

Universidade de Brasília-UnB
Faculdade UnB Planaltina-FUP

RELAXAÇÃO SUPERPARAMAGNÉTICA DE
NANOPARTÍCULAS DE FERRITA EM SISTEMA
COM INTERAÇÕES DIPOLARES

Juliano de Souza Santos

Brasília, DF

2023



Universidade de Brasília-UnB
Faculdade UnB Planaltina-FUP

Dissertação de Mestrado em Ciência de Materiais
Área de Estudo: Fluidos magnéticos

Dissertação de Mestrado apresentada e submetida ao programa de pós-graduação em Ciência de Materiais-FUP, Universidade de Brasília, como requisito à obtenção do grau de Mestre em Ciência de Materiais

BANCA EXAMINADORA

Dr. Jérôme Depeyrot

Presidente – IF/UnB

Dr. Franciscarlos Gomes da Silva

Membro Externo

Dr^a. Renata Aquino da Silva de Sousa

Membro – FUP/UnB

Dr. Guilherme Siqueira Gomide

Suplente – IF/UnB

*A minha amada Avó, cujo tempo não permitiu que mais essa
alegria fosse por nós compartilhada.*

Martinha Leite dos Santos

Agradecimentos

Pesquisas não são feitas por apenas uma mão, nem tampouco por uma só mente. Palavras não são suficientes para agradecer a colaboração dos que ajudaram em todas as etapas da realização desse trabalho.

Inicialmente, agradeço à minha mãe, Soleny Andreia e meu pai, Edvaldo Lima e minha madrastra, Adriana Jorge, que me ensinaram os caminhos sólidos a serem traçados com sabedoria e afinco. A minha esposa, melhor amiga e companheira, Kézia Rocha, por estar comigo todos os dias me ajudando a concluir essa jornada.

Meus colegas de disciplina, Lucas Nonato e Vitor Taliel, com agradecimentos especiais à Ruth Pinheiro, pelo companheirismo até nos últimos instantes. Foram inúmeras as horas noite a dentro que nós 4 passamos resolvendo problemas e sofrendo juntos. Contudo, aos poucos alcançamos a tão sonhada e temida defesa.

Aos meus colegas de laboratório Guilherme Gomide, Bárbara Camile pelo ensino e colaboração nas atividades de medida e manuseio dos equipamentos. Não haveria dissertação sem a ajuda de vocês.

Agradecimentos ao meu companheiro de medidas, Clauber Alex, por tantas dúvidas esclarecidas e pela valiosa ajuda na Magnetometria e demais cálculos que são o eixo desse trabalho.

Aos professores do grupo de fluidos complexos e do PPGCIMA, cuja sabedoria permitiram a esse estudante, galgar um degrau na sua vida acadêmica. Ainda assim, à Professora Dra. Priscilla Coppola que, com paciência e dedicação, foi fundamental na elaboração das amostras aqui estudadas.

Ao Laboratório de Fluidos Complexos-UnB e ao Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da UFG.

Ao meu orientador Dr. Jérôme Depeyrot, por me acolher no âmbito acadêmico, orientações e trocas de saber. Sua confiança em mim para a realização desse trabalho foi o ponto de partida para que alcançássemos mais essa contribuição acadêmica.

Resumo

O trabalho aqui apresentado trata da relaxação magnética de nanopartículas magnéticas em ferrofluidos com fração volumétrica de partículas variável. A proposta pretende investigar o efeito das interações interpartículas sobre o mecanismo termicamente ativado de inversão do momento magnético. A partir de medidas de suscetibilidade dinâmica, utilizaremos a lei de Vogel-Fulcher para melhor entender o comportamento magnético de partículas magnéticas em regime coletivo.

Para a investigação dos efeitos interpartículas, foram preparadas ferritas de cobre em sistemas com frações volumétricas variadas onde o processo de síntese foi baseado no método de co-precipitação hidrotérmica, seguidas por um tratamento superficial com nitrato férrico. Tais amostras foram caracterizadas por difração por raios X, espectroscopia de absorção atômica, espectrometria de fluorescência de raios X e imagens por microscopia eletrônica. A interpretação dos dados nos permitiu a verificação do modelo *core@shell*, base estrutural do modelo idealizado na elaboração.

Os dois modelos que serão citados buscam descrever as relações entre algumas grandezas, como temperatura de bloqueio, energia e constantes de anisotropia, com as distâncias médias entre as partículas. O modelo de Vogel-Fulcher é uma variação do modelo de Néel-Arrhenius e apresenta um fator de temperatura adicional que representa as interações entre as nanopartículas.

A análise dos resultados a partir das medidas de suscetibilidade magnética em alto e baixo campo indicou uma contribuição energética coerente com o fator adicional do modelo de Vogel-Fulcher, sendo possível a determinação quantitativa da mesma.

Palavras-chave: Ferrita de cobre, nanopartículas, Néel Arrhenius, Vogel Fulcher, interações dipolares, temperatura de bloqueio, suscetibilidade magnética.

Abstract

The work presented here deals with the magnetic relaxation of magnetic nanoparticles in ferrofluids with variable particle volume fraction. The proposal intends to investigate the effect of interparticle interactions on the thermally activated mechanism of magnetic moment inversion. From dynamic susceptibility measurements, we will use the Vogel-Fulcher law to better understand the magnetic behavior of magnetic particles in collective regime.

For the investigation of interparticle effects, copper ferrites were prepared in systems with varied volume fractions where the synthesis process was based on the hydrothermal co-precipitation method, followed by a surface treatment with ferric nitrate. Such samples were characterized by X-ray diffraction, atomic absorption spectroscopy, X-ray fluorescence spectroscopy and electron microscopy imaging. The interpretation of the data allowed us to verify the core@shell model, the structural basis of the model idealized in the elaboration.

The two models that will be cited seek to describe the relationships between some quantities, such as blocking temperature, energy and anisotropy constants, with the average distances between particles. The Vogel-Fulcher model is a variation of the Néel-Arrhenius model and presents an additional temperature factor that represents the interactions between nanoparticles.

The analysis of the results from the measurements of magnetic susceptibility in high and low field indicated an energy contribution consistent with the additional factor of the Vogel-Fulcher model, making it possible to quantitatively determine it.

Keywords: Copper ferrite, nanoparticles, Néel Arrhenius, Vogel Fulcher, dipole interactions, blocking temperature, magnetic susceptibility.

Sumário

Introdução.....	7
Capítulo 1-conceitos iniciais	
1.1 A ciência do nano e Nanopartículas magnéticas.....	8
1.2 Ferritas de cobre.....	9
1.3 Anisotropia e Temperatura de Bloqueio.....	12
1.4 Determinação das propriedades magnéticas e Temperatura de Bloqueio.....	15
1.4.1 Superconducting Quantum Inteference Device (SQUID).....	16
1.4.2 ZFC-FC de suscetibilidade DC.....	17
1.4.3 Histerese magnética.....	18
1.4.4 Medidas de Suscetibilidade Magnética AC.....	19
Capítulo 2- Síntese e caracterizações	
2.1 Síntese	21
2.2 Caracterização química.....	22
2.3 Caracterização por Microscopia Eletrônica.....	25
2.4 Medidas de difração de raios X.....	29
2.5 Modelo Núcleo-Casca e determinação da fração volumétrica.....	33
2.6 Elaboração de amostras concentradas.....	34
2.6.1 Diálise e compressão osmótica.....	35
Capítulo 3- Magnetometria	
3.1 Magnetização das nanopartículas.....	37
3.2 Anisotropia magnética das Np's sintetizadas.....	38
3.3 Medidas de Suscetibilidade AC.....	38
3.3.1 Curvas de suscetibilidade.....	41
3.3.2 Sistemas interagentes.....	42
3.3.3 Contribuição das interações na relaxação SPM.....	43

Conclusão	47
Referências	43

Lista de Figuras

Figura 1.1 Estrutura do tipo espinélio normal e do tipo espinélio inverso.....	10
Figura 1.2 Representação do eixo de fácil magnetização de uma partícula magnética e um esquema de separação dos níveis mínimos de energia.....	13
Figura 1.3 Esquema de um sistema de NPs (a) em regime bloqueado e (b) em regime SPM.....	15
Figura 1.4 Representação dos anéis supercondutores com junções Josephson (a) e dos principais componentes do magnetômetro <i>SQUID</i> (b).....	16
Figura 1.5 Exemplo de medidas usando medidas de magnetização DC com protocolo ZFC-FC para ferritas de cobalto em duas concentrações distintas e em pó.....	18
Figura 1.6 Modelo simplificado do ciclo de histerese magnética.....	19
Figura 1.7 Medidas de suscetibilidade magnética AC para ferritas de Cobalto.....	20
Figura 2.1 Esquema geral da síntese.....	21
Figura.2.2 Esquema de detecção de sinais do EDX.....	23
Figura 2.3 Exemplificação da recepção de sinais para formação do espectro dos elementos químicos.....	23
Figura 2.4 Amostra Cu ₂ logo após a etapa 1.....	24
Figura 2.5 Sobrenadantes das amostras Cu ₁ e Cu ₂ após a etapa 1.....	24
Figura 2.6 (a) Esquema representando o funcionamento de um MET; (b) Representação da formação de imagens a partir da lâmina de amostras	25
Figura 2.7 Micrografias da amostra Cu ₁	26
Figura 2.8 Micrografias da amostra Cu ₂	26
Figura 2.9 Micrografias da amostra Cu ₃	27
Figura 2.10 Histograma das polidispersões das amostras.....	28
Figura 2.11 Representação da radiação incidindo sobre uma malha cristalina	29
Figura 2.12 Difratogramas das amostras	30

Figura 2.13 Padrões difratográficos conhecidos para estruturas da ferrita de cobre e para o óxido de cobre.....	31
Figura 2.14 Esquema representativo das partes que compõe as NP, sendo e a espessura e D_c o diâmetro do núcleo determinado pela técnica de difração de raios X	33
Figura 2.15 Tubos Falcon contendo os sacos de diálise.....	35
Figura 3.1 Curva de magnetização DC para a amostra cu1-cc.....	37
Figura 3.2 Curva de magnetização com protocolo ZFC-FC obtidas para a amostra com concentração de 0,5% (a) e ao lado, a curva oriunda da derivada da diferença entre as curvas ZFC e FC (b).....	39
Figura 3.3 Curvas comparativas ZFC-FC para diferentes concentrações (a) e deslocamento dos máximos das curvas ZFC em função das concentrações (b).....	39
Figura 3.4 Gráficos com intensidades das medidas de suscetibilidade AC para as concentrações de 0,5% (a), 2% (b), 4% (c) e Pó (d).....	41
Figura 3.5 Regressão linear para os máximos das curvas de suscetibilidade AC.....	44

Introdução

A manipulação de objetos microscópios requer diferentes análises tanto para a constituição desses quanto para as propriedades que esses possuem. O termo nanopartículas magnéticas pode ser facilmente entendido pela separação das palavras que o compõe e parafraseando-o temos: o estudo de partículas em escala nanométrica que apresentam interações no âmbito magnético.

É de suma importância, ao se buscar finalidades para objetos novos, o estudo das formas de interação e do comportamento do mesmo. Tal procedimento permite que o investigado tenha o melhor proveito e sua eficiência seja a melhor possível. A ciência do mundo nanoscópico tem evoluído de forma acelerada devido as facilidades de comunicação e agilidade na produção de métodos e equipamentos e com isso, cada vez mais itens semelhantes apresentam finalidades distintas.

Dentre as mais variadas espécies contidas nos estudos de nanotecnologia, encontram-se os ferrofluidos: líquidos que podem interagir magneticamente entre si e com campos magnéticos externos. Grosso modo, esses podem ser interpretados como pequenos domínios magnéticos dispersos em um líquido. Esses domínios são compostos de “esferas” sintetizadas a partir de combinações de substâncias metálicas em estrutura simétrica. É importante ressaltar também que suas propriedades dependem da forma como os átomos estão arrançados no sistema, dos metais utilizados, das bases químicas para formação das amostras, dentre outros.

Esse trabalho busca estudar algumas propriedades específicas relacionadas as interações interpartículas em fluidos magnéticos e para isso, foram preparadas ferritas à base de cobre onde as distâncias entre as mesmas puderam ser alteradas, variando-se a fração volumétrica da amostra. Tal material nos permitirá a verificação dessas interações devido as suas propriedades magnéticas, pois diferentemente de outras ferritas mais utilizadas, como a ferrita de cobalto, os baixos valores de magnetização e anisotropia, teoricamente, permitirão a transição de regime em temperaturas mais baixas. De modo mais cirúrgico, a ideia desse trabalho foi fundada com o objetivo de averiguar a acurácia na representação teórica do modelo de Vogel-Fulcher em sistemas com interações dipolares.

Inicialmente serão abordados os conceitos fundamentais para entendimento das medidas e interpretação dos resultados. Em seguida, o método de produção das amostras, tratamentos de estabilização energética, as metodologias de caracterização das estruturas, medidas dimensionais e composição química e posteriormente, os procedimentos para elaboração de amostras concentradas.

Por fim, os resultados obtidos a partir da Magnetometria são expostos e suas análises são postas em seguida. A comparação, interpretação de tais dados e a conclusão acompanham o fechamento dessa dissertação.

Conceitos iniciais: Fluidos magnéticos, Relaxação Superparamagnética e Temperatura de bloqueio

1.1 A ciência do nano e nanopartículas magnéticas

A busca por conhecimento tem privilegiado a humanidade, permitindo, a partir de novas descobertas, facilidades para a vida cotidiana. Desde o final do século XVI, a ciência também passou a estudar o universo das coisas pequenas, antes invisíveis a olho nu.

Com o desenvolver dos conhecimentos é possível dizer que na nanociência somos perfeitamente capazes de manipular e criar objetos em escalas nanométricas. O estudo dessa classe de materiais só é possível graças as diversas maneiras de sínteses e técnicas que, ao longo do tempo, foram se aperfeiçoando e permitiram o enlace entre química, física e biologia. Um dos ramos que tem despertado interesse na comunidade científica é o das nanopartículas magnéticas, pois têm demonstrado propriedades de grande relevância e também numerosas aplicações, já que na presença de campos magnéticos podem ser manipuladas, como em alguns aparelhos de celular, que usam circuitos de altas frequências [1]. Além da imensa capacidade de produção de componentes cada vez menores, a ciência também está sendo capaz de prever, a partir de modelos computacionais, comportamentos, características e propriedades antes mesmos desses serem construídos através das estruturas computacionais do *machine learning*. Isso permite que as sínteses de nanopartículas possam ser mais eficientes e objetivas evitando custos desnecessários e técnicas infrutíferas[4].

Graças as suas interações com campos magnéticos, as nanopartículas (NP's) magnéticas estão sendo utilizadas em processos de síntese para o controle de temperatura, já que na maioria dos casos, em sistemas com várias partículas, não é possível prever com exatidão os efeitos termodinâmicos e tampouco garantir com clareza medidas de temperatura. Sabendo disso, algumas pesquisas buscam, através das interações campo-NP, determinar, por exemplo, medidas de temperatura em escalas nano [2]. Outro ramo promissor e que apresenta resultados excelentes é o da biotecnologia em conjunto com a física médica, exemplo disso são os tratamentos com hipertermia magnética contra células cancerígenas, onde essas são mais sensíveis as variações de temperatura. A hipertermia magnética usa da dissipação de calor sofrida por NP's magnéticas, na presença de campos magnéticos alternados, para variar a temperatura da região afetada e assim combater com mais eficiência o tumor [3]. Além disso, a redução da área que recebe a radiação, torna os efeitos colaterais menos perceptíveis e de menor intensidade, já que o tratamento associado com a hipertermia permite que 90% região sob radiação receba a dose mínima da mesma [24].

Existem variadas aplicações para as Np's magnéticas atualmente e uma mesma amostra pode ser utilizada de maneiras diferentes como, por exemplo, nanoestruturas de Zinco-Manganês. Fundamentando-se em dessemelhantes propriedades óticas, magnéticas e elétricas, essa ferrita é base para produção de dispositivos de micro-ondas (conversores de corrente, núcleos de indução emissores de RF), dispositivos de absorção de radares (absorvendo radiação eletromagnética remanescente de fontes emissoras). Nesse último caso, a eficiência de transmissores *wireless* é aumentada significativamente quando são produzidos com Np's dopadas de Zinco, Manganês e Silício[5].

1.2 Ferritas de cobre

As ferritas são materiais produzidos a partir do ferro que podem ser combinadas com 1 ou mais metais, sendo os grupos mais comuns: hexaferrita, *garnet* e espinélio. A ferrita do tipo espinélio apresenta fórmula geral AB_2O_4 , onde A e B são cátions posicionados em sítios tetraédricos e octaédricos respectivamente. Para componentes cujo nome leva ferrita é de se esperar que a fórmula apresente o componente ferro, nesse caso Fe^{3+} , cuja fórmula química pode ser reescrita assim: MFe_3O_4 , onde M representa os metais com estado de oxidação 2+ ($CO^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}$)[26][27].

A ferrita de cobre, material que serviu de base para esse estudo, tem apreciável valor entre as demais pela habilidade de mudança de suas propriedades físicas como consequência do meio em que estão inseridas e além disso, são morfologicamente moldáveis sendo produzidas como nanotubos, nanofibras, nanoanéis dentre outros. Essas ferritas são geralmente representadas $(Cu^{2+})_{1-x}(Fe^{3+})_{2+x}O_4$ e podem ser encontradas em duas formas: espinélio inverso cúbico e tetragonal, dependendo da forma como a síntese ocorre. Com o passar dos anos a quantidade de artigos publicados sobre ferritas de cobre aumentou de maneira significativa, alcançando em 2019 cerca de 200 artigos publicados [27] e tal interesse pode ser justificado também pelas aplicações relacionadas a natureza de seu magnetismo, sendo caracterizada como um material mole. Esses materiais tem aplicações diversas na fabricação de dispositivos de comunicação, equipamentos de micro-ondas, sistemas de transferência e tecnologias de ferrofluidos[26][27][29].

Esse trabalho apresenta a produção de ferritas do tipo espinélio baseadas em cobre. Dependendo de onde os metais se posicionam na estrutura do cristal o espinélio pode ser chamado de normal, inverso e misto. Para o espinélio normal, os íons de ferro ocupam os sítios tetraédricos e o metal divalente, sítios octaédricos. Contudo, para a simetria inversa, os íons de ferro ocupam também os sítios octaédricos na razão de 50% e os íons de metal divalente, são depositados nos octaédricos. Por fim, em simetrias mistas, os metais se distribuem randomicamente na estrutura cristalina[27]. A figura 1.1 exemplifica o que foi disposto acima.

É possível determinar o fator de inversão x com base na representação cristalográfica descrita na equação 1.a que corresponde a fração de sítios tetraédricos ocupados por Fe^{3+} ou por sítios octaédricos ocupados por M^{2+} . Esse fator possui valor

0, quando a estrutura é dita espinélio normal e 1 para estruturas denominadas espinélio inverso. Quando x se encontra entre 0 e 1, os íons de metal divalente estão parcialmente distribuídos entre os sítios A e B.



(equação 1.a)

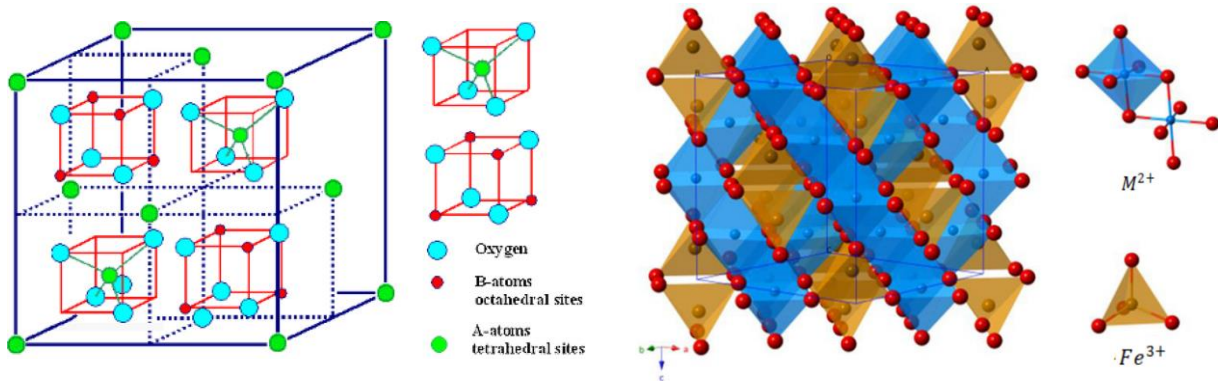


Figura 1.1 Estrutura do tipo espinélio normal à esquerda e do tipo espinélio inverso à direita[27]

Uma unidade cúbica de uma célula de ferrita do tipo espinélio, consiste em 64 interstícios tetraédricos e 32 octaédricos. A célula unitária é formada por 8 unidades de fórmula ($M_8Fe_{16}O_{32}$) nos quais 32 oxigênios formam uma estrutura cúbica de face centrada, enquanto que os cátions ocupam metade dos 32 interstícios octaédricos disponíveis e os 8 restantes, ocupam os 64 interstícios tetraédricos. A cristalização com simetria espinélio é governada pela minimização das energias envolvendo os íons e dependendo da configuração eletrônica, algumas estruturas serão privilegiadas em detrimento de outras. Para as ferritas aqui estudadas, o metal trivalente (Fe^{3+}) não possui preferência entre os sítios A e B (tetraédrico e octaédrico, respectivamente), contudo, se o metal divalente possui configuração d^6 , d^7 , d^8 e d^9 a estrutura inversa é preferível e para d^{10} a estrutura normal é a privilegiada. Ferritas de cobre com distribuição eletrônica d^9 são formadas em espinélio inverso[7][27].

As interações magnéticas, em ferritas espinélio, são mediadas pelos íons de oxigênio e os *spins* dos cátions metálicos nos sítios tetraédricos e octaédricos. Essas influências são governadas por mecanismos de trocas sendo esses de três tipos, com base na combinação dos sítios e dos oxigênios: $J_{AB}(A - O - B)$, $J_{BB}(B - O - B)$ e $J_{AA}(A - O - A)$, organizados aqui em ordem decrescente de intensidade. Vale ressaltar que a magnitude dessas interações está intimamente ligada aos parâmetros de distanciamento entre os membros da estrutura. No espinélio inverso, a presença de íons de ferro nos sítios B cancela a contribuição dos íons do mesmo elemento que estão em sítios A e a liquidez dos momentos dá-se pelos cátions divalentes em B[26].

A magnetização de saturação (M_S), que corresponde ao ponto em que todos os momentos magnéticos da amostra estão alinhados, pode ser determinada a partir da seguinte equação [26].

$$M_s = N \cdot \frac{d}{M_M} \left[\sum_B n_{B,B} - \sum_A n_{B,A} \right] \mu_B = N \cdot \frac{d}{M_M} \mu_{eff}$$

(equação 1.b)

Onde $n_{B,i}$ é o número de magnétons de Böhr, μ_B está associado aos interstícios i da célula unitária, M_M é a massa molar da ferrita, d é a densidade da mesma e N é o número de Avogadro.

Cada metal contribui com unidades diferentes de magnétons de Böhr e tais valores estão explícitos na imagem abaixo.

Tabela 1.1 Contribuição dos magnétons de Böhr para alguns metais [28][29]

<i>Ferrita</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>
μ_B Calculado	5	4	3	2	1
μ_B Medido	4,6	4,1	3,7	2,3	1,3

Considerando uma ocupação de 8 íons de cobre e 8 íons de ferro em sítios octaédricos e 8 íons de ferro em sítios tetraédricos é esperado para as ferritas de cobre o valor de $100 \frac{kA}{m}$ para a magnetização de saturação, com base na equação 1.b.

A magnetização de saturação é uma das propriedades mais importantes a serem medidas para as amostras, além dessa podemos elencar a magnetização remanente (M_r), que corresponde ao momento magnético máximo alcançado pelas NP's na presença de um campo magnético externo, devido ao alinhamento de *spins* não emparelhados. Também o campo coercivo (H_c), definido como a resistência que o material tem a ser desmagnetizado[27]. Outra importante propriedade é a anisotropia magnetocristalina, que se refere a um eixo preferencial de magnetização e tem como origem principal interações *spin-órbita* (especialmente para sistemas isolados), ela é responsável por manter os spins em uma direção particular. Essas propriedades são fortemente suscetíveis ao ordenamento dos cátions na rede do cristal e do *spin-canting* (pequena inclinação entre os *spins*, em vez de serem exatamente coparalelos), logo, entender essas relações é de fundamental importância para a compreensão da estrutura magnética dos cristais[26][27].

As ferritas de cobre estarão colocadas em um meio líquido, sujeitas às interações energéticas, onde o produto ao final do processo é conhecido como ferrofluido ou fluido magnético. Fluidos magnéticos são dispersões coloidais de partículas em um meio carregador, sob a interação de forças atrativas e interações repulsivas de origem eletrostáticas. A redução das dimensões das NP's permite que a agitação Browniana

vença a atração gravitacional, permitindo que haja a dispersão das partículas no meio carregador. Além dessas forças, as partículas também estão sujeitas a aglomeração devido às interações de *Van der Waals* e dipolar magnética, onde o equilíbrio é alcançado quando essas são contrabalanceadas por meio da repulsão eletrostática [8] [7]. Além disso, nesse trabalho será considerada apenas a condição em que partículas sólidas estão suspensas em um solvente, ou seja, esferas em um líquido.

Diferentemente de materiais macroscópicos massivos ou grandes partículas, que se dividem em vários domínios magnéticos a fim de atenuar a energia envolvida ali, as nanopartículas magnéticas tendem a se comportar como um único domínio magnético, pois ao diminuirmos suas dimensões, seus domínios também são reduzidos[9]. Para entendermos melhor o comportamento magnético do sistema disperso, consideraremos um conjunto de partículas não interagentes com distribuição de formas e tamanhos aleatórios. A direção de cada momento magnético, na ausência de campo magnético externo, está determinada pela minimização de energia do sistema[9]. Cada momento magnético associado a uma NP é resultado de um movimento coerente dos momentos magnéticos atômicos no interior de uma partícula, sendo assim, o momento magnético total passa a ser representado por um único vetor clássico de magnitude $\mu = \mu_{at}N$, onde μ_{at} é o momento magnético atômico e N é o número de átomos magnéticos na partícula [11].

1.3 Anisotropia e Temperatura de Bloqueio

O conceito de anisotropia, grosso modo, pode ser entendido como uma tendência direcional de uma propriedade física de um material, ou seja, se, por exemplo, uma propriedade magnética de um material não varia ao longo de 3 eixos perpendiculares entre si, denominamos esse como isotrópico, caso contrário, dizemos que existe uma anisotropia associada a tal propriedade[18].

A anisotropia de um cristal se deve principalmente ao acoplamento *spin-órbita* e esse pode ser entendido de maneira similar ao de uma interação de dois *spins* vizinhos (acoplamento *spin-spin*), contudo essa energia de troca associada é isotrópica e não contribui para a anisotropia do cristal. O acoplamento entre as órbitas e a rede é forte e mesmo campos intensos não podem alterá-las. Quando um campo externo tenta reorientar o *spin* de um elétron, a órbita do mesmo também tende a ser reorientada, resistindo a tal tentativa. Sendo assim, a energia necessária para girar o sistema longe da direção de fácil magnetização é denominada energia de anisotropia [29].

A magnetização espontânea em materiais com tal suscetibilidade não ocorre de maneira aleatória na natureza e depende basicamente de 3 fatores: da intensidade dos momentos magnéticos associados aos átomos vizinhos e/ou íons: da distância entre esses vizinhos e da simetria da rede cristalina. A anisotropia uniaxial, juntamente com um campo magnético externo determinam a direção do momento magnético das partículas[11][12]. A direção do momento magnético de cada partícula é regida pela minimização da energia de anisotropia das amostras e nesse caso, é expressa da seguinte maneira:

$$E = K_{eff}V\sin^2\theta$$

(equação 1.c)

Onde K_{eff} é a densidade de energia de anisotropia, também conhecida como constante de anisotropia, V é o volume da partícula e θ é o ângulo entre o vetor momento magnético e o eixo de fácil magnetização.

A energia de anisotropia total é composta de contribuições de diversas origens e geralmente, para nanomateriais, é expressa através da soma do material *bulk* ($E_a^{bulk} = K_V V$) e da superfície ($E_a^{sup} = K_S S$, sendo S a área superficial do nanometarial), sendo $E_a = K_V V + K_S S$ [8][32]. Considerando esferas com um diâmetro d , a constante de anisotropia efetiva K_{eff} é determinável a partir da seguinte equação:

$$K_{eff} = K_V + \frac{6}{d}K_S$$

(equação 1.d)

Percebe-se a partir da equação 1.c que existem 2 (dois) estados onde há a minimização da energia, um quando $\theta = 0$ e outro quando $\theta = \pi$. Logo o momento magnético tem duas posições equivalentes, do ponto de vista energético, mas que são separados por uma energia equivalente a $K_a V$. Espera-se que ao reduzirmos o diâmetro das partículas, a barreira de energia que separa os dois estados também seja reduzida de modo que esse valor seja comparável ou até mesmo menor que uma energia térmica $k_B T$, sendo $k_B = 1,3806 \cdot 10^{-23} J/K$ a constante de Boltzman e T a temperatura do sistema[9][12].

Cada partícula possui um tempo de relaxação τ característico, ou seja, o tempo que essa leva para que seu momento magnético seja invertido para outra posição de equilíbrio. Para temperaturas suficientemente elevadas, o momento magnético da partícula possui probabilidade não nula de oscilar livremente entre esses dois estados, pois o sistema possui energia suficiente para superar a barreira energética que separa os dois estados, conforme exemplificado na figura 1.2. Sob essas condições, dizemos que as partículas já não se encontram no estado bloqueado, mas sim no estado superparamagnético.[11][12].

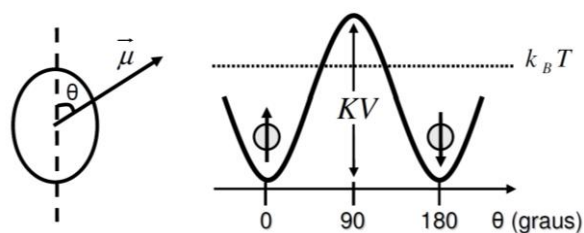


Figura 1.2 Representação do eixo de fácil magnetização de uma partícula magnética e um esquema de separação dos níveis mínimos de energia, na ausência de campo magnético externo.[7]

Em nanopartículas, a relaxação superparamagnética, também conhecida como relaxação de Néel é um fenômeno que pode ser quantificado pelo tempo de relaxação de Néel τ_N , físico francês responsável pela criação desse conceito[13].

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right)$$

(equação 1.e)

A equação 1.e mede o tempo entre duas inversões consecutivas dos momentos magnéticos das partículas em função de τ_0 , um tempo característico estimado por Néel da ordem de 10^{-9} s, para anisotropias uniaxiais e KV , que é a barreira de energia de anisotropia do material [9][13]. É importante ressaltar ainda que, na ausência de campo magnético externo, existe uma dependência também do tempo de medida τ_m pois, caso de $\tau \gg \tau_m$ o momento magnético da partícula não oscilará no intervalo de medida e então, a partícula estará no estado bloqueado. Contudo, para o caso em que $\tau \ll \tau_m$, o momento magnético oscilará várias vezes ao longo da medida e resultará em um momento magnético médio nulo[13] e assim estarão no estado superparamagnético (SPM).

É possível, a partir da equação 1.e, determinar a temperatura em que ocorre a mudança entre os dois regimes, o bloqueado e o SPM, denominada de bloqueio T_B . Basta substituímos $\tau = \tau_m$ e tem-se que:

$$T_B = \frac{KV}{25k_B}$$

(equação 1.f)

Faz-se necessário mencionar que a solução indicada no parágrafo anterior leva em consideração o tempo de medida que, em experimentos de magnetismo é razoável considerá-lo igual a 100 s e com isso, o $\ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)$ assume um valor próximo de 25 [13].

De modo sucinto, podemos interpretar que a temperatura de bloqueio corresponde ao grau de agitação térmico até o qual o momento magnético da partícula se mantém alinhado ao seu eixo anisotrópico, ou seja, o de fácil magnetização, dependendo do sistema em que está inserida, das demais partículas arredores e da natureza de sua composição. [21]

A figura 1.3 esquematiza os dois estados para as Np's.

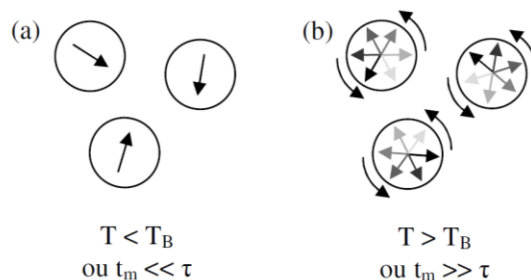


Figura 1.3 Esquema de um sistema de NPs (a) em regime bloqueado e (b) em regime SPM[12]

Analisando a equação 1.f vemos uma nítida dependência da temperatura de bloqueio com o tamanho das Np's. Essa indica uma proporcionalidade direta entre o volume e T_B e que, em regimes reais, onde a polidispersão é significativa, haverá também uma distribuição nas temperaturas de bloqueios, ou seja, a transição entre os estados bloqueado e SPM acontecerá de modo gradativo onde a amostra se torna cada vez mais superparamagnéticas[12][13]. De modo exemplificativo e a fim de melhoramos nossa compreensão, consideremos que um aglomerado de partículas esféricas de Cobalto com 68 Å de diâmetro que possui então $\tau = 0,1$ s, caso aumentemos seu diâmetro para 90 Å, os valores encontrados para τ seria em torno de $\tau = 3,2 \cdot 10^9$ s, aproximadamente 100 anos[11].

1.4 Determinação das propriedades magnéticas e Temperatura de Bloqueio

As propriedades magnéticas dos materiais não são medidas apenas pela magnetização, mas também por quantidades que variam quando sujeitas a um campo externo aplicado. Suscetibilidade e permeabilidade magnética, são grandezas de extrema importância para a compreensão das propriedades de um determinado objeto de estudo.[22] A suscetibilidade indica a responsividade do material a um campo magnético aplicado, representado pelo símbolo χ e matematicamente determinado pela razão entre a magnetização M e o campo H , que no sistema CGS tem como unidade $\frac{emu}{cm^3 Oe}$ e no sistema SI é adimensional:

$$\chi = \frac{M}{H}$$

(equação 1.g)

A propriedade que indica a capacidade que o material tem de concentrar linhas de campo magnético geradas por uma fonte externa é conhecida como permeabilidade

magnética. Gráficos de magnetização em função do campo apresentam curvas que distinguem as substâncias entre si, nos permitido classificar, por exemplo entre Ferromagnéticos, Paramagnéticos e Diamagnéticos [20].

Através das medidas das propriedades citadas, podemos extrair numerosas informações das amostras que estão em análise. Para sistemas de partículas, a maneira mais comum para determinação das temperaturas de bloqueio é através dos magnetômetros. Esses aparelhos possuem dispositivos capazes de medir o momento magnético de uma amostra para um determinado valor de campo aplicado e seu funcionamento básico pode ser entendido da seguinte maneira: uma fonte fornece corrente para as bobinas do eletroímã e esses geram um campo magnético na região onde se encontra a amostra. A amostra então é magnetizada e gera um campo magnético induzido que é detectado pelo sensor [14][15]. A seguir, serão apresentados os métodos e equipamentos comumente utilizados na determinação das grandezas magnéticas presentes nos materiais.

1.4.1 Superconducting Quantum Inteferece Device (SQUID)

Dentre os aparelhos de detecção e análise magnéticas, o SQUID, da sigla em inglês *Superconducting Quantum Inteferece Device*, é um dos mais sensíveis para pequenas variações de fluxos magnético, com valores chegando a $10^{-12} Am^2$ [16], e hoje tem sido um dos dispositivos mais utilizados em medidas magnéticas.

O arranjo convencional de funcionamento do SQUID consiste num anel supercondutor interrompido por uma ou duas junções *Josephson* denominado SQUID RF e SQUID DC, respectivamente. O Efeito *Josephson* e a quantização de fluxo magnético, que norteiam a operação desse equipamento, experimentalmente se caracterizam por uma corrente crítica, abaixo da qual uma barreira de potencial, ou junção, é supercondutora [16]. Seus componentes supercondutores são mantidos a temperaturas próximas de 4.2K, submersos em hélio líquido garantido que a resistência seja nula e conseqüentemente que tensão elétrica verificada em seus terminais também seja, mesmo quando polarizado por uma corrente elétrica. O esquema da figura 1.4 apresenta o funcionamento da magnetômetro do tipo SQUID [15][16].

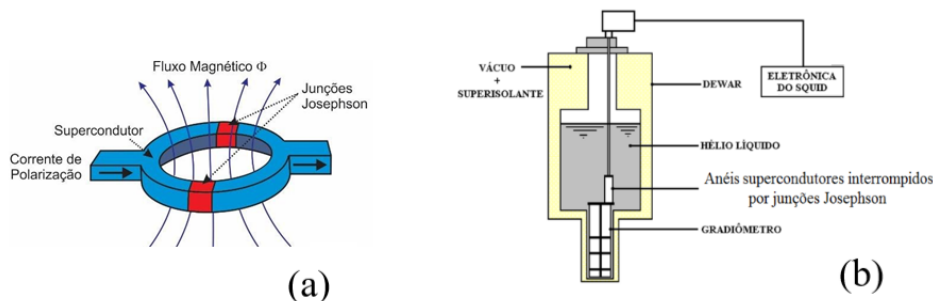


Figura 1.4 Representação dos anéis supercondutores com junções Josephson (a) e dos principais componentes do magnetômetro SQUID (b)[16]

Em geral, nos sistemas monocanais utiliza-se apenas um elemento sensor, contudo, para que sejam possíveis leituras em diversos pontos do espaço simultaneamente, são utilizadas matrizes com N elementos. Essa técnica é de grande utilidade pois permite a elaboração de um mapa magnético facilitando a interpretação dos resultados. Para detecção de campos magnéticos, o SQUID baseia-se no efeito *Meissner*, de repulsão de fluxo magnético, e na quantização de fluxo magnético, numa malha fechada de material supercondutor. Na quantização, o material supercondutor é submetido a um *loop* fechado de campo magnético externo (H_{ext}) e com isso surgirá nesse material uma supercorrente I_s ou corrente de blindagem. Essa circulará na parte interna do supercondutor de forma que o fluxo magnético ϕ_i total seja determinado, sendo composto pela soma do fluxo magnético ($L \cdot I_s$, onde L é a auto indutância da região onde I_s circula) com o fluxo magnético externo ϕ_{ext} [14][15][16].

$$L \cdot I_s + \phi_{ext} = \phi_i = m\phi_0$$

(equação 1.h)

Onde ϕ_0 é o quantum de fluxo $\phi_0 = 2,07 \text{ Wb}$ e m é um número inteiro.

Conclui-se então que, desde que o campo externo se mantenha constante e a supercorrente não atinja seu valor crítico, o fluxo magnético será quantizado [15][16].

1.4.2 ZFC-FC de suscetibilidade DC

Uma das técnicas mais utilizadas para medidas magnéticas é o protocolo ZFC-FC, que respectivamente significam em inglês *Zero Field Cooled-ZFC* e *Field Cooled-FC*. Para as curvas ZFC, as amostras são submetidas a um resfriamento na ausência de um campo magnético externo e então aplica-se um campo magnético sobre as mesmas de poucos kA/m. Em seguida, as partículas são submetidas a uma variação crescente de temperatura e elas têm seus momentos magnéticos medidos pelo equipamento. Conforme os momentos magnéticos, aleatórios, vão sendo desbloqueados, eles se alinham ao campo e contribuem para o aumento da magnetização[9][13][17].

Logo após o fim da curva ZFC, inicia-se a curva FC. Nesse estágio a amostra é resfriada sob o mesmo campo aplicado anteriormente e o momento magnético medido é a soma de todos os momentos polarizados pelo campo[13], ao contrário da curva ZFC que começa com os momentos magnéticos orientados de forma aleatória. Além de nos permitir a determinação da temperatura de bloqueio, dessas curvas de magnetização ainda se pode extrair informações como diâmetro médio, constante de anisotropia, dispersão de tamanhos, dentre outros [17]. A figura 1.5 apresenta um exemplo de curvas ZFC-FC.

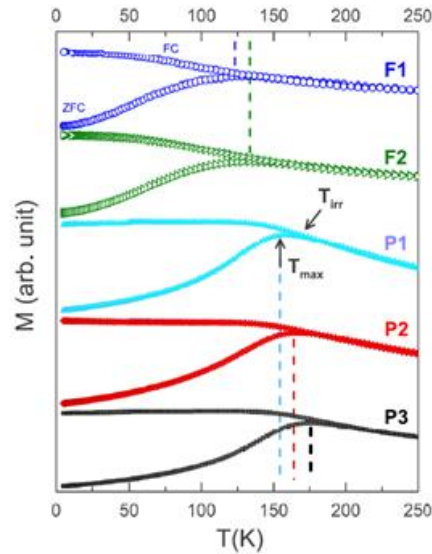


Figura 1.5 Exemplo de medidas usando medidas de magnetização DC com protocolo ZFC-FC para ferritas de cobalto em duas concentrações distintas e em pó (modificada) [58]

A temperatura de irreversibilidade, T_{irr} , indicada no gráfico da figura 1.5, representa o ponto onde toda a amostra se encontra no regime SPM, sendo o ponto de encontro das curvas ZFC e FC. Também possui dependência dos tamanhos e dos diâmetros médios das NPs [9]. O valor de T_B é usualmente determinado a partir da função derivada da diferença das curvas ZFC-FC e $T_{máx}$ indica o maior valor alcançado pela curva ZFC.

As curvas citadas no parágrafo anterior estão sujeitas à influência de alguns parâmetros advindos das amostras estudadas. O momento inicial da curva ZFC é proporcional ao volume e inversamente proporcional K_{eff} e tal constante é diretamente ligada a temperatura de bloqueio T_B e ao pico da ZFC, $T_{máx}$. É perceptível que a forma das curvas está intimamente ligada à distribuição de tamanhos e também com a natureza das partículas e, a partir do conhecimento de tais características, faz-se possível o ajuste das mesmas para melhor análise qualitativa.[59]

1.4.3 Histerese magnética

A medida de histerese magnética é uma das mais simples e conhecidas formas de caracterização de materiais. Tradicionalmente, medidas de ciclos de histerese magnética iniciam-se com a aplicação de um campo magnético de máxima intensidade sobre a amostra, diminuindo sua intensidade para um valor nulo e em seguida retoma para os máximos negativos. Devido à dificuldade de reorientação dos momentos magnéticos das partículas, durante a inversão do sentido do campo, a amostra tende a perder energia a fim de minimizá-la e tal variação é medida pelo equipamento. Em sistemas reais, geralmente, as NP's possuem energia térmica suficiente para superar a barreira energética

que as separa da orientação do campo, caracterizando o fenômeno de superparamagnetismo [60][55].

A curva originária da medida de histerese nos permite a dedução de informações importantes sobre as características magnéticas dos objetos estudados, como o campo coercivo (H_C), magnetização de saturação (M_S) e magnetização remanente (M_r). Tais indicativos estão apresentados na figura abaixo.

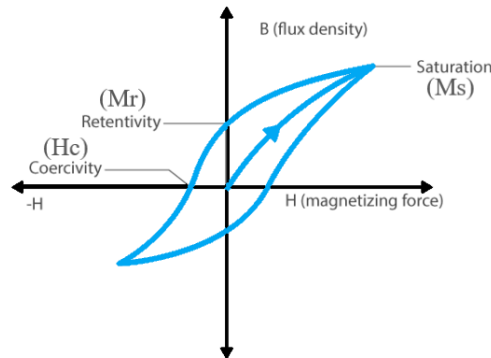


Figura 1.6 Modelo simplificado do ciclo de histerese magnética.[60](adaptada)

A temperatura ambiente e em campo nulo, os momentos magnéticos do material estão desalinhados e a magnetização total é nula. Sendo assim, após a aplicação de um campo externo (H), os vetores tendem a se alinhar com o mesmo até que, eventualmente, um máximo de magnetização é alcançado, denominado magnetização de saturação (M_S). Em campo nulo novamente, os momentos não são imediatamente restabelecidos à situação inicial e uma magnetização remanente (M_r) é então determinada nesse instante. Para isso é necessário inverter o sentido do campo externo e aumentar sua intensidade até que seja nulo o vetor magnetização das amostras, indicando assim o campo coercivo (H_C)[13][60].

1.4.4 Medidas de Suscetibilidade Magnética AC

A medida de suscetibilidade magnética é uma das propriedades magnéticas mais importantes possíveis de serem medidas em um material e pode revelar características como transição de fase, ou a existência de estados com ordenamento magnético com ou sem magnetização resultante. Tais propriedades são intensamente estudadas em, por exemplo, sistemas com fases magnéticas “*spin-glass*” e supercondutores. A medida de suscetibilidade magnética consiste na inserção de uma amostra em um campo magnético alternado, geralmente superposto a um campo DC (*direct current*) [19][20].

Para a realização de medidas de suscetibilidade em magnetômetros, como SQUID, a amostra permanece em repouso no centro da bobina e a variação do fluxo magnético vem da resposta à interação da amostra com o campo alternado sobreposto a outro estático. Assim, a voltagem induzida na amostra passa a ser proporcional à variação do momento magnético induzido pelo campo alternado, ou seja, o quão suscetível é a magnetização a mudanças no campo externo aplicado. Em suma, a medida AC detecta a

variação da magnetização com o campo aplicado refletindo diretamente a dinâmica do sistema magnético estudado [20].

Buscamos então nesse trabalho, a partir das medidas de suscetibilidade AC, analisar o deslocamento do máximo da suscetibilidade em função da frequência do campo alternado e assim investigar o tempo de relaxação em função da temperatura. A figura abaixo exemplifica o comportamento típico de tal grandeza à medida que a frequências distintas são aplicadas.

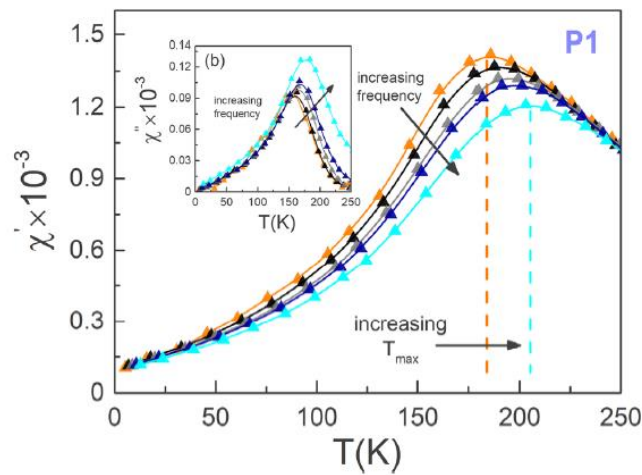


Figura 1.7 Medidas de suscetibilidade magnética AC para ferritas de Cobalto [58] (adaptada)

Síntese, caracterização química, morfológica e estrutural

2.1 Síntese

Para que os objetivos desse trabalho fossem alcançados, as atividades se iniciaram com a síntese das nanopartículas magnéticas. As ferritas aqui preparadas possuem esse nome por possuírem um de seus cátions metálicos o ferro trivalente. A fórmula geral é MFe_2O_4 em que M , geralmente, é um metal de transição divalente do período do Ferro (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+}). Buscou-se obter partículas que possuem um núcleo composto por ferrita de cobre e camada superficial de maguemita, com estrutura geral do tipo *core@shell* ($CuFe_2O_4@ - Fe_2O_3$). O processo obtenção do ferrofluido que será aqui estudado, constituiu-se de 3 etapas: Obtenção das nanopartículas (Etapa 1), acidificação (Etapa 2a), tratamento de superfície (Etapa 2b) e peptização (Etapa 3). A figura 2.1 mostra o esquema geral dos processos de síntese [13].

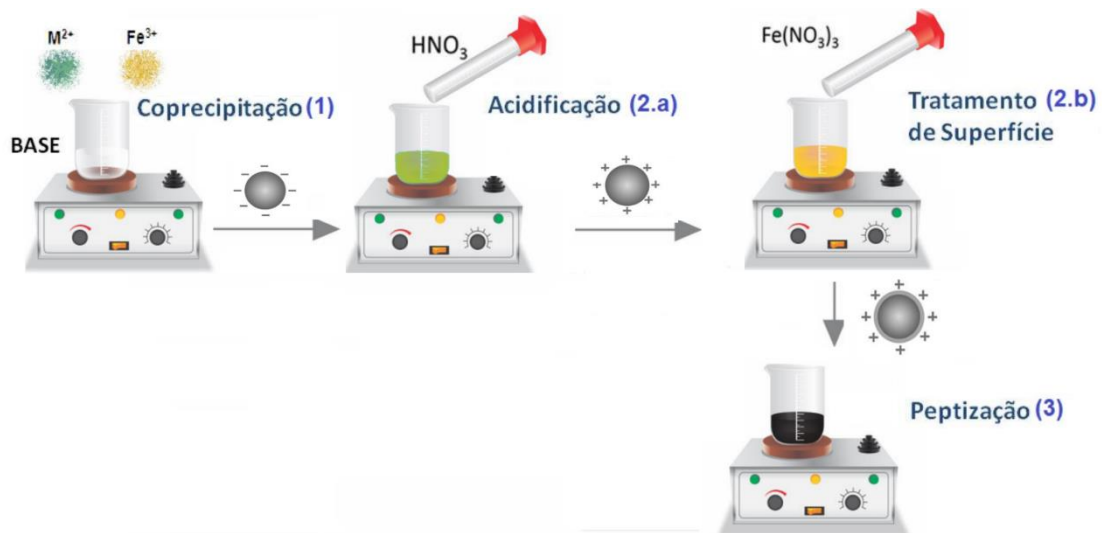
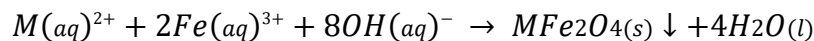


Figura 2.1 Esquema geral da síntese [30](adaptada)

Na primeira etapa, onde as partículas são obtidas, os metais são adicionados a uma solução alcalina onde o pH e a força iônica são controlados a uma temperatura próxima de 100°C. Trata-se de uma co-precipitação hidrotérmica cujo balanço geral é:



As amostras sintetizadas para esse trabalho foram produzidas utilizando 3 bases diferentes, hidróxido de sódio ($NaOH$), hidróxido de amônio (NH_4OH) e metilamina (CH_3NH_2), identificadas respectivamente como Cu1, Cu2 e Cu3. Os processos obedecem às etapas gerais anteriormente citadas, diferenciando-se apenas no momento de efundir os metais, cujas soluções metálicas são adicionadas na proporção de 2:1. Vale ressaltar que o controle da concentração da base, ou seja, o pH da síntese influencia diretamente o tamanho da partícula, onde partículas maiores são produzidas em meios cujo pH é mais elevado e partículas menores são obtidas em pH mais baixo. Além disso, a velocidade de adição dos metais também é fator relevante no controle de tamanho das amostras. Se essa

adição for feita de maneira rápida, instantânea, há a formação de partículas pequenas e em contrapartida, uma adição feita lentamente é favorecida a formação de partículas grandes [13].

As soluções metálicas da amostra Cu1 foram adicionadas em hidróxido de sódio 2M onde esse se encontrava em ebulição e tal mistura permaneceu assim por 30 minutos. Para as amostras Cu2 e Cu3, primeiramente foram aquecidas (100°C) as soluções que continham o metal e em seguida a base foi adicionada, mantendo-se em ebulição por 30 minutos.

A segunda etapa busca a estabilização das Np's, pois devido à alta força iônica presente na solução, resultado dos co-íons e contra-íons dissociados pelos reagentes da síntese, e também pela carga de superfície das ferritas tal estado não é obtido. Além disso, essa etapa também permite a degradação de eventuais poluentes resultantes do processo de elaboração das amostras.

Após certo descanso, o sobrenadante é retirado da solução e as partículas são colocadas sob ácido nítrico (HNO₃) 2M (Etapa 2a) cujo tempo de repouso sob a ação desse varia com a natureza da partícula e tamanho. Nessa síntese, ficaram em tal situação por 2 horas. Ao fim desse tempo, retirou-se o ácido e uma solução de Nitrato férrico Fe(NO₃)₃ 0.5M foi adicionada ao precipitado, sendo levado à ebulição por 15 minutos (Etapa 2b). Essa etapa objetiva evitar a degradação espontânea das amostras em meio ácido.

A fim de reduzir a força iônica presente entre as partículas, a terceira etapa consiste em sucessivas lavagens com acetona, decantadas sobre um ímã e sucção do sobrenadante em seguida. Ao fim, uma pequena quantidade de água é adicionada, finalizando a etapa de pepitização. Após esse tratamento, a força iônica é suficientemente pequena, o que garante a estabilidade coloidal com o pH próximo a 2.

2.2 Caracterização química

A amostras investigadas nesse trabalho utilizam como base o modelo *core@shell* que consiste em um núcleo (*core*) composto por ferrita e uma camada superficial (*shell*) composta por maguemita. ($\gamma - Fe_2O_3$). Para verificação da composição química das Np's, medidas de EDX (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) foram realizadas na Central de Análises do Instituto de Química da Universidade de Brasília[13] [32].

A técnica de EDX consiste numa metodologia analítica de composição química, onde um raio de partículas carregadas, geralmente elétrons, é focado sobre a amostra. Seu princípio de funcionamento baseia-se na detecção de raios X emitidos pelo alvo durante a transição dos elétrons ocasionadas pelo feixe incidente. Sendo assim, elétrons nas camadas mais internas, presentes na superfície das amostras são ejetados, deixando ali uma lacuna que é preenchida por cargas de camadas mais internas, fazendo com que essas emitam radiação. A energia emitida é lida pelo equipamento e comparada com o espectro de emissão dos elementos químicos conhecidos [31][33]. As figuras a seguir esquematizam o funcionamento do EDX.

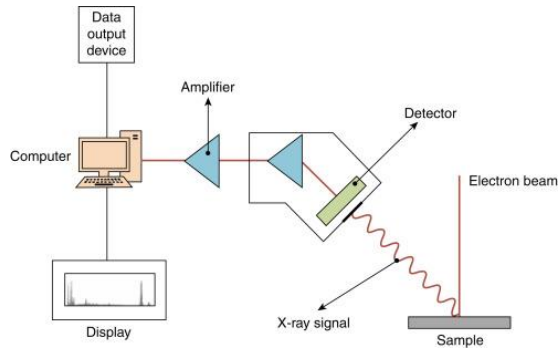


Figura 1.2 Esquema de detecção de sinais do EDX [34]

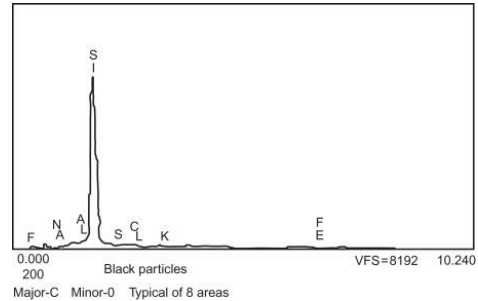


Figura 2.3 Exemplificação da recepção de sinais para formação do espectro dos elementos químicos[34]

As amostras desse trabalho foram submetidas a análise por EDX, em forma de pó com alíquotas retiradas após finalizadas as etapas 1, 2_a e 3 do processo de síntese. A composição está representada na tabela abaixo contendo a fração molar percentual de cada metal presente nas amostras.

Tabela 2.1 Valores percentuais de composição das amostras de cobre e ferro.

<i>Amostra</i>	<i>Etapa</i>	<i>% Fe</i>	<i>% Cu</i>
<i>Cu1</i>	1	59,78	33,08
	2 _a	68,07	26,14
	3	86,97	12,85
<i>Cu2</i>	1	84,20	10,63
	2 _a	87,85	5,50
	3	98,81	0,98
<i>Cu3</i>	1	67,12	32,13
	2 _a	62,48	37,12
	3	95,84	3,63

A partir da tabela 2.1, pode-se observar que as amostras Cu1 e Cu3 em suas primeiras etapas, obedecem a proporção inicial de metais preparadas antes de iniciarmos a síntese, 1:2, contudo, não se verifica tal magnitude na amostra de Cu2 o que também foi corroborado com o aspecto fortemente azulado do sobrenadante das respectivas amostra e etapa. Tais fatos pressupõem que houve perda significativa de cobre durante o processo com pouco favorecimento na formação de NPs. A figura abaixo registra o momento após a etapa 1 para a amostra de Cu2.

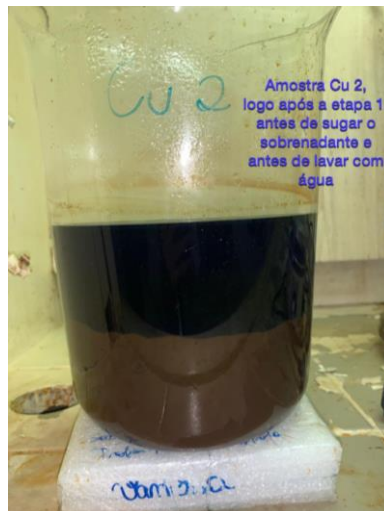


Figura 2.4 Amostra Cu2 logo após a etapa 1. Autoria própria

É perceptível a decantação das NP's no fundo do recipiente e uma forte fuga de cobre no sobrenadante que, posteriormente analisado, confirmou a presença expressiva de cobre na solução.

Nas etapas posteriores, são verificadas variações nas proporções de metais, o que já era esperado já que, para a etapa 2a, há uma dissolução parcial das partículas em contato com o ácido. Na etapa 2b, para que o tratamento de superfície seja possível, é adicionado nitrato férrico e incorporação de íons de Fe^{3+} favorece a composição percentual para o ferro em detrimento do cobre já que a etapa mencionada anteriormente, não obedece a proporção 2:1.

É importante salientar que as amostras Cu1 e Cu2 também tiveram seus sobrenadantes com aspecto azulado após o término da etapa 1, porém os tons foram mais brandos e a análise de EDX indicou, conforme a tabela 2.1, que as proporções iniciais de metais foram obedecidas e com isso, a perda de cobre durante a sínteses não afetou de maneira significativa a distribuição de metais na NP's.

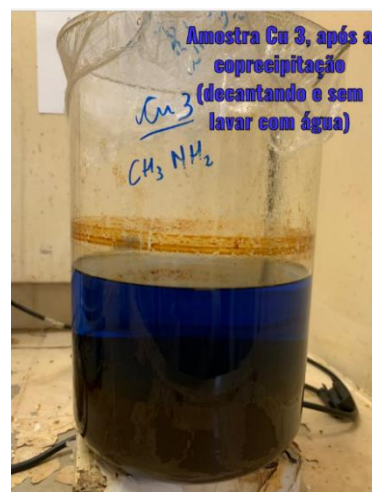
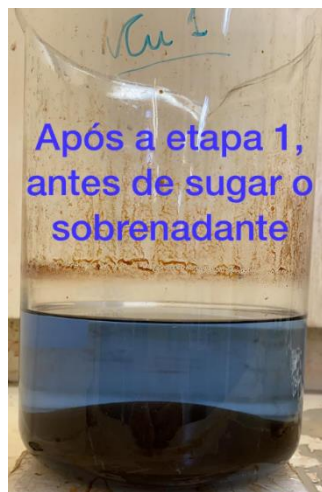


Figura 2.5 Sobrenadantes das amostras Cu1 e Cu2 após a etapa 1

2.3 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão

Uma caracterização microestrutural envolve diversos métodos experimentais de análise e cada um objetiva complementar o conhecimento de determinadas estruturas. A microscopia eletrônica pode incorporar aos estudos informações, como quantidade, tamanho, morfologia distribuição de fases e defeitos [35].

O fundamento que rege a operação do microscópio eletrônico de transmissão (MET) consiste na geração de um feixe de elétrons, o qual é transmitido para a amostra e a interação elétron-amostra revela a projeção de informações internas do material. Os elétrons são utilizados devido ao seu pequeno comprimento de onda, permitindo observar estruturas inclusive em escalas atômicas, contudo, a resolução pode ser afetada por fatores oriundos tanto das amostras quanto do equipamento em si, mas que podem ser corrigidos por *softwares* e também por lentes magnéticas [35][36].

O MET é constituído basicamente por um porta-amostra, lentes, sistemas de detecção e um sistema de iluminação, onde a fonte dos elétrons geralmente são filamentos de tungstênio ou LaB6 (Hexaboreto de lantânio). O princípio de funcionamento do MET é semelhante ao do microscópio ótico, diferenciando-se na fonte luminosa que ao invés de luz utiliza raios X. As figuras abaixo esquematizam as partes componentes do MET e seu esquema de geração de imagem, respectivamente [36].

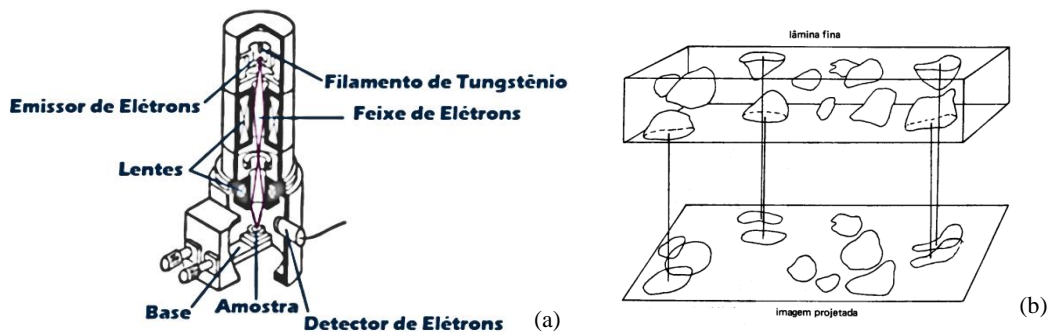


Figura 2.6 (a) Esquema representando o funcionamento de um MET; (b) Representação da formação de imagens a partir da lâmina de amostras [35][36]

As imagens de microscopia deste trabalho foram obtidas por análise em um microscópio JEOL JEM-2100 no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da Universidade Federal do Goiás (LabMic – UFG, Goiânia).

Micrografias da amostra Cu1

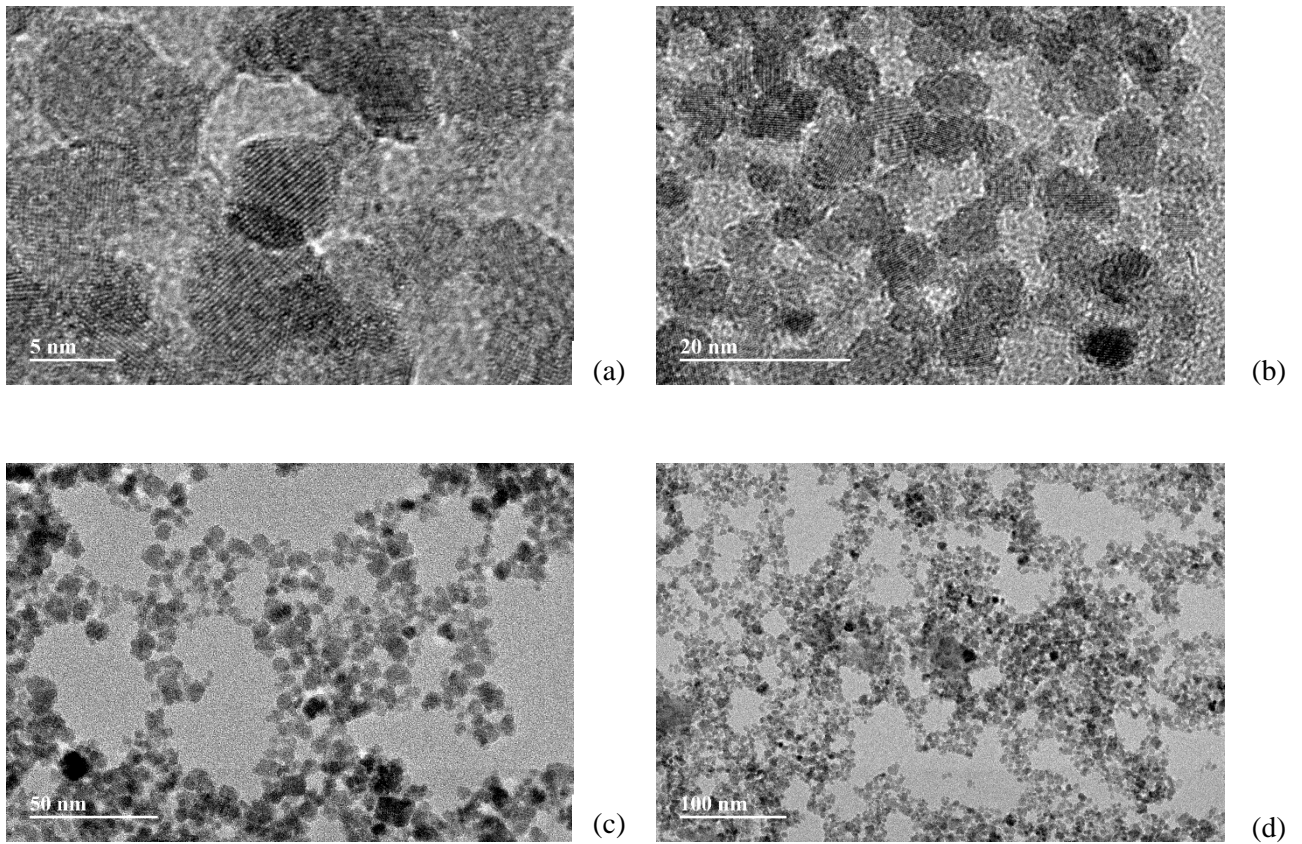
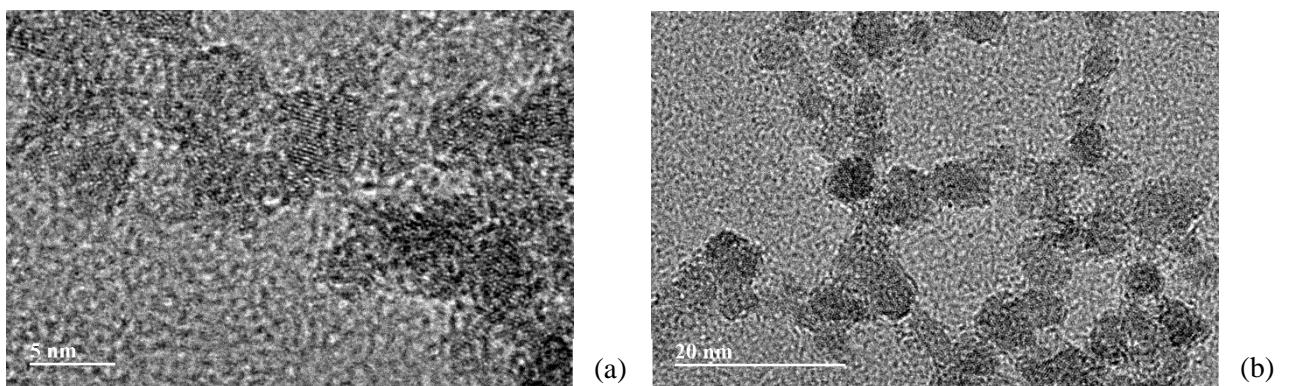


Figura 2.7 Micrografias da amostra Cu1 nas escalas 5 nm (a), 20 nm (b), 50 nm(c) e 100 nm(d), respectivamente.

Micrografias da amostra Cu2



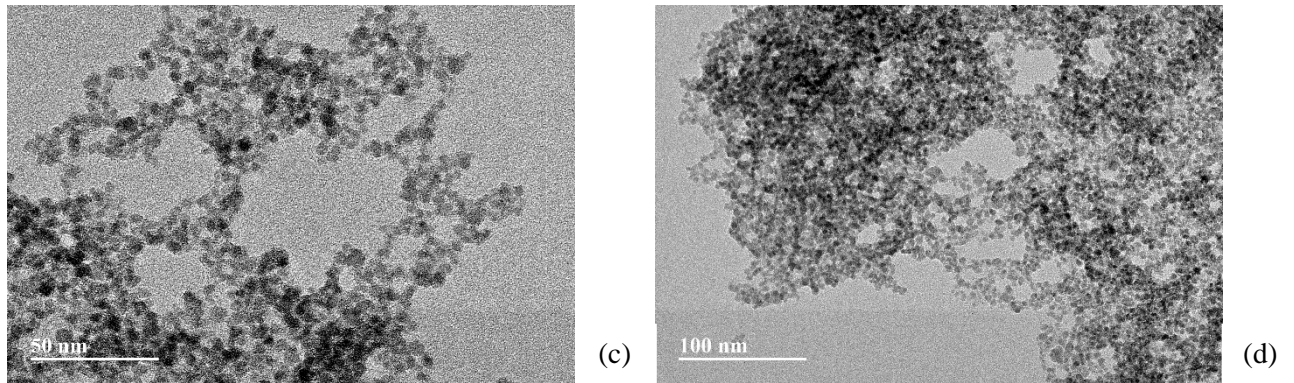


Figura 2.8 Micrografias da amostra Cu₂ nas escalas 5 nm (a), 20 nm (b), 50 nm(c) e 100 nm(d), respectivamente.

Micrografias da amostra Cu₃

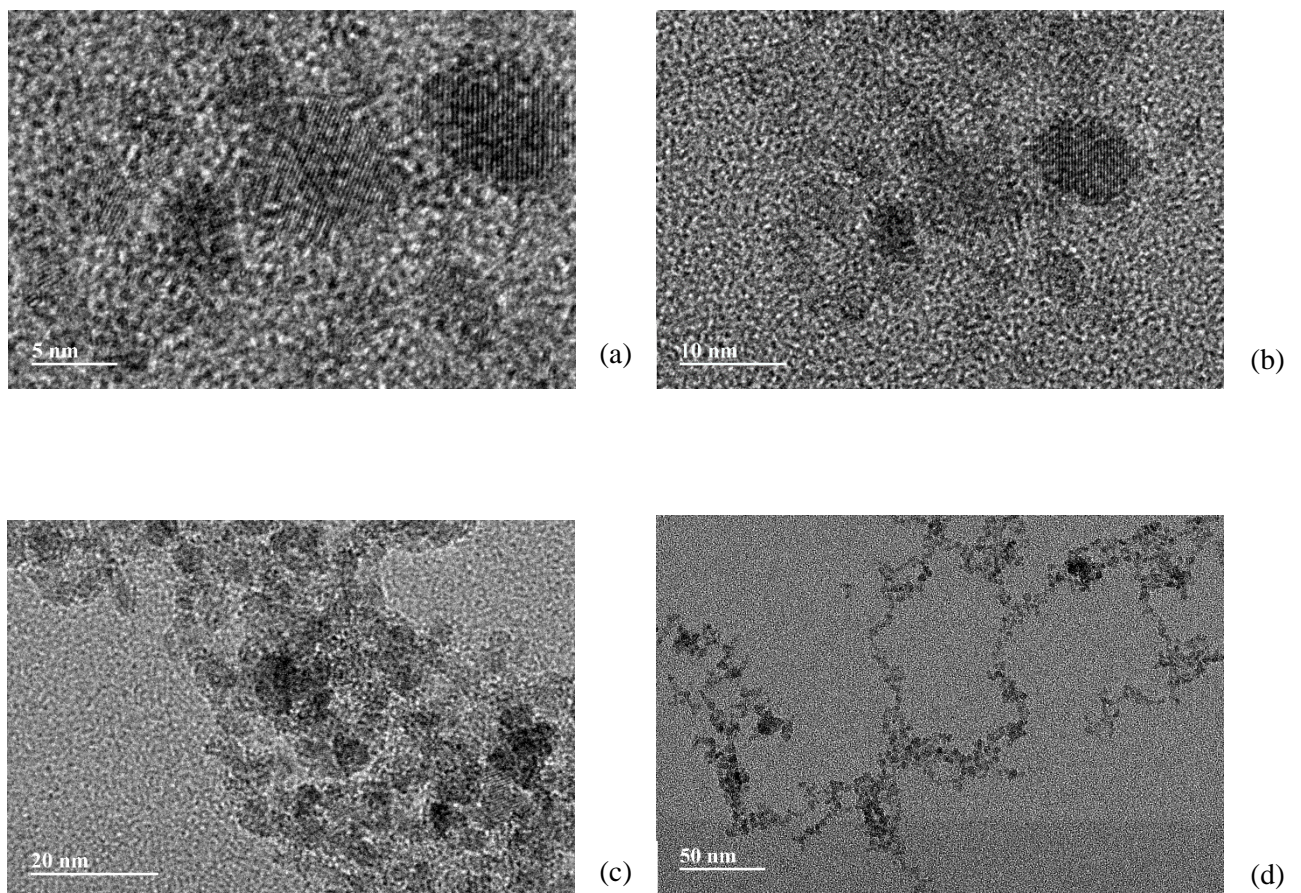


Figura 2.9 Micrografias da amostra Cu₃ nas escalas 5 nm (a), 10 nm (b), 20 nm(c) e 50 nm(d), respectivamente.

Das imagens obtidas por microscopia eletrônica é possível verificar que as 3 amostras possuem uma distribuição morfológica esferoidal com considerável homogeneidade, além disso, é visível que há uma certa polidispersão em tamanho, fato corroborado nas micrografias com escalas de 20nm e 50nm . É comum a presença de agregados nas imagens e isso pode ter sido ocasionado no preparo para tal realização.

Nas imagens das 3 amostras, com escala de 5nm verifica-se os diferentes planos cristalinos formados, o que era esperado para partículas com estruturas do tipo espinélio e também, não há indícios de formação de subestruturas com diferentes cristalinidades. As imagens microscópicas das amostras deste trabalho foram analisadas, também, através de um *software* semiautomático de processamento de imagens denominado *ImageJ*, a partir de onde, cerca de 500 NPs não aglomeradas, determinou-se o diâmetro médio e a polidispersão dos tamanhos das NP's. O histograma resultante da análise foi ajustado por meio de uma função do tipo log-normal, dada por:

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

(equação 2.a)

Onde d_0 é o diâmetro característico ($\ln d_0 = \langle \ln d \rangle$) e s é a largura característica da polidispersão relacionada à distribuição. Com isso, podemos estimar que o diâmetro mais provável para a distribuição é dado por $D_{mp} = D_0 \exp(-s^2/2)$. [7]

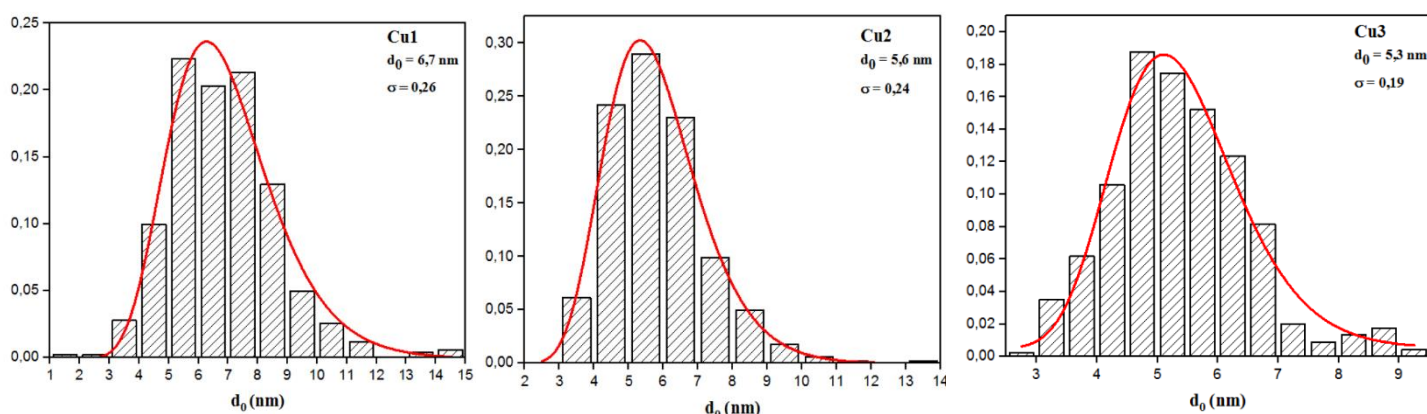


Figura 2.10 Histograma das polidispersões das amostras Cu1, Cu2 e Cu3, respectivamente

Para as sínteses desenvolvidas nesse trabalho, é de se esperar que a polidispersão fique em valores próximos a 0,3, o que foi apreciado por todas as 3 amostras. Verifica-se ainda que os tamanhos médios para as amostras estão levemente abaixo do esperado, mas tal assunto será retomado no tópico a seguir.

2.4 Medidas de difração de raios X

As medidas de difração de raios X (DRX) nos permite determinar a natureza do sólido a partir da interação da radiação eletromagnética com a estrutura cristalina já que as características são comparáveis ao comprimento de onda dessa radiação. Essa estrutura foi investigada por meio do método do pó com diferentes alíquotas coletadas ao longo dos processos de sínteses.

Como todos os sólidos cristalinos, as nanopartículas são constituídas de um arranjo de átomos que se repetem, periodicamente, formando uma rede. Por possuírem a mesma ordem de grandeza da malha cristalina, os raios X sofrem uma interferência construtiva por parte das ondas espalhadas resultando no fenômeno de difração que ocorre em direções determinadas pela lei de Bragg. Essa lei relaciona o ângulo de difração (2θ), o comprimento de onda (λ) da radiação e as distâncias interplanares da estrutura (d_{hkl}) [38]:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

(equação 2.b)

Para entendermos melhor a relação raio X e matéria, imaginemos um feixe dessa radiação incidindo em um material sólido, uma fração desse feixe será dispersa em diversas direções pelas nuvens eletrônicas associadas a cada átomo ou íon, na trajetória do feixe incidente. Contudo, alguns raios X que se encontram em uma determinada direção, incidindo em certos planos cristalográficos, em ângulos específicos, são reforçados (interferência construtiva) [29].

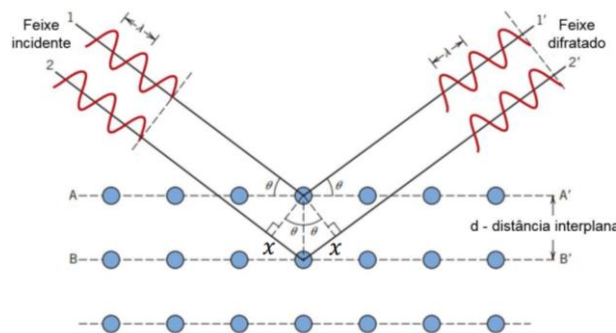


Figura 2.11 Representação da radiação incidindo sobre uma malha cristalina [38]

Ao considerarmos dois planos atômicos paralelos com os mesmos índices de Miller (hkl), separados por um espaçamento d_{hkl} , sendo atingidos por um feixe de raios X paralelo, monocromático e em fase, com o comprimento de onda λ e ângulo θ , a diferença de caminhos percorridos pelos feixes é $2d_{hkl}\sin\theta$. A interferência construtiva deverá ocorrer quando a diferença de caminho for múltipla inteira de n do comprimento de onda da radiação, ou seja, $n\lambda$ [29][38].

As amostras foram analisadas na Central Analítica do Instituto de Química IQ/UnB e os difratogramas seguem abaixo.

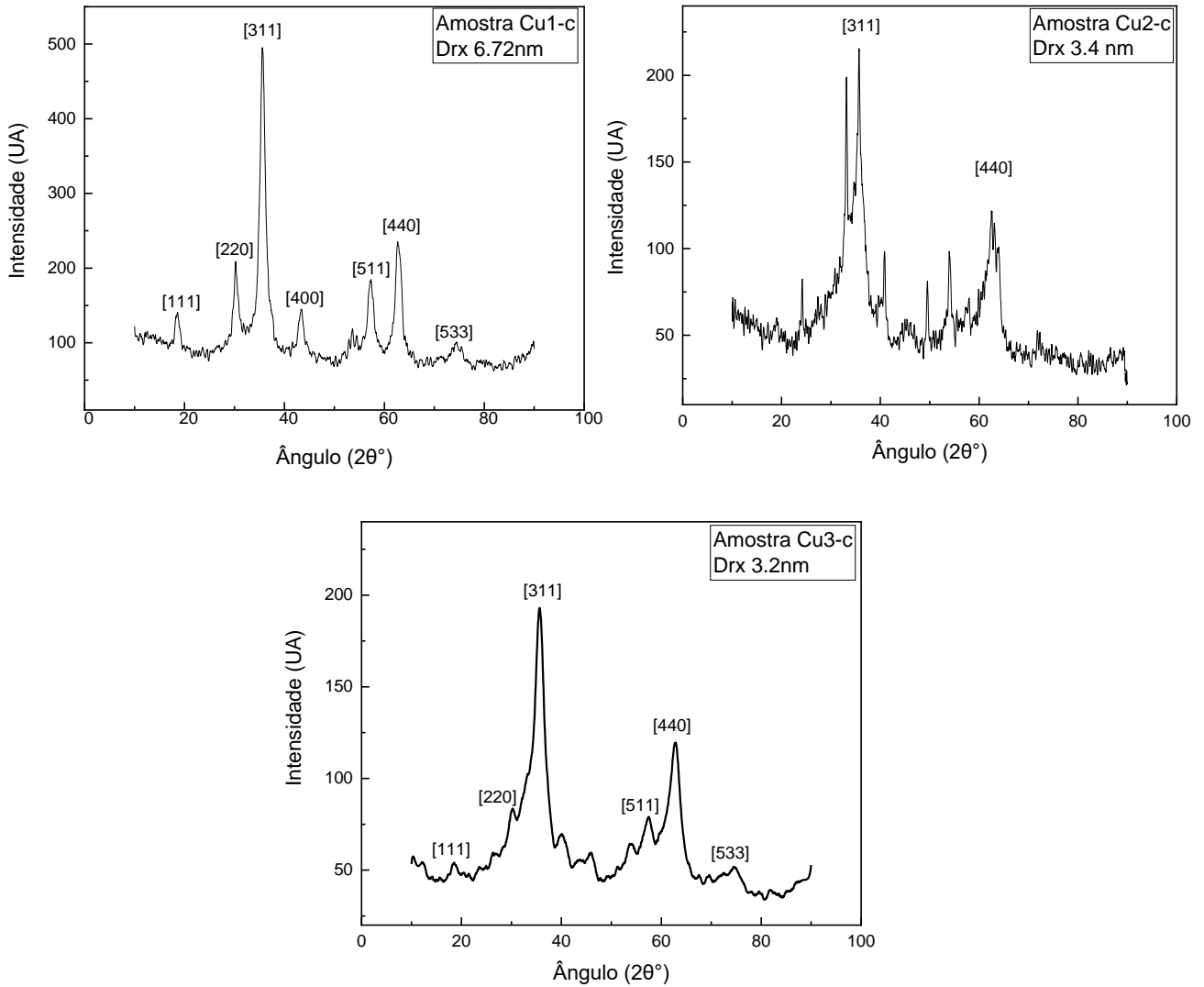


Figura 2.12 Difratogramas das amostras Cu1, Cu2 e Cu3 ao final da 3ª etapa

Baseando-se na lei de Bragg, determinou-se o diâmetro médio das amostras a partir de uma correção dada pela equação Psd. Voigt, obtendo-se os valores expostos na tabela abaixo que contém também os tamanhos determinados pela microscopia eletrônica.

Tabela 2.2 Comparativo entre os valores obtidos para os diâmetros das amostras entre difratometria de raios X e microscopia eletrônica.

Amostra	D_{DRX} (nm)	D_{MET} (nm)
Cu1	6,72	6,70
Cu2	3,40	5,6
Cu3	3,20	5,3

É proposto como justificativa para a divergência de tamanhos para as amostras Cu2 e Cu3, como mostrado na tabela 2.2, a poluição do difratograma por óxidos de cobre, já que a literatura [39] indica que existem picos desse composto bem próximos ao mais intenso da ferrita de cobre (311), o que pode afetar a largura a meia altura e também as bases das curvas, distorcendo os parâmetros utilizados para determinação das grandezas citadas. Como justificativa paralela, porém, menos plausível, podemos propor também que a estrutura formada pela amostra Cu2 e também pela Cu3 possui simetria tetragonal.

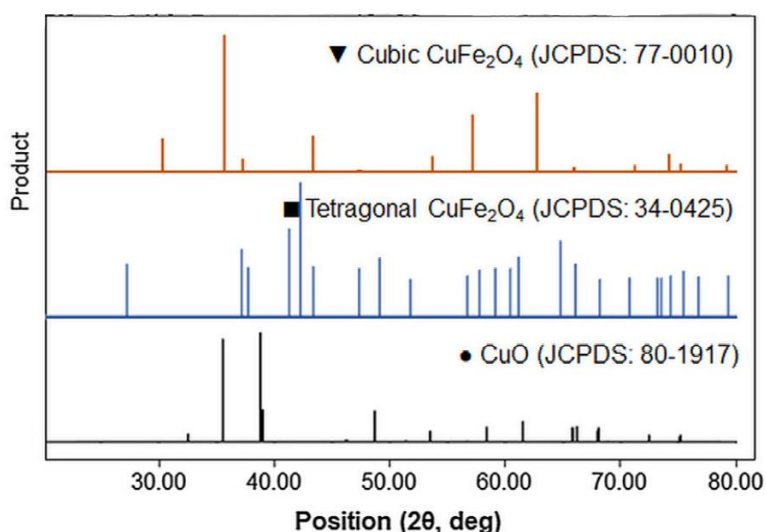


Figura 2.13 Padrões difratográficos conhecidos para estruturas da ferrita de cobre e para o óxido de cobre

A partir das comparações entre as figuras 2.12 e 2.13 e também se baseado na análise apresentada por Yuanyuan [39] e Abuilawi [40], vemos claramente que os padrões

das amostras Cu2 e Cu3 não coincidem com as simetrias tetragonais, sendo assim, as incoformidades nos difratogramas são advindas de Óxidos de cobre.

Também se determinou, a partir das análises difratográficas dos picos de intensidade oriundas do raio X, as distâncias inter-reticulares a fim de compará-las com os valores das fichas ICDD (*International Centre of Diffraction Data*). Para estruturas cristalinas cúbicas do tipo espinélio, como as ferritas desse trabalho, tais fichas indicam um valor esperado para o parâmetro de malha em torno de 8,35 Å . Com base relação explicitada na equação 2.c, temos então os resultados explicitados na tabela 2.3.

$$d_{h,k,l} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

equação 2.c

Onde h, k e l , são os índices de Miller, $d_{h,k,l}$ é o diâmetro determinado a partir da lei de Bragg e a é o parâmetro de malha da rede.

Tabela 2.3 Valores determinados para o parâmetro de malha a partir do pico 311 de cada difratograma, com base na lei

Amostra	$\langle a \rangle$ (Å)
Cu1	8,36
Cu2	8,35
Cu3	8,38

Como visto na tabela 2.3, os valores obtidos para as distâncias inter-reticulares são bem próximos aos esperados, com uma variação percentual inferior a 1%. Ainda assim, tal variação pode estar relacionada a uma redistribuição dos cátions na estrutura cristalina da amostra e também, as medidas podem ter contribuições de estruturas que não são ferritas de cobre.

Ao fim das sínteses, as amostras Cu2 e Cu3 apresentaram diferentes fases macroscópicas e baixa/nenhuma interação com campos magnéticos. Sendo assim, apenas a amostra Cu1 prosseguiu para a etapa de concentração e caracterização magnética.

2.5 Modelo Núcleo-Casca e determinação da fração volumétrica

As análises a seguir levam em consideração o modelo *core@shell* (ou núcleo-casca) apresentado anteriormente. Esse material é composto por um núcleo de ferrita de cobre envolto em uma camada superficial de óxido de ferro. Nessa etapa buscamos determinar a fração de NP's dispersas no meio carregador (ϕ), também conhecida como fração volumétrica, que pode ser entendida como a densidade média de partículas em um coloide.

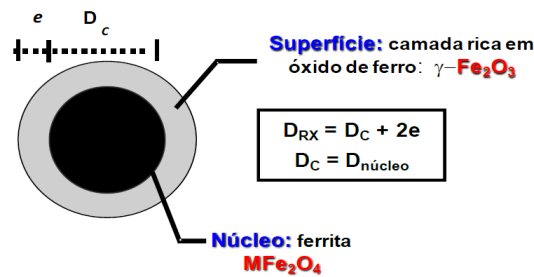


Figura 2.14 Esquema representativo das partes que compõe as NP, sendo e a espessura e d_c o diâmetro do núcleo determinado pela técnica de difração de raios X [7]

Para a determinação da espessura da camada de ferro (*shell*), podemos, a partir dos valores resultantes das concentrações dos metais, utilizar a seguinte equação [62]:

$$e = r \cdot \left\{ 1 - \left[\left(\frac{1}{\phi_c / \phi_p} - 1 \right) \frac{n_{core}}{n_{shell}} + 1 \right]^{-\frac{1}{3}} \right\}, \text{ onde } r = \frac{d_{RX}}{2}$$

(equação 2.d)

A fração volumétrica do núcleo (ϕ_c) é proporcional a concentração de metal divalente que o compõe [M^{2+}] e a fração volumétrica da cobertura superficial (ϕ_s) é proporcional ao teor de ferro na superfície. Cada parte que compõe a nanopartícula contribui de forma aditiva à concentração do ferrofluido no final, da seguinte maneira:

$$\phi_p = \phi_c + \phi_s \begin{cases} \phi_c = [M^{2+}] \cdot V_M^c \\ \phi_s = \frac{\{[Fe^{3+}] - 2[M^{2+}]\}}{2} \cdot V_M^c \end{cases}$$

(equação 2.e)

Onde V_M^c e V_M^s são respectivamente o volume molar do núcleo e o volume molar da superfície.[29][7]

A determinação da concentração de cada metal presente nas amostras foi determinada por medidas de Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS). As partículas foram transformadas em soluções metálicas e levadas à análise em um espectrômetro de chama. Essa técnica recorre à absorção de radiação por átomos presentes na amostra. Quando a onda eletromagnética, com comprimento de onda adequado, incide sobre os elementos ali presentes, esses absorvem parte dessa radiação, determinando-os quantitativamente.

Os valores obtidos para a concentração do ferrofluido e a superfície de maguemita, estão apontados na tabela abaixo.

Tabela 2.4 Valores obtidos para a fração volumétrica, diâmetros e espessura da amostra Cu1-c

Cu1-c					
ϕ_p	ϕ_p/ϕ_c	ϕ_p/ϕ_s	$d_{RX}(nm)$	$d_{MET}(nm)$	$e(nm)$
2,75 %	0,34	0,66	6,72	6,70	1,07

A espessura de maguemita que recobre a ferrita aqui estudada, variou menos de 10% com os encontrados em trabalhos realizados anteriormente [32].

2.6 Elaboração de amostras concentradas

A elaboração de nanocolóides concentrados deu-se posteriormente à etapa de Citratação das amostras. A Citratação foi feita com a finalidade de dispersar as Np's em meio neutro, possibilitando que a moderação por repulsão eletrostática ocorra em pH próximo a 7. Tal etapa adiciona agentes orgânicos a superfície da nanopartícula, nesse caso íon-citrato. É importante salientar que esse processo não altera o tamanho e nem a morfologia das nanoferritras [41].

A citratação foi realizada adicionando uma solução de ácido cítrico monoidratado a 110 ml de ferrofluido da amostra Cu1-c, em agitação e aquecimento. O sobrenadante foi lavado 4x em ácido cítrico e ao fim, estava com pH em 2,04. A elevação do pH ocorreu com NaOH 1M até o valor de 6,98. A partir desse momento, a amostra será denominada por Cu1-cc (etapa C da síntese, citratada). Devido a etapa ocorrida aqui, fez-se necessário determinar a nova concentração ϕ_p também utilizando a técnica de AAS, onde o valor calculado foi de $\phi_p = 0,73\%$.

2.6.1 Diálise e compressão osmótica

Em Físico-Química, diálise é um processo pelo qual uma membrana semipermeável inserida em meios com concentrações diferentes, permite a passagem de íons e solventes, mas não permite a passagem de moléculas maiores em seus poros e que depois de um determinado tempo, as concentrações são igualadas. Esses conceitos serviram de base para a etapa descrita a seguir.

A técnica utilizada nesse trabalho permitiu impor a uma dispersão coloidal o potencial químico da solução, portanto, a pressão osmótica. Adicionamos ao reservatório, contendo uma solução de ácido cítrico, o polímero Polietilenoglicol (PEG 35000-SIGMA) em duas concentrações diferentes 6% e 2%. Essa diferença foi com o objetivo de testar a velocidade com que ocorria a concentração, a fim de estabelecer qual dessas permitiria um melhor controle da mesma. As amostras foram colocadas em uma membrana de diálise com diâmetro de 20,4 mm (SPECTRA/POR Standart RC mwco:6-8kD). O controle da velocidade da compressão é de suma importância, pois uma alta concentração de PEG, nesse caso, pode favorecer o surgimento de aglomerados na superfície interna das membranas, ocasionando um distúrbio das medidas das propriedades magnéticas que serão estudadas nesse trabalho.

Os sacos de diálise foram então colocados em tubos Falcon de 50 ml, e suas extremidades foram fechadas de forma a permitir a coleta de alíquotas durante o processo de concentração, conforme imagem abaixo.



Figura 2.15 Tubos Falcon contendo os sacos de diálise. Autoria Própria

As amostras que estavam em concentração PEG de 6% atingiram alta viscosidade em menos de 24 horas, impossibilitando a pipetagem e consequentemente a continuação das medidas. As amostras em PEG 2% tiveram as soluções trocadas a cada 48 horas durante 14 dias. Cada par de tubos foi defasado em 2 dias a fim de evitar a perda de todo o processo por um eventual acontecimento não previstos. Foram identificados como D0P2 e D2P2 (dia zero à concentração de 2% e dia 2 à concentração ϕ_p de 2%).

As concentrações foram calculadas com base na equação 2.e a partir dos valores obtido pela técnica de AAS, Tais resultados são apresentadas na tabela abaixo.

Tabela 2.4 Concentração dos nanocoloides ao logo dos dias em concentração de PEG 2%

<i>D0P2</i>		<i>D2P2</i>	
<i>Dias</i>	<i>Concentração ϕ_p (%)</i>	<i>Dias</i>	<i>Concentração ϕ_p (%)</i>
14	6,6	14	5,4
11	5,41	12	4,8
9	2,87	9	2,77
7	2,14	7	1,51
4	1,19	5	1,57
2	0,78	2	0,97
0	0,73	0	0,73

Durante o processo de concentração, a alta viscosidade foi atingida após o 12º dia. O processo foi refeito e a amostra foi retirada com 10 dias, apresentando uma concentração de $\phi_p = 4,12\%$ em estado líquido.

Medidas magnéticas: Momento magnético e suscetibilidade magnética

A seguir serão apresentadas as medidas de Magnetometria DC em alto e baixo campo, realizadas sobre a amostra Cu1-cc em diferentes concentrações e em pó, no equipamento denominado *superconducting quantum interference device* (SQUID), localizado nas dependências do Laboratório de Fluidos Complexos, Instituto de Física na Universidade de Brasília. Posteriormente, também são exibidos os resultados advindos das medidas de suscetibilidade AC.

3.1 Magnetização das nanopartículas

Para a medida de magnetização em alto campo, com a finalidade de se obter o ciclo de histerese para a amostra Cu1-cc, aplicou-se um campo magnético contínuo variando entre as intensidades de -7T a 7T a uma temperatura de 5K. As curvas foram normalizadas pela fração volumétrica da amostra ($\phi_p = 0,5\%$).

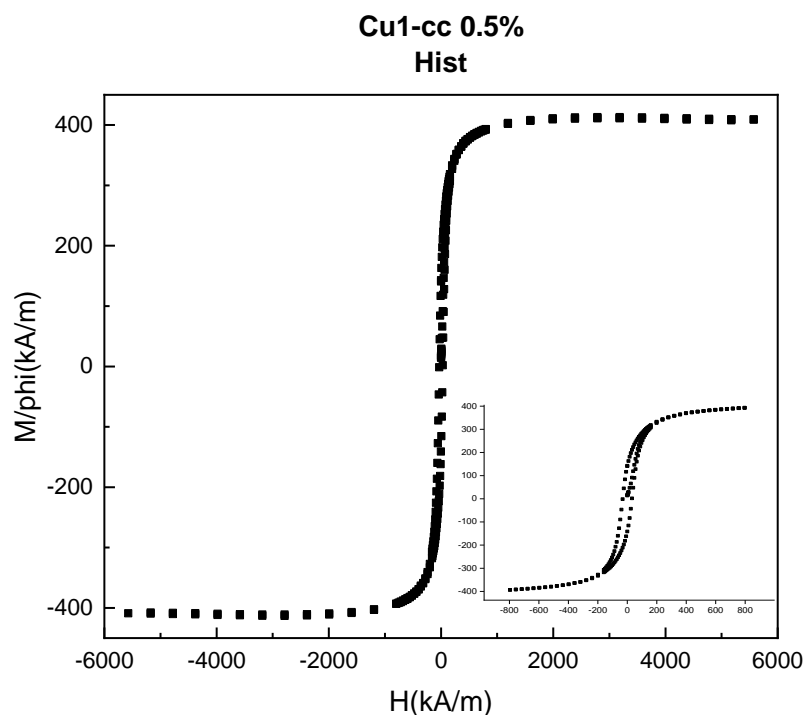


Figura 3.1 Curva de magnetização DC para a amostra cu1-cc com concentração de 0,5%

É possível calcular o valor da magnetização de saturação para as Np's a base ferrita de cobre utilizando o modelo *core@shell*. Utilizaremos, portanto, a seguinte relação:

$$M_S^{part} = M_S^{core} \frac{\phi_c}{\phi_p} + M_S^{shell} \frac{\phi_s}{\phi_p}$$

(equação 3.a)

O valor calculado com base na equação 3.a para a magnetização do núcleo da ferrita é de $409,2 \frac{kA}{m}$, onde o valor de magnetização do *shell* utilizado para a maguemita foi de $350 \frac{kA}{m}$. Esse valor diverge do valor teórico previsto anteriormente para esses materiais ($100 \frac{kA}{m}$) e tal comportamento pode estar asassociado a uma redistribuição dos íons de cobre migrando do sítio B para o sítio A do cristal, elevando o valor da magnetização. Baseando-se na representação cristalográfica (equação 1.a) o valor calculado para *x* foi de 0,62 indicando que 3 dos 8 íons de cobre dos sítios octaédricos foram substituídos por íons de ferro [26].

A partir das medidas realizadas, pode-se determinar os valores para M_S, M_r e H_c , sendo esses relacionados pela Lei de Kneller [13] descrita na equação 1.b, onde *K* é a constante de anisotropia da partícula quando *T* é extrapolado para 0K. K_{sup} pode ser determinado com base na equação 1.d. Além desses, foi possível a determinação da constante de anisotropia efetiva e suas componentes volumétrica e superficial, discriminados na tabela a seguir.

$$H_c(T) = \frac{0,48.2K}{\mu_0 M_S} \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{0,5} \right]$$

Equação 3.b

Tabela 3.1 valores determinados para o campo coercivo, magnetização remanente e de saturação e determinação das constantes de anisotropia

$M_S \left(\frac{kA}{m} \right)$	$M_r \left(\frac{kA}{m} \right)$	$H_c \left(\frac{kA}{m} \right)$	$K_{ef} \left(\frac{10^4 J}{m^3} \right)$	M_r / M_S	$K_{sup} \left(\frac{10^{-5} J}{m^2} \right)$
409,2	142,74	31,84	1,70	0,35	1,63

3.2 Anisotropia magnética das NP's sintetizadas

Apresentamos a seguir os resultados obtidos a partir das medidas realizadas com base no protocolo ZFC-FC aplicado às NP's com concentrações variadas, entre as temperaturas de 5K e 250K. O valor do campo magnético de baixa intensidade no qual estavam submetidas as amostras foi de $5.10^{-4} T$.

O gráfico da figura 3.2 apresenta a curva ZFC-FC obtida para a amostra Cu1-cc, na concentração de 0,5%. O comportamento observado está de acordo com o previsto para tal medida, conforme indicado no capítulo 1. Ainda é explicitada a curva oriunda da derivada da diferença entre as curvas ZFC-FC.

Na literatura 2 métodos diferentes são utilizados para a determinação da temperatura de bloqueio, (1) o valor de maior intensidade da curva ZFC ou (2) pelo máximo da derivada da diferença entre as curvas ZFC e FC, conhecido como método de Micha[8]. Em sistemas reais onde a síntese de NP's provoca uma dispersão de tamanhos, o método de Micha para determinação de T_B , em simulações, apresentou-se válido para tal finalidade com aproximações mais apropriadas, representando de maneira mais fiel o valor médio de T_B [8][43].

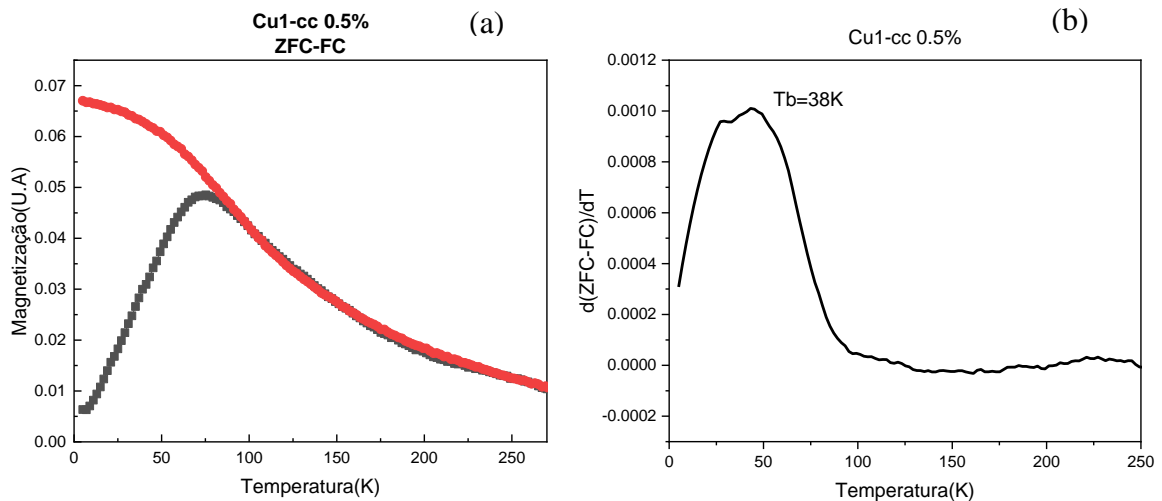


Figura 3.2 Curva de magnetização com protocolo ZFC-FC obtidas para a amostra com concentração de 0,5% (a) e ao lado, a curva oriunda da derivada da diferença entre as curvas ZFC e FC (b)

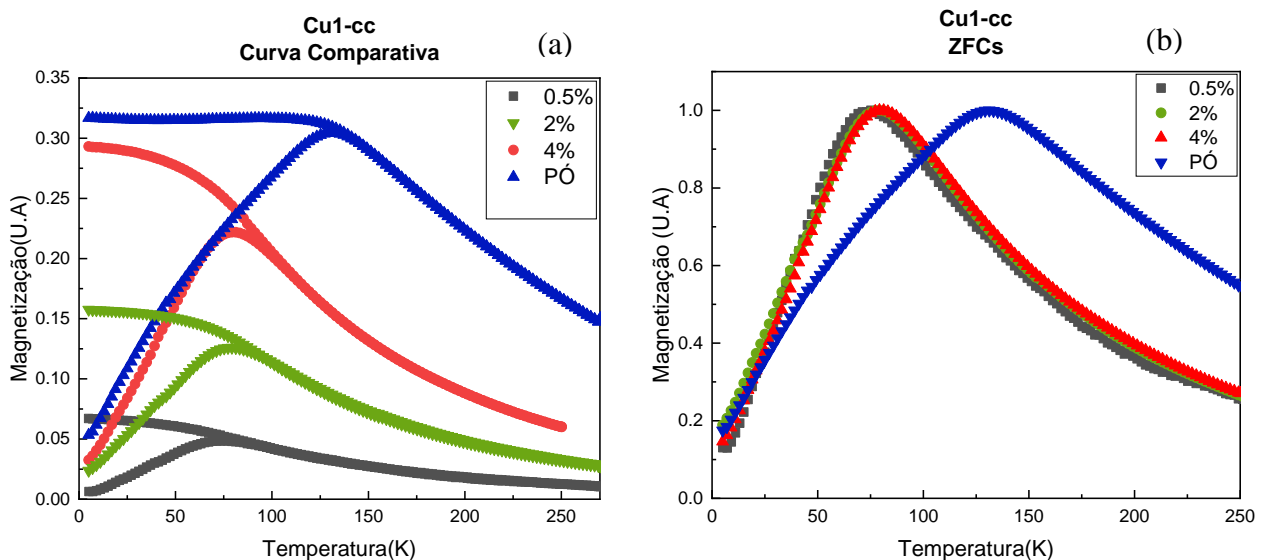


Figura 3.3 Curvas comparativas ZFC-FC para diferentes concentrações (a) e deslocamento dos máximos das curvas ZFC em função das concentrações (b)

A temperatura de bloqueio T_B das NP's está relacionada à transição do regime bloqueado para o superparamagnético e tal valor pode ser influenciado por fatores como anisotropia magnética, dispersão de tamanhos, aglomerados e pela composição química

da partícula. Nas curvas apresentadas acima, é visível que a concentração oferece influência nas constantes obtidas a partir das análises dos dados. Também, é possível determinar a energia efetiva e a constante de anisotropia magnética da amostra a partir da equação 1.f e tais valores serão apresentados na tabela a seguir.

Tabela 3.2 Valores determinados para a Temperatura de Bloqueio T_B , temperatura máxima da ZFC $T_{m\acute{a}x}$ e valores de energia E_{ef} e constante de anisotropia K_{ef} a partir das medidas de suscetibilidade DC.

concentração ϕ_p	T_B (K)	$T_{m\acute{a}x}$	E_{ef} (10^{-20} J)	K_{ef} ($\frac{10^4 J}{m^3}$)
0,5%	38	73	2,52	1,6
2%	53,2	78	2,69	1,71
4%	56,7	80	2,76	1,75
Pó	113	131	4,5	2,87

É perceptível nas informações apresentadas na tabela 3.2 uma aproximação no valor da constante de anisotropia para a amostra com concentração de 0,5% apresentada na tabela 3.1. Além disso, verificamos que há um aumento nos valores de T_B e nas respectivas constantes de anisotropia, dependente do aumento da concentração da amostra. Esse comportamento está intimamente ligado ao fortalecimento das interações dipolares, uma vez que a distância média entre as partículas diminuiu e não são esperadas mudanças nas distribuições de tamanhos [44][45]. Como hipótese secundária para a relação entre o aumento dos valores de T_B e K_{ef} , a contribuição advinda de aglomerados pode ser considerada, pois elevam a temperatura de bloqueio e energia de anisotropia e tal consequência pode ter origem na velocidade de concentração das amostras na etapa pós síntese. [49]. Mesmo não sendo detectada a presença de aglomerados em análise de microscopia de luz visível, tal justificativa ainda não pode ser descartada e posteriormente, na continuidade desse trabalho, iremos analisar a presença desses objetos.

Concomitante ao raciocínio anterior, nas curvas ZFC é notável um rápido aumento nas magnetizações, contudo há um crescimento em ritmo menor para a amostra em pó já que para amostras nesse estado, existe uma maior dificuldade para transitar do regime bloqueado em comparação às amostras em fase líquida e ainda há influência na taxa de compactação do mesmo [46]. Após uma normalização pelo valor de maior intensidade, fica claro o deslocamento dos picos das curvas ZFC, mesmo que tais deslocamentos entre os $T_{m\acute{a}x}$ sejam sutis em unidades de temperatura, variando apenas 7K para as amostras líquidas.

3.3 Medidas de Suscetibilidade AC

As amostras desse trabalho foram submetidas a medidas de suscetibilidade magnética em campos magnéticos alternados de intensidade de $5.10^{-4} T$ com a temperatura variando entre 5K e 250K. As frequências selecionadas foram 0,33Hz; 1,33Hz; 6,67Hz; 13,33Hz e 33,3Hz.

3.3.1 Curvas de suscetibilidade

Quando um campo magnético alternado é aplicado sobre um sistema a suscetibilidade é dada por $\chi(f, T) = \chi'(f, T) + \chi''(f, T)$, onde χ' representa a parte real da suscetibilidade e χ'' representa a parte imaginária. Os gráficos abaixo mostram as componentes reais da suscetibilidade em função da temperatura para as frequências anteriormente citadas, nas concentrações de 0,5%; 2%; 4% e Pó.

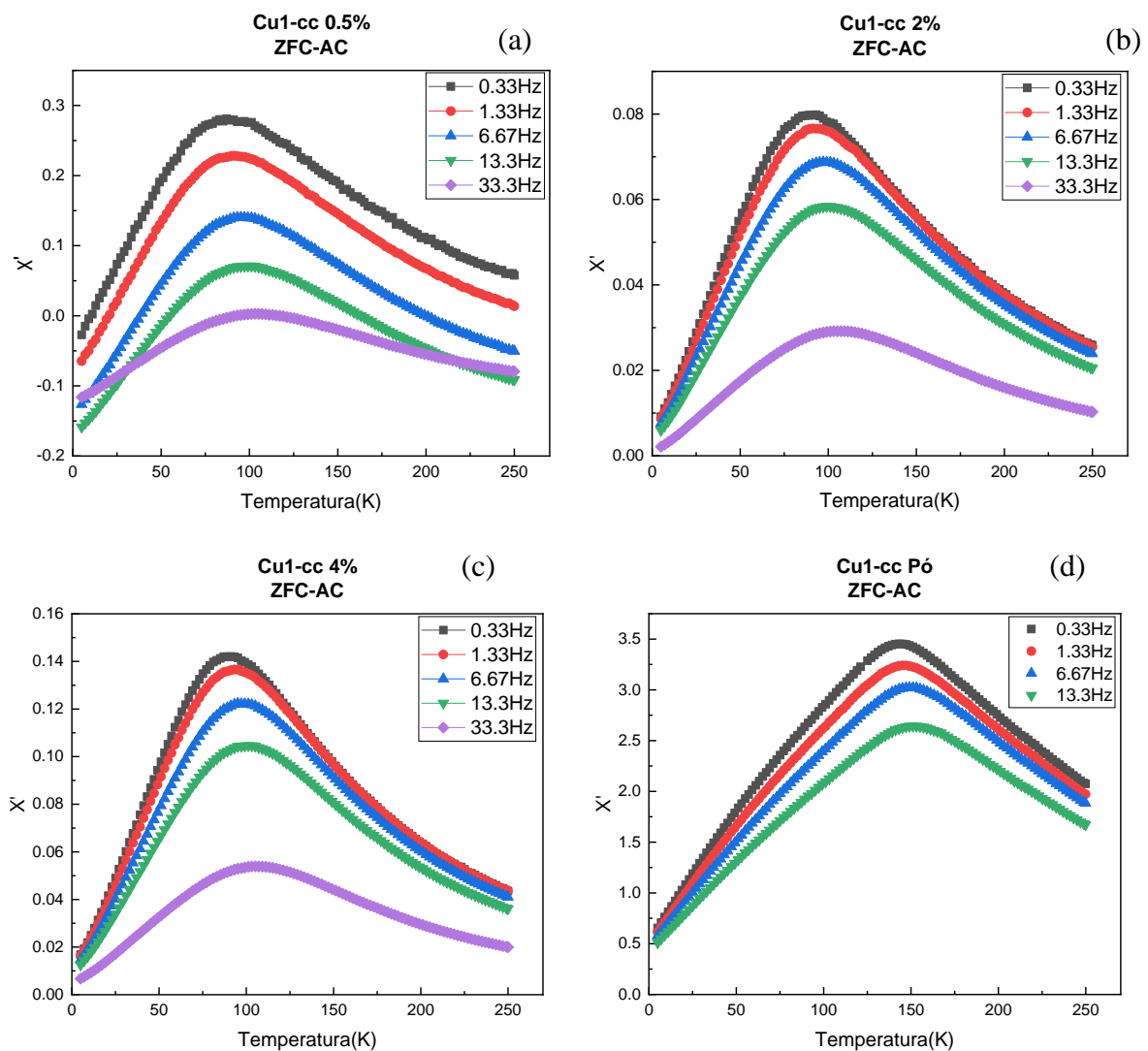


Figura 3.4 Gráficos com intensidades das medidas de suscetibilidade AC para as concentrações de 0,5% (a), 2% (b), 4% (c) e Pó (d).

As curvas de suscetibilidade apresentam um comportamento típico para o sistema transitório (Bloqueio/SPM) [56], com a presença de máximos na componente real a uma determinada temperatura ($T_{m\acute{a}x}$) que aumenta com a frequência [50]. A baixas temperaturas o tempo de relaxação é maior do que o tempo de medida, esse sobrepõe um grande número de ciclos do campo AC e as chances de que haja superação na barreira que separa os dois estados é próxima de zero. À medida que a temperatura aumenta, os agrupamentos magnéticos começam a se despertar a partir de suas respectivas energias mínimas e as flutuações adquirem valores não negligenciáveis. Contudo, essa resposta ao aumento de temperatura não é ainda eficiente, apresentando um atraso com relação as oscilações do campo AC (Out-of-phase χ''). Em altas temperaturas, a superação das barreiras energéticas ocorre de maneira hábil em fase com o campo de prova, mas para níveis ainda maiores a distribuição dos momentos atinge um estado de equilíbrio e a curva começa a se comportar de maneira independente da frequência da medida, fazendo com que a suscetibilidade tenda a zero [57].

3.3.2 Sistemas interagentes

Apesar das medidas expressas nas figuras 3.4 estarem em concordância com o esperado, podemos buscar verificar se há nesse sistema a presença de forças de interação entre as partículas. As análises feitas a partir das medidas de suscetibilidades magnética, nos permitem determinar a razão (Ψ) expressa na equação 3.c. Essa foi inicialmente usada como medida de sensibilidade de frequência, representando a variação fracional de T_B por década de mudança na f_m [52].

$$\Psi = \frac{\Delta T_B}{T_B \min} \Delta \log_{10} f_m$$

(equação 3.c)

onde, f_m são as frequências das medidas e $T_B \min$ é a temperatura mais baixa das medidas de suscetibilidade.

Experimentos têm mostrado valores $0,005 < \Psi < 0,05$ para *spin glasses* e $\Psi \geq 0,13$ para sistemas sem interação interpartícula. Valores intermediários $0,05 < \Psi < 0,13$ para sistemas que possuem interações, onde o aumento das mesmas diminui a razão Ψ [53]. A partir dos valores obtidos das medidas mostradas no tópico 3.3.1, são apresentados os valores de Ψ para cada uma das concentrações.

Tabela 3.3 Variação fracional Ψ para as amostras em diferentes concentrações, a variação máxima entre os máximos das curvas de suscetibilidade ΔT_B e a temperatura de transição da frequência mais baixa $T_{B \min}$.

concentração ϕ_p	Ψ	ΔT_B (K)	$T_{B \min}$ (K)
0,5%	0,115	22,1	95,6
2%	0,095	17,1	89,5
4%	0,087	15,9	90,5
Pó	0,034	7,9	142,6

A magnitude de Ψ sugere a presença forças de interação entre as partículas da amostra Cu1-cc, com o aumento dessas proporcionais ao crescimento da concentração. Ainda assim, o valor encontrado para a amostra em pó está dentro do sugerido pela bibliografia [53], para sistemas em *spin glass*. É nítida a distinção de regime para as amostras em pó e para as amostras em meio líquido, com clara redução das forças de interação para a concentração de 0,5%, onde essas estão próximas de sistemas sem interação interpartícula. Com base nisso, podemos buscar as contribuições energéticas provocadas pelas interações a partir dos modelos teóricos.

3.3.3 Contribuição das interações na relaxação SPM

Com base nas representações do tópico 3.3.1, podemos traçar um gráfico $T_{m\acute{a}x}^{-1}$ em função de $\tau = \frac{1}{f_m}$, cuja regressão linear está contida na figura abaixo. A equação de Néel nos permite estimar τ_0 a partir das medidas de suscetibilidade realizadas e com base nesse modelo, determinar a constante de anisotropia e demais contribuições energéticas.

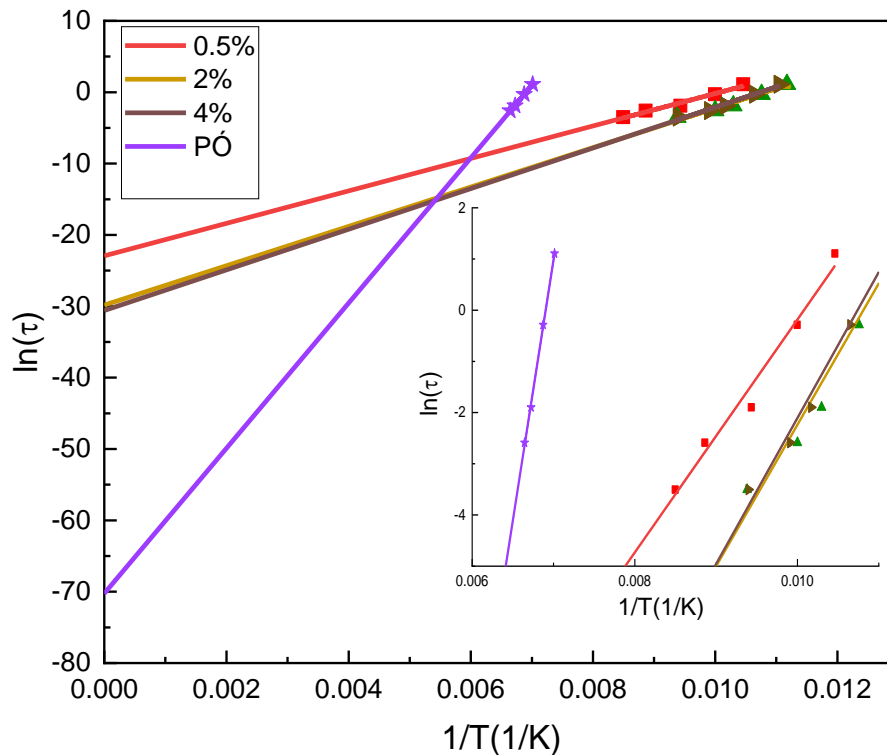


Figura 3.5 Regressão linear para os máximos das curvas de suscetibilidade AC

Os pontos de corte de cada curva originária dos $T_{m\acute{a}x}$ de cada frequência nos permite estimar um tempo médio de relaxação dos momentos magnéticos de *spin* a partir da equação 1.e, com os valores calculados expressos na tabela abaixo. Além disso, o coeficiente angular das retas apresentadas ($\frac{E_a}{k_B}$) acima nos permite calcular as constantes de anisotropia e também a temperatura de bloqueio do sistema.

Tabela 3.4 Tempos de relaxação determinados para as diferentes concentrações com base na lei de Néel

concentração ϕ_p	$\ln(\tau)$	$\tau_0(s)$	$E_{ef}(10^{-20} \text{ J})$	$K_{ef}\left(\frac{10^4 \text{ J}}{\text{m}^3}\right)$	$T_B(K)$
0,5%	-22,93	$1,1 \cdot 10^{-10}$	3,14	1,99	90,98
2%	-29,84	$1,09 \cdot 10^{-13}$	3,81	2,42	110,42
4%	-30,58	$5,24 \cdot 10^{-14}$	3,93	2,50	113,93
Pó	-69,97	$4,1 \cdot 10^{-31}$	1,40	8,92	407

Com base nas informações contidas na tabela 3.4, percebemos uma nítida discordância ao compararmos com os da tabela 3.1 e mesmo com uma igualdade nos valores da constante de anisotropia para a amostra em concentração ϕ_p 0,5%, as temperaturas de bloqueio e energias de anisotropia divergem dos explicitados na tabela 3.2. A variação nos valores das energias de anisotropia e suas respectivas constantes reforçam uma inconsistência nas medidas e apesar da amostra com concentração em 0,5% apresentar um valor de τ_0 dentro do esperado, é visto claramente na tabela acima que os demais estão bem abaixo do que é descrito na literatura[46][50]. Tais informações indicam que o modelo de Néel Arrhenius não representa esse sistema quando há interações entre partículas. Por isso, utilizaremos a lei de Vogel-Fulcher que é uma modificação a lei de Néel e apresenta um parâmetro adicional T_0 , relacionado com interações interpartículas presentes no sistema e nesse caso, escrevemos o tempo de relaxação como[42][51]:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{k_b (T_B - T_0)}\right)$$

(equação 3.d)

O termo $k_B T_0$ está associado a energia de interação interpartículas e podemos então, a partir dos dados de medida de suscetibilidade AC, determinar a temperatura adicional prevista pela equação de Vogel-Fulcher (3.d) a fim de aproximar o tempo de relaxação para valores aceitáveis. Em posse desses dados, ainda é possível determinar a energia associada às energias de interações interpartículas (E_i). Os resultados estão apresentados a seguir.

Tabela 3.5 valores das temperaturas adicionais T_0 com base no modelo de Vogel-Fulcher, tempos de relaxação τ_0 , energia de interação dipolar E_i e razão percentual entre as contribuições energéticas.

concentração ϕ_p	T_0 (K)	τ_0 (10^{-9} s)	E_i (10^{-22} J)	E_i/E_{eff}
0,5%	3	2,44	4,14	1,64%
2%	10	2,43	13,8	5,13%
4%	11	3,01	15,18	5,5%
Pó	50	1,64	69,03	15,34%

Os dados da tabela 3.5 indicam que para as amostras em baixa concentração (0.5%), a dispersão permanece bem próxima ao de NP's não interagentes, com temperatura adicional T_0 de apenas 3K. O salto é mais significativo entre 0.5% e 2%, mas com pouca variação entre as amostras em 2% e 4%. Os dados da tabela 3.4 também revelam que os regimes entre essas duas maiores frações volumétricas, líquidas, são de características semelhantes. Também é possível extrair a contribuição energética percentual da energia que separa os regimes (bloqueado e SPM), onde essa indica de maneira concomitante um aumento em tal valor. Ademais, os dados apontam, coerentemente, para um aumento das energias de interação em sistemas cujas distâncias entre as partículas são menores, conforme previsto teoricamente.

Conclusões e perspectivas futuras

Nesse trabalho foram analisadas as interações interpartículas a partir das medidas de magnetometria realizadas no magnetômetro SQUID. A partir dos resultados obtidos das curvas com resfriamento a campo nulo ZFC, verificou-se um desvio crescente dos máximos das mesmas em semelhança ao aumento da concentração. Também é perceptível a existência de um sistema *spinglass* para as amostras de pó, quando são considerados os gráficos oriundos do resfriamento com campo externo aplicado FC. De maneira complementar, o ciclo de histerese realizado a temperatura de 5K, mostrou que a amostra Cu1-cc possui comportamento magnético coerente ao esperado com algumas divergências de intensidades para as magnetizações e para a constante de anisotropia, quando comparado os valores teóricos e experimentais. Foram levantadas hipóteses para esses desvios e serão analisados posteriormente.

Os resultados obtidos a partir das medidas de suscetibilidade AC mostraram que existe falha na representatividade do modelo de Néel-Arrhenius para os sistemas com interações interpartículas, onde o parâmetro de interação Ψ evidenciou a presença de interações. A fim de determinar a contribuição energética advinda dessas interações, utilizou-se modelo de Vogel-Fulcher, que forneceu o parâmetro adicional T_0 relacionado as interações citadas anteriormente. Sendo assim, o ajuste no tempo de relaxação foi percebido quando a nova equação foi aplicada ao sistema.

O comportamento coletivo relacionado às interações dipolares pode ser melhor entendido em um trabalho onde uma quantidade maior de concentrações possa ser feita e além disso análises magnetométricas complementares como, medidas de desmagnetização e magnetização DCD-IRM e ciclos completos de histerese magnética em temperaturas distintas. Por fim, ainda cabe a produção de sistemas cujos metais que formam as ferritas são diferentes do cobre, como ferritas de manganês, ferritas de cobalto e ferritas mistas, o que complementaria a compreensão da natureza das interações e intensidade com base também na estruturação e distribuição dos íons que as formam.

Referências

- [1] REISS, G. HÜTTEN, A. *Applications beyond data storage*, *Nature Materials*-vol 4, Oct 2005
- [2] LIU, J; ZHANG, Z; et al; Pefanis, G.; *Nonlinear dynamic thermometry: Temperature measurement using immobilized magnetic nanoparticles* *J. Appl. Phys.* 131, 173901 (2022)
- [3] Pefanis, G.; Maniotis N.; et al; *Numerical Simulation of Temperature Variations during the Application of Safety Protocols in Magnetic Particle Hyperthermia*. *Nanomaterials* 2022, 12, 554.
- [4] Jha , D. Gupta V; *Enabling deeper learning on big data for materials informatics applications*; *Scientific Reports*;(2021) 11:4244
- [5] Thakur P. et al; *A review on MnZn ferrites: Synthesis, characterization and applications*; *Ceramics International* 46 (2020) 15740–15763
- [6] Kaiser, R. *Nasa Report. CR-1407-1969*
- [7] Coppola, P; *elaboração e caracterização de nanocoloides magnéticos em elevadas frações volumétricas*;2010.104p. *Dissertação de mestrado*
- [8] Jucá, V.P; *Estudo experimental sobre a eficiência de nanopartículas de ferritas de Zn-Mn para a magnetohipertermia; de características intrínsecas ao comportamento coletivo* 2017.215p. *Tese de doutorado*
- [9] Alves, M. T. *Síntese e caracterização de nanopartículas de óxidos de ferro para aplicações biomédicas*. 2007.99p. *Dissertação de mestrado*
- [10] Oliveira, F.L; *Investigação da ordem local de nanocoloides magnéticos por espelhamento em baixo ângulo*.2009.156p. *Tese de doutorado*
- [11] Knobel, M. *Partículas finas: Superparamagnetismo e magnetorresistência gigante*. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 22, no. 3, Setembro, 2000
- [12] Barbosa, M.B; *Superparamagnetismo em jacobsitas sintéticas*. 2012.83p *Dissertação de mestrado*
- [13] Gomide, G.S; *Uma contribuição ao nanomagnetismo: dependência térmica da coercividade e da anisotropia magnética em sistemas polidispersos de partículas ferrimagnéticas* 2018.94p. *Tese de Doutorado*
- [14] Arantes, F.R; *Estudo do comportamento magnético de nanopartículas de magnetita e nanofios de níquel diluídos em cristais líquidosliotrópicos*.2010.117p. *Dissertação de mestrado*
- [15] Batista, A.C; *Síntese e Caracterização de Nanoestruturas Fe₃O₄ e Fe₃O₄@Ag para Estudos com Hipertermia Magnética*.2018.89p *Dissertação de mestrado*
- [16] Sampaio L.C., Garcia F. et al. *Técnicas de Magnetometria*, revista brasileira de ensino de física 22, 3 (2000).
- [17] Franco, D.R. ; *Magnetoestratigrafia e análise espectral de ritmitos permocarboníferos da bacia do Paraná: Influência dos ciclos orbitais no regime deposicional*;2007.214p. *Tese de doutorado*
- [18] Medeiros, A.C; *Anisotropia Magnética(110) em nanofilmes de Permalloy sobre MgO(100)*; 2014.76p. *Dissertação de mestrado Universidade Federal do Rio Grande do Norte*.
- [19] Cardoso, C. A; *A técnica de suscetibilidade AC aplicada ao estudo de supercondutores do tipo II*; 2001.151p. *Tese de doutorado. Universidade Federal de Campinas*
- [20] Farias, C.C; *Estudo de materiais pela técnica de suscetibilidade magnética AC*. 2000.5p *Revista Brasileira de Ensino de Física* V.22

- [121] K. Nadeem; et al; "Effect of dipolar and exchange interactions on magnetic blocking of maghemite nanoparticles". *J. Magn. Magn. Mater.* 323, 15, 1998-2004 (2011).
- [122] Spaldin, Nicola A.; "Magnetic materials : fundamentals and applications, 2nd ed.", Cambridge: Cambridge University Press (2010).
- [123] E. P. Wohlfarth; "Ferromagnetic Materials, vol. 2", North-Holland Publishing Company, Amsterdam (2006)
- [124] Mahmoudi K; et al: Magnetic hyperthermia therapy for the treatment of glioblastoma: a review of the therapy's history, efficacy, and application in humans, *International Journal of Hyperthermia*
- [125] Zelenakova, A; et al. "Magnetic properties of Fe₂O₃ nanoparticles embedded in hollows of periodic nanoporous silica" *J. Appl. Phys.* 108, 034323 (2010).
- [126] Silva F.G; et al. Structural and Magnetic Properties of Spinel Ferrite Nanoparticles. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2019, Vol. 19, No. 8
- [127] Masunga, N; et al. Recent advances in copper ferrite nanoparticles and nanocomposites synthesis, magnetic properties and application in water treatment: *Review Journal of Environmental Chemical Engineering* 7 (2019) 103179
- [128] Buschow K.J; "Handbook of magnetism materials" V.12 1999
- [129] Cullity, B.D; "Introduction to magnetic materials" 2^o Edition
- [130] Paresque, M.C. et. al; Influência do tempo de revestimento no tamanho e estabilidade de nanopartículas de magnetita para tratamentos de hipertermia magnética-*Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, São Paulo, v. 16, n. 4, p. 512-517, out./dez. 2019
- [131] Vieira, M. E. et al; Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV): fundamentos e aplicações em produtos lácteos *Research, Society and Development*, v. 10, n. 10, e262101018622, 2021
- [132] Gomes, J. A. et al. Synthesis of Core-Shell Ferrite Nanoparticles for Ferrofluids: Chemical and Magnetic Analysis *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 6220-6227
- [133] Martins, F.H. et al. Investigação Morfológica e Estrutural de Nanopartículas Magnéticas do Tipo Core@Shell por Meio Técnicas de Radiação Síncrotron e Microscopia Eletrônica de Transmissão 10th Workshop of Applied Crystallography UFES, Vitória – ES, Brasil, May 2020
- [134] Modificado de: Chemical Engineering Department, Hacettepe University, Turkey. Disponível: <http://yunus.hacettepe.edu.tr/~selis/teaching/WEBkmu396/ppt/Presentations 2010/EDXandWDX.pdf>; 2017
- [135] Padilha, A. F. Microscopia eletrônica de transmissão para iniciantes; PMT-EPUSP <https://www.researchgate.net/publication/348663258>
- [136] Pinto, E. P; Estudo da molhabilidade e flexibilidade de filmes de quitosana contendo glicerol para aplicações biomédicas. 2018.87p; Dissertação de mestrado; Universidade Federal do Amapá
- [137] *Jornal a Matéria; Universidade Federal de São Carlos; EXPLICANDO A MATÉRIA-DIFRATOMETRIA DE RAIOS X ; Jornal A Matéria (ufscar.br)*
- [138] W. Callister and D. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*, 7 a . New York: John Wiley & Sons, 2007.
- [139] Yuanyuan T.; et al. Cubic and Tetragonal Ferrite Crystal Structures for Copper Ion Immobilization in Iron-rich Ceramic Matrix; *Electronic Supplementary Material (ESI) for RSC Advances*. This journal is © The Royal Society of Chemistry 2016
- [140] Abuilaiwi F. A; et al; Al³⁺ doping reduces the electron/hole recombination in photoluminescent copper ferrite (CuFe_{2-x}Al_xO₄) nanocrystallites *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.* (2020)
- [141] Muniz, R.P; Estudo da Influência da temperatura no comportamento coloidal de ferrofluidos aquosos à base de Nanopartículas core@shell, utilizando espalhamento de luz e zetametria. 2022.92p; Dissertação de mestrado. Universidade de Brasília

-
- [42] Shin, H; et al. "Effect of interparticle interaction on the magnetic relaxation in NiO nanorods" *J. Appl. Phys.* 99, 08Q503 (2006)
- [43] Bruvera, I.J; et al. "Determination of the blocking temperature of magnetic nanoparticles: The good, the bad, and the ugly." *J. Appl. Phys.* 118, 184304 (2015)
- [44] Vargas, J.M; et al. "Effect of dipolar interaction observed in iron-based nanoparticles", *Phys. Rev. B* 72, 184428 (2005).
- [45] Bae, C.J; et al. "Experimental studies of strong dipolar interparticle interaction in monodisperse Fe₃O₄ nanoparticles", *Appl. Phys. Lett.* 91, 102502 (2007).
- [46] Vieira, C.A; "Efeitos das interações entre partículas nas propriedades de bloqueio de nanocristais de ferrita de cobalto" 2013.72p. Dissertação de mestrado. Universidade de Brasília
- [47] Acevedo, P.G; et al; "Role of dipolar interactions on the determination of the Effective Magnetic Anisotropy in Iron oxide nanoparticles" *Adv. Sci.* 2022, 2203397
- [48] Ya. K. and Shender E. "Spin glasses and nonergodicity" 1989 *Sov. Phys. Usp.* 32 139
- [49] Núñez, M. et al. "Influence of the nanoparticle size on the blocking temperature of interacting systems: Monte Carlo simulations" *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008)
- [50] Zelenakova, A; et al. "Magnetic properties of Fe₂O₃ nanoparticles embedded in hollows of periodic nanoporous silica" *J. Appl. Phys.* 108, 034323 (2010).
- [51] Frey, A; et al "Interparticle interactions in coupled Au – Fe₃O₄ nanoparticles" *Journal of Applied Physics* 105, 07B502 (2009);
- [52] Dormann, J.L; "A dynamic study of small interacting particles: superparamagnetic model and spin-glass laws" *J. Phys. C: Solid State Phys.* 21 (1988) 2015-2034.
- [53] Singh, V. Seehra, M. Bonevich, J; ac susceptibility studies of magnetic relaxation in nanoparticles of Ni dispersed in silica; *Journal of Applied Physics* 105, 07B518 (2009)
- [54] Kueiak, J; Pietrzak, J; "Magnetocrystalline Anisotropy of Cubic Copper Ferrite"; *phys. sta.t. sol. (a)* 67, 103 (1981)
- [55] Batista, L. S; "Síntese e caracterização de nanocolóides magnéticos do tipo core/shell a partir de nanopartículas de ferrita de cobre" 2021.77p-Dissertação de mestrado-UnB
- [56] Palacios, J.L; "Langevin-dynamics study of the dynamical properties of small magnetic particles"; *physical review B*, Vol.58, N ° 22, 1 December 1998-II
- [57] Vernay, F; et al "ac susceptibility of an assembly of nanomagnets: Combined effects of surface anisotropy and dipolar interactions" *Physical Review B* 90, 094416 (2014)
- [58] Vieira, C.A; et al. "Blocking and remanence properties of weakly and highly interactive cobalt ferrite based nanoparticles" *J. Phys.: Condens. Matter* 31 (2019) 175801 (9pp)

-
- [59] Tournus, F; Tamion, A; “Magnetic susceptibility curves of a nanoparticle assembly II. Simulation and analysis of ZFC/FC curves in the case of a magnetic anisotropy energy distribution” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 323 (2011) 1118–1127
- [60] Lu, Hai Yan; et al. “Measurement and Modeling of Thermal Effects on Magnetic Hysteresis of Soft Ferrites”- *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*, VOL. 43, NO. 11, NOVEMBER 2007
- [61] AQUINO, R. et al. “Magnetization temperature dependence and freezing of surface spins in magnetic fluids based on ferrite nanoparticles”. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 72, n. 18, p. 1–10, 2005. ISSN 10980121
- [62] Coppola, P.R; “Elaboração de nanopartículas de ferrita do tipo $1-x\text{Fe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, visando à elaboração de novos fluidos magnéticos para aplicações em hipertermia”-2016.136p- Tese de doutorado