pi f$ ), tem-se a potência dissipada  $P$ , expressa por:

$$P = f\Delta U = \mu_0 \pi \chi'' f H_0^2 \quad (4.9)$$

Deste modo, a dissipação de potência, durante vários ciclos, é igual à energia interna multiplicada pela frequência. A equação (4.9) mostra que as contribuições da amostra ao efeito magnetocalórico, são resumidas à componente  $\chi''$  da susceptibilidade, que nesse caso estão relacionadas principalmente com os tempos característicos de relaxação associados à nanopartícula (Néel- Brown), expressa pela equação (4.1).

A figura 4.2 apresenta esquematicamente o experimento utilizado. Uma bobina refrigerada é ligada a um sistema eletrônico de potência, que por sua vez gera um campo magnético alternado de amplitude e frequência ajustáveis. No interior da bobina existe um Dewar, que garante a troca nula de calor com o meio (condição adiabática). No momento em que o porta amostra é inserido ao Dewar, a amostra fica posicionada no centro do campo AC e a câmara interna fica hermeticamente fechada. Um computador ligado ao sistema controla o campo magnético e faz a medida da temperatura em um determinado intervalo de tempo, através de um sensor no interior do líquido.<sup>71</sup>



**Figura 4.2** – Esquema do aparelho utilizado para medir o índice SLP.<sup>71</sup>

Como o sistema de medida é adiabático, toda energia dissipada pela técnica é convertida em calor, e assim define-se o índice SLP como:

$$SLP = \frac{P}{m_{NP}} = \frac{Q}{m_{NP} \Delta t} \quad (4.10)$$

com unidades de W/g. Sendo que a equação acima é interpretada como a quantidade de energia convertida em calor por unidade de tempo ou massa, e ainda como a potência absorvida/emitada por unidade de massa.

Na equação (4.10) o calor recebido  $Q$  é o responsável pela variação na temperatura, e dessa forma, a capacidade térmica do sistema pode ser calculada pela termodinâmica clássica, tomando a equação:

$$Q = cm\Delta T \quad (4.11)$$

sendo  $c$  o calor específico e  $m$  a massa de ferrofluido. Essa grandeza depende de pelo menos três fatores, resumidos pela seguinte equação:

$$Q = (m_{NP}c_{NP} + m_Lc_L + m_Dc_D)\Delta T \quad (4.12)$$

sendo, respectivamente,  $m_{NP}$  e  $c_{NP}$  a massa e o calor específico das nanopartículas,  $m_L$  e  $c_L$  a massa e o calor específico do líquido e  $m_D$  e  $c_D$  a massa e o calor específico do Dewar.

Destaca-se que a contribuição do Dewar é nula, pois o sistema é adiabático. Logo, substituindo a equação (4.12) na equação (4.10), tem-se:

$$SLP = \frac{(m_{NP}c_{NP} + m_Lc_L)}{m_{NP}} \left( \frac{\Delta T}{\Delta t} \right) \quad (4.13)$$

Por conseguinte, fazendo uso das relações  $m_L = \rho_L V_m$  e  $m_{NP} = \rho_{NP} V_m$ , onde  $\rho_L$  e  $\rho_{NP}$  são, respectivamente, as densidades do líquido e das nanopartículas, e  $V_m$  é o volume da amostra, é possível, então, sintetizar a equação (4.13) como:

$$SLP = c_{NP} + \frac{\rho_L}{\phi_P \rho_{NP}} c_l \left( \frac{\Delta T}{\Delta t} \right) \quad (4.14)$$

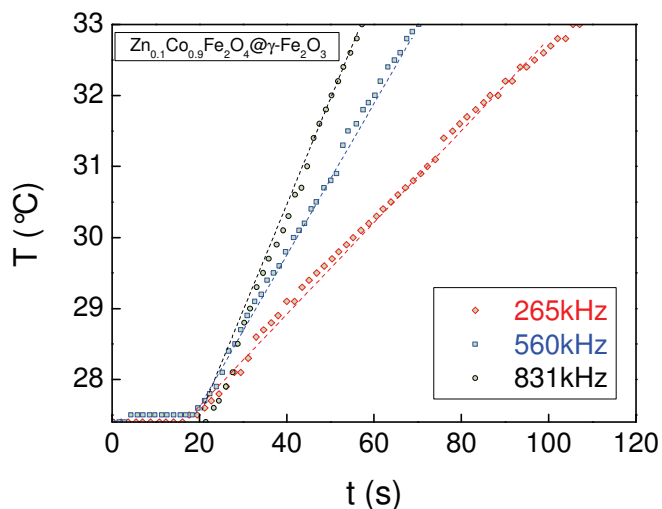
#### 4.5 Medidas de hipertermia magnética em nanopartículas de ferritas mistas de zinco-cobalto

As medidas de efeito magnetocalórico foram feitas no Laboratorio de Aplicaciones Biomédicas do Instituto de Nanociencia de Aragón (InA) pertencente a Universidad de Zaragoza (UniZar) localizada em Zaragossa-ES. O aparelho usado para fazer as medidas foi desenvolvido pela equipe do laboratório e está montado como mostra a figura 4.2.

O experimento consiste em basicamente submeter a amostra ao campo magnético alternado e assim medir o acréscimo de temperatura em função do tempo.

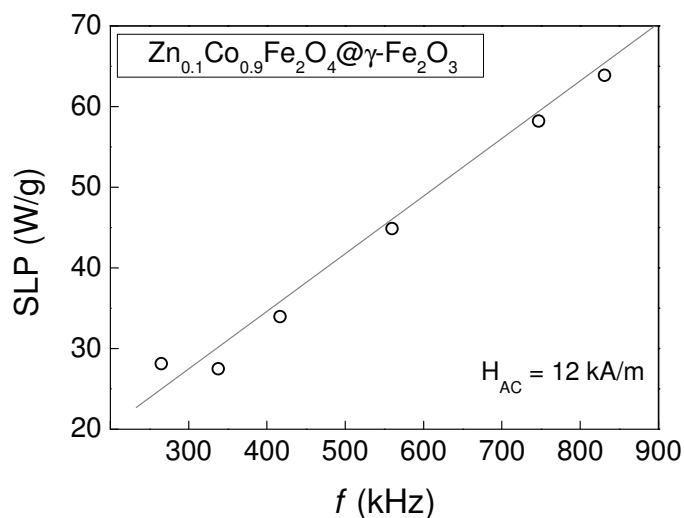
A figura 4.3 apresenta como exemplo, o ensaio experimental de hipertermia realizado na amostra de fluido magnético ZC1(3), de composição  $Zn_{0.1}Co_{0.9}Fe_2O_4@ \gamma-Fe_2O_3$ , onde a partir da análise desse gráfico, que possui uma pequena região linear, é possível calcular o índice

SLP pela equação (4.14). De fato, a equação é verdadeira, logo a potência deve aumentar com o aumento da frequência e do campo magnético, o que pode ser visto no gráfico da figura 4.4, em que com um aumento da frequência, ocorre um aumento da potência.



**Figura 4.3** – Resultado do ensaio de hipertermia da amostra ZC1(3) ( $\phi = 0,2\%$ ). A figura mostra o incremento de temperatura causado pelo campo magnético AC.

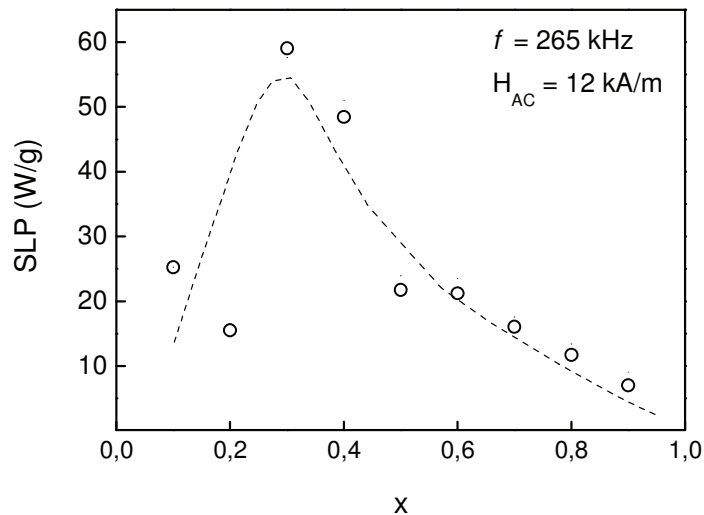
Esses procedimentos experimentais podem ser feitos variando-se a amplitude do campo ou a frequência. A figura 4.4 apresenta o comportamento do índice SLP frente à frequência do campo AC, em que se pode observar a dependência linear, exatamente como descrito na equação (4.9).



**Figura 4.4** – Resultado do ensaio de hipertermia da amostra ZC1(3) ( $\phi = 0,2\%$ ). A figura mostra a dependência linear do SLP à frequência.



A figura 4.5 mostra a como o índice SLP muda com o incremento de zinco. Evidenciando que há um pico em torno de 30% de zinco e que isso depende de muitos fatores, como a anisotropia (forma e magnetocristalina), a homogeneidade local da composição química *core-shell*, entre outros.



**Figura 4.5** – Resultado do ensaio de hipertermia das amostras de zinco-cobalto. A figura mostra como o índice SLP varia em função da concentração de zinco.

Ao comparar os valores obtidos com os da literatura, encontram-se resultados satisfatórios.<sup>108</sup> As ferritas mistas, desenvolvidas neste trabalho, apresentam valores de SLP um pouco mais baixos, mas são menores e têm permeabilidade magnética menor, gerando assim uma vantagem que é terem um aquecimento mais rápido.

Devido à variação de tamanho, sobretudo a diminuição de tamanho com o incremento de zinco, o SLP para as amostras com  $x > 0,7$ , cai provavelmente por um efeito de tamanho, associado à diminuição da magnetização de saturação. Como mudanças na constante de anisotropia, do mesmo modo que no diâmetro, regulam os tempos de relaxação e conseqüentemente o processo dominante de geração de calor, o incremento de cobalto na composição, além de aumentar a magnetização, também aumenta a anisotropia magnetocristalina. A presença de um pico na curva de SLP associado a uma composição específica e de diâmetros semelhantes às demais amostras ricas em cobalto, indica que a sintonia entre a anisotropia e o tamanho permite aperfeiçoar as condições para geração e dissipação de calor.

## Conclusões

---

Foi realizada com sucesso a síntese química de fluidos magnéticos a base de nanopartículas de ferritas mistas de zinco-cobalto, do tipo  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$ . Foram sintetizadas nove amostras de fluidos magnéticos de composição  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$  (com x variando de 0.1 a 0.9) em hidróxido de sódio (NaOH), série de amostras nomeadas como ZC. E outras nove amostras, também de composição  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$  (com x variando de 0.1 a 0.9), em metilamina ( $CH_3NH_2$ ), série de amostras nomeadas como ZCm.

Os difratogramas de raios X para todas as amostras obtidas confirmam a estrutura do tipo espinélio e permitem a determinação do tamanho médio cristalino,  $d_{RX}$ , utilizando a equação de Scherrer. Verificou-se e confirmou-se o papel preponderante da base na determinação do tamanho médio, onde as sínteses realizadas em NaOH revelaram, para o caso da mesma composição, nanopartículas em média maiores que as obtidas usando metilamina. As análises das micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) mostram amostras esféricas com índice de polidispersão médio para todas as amostras de  $0,28±0,07$ . Ainda a composição das amostras foi confirmada por AAS e EDX, mostrando o bom acordo entre os valores nominais pretendidos e os valores dosados.

Foram realizadas medidas de magnetometria à temperatura ambiente no Laboratoire de Reactivite de Surface – LRS na UPMC (Paris/FR) em um instrumento comercial PPMS (Physical Property Measurement System) – Quantum Design mod. 6000<sup>®</sup> equipado com magnetômetro de amostra vibrante (VSM – Vibrating Sample Magnetometer). Estes resultados de medidas estáticas de magnetização à temperatura ambiente mostraram que as propriedades magnéticas dos fluidos magnéticos são amplamente dominadas por uma configuração monodomínio e que um modelo de Langevin permite ter acesso à distribuição de momentos magnéticos. As características de magnetização de saturação foram determinadas. Entretanto, a análise pode ser dificultada pela existência de redistribuição de cátions em sítios intersticiais da estrutura dos nanocristais e pelos fenômenos de superfície.

Uma das características mais importantes para se alcançar e afinar estas propriedades está relacionada com o método de síntese utilizado para preparar as nanopartículas. Vários métodos têm sido utilizados para a preparação de nanopartículas de ferritas mistas, incluindo o método hidrotérmico, coprecipitação, sol-gel, sol-gel/combustão, a reação de combustão, reação em estado sólido e a técnica de decomposição térmica de precursores. Tem-se demonstrado que o tamanho das nanopartículas, a composição estequiométrica e a estrutura atômica são influenciadas fortemente pelo método de síntese. A maioria dos estudos que relatam a síntese, caracterização e aplicações de ferritas de cobalto substituídas por zinco  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$  mostram que as propriedades magnéticas são alteradas pela adição de átomos de zinco. A redistribuição dos íons metálicos sobre os sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura espinélio do cobalto (como íons de zinco são incorporados) é responsável pela modificação nas propriedades das ferritas. Neste contexto, inicialmente foi sintetizado um conjunto de nanopartículas de ferritas mistas baseadas em  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ , onde o parâmetro

estequiométrico  $x$  varia de 0.1 para 0.9. Essas amostras foram estudadas do ponto de vista estrutural e magnético, e os resultados publicados na revista *Journal of Nanoparticle Research*, que é apresentado no capítulo três. Neste caso, as nanopartículas de  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$  ( $x = 0.1$  até 0.9) são sintetizadas por coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino, todas as amostras apresentam uma única fase espinélio com tamanhos de cerca de 10 nm. Refinamentos Rietveld nos permite determinar a distribuição dos cátions entre os sítios tetraédrico (A) e octaédricos (B). Os íons de zinco ocupam preferencialmente os sítios A até  $x \sim 0.7$ . Observou-se ainda, um aumento do parâmetro de malha com o teor de Zn, o que está também em acordo com o comportamento esperado previsto pela lei de Vegard. As imagens TEM e HRTEM mostraram nanopartículas polidispersas com formas variadas de esferas a cubos e até mesmo alguns octaedros. No entanto, em uma dada amostra em pó, eles apresentam a mesma proporção de Zn/Co determinada a partir de medidas de EDS. Finalmente medidas de magnetização em 300 K e 5 K foram realizadas a fim de investigar a influência da relação de Zn/Co sobre as propriedades magnéticas das NPs.

Ainda no caso dos resultados publicados, as propriedades magnéticas à temperatura ambiente e em altas temperaturas são fortemente influenciadas pela proporção de Zn e Co na composição das nanopartículas. Em temperatura ambiente, as amostras com maior teor de cobalto (S1 e S3) apresentam ciclos de histerese abertos, com campos coercivos de 680 Oe e 215 Oe, para S1 e S3, respectivamente. Medidas magnéticas em baixa temperatura demonstraram que é possível ajustar e alterar a coercividade das nanopartículas substituindo os íons de cobalto na estrutura espinélio. Para a magnetização das nanopartículas, a divergência entre o cálculo teórico e o experimental pode ser explicada considerando-se uma disposição não colinear do arranjo dos spins, relacionada a uma pequena inclinação dos momentos do sítio (B). Além disso, os resultados da magnetização remanente reduzida  $M_R/M_S$ , associados com as determinações da coercividade  $H_C$ , mostram que provavelmente exista uma transição de anisotropia cristalina dura para uma anisotropia uniaxial macia quando os íons de zinco são substituídos pelos íons de cobalto na composição das nanopartículas. Observou-se uma diminuição da magnetização perto da remanência em baixas temperaturas. Como esta característica é mais acentuada nas amostras com grande conteúdo de Co, este efeito está provavelmente associado à interação entre regimes de anisotropia duras e macias no sistema experimental, polidisperso em tamanho e forma. No futuro, pode ser interessante executar medidas magnéticas com diferentes campos de resfriamento com essas nanopartículas para verificar a possibilidade de um efeito de *exchange bias*. Seria dependente da composição interna da nanopartícula, em relação com a evolução da anisotropia.

Por fim, verificamos que o índice SLP muda com o incremento de zinco. Evidenciando que há um pico em torno de 30% de zinco e que isso depende de muitos fatores, como a anisotropia (forma e magnetocristalina), a homogeneidade local da composição química *core-shell*, entre outros.

Devido à variação de tamanho, sobretudo a diminuição de tamanho com o incremento de zinco, o SLP para as amostras com  $x > 0.7$ , cai provavelmente por um efeito de tamanho, associado à diminuição da magnetização de saturação. Como mudanças na constante de anisotropia, do mesmo modo que no diâmetro, regulam os tempos de relaxação e consequentemente o processo dominante de geração de calor, o incremento de cobalto na composição, além de aumentar a magnetização, também aumenta a anisotropia magnetocristalina. A presença de um pico na curva de SLP associado à uma composição específica e de diâmetros semelhantes às demais amostras ricas em cobalto, indica que a sintonia entre a anisotropia e o tamanho permite otimizar as condições para geração e dissipação de calor.

Neste contexto os resultados aqui apresentados nos levam a pensar em pesquisas futuras, com o objetivo de trabalhar as características das nanopartículas, tais como a forma e a composição química, de forma que o efeito de geração/dissipação de calor seja potencializado.

## Referências Bibliográficas

---

- <sup>1</sup>Tourinho, F. A.; Depeyrot, J.; Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L. *Braz. J. Phys.* **1998**, *28*, 413.
- <sup>2</sup>Vaidynathan, G.; Sendhilnathan, S.; *J. Magn. Magn. Mater.* **2008**, *320*, 803.
- <sup>3</sup>Jnaneshwara, D. M.; Avadhani, D. N.; Daruka Prasad, B.; Nagabhushana, B.M.; Nagabhushana, H.; Sharma, S.C.; Prashantha, S.C.; Shivakumara, C. *J. Alloys Compd.* **2014**, *587*, 50.
- <sup>4</sup>Sugimoto M. *J Am Ceram Soc.* **1999**, *82*, 269.
- <sup>5</sup>Jamon, D.; Donatini, F.; Siblini, A.; Royer, F.; Perzynski, R.; Cabuil, V. *J. Magn. Magn. Mater.* **2009**, *321*, 1148.
- <sup>6</sup>Noppakun, S.; Christopher, C. B.; Cuie, W.; James, W. *Acta Biomaterialia.* **2013**, *9*, 5830.
- <sup>7</sup>Goya, G. F.; Grazú, V.; Ibarra, M. R. *Current Nanoscience.* **2008**, *4*, 1.
- <sup>8</sup>Jang, J.; Nah, H.; Lee, J.; Moon, S. H.; Kim, M. H.; Chen, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1234.
- <sup>9</sup>Liu, C.; Zou, B.; Rondinone, A. J.; Zhang, Z. J. *J Phys Chem B.* **2000**, *104*, 1141.
- <sup>10</sup>Beiji, Z.; Hanini, A.; Smiri, L. S.; Gavard, J.; Kacem, K.; Villain, F.; Grenèche, J. -M.; Chau, F.; Ammar, S. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5420.
- <sup>11</sup>Jeun, M.; Seung, J. M.; Kobayashi, H.; Shin, H. Y.; Tomitaka, A.; Kim, Y. J.; Takemura, Y.; Paek, S. H.; Park, K. H.; Chung, K.; Bae, S. *Applied Physics Letters.* **2010**, *96*, 202511.
- <sup>12</sup>Xiao, S. H.; Luo, K.; Zhang, L. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *123*, 385.
- <sup>13</sup>Ping, R.; Junxi, Z.; Huiyong D. *J. Wuhan Univ. Tech. - Mater. Sci.* **2009**, *24*, 6, 927.
- <sup>14</sup>Lee, J. H.; Jang, J.; Choi, J.; Ho Moon, S.; Noh, S.; Kim, J.; Kim, J.; Kim, I.; Park, K.; Cheon, K. *Nature nanotechnology Letters*, **2011**, *6*: 418-422.
- <sup>15</sup>Fantechi, E.; Innocenti, C.; Albino, M.; Lottini, E.; Sangregorio, C. *J. Magn. Magn. Mater.* **2015**, *380*, 365.
- <sup>16</sup>Astefanoaei, I.; Dumitru, I.; Chiriac, H.; Stancu, A. *J. Appl. Phys.* **2014**, *115*, 17B531.
- <sup>17</sup>Xuan, Y.; Lian, W. *Appl. Therm. Eng.* **2011**, *31*, 1487.
- <sup>18</sup>Yaseneva, P.; Bowker, M.; Hutchings, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 18609.
- <sup>19</sup>Sileo, E. E.; Rotelo, R. R.; Jacobo, S. E. *Physica B.* **2002**, *320*, 257.
- <sup>20</sup>Angermann, A.; Töpfer, J.; da Silva, K. L.; Becker, K. D. *J. Alloys Compd.* **2010**, *508*, 433.

- 
- <sup>21</sup>Sertkol, M.; Köseoğlu, Y.; Baykal, A.; Kavas, H.; Toprak, M. S. *J. Magn. Magn. Mater.* **2010**, *322*, 866.
- <sup>22</sup>Xuan, Y.; Li, Q.; Yang, G. *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, *312*, 464.
- <sup>23</sup>Köseoğlu, Y.; Bay, M.; Tan, M.; Baykal, A.; Sözeri, H.; Topkaya, R.; Akdoğan, N. *J. Nanopart. Res.* **2011**, *13*, 2235.
- <sup>24</sup>Gul, I. H.; Amin, F.; Abbasi, A. Z.; Anis-ur-Rehman, M.; Maqsood, A. *Scr. Mater.* **2007**, *56*, 497.
- <sup>25</sup>Airimioaei, M.; Ciomaga, C. E.; Apostolescu, N.; Leontie, L.; Iordan, A. R.; Mitoseriu, L.; Palamaru, M. N. *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 8065.
- <sup>26</sup>Bhattacharjee, K.; Ghosh, C. K.; Mitra, M. K.; Das, G. C.; Mukherjee, S.; Chattopadhyay, K. K. *J. Nanopart. Res.* **2011**, *13*, 739.
- <sup>27</sup>Kambale, R. C.; Adhate, N. R.; Chougule, B. K.; Kolekar, Y. D. *J. Alloys Compd.* **2010**, *491*, 372.
- <sup>28</sup>Tan, X.; Li, G.; Zhao, Y.; Hu, C. *J. Alloys Compd.* **2010**, *493*, 55.
- <sup>29</sup>Kuznetsov, A. Yu.; Mel'nikov, V. N.; Gyrdasova, O.I.; Bazuev, G. V. Novikov, S. I.; *Inorg. Technol.* **2011**, *45*, 455.
- <sup>30</sup>Köseoğlu, Y.; Baykal, A.; Gözüak, F.; Kavas, H. *Polyhedron.* **2009**, *28*, 2887.
- <sup>31</sup>Bayoumi, W. *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 8254.
- <sup>32</sup>Cullity, B.D. *Elements of X-ray diffraction.* Wesley Publishing Company Reading, Massachusetts, 1956.
- <sup>33</sup>Wang, L.; Fa-Shen, L. *Chin. Phys. B.* **2008**, *17*, 1858.
- <sup>34</sup>Vaidyanathan, G.; Sendhilnathan, S. *Physica B.* **2008**, *403*, 2157.
- <sup>35</sup>Vaidyanathan, G.; Sendhilnathan, S. *J. Magn. Magn. Mater.* **2008**, *320*, 803.
- <sup>36</sup>Gul, I. H.; Abbasi, A. Z.; Amin, F.; Anis-ur-Rehman, M.; Maqsood, A. *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, *311*, 494.
- <sup>37</sup>Gözüak, F.; Köseoğlu, Y.; Baykal, A.; Kavas, H. *J. Magn. Magn. Mater.* **2009**, *321*, 2170.
- <sup>38</sup>Ali, M. B.; Maalam, K. El.; Moussaoui, H. El.; Mounkachi, O.; Hamedoun, M.; Masrour, R.; Hlil, E. K.; Benyoussef, A. *J. Magn. Magn. Mater.* **2016**, *398*, 20.
- <sup>39</sup>Muntean, C.; Bozdog, M.; Duma, S.; Stefanescu, M. *J Therm Anal Calorim.* **2016**, *123*, 117.
- <sup>40</sup>Wolhfarth, E. P. *Ferromagnetic Materials*, Vol III, Nort-Holland Publishing Company: Amsterdam, 1982.
- <sup>41</sup>Bitter, F. *Phys. Rev.* **1932**, *41*, 507.

- 
- <sup>42</sup>Elmore, W. C. *Phys. Rev.* **1938**, *54*, 309.
- <sup>43</sup>Rosensweig, R. *Ferrohydrodynamics*, Cambridge Univ. Press: Cambridge, 1985.
- <sup>44</sup>Massart, R. *IEEE Trans. on Magn.* **1981**, *17*, 1247.
- <sup>45</sup>Tourinho, F. A.; Franck, R.; Massart, R. *J. Mater.Sci.* **1990**, *25*, 3249.
- <sup>46</sup>Aquino, R. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil, 1998.
- <sup>47</sup>Campos, A. F. C.; Tourinho, F. A.; Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L. ; Depeyrot, *J. Eur. Phys. J. E.* **2001**, *6*, 29.
- <sup>48</sup>Sousa, M. H.; Tourinho, F. A.; Depeyrot, J.; Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L. *J. Phys. Chem. B.* **2001**, *105*, 1168.
- <sup>49</sup>Gomes, J. A.; Sousa, M. H.; Tourinho, F. A.; Aquino, R.; Silva, G. J.; Depeyrot, J.; Dubbois, E.; Perzynski, R. *J. Phys. Chem. C.* **2008**, *112*, 6220.
- <sup>50</sup>Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press: New York, 1985.
- <sup>51</sup>Campos, A. F. C. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasil, 2005.
- <sup>52</sup>Hunter, R. J. *Foundations of Colloid Science*, vol 1. Oxford University Press: Oxford, 1999.
- <sup>53</sup>Sholten, P. C. *Colloid Chemistry of Magnetic Fluids* dans *Thermomechanics of the Magnetic Fluids*, Berkovsky Ed., Hemisphere Publishing Corporation: Bristol, 1978.
- <sup>54</sup>Berkovsky, B. M.; Mendvedev, V. F.; Krakov, M. S. *Magnetic Fluids – Engineering Applications*, Oxford Press: Oxford, 1993.
- <sup>55</sup>Meriguet, G.; Wandersman, E.; Dubois, E.; Cebers, A.; Gomes, J. A.; Demouchy, G.; Depeyrot, J.; Robert, R.; Perzynski, R. *Magnetohydrodynamics*, **2012**, *48*:415.
- <sup>56</sup>Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press: Londres, 1985.
- <sup>57</sup>Chaikin, P. M.; Pincus, P.; Alexander, S.; Hone, D. *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, *89*, 555.
- <sup>58</sup>Hone, D.; Alexander, S.; Chaikin, P. M.; Pincus, P. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 1474.
- <sup>59</sup>Robbins, M. O.; Kremer, K.; Grest, G. S. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 3286.
- <sup>60</sup>Goldman, A. *Modern ferrite technology*. Springer, 2010.
- <sup>61</sup>Shriver, D.F.; Atkins, P.W.; Langford, C.H. *Inorganic Chemistry*, 2<sup>a</sup> ed. Oxford University Press: London, 1995.
- <sup>62</sup>Wolhfarth, E. P. *Ferromagnetic Materials*, Vol III, Nort-Holland Publishing Company: Amsterdam, 1982.
- <sup>63</sup>Hammond, C. *The basics of Crystallography and diffraction*, Oxford University Press: New York, 1997.
- <sup>64</sup>Scherrer, P.; *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen.* **1918**, *26*, 98.

- 
- <sup>65</sup>Aquino, R.; Tourinho, F. A.; Itri, R.; Lara, M. C. F. L. Depeyrot, J; *J. Magn. Magn. Mater.* **2002**, *252*, 23.
- <sup>66</sup>Campos, A. F. C.; Aquino, R.; Tourinho, F. A.; Paula, F. L. O; *Depeyrot, J. Eur. Phys. J.* **2013**, *36*, 42.
- <sup>67</sup>Vaidyanathan, G.; Sendhilnathan, S.; Arulmurugan, R. *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, *313*, 293.
- <sup>68</sup>Sharifi, I.; Shokrollahi, H. *J. Magn. Magn. Mater.* **2012**, *324*, 2397.
- <sup>69</sup>Huang, H.; Zhang, Y.; Huang, Z.; Kou, Z.; Yuan, X.; Ren, Z.; Zhai, Y.; Du, J.; Zhai, H. *J. Appl. Phys.* **2015**, *117*, 17E711.
- <sup>70</sup>Veverka, M.; Jirak, Z.; Kaman, O.; Knížek, K.; Maryško, M.; Pollert, E.; Závěta, K.; Lančok, A.; Dlouhá, M.; Vratislav, S. *Nanotechnology*, **2011**, *22*, 345701.
- <sup>71</sup>Cabreira, R. G. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasil, 2014.
- <sup>72</sup>Tronc, E.; Bonnin, D. *J. Phys. Lett.* **1985**, *46*, L 437.
- <sup>73</sup>Gomes, J. A. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasil, 2007.
- <sup>74</sup>Ferreira, M. A. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil, 2008.
- <sup>75</sup>Harvey, D. *Modern analytical chemistry*, McGraw-Hill Higher Education: Ohio, 2000.
- <sup>76</sup>Angelici, R. J. *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry I*, 2<sup>a</sup> edição, University Science Books: California, 1986.
- <sup>77</sup>Carvalho, D. G. Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Brasil, 2012.
- <sup>78</sup>Cullity, B. D. Graham, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*, 2<sup>nd</sup> Edition, IEEE Press, Wiley, New Jersey, 2009.
- <sup>79</sup>Salvador, M. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2014.
- <sup>80</sup>Silva, F. G. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil, 2009.
- <sup>81</sup>Blundell, S. *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press: New York, 2001.
- <sup>82</sup>Raikher, Y. I.; Shimiomis, M. I. *Adv. In Chemical Pyhs. Series*, **1994**, *87*, 595.
- <sup>83</sup>Magnétisme, *sous la direction d'Etienne du Trémolet de Lacheisserire*, Collection Grenoble Sciences, vol. 2, 1999.
- <sup>84</sup>Neél, L. *J. Phys. Radium*, **1954**, *15*, 225.
- <sup>85</sup>Gazeau, F. Tese de Doutorado da Universidade, Paris VII Denis Diderot, Paris, 1997.
- <sup>86</sup>Dorman, J. L.; Fiorani, D. *Magnetic Properties of Fine Particles*, North Holland, Amsterdam, 1992.



- 
- <sup>87</sup>Dorman, J. L.; Tronc, E.; Fiorani, D. *Advances in Chemical Physical Series*, 98, 283 Wiley, New York, 1997.
- <sup>88</sup>Gomide, G. S. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil, 2013.
- <sup>89</sup>Miguel A. Novak, Introdução ao Magnetismo, II Escola Brasileira de Magnetismo, 1999.
- <sup>90</sup><http://cienciahoje.uol.com.br/colunas/do-laboratorio-para-a-fabrica/histerese-magnetica-perdas-e-ganhos>, accessed in August 2015.
- <sup>91</sup>Bacri, J. C.; Perzynski, R.; Salin, D.; Servais, J. *J. Phys. (France)*, **1987**, 48, 1385.
- <sup>92</sup>Shiliomis, M. I. *Sov. Phys. Usp.* **1974**, 112, 153.
- <sup>93</sup>Magnetic Fluids and Applications – Handbook, edited by B. Berkovsky.
- <sup>94</sup>É. du Trémolet de Lacheisserie, Dir., Magnétisme – I Fondements, Collection Grenoble Sciences, Grenoble, p.121, 1999.
- <sup>95</sup>Hunter, R. J.. *Foundations of Colloid Science – Vol. I.* Clarendo Press, Oxford, 1989.
- <sup>96</sup>Meriguet, G.; Wandersman, E.; Dubois, E.; Cebers, A.; Gomes, J. D.; Demouchy, G.; Depeyrot, J.; Robert, A.; Perzynski, R. *Magnetohydrodynamics*, **2012**, 48, 415.
- <sup>97</sup>Coppola, P.; da Silva, F. G.; Gomide, G.; Paula, F. L. O.; Campos, A. F. C.; Perzynski, R.; Kern, C.; Depeyrot, J.; Aquino, R. *J. Nanopart Res*, **2016**, 18, 138.
- <sup>98</sup>Salunkhe, A. B.; Khot, V.M.; Pawar, S. H. *Current Topics in Medical Chemistry*, **2014**, 14, 572.
- <sup>99</sup>Liu, T. Y.; Hu, S. H.; Liu, D. M.; Chen, S. Y.; Chen, I. W. *Nano Today*, **2009**, 4 (1), 52.
- <sup>100</sup>Levy, A.; Dayan, A.; Bem-David, M.; Gannot, I. *Nanomedicine-Nanotechnology Biology and Medicine*, **2010**, 6(6), 786.
- <sup>101</sup>Thiesen, B.; Jordan, A. *Int. Journal of Hyperthermia*, **2008**, 24(6), 467.
- <sup>102</sup>Goya, G. F.; Grazu, V.; Ibarra, M. R. *Current Nanoscience*, **2008**, 4(1), 1.
- <sup>103</sup>Obaidat, I. M.; Issa, B.; Haik, Y. *Nanomaterials*, **2015**, 5, 63.
- <sup>104</sup>Kumar, C. S. S. R.; Mohammad, F. *Adv. Drug Delivery Reviews*, **2011**, 63, 789.
- <sup>105</sup>Laurent, S.; Dutz, S.; Hafeli, U. O.; Mahmoudi, M. *Adv. In Colloid and Interface Science*, **2011**, 166, 8.
- <sup>106</sup>Jordan, A.; Scholz, R.; Maier-Hauff, K.; Johannsen, M.; Wust, P.; Nadobny, J.; Schirra, H.; Schmidt, H.; Deger, S.; Loening, S.; Lanksch, W.; Felix, R. *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, 225, 118.
- <sup>107</sup>Rosenswing, R. E. *J. Magn. Magn. Mater.* **2002**, 252, 370.
- <sup>108</sup>Vallejo – Fernandez, G.; Whear, O.; Roca, A. G.; Hussain, S.; Timmis, J.; Patel, V.; O’Grady, K. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2013**, 46, 312001.