



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Tese de Doutorado

**Modulação da Magnetização e Anisotropia de  
Nanopartículas Bimagnéticas por Nanoarquitetura  
Catiônica**

**Bárbara Camile Cavalcante Pereira**

Orientador  
Prof. Dr. Jérôme Depeyrot

Brasília - DF

2025

Bárbara Camile Cavalcante Pereira

**Modulação da Magnetização e Anisotropia de  
Nanopartículas Bimagnéticas por Nanoarquitetura  
Catiônica**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade de Brasília, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Física.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Enio Lima Júnior

(CAB - Argentina)

Prof. Dr. Julian Penkov Geshev

(IF - UFRGS - Brasil)

Prof. Dr. Geraldo José da Silva

(IF - UnB - Brasil)

Prof. Dr. Jérôme Depeyrot

(IF - UnB - Brasil)

Brasília - DF

2025

*Para Amanda, Cláudio e Rosineide.*

# Agradecimentos

Gostaria de agradecer, primeiramente, à minha família e aos meus amigos por todo o apoio ao longo desses anos.

Agradeço imensamente ao meu orientador, Prof. Dr. Jérôme Depeyrot, pelo apoio constante durante toda a jornada acadêmica. Sou muito grata por todas as oportunidades, pela confiança, dedicação e liberdade concedidas, bem como pelo conhecimento que certamente levarei para o resto da minha vida.

Gostaria também de agradecer a todos os pesquisadores que colaboraram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

Ao laboratório do Grupo de Fluidos Complexos (GFC) da UnB, agradeço pela acolhida desde a graduação, como aluna de iniciação científica, pela disponibilização de equipamentos científicos e tecnológicos de primeira linha e pelo corpo técnico e científico, que foram fundamentais para a excelência desta tese.

Destaco a contribuição da Profa. Dra. Renata Aquino pelo apoio integral durante toda a minha formação e pelas inúmeras discussões científicas, essenciais para o desenvolvimento desta tese.

Sou muito grata ao Prof. Dr. Guilherme Gomide, que sempre esteve ao meu lado, no GFC e durante as medidas no LNNano, como amigo e grande pesquisador. Obrigada pelas contribuições e pelas discussões sempre geniais.

Ao Prof. Dr. Fábio Luis de Oliveira Paula, agradeço por me acompanhar nas medidas no SIRIUS e pela grande ajuda nas análises e discussões sobre estrutura.

Ao Prof. Dr. Alex Fabiano Cortez Campos, um grande pesquisador, agradeço pelo auxílio nas medidas de DLS em Paris.

Agradeço à Profa. Dra. Priscilla Coppola e à Profa. Dra. Cynara Kern pelo auxílio nas sínteses das amostras, pelas discussões científicas e pela amizade.

Agradeço ao Prof. Dr. Rafael Cabreira Gomes pelas horas à frente do microscópio e por compartilhar todo o seu conhecimento em microscopia e magnetismo.

A Tati, Rachel, Gustavo, Franciscarlos, Clauber, Deborah, Ruth, Thiago, Helena, Ana Alice e demais amigos que foram minha rede de apoio dentro do GFC, deixo meu profundo agradecimento.

Agradeço também à Universidade de Brasília, que promove espaços de discussão e formação científica e profissional de alto impacto. Além disso, seu caráter interdisciplinar foi fundamental para a amplitude de conhecimentos alcançados por esta

tese.

Ao laboratório Phenix, da Sorbonne Université, em Paris, agradeço por me receber em visita técnica para a execução das medidas de DLS, junto à pesquisadora Dra. Emmanuelle Dubois.

Esta pesquisa utilizou recursos e instalações do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Agradeço às equipes técnicas e científicas que acompanharam a execução das propostas na linha IPÊ do SIRIUS e no microscópio Titan Cubed Themis, no LNNano.

Este trabalho só foi possível graças à bolsa de pesquisa fornecida pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES).

Além disso, órgãos de fomento científico, como o CNPq e a FAPDF, também contribuíram para a execução de atividades deste trabalho.

Por último, agradeço a todas as pessoas que contribuíram para a realização e construção desta tese. Ciência se faz junto.

*“ Um cientista no seu laboratório não é apenas um técnico: é, também, uma criança colocada à frente de fenômenos naturais que impressionam como se fossem um conto de fadas.”*

**- Marie Curie**

# Resumo

O foco desta tese é a otimização das propriedades magnéticas de nanopartículas por meio do controle preciso da composição química e da distribuição dos cátions metálicos nos sítios da estrutura dos nanocristais, a fim de maximizar a eficiência em hipertermia magnética.

Nesse contexto, foram elaboradas nanopartículas a base de ferrita mista do tipo espinélio, de fórmula química:  $Co_xZn_yCu_zFe_wO_4@γ-Fe_2O_3$ . Essas nanopartículas foram produzidas pelo método Massart/Tourinho, que consiste na obtenção de nanopartículas de ferrita por coprecipitação em meio alcalino, seguido de um tratamento hidrotérmico de superfície, resultando na formação de nanoestruturas do tipo “core-shell”. A formação dessa estrutura permite a dispersão coloidal das nanopartículas.

Para o estudo deste novo nanomaterial, um conjunto de técnicas experimentais foi empregado, resultando em uma caracterização físico-química, estrutural e magnética detalhada. Foram investigadas a composição química (ICP-OES, EDX, XPS), a estrutura cristalina, bem como o tamanho e a polidispersão dos nanocristais (XRD, TEM) e, também, o perfil morfoquímico (STEM/HAADF e EDS). A estrutura local foi estudada por XPS (linha  $1p_{3/2}$  do Sirius), que especificou a distribuição dos cátions metálicos nos interstícios tetraédricos e octaédricos da malha elementar de simetria cúbica. Utilizando ciclos de histerese obtidos em 5 K até um campo máximo de  $\pm 7$  T, foi possível comparar valores da magnetização e da anisotropia magnética, ambos extraídos dos campos coercivo e de irreversibilidade, com valores calculados considerando contribuições ponderadas de cátions individuais em nanopartículas do tipo core/shell.

Por fim, a eficiência desses nanomateriais foi testada, determinando a potência específica de aquecimento (SPA) em experimentos de magnetohipertermia. Os resultados obtidos nesta tese evidenciam o potencial das nanopartículas de ferrita com vários metais divalentes na modulação e no controle das características estruturais e magnéticas que governam seu desempenho em diversos tipos de aplicações. Nessa perspectiva, merece ser ressaltado que nossa estratégia pode ser estendida para elaborar nanomateriais contendo cinco metais ou mais, chamados de “alta entropia”, mostrando de forma inequívoca que a pesquisa desenvolvida nesta tese é promissora.

**Palavras Chaves:** Nanopartículas magnéticas, Hipertermia magnética, Nanopartículas core-shell, Ferrita espinélio, Ferrofluido, Ferritas mistas.

# Abstract

The focus of this thesis is the optimization of the magnetic properties of nanoparticles through precise control of the chemical composition and the distribution of metal cations in the lattice sites of the nanocrystal structure, in order to maximize the efficiency in magnetic hyperthermia.

In this context, mixed spinel ferrite-based nanoparticles with the chemical formula  $Co_xZn_yCu_zFe_wO_4@γ-Fe_2O_3$  were developed. These nanoparticles were produced by the Massart/Tourinho method, which involves the synthesis of ferrite nanoparticles by coprecipitation in an alkaline medium, followed by a surface hydrothermal treatment, resulting in the formation of “core-shell” type nanostructures. The formation of this structure enables the colloidal dispersion of nanoparticles.

For the study of this new nanomaterial, a set of experimental techniques was employed, resulting in a detailed physicochemical, structural, and magnetic characterization. The chemical composition (ICP-OES, EDX, XPS), the crystalline structure, as well as the size and polydispersity of the nanocrystals (XRD, TEM), and also the morphochemical profile (STEM/HAADF and EDS) were investigated. The local structure was studied by XPS (Sirius, Ipê beamline), which specified the distribution of metal cations at the tetrahedral and octahedral interstices of the cubic symmetry unit cell. Using hysteresis loops obtained at 5 K up to a maximum field of  $\pm 7$  T, it was possible to compare values of magnetization and magnetic anisotropy, both extracted from coercive and irreversibility fields, with values calculated considering weighted contributions of individual cations in core/shell-type nanoparticles. Finally, the efficiency of these nanomaterials was tested by determining the specific absorption power (SPA) in magnetic hyperthermia experiments.

The results obtained in this thesis demonstrate the potential of ferrite nanoparticles with various divalent metals in modulating and controlling the structural and magnetic characteristics that govern their performance in different types of applications. From this perspective, it is worth emphasizing that our strategy can be extended to develop nanomaterials containing five or more metals, called “high entropy,” clearly showing that the research developed in this thesis is promising.

**Keywords:** Magnetic nanoparticles, Magnetic hyperthermia, Core-shell nanoparticles, Spinel ferrite, Ferrofluid, Mixed ferrite.

# Sumário

<b>Introdução</b>	<b>10</b>
<b>1 Ferritas do tipo espinélio: Relação entre estrutura cristalina e propriedades magnéticas</b>	<b>13</b>
1.1 Magnetismo e estrutura cristalina das ferritas do tipo $MFe_2O_4$	13
1.1.1 Estrutura cristalina	14
1.1.2 Magnetização das ferritas maciças	16
1.1.3 Anisotropia Magnetocristalina em ferritas do tipo espinélio	17
1.2 Distribuição catiônica fora do equilíbrio e nanomagnetismo	19
1.2.1 Estrutura local de nanopartículas de ferritas do tipo espinélio	19
1.2.2 Caso das nanopartículas de Ferritas Mistas	21
1.2.3 Propriedades magnéticas das nanopartículas de ferritas	22
1.2.4 Efeitos de frustração e desordem de superfície	23
<b>2 Produção de ferrofluidos a base de nanopartículas Core-Shell</b>	<b>26</b>
2.1 Aspectos gerais de estabilidade coloidal	27
2.1.1 Equilíbrio energético	27
2.1.2 Balanço das interações	28
2.1.3 Dupla Camada Elétrica - EDL	29
2.2 Síntese química de nanocoloides aquosos	30
2.2.1 Coprecipitação hidrotérmica	31
2.2.2 Tratamento de superfície e peptização	33
2.3 Espalhamento dinâmico de luz - DLS	34
2.4 Caracterização por difratometria de Raios X	36
2.4.1 O fenômeno e a extração das características cristalinas	36
2.4.2 Resultados experimentais: Estrutura e tamanhos	37
2.5 Estudos da composição química das nanopartículas	39
2.5.1 Medidas efetuadas	40
2.5.2 Estequiometria dos nanocristais coprecipitados	41
2.6 Modelo Core-Shell	42
<b>3 Investigação da morfologia e da estrutura dos nanocristais</b>	<b>45</b>
3.1 Observação direta das nanopartículas	45
3.1.1 Detalhamento e especificações dos microscópios utilizados	47
3.1.2 Caracterização das distribuições de tamanhos	48
3.1.3 Observação direta da rede cristalina das nanopartículas	51
3.1.4 Evidências da estrutura core-shell	52
3.2 Determinação da estrutura local por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	56

3.2.1	Detalhamento e especificidades da linha Ipê do Sirius . . . . .	58
3.2.2	Tratamento de dados . . . . .	59
3.2.3	Análise dos espectros de XPS . . . . .	60
3.2.4	Distribuição catiônica em ferritas mistas . . . . .	62
<b>4</b>	<b>Propriedades Magnéticas: Combinação de ordem estrutural e desordem magnética</b>	<b>64</b>
4.1	Magnetismo de nanopartículas anisométricas ferrimagnéticas . . . . .	64
4.1.1	Hipóteses e modelo de Stoner-Wohlfarth . . . . .	65
4.1.2	Comportamento de nanopartículas monodomínio: Ciclo de Histerese	66
4.2	Efeitos relacionados ao confinamento espacial e desordem magnética .	68
4.2.1	Evidência da configuração bimagnética de spins . . . . .	69
4.3	Estudo das histereses magnéticas . . . . .	71
4.3.1	Parâmetros de anisotropias extraídas a partir dos ciclos de histerese	72
4.3.2	Dados experimentais . . . . .	73
4.3.3	Magnetismo e Anisotropia em nanopartícula do tipo bimagnéticas	74
4.4	Nanopartículas e hipertermia magnética . . . . .	78
4.4.1	Mecanismos de Relaxação . . . . .	79
4.4.2	SPA e Teoria da Resposta Linear (LRT) . . . . .	81
4.4.3	Investigação experimental da SPA . . . . .	82
	<b>Conclusão . . . . .</b>	<b>87</b>
<b>A</b>	<b>Análise química por espectroscopia fluorescência de raios X por energia dispersiva</b>	<b>90</b>
<b>B</b>	<b>Análise química por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente</b>	
	<b>acoplado . . . . .</b>	<b>91</b>
<b>C</b>	<b>Cálculo dos coeficientes estequiométricos . . . . .</b>	<b>92</b>
<b>D</b>	<b>Artigo Publicado . . . . .</b>	<b>94</b>
	<b>Referências . . . . .</b>	<b>95</b>

# Introdução

A fabricação de materiais magnéticos em escala nanométrica envolve desafios significativos, especialmente relacionados ao controle rigoroso e ao ajuste fino das propriedades magnéticas. Esses ajustes são fundamentais para otimizar características como anisotropia magnética, coercividade e magnetização de saturação, que determinam o desempenho dos materiais em suas diversas aplicações.

Uma classe de materiais magnéticos que tem chamado bastante a atenção dos cientistas nas últimas décadas são as **Nanopartículas Magnéticas**. Isso se deve a fenômenos físicos característicos da baixa dimensionalidade e específicos da estrutura e geometria do material<sup>[1]</sup>. A escala de  $10^{-9}m$  induz o design de uma estrutura cristalina com átomos localizados em posições específicas.

Dentro deste contexto, as nanopartículas magnéticas podem compor um material com promissoras aplicações tecnológicas: os Fluidos Magnéticos (FM), também chamados de Ferrofluidos. Estes são formados por uma dispersão de partículas magnéticas de proporções nanométricas em meio líquido carreador<sup>[2]</sup>. A união das propriedades magnéticas das nanopartículas construídas a partir de óxidos metálicos com a fluidez do líquido proporciona maior versatilidade de aplicações.

No âmbito das aplicações biotecnológicas, esse material surge como alternativa no tratamento do câncer com a técnica de hipertermia magnética, que tem sua essência na destruição de células tumorais pelo aumento local da temperatura por meio da aplicação de campo magnético AC. Para este tipo de tratamento, o tamanho do material e parâmetros magnéticos, como a anisotropia e a magnetização de saturação, são de extrema importância para a conversão de energia eletromagnética em energia térmica<sup>[3]</sup>.

Nesse contexto, foram produzidos ferrofluidos à base de nanopartículas core-shell, com um núcleo composto por ferrita mista de cobalto, zinco e cobre em diferentes proporções, recoberto por uma casca de maghemita. A escolha dos cátions metálicos que compõem o núcleo deve-se aos comportamentos magnéticos distintos das ferritas *Bulk* de cada metal, sendo a ferrita de cobalto um material com alta anisotropia e um valor de magnetização expressivo, o cobre com menor magnetização e o zinco, sendo um material diamagnético<sup>[4]</sup>.

Além disso, estudos com ferritas mistas de Zn-Co e Zn-Mn, realizados pelo Grupo de Fluidos Complexos (GFC-UnB), indicam que a presença de zinco pode influenciar as propriedades magnéticas e estruturais<sup>[5][3]</sup>. Devido às diferentes preferências de ocupação dos cátions metálicos, há um favorecimento de uma nova dinâmica de

ocupação que pode resultar em diferentes características magnéticas. Assim, o estudo das propriedades magnéticas e estruturais está intrinsecamente relacionado.

O estudo das nanopartículas de ferrita mista do presente trabalho foi iniciado com o estudo da síntese e caracterização estrutural, química e morfológica de nanopartículas de fórmula:  $\text{Co}_{0,50}\text{Zn}_{0,25}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [6], continuando com a investigação da resposta magnética e anisotropia em amostras em pó da alíquota retirada após a primeira etapa de síntese e em pó da alíquota após peptização e ferrofluido [7]. Uma segunda síntese foi realizada e foram feitas as investigações iniciais em nanopartículas de fórmula:  $\text{Co}_{0,25}\text{Zn}_{0,50}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [8].

Esses primeiros estudos indicaram potencial em modular as propriedades magnéticas por meio da composição química. Por isso, a produção de nanopartículas com novas combinações de composição química do core tornou-se extremamente interessante para entender a relação entre a distribuição catiônica dentro da estrutura e as propriedades magnéticas, as quais são de extrema importância para diversas aplicações. Além disso, a caracterização desses sistemas apresenta peculiaridades adicionais devido à presença de estruturas complexas, como a configuração core-shell, na qual uma camada superficial de cerca de 1 nm recobre o núcleo.

Nesta presente Tese, foram realizadas quatro novas sínteses, variando as proporções de metais divalentes no núcleo da nanopartícula core-shell. Além disso, foram realizados estudos aprofundados de caracterização para compreender a relação entre a estrutura cristalina e o magnetismo.

Destaca-se que, devido a complexidade relacionada à dimensão das nanopartículas e a composição química, para a investigação da estrutura local e a observação direta, foram necessárias submissões de propostas de pesquisa para a utilização de estações experimentais robustas. Assim, foi utilizada a estação de luz IPÊ do laboratório de radiação síncrotron brasileiro Sirius (Proposal ID: 20222223) e o microscópio eletrônico de transmissão Thermo Fisher/FEI Titan Cubed Themis, no Laboratório Nacional de Nanotecnologia - LNNano, Campinas (Proposal ID: 20233555).

Assim, o objetivo geral deste trabalho é investigar a relação entre a estrutura cristalina e o magnetismo em nanopartículas do tipo  $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Cu}_z\text{Fe}_w\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , que compõem os ferrofluidos.

Dentre os objetivos específicos, destacam-se:

- (i) Síntese de fluidos magnéticos à base de nanopartículas core-shell do tipo  $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Cu}_z\text{Fe}_w\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  variando as proporções dos metais divalentes que compõem o core.
- (ii) Estudo das nanopartículas em relação à estrutura cristalina e ao diâmetro médio

e da ocupação dos cations metálicos dentro dos sítios cristalinos.

- (iii) Investigação da composição química e definição da estequiometria das nanopartículas.
- (iv) Observação direta das nanopartículas e da estrutura cristalina.
- (v) Estudo do magnetismo, anisotropia magnética e hipertermia magnética em nanopartículas bi-magnéticas a base de ferrita mista de Co-Zn-Cu.

Para a abordagem dos objetivos apresentados, este trabalho foi dividido em quatro capítulos, os quais estão organizados da seguinte forma:

- **Capítulo 1 - Ferritas do tipo espinélio: Relação entre estrutura cristalina e propriedades magnéticas** - Este capítulo é dedicado a apresentação da estrutura cristalina e sua relação com o magnetismo em nanopartículas.
- **Capítulo 2 - Produção de ferrofluidos a base de nanopartículas Core-Shell** - discute os principais requisitos para a obtenção de coloides magnéticos estáveis e a apresentação do método de obtenção de nanopartículas compostas pelos metais divalentes: *Co*, *Cu* e *Zn*. Também são relatados os estudos iniciais da estrutura cristalina do material por Difração de Raios X, além de descrever os resultados das análises da composição química e a determinação da estequiometria das nanopartículas.
- **Capítulo 3 - Investigação da Morfologia e da Estrutura dos Nanocristais** - Este capítulo é dedicado à observação direta das nanopartículas e à investigação da estrutura local das nanopartículas. Ou seja, neste capítulo são apresentados os resultados e as análises experimentais obtidas pelas técnicas de microscopia eletrônica de transmissão e de espectroscopia de fotoelétrons excitados.
- **Capítulo 4 - Propriedades Magnéticas: combinação de ordem estrutural e desordem magnética** - A última parte foi reservada para a exploração dos fenômenos magnéticos que se destacam em escala nanométrica. Para isso, são mostrados e discutidos os resultados obtidos por meio da combinação de estudos de magnetometria e cálculos teóricos para a determinação da anisotropia magnética e do magnetismo, por meio de dados referentes a distribuição catiônica na estrutura cristalina. Por fim, visando a futuras aplicações tecnológicas, um estudo de hipertermia magnética é apresentado.

# 1 Ferritas do tipo espinélio: Relação entre estrutura cristalina e propriedades magnéticas

A organização cristalina dos átomos em materiais como as ferritas constitui um ponto-chave para o estudo de suas propriedades magnéticas, em particular a magnetização de saturação e a anisotropia magnetocristalina<sup>[9, 10]</sup>. Nesse contexto, a distribuição catiônica dos íons na estrutura espinélio exerce um papel determinante, pois a forma como eles se acomodam nos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) modifica a intensidade das interações de troca e, conseqüentemente, afeta diretamente essas propriedades magnéticas. Essa correlação entre estrutura e propriedades é, portanto, intrínseca e essencial para compreender o comportamento magnético observado.

Nesse contexto, a ocupação dos átomos em posições específicas da rede cristalina pode ser decisiva para a resposta magnética frente à aplicação de campos externos. Assim, a estrutura cristalina não apenas sustenta, mas também governa as propriedades magnéticas fundamentais dos materiais.

As ferritas que serão estudadas neste trabalho possuem dimensões nanométricas e apresentam fórmula química do tipo  $MFe_2O_4$ , em que M é um metal divalente. Suas características cristalográficas resultam em propriedades magnéticas distintas, e o confinamento em nanoescala induz uma reorganização iônica dentro da estrutura cristalina, ocasionando modificações diretas nos fenômenos magnéticos.

A redução de escala também aumenta a razão superfície/volume das nanopartículas, introduzindo efeitos adicionais com contribuições significativas para o magnetismo do sistema<sup>[11]</sup>. Nesse sentido, o estudo em escala nanométrica abre a possibilidade de ampliar e ajustar as propriedades magnéticas por meio do controle estrutural, permitindo a combinação entre a estrutura e o magnetismo como estratégia central desta investigação.

A seguir, apresentamos como o ajuste da composição química e os detalhes da estrutura cristalina governam o comportamento magnético observado.

## 1.1 Magnetismo e estrutura cristalina das ferritas do tipo $MFe_2O_4$

O magnetismo em cristais iônicos tem origem nos *spins* eletrônicos desemparelhados na última camada energética e nas interações entre *spins* de átomos vizinhos.

Esses acoplamentos coletivos dão origem a fenômenos magnéticos macroscópicos, como o **ferromagnetismo** (alinhamento paralelo) e o **antiferromagnetismo** (alinhamento antiparalelo).

Nesse contexto, as **ferritas do tipo espinélio** ocupam um papel central entre os **nanomateriais multifuncionais**, pela sua capacidade de combinar propriedades magnéticas, químicas e mecânicas de maneira ajustável<sup>[12-14]</sup>. De fórmula geral  $MFe_2O_4$ , em que  $M$  é um cátion divalente (Mn, Co, Ni, Zn ou Cu), essas ferritas cristalizam em um arranjo cúbico compacto, análogo ao mineral espinélio ( $MgAl_2O_4$ ). A rede contém duas sub-redes distintas: os sítios tetraédricos (A) e os sítios octaédricos (B), cuja distribuição catiônica exerce papel determinante nas propriedades do material<sup>[1]</sup>.

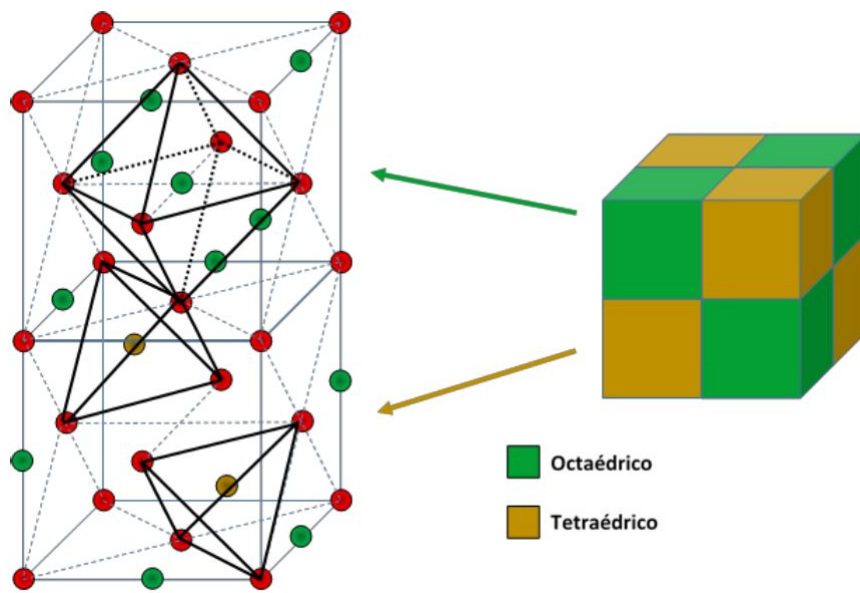
Essa ocupação influencia diretamente as propriedades magnéticas (como a magnetização de saturação  $M_S$ , a constante de anisotropia magnetocristalina  $K$  e a temperatura de transição magnética  $T_C$ ), químicas (estabilidade, reatividade) e também mecânicas, em função do tamanho dos cátions, de sua configuração eletrônica e de eventuais distorções associadas ao efeito Jahn–Teller<sup>[1]</sup>. Pequenas variações na composição ou no estado de oxidação podem, portanto, modificar de forma significativa a resposta global do sistema.

Graças a essa versatilidade, é possível modular finamente as propriedades das nanopartículas de ferrita controlando a composição química, a distribuição catiônica, a morfologia (tamanho e forma) e até mesmo a arquitetura morfológica (partículas simples ou sistemas núcleo-casca)<sup>[12-14]</sup>. Contudo, validar tais ajustes exige técnicas de caracterização poderosas, capazes de acessar simultaneamente a composição, a estrutura e a microestrutura. Entre essas técnicas, o uso da radiação síncrotron desponta como uma ferramenta indispensável para investigar a distribuição catiônica, a desordem estrutural e os efeitos de superfície, fornecendo informações essenciais para correlacionar estrutura e magnetismo em escala nanométrica<sup>[1]</sup>.

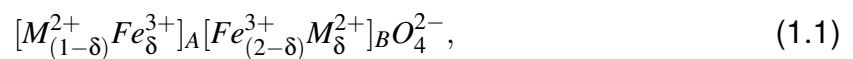
### 1.1.1 Estrutura cristalina

A simetria cristalina das ferritas do tipo espinélio é caracterizada por uma rede cúbica com 32 átomos de oxigênio empacotados de forma cúbica compacta, formando 64 sítios de simetria tetraédrica (Sítio A) e 32 interstícios de simetria octaédrica (Sítios B). Os interstícios são parcialmente ocupados pelos cátions metálicos, sendo que somente 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos são preenchidos<sup>[15] [16]</sup>.

A estrutura pode ser classificada como normal, inversa ou mista, dependendo da distribuição dos cátions metálicos nos sítios **A** e **B**. A fórmula cristalográfica abaixo explicita de forma mais contundente os detalhes:



**Figura 1** – Estrutura Cristalina do Tipo Espinélio . Em destaque em os sítios A (tetraédricos) e B (octaédricos) <sup>[17]</sup>.



em que  $\delta$  representa o fator de ocupação dos íons metálicos divalentes nos sítios octaédricos. A estrutura classificada como normal ocorre quando  $\delta = 0$  o que corresponde à presença de  $M^{2+}$  apenas no sítio A. No caso inverso, em que  $\delta = 1$ , os íons de  $Fe^{3+}$  são igualmente distribuídos nos sítios A e B, e íons divalentes ocupam somente os sítios B. Já quando a estrutura é do tipo mista, há a presença de metais divalentes e  $Fe^{3+}$  em ambos os sítios, e  $\delta$  varia entre 1 e 0 <sup>[18]</sup>.

Existe uma ocupação preferencial dos cátions divalentes que, em uma primeira análise, depende de sua configuração eletrônica (camada mais externa dos metais que compõem a ferrita).

Os cátions que apresentam distribuição eletrônica terminada em  $d^{10}$ , em geral, apresentam preferência pelo sítio A. Este é o caso do átomo de  $Zn$ , levando a ferrita *Bulk* de zinco a ser classificada como normal. As ferritas inversas são formadas por íons metálicos como  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ . Já metais com distribuição  $d^5$  não apresentam preferência específica e podem ser encontrados em ambos os sítios. O caso da ferrita de manganês é um exemplo desse tipo de estrutura. Outro metal que possui distribuição  $d^5$  é o  $Fe^{3+}$ , o que também explica sua presença em ambos os sítios da estrutura cristalina.

A seguir, mostraremos como o comportamento magnético macroscópico das ferritas resulta das propriedades individuais de cada cátion metálico e da maneira como interagem, produzindo ordenamento coletivo.

### 1.1.2 Magnetização das ferritas maciças

O magnetismo individual dos átomos em um cristal com estrutura espinélio está associado aos momentos magnéticos atômicos originados nos spins eletrônicos e no momento angular orbital dos elétrons não emparelhados. Esses momentos são quantizados em unidades do magneton de Bohr, que é uma unidade fundamental do momento magnético associada ao elétron.

O momento magnético de cada átomo da estrutura cristalina depende da configuração eletrônica e do número de elétrons não emparelhados. A interação entre esses momentos origina o comportamento magnético coletivo do sólido, como o ferro-, antiferro- ou ferrimagnetismo<sup>[19]</sup>.

A interação entre os momentos magnéticos individuais de cada átomo é denominada "Interação de Troca" (em inglês, *exchange coupling*). Energeticamente, Werner Heisenberg, descreveu a interação de troca entre íons vizinhos  $i$  e  $j$ , com spins  $S_i$  e  $S_j$  como<sup>[20]</sup>:

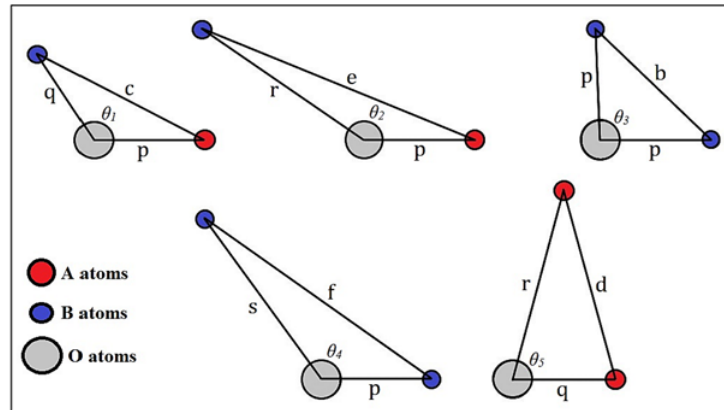
$$E_{ex} = -2J_{ex}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = -2J_{ex}|S_i||S_j|\cos\phi, \quad (1.2)$$

em que  $J_{ex}$  é a integral de troca e  $\phi$  é o ângulo entre os spins. Os modos de ordenamento coletivo dos spins estão diretamente relacionados ao sinal de  $J_{ex}$ . Isto é, quando  $J_{ex}$  é positivo, os spins se ordenam de forma paralela, pois a energia de troca é mínima. No caso em que  $J_{ex}$  é negativo,  $E_{ex}$  se torna mínima quando os spins se configuram de forma antiparalela.

Em ferritas do tipo espinélio, os íons metálicos interagem entre si através do átomo de oxigênio. Assim, o acoplamento entre os spins eletrônicos dos cátions metálicos é intermediado pelos ânions de oxigênio, sendo denominado interação de supertroca (do inglês *superexchange*).

Portanto, a distribuição dos cátions metálicos em interstícios com simetrias distintas (tetraédrica e octaédrica) contribui para que as ferritas apresentem ordenamento dos momentos magnéticos atômicos, mesmo na ausência de campo magnético externo. Essa característica é denominada *magnetização espontânea*.

Em termos da integral de troca, a interação entre spins eletrônicos dos cátions metálicos localizados em sítios A e B apresenta três configurações:  $J_{AA}(A-O-A)$ ,  $J_{BB}(B-O-B)$  e  $J_{AB}(A-O-B)$ . As interações  $J_{AA}$  e  $J_{BB}$  correspondem a interações entre os elétrons de cátions localizados em sítios de mesma simetria. Já a integral  $J_{AB}(A-O-B)$  é associada à interação entre os sítios A e B, o que a torna extremamente intensa, pois há compartilhamento do átomo de oxigênio por dois sítios cristalinos. A intensidade dessa interação depende da distância entre os íons metálicos e o oxigênio. A **Figura 2** ilustra geometricamente as configurações possíveis para a interação entre átomos metálicos nos interstícios cristalinos via átomos de oxigênio.



**Figura 2** – Representação geométrica das possibilidades de interação dos átomos metálicos e seus respectivos sítios cristalinos e o átomo de oxigênio<sup>[21]</sup>.

Os momentos magnéticos dos sítios A apresentam ordenamento paralelo entre si e os sítios B antiparalelo. A diferença de ordenamento dos spins correspondente aos cátions metálicos localizados em sítios A e B gera interações de natureza negativa, ( $J_{ex} < 0$ ) indicando ordenamento antiferromagnético. Porém, a ocupação de átomos nos sítios é distinta, o que gera momentos magnéticos resultantes orientados em sentidos opostos, mas de amplitudes diferentes. Portanto, o momento magnético resultante não é nulo, e esse comportamento é denominado **Ferrimagnetismo**<sup>[19][22]</sup>.

Teoricamente, é possível calcular a magnetização espontânea desses materiais em temperatura igual a zero Kelvin a partir da distribuição dos íons metálicos em ambos os sítios e da contribuição intersticial de cada cátion pela seguinte equação<sup>[23]</sup>:

$$m_s(0) = \frac{N_A \rho}{M_M} \left| \sum_B n_{B,B} - \sum_A n_{B,A} \right| \mu_B \quad (1.3)$$

onde  $N_A$  é o número de Avogadro,  $M_M$  a massa molar da ferrita estudada,  $\rho$  sua densidade, e  $n_{B,i}$  é o número de magnétons de Bohr associados ao sítio  $i$  por malha elementar.

A magnetização de saturação calculada pela equação (1.3) para as ferritas ideais de Cu e Co é igual a 126 kA/m e 377 kA/m, respectivamente<sup>[7]</sup>.

### 1.1.3 Anisotropia Magnetocristalina em ferritas do tipo espinélio

As interações de troca, na maioria dos casos, são consideradas isotrópicas. Isso quer dizer que a magnetização espontânea não possui direção preferencial de alinhamento na ausência de campo externo.

Em termos energéticos, a anisotropia pode ser descrita como a energia necessária para que ocorra a mudança na direção de fácil magnetização. Em materiais magnéticos, os efeitos de anisotropia podem ter origem na forma do material, na estrutura da rede cristalina e em estruturas particulares. O balanço entre esses fatores gera

estruturas magnéticas complexas e deve ser estudado levando em consideração as particularidades de cada material.

A localização de átomos em posições específicas na estrutura do tipo espinélio induz uma direção mais favorável para o alinhamento da magnetização espontânea. Essa é uma propriedade magnética definida como anisotropia magnetocristalina.

Sendo intrínseca de cada material, sua origem envolve complexas interações entre o momento atômico orbital e a rede (ou cargas da rede, segundo a *Teoria do Campo Cristalino*) e, também, do acoplamento do spin-órbita.

Um trabalho desenvolvido por R. Gerber e G. Elbinger, descreve que cada íon individual presente na estrutura cristalina contribui para a anisotropia magnetocristalina do material. Assim, a contribuição para a anisotropia de cada cátion metálico tem origem nas interações de troca e pode ser estudada via Hamiltoniano de spin, descrito como<sup>[24]</sup>:

$$H_s = g\mu_B H_{ex} S + D S_z^2, \quad (1.4)$$

em que  $g$  é o fator giromagnético do íon,  $\mu_B$  é o magneton de Bohr,  $H_{ex}$  é o campo de troca efetivo atuando sobre o spin do íon,  $S$  é o operador do spin do íon,  $D$  é a constante de anisotropia axial, e  $S_z$  é o operador de spin na direção preferencial (eixo z) da anisotropia.

O hamiltoniano de Spin descreve a energia dos íons magnéticos na estrutura espinélio. A energia de anisotropia para cada íon é derivada da interação de seu spin com o campo de troca efetivo e os efeitos do acoplamento spin-órbita representados pela constante de anisotropia axial  $D$ .

Neste mesmo trabalho, é apresentado o cálculo da contribuição individual de cada íon para a anisotropia magnética na estrutura espinélio, que é dada por:

$$k_1 = \frac{3D^2\gamma}{4kT} [-q_1 \ln y + 6(q_2 + p_1^2)], \quad (1.5)$$

e que  $\gamma = g\mu_B H_{ex}$  e  $p_1$ ,  $q_1$  e  $q_2$  são funções dependentes de  $y = \exp(-g\mu_B H_{ex}/kT)$ .

Considerando este trabalho e partindo da hipótese de que a maior contribuição para a anisotropia magneto cristalina se deve aos cátions do sítio B, a contribuição da energia de anisotropia dos íons  $Fe^{3+}$  nos sítios A é de cerca de 40% da contribuição de anisotropia dos íons  $Fe^{3+}$  nos sítios B<sup>[25]</sup>. Já que a concentração de  $Fe^{3+}$  nos sítios A é duas vezes menor do que nos sítios B, assume-se que a principal contribuição para a anisotropia vem dos cátions localizados nos sítios B (octaédricos).

Assim, considerando a ocupação relativa dos sítios B pelos cátions  $M^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , a constante de anisotropia relativa à ferrita do tipo espinélio pode ser expressa como:

$$K_{MC} = \frac{\rho N_A}{M_M} \left[ \beta(1 - \alpha_\beta)\kappa_\beta + \varepsilon(1 - \alpha_\varepsilon)\kappa_\varepsilon + \dots \right], \quad (1.6)$$

em que  $\beta$  e  $\kappa$  são os fatores de ocupação no sítio B dos íons metálicos, e que  $\kappa_\beta$  e  $\kappa_\varepsilon$  são as energias de anisotropia associadas a íons individuais presentes em sítios octaédricos.

O cálculo proposto abarca apenas a contribuição magnetocristalina para a anisotropia magnética. Para determinar a anisotropia magnética total, é necessário considerar as demais fontes de anisotropia, como a de forma e superficial.

## 1.2 Distribuição catiônica fora do equilíbrio e nanomagnetismo

Como apresentado, a distribuição dos íons metálicos pelos interstícios da estrutura cristalina está relacionada aos principais fatores que influenciam as propriedades, como magnetismo e anisotropia magnética.

Cada metal possui um sítio preferencial de ocupação dentro da estrutura cristalina. Porém, a escala nanométrica gera mudanças nas ocupações dos sítios.

Além disso, ferritas contendo mais de um metal divalente em sua composição induzem uma redistribuição dos cátions nos interstícios da estrutura cristalina, devido à possível competição pela ocupação de metais diferentes no mesmo interstício cristalino.

A seguir, serão apresentadas as nuances e particularidades da distribuição de íons dentro da estrutura cristalina em nanopartículas à base de ferrita.

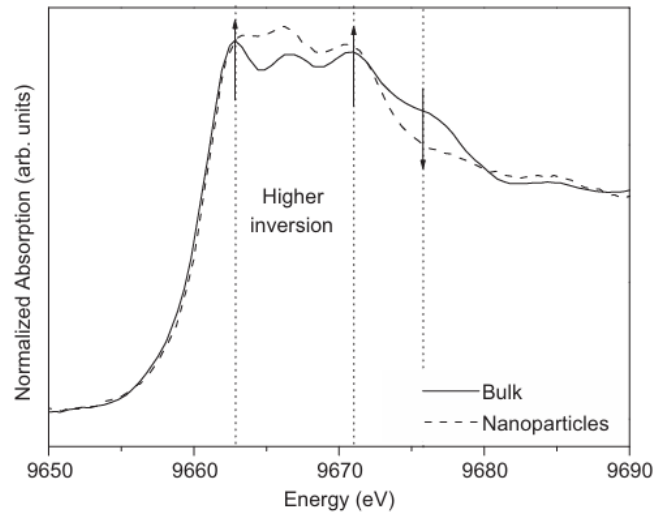
### 1.2.1 Estrutura local de nanopartículas de ferritas do tipo espinélio

Materiais em escala nanométrica organizam átomos em uma estrutura na qual o parâmetro de malha da rede cristalina se compara a medidas atômicas. Devido a isso e a fatores complexos relacionados ao equilíbrio energético do sistema, há deslocamento de átomos de sítios preferenciais para novas posições dentro da estrutura cristalográfica.

Um exemplo comum, relatado na literatura, ocorre com as nanopartículas de ferrita de zinco. Na forma *bulk*, este material apresenta preferências em ocupar o sítio tetraédrico da estrutura. Porém, há inúmeros relatos bibliográficos de que, em nanoescala, há um deslocamento de parte dos íons de zinco para o sítio B.

Estudos realizados por espectroscopia de absorção atômica - XANES, na borda K do zinco, revelam diferenças entre a ferrita *bulk* e as nanopartículas de ferrita de zinco. Como apresentado na **Figura 3**, o espectro do material nanométrico apresenta aumento

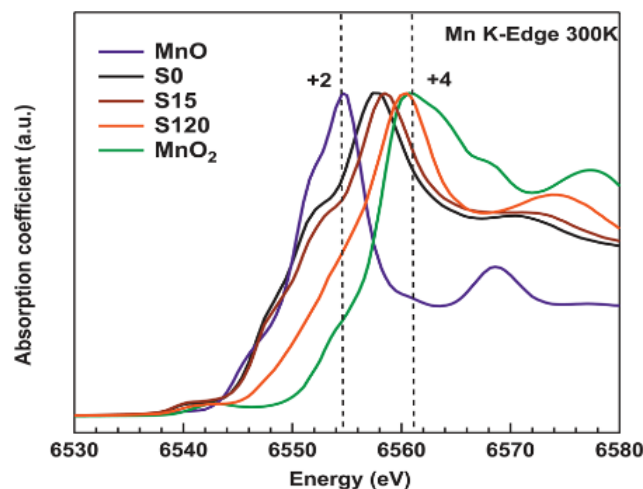
dos três picos centrais e a redução do ombro lateral, comparado ao *bulk*, indicando a migração de parte dos cátions divalentes para o sítio de simetria octaédrica<sup>[23]</sup>.



**Figura 3** – Espectro de XANES na borda K do zinco, comparando material *bulk* de zinco com amostra de nanopartícula (figura retirada da referência<sup>[26]</sup>).

O deslocamento dos íons de zinco para o sítio B induz partes dos íons de  $Fe^{3+}$  a ocuparem uma nova posição na estrutura. Relacionando esses dois fatores com a equação (1.3), chega-se à conclusão de que a magnetização espontânea do material não será nula, uma vez que a presença dos cátions de ferro em sítio octaédrico contribui para a expressão positiva da magnetização.

Outra evidência experimental da mudança de ocupação em nanopartículas foi relatada para a ferrita de manganês. Em nanopartículas core-shell de ferrita de manganês, foram constatados estados mistos de oxidação para o átomo de  $Mn$  ( $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ ), como apresentado na **Figura 4**<sup>[27]</sup>.



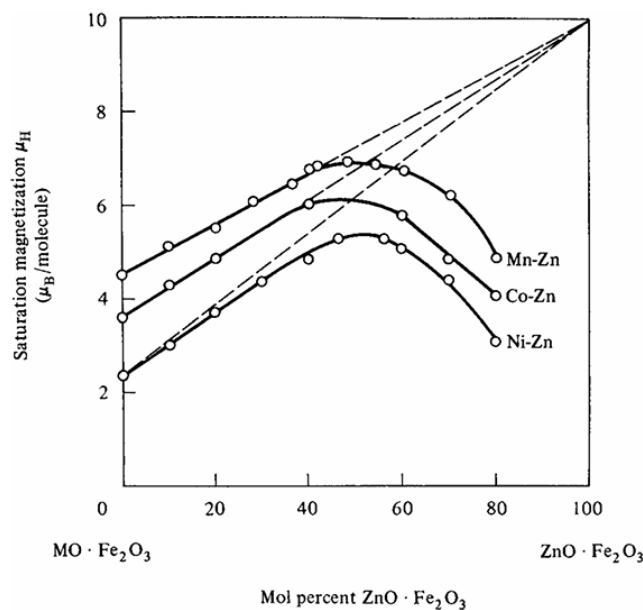
**Figura 4** – espectro de XANES da borda K do manganês em temperatura ambiente para amostras de nanopartículas core-shell de manganês e óxidos de manganês para estudo dos estados de oxidação do  $Mn$ <sup>[27]</sup>.

Em ferritas *bulk* de manganês, os cátions  $Mn^{2+}$  tendem a ocupar preferencialmente os sítios A na estrutura espinélio normal, enquanto os íons  $Fe^{3+}$  preferem os sítios B.

Devido às complexas relações para a estabilização da energia do campo cristalino, a preferência de coordenação dos cátions metálicos é fortemente influenciada pelo estado de oxidação. E, em nanoescala, devido aos estados de oxidação mistos, observa-se uma maior migração dos íons de Mn para os sítios octaédricos da estrutura espinélio (aumento do grau de inversão catiônica), com uma porcentagem de até 82% dos íons Mn em sítios octaédricos. A fuga de posições habituais modifica as interações de supertroca em nanoescala, implicando mudanças na magnetização deste material.

### 1.2.2 Caso das nanopartículas de Ferritas Mistas

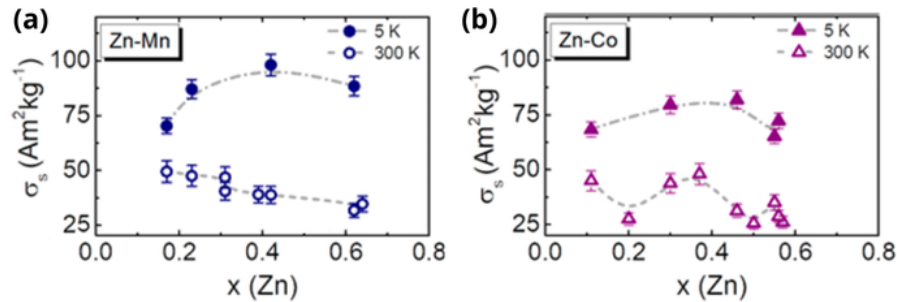
Além da redução de tamanho, a inserção de mais um metal divalente na composição da ferrita também influencia a distribuição de cátions dentro da estrutura cristalina e, conseqüentemente, induz mudanças na magnetização.



**Figura 5** – Curvas, em  $T=0$ , da mostrando a relação entre magnetização de saturação e o teor de  $Zn^{+2}$  em ferritas *bulk* de Zn-Mn, Zn-Co e Zn-Ni<sup>[4]</sup>.

Em materiais *bulk*, a incorporação de zinco em ferritas de *Mn*, *Co* e *Ni* revela um aumento na magnetização de saturação do material até uma proporção próxima de 50%. Isso ocorre devido à forte preferência do zinco em ocupar os sítios A da estrutura, provocando a migração dos demais íons com  $\mu_B$  não nulo para o sítio B. Acima de 50%, a proporção dos demais metais divalentes diminui, e a presença de íons de Zn no sítio B passa a reduzir o número de magnetons de Bohr por malha. A **Figura 5** mostra esse comportamento a uma temperatura de 0 K<sup>[4]</sup>.

Estudos experimentais em nanopartículas core-shell de ferritas mistas de Zn-Co e Zn-Mn revelam um comportamento muito parecido com o de ferritas *bulk*<sup>[3]</sup>. A **Figura 6** apresenta os dados experimentais de magnetização de saturação, em T=5 K, para essas amostras em função do teor de zinco. Nestes materiais, também nota-se o aumento da magnetização até uma proporção de 50% e, após, um leve decaimento.



**Figura 6** – Curvas, em T= 5 K e 300 K, da relação entre magnetização de satura e teor de  $Zn^{+2}$  em nanopartículas core-shell de (a) Zn-Mn e em (b) Zn-Co<sup>[3]</sup>.

Comparado às ferritas *bulk* nota-se uma suavização da variação da magnetização com o teor de zinco. Este efeito é explicado pela existência da camada superficial, shell, de maghemita e devido a fenômenos de desordem superficial de spins que surgem em nanopartículas.

### 1.2.3 Propriedades magnéticas das nanopartículas de ferritas

Como apresentado, as propriedades magnéticas de materiais cristalinos são fortemente influenciadas pela composição química, pela organização dos cátions na estrutura cristalina, pela forma e tamanho.

Em nanoescala, a redistribuição de cátions dentro da estrutura cristalina resulta em mudanças nos parâmetros magnéticos e ocorre principalmente devido à diferença de contribuição ao magnetismo dos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura cristalina do tipo espinélio. Além disso, as particularidades atômicas expressas, em magneton de Bohr,  $\mu_B$ , são responsáveis pela quantificação da magnetização em diferentes configurações químicas de ferritas.

O tamanho e a forma das nanopartículas podem favorecer a configuração de monodomínio magnético. Ou seja, o comportamento magnético dos momentos magnéticos atômicos dentro da nanopartícula é uniforme, resultando em uma única direção de magnetização. Essas características, somadas à contribuição da estrutura cristalina, fazem com que as nanopartículas possuam anisotropia magnética do tipo uniaxial.

O processo de magnetização desse material é bem descrito pelo modelo de Stoner-Wohlfarth. O modelo considera que a energia total da partícula é uma combina-

ção da energia de anisotropia, que favorece a magnetização ao longo de um eixo fácil, e da energia de Zeeman, que tende a alinhar a magnetização com o campo externo. A partir da minimização dessa energia, o modelo prevê a magnetização, a coercitividade e a histerese magnética da partícula.

Além disso, a direção de magnetização em nanopartículas pode ser mudada por flutuações térmicas. Esse fenômeno é denominado *Superparamagnetismo*.

Descrito por Néel <sup>[28]</sup>, o superparamagnetismo considera que o momento magnético da nanopartícula pode se reorientar entre estados de energia localmente estáveis, atravessando uma barreira de energia associada à anisotropia magnética da partícula:  $E = KV$ , onde  $V$  representa o volume da partícula magnética. A inversão do momento magnético depende da competição entre a energia térmica,  $k_B T$ , e a barreira de anisotropia.

O tempo característico para o momento magnético se inverter, via energia térmica, chama-se tempo de relaxação de Néel e é dado, de forma geral, pela expressão:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right), \quad (1.7)$$

em que  $\tau_0$  é um tempo característico entre  $10^{-9}$  e  $10^{-12}$  segundos,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura.

Experimentalmente, é necessário superar o tempo  $\tau_N$  para observar mudanças na direção do momento magnético. Abaixo do tempo  $\tau_N$ , a magnetização é considerada "bloqueada" em uma direção.

Ao aplicar um campo magnético, o momento magnético da nanopartícula tende a se alinhar a este, mas a energia térmica irá alterar a direção desse alinhamento. Este comportamento é análogo ao paramagnetismo. Porém, devido ao tamanho, o momento magnético de uma nanopartícula se torna muito intenso se comparado ao momento atômico, e por isso o fenômeno é chamado de *superparamagnetismo* <sup>[29]</sup>.

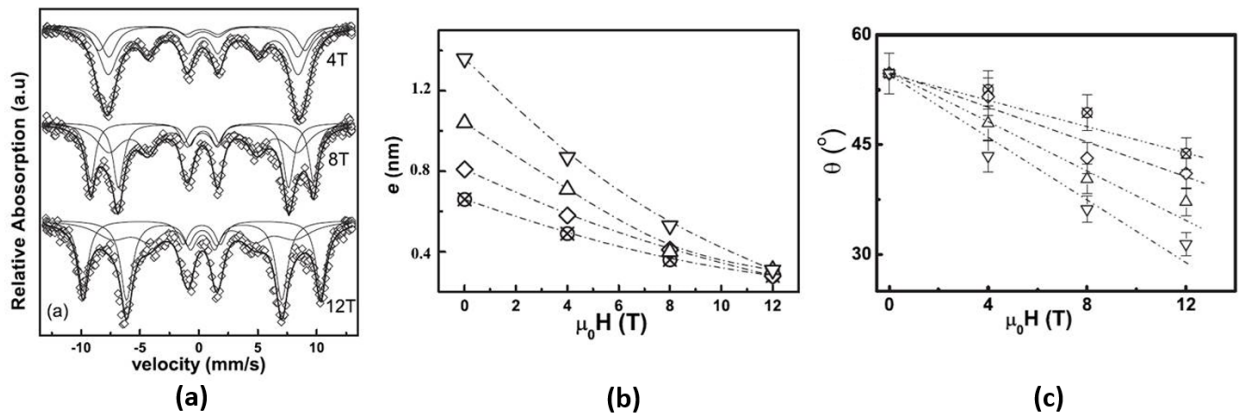
#### 1.2.4 Efeitos de frustração e desordem de superfície

Até agora, o magnetismo em materiais foi explicado por meio da interação entre átomos, da estrutura cristalina e considerando o material como um monodomínio magnético, isto é, com todos os spins apontando na mesma direção.

Em nanomateriais, há um aumento na razão superfície-volume, ou seja, a proporção de átomos na superfície do material é maior do que no restante do volume. Devido a isso, o comportamento magnético em nanopartículas pode ser dividido em duas regiões com contribuições e comportamentos magnéticos distintos.

Estudos com espectroscopia Mössbauer, em 1971, de Coey<sup>[30]</sup>, apontavam para a divisão das nanopartículas de maghemita em um núcleo com spins dispostos em arranjo normal e uma camada superficial composta de spins inclinados e não colineares, conhecidos como *Spins Canted*, em relação ao campo magnético aplicado. O comportamento dos spins na superfície é denominado frustração magnética e a estrutura superficial é, então, denominada de *spin-glass-like*.

Uma pesquisa sistemática desenvolvida pelo GFC - UnB<sup>[31]</sup>, com espectroscopia Mössbauer com campo magnético em nanopartículas de Ferrita de Ni obtidas por co-precipitação hidrotérmica, revela três contribuições distintas por parte dos íons  $Fe^{3+}$ , **Figura 7.(a)**: duas contribuições referentes aos sítios tetraédricos e octaédricos, que possuem spins alinhados colinearmente ao campo magnético, e a terceira, que demonstra a região com spins congelados de forma desordenada.



**Figura 7** – Em (a) espectro Mössbauer de nanopartículas de Ni com a aplicação de diferentes valores de campo. Em (b) estimativa da espessura da camada de spins desordenada para amostras com diferentes diâmetros. Em (c) Relação entre a angulação canted com o campo<sup>[31]</sup>.

Além disso, observa-se na **Figura 7.(b)** a redução do tamanho da camada desalinhada com o aumento do campo magnético aplicado.

Outra constatação importante deste estudo é que a porção de *spins canted* dos íons  $Fe^{3+}$  tem um ângulo médio em torno de  $54^\circ$  em relação ao campo, e este é modificado com a aplicação de  $H$ , tendendo a uma situação co-linear, como mostrado na **Figura 7.(c)**.

Trabalhos utilizando a mesma técnica, mas em nanopartículas de ferrita de cobalto, apontam que a redistribuição de cátions é responsável pela angulação dos spins e pela conseqüente desordem superficial. Foi observada uma correlação entre a distribuição dos cátions e as propriedades magnéticas, com um aumento concomitante do  $Fe^{3+}$  no sítio octaédrico (B) e da fração de *spins canted*<sup>[32]</sup>.

Neste estudo, também foi observado o fenômeno do viés de troca (exchange bias), indicando a presença de uma casca de superfície magneticamente desordenada

que interage com o interior ferrimagnético ordenado das partículas.

Assim, há uma forte evidência da existência de uma estrutura do tipo bi-magnética em nanopartículas magnéticas. Os efeitos da camada superficial desordenada, contrastando com o ordenamento do centro da partícula, também podem ser observados experimentalmente via magnetometria.

Nos capítulos seguintes, essas questões serão exploradas em detalhe: apresentaremos como a organização estrutural governa o comportamento magnético das ferritas do tipo espinélio e, em particular, como utilizaremos técnicas avançadas de caracterização, incluindo radiação síncrotron, para compreender e ajustar suas propriedades em escala nanométrica.

## 2 Produção de ferrofluidos a base de nanopartículas Core-Shell

Um dos objetivos deste trabalho é a produção de ferrofluidos baseados em nanopartículas do tipo core-shell, com uma nova arquitetura em seu núcleo, construída pela combinação de íons divalentes de cobalto, zinco e cobre com íon trivalente de ferro em um arranjo cristalino de simetria cúbica ( $MFe_2O_4$ ). A estrutura cristalina é análoga à do mineral espinélio,  $MgAl_2O_4$ , e, por isso, o composto é denominado *ferrita do tipo espinélio*.

Ferrofluidos ou fluidos magnéticos são coloides que apresentam comportamento macroscópico de um fluido homogêneo. Entretanto, o coloide magnético é um sistema bifásico contendo estruturas nanocristalinas (soluto) dispersas em um líquido carreador (solvente). A peculiaridade dos fluidos magnéticos está relacionada à sua resposta quando submetidos a um campo magnético externo, podendo ser deslocados pela ação do campo, sem separação de fase.

A manutenção da relação entre a fase sólida e a fase líquida dos ferrofluidos é importante para diversas aplicações tecnológicas. Na área de biotecnologia, suas características magnéticas podem, por um lado, ser exploradas como agente de contraste em exames de imagem e, por outro lado, a sua associação com materiais biocompatíveis pode tornar esse material altamente elegível para tratamentos de alguns tumores por meio da terapia de hipertermia magnética<sup>[33][34][35]</sup>.

A produção desses materiais pode seguir diferentes rotas de síntese, sendo especialmente diferenciadas pela etapa de obtenção das nanopartículas e pelo método utilizado para alcançar a estabilidade coloidal. Na literatura, destacam-se os métodos de decomposição térmica, o método polioliol, a solvatação térmica ou hidrotermal, e a coprecipitação hidrotérmica<sup>[36]</sup>, utilizados para sintetizar as nanopartículas. Os métodos de estabilização são baseados nos ajustes e no balanço das interações interpartícula, alcançados por repulsão estérica em ferrofluidos surfactados e repulsão eletrostática entre partículas com superfícies carregadas (ferrofluidos de dupla camada elétrica). Cada um desses métodos resulta em ferrofluidos com características diferentes.

Os coloides magnéticos elaborados neste trabalho são obtidos pelo método inicialmente proposto por Massart<sup>[37]</sup> e aprimorado por Tourinho<sup>[38]</sup>, que tem sido utilizado pelo Grupo de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília por mais de 30 anos. Ele resulta em fluidos magnéticos de nanopartículas do tipo "core-shell"(núcleo/casca) dispersas em meio aquoso, apresentando uma notável estabilidade coloidal de longo

prazo, superior a vários anos.

Esse capítulo descreve as etapas de síntese química seguidas para elaborar os fluidos magnéticos objeto deste trabalho. Ainda serão detalhadas as investigações realizadas e os resultados obtidos no que tange à estrutura cristalina, à determinação dos tamanhos médios dos nanocristais de ferritas, assim como à composição química dessas nanopartículas que possuem uma estrutura do tipo "core-shell".

## 2.1 Aspectos gerais de estabilidade coloidal

Uma importante característica dos ferrofluidos produzidos para esta tese é a estabilidade coloidal. Ferrofluidos estáveis garantem a homogeneidade ao longo do tempo e asseguram a redução da formação de aglomerados. Para maximizar a estabilidade coloidal, deve-se balancear o sistema por meio das energias e interações que o compõem.

A seguir, serão apresentados os principais parâmetros considerados na síntese dos coloides magnéticos deste trabalho.

### 2.1.1 Equilíbrio energético

As partículas dispersas em um coloide estão sob a ação do campo gravitacional. Com o passar do tempo, a ação deste campo pode provocar a sedimentação das partículas. Além disso, no caso das partículas magnéticas, a presença de um campo magnético pode também induzir a separação de fase do coloide.

A energia térmica, via processo Browniano ( $k_B T$ ) é suficiente para contrabalançar o efeito dos campos descritos sobre as partículas. Assim, igualando a energia térmica à energia gravitacional temos que<sup>[39]</sup>:

$$\frac{\text{energia térmica}}{\text{energia gravitacional}} = \frac{k_B T}{\Delta \rho V g L} \geq 1, \quad (2.1)$$

em que  $\Delta \rho$  é a diferença de densidade entre a fase sólida e a fase líquida,  $V$  o volume da nanopartícula,  $g$  é a aceleração da gravidade e  $L$  a elevação no campo gravitacional.

No caso de ferrofluidos sob ação de campo magnético, a energia térmica deve compensar os efeitos da energia Zeeman:  $E_z = \mu_0 \mu H$  em que  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo,  $\mu$  o momento magnético da partícula dado por  $\mu = M_s V$  e  $V$  o volume da partícula. Então, o diâmetro crítico desse sistema é descrito como<sup>[40]</sup>:

$$d_c \leq \left( \frac{6k_B T}{\pi \mu_0 M_s H} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.2)$$

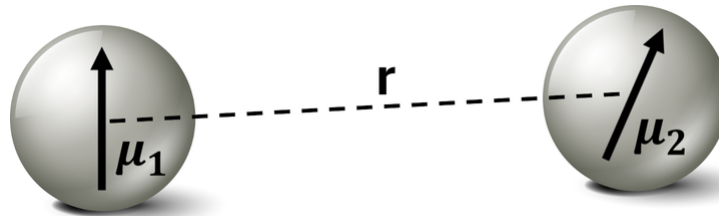
Considerando uma partícula isolada de  $Fe_3O_4$  de  $M_s = 450$  kA/m, submetida a um campo de  $H = 80$  kA/m à temperatura ambiente, apresenta um diâmetro crítico de 8,1 nm.

A estimativa do diâmetro crítico parte de um sistema uniparticulado sob a ação dos campos gravitacional e magnético. No caso de um ferrofluido real, a configuração é de maior concentração de partículas em um pequeno volume de solvente, favorecendo interações atrativas e repulsivas, que também devem ser consideradas para o estudo da estabilidade coloidal. A seguir, serão descritas as principais interações presentes em coloides magnéticos.

### 2.1.2 Balanço das interações

Em sistemas coloidais formados por nanopartículas magnéticas, há a presença de interações entre partículas que devem ser levadas em consideração para mitigar a formação de aglomerados.

Uma dessas interações advém da relação entre os momentos magnéticos das partículas dispersas. Conhecida como interação dipolar magnética, esta possui caráter atrativo e se relaciona com a distância entre as partículas e com a orientação do momento magnético, como representado na **Figura 8**.



**Figura 8** – Ilustração de duas partículas separadas por uma distância  $r$ , com momentos magnéticos  $\mu_1$  e  $\mu_2$ .

O potencial de interação dipolar magnética, normalizado pela energia térmica, entre duas partículas de momentos magnéticos  $\mu_1$  e  $\mu_2$ , separadas por uma distância centro a centro igual a  $r$ , é dado por<sup>[41]</sup>:

$$\frac{U_{mag}}{k_B T} = -\frac{\mu_0}{k_B T 4\pi r^3} \left( \mu_1 \cdot \mu_2 - \frac{3}{r^2} (\mu_1 \cdot r)(\mu_2 \cdot r) \right). \quad (2.3)$$

A dependência do potencial de interação dipolar com a orientação dos momentos magnéticos revela que uma atração máxima ocorre quando os momentos estão na mesma direção e sentido.

Então, pode-se definir um parâmetro para o acoplamento dipolar magnético entre duas partículas idênticas (com diâmetro  $D$ , volume  $V = \pi D^3/6$ , e momentos magnéticos  $\mu_1 = \mu_2 = M_s V$ ). Este parâmetro é expresso como<sup>[42]</sup>:

$$X = \frac{1}{144k_B T} \frac{\mu_0 \pi M_s^2 D^6}{r^3}. \quad (2.4)$$

Quando  $X \ll 1$ , o acoplamento é considerado desprezível, e isso ocorre devido às características das partículas ou do coloide. Ou seja, quando os momentos magnéticos individuais das partículas são muito pequenos, há a minimização da interação dipolar. No caso em que a distância  $r$  entre as partículas é muito grande ou se a energia térmica do sistema é alta o suficiente, há uma diminuição no valor de  $X$ .

Assim, é possível modular essa interação por meio da temperatura do sistema, da diluição do coloide magnético e da composição química das nanopartículas magnéticas dispersas.

Outra interação de caráter atrativo presente em coloides é a interação de Van der Waals. Descrita como<sup>[43]</sup>:

$$\frac{U_{VdW}}{k_B T} = -\frac{A}{6k_B T} \left[ \frac{2}{\alpha^2 - 4} + \frac{2}{\alpha^2} + \ln \left( \frac{\alpha^2 - 4}{\alpha^2} \right) \right], \quad (2.5)$$

$\alpha = 2R/d$ , com  $R$  sendo a distância entre os centros das partículas,  $d$  o diâmetro e  $A$  a constante de Hamaker que assume valores positivos para interações atrativas e é da ordem de  $10^{-19}$ .

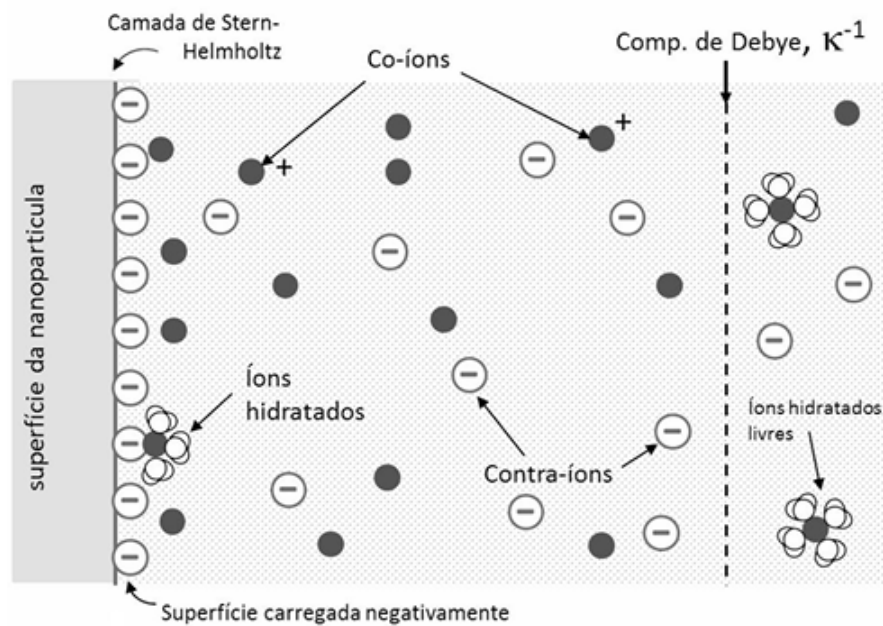
Essas duas interações atrativas devem ser compensadas por interações repulsivas para garantir a estabilidade coloidal e evitar a floculação das partículas e a formação de aglomerados.

### 2.1.3 Dupla Camada Elétrica - EDL

A estratégia adotada para garantir uma boa estabilidade coloidal neste trabalho foi potencializar a repulsão eletrostática entre as partículas por meio da dupla camada elétrica (EDL, do inglês *Electric double Layer*)<sup>[44][45]</sup>. A EDL contrapõe-se às interações de caráter atrativo: dipolares e de Van der Waals.

O caráter repulsivo da EDL é garantido pela presença de duas camadas iônicas com cargas opostas. Na superfície da partícula, há presença de uma densidade superficial de carga que é blindada eletrostaticamente por contra-íons do solvente coloidal<sup>[46]</sup>.

Como apresentado na **Figura 9**, há a formação de uma fina camada, conhecida como "*Camada de Stern-Helmholtz*", de contra-íons próxima à superfície da partícula. Uma segunda região, chamada de *Camada difusa*, é caracterizada pela presença de íons com rápida agitação térmica<sup>[47]</sup>.



**Figura 9** – Figura esquemática destacando a distribuição das em cargas em um colóide do tipo EDL-ME<sup>[40]</sup>.

Os parâmetros físico-químicos que governam a repulsão eletrostática gerada pela EDL são: pH e força iônica.

A densidade de carga que faz o valor do potencial de superfície está diretamente relacionada ao pH.

Já a blindagem do potencial pela distribuição de íons e contra-íons em torno da partícula se relaciona com a força iônica.

O estado de interação interpartículas pode ser investigado por meio de medidas de SAXS que permitem o estudo da organização local de nanopartículas dentro de um líquido conhecido. Em dispersões diluídas, com condições físico-químicas adequadas (pH e força iônica), as dispersões podem ser comparadas a um gás de partículas isoladas (independentes)<sup>[48][49]</sup>.

## 2.2 Síntese química de nanocoloides aquosos

Levando em consideração os parâmetros necessários para garantir a estabilidade coloidal, neste trabalho, optou-se pelo método de síntese proposto por Massart-Tourinho que produz coloides magnéticos à base de nanopartículas core-shell<sup>[38]</sup>. Essa rota de síntese é uma das mais populares na produção de ferrofluidos de dupla camada elétrica, que proporciona ganhos na estabilidade coloidal<sup>[44][50]</sup>.

Este método começa com a obtenção das nanopartículas por coprecipitação hidrotérmica (etapa 1). Depois, segue para a etapa 2 de tratamento superficial, que é subdividida em duas partes: a primeira, em que é feita a acidificação da superfície

das partículas coprecipitadas, e a segunda, onde é realizado um tratamento térmico com nitrato férrico. Em seguida, na última etapa (etapa 3) de peptização, as partículas são dispersas em meio aquoso, com condições físico-químicas controladas, para a obtenção de um coloide magnético estável.

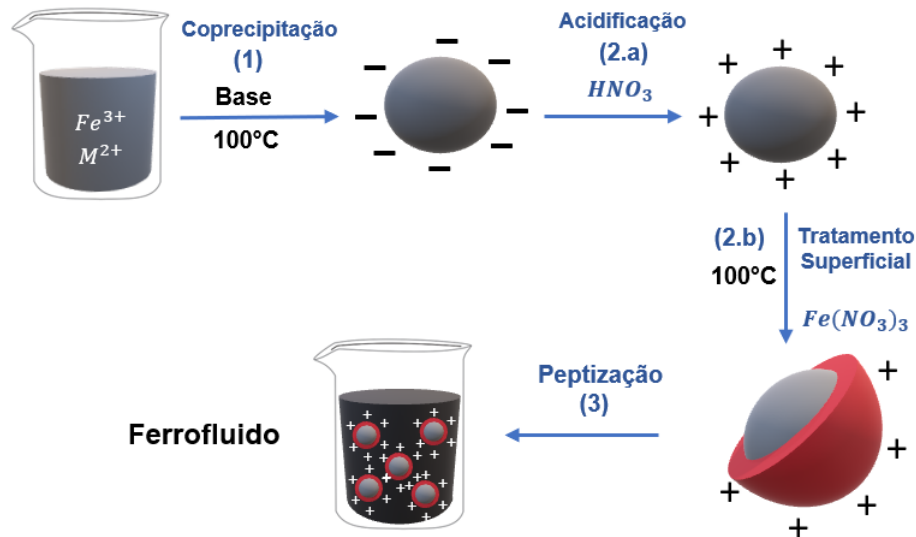
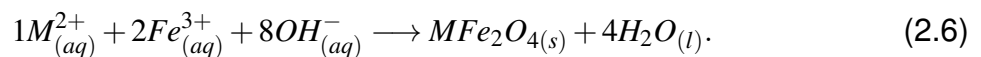


Figura 10 – Esquema geral de síntese.

O método de síntese e suas etapas são apresentadas esquematicamente na Figura 10. Os detalhes de cada etapa serão apresentados nas seções a seguir.

### 2.2.1 Coprecipitação hidrotérmica

Para a obtenção de ferrofluidos estáveis, são produzidas nanopartículas com arquitetura cristalina bem definida na primeira etapa da síntese. Esta etapa é marcada pelo processo de coprecipitação hidrotérmica, em que as nanopartículas são formadas. Para isso, soluções salinas de  $Fe^{3+}$  e demais metais divalentes  $M^{2+}$ , na proporção de 1:2, são misturadas em uma solução de base forte em ebulição. De forma genérica, a equação (2.6) apresenta a reação química que ocorre nesta etapa,



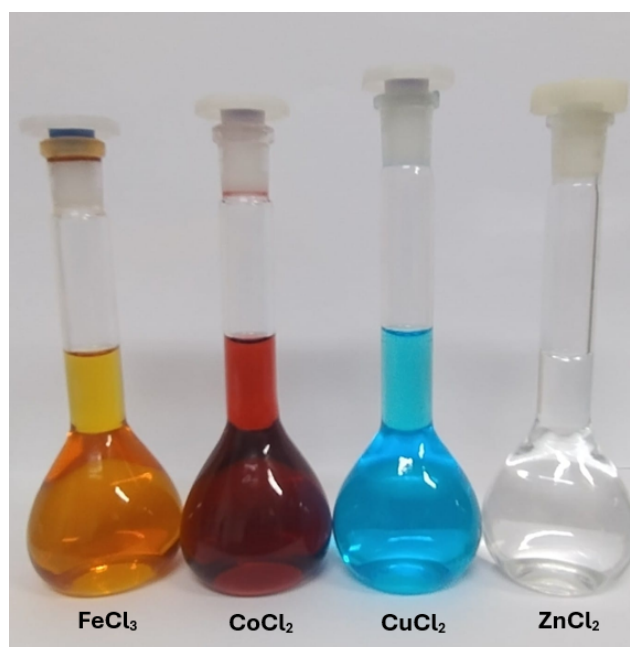
A formação de partículas nanocristalinas envolve diversos processos, dentre eles a hidrólise, polimerização, policondensação inorgânica e formação de dímeros<sup>[50]</sup>.

Na literatura, o processo é descrito por três modelos principais que diferem pelos mecanismos de nucleação e crescimento cristalino. O modelo clássico descreve que, em soluções saturadas criticamente, ocorre a nucleação das espécies precursoras. Em seguida, ocorre a difusão dos solutos sobre a superfície dos núcleos, promovendo o crescimento cristalino. Este modelo prevê a formação de partículas monodispersas<sup>[51]</sup>.

Entretanto, sínteses baseadas em coprecipitação hidrotérmica frequentemente resultam em partículas polidispersas. Nesse aspecto, o processo de obtenção é melhor

descrito pelo modelo de crescimento agregativo ou pelo processo de envelhecimento. O primeiro considera que, após o processo de nucleação, os núcleos formados podem desagregar e formar núcleos maiores. Já o processo de envelhecimento está relacionado à formação de partículas menores que são dissolvidas, liberando monômeros que recristalizam em partículas maiores<sup>[52]</sup>.

As características físico-químicas das partículas obtidas pela coprecipitação hidrotérmica podem ser controladas pelos parâmetros de síntese. Assim, a natureza dos sais metálicos (cloreto ou nitrato), os parâmetros físico-químicos, a concentração e a natureza da base (pH e força iônica), a temperatura e o volume das soluções, a velocidade de adição dos reagentes e a velocidade de agitação são alguns dos detalhes importantes para a reação descrita na equação 2.4.



**Figura 11** – Balões volumétricos contendo parte das soluções metálicas utilizadas para síntese de nanopartículas desse trabalho.

Neste trabalho, a síntese tem por objetivo a obtenção de fluidos magnéticos estáveis a base de nanopartículas do tipo core-shell, em que o núcleo possui arquitetura de uma ferrita mista composta por diferentes proporções dos metais divalentes: cobalto, cobre e zinco. Desta forma, a fórmula química que melhor representa a organização desses átomos é a seguinte:



sendo que  $x$  representa a proporção de cobalto,  $y$  de zinco,  $z$  de cobre e  $w$  de ferro.

Para alcançar a arquitetura proposta, optou-se pela utilização de sais cloreto ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  e  $\text{ZnCl}_2$ ). Foram preparados 500 ml de soluções (apresentadas na **Figura 11**) em concentração de 0,5 mol/l de metais em diferentes proporções,

respeitando a relação de 1:2 entre metais divalentes e ferro, com a estequiometria nominal apresentada na **Tabela 1**. Essas soluções foram aquecidas e, em seguida, adicionadas a um béquer com 2 litros de  $NaOH$  2 molar, próximo ao ponto de ebulição.

Sobre agitação e aquecimento, as soluções de metais e hidróxido de sódio foram mantidas por 30 minutos. Após isso, o béquer foi colocado sobre um ímã para decantação. Assim, um precipitado escuro foi obtido, correspondente às nanopartículas formadas. O sobrenadante quase transparente foi sugado e, então, sucessivas lavagens com  $H_2O$  foram realizadas a fim de remover os co-íons e contra-íons dissociados no processo de síntese pelos reagentes envolvidos.

**Tabela 1** – Parâmetros de síntese química por coprecipitação e é do tratamento de superfície.

Amostra	x	y	z	w	Tempo no ácido (h)	cor do sobrenadante
<b>BL3</b>	0,50	0,25	0,25	2	7	marrom claro
<b>BPW1</b>	0,25	0,50	0,25	2	8	rosado
<b>BCP1</b>	0,70	0,15	0,15	2	3	azul
<b>PB1</b>	0,25	0,25	0,50	2	5:30	amarelo queimado
<b>PB2</b>	0,15	0,70	0,15	2	4:30	laranja
<b>PB3</b>	0,15	0,15	0,70	2	2:30	azul claro

### 2.2.2 Tratamento de superfície e peptização

Em seguida, a etapa 2.a é iniciada com a acidificação do sistema com  $HNO_3$  para a reversão da carga superficial e a dissolução de subprodutos. A metodologia clássica dessa etapa para nanopartículas de cobalto é deixar o precipitado em banho ácido por 12 horas. Porém, notou-se evolução na coloração do sobrenadante, que passou a apresentar colorações diversas, as quais podem estar relacionadas as soluções metálicas que foram utilizadas na etapa de coprecipitação.

A **Tabela 1** apresenta a relação entre o tempo de acidificação e a coloração do sobrenadante. Observou-se que as 12 horas tradicionais eram demasiadas para nanopartículas mistas, uma vez que a coloração do sobrenadante aponta para a saída de metais divalentes da estrutura ou a dissolução de partículas menores, o que poderia afetar significativamente a estequiometria final do material.

Após a acidificação do sistema, as partículas encontram-se carregadas positivamente em sua superfície, porém, quimicamente instáveis em meio ácido. Então, na etapa 2.b, é realizado um banho com solução de nitrato férrico 0,5 M a temperatura de 100 °C. Este tratamento resulta em enriquecimento férrico superficial, formando nanopartículas com estrutura núcleo/casca (do inglês Core/Shell)<sup>[53]</sup>.

Em seguida, o béquer foi colocado novamente sobre um ímã. Então, um precipitado escuro e um sobrenadante amarelo se formaram, e o sobrenadante foi removido

por se tratar do nitrato férrico que não foi incorporado a superfície da partícula.

Após a etapa de recobrimento, é necessário, novamente, regular a força iônica do sistema. Então, para retirar o excesso de contra-íons e ajustar o pH, foram realizadas sucessivas lavagens com acetona e alíquotas de água destilada, gerando, assim, os ferrofluidos magnéticos estáveis, compostos de nanopartículas core/shell, com a arquitetura do core próxima do planejado.

## 2.3 Espalhamento dinâmico de luz - DLS

Para investigar a suspensão coloidal das nanopartículas, foram realizadas medidas de DLS no Laboratório Phenix da Universidade Sorbonne com o equipamento VascoKin da Cordouan Technologies.

Este equipamento oferece uma vantagem significativa para o estudo de ferrofluidos: o modo de retroespalhamento permite a análise de amostras mais concentradas ( $0,05\% \leq \phi \leq 40\%$ ), evitando a necessidade de diluição.

O laser do equipamento opera em um comprimento de onda de 638 nm e o detector está configurado em modo de retroespalhamento a um ângulo de  $170^\circ$ .

Experimentalmente, o laser do equipamento ilumina as partículas do coloide, e elas dispersam essa luz em diferentes direções. A técnica analisa as flutuações temporais na intensidade da luz espalhada, causadas pelo movimento das partículas, para determinar o coeficiente de difusão translacional das partículas

A física por trás dessa técnica é baseada no movimento browniano, que resulta de colisões entre partículas coloidais estáveis e moléculas do solvente. Nesta interação, a energia é transferida, induzindo movimento nas partículas, que se movem mais rapidamente conforme seu tamanho diminui, o que indica um coeficiente de difusão mais alto.

Em um cenário onde as interações são negligenciáveis, o diâmetro hidrodinâmico,  $d_h$ , pode ser obtido usando a Equação de Stokes-Einstein<sup>[54]</sup>:

$$D_m = \frac{k_B T}{3\pi\eta d_h}, \quad (2.8)$$

em que  $D_m$  é o coeficiente de difusão translacional e  $\eta$  é a viscosidade do solvente.

No equipamento, um laser com frequência constante é direcionado à amostra, e a luz espalhada pelas partículas é detectada a um ângulo específico ao longo do tempo. O equipamento mede a função de correlação de intensidade  $g_1(t)$ , que, para amostras polidispersas de ferrofluido, é descrita como<sup>[55]</sup>:

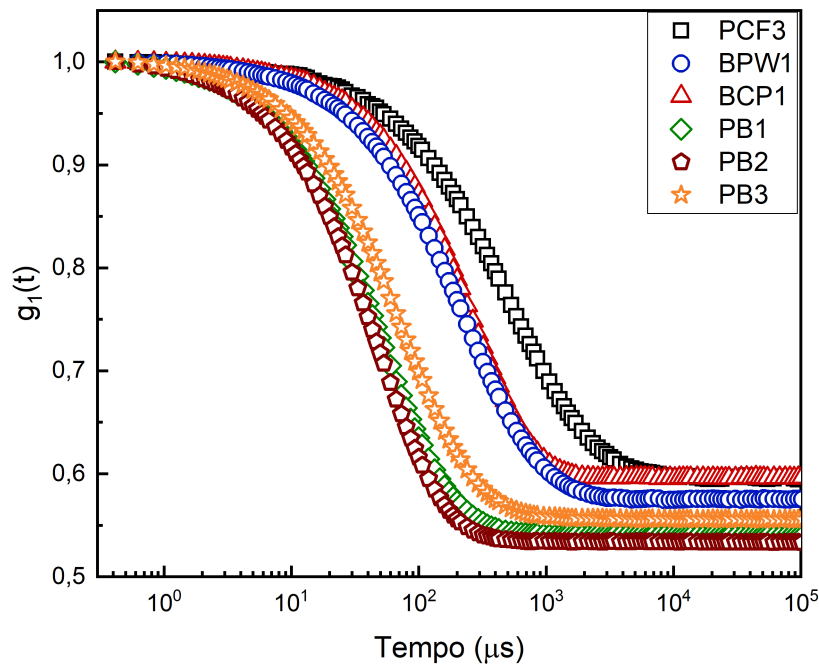
$$g_1(t) = \int_0^\infty G(\Gamma) e^{-\Gamma t} d\Gamma, \quad (2.9)$$

em que  $G(\Gamma)$  descreve a distribuição das taxas de decaimento ( $\Gamma = D_1 q^2$ ). Para analisar a função de correlação de sistemas discretamente polidispersos, utiliza-se o método de expansão de cumulantes<sup>[56]</sup>. A parte inicial da função  $g_1$  é ajustada ao decaimento exponencial expresso em série de potências como:

$$\ln g_1(t) = -\bar{\Gamma}t + \frac{\alpha_2}{2}t^2, \quad (2.10)$$

em que  $\bar{\Gamma}$  é a taxa média de decaimento e  $\alpha_2$  é a variação da distribuição da taxa de decaimento.

A **Figura 12** apresenta as curvas de correlação  $g_1(t)$  obtidas experimentalmente. Comparando o tempo de decaimento entre as amostras, nota-se que há dois grupos: um com o decaimento mais rápido do que o outro.



**Figura 12** – Curvas de correlação.

Essa abordagem fornece informações valiosas sobre o comportamento da amostra com um número mínimo de parâmetros. Além disso, a forma da função de correlação em intervalos de tempo mais longos revela se uma fração significativa de objetos maiores está presente.

O método de cumulantes fornece o tamanho hidrodinâmico médio ponderado pela intensidade,  $d_h$ . Além disso, o método permite determinar a polidispersão ( $\sigma_h$ ), que corresponde a distribuição de tamanhos de partículas dispersas no solvente.

**Tabela 2** – Valores obtidos experimentalmente por espalhamento dinâmico da luz - DLS para os ferrofluidos elaborados nessa tese com fração volumétrica  $\phi = 1\%$ .

<b>Amostra</b>	$d_h(nm)$	$\sigma_h$
<b>PCF3</b>	397,9	0,20
<b>BPW1</b>	160	0,19
<b>BCP1</b>	159,5	0,18
<b>PB1</b>	33,8	0,26
<b>PB2</b>	31	0,23
<b>PB3</b>	48	0,31

A **Tabela 2** apresenta os resultados obtidos após a aplicação do modelo de cumulantes as curvas de correlação obtidas por DLS. Nota-se uma diferença significativa entre os valores de  $d_h$  nas amostras. Sendo que o maior valor se refere a amostra PCF3.

O diâmetro hidrodinâmico não corresponde diretamente ao tamanho real das partículas dispersas. O  $d_h$  refere-se ao valor de uma esfera rígida formada pela combinação entre a partícula e uma estrutura iônica que se forma em torno da superfície e se move com a mesma velocidade. Esta estrutura é semelhante a uma nuvem e tem relação com a força iônica da dispersão coloidal. Além disso, mudanças na dupla camada elétrica afetam diretamente a velocidade de difusão. Isto é, uma maior concentração de íons em torno da partícula reduz a velocidade de difusão e resulta em um maior diâmetro hidrodinâmico.

## 2.4 Caracterização por difratometria de Raios X

A fim de investigar os tamanhos médios das nanopartículas sintetizadas e caracterizar a estrutura cristalina das amostras obtidas pela rota de síntese apresentada, foram realizadas medidas de difração de raios X (método de Debye-Scherrer ou método de difração de pó), que é uma técnica amplamente utilizada na caracterização estrutural de materiais.

### 2.4.1 O fenômeno e a extração das características cristalinas

Esta técnica experimental consiste na detecção de fótons difratados após um feixe de raios X irradiar uma amostra em um ângulo específico.

Em 1913, Sir W. H. Bragg e seu filho Sir W. L. Bragg explicaram a difração de raios X em cristais pela reflexão especular da radiação em planos atômicos. As interferências entre feixes refletidos por dois planos consecutivos permitem observar a existência de direções específicas, caracterizando famílias de planos cristalinos envolvidos na reflexão<sup>[57]</sup>.

Escrevendo a condição de interferência construtiva entre feixes refletidos pela estrutura cristalina, é possível determinar a relação entre a posição angular do pico de difração e o espalhamento entre dois planos adjacentes. Esta é a interpretação apresentada por Bragg, *lei de Bragg*, descrita pela seguinte equação:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (2.11)$$

em que  $\theta$  é o ângulo de incidência, ou ângulo de Bragg,  $n$  é um número inteiro relacionado à ordem de reflexão do feixe incidente e  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe.

Considerando um feixe monocromático de comprimento de onda  $\lambda$ , a posição do pico de difração é indexada pelos índices de Miller:  $h$ ,  $k$  e  $l$ , que descrevem a família de planos cristalinos correspondente ao pico de difração. Assim, a distância interplanar ( $d_{hkl}$ ) relaciona-se diretamente com o parâmetro de malha e é descrita como:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (2.12)$$

sendo  $a$  o parâmetro de malha da rede cristalina de simetria cúbica.

A partir da posição do pico de difração e de sua largura, é possível determinar o diâmetro médio das nanopartículas utilizando a equação de Scherrer<sup>[58]</sup>:

$$d_{RX} = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2.13)$$

em que  $\kappa$  é um fator adimensional dependente do formato do nanocristal (para esferas, é 0,9) e  $\beta$  é a largura a meia altura do feixe difratado. Esse diâmetro corresponde a extensão espacial média da rede cristalina.

A intensidade dos picos de difração é determinada pelo conjunto de átomos posicionados em cada nó da rede cristalina. Portanto, depende da composição química e da simetria do grupo de átomos. Uma análise mais completa pode ser realizada em difratogramas obtidos em condições experimentais mais adequadas (intensidade, resolução, ruído, ..) utilizando, por exemplo, o método de refinamento de Rietveld<sup>[59]</sup>.

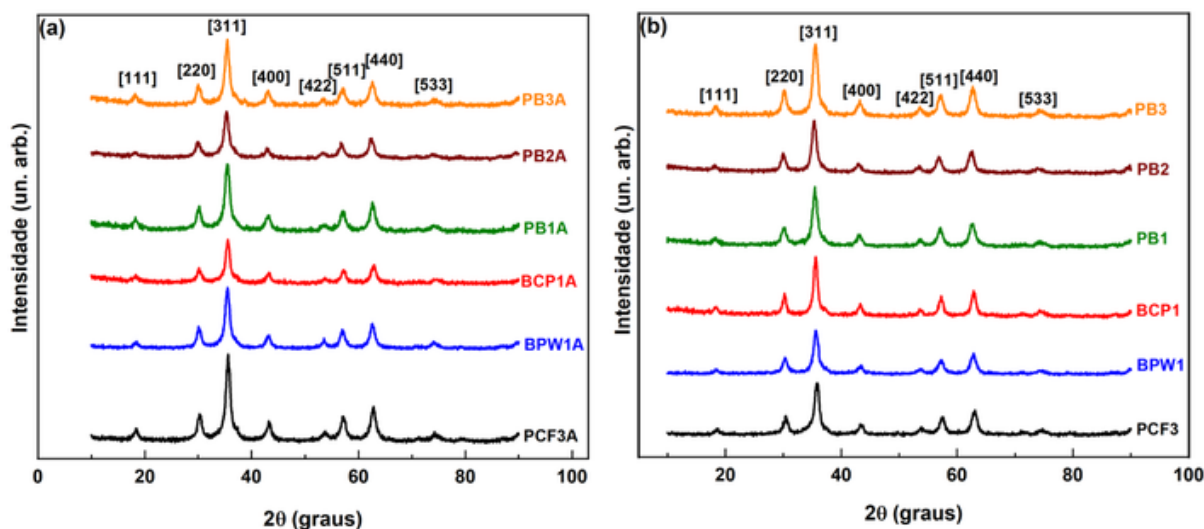
Esse tipo de análise, quando combinado com outras técnicas (XAS, XPS, NPD) fornece informações acerca da distribuição de cátions nos interstícios tetraédricos e octaédricos da estrutura espinélio de nanocristais de ferritas<sup>[27]</sup>.

Nesta parte do trabalho, focaremos na identificação da estrutura cristalina e na determinação dos tamanhos dos nanocristais de ferrita sintetizados.

#### 2.4.2 Resultados experimentais: Estrutura e tamanhos

Os experimentos de difração de raios X foram realizados na Central Analítica do Instituto de Química localizado na Universidade de Brasília - UnB, utilizando um

difratômetro da marca Bruker, modelo D8 FOCUS. Todas as amostras foram medidas na forma de pó. O experimento foi realizado na faixa de  $2\theta$  entre  $10^\circ$  e  $90^\circ$ , usando radiação  $K_\alpha$  do cobre, com comprimento de onda  $\lambda$  igual a  $1,54 \text{ nm}$ .



**Figura 13** – Difratomogramas das amostras sintetizadas nesse trabalho. Em (a) resultados das medidas de DRX para alíquota colhetada após etapa de coprecipitação. Em (b) pó da amostra após peptização.

A **Figura 13** apresenta os difratogramas de todas as amostras em duas etapas de síntese distintas: logo após a coprecipitação e após o tratamento com nitrato férrico. Ou seja, a **Figura 13. (a)** refere-se a partículas sem shell e a **Figura 13. (b)** corresponde a nanopartícula final pós-formação da casca superficial de maghemita.

Em ambas as etapas de síntese, de todas as amostras, não há indicação de formação de subprodutos e não há presença de duas fases ou picos fora da estrutura espinélio, o que aponta para a formação de uma ferrita com três metais na estrutura. Assim, é garantida a qualidade da síntese. A partir dos difratogramas, foi feita a comparação de sua indexação com os padrões da base ICDD – Powder Diffraction File™, indicando que a estrutura formada é do tipo espinélio. Os picos observados coincidem com os padrões de referência  $CoFe_2O_4$  (PDF 22-1086),  $MnFe_2O_4$  (PDF 10-0319),  $ZnFe_2O_4$  (PDF 77-0011) e  $CuFe_2O_4$  (PDF 25-0283), confirmando a formação da fase espinélio<sup>[60]</sup>.

Quantitativamente, os resultados foram analisados com o auxílio da *Lei de Bragg*, que nos fornece o espaçamento interplanar, o qual, como mostrado, se relaciona com o parâmetro de malha que corresponde à aresta da estrutura cúbica. Além disso, utilizando o *formalismo de Scherrer*, foi possível determinar o diâmetro médio das nanopartículas. Na tabela 1, são apresentados os valores encontrados para o parâmetro de malha, diâmetro médio ( $d_{RX}$ ) e parâmetro de malha,  $\langle a \rangle$ .

Nota-se que as amostras apresentam um diâmetro médio entre 8 e 11 nm, sendo que, a amostra BCP1 é a que apresenta o maior diâmetro. Além disso, observa-

**Tabela 3** – Valor para diâmetro médio de raios  $x$ ,  $d_{RX}$ , e parâmetro de malha,  $\langle a \rangle$ .

Amostra	Etapa de Síntese	$d_{RX}(nm)$	$\langle a \rangle (nm)$	$\langle a \rangle_{vegard} (nm)$
PCF3	1	8,84	0,839	0,836
PCF3	3	9,22	0,835	
BPW1	1	8,37	0,834	0,839
BPW1	3	9,01	0,832	
BCP1	1	9,06	0,837	0,835
BCP1	3	10,86	0,836	
PB1	1	7,81	0,839	0,838
PB1	3	8,39	0,838	
PB2	1	7,72	0,842	0,841
PB2	3	8,76	0,842	
PB3	1	8,29	0,839	0,836
PB3	3	8,50	0,840	

se que, após a etapa de tratamento superficial com nitrato férrico, o diâmetro das nanopartículas em todas as amostras aumenta, indicando a formação de uma camada superficial, e a dissolução de partículas menores devido aos processos de formação cristalina na etapa de acidificação do sistema.

A partir dos dados apresentados na **tabela 3**, nota-se que o parâmetro de malha  $\langle a \rangle$  possui um valor referente à formação de ferrita com estrutura espinélio e observa-se proximidade com os valores tabelados para as ferritas *bulk* de cobalto: 0,833 nm, zinco: 0,844 nm, e cobre: 0,835 nm<sup>[53]</sup>.

Devido a variação das composições químicas das amostras, pode-se analisar os parâmetros de malha pela *Lei de Vegard*<sup>[61]</sup>. Assim, partindo da estequiometria pretendida para o núcleo das nanopartículas e dos valores dos parâmetros de malha das ferritas **bulks** simples, pode-se estimar o valor da ferrita mista de Co-Zn-Cu.

Os valores obtidos para  $\langle a \rangle$  via a lei de Vegard são apresentados na **Tabela 3**. Observa-se a proximidade entre os valores obtidos experimentalmente e os empíricos por meio da Lei de Vegard. Porém, como as amostras possuem diferentes proporções de metais divalentes, é necessário analisar também a composição química para entender sua influência no tamanho e em outros efeitos na estrutura cristalina, que podem explicar as diferenças entre os resultados experimentais e os calculados.

## 2.5 Estudos da composição química das nanopartículas

A redução à nanoescala e as pequenas proporções dos metais divalentes que compõem a arquitetura do núcleo das nanopartículas tornam a determinação da composição química um desafio experimental. Por isso, a combinação de diferentes técnicas foi necessária para a precisão deste estudo.

A investigação da composição química das nanopartículas sintetizadas neste trabalho foi realizada por diferentes técnicas de espectroscopia.

A espectroscopia funciona por meio da análise das alterações nos níveis de energia dos átomos da amostra quando expostos a uma fonte de radiação. As interações resultantes (como absorção, emissão ou espalhamento) são captadas e convertidas em um espectro.

### 2.5.1 Medidas efetuadas

A primeira técnica utilizada para investigação da composição química das nanopartículas é a Espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDX), que foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química IQ/UnB utilizando um espectrômetro da fabricante Shimadzu e modelo EDX-720.

O Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva funciona irradiando a amostra com um feixe de raios X primários. Essa radiação excita os átomos da amostra, fazendo com que eles emitam raios X característicos, específicos de cada elemento presente.

O detector do equipamento mede a energia desses raios X emitidos, que corresponde à diferença de energia entre as camadas eletrônicas dos átomos. Esses dados são, então, processados para gerar um espectro, onde cada pico representa um elemento químico presente na amostra.

Assim, a técnica permite identificar e quantificar rapidamente os elementos da amostra de forma não destrutiva, exigindo pouca preparação e sendo aplicável a diversos tipos de materiais.

Uma segunda técnica de espectroscopia foi utilizada para estudar a composição química das nanopartículas coprecipitadas e, principalmente, para investigar as concentrações metálicas dos ferrofluidos. Foram realizadas medidas de Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), do inglês: *Inductively Coupled Plasma Optical Emission spectroscopy*.

Esta técnica espectroscópica consiste em uma tocha formada por plasma de argônio que, ao entrar em contato com os átomos da amostra, ioniza-os e, excitados, passam a emitir fótons com comprimentos de onda característicos de cada elemento. O equipamento, da marca Agilent, modelo 5100, encontra-se instalado no laboratório de Geoquímica da Universidade de Brasília.

## 2.5.2 Estequiometria dos nanocristais coprecipitados

A determinação da estequiometria da amostra é um dos desafios deste trabalho; isso porque a dinâmica de ocupação dentro dos sítios cristalinos por metais divalentes, no momento da síntese, ainda é um estudo relativamente novo.

Os primeiros trabalhos aprofundados sobre nanopartículas do tipo core-shell analisaram apenas ferritas simples, o que garantia a estequiometria no núcleo das nanopartículas, como foi demonstrado para nanopartículas de ferritas simples de cobalto, zinco, cobre e níquel<sup>[62][27]</sup>. Esses trabalhos demonstram que, logo após a etapa de coprecipitação, o núcleo da partícula apresenta fração molar por metal divalente,  $\chi_M$  igual a 0,33; como analisado pelas técnicas de AAS, ICP e EDX<sup>[53]</sup>. Essa fração considera o empacotamento cúbico compacto da estrutura cristalina, contendo 32 átomos de  $O^{-2}$ , e que, na estequiometria ideal, a fração de ferro é duas vezes maior do que a fração de metal divalente.

Estudos mais recentes sobre nanopartículas de ferritas mistas contendo zinco em sua composição revelam uma possível fuga estequiométrica com o aumento do teor de zinco. Esses estudos compreendem a síntese e caracterização de ferritas mistas de Co-Zn e Mn-Zn, que apresentam resultados que convergem para essa suposição. Neles, são apresentados valores de  $\chi_M$  diferentes do habitual, quebrando a relação 1:2 encontrada entre os metais divalentes e o ferro em nanopartículas de ferrita simples<sup>[63][3]</sup>.

Em trabalhos anteriores em que se observou a fuga, a abordagem adotada foi a de considerar que a soma dos coeficientes estequiométricos do Fe e dos metais divalentes se manteria 3, o que resultou em enriquecimento de átomos de oxigênio.

Neste trabalho, a inclusão de um terceiro metal divalente apresenta um novo desafio na determinação dos coeficientes estequiométricos reais.

Por isso, propomos uma nova metodologia para a determinação dos coeficientes estequiométricos, respeitando a eletroneutralidade da ferrita. Para isso, utilizam-se os resultados obtidos pela técnica de análise de composição química por EDX e ICP-OES. Então, considerando as valências de cada metal, encontra-se a carga de cada elemento.

Partindo disso, ainda temos um sistema de 4 equações com 4 incógnitas que só pode ser solucionado impondo ao sistema que a soma das cargas totais dos metais deve ser equiparada a carga dos 4 átomos de  $O^{-2}$ . Esta imposição parte do princípio de que não há vacância ou excesso de oxigênio na estrutura, para garantir a estrutura cristalina e a configuração dos interstícios da rede.

Dessa forma, encontramos as estequiometrias experimentais apresentadas na **Tabela 4** para as nanopartículas do tipo  $Co_xZn_yCu_zFe_wO_4@ \gamma - Fe_2O_3$ .

**Tabela 4** – Comparação dos resultados obtidos para análises químicas após etapa de coprecipitação.

Amostra	EDX					ICP				
	x	y	z	w	$\chi_m$	x	y	z	w	$\chi_m$
<b>PCF3</b>	0,52	0,24	0,24	2,00	0,32(1)	0,54	0,22	0,26	1,97	0,34(1)
<b>BPW1</b>	0,18	0,45	0,22	2,10	0,29(1)	0,29	0,42	0,25	2,03	0,32(1)
<b>BCP1</b>	0,71	0,16	0,14	1,99	0,33(1)	0,73	0,14	0,16	1,97	0,36(1)
<b>PB1</b>	0,25	0,25	0,47	2,02	0,32(1)	0,27	0,24	0,51	1,98	0,34(1)
<b>PB2</b>	0,15	0,53	0,15	2,11	0,28(1)	0,16	0,51	0,17	2,10	0,29(1)
<b>PB3</b>	0,07	0,16	0,68	2,06	0,31(1)	0,16	0,16	0,74	1,96	0,35(1)

Os valores apresentados na **Tabela 4** revelam uma concordância entre as técnicas experimentais que apresentam valores muito próximos para os coeficientes estequiométricos: x, y, z e w.

A **Tabela 4** também apresenta os valores encontrados para o  $\chi_M$  após a etapa de coprecipitação. Nota-se que os valores obtidos por ambas as técnicas se aproximam do valor ideal de 0,33 para ferritas estequiométricas. Porém, apesar de pequena, a divergência aponta para fuga estequiométrica já relatada em ferritas mistas obtidas seguindo a mesma rota de síntese.

A maior fuga é observada nas nanopartículas com maior proporção de zinco. Esta fuga também é relatada em trabalhos com ferritas mistas de Zn-Mn e Co-Zn. As nanopartículas sintetizadas neste trabalho possuem três metais divalentes em sua composição, com diferentes afinidades de ocupação de sítios na estrutura cristalina. O aumento da proporção de zinco pode gerar competição na ocupação do sítio tetraédrico, o que pode explicar, em parte, a fuga dos cátions metálicos de Zn.

Os detalhes e as equações utilizadas para o cálculo dos coeficientes estequiométricos são apresentados no Apêndice C deste trabalho.

## 2.6 Modelo Core-Shell

Como apresentado na descrição da síntese, as nanopartículas desse trabalho, além de possuírem um núcleo formado por ferrita mista, possuem uma casca (shell) superficial de maguemita, resultado da etapa 2b de síntese, como mostra a figura 6.

A determinação da composição química do núcleo foi realizada pela dosagem química dos metais (Fe, Co, Zn, e Cu) pela técnica de ICP-OES. Por essa técnica, são obtidas as concentrações de cada metal em uma amostra líquida diluída, possibilitando o estudo da fração volumétrica do ferrofluido, ou seja, da partícula em solução por meio da concentração de cada metal. O estudo das frações volumétricas do core e do shell é feito utilizando as seguintes equações<sup>[6]</sup>:

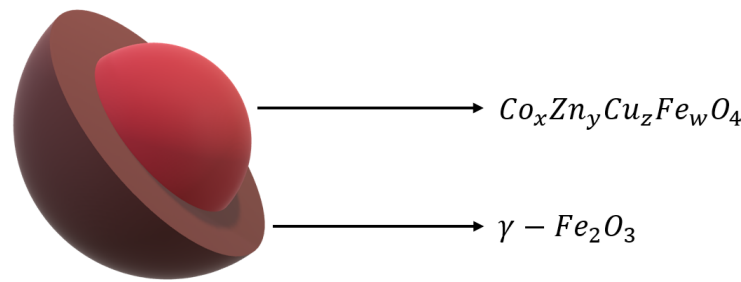


Figura 14 – Representação do modelo core-shell de nanopartícula.

$$\Phi_n = [M^{2+}] \cdot \{xV_M^{CoFe_2O_4} + yV_M^{ZnFe_2O_4} + zV_M^{CuFe_2O_4}\}, \quad (2.14)$$

$$\Phi_s = \frac{1}{2} \left\{ [Fe^{3+}] - \frac{w}{x+y+z} \cdot [M^{2+}] \right\} \cdot V_M^{\gamma-Fe_2O_3}, \quad (2.15)$$

onde  $[M^{2+}]$  representa a soma:  $[Co^{2+}] + [Zn^{2+}] + [Cu^{2+}]$ . O volume molar da ferrita mista é calculado pela média ponderada dos volumes molares de cada ferrita pura multiplicados pelos coeficientes estequiométricos correspondentes ( $x, y, z$  e  $w$ )<sup>[6]</sup>.

Somando as contribuições do núcleo ( $\Phi_n$ ) e da superfície ( $\Phi_s$ ), determina-se a fração volumétrica de partículas ( $\Phi_p$ ) no ferrofluido. Na Tabela 5, são apresentados os valores das concentrações de  $[Fe^{3+}]$  e do metal divalente  $[M^{2+}]$  obtidos por ICP-OES e as frações volumétricas referentes aos ferrofluidos deste trabalho.

Tabela 5 – Resultados das dosagens químicas:  $[Fe^{3+}]$  é a concentração de ferro na amostra,  $[M^{2+}]$  a concentração dos metais divalentes,  $\phi_p$  a fração volumétrica de partículas no fluido com suas contribuições de superfície  $\phi_s$  e núcleo  $\phi_n$ .

Amostra	$[Fe^{3+}](mol/L)$	$[M^{2+}](mol/L)$	$\phi_p\%$	$\phi_s/\phi_p$	$\rho(g/cm^3)$	$e(nm)$
PCF3	0,081	0,023	0,16	0,35	5,39	0,62
BPW1	0,173	0,041	0,32	0,44	5,38	0,80
BCP1	0,243	0,076	0,47	0,30	5,38	0,61
PB1	0,189	0,047	0,36	0,42	5,39	0,70
PB2	0,219	0,053	0,41	0,43	5,36	0,75
PB3	0,283	0,070	0,53	0,42	5,40	0,71

O conhecimento da fração volumétrica da partícula em solução  $\phi_p$  é extremamente importante para análises magnéticas. Além disso, a razão  $\phi_s/\phi_p$ , juntamente com os dados do parâmetro de malha obtidos por DRX, foi utilizada para o cálculo da densidade da nanopartícula, utilizando a massa atômica de uma célula cúbica, seguindo a estequiometria do núcleo.

Além disso, é possível estimar a espessura da camada superficial química de maghemita por meio da seguinte equação:

$$e = \frac{d_{RX}}{2} \left\{ 1 - \left( 1 - \frac{\phi_s}{\phi_p} \right)^{1/3} \right\}, \quad (2.16)$$

em que,  $d_{RX}$  é o valor do diâmetro médio da nanopartícula obtido por difração de raios-x.

O bom conhecimento da composição química, assim como a determinação dos parâmetros físicos, como a espessura do shell e a densidade da nanopartícula, é essencial para estudar com precisão a estrutura cristalina local associada a morfoquímica das nanopartículas.

## 3 Investigação da morfologia e da estrutura dos nanocristais

O estudo da forma e da organização cristalina das nanopartículas é um desafio técnico e científico imenso devido às dimensões extremamente reduzidas. Exige instrumentos de altíssima precisão e condições controladas para evitar distorções e ruídos nos resultados experimentais. A preparação adequada das amostras, a manipulação precisa dos equipamentos e a interpretação cuidadosa dos dados são etapas cruciais para revelar detalhes invisíveis ao olho humano.

Para executar esse tipo de investigação foram utilizados equipamentos e estações experimentais extremamente robustas e de primeira linha no campo de estudo das ciências experimentais. Assim, foram realizadas medidas iniciais de microscopia eletrônica de transmissão no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da Universidade Federal de Goiás (LabMic - UFG), em Goiânia.

Para a visualização dos detalhes estruturais e o estudo da composição na química de forma mais precisa, foi necessária a submissão de proposta para a utilização de um dos melhores microscópios do mundo: Thermo Fisher/FEI Titan Cubed Themis, no Laboratório Nacional de Nanotecnologia - LNNano, em Campinas. Este microscópio possui uma resolução máxima de 0,6 Ångströms, possibilitando a visualização da organização de átomos na estrutura cristalina do material.

Para o estudo da distribuição dos cátions metálicos em interstícios cristalinos e o estado de oxidação dos átomos que compõem as nanopartículas, foi submetida uma proposta de pesquisa para a linha de Luz IPÊ do Sirius, fonte de luz síncrotron de quarta geração do Brasil.

### 3.1 Observação direta das nanopartículas

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM, do inglês *Transmission Electron Microscopy*) pode oferecer uma resolução extraordinária, permitindo a visualização em dimensões inferiores a um nanômetro. Isso significa enxergar detalhes estruturais com alta resolução. Os feixes de elétrons utilizados na técnica interagem com a amostra de maneira profunda, gerando imagens ricas em informações sobre a morfologia, o tamanho, a estrutura cristalina e até mesmo a composição química das partículas.

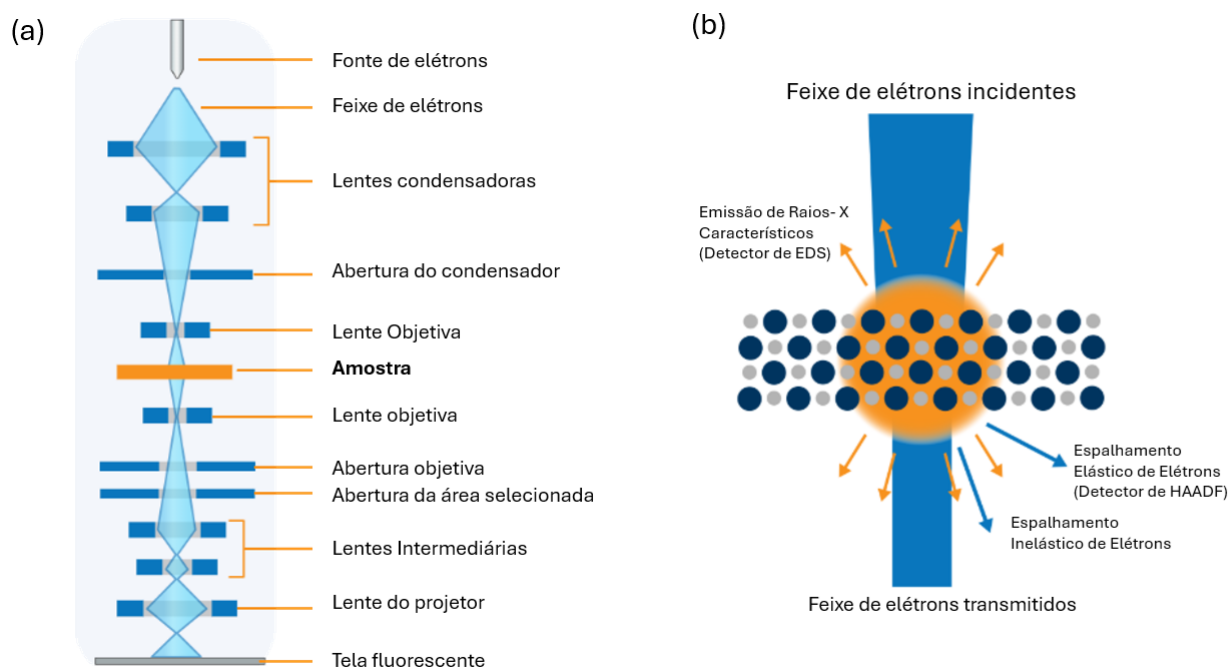
Todo microscópio eletrônico de transmissão é constituído por uma coluna em que, no topo, encontra-se um canhão que produz elétrons por meio de um filamento em

vácuo e os acelera por dois eletrodos carregados, gerando uma diferença de potencial  $U$ , que se relaciona com o comprimento de onda  $\lambda$  do feixe pela seguinte equação<sup>[40]</sup>:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e eU(1 + \frac{eU}{2m_e c^2})}}, \quad (3.1)$$

em que  $h$  é a constante de *Planck*,  $c$  a velocidade da luz no vácuo,  $e$  a carga e  $m_e$  a massa elementar do elétron.

O feixe de elétrons produzido é conduzido até a amostra por um conjunto de lentes condensadoras e objetivas que iluminam a amostra. Depois, o feixe segue até a amostra e passa por um segundo conjunto de lentes objetivas, que são essenciais para formar a imagem da amostra. Lentes intermediárias e do projetor são utilizadas para ampliar e projetar a imagem na tela fluorescente ou na câmera com detector CCD. Algumas dessas lentes podem ser controladas para focalizar o feixe e obter contrastes distintos. A coluna do microscópio é representada esquematicamente na **Figura 15.(a)**.



**Figura 15** – Em (a) Diagrama simplificado destacando os principais componentes da coluna de um Microscópio Eletrônico de Transmissão. Em (b) diagrama esquemático dos diferentes sinais emergentes da interação do feixe com a amostra e os detectores utilizados nesse trabalho para imageamento e análise química. Imagem adaptada de<sup>[64]</sup>.

A interação entre feixe e amostra gera espalhamentos elástico e inelástico de elétrons e emissão de raios X característicos que podem ser coletados por diferentes tipos de detectores estrategicamente posicionados para realizar diferentes análises do material (**figura 5.(b)**).

### 3.1.1 Detalhamento e especificações dos microscópios utilizados

Para uma melhor análise do nanomaterial, foram utilizados dois microscópios eletrônicos de transmissão, um para o estudo global de tamanhos e outro focado na sondagem morfológica, no estudo da composição química e na investigação estrutural.

As primeiras investigações por observação direta deste trabalho foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da Universidade Federal de Goiás (LabMic - UFG, Goiânia). Utilizando o Microscópio JEOL JEM-2100, que possui um canhão de elétrons composto por um filamento de hexaborato de lantânio (LaB6) operando em 200 kV e com resolução de 2,5 Å. Este equipamento é excelente para caracterização inicial de tamanhos de nanopartículas.

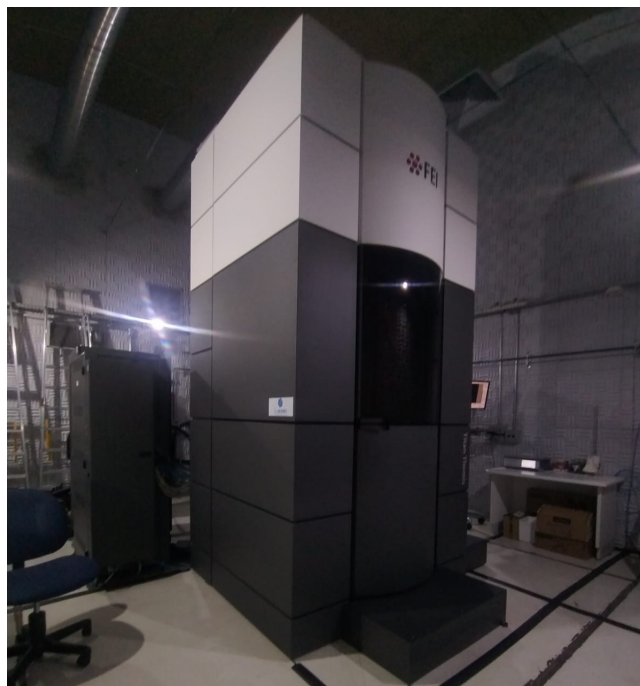


**Figura 16** – Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), JEM-2100, Jeol. LAbMic - Universidade Federal do Goiás (imagem retirada do sítio eletrônico do laboratório).

Um dos grandes desafios desta tese é a sondagem e comprovação da estrutura core/shell das nanopartículas. Isto porque, devido à redução a escala nanométrica de nanopartículas de cerca de 10 nm e à existência de uma camada superficial de cerca de 1 nm, torna-se um desafio para técnicas experimentais de raios X e de microscopia eletrônica de transmissão, uma vez que estamos trabalhando no limite de resolução das técnicas, ou além dele.

Foi necessária a utilização de equipamentos e tecnologias robustas, aliadas a conhecimentos operacionais, para a obtenção de resultados visuais, qualitativos e quantitativos de uma estrutura tão discreta.

Uma investigação detalhada da estrutura cristalina e da composição química das nanopartículas foi realizada utilizando o microscópio Thermo Fisher/FEI Titan Cubed Themis, operando a 300 kV no modo de varredura. As medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) que faz parte do Centro Nacional de



**Figura 17** – Microscópio Thermo Fisher/FEI Titan Cubed Themis, LNNano, CNPEM, Campinas.

Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM, Campinas). Este microscópio possui quatro detectores de alta resolução de EDS (do inglês: *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*).

O detector de EDS acoplado ao microscópio captura raios-X característicos gerados pela interação entre o feixe de elétrons e a amostra. Essa técnica experimental é exatamente a mesma que a descrita no capítulo anterior e nomeada como EDX. As diferentes siglas foram utilizadas, neste trabalho, para enfatizar que o EDS foi realizado conjuntamente com o microscópio.

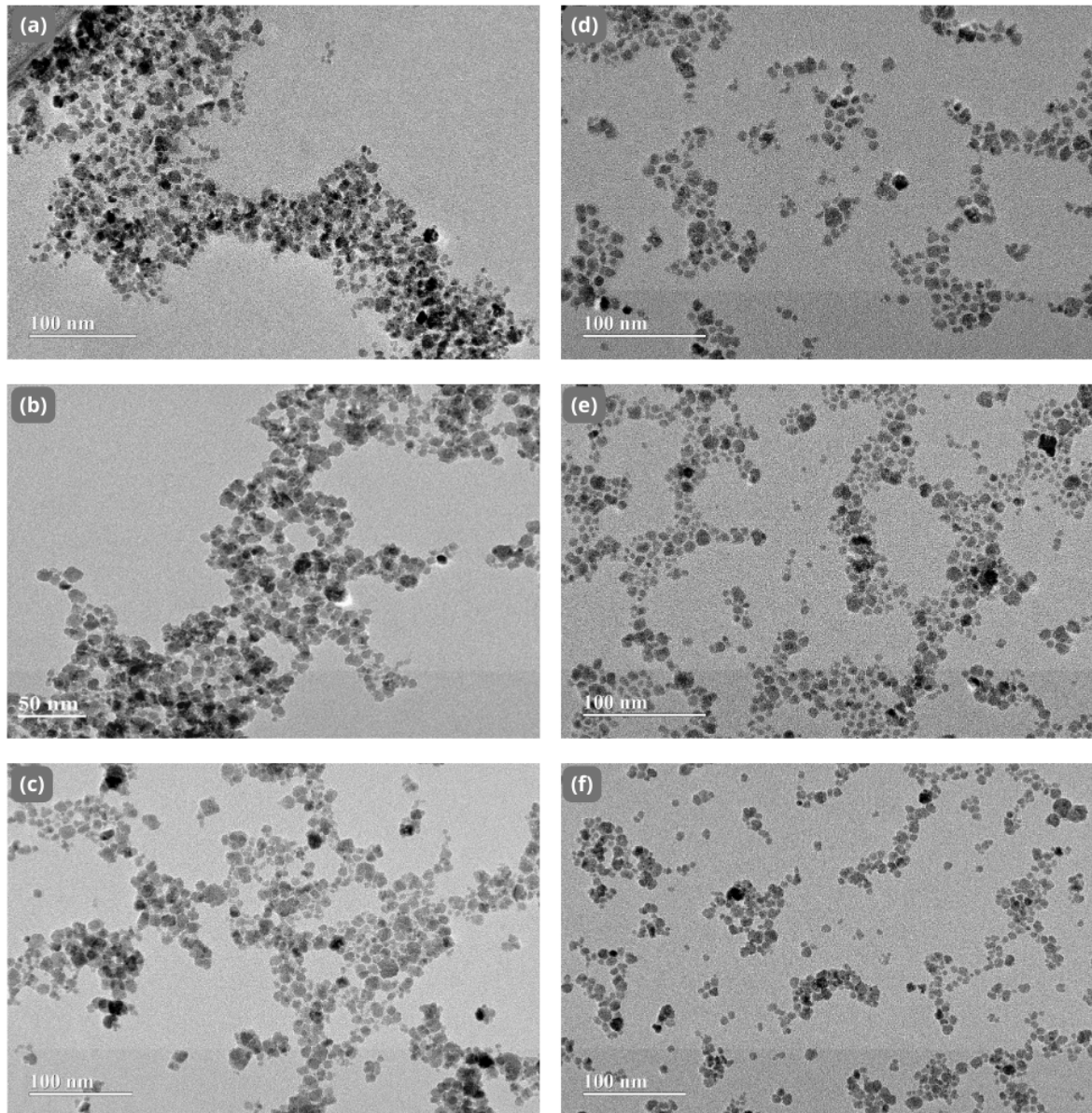
A associação da análise de composição química, via EDS, com o detector de HAADF (do inglês: *high-angle annular dark field*) permitiu a obtenção de imagens de alta resolução e mapeamento químico das nanopartículas.

A combinação dos dois equipamentos descritos possibilitou uma caracterização avançada por observação direta. Os estudos realizados em cada um dos microscópios serão apresentados a seguir.

### 3.1.2 Caracterização das distribuições de tamanhos

As primeiras investigações por microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas deste trabalho foram feitas utilizando as instalações do LabMic. Devido à resolução do microscópio JEM-2100, Jeol, foram realizados os estudos morfológicos e de tamanho das nanopartículas.

O preparo das amostras foi realizado com a deposição de uma pequena gota de ferrofluido diluído em solução de pH neutro sobre uma grade de cobre coberta por



**Figura 18** – Imagens micrográficas obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão TEM utilizando o microscópio JEOL do LabMic na UFG representando as amostras (a) BL3, (b) BPW1, (c) BCP1, (d) PB1, (e) PB2 e (f) PB3.

uma camada de carbono, específica para esse tipo de análise. Após a evaporação do líquido, a amostra foi inserida no equipamento para estudos.

A **Figura 18** apresenta micrografias representativas das amostras deste trabalho. Em uma primeira análise visual, nota-se uma morfologia aproximadamente arredondada das nanopartículas e uma variação dos tamanhos dentro de uma mesma amostra. Também se observa a homogeneidade das partículas, sem constatação de descontinuidades ou poros. Além disso, não há presença de subprodutos e nem de materiais amorfos.

Para a quantificação dos tamanhos, foi utilizado o software de processamento de imagens *ImageJ*, onde foi realizado o estudo do diâmetro das nanopartículas, men-

surando o tamanho de 200 a 500 nanopartículas por amostra.

A análise de tamanhos resultou em histogramas que possuem um perfil de distribuição que se ajusta a função probabilística do tipo log-normal, descrita como:

$$P(D) = \frac{1}{D\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\ln^2(D/D_0^{TEM})}{2\sigma^2}\right), \quad (3.2)$$

em que  $D_0^{TEM}$  é o diâmetro característico, definido como  $\ln D_0^{TEM} = \langle \ln D \rangle$ , e  $\sigma$  é a polidispersão.

A Figura 19 apresenta os histogramas obtidos e os melhores ajustes da função log-normal, além dos valores encontrados para diâmetro e polidispersão.

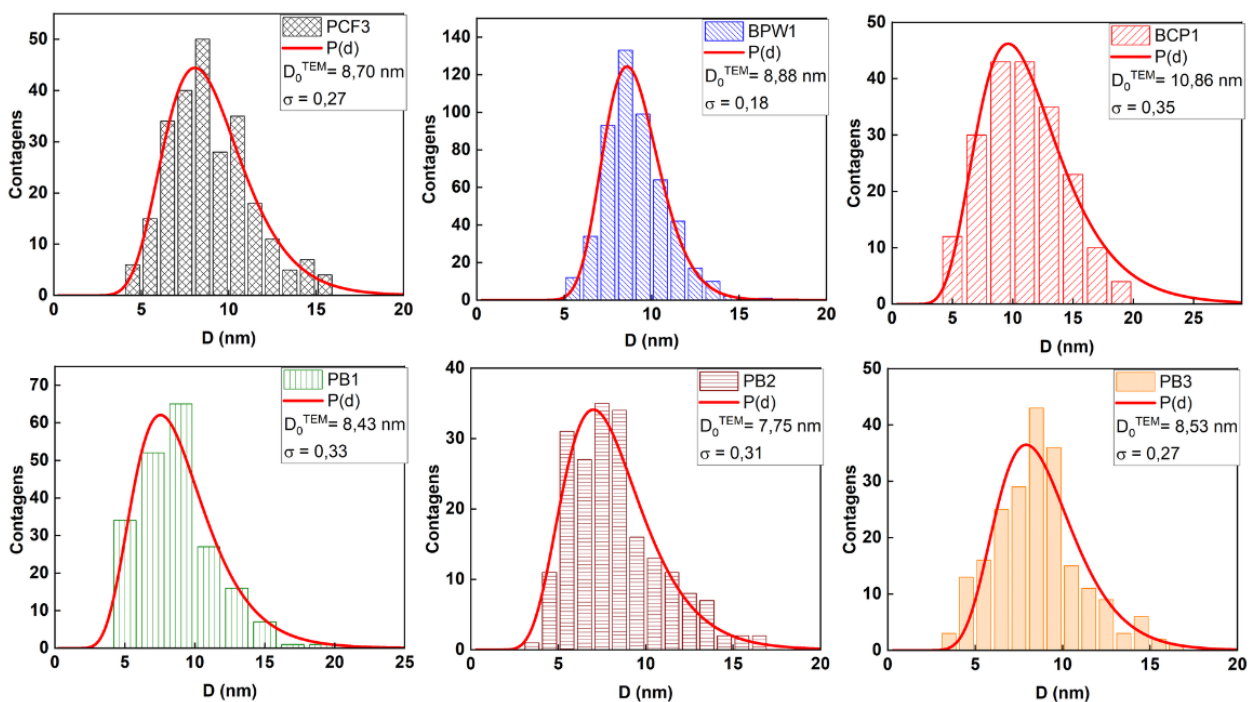


Figura 19 – Histogramas obtidos pela análises das micrografias das amostras.

Tabela 6 – Valores obtidos para o diâmetro médio ( $D_0$ ) a partir da análise das micrografias obtidas e valores para polidispersão obtidos pelo ajuste da função  $P(D)$ .

Amostra	$d_{RX}$ (nm)	$D_0^{TEM}$ (nm)	$\sigma$
PCF3	9,22	8,70	0,27
BPW1	9,01	8,88	0,18
BCP1	10,70	10,86	0,35
PB1	8,39	8,43	0,33
PB2	8,76	7,75	0,31
PB3	8,50	8,53	0,27

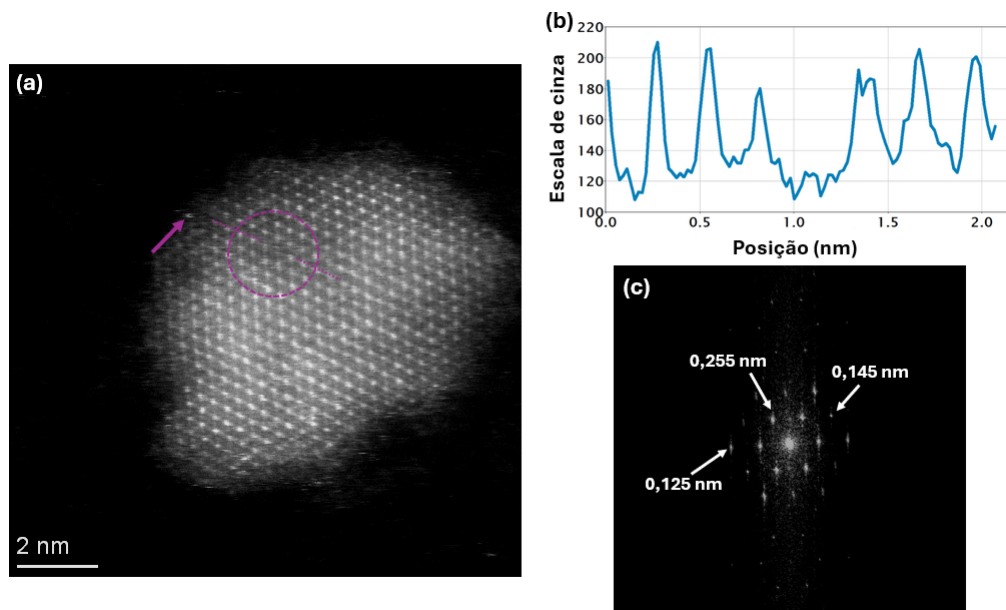
A Tabela 6 também apresenta os valores de  $D_0^{TEM}$  e  $\sigma$  para comparação com os valores obtidos pela técnica de difração de raios X. Nota-se que os valores de diâmetro

médio obtidos pela análise das micrografias estão próximos dos valores obtidos pela técnica de difração de raios X, observando-se uma pequena variação nos valores que pode ser explicada pelo caráter da análise das micrografias.

### 3.1.3 Observação direta da rede cristalina das nanopartículas

Para o estudo detalhado da composição química e da rede cristalina em nanopartículas individuais, utilizou-se o microscópio eletrônico de transmissão: Titan Cubed Themis, no modo varredura (*STEM*, do inglês: Scanning Transmission Electron Microscopy).

Nesse modo de medida, o foco do feixe eletrônico incidente é da ordem de alguns ângströms, o que permite um mapeamento preciso das nanopartículas. A interação do feixe com o potencial atômico da amostra resulta em feixes coerentes espalhados elasticamente em alto ângulo, que são coletados por um detector do tipo HAADF. Este detector gera boas imagens de contraste Z, em que o contraste é proporcional ao quadrado do número atômico dos átomos da amostra analisada, sendo também influenciado pela espessura<sup>[65]</sup>.



**Figura 20** – Análise por observação direta da estrutura cristalina de uma nanopartícula da amostra PB2. Em (a) Imagem de HAADF em que é possível visualizar a organização cristalina. Em destaque a ausência de um átomo em parte da estrutura e na borda da partícula é indicado a presença de um átomo solto. Em (b), Perfil radial periódico constituído pela famílias de planos da área destacada em (a), e em (c) Resultado da transformada de Fourier aplicada à imagem (a) com destaque para os valores encontrados para as distâncias interplanares  $d_{hkl}$ .

A **Figura 20.(a)** apresenta a micrografia, obtida por HAADF, referente a nanopartícula core-shell **PB2**. Devido às características do detector, é possível observar a diferença de contrastes entre o centro e as bordas da nanopartícula. Este é um primeiro indício da existência de duas regiões, que correspondem à estrutura core-shell.

Apesar da diferença de contraste, nota-se a continuidade da estrutura cristalina por toda a partícula. Não foi constatada mudança de simetria ou heterogeneidade que indicasse a formação de duas redes cristalinas distintas.

Além disso, a resolução do microscópio possibilitou a visualização direta da organização dos **átomos** em uma estrutura cristalina cúbica bem definida.

Analisando a região em destaque na **Figura 20.(a)**, nota-se a ausência de *um átomo*. Esta vacância é confirmada pelo perfil radial periódico da linha tracejada apresentado na **Figura 20.(b)**. Na imagem, estão presentes picos que representam variação na escala de cinza. Nota-se que, por volta de 1 nm, há um aumento no intervalo entre os picos, indicando um maior espaço entre as regiões claras (átomos). Além disso, nota-se a presença de um átomo subcoordenado próximo à borda da partícula.

Devido à boa resolução de observação da estrutura cristalina oferecida pelas imagens de HAADF, foi possível analisar a estrutura por um método de processamento de imagem baseado no mecanismo matemático denominado *Transformada de Fourier*, que corresponde à mudança de uma função do domínio espacial para o espaço recíproco<sup>[66]</sup>.

Esta transformação foi executada por um algoritmo chamado **FFT** (do inglês *Fast Fourier Transform*), em um software de processamento de imagens, *Digital Micrograph*. A **Figura 20.(c)** é o resultado do processamento do tipo **FFT**.

O padrão fornecido, por essa metodologia, apresenta um ponto claro central que se relaciona com as famílias de pontos claros que o circundam (**Figura 20.(c)**). A distância entre o ponto central ( $r$ ) e os pontos radiais corresponde à  $r = 1/d_{hkl}$ , sendo  $d_{hkl}$  a distância entre os planos cristalinos no espaço real.

A vantagem da **FFT** é a visualização clara da periodicidade da rede e a melhor determinação das distâncias interplanares,  $d_{hkl}$ . Os valores obtidos por essa técnica podem ser comparados com os valores da distância interplanares dos picos indexados nos difratogramas experimentais obtidos pela técnica de *DRX*.

Na **Tabela 7**, são apresentados valores para as distâncias interplanares encontrados pelas técnicas de *TEM* e *DRX*. Para todas as amostras, há uma boa concordância entre os dois resultados. Assim, foi verificado por observação direta que as nanopartículas estudadas nesta tese possuem, de fato, planos cristalinos correspondentes à estrutura do tipo cúbico espinélio.

#### 3.1.4 Evidências da estrutura core-shell

As nanopartículas deste trabalho possuem a particularidade de serem constituídas por uma estrutura com duas regiões quimicamente diferentes: o core e o shell.

**Tabela 7** – Resultados das análises cristalográficas por FFT-HAADF para nanopartículas núcleo/casca

Amostra	Plano Cristalino	$d_{hkl}^{RX}$ (nm)	$d_{hkl}^{TEM}$ (nm)
<b>BCP1</b>	[311]	0,252	0,255
	[220]	0,296	0,302
<b>PB1.1</b>	[220]	0,296	0,299
<b>PB1.1</b>	[440]	0,148	0,152
<b>PB1.2</b>	[220]	0,296	0,298
<b>PB1.2</b>	[440]	0,148	0,152
<b>PB1.3</b>	[400]	0,210	0,209
<b>PB2B.1</b>	[311]	0,254	0,253
<b>PB2B.2</b>	[533]	0,128	0,127
<b>PB2</b>	[311]	0,254	0,255
	[440]	0,148	0,145
	[533]	0,127	0,125
<b>PB3</b>	[220]	0,296	0,302
	[422]	0,171	0,175
	[440]	0,148	0,151

A parte interna, o core, é caracterizada por uma ferrita formada pela combinação de três metais divalentes: *cobalto*, *zinco* e *cobre*, em diferentes proporções. Já o shell, que é formado após uma etapa térmica de síntese com nitrato férrico, proporciona uma casca de maghemita.

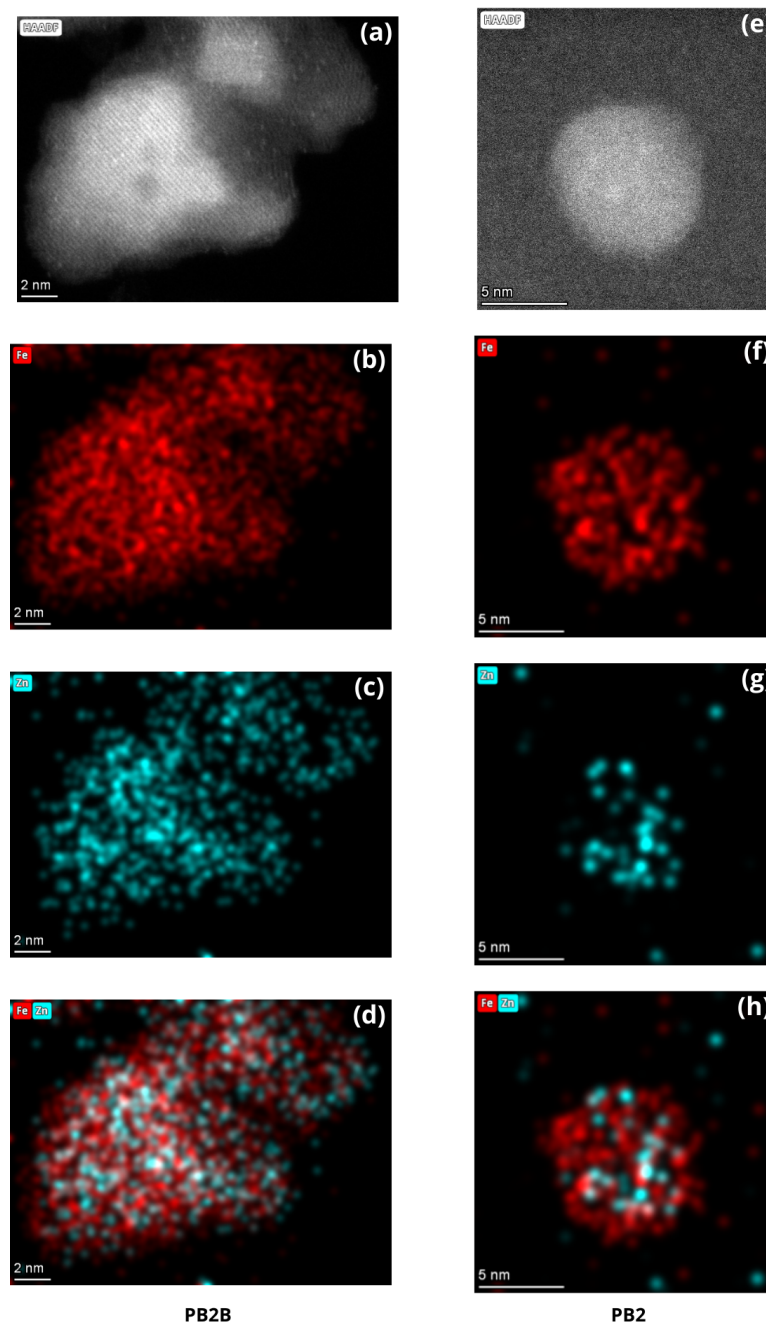
Para estudar as características dessa estrutura e sua composição química, foram realizadas análises em micrografias obtidas por HAADF em escala extremamente pequena. Inicialmente, duas amostras foram estudadas: uma antes do tratamento térmico, **PB2B**, e outra após essa etapa de síntese, **PB2.1**.

A análise dos planos cristalinos dessas amostras encontra-se na **Tabela 7**. Podemos observar diretamente a estrutura cristalina de duas partículas dessas amostras na **Figura 21.(a)** e **.(b)**. Ambas as amostras são homogêneas e não apresentam descontinuidade na rede cristalina.

Inferese que a rede cristalina é bem consolidada em etapas anteriores ao tratamento superficial. Assim, a estrutura cristalina da casca de magemita encaixa-se perfeitamente na estrutura previamente formada.

A associação de imageamento por STEM-HAAD ao mapeamento químico por EDS resulta em micrografias com ótimas resoluções e visualização das proporções entre diferentes átomos que compõem o material sobre uma partícula individual.

As imagens coloridas na **Figura 21** representam as proporções dos metais: ferro (vermelho) e zinco (ciano). As **Figuras 21.(c)** e **(d)** representam a porção de ferro contida

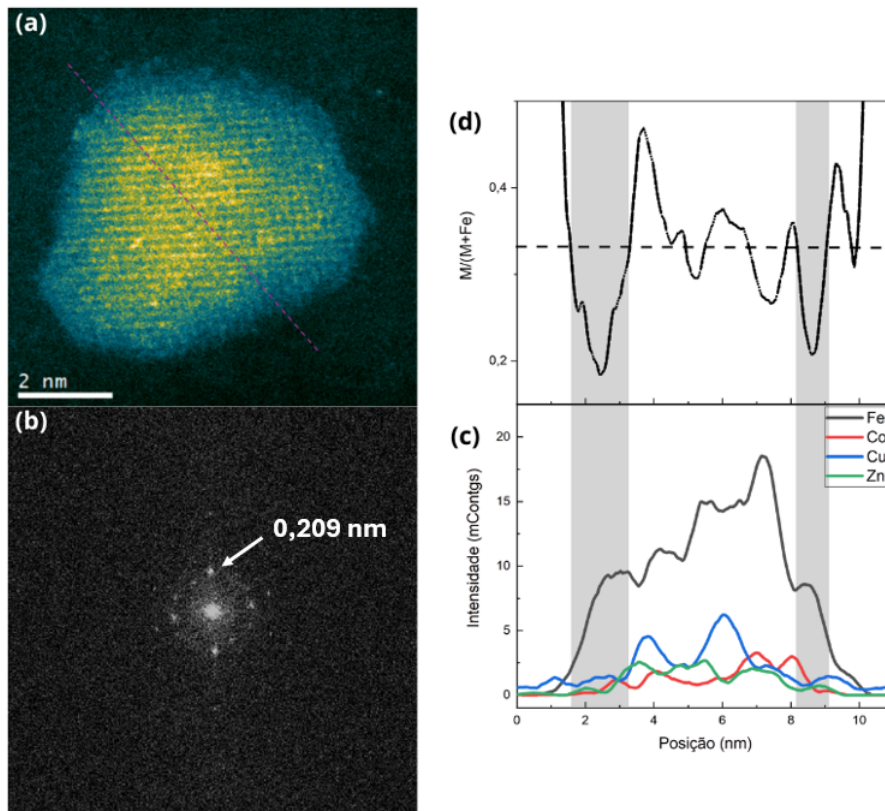


**Figura 21** – Micrografias de nanopartículas antes (PB2B) e após etapa de coprecipitação (PB2). Em vermelho é representada a porção de ferro e em ciano a porção de zinco presentes na composição química.

em cada partícula. Em (e) e (f) o metal zinco é representado. As Figuras 21.(g) e (h) mostram a relação entre os dois metais juntos. Nota-se que na partícula PB2B há um maior equilíbrio visual entre os átomos de ferro e zinco. Já na partícula core-shell PB2, há maior presença de ferro, reforçando um enriquecimento férrico devido à etapa de tratamento superficial.

Na figura 22 é apresentada em (a) a micrografia STEM-HAADF da nanopartícula core-shell PB1.3. Assim, como as outras, esta partícula apresenta estrutura cristalina contínua e bem definida. O padrão obtido pela FFT, em (b), indica a presença do pico

[400] da estrutura espinélio.



**Figura 22** – Análise detalhada da nanopartícula PB1.3: (a) imagem de contraste Z por STEM-HAADF; (b) FFT da nanopartícula (a). Em (c) é apresentada a fração de metal divalente  $M/(M + Fe)$  em função da posição na partícula. Em (d) são apresentadas as intensidade dos metais em função da posição na partícula.

Esta imagem, obtida por contraste Z, teve as cores em escala de cinza trocadas para "Aquatic", presente no software *Digital Micrograph*. Com essa mudança nas cores, é realçado o contraste entre a borda e o centro da partícula, destacando a existência de duas regiões. Além disso, o mapeamento realizado por EDS, apresentado em (c), revela o aumento de ferro ao centro, juntamente com os demais metais da composição química. Já no limite superficial, há um decaimento maior para os metais divalentes quando comparados ao ferro.

Em (d), a relação em fração de metal divalente,  $M/(M + Fe)$ , com a posição revela valores maiores ao centro, em torno de 0,33, linha tracejada. Na borda da partícula, há redução no valor, indicando aumento no denominador da fração, causado pelo aumento na proporção de ferro.

As evidências apresentadas corroboram a descrição da camada superficial de maghemita e com a existência da estrutura core-shell resultante da etapa de tratamento térmico com nitrato férrico. Estudos anteriores realizados em nanopartículas obtidas pelo mesmo método de síntese deste trabalho apresentam resultados semelhantes, reforçando a validade do modelo core-shell proposto no capítulo anterior<sup>[3]</sup>.

Qualitativamente, o detector de EDS fornece as proporções dos átomos que compõem uma partícula individual. Os resultados associados à metodologia especificada no capítulo anterior fornecem os valores para a estequiometria do core da nanopartícula. Os valores encontrados são apresentados na **Tabela 8** e são comparados aos valores obtidos pela técnica de EDX.

**Tabela 8** – Comparação entre os valores encontrados pela técnica de EDS e EDX para os índices estequiométricos da amostra PB1.

Técnica	x	y	z	w
EDS	0,18	0,29	0,55	1,98
EDX	0,25	0,25	0,47	2,02

As duas técnicas são baseadas no mesmo princípio físico, sendo descritas como equivalentes. Porém, no caso particular do microscópio Titan Cubed Themis, a presença de quatro detectores de EDS associados ao uso do detector HAADF possibilita a detecção dos raios-X característicos emitidos por uma única nanopartícula. Assim, os valores da estequiometria apresentados por essa técnica referem-se a uma partícula individual. No caso do EDX, o resultado da análise é uma média de um grande conjunto de nanopartículas.

Comparando os resultados obtidos pelas duas técnicas, nota-se uma proximidade nos valores. Assim, a estequiometria das nanopartículas é confirmada pela precisão dos dois resultados.

O estudo por meio de microscopia eletrônica de transmissão possibilitou a identificação e observação direta da estrutura cristalina. Além disso, a composição química de nanopartículas individuais comprovou a existência da camada superficial de maghemita e confirmou a determinação da estequiometria via EDS.

Detalhes da estrutura cristalina local, como a distribuição dos cátions metálicos em sítios cristalinos, só são possíveis de estudar por meio de técnicas espectroscópicas avançadas que utilizem fontes de radiação de altas energias. Na próxima seção deste capítulo, serão apresentados os estudos realizados por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS), utilizando como fonte de Raios X moles a radiação síncrotron.

### 3.2 Determinação da estrutura local por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Para entender melhor a relação entre composição química e estrutura cristalina, experimentos de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

foram realizados na linha de luz IPÊ do Sirius, no Laboratório de Radiação Síncrotron Brasileiro.

A técnica de XPS fornece informações sobre a composição atômica, o estado químico, o número de coordenação dos átomos e sua posição dentro da estrutura cristalina.

O princípio básico desta técnica é o efeito fotoelétrico, que consiste na emissão de fotoelétrons quando o material é irradiado por ondas eletromagnéticas de frequências específicas. A energia cinética do fotoelétron emitido,  $E_c$ , é dependente da energia do fóton incidente,  $h\nu$ , e é descrita pela lei fotoelétrica de Einstein<sup>[67]</sup>:

$$E_c = h\nu - E_1 - \phi, \quad (3.3)$$

em que  $E_1$  é a energia de ligação do fotoelétron em relação ao nível de Fermi e  $\phi$  é a função trabalho do espectrômetro.

A técnica experimental de **XPS** consiste na irradiação da amostra por um feixe de fótons provenientes de uma fonte de raios X. Os fótons são absorvidos por átomos do sólido, levando à ionização e à emissão de fotoelétrons que são coletados por um analisador de elétrons, que gera a leitura da energia cinética do fotoelétron<sup>[68]</sup>.

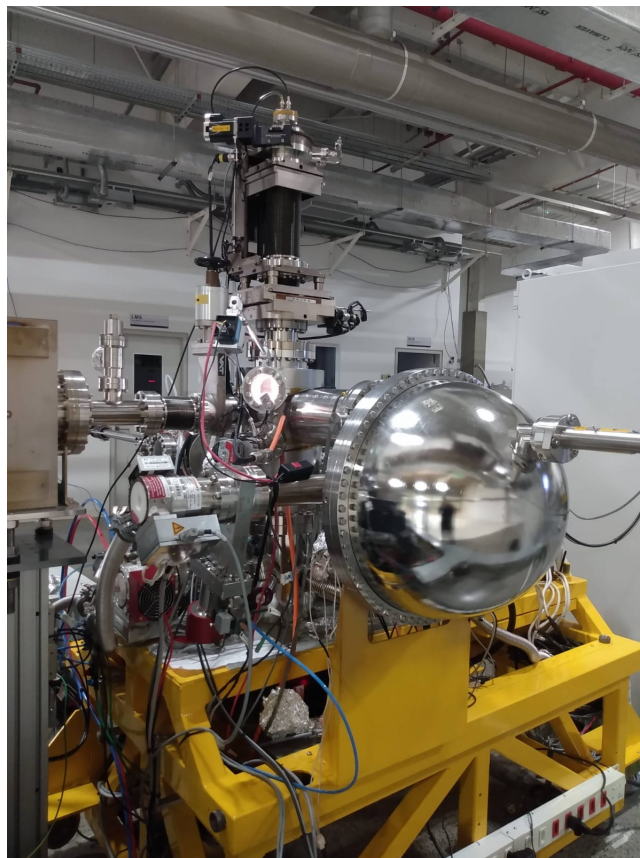


Figura 23 – Estação experimental de XPS da linha de luz IPE do Sirius.

Todo equipamento de XPS é composto por uma câmara de ultra-alto vácuo

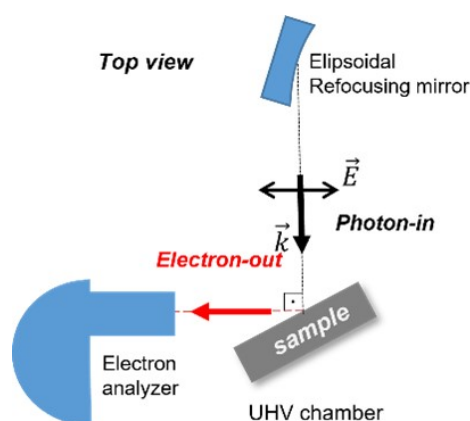
(Ultra High Vacuum, UHV), uma fonte de raios-X, um canhão de íons, um manipulador de amostra, um espectrômetro, um detector de elétrons e um computador para aquisição e tratamento de dados<sup>[69]</sup>.

### 3.2.1 Detalhamento e especificidades da linha Ipê do Sirius

Devido à escala reduzida e à diversidade de metais que compõem as nanopartículas estudadas, a utilização de equipamentos de XPS de bancada com fontes de radiação tradicionais torna-se uma barreira para uma análise detalhada das amostras deste trabalho.

Por isso, foi necessária a utilização de uma estação experimental robusta e com feixes de raios-X moles provenientes de uma fonte de radiação síncrotron. O Sirius é a fonte de radiação síncrotron brasileira que acelera elétrons a velocidades próximas da luz e alcança uma energia fixa de 3 gigaelétron-volts (GeV). A radiação síncrotron é uma fonte especial de raios X para experimentos de XPS em materiais nanoscópicos e com reduzidas concentrações de átomos, devido à alta intensidade e à possibilidade de ajuste da energia do feixe na estação experimental. A razão sinal-ruído é reduzida, produzindo dados experimentais mais precisos.

A linha de luz IPÊ do Sirius opera na faixa de raios X moles (100 – 2000 eV) e a estação de XPS é composta por um analisador de elétrons SPECS Phoibos 150 com um detector channeltron de 9 canais, conectados a uma câmara principal, que possui um manipulador de 2 eixos (X, Y, Z,  $\theta$ ) que realiza o posicionamento e a rotação das amostras no feixe de raios X. Além disso, há uma pré-câmara para carregamento rápido de amostras e também para tratamentos térmicos sob atmosfera controlada de gás.



**Figura 24** – Geometria da estação experimental de XPS da linha de luz IPE do Sirius. (imagem retirada do sítio eletrônico da linha de Luz IPE).

Para as análises deste trabalho, as amostras foram posicionadas a um ângulo de 45° em relação ao analisador de elétrons, e foi selecionada a energia de 1253,6 eV

para a realização da medida Survey. Para as medidas de alta resolução, focalizando apenas na borda dos átomos de interesse (O, Fe, Co, Zn e Cu), foi utilizada a energia de 400 eV.

### 3.2.2 Tratamento de dados

No experimento de XPS são gerados espectros da energia cinética em função da corrente ou contagem de elétrons. A partir desse espectro, é possível identificar e analisar, qualitativa e quantitativamente, através das energias cinéticas características, os elementos que compõem a amostra.

Para a correta análise dos espectros gerados, é necessário o tratamento dos dados obtidos. Isso começa pela comparação do espectro de um material padrão para avaliar os deslocamentos químicos resultantes de carregamentos nas superfícies isolantes e as variações na função-trabalho que ocorrem de forma individual em cada espectrômetro.

Além da análise dos deslocamentos dos picos dos átomos metálicos, é necessário conferir a posição do carbono elementar (C 1s) e do nível de Fermi pois, devido a fenômenos intrínsecos da técnica, é possível que haja deslocamento de todo o espectro e não apenas de um pico específico.

A abordagem tradicional de calibração do espectro é realizada observando o deslocamento do pico do carbono, que comumente apresenta um pequeno deslocamento na posição do pico em relação à sua energia de ligação habitual.

Porém, a correção via carbono vítreo pode gerar erros, pois o sinal do carbono se acumula com os processos de condensação decorrentes do ambiente e do substrato aos quais estão inseridos. Além disso, a própria amostra pode influenciar o valor deste pico, gerando valores arbitrários e difíceis de comparar.

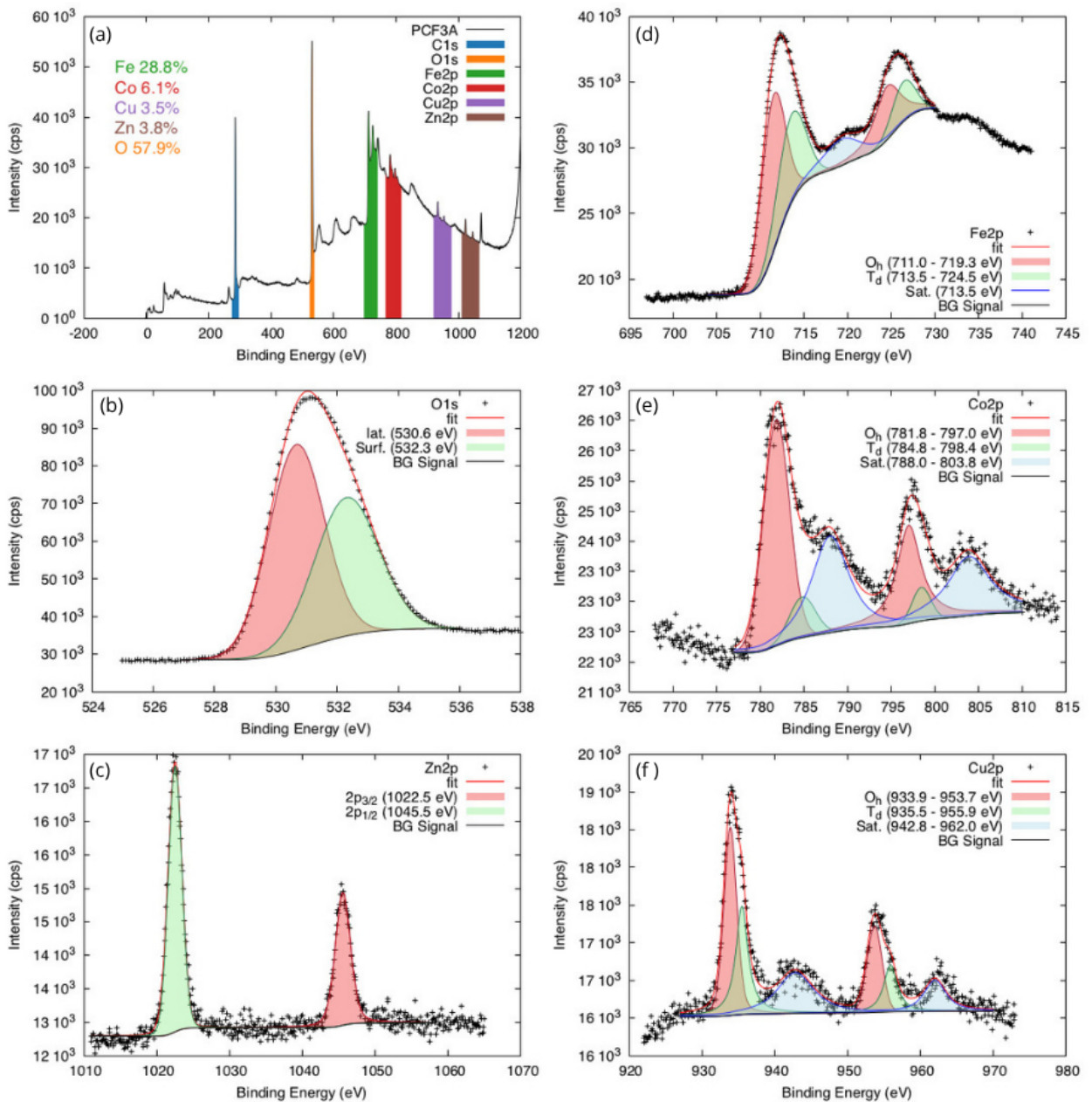
Uma alternativa a esta abordagem é a avaliação do nível de Fermi. A borda de Fermi em amostras metálicas que permanecem em contato elétrico com o espectrômetro deve coincidir com "0 eV" [70].

Devido as particularidades e à precisão do espectrômetro, que utiliza uma fonte de luz síncrotron, optou-se pela avaliação do nível de Fermi como parâmetro de calibração.

Essas correções são extremamente importantes, pois a primeira etapa da análise é a identificação dos picos com base na energia de ligação dos fotoelétrons. Essa análise se baseia no fato de que, no processo de fotoemissão, os níveis de energia são quantizados. Ou seja, a distribuição de energia de picos discretos é relativa às camadas eletrônicas do átomo fotoionizado.

Assim, a obtenção da composição superficial da amostra é realizada pela integração da área do pico, sendo proporcional ao número de átomos detectados no volume. Por isso, a subtração do *background* resultante dos fotoelétrons produzidos dentro do ânodo da fonte de raios-X é essencial. Neste trabalho, para a correção do *background*, foi adotado o método matemático de **Shirley**, que considera que o *background* aumenta proporcionalmente com o número total de fotoelétrons em relação à posição da energia de ligação<sup>[71]</sup>.

### 3.2.3 Análise dos espectros de XPS



**Figura 25** – Em (a) Espectro survey de XPS. Em alta resolução dos átomos que compõem o core das nanopartículas da amostra PCF3: (b) espectro do oxigênio, (c) zinco, (d) ferro, (e) cobalto e (f) cobre.

A **Figura 25** apresenta os espectros de fotoelétrons obtidos por XPS para o core

da amostra PCF3A, destacando o ajuste dos picos característicos de cada elemento constituinte.

O espectro de ampla varredura, *survey*, evidencia a presença dos elementos Fe, Co, Cu, Zn e O, além do sinal de  $C_{1s}$  em 284,8 eV, utilizado para calibração inicial de energia. A composição atômica estimada indica a predominância de oxigênio (57,9%), seguido de ferro (28,8%) e menores teores de cobalto (6,1%), zinco (3,8%) e cobre (3,5%). Essa relação é coerente com a estequiometria típica das ferritas espinélio mistas, nas quais o ferro é o principal constituinte da rede.

O espectro de  $O_{1s}$  apresenta dois componentes principais após deconvolução:

O oxigênio da estrutura cristalina,  $O_{latt}$  (530,6 eV), associado ao oxigênio da rede cristalina ligado aos cátions metálicos da estrutura espinélio;

O oxigênio presente na superfície,  $O_{surf}$  (532,3 eV), relacionado a espécies superficiais, como grupos hidroxila, moléculas de água adsorvidas.

Os picos  $Zn_{2p_{3/2}}$  (1022,5 eV) e  $Zn_{2p_{1/2}}$  (1045,5 eV) exibem separação spin-órbita de aproximadamente 23 eV, sem a presença de satélites. Esses valores são característicos de  $Zn^{2+}$ , confirmando o estado de oxidação previsto<sup>[72]</sup>.

O espectro de  $Fe_{2p}$  mostra os picos principais em 710,9 eV ( $Fe_{2p_{3/2}}$ ) e 724,5 eV ( $Fe_{2p_{1/2}}$ ), com diferença spin-órbita de 13,6 eV. O ajuste revela a presença de dois ambientes distintos:  $Fe^{3+}(O_h)$  em sítios octaédricos (711,0–711,9 eV);  $Fe^{3+}(T_d)$  em sítios tetraédricos (713,5 eV)<sup>[73][74]</sup>.

Essa distribuição confirma uma estrutura parcialmente inversa, típica de ferritas espinélio, em que o  $Fe^{3+}$  ocupa simultaneamente os sítios A e B. O ombro em 719 eV corresponde ao satélite característico de  $Fe^{3+}$ , indicando a ausência de  $Fe^{2+}$ .

Para o cobalto, os picos  $Co_{2p_{3/2}}$  (781,8 eV) e  $Co_{2p_{1/2}}$  (797,0 eV) são acompanhados por satélites intensos em 788 e 803,8 eV, típicos do  $Co^{2+}$ . Essa assinatura espectral indica que o cobalto encontra-se predominantemente como  $Co^{2+}$  em sítios octaédricos ( $O_h$ ), sem evidências de  $Co^{3+}$ <sup>[75]</sup>. Esse comportamento é coerente com o caráter parcialmente inverso das ferritas de cobalto, nas quais o  $Co^{2+}$  prefere a coordenação octaédrica, contribuindo para o aumento da anisotropia magnetocristalina.

O espectro  $Cu_{2p}$  apresenta picos em 933,5 eV ( $Cu_{2p_{3/2}}$ ) e 953,5 eV ( $Cu_{2p_{1/2}}$ ), além de satélites bem definidos entre 942,8 e 862,0 eV. Esses satélites são típicos do  $Cu^{2+}$ , confirmando o estado de oxidação do cobre e a ausência de  $Cu^{+3}$  ou  $Cu^0$ . O padrão de satélites e a energia de ligação indicam que o  $Cu^{2+}$  ocupa também sítios tetraédricos ( $T_d$ ), o que pode indicar distorções Jahn–Teller características de íons  $Cu^{2+}$ <sup>[76]</sup>.

### 3.2.4 Distribuição catiônica em ferritas mistas

Além da identificação de picos e da análise dos estados de oxidação dos elementos que compõem as amostras, os espectros individuais de XPS permitem inferir a distribuição dos cátions entre os sítios cristalográficos. Para isso, ajustam-se funções teóricas (Gaussianas, Lorentzianas ou Voigt) aos picos experimentais, obtendo-se as áreas relativas de cada elemento/espécie. As áreas devem ser corrigidas pelos fatores de sensibilidade atômica apropriados antes de serem convertidas em percentuais de ocupação catiônica nos sítios cristalinos.

A **Tabela 9** apresenta a distribuição catiônica obtida a partir da deconvolução dos espectros de XPS, considerando a ocupação dos diferentes cátions no sítio tetraédrico (A) da estrutura espinélio. Observa-se que as amostras apresentam variações significativas nas proporções relativas de Co, Cu, Zn e Fe, refletindo diferenças na composição global das ferritas. De maneira geral, as amostras ricas em zinco (Zn) exibem valores elevados de Zn no sítio A, indicando uma forte tendência do  $Zn^{2+}$  a ocupar posições tetraédricas na superfície analisada por XPS. Além disso, a presença de íons de  $Cu^{2+}$  em sítios tetraédricos pode estar relacionada à substituição parcial de  $Fe^{3+}$  por  $Cu^{2+}$  em ambientes, possivelmente promovida por distorções locais de Jahn–Teller, típicas de íons  $d^9$  ( $Cu^{2+}$ )<sup>[77]</sup>.

**Tabela 9** – Estequiometria do core e distribuição de cations dentro da estrutura cristalina em **Sítio A** obtidos pela análise dos espectros de XPS.

Amostra	Estequiometria	Sítio A			
		Co%	Zn%	Cu%	Fe%
<b>PCF3</b>	$Co_{0,53}Zn_{0,23}Cu_{0,23}Fe_{2,02}O_4$	15	58	2	40
<b>BPW1</b>	$Co_{0,28}Zn_{0,37}Cu_{0,23}Fe_{2,08}O_4$	20	70	10	32
<b>BCP1</b>	$Co_{0,71}Zn_{0,15}Cu_{0,13}Fe_{2,01}O_4$	10	60	0	42
<b>PB1</b>	$Co_{0,26}Zn_{0,21}Cu_{0,46}Fe_{2,04}O_4$	20	65	10	37
<b>PB2</b>	$Co_{0,16}Zn_{0,45}Cu_{0,15}Fe_{2,15}O_4$	22	70	15	29
<b>PB3</b>	$Co_{0,15}Zn_{0,14}Cu_{0,67}Fe_{2,02}O_4$	21	90	20	35

Nas amostras com maior teor de cobalto (Co), como BCP1 e PCF3, nota-se uma menor fração relativa de Co no sítio A (10–15%), sugerindo que o  $Co^{2+}$  tende a ocupar preferencialmente sítios octaédricos (B), como esperado para este cátion devido ao seu maior raio iônico e à maior estabilidade cristalina associada à coordenação octaédrica. Esse comportamento é consistente com o caráter inverso da ferrita de cobalto ( $CoFe_2O_4$ ), onde o  $Fe^{3+}$  ocupa majoritariamente o sítio A e o  $Co^{2+}$  permanece no sítio B. Além disso, a presença de íons de cobalto em sítios tetraédricos já foram observados em outros estudos com nanoferritas contendo cobalto<sup>[78][5][32]</sup>.

O zinco ( $Zn^{2+}$ ), por outro lado, apresenta teores variáveis entre as amostras, com valores mais expressivos em PB2 e BPW1. Essa oscilação sugere que o  $Zn^{2+}$ ,

apesar de sua conhecida preferência por sítios tetraédricos, pode estar competindo com  $Cu^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  pela ocupação do sítio A. A existência dos demais íons metálicos no sítio A promove o deslocamento de parte do zinco para o sítio octaédrico.

Comparando as amostras, observa-se uma tendência geral de aumento do conteúdo de Zn no sítio (A) com a diminuição do teor de Co, sugerindo um efeito compensatório entre esses dois cátions. Esse comportamento indica que a substituição progressiva de Co por Zn ou Cu favorece a ocupação tetraédrica pelo zinco e desloca o equilíbrio de carga e de energia cristalina dentro da estrutura espinélio. A composição PB3 ( $Co_{0.15}Zn_{0.14}Cu_{0.67}Fe_{2.02}O_4$ ) exemplifica esse caso extremo, com ocupação quase total dos cátions de  $Zn^{2+}$  nos sítios A.

Em resumo, os resultados de XPS indicam que:

- $Cu^{2+}$  apresenta forte afinidade pelos sítios octaédricos, especialmente em composições com alto teor de Co.
- $Co^{2+}$  tende a permanecer nos sítios octaédricos, contribuindo para a natureza inversa da ferrita.
- $Zn^{2+}$ , embora normalmente associado ao sítio A, tem sua distribuição influenciada pela presença competitiva de  $Co^{2+}$ .
- $Fe^{3+}$  aparece em todos os casos como componente majoritário.

Essas variações catiônicas refletem um equilíbrio entre efeitos eletrônicos (configuração d), fatores de tamanho iônico e fenômenos superficiais associados à presença da fase com a maghemita. Portanto, a distribuição observada confirma que, nas ferritas mistas de Cu–Zn–Co–Fe, a ocupação catiônica é fortemente dependente da composição, resultando em diferentes graus de inversão estrutural e modificações locais no ambiente químico detectadas por XPS.

A distribuição catiônica observada tem implicações diretas nas propriedades magnéticas das ferritas mistas. A predominância de  $Zn^{2+}$  nos sítios tetraédricos tende a reduzir a supertroca magnética A–B. Por outro lado, a presença de  $Co^{2+}$  em sítios octaédricos e tetraédricos reforça a anisotropia magnetocristalina e pode compensar parcialmente a diminuição do momento magnético total. Assim, amostras com maior ocupação de Co nos sítios B (como BCP1 e PCF3) devem exibir maior coercividade e anisotropia, enquanto as amostras enriquecidas em Zn nos sítios A (como BPW1, PB2 e PB1) tendem a apresentar maior magnetização de saturação. Esses resultados confirmam que a redistribuição catiônica em ferritas mistas de Co–Zn–Cu–Fe atua como um mecanismo eficiente de ajuste fino das propriedades magnéticas e eletrônicas do material.

## 4 Propriedades Magnéticas: Combinação de ordem estrutural e desordem magnética

As nanopartículas estudadas neste trabalho apresentam estrutura cristalina do tipo espinélio. As investigações por STEM-HAADF evidenciam que essa estrutura cristalina é extremamente bem definida, sem descontinuidades na interface core@shell.

Além disso, o estudo da estrutura local por XPS permitiu determinar a localização precisa de cada átomo metálico nos interstícios da rede cristalina. Esse nível de detalhamento é crucial, pois tanto a composição química quanto a arquitetura nanocristalina têm influência direta nas propriedades magnéticas das nanopartículas. A distribuição dos cátions metálicos em posições específicas dentro da rede pode amplificar ou atenuar propriedades magnéticas essenciais, como a magnetização e a anisotropia magnética.

Em escala nanométrica, as nanopartículas exibem fenômenos de desordem de spins superficiais, relacionados à subcoordenação dos átomos na superfície, que contrastam com o ordenamento ferrimagnético característico do núcleo das nanopartículas de ferrita.

Portanto, a análise conjunta da estrutura cristalina e da desordem superficial é fundamental para a compreensão do magnetismo em nanopartículas.

Neste capítulo, será explorada a relação entre esses fatores e o comportamento magnético e anisotrópico, por meio de experimentos de magnetometria e cálculos teóricos. Adicionalmente, visando à maximização do fenômeno de hipertermia magnética, será apresentada a investigação experimental da potência de absorção específica (SPA).

### 4.1 Magnetismo de nanopartículas anisométricas ferrimagnéticas

Como apresentado na primeira parte deste trabalho, materiais magnéticos anisotrópicos possuem direções preferenciais de magnetização. Essas direções são resultado de um conjunto de fatores que vão desde a energia magnetostática até a energia magnetocristalina.

Além disso, devido à redução à escala nanométrica, manter a interação de troca em um único domínio torna-se energeticamente mais favorável; assim, as nanopartículas são consideradas monodomínios magnéticos. Essas características das nanopartículas são fundamentais para o estudo do processo de magnetização que

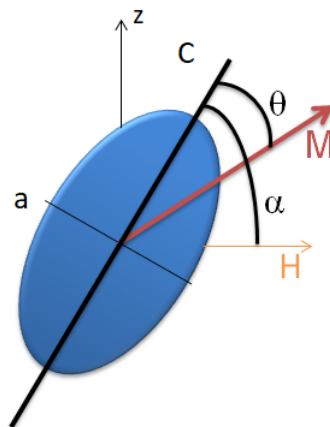
será apresentado a seguir.

#### 4.1.1 Hipóteses e modelo de Stoner-Wohlfarth

Para entender a anisotropia magnética, é necessário compreender o processo de magnetização do material. Assim, Becker-Stoner-Wohlfarth apresentam um modelo para explicar o processo de magnetização a partir das seguintes hipóteses<sup>[79][80]</sup>:

- A nanopartícula é monodomínio.
- A anisotropia é do tipo uniaxial.
- A inversão da magnetização ocorre quando todos os spins giram juntos.
- Não há interação entre partículas.
- Ausência de efeitos térmicos.
- Em  $T = 0$ .

Para representar o material, a teoria utiliza um elipsóide de revolução em que o semi-eixo maior representa o eixo de fácil magnetização, indicado na **Figura 26** com a letra  $C$ . Este eixo relaciona-se com o vetor do momento magnético por um ângulo  $\theta$  e com a direção do campo magnético aplicado pelo ângulo  $\alpha$ .



**Figura 26** – Ilustração do esferoide prolato utilizado para descrever o modelo de Stoner-Wohlfarth mostrando as variáveis usadas.

A densidade de energia de anisotropia desse sistema é dada por:

$$f_K = K \sin^2 \theta, \quad (4.1)$$

sendo  $K$  a constante de anisotropia uniaxial.

Para levar o sistema para uma direção fora do eixo de anisotropia, é necessária a aplicação de um campo magnético  $H$  a um ângulo  $\alpha$  de  $C$ . A presença de  $H$  adiciona a energia Zeeman à densidade de energia do sistema, que passa a ser descrita como:

$$f_w = K \sin^2 \theta - \mu_0 m_s H \cos(\alpha - \theta). \quad (4.2)$$

em que  $m_s$  é a magnetização de saturação.

A direção energeticamente mais favorável é encontrada com o equilíbrio entre  $m_s$  e  $H$ , que é encontrado pela seguinte derivada:

$$\frac{df_w}{d\theta} = 2K \sin \theta \cos \theta - \mu_0 m_s H \sin(\alpha - \theta) = 0. \quad (4.3)$$

Na ausência de campo magnético aplicado ( $H = 0$ ), o termo relacionado à energia Zeeman é nulo e a energia de anisotropia é máxima. No caso oposto, ou seja, quando o campo aplicado é diferente de zero, a contribuição da energia Zeeman é maximizada e a magnetização do material irá apontar na direção do campo. Assim, a magnetização do sistema é dada por:

$$m = m_s \cos(\alpha - \theta). \quad (4.4)$$

No caso em que o campo é aplicado com  $\alpha = 90^\circ$ , a magnetização passa a ser proporcional a  $H$  e é descrita como:

$$m = \frac{\mu_0 H m_s}{2K}. \quad (4.5)$$

A saturação do sistema é alcançada no campo de anisotropia que é dado por  $H_a = 2K/\mu_0 m_s$ . Fazendo uma troca de variáveis, surge o termo  $h = H m_s / 2K$ , em que  $m = h$  quando  $\alpha = 90^\circ$ . Nesta configuração, a magnetização é proporcional ao campo, e não há histerese magnética.

#### 4.1.2 Comportamento de nanopartículas monodomínio: Ciclo de Histerese

Em nanopartículas monodomínio, em determinadas condições, a magnetização não acompanha instantaneamente as mudanças do campo magnético aplicado. Ou seja, dependendo da relação entre o campo magnético aplicado e o eixo de anisotropia, há a formação de um ciclo de *Histerese Magnética*.

Quando é aplicado um campo paralelamente ao eixo de fácil magnetização,  $\alpha$  é igual a zero e  $\mu_0 H$  passa a apontar no sentido positivo do eixo de anisotropia. Reduzindo  $H$  a zero e, em seguida, aumentando seu valor no sentido oposto,  $\alpha = 180^\circ$ , a relação do eixo de anisotropia com a magnetização se torna instável e o momento inverte sua orientação para  $\theta = 180^\circ$ .

A inversão do momento ocorre para valores significativos de  $H$  no sentido negativo, os quais podem ser determinados a partir da anulação da segunda derivada da densidade de energia do sistema, ou seja:

$$\frac{d^2 f_w}{d\theta^2} = \cos^2 \theta - \sin^2 \theta + h \cos(\alpha - \theta) = 0. \quad (4.6)$$

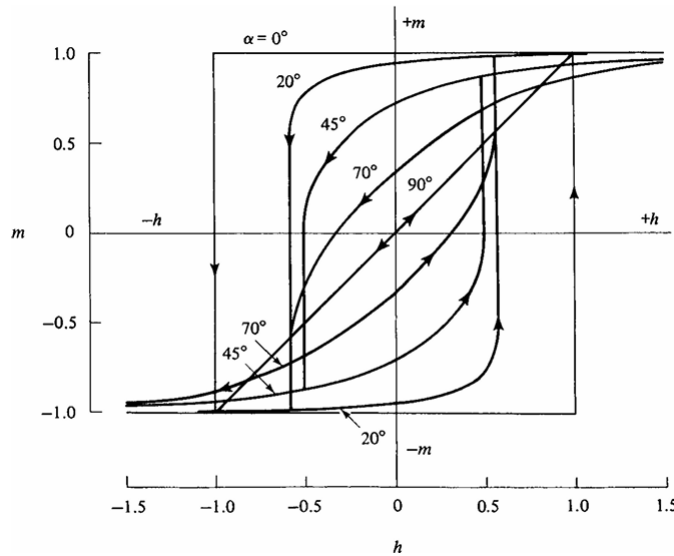
A inversão do momento ocorre em um campo crítico ( $h_c$ ) e em um ângulo crítico ( $\theta_c$ ) descritos como:

$$\tan^3 \theta_c = -\tan \alpha \quad (4.7)$$

e

$$h_c^2 = 1 - \frac{3}{4} \sin^2 2\theta_c \quad (4.8)$$

quando  $\alpha = 180^\circ$ ,  $\theta_c = 0^\circ$  e  $h_c = 1$ . O ciclo de histerese é retangular.

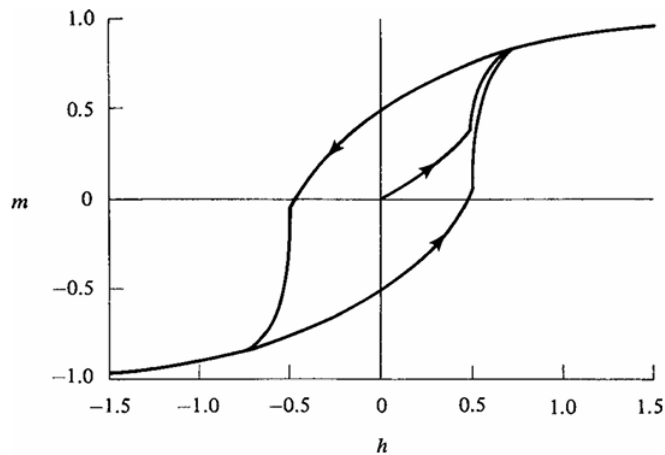


**Figura 27** – Curvas de histerese para partículas monodomínio com anisotropia uniaxial;  $\alpha$  é o ângulo entre o campo e o eixo fácil<sup>[4]</sup>.

Na **Figura 27** são apresentados os ciclos de histerese calculados para vários valores de  $\alpha$ . Os laços de histerese apresentam mudanças reversíveis e irreversíveis na magnetização, que podem ocorrer tanto pela rotação de domínios quanto pelo movimento de paredes de domínio.

A magnetização muda de forma irreversível entre  $\alpha = 0^\circ$  e zero em  $\alpha = 180^\circ$ . O valor crítico do campo reduzido  $h_c$ , no qual o vetor  $m_s$  se inverte de uma orientação para outra, diminui de 1 para  $\alpha = 0^\circ$  até um mínimo de 0,5 em que  $\alpha = 45^\circ$  e aumenta para 1 novamente à medida que se aproxima de  $90^\circ$ . Quando a magnetização é zero, o campo  $h$ , neste ponto chamado de *campo coercivo intrínseco*  $h_{ci}$ , diminui de 1 para  $\alpha = 0^\circ$  e de zero até  $\alpha = 90^\circ$ . Para valores de  $\alpha$  entre  $0^\circ$  e  $90^\circ$ <sup>[4]</sup>.

Becker, Stoner e Wohlfarth modelizaram um ciclo de histerese para um conjunto de partículas não interagentes, orientadas de forma aleatória e magneticamente isotrópicas. Este ciclo é apresentado na **Figura 28** e possui *magnetização de remanência* ( $m_r$ )



**Figura 28** – Ciclo de histerese de um conjunto de partículas unidimensionais e monodomínio, não interagentes e orientadas aleatoriamente<sup>[4]</sup>.

igual a 0,5 e um campo coercivo  $h_{ci}$  de 0,48. A definição de regime não interagente impõe que o campo externo de cada partícula não tenha efeito sobre o comportamento das partículas vizinhas<sup>[4]</sup>.

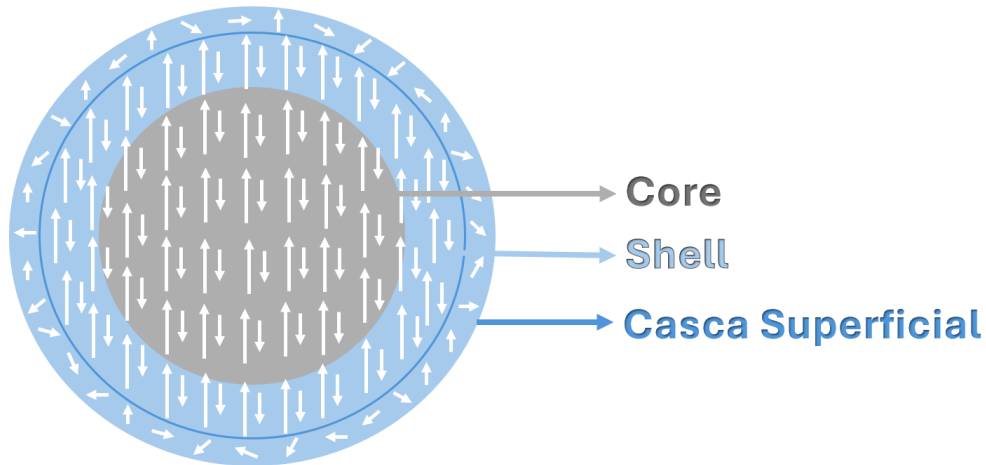
## 4.2 Efeitos relacionados ao confinamento espacial e desordem magnética

Além de entender os processos e mecanismos de magnetização dos nanomateriais, é importante notar que, em escala nanométrica, fenômenos como a desordem de superfície e os efeitos de tamanho finito são amplificados com a redução de tamanho, afetando diretamente as propriedades e o comportamento magnético dos materiais nanoestruturados.

A quebra na simetria que ocorre na superfície das nanopartículas induz à subcoordenação de átomos, descontinuando as interações de troca e gerando fenômenos de frustração e desordem de spins na casca superficial da nanopartícula.

Esse sistema é representado na **Figura 29**, em que uma nanopartícula com duas regiões quimicamente distintas é descrita pelo modelo core-shell. Na superfície da região quimicamente conhecida como "shell", há spins desordenados que contrastam com o ordenamento magnético do restante do sistema.

A complexidade magnética desse sistema implica modificações no comportamento magnético de materiais em nanoescala quando comparados a materiais em bulk. As diferenças são, especialmente, observadas em baixas temperaturas, em que os spins desordenados congelam, formando uma estrutura do tipo vidro de spins (SGL - do inglês: *Spin Glass Like*) e estão relacionadas a fenômenos de viés de troca (do inglês: *Exchange Bias*)<sup>[81]</sup>.



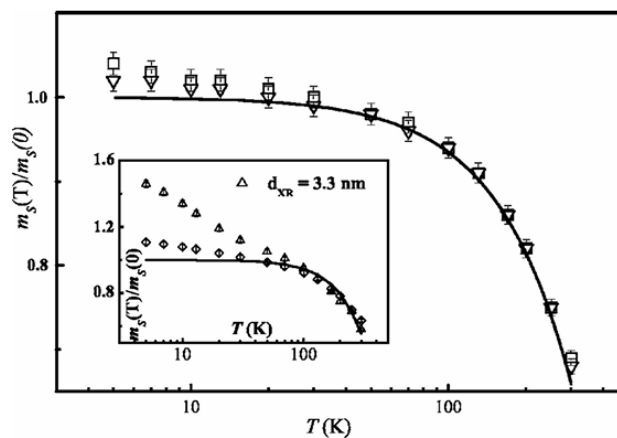
**Figura 29** – Representação de uma nanopartícula core-shell bimagnética.

#### 4.2.1 Evidência da configuração bimagnética de spins

Como discutido na primeira parte deste trabalho, os indícios de uma camada desordenada em partículas foram relatados por Coey após observações em experimentos de espectroscopia Mössbauer.

Trabalhos experimentais desenvolvidos pelo grupo de fluidos complexos da UnB também evidenciam a existência da camada de spins desordenados<sup>[82]</sup>.

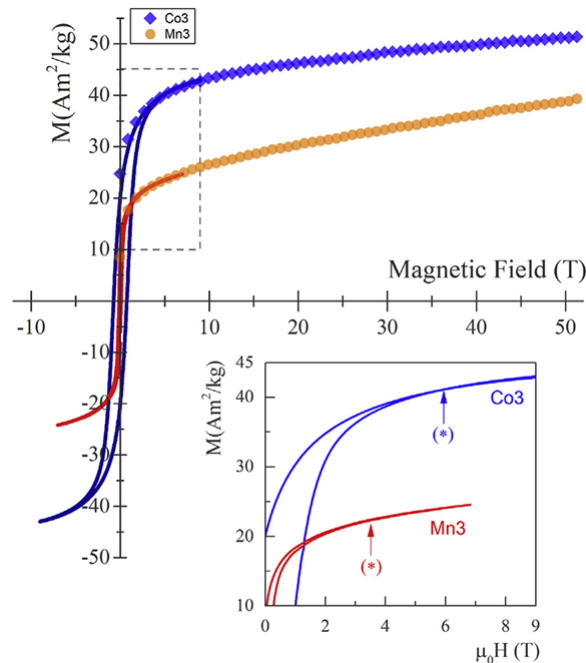
As primeiras investigações da dependência térmica da magnetização em nanopartículas core-shell de manganês e cobre, seguindo a mesma rota de síntese apresentada neste trabalho, revelaram um desvio a baixas temperaturas da *lei de Bloch*. Esta lei descreve a dependência magnética muito bem para materiais *bulks* e seu desvio a baixas temperaturas indica a presença de estrutura superficial do tipo vidro de spins<sup>[83]</sup>.



**Figura 30** – Gráfico semilogarítmico da magnetização de saturação experimental normalizada. Evidenciando o desvio da *lei de Bloch*. Figura extraída da ref.<sup>[83]</sup>.

A **Figura 30** apresenta o desvio da lei de Bloch em nanopartículas ultrapequenas de manganês e cobre.

Estudos experimentais com altos campos magnéticos revelam a impossibilidade de mensurar a saturação da magnetização em nanopartículas bimagnéticas, como um estudo realizado também pelo GFC em nanopartículas core-shell de cobalto  $Co_3$  e manganês  $Mn_3$ , que revela e apresenta na **Figura 31**.



**Figura 31** – Figura evidenciando a não saturação magnética em altos campos magnéticos para nanopartículas core-shell de cobalto e e manganês<sup>[84]</sup>.

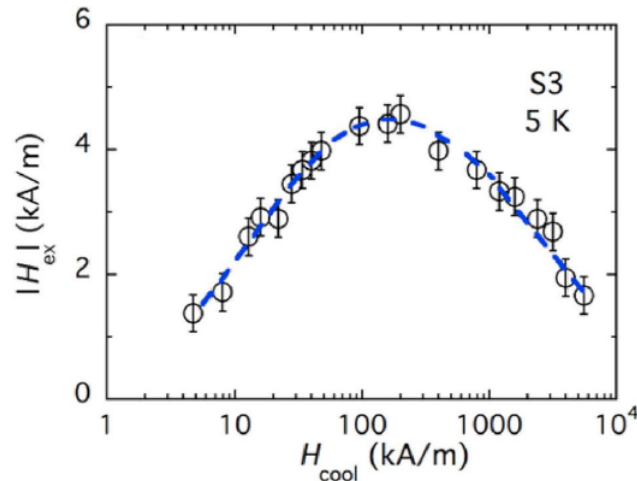
Neste estudo, foram realizadas medidas de histereses magnéticas a baixa temperatura (5 K) utilizando dois magnetômetros distintos, sendo que um alcança altos campos magnéticos (até 50 T).

Nota-se na **Figura 31** que as medidas realizadas nos dois equipamentos se escalonam muito bem juntas, mesmo que as medições tenham sido feitas em diferentes escalas temporais, ou seja, em diferentes taxas de variação de H.

Além disso, observa-se um contraste notável entre a anisotropia magnética das amostras, em que há aumento da magnetização em campos magnéticos altos, sendo mais pronunciado na amostra de manganês  $Mn_3$ .

Outra evidencia da camada de spins desordenados é a existência do fenômeno de *Exchange Bias*. Este se manifesta como um deslocamento (H-shift) nos ciclos de histerese após o resfriamento da amostra com campo, por exemplo. Em nanopartículas, a fonte do deslocamento é o acoplamento na interface entre o ordenamento do núcleo e os spins superficiais desordenados, sendo essencialmente uma interação de origem intrapartícula em dispersões diluídas.

A **Figura 32** apresenta o deslocamento do laço de histerese das nanopartículas



**Figura 32** – Dependência dos campos  $H_{ex}$  (em valores absolutos) com o campo de resfriamento  $H_{cool}$  a 5K para a amostra S3, a linha tracejada é guia para os olhos <sup>[85]</sup>.

após o protocolo de FC (field-cooling), característica central do exchange bias, e sua variação conforme o campo de resfriamento  $H_{cool}$  aplicado. Esse deslocamento de  $H_{ex}$ , reflete a anisotropia da interface entre o núcleo ferrimagnético e a camada desordenada do tipo spin glass, que é o mecanismo físico responsável pelo efeito de exchange bias em nanopartículas core-shell.

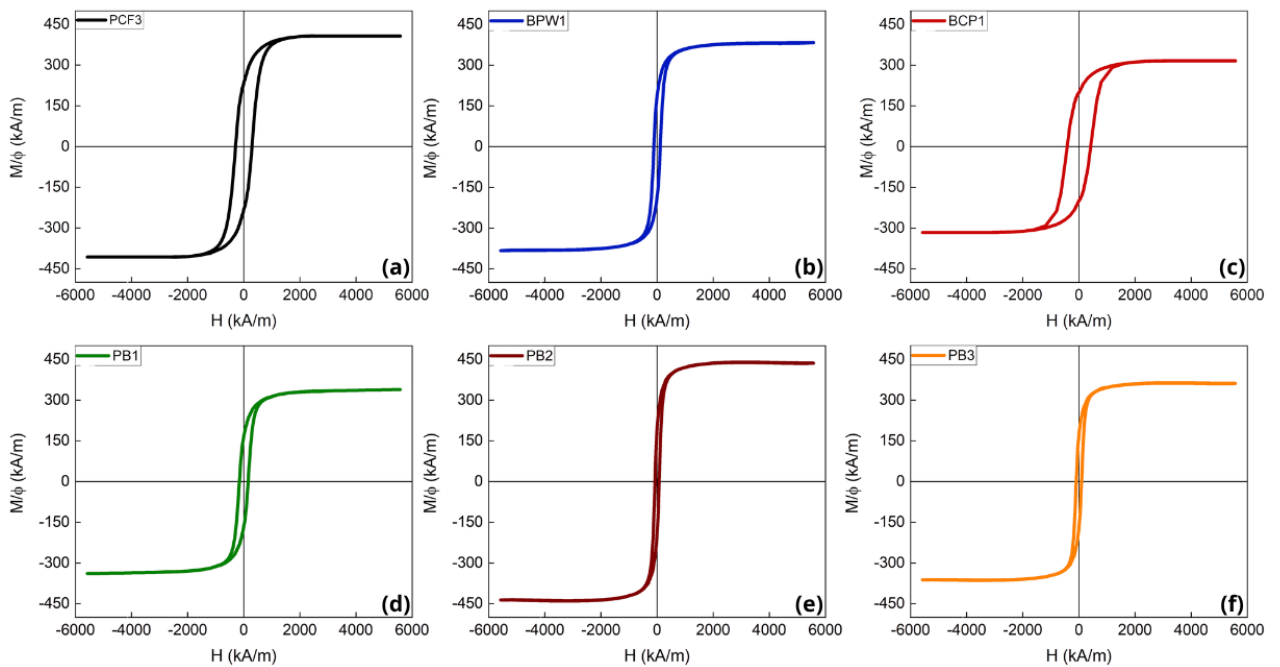
### 4.3 Estudo das histereses magnéticas

Para o estudo do magnetismo e da anisotropia magnética nos materiais sintetizados, foram realizados ciclos de histerese magnética Zero Field Cooling (ZFC) a 5 K em um Magnetômetro SQUID, modelo S700X-R, da empresa Cryogenic, instalado no Laboratório de Fluidos Complexos do Instituto de Física - IF, da Universidade de Brasília - UnB.

A temperatura de 5 K é escolhida pois, nesta temperatura, os momentos magnéticos das nanopartículas encontram-se bloqueados e orientados aleatoriamente devido ao processo de congelamento, sem a aplicação de campo externo (processo ZFC).

Este tipo de medida magnética fornece gráficos da magnetização em função do campo magnético  $H$  e é rica em informações quantitativas sobre as propriedades magnéticas do material investigado, como, por exemplo, a magnetização irreversível ( $M_{irr}$ ), a de saturação ( $M_s$ ), o campo coercivo ( $H_c$ ) e o campo irreversível ( $H_{irr}$ ). Esta medida foi realizada para todas as amostras de ferrofluido deste trabalho, e as curvas obtidas são apresentadas na **Figura 33**.

É possível analisar qualitativamente os laços de histerese magnética na **Figura 33**. Do ponto de vista da magnetização, nota-se que a maior curva refere-se à amostra PB2, seguida pela amostra PCF3. Já as amostras BCP1 e PB1 apresentam os menores



**Figura 33** – Curvas de histereses magnéticas a temperatura de 5 K obtidas para as amostras desse trabalho.

valores de magnetização.

Além disso, ao olhar para a parte central dos ciclos, é perceptível que as amostras BCP1 e PCF3 apresentam as maiores aberturas entre os laços de histerese, levando a campos coercitivos e a irreversibilidades maiores. Essas evidências se relacionam diretamente com a composição química e a distribuição de cátions dentro da estrutura cristalina, como discutido no capítulo 4.

#### 4.3.1 Parâmetros de anisotropias extraídas a partir dos ciclos de histerese

Partindo das informações acerca da magnetização e dos campos coercivos e de irreversibilidade nos ciclos da **Figura 33**, e em conjunto com o modelo de Becker-Stoner-Wohlfarth, é possível estudar a anisotropia magnética pelos ciclos de histerese a baixa temperatura.

Considera-se que, no fechamento dos laços de histerese, a energia de Zeeman supera a barreira da energia de anisotropia. O campo, nesse ponto, é chamado de campo de anisotropia efetiva e, acima dele, a magnetização passa a ser irreversível. O campo de anisotropia pode ser interpretado como o campo de irreversibilidade,  $H_k = H_{irr}$ , que é expresso como:

$$H_{irr} = \frac{2K_a^{eff}}{\mu_0 M_{irr}}, \quad (4.9)$$

em que  $K_a^{eff}$  é a constante de anisotropia efetiva da nanopartícula e  $M_{irr}$  a magnetização irreversível, correspondente ao ponto de fechamento do laço de histerese.

O campo de anisotropia do núcleo se relaciona com o campo coercivo por  $\zeta H_a = H_c$ . É possível estimar a anisotropia do núcleo da nanopartícula por meio do campo coercivo da seguinte forma:

$$H_c = \zeta \frac{2K_a^{core}}{\mu_0 M_{irr}}, \quad (4.10)$$

sendo  $\zeta$  uma constante relacionada a simetria da anisotropia da amostra. No caso de partículas não interagentes, com anisotropia do tipo uniaxial e que se comportam como no modelo apresentado por Stoner-Wohlfarth o valor da constante é 0,48.

#### 4.3.2 Dados experimentais

Quantitativamente, os ciclos de histerese foram analisados e os resultados referentes aos valores da magnetização de saturação  $M_s$ , da magnetização de irreversibilidade  $M_{irr}$ , do campo coercivo  $H_c$  e do campo de irreversibilidade  $H_{irr}$  são apresentados na **Tabela 10**.

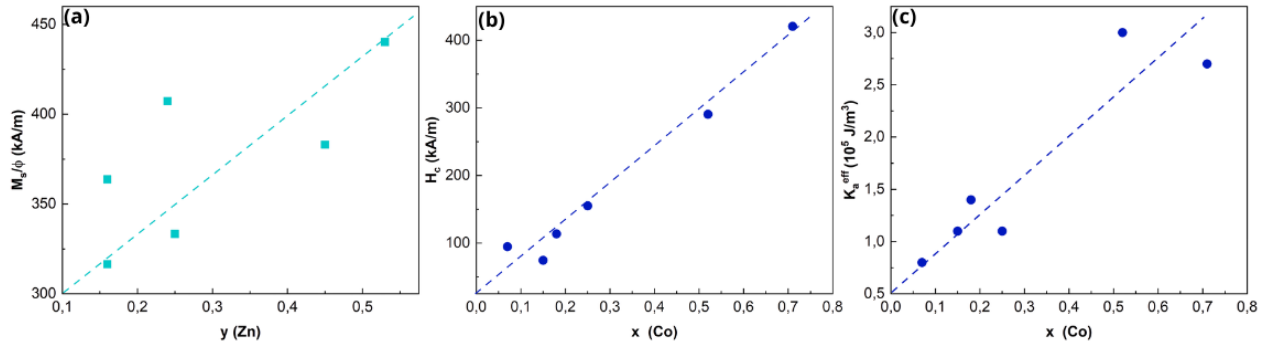
**Tabela 10** – Resultados obtidos a partir das histereses magnéticas a 5 K. Sendo,  $M_s$  o valor da magnetização de saturação normalizado pela fração volumétrica  $\phi$ ,  $M_{irr}$  a valor da magnetização irreversível,  $H_{irr}$  é o campo irreversível,  $H_c$  é o campo coercitivo,  $K_a^{core}$  é a constante de anisotropia magnética do núcleo e  $K_a^{eff}$  é a constante de anisotropia magnética efetiva.

Amostra	$M_s/\phi$ (kA/m)	$M_{irr}$ (kA/m)	$H_{irr}$ (kA/m)	$H_c$ (kA/m)	$K_a^{core}$ ( $10^5 J/m^3$ )	$K_a^{eff}$ ( $10^5 J/m^3$ )
PCF3	407,4	392,3	1194,0	290,5	1,5	3,0
BPW1	383,0	345,2	636,8	113,6	0,5	1,4
BCP1	316,5	303,2	1393,0	420,5	1,7	2,7
PB1	333,4	292,2	579,9	155,2	0,6	1,1
PB2	440,2	390,7	437,8	74,6	0,4	1,1
PB3	363,7	316,7	398,0	94,8	0,4	0,8

Os valores de magnetizações e campos extraídos dos ciclos de histerese são apresentados na **Tabela 10**, juntamente com os resultados obtidos para as constantes de anisotropias  $K_a^{core}$  e  $K_a^{eff}$ .

A primeira observação importante é que os valores de magnetização, para todas as amostras, são considerados altos em comparação com nanopartículas de cobalto puro obtidas pela mesma rota de síntese (275 KA/m)<sup>[53]</sup>. O aumento no valor da magnetização foi também observado em trabalhos com nanopartículas de ferritas mistas de Co-Zn<sup>[5]</sup>.

A análise revela a existência de uma relação entre a arquitetura do core e os parâmetros da tabela. Analisando o metal zinco, é notada a sua influencia direta sobre a magnetização de saturação. A **Figura 34.(a)** apresenta os dados de  $M_s$  em função do teor de Zn.



**Figura 34** – Representação gráfica da relação (a) entre a magnetização de saturação  $M_s$  e o teor de zinco, em (b) do campo coercivo  $H_c$  e o teor de cobalto, e em (c) da anisotropia efetiva  $K_a^{eff}$  e o teor de cobalto.

Tanto na análise qualitativa quanto na análise dos dados apresentados na **Tabela 10**, observa-se o aumento do campo coercivo com o teor de cobalto. Essa relação é apresentada na **Figura 34.(b)**.

Do ponto de vista da anisotropia, nota-se que os valores obtidos para as constantes de anisotropia são comparáveis aos valores das nanopartículas de cobalto puro. Ou seja, devido a redistribuição catiônica, a maior parte dos íons de cobalto ocupa os sítios B, e a anisotropia magnética, que tem forte relação com a estrutura cristalina, passa a expressar valores relativamente altos, mesmo com a presença dos íons de cobre e zinco.

A **Figura 34.(c)** mostra a relação entre o  $K_a^{eff}$  e o teor de cobalto nas nanopartículas. Como esperado, as amostras que contêm maior proporção de cobalto apresentam os maiores valores da constante de anisotropia. Ainda, as amostras com menores teores de Co apresentam valores relativamente altos se comparadas as nanopartículas de ferritas puras de Cu, Zn e Mn.

### 4.3.3 Magnetismo e Anisotropia em nanopartícula do tipo bimagnéticas

Como apresentado na primeira seção deste trabalho, conhecendo a localização dos cátions metálicos dentro da estrutura cristalina, é possível calcular a magnetização de nanopartículas por meio da equação:

$$m_s(0) = \frac{N_A \rho}{M_M} \left| \sum_B n_{B,B} - \sum_A n_{B,A} \right| \mu_B, \quad (1.3)$$

que considera a contribuição magnética dos íons metálicos em cada interstício cristalino.

Além disso, a nanopartícula com estrutura química do tipo core-shell possui duas regiões com cátions metálicos diferentes e, por isso, é necessário considerar essa especificidade para o cálculo da magnetização. Assim, a equação a seguir descreve melhor a magnetização em nanopartículas do tipo core-shell:

$$m_{MC} = m_{MC}^{core} \frac{\phi_c}{\phi_p} + m_{MC}^{shell} \frac{\phi_s}{\phi_p}, \quad (4.11)$$

em que  $m_{MC}^{core}$  é a contribuição magnetocristalina do core,  $m_{MC}^{shell}$  do shell químico da nanopartícula e  $\frac{\phi_s}{\phi_p}$  a fração volumétrica correspondente ao shell de maghemita.

Ainda, deve-se considerar que a presença de uma camada superficial com spins desordenados influencia diretamente a magnetização das nanopartículas.

De forma análoga, a constante de anisotropia magnetocristalina em ferritas do tipo espinélio tem sua origem na interação magnética dipolo-dipolo entre cátions, no Hamiltoniano de anisotropia efetiva de cada spin no campo cristalino e na interação de troca anisotrópica, que é produzida pela ação combinada do acoplamento spin-órbita e da interação de troca,

$$K_{MC}^{core} = \frac{\rho N_A}{M_M} \left[ \beta(1 - \alpha_\beta) \kappa_\beta + \varepsilon(1 - \alpha_\varepsilon) \kappa_\varepsilon + \dots \right]. \quad (1.6)$$

As nanopartículas deste trabalho são consideradas bi-magnéticas por possuírem duas regiões com contribuições iônicas diferentes para o magnetismo e a anisotropia.

Por isso, para calcular a constante de anisotropia magnética por unidade de volume de nanopartículas do tipo bi-magnéticas deve-se considerar a contribuição anisotrópica magnetocristalina do núcleo ( $K_{MC}^{core}$ ) e do shell de maghemita ( $K_{MC}^{shell}$ ). Assim, a constante de anisotropia magnetocristalina das nanopartículas é dada por:

$$K_{MC} = K_{MC}^{core} \frac{\phi_c}{\phi_p} + K_{MC}^{shell} \frac{\phi_s}{\phi_p}, \quad (4.12)$$

em que  $\frac{\phi_c}{\phi_p}$  e  $\frac{\phi_s}{\phi_p}$  correspondem à fração volumétrica do core e do shell em relação à partícula.

Considerando a casca superficial desordenada, inicialmente, pode-se calcular a constante de anisotropia efetiva  $K_{eff}$  pela seguinte equação:

$$k_{eff} = k_{MC} + \frac{6}{d} k_s, \quad (4.13)$$

sendo  $k_s$  a constante de anisotropia de superfície, dada por  $2,1 \times 10^{-4} J/m^2$ , associada aos cátions subcoordenados e seus spins desordenados<sup>[84]</sup>.

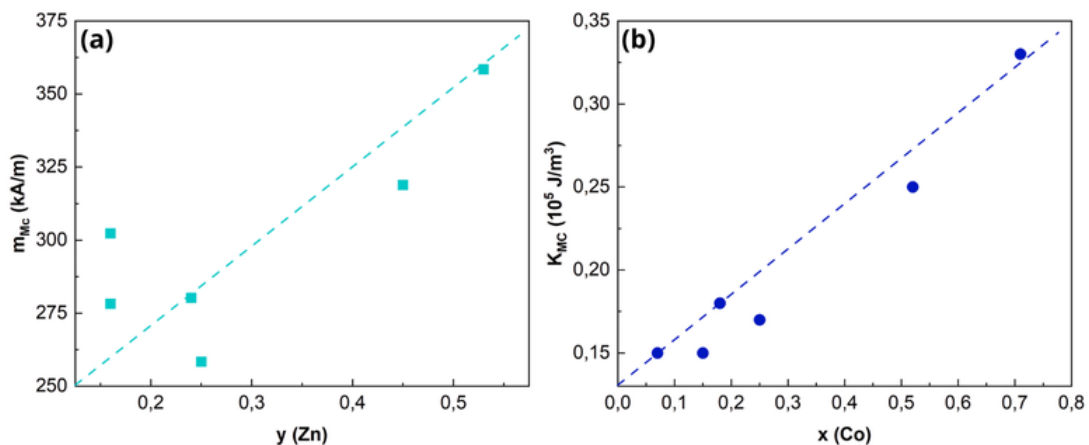
A partir dessas equações e da distribuição catiônica obtida por XPS e apresentada na **Tabela 9** do capítulo 3, e considerando os valores de  $\kappa_{Fe^{3+}} = 2,0 \times 10^4 J/m^3$ ,  $\kappa_{Co^{2+}} = 2,0 \times 10^5 J/m^3$  e  $\kappa_{Cu^{2+}} = 1,0 \times 10^4 J/m^3$ , são apresentados os valores teóricos de  $K_{MC}$  na **Tabela 11**<sup>[24]</sup>.

Da equação (1.3), foi calculado o valor da magnetização do core e, considerando a contribuição da maghemita, a **Tabela 11** apresenta os valores de  $m_{MC}$ . Comparando

**Tabela 11** – Valores de  $d_{RX}$ ,  $\phi_s/\phi_p$  e resultados do cálculo da magnetização de saturação e das constantes de anisotropia magnéticas. Magnetização magnetocristalina do núcleo ( $m_{MC}^{core}$ ) e da partícula ( $m_{MC}$ ) constante de anisotropia magnética do núcleo ordenado ( $K_{MC}$ ) e constante de anisotropia magnética efetiva ( $K_{eff}$ ).

Amostra	$d_{RX}$ (nm)	$\phi_s/\phi_p$	$m_{MC}^{core}$ (kA/m)	$m_{MC}$ (kA/m)	$K_{MC}$ ( $10^5 J/m^3$ )	$K_{eff}$ ( $10^5 J/m^3$ )
<b>BL3</b>	9,22	0,35	437,63	280,20	0,25	1,62
<b>BW1</b>	9,01	0,44	569,22	318,90	0,18	1,58
<b>BCP1</b>	10,86	0,30	431,70	302,30	0,33	1,49
<b>PB1</b>	8,39	0,42	445,30	258,40	0,17	1,68
<b>PB2</b>	8,76	0,43	628,50	358,40	0,15	1,59
<b>PB3</b>	8,50	0,42	479,50	278,20	0,15	1,63

o valor da magnetização espontânea magnetocristalina com as magnetizações de saturação obtidas por meio de ciclos de histerese, nota-se que os valores calculados são menores do que os valores experimentais.



**Figura 35** – Representação gráfica da variação da magnetização de saturação teórica  $M_s$  em (a) e da constante de anisotropia  $K_{MC}$  com a variação do teor dos metais divalentes: Co, Zn e Cu.

Apesar da diferença entre os valores de magnetização calculados e da magnetização de saturação obtida pelos ciclos de histerese, os valores teóricos relacionam-se com a composição química do núcleo de forma equivalente. Ou seja, a magnetização calculada apresenta um comportamento crescente com o aumento do teor de zinco. Esta relação é apresentada na **Figura 35.(a)**.

No caso da constante de anisotropia, observa-se que os valores calculados estão abaixo dos valores obtidos pelos ciclos de histerese. Apesar da diferença entre os valores teóricos da constante  $K$  e os obtidos via ciclo de histerese, ainda é possível notar o efeito da composição química em seus valores. A **Figura 35.(b)** apresenta a relação entre o  $K_{MC}$  e o teor de cobalto. Assim como os valores experimentais, a constante de anisotropia apresenta um comportamento crescente com o teor de cobalto.

No caso da  $K_{eff}$ , nota-se uma grande diferença em relação aos valores experimentais. Essa diferença ocorre devido as demais contribuições para a anisotropia magnética, por exemplo, efeitos de quebra de simetria nas bordas do nanocristal que submetem os íons metálicos localizados na casca externa a campos cristalinos de caráter normal à superfície. Em esferas perfeitas, não há anisotropia de superfície; porém, a existência de átomos subcoordenados na casca superficial contribui para a anisotropia média da superfície. A **Figura 20** do capítulo anterior, apresenta a vacância de um átomo na superfície da nanopartícula o que é um forte indicio dos efeitos de superfície.

Há um estudo, desenvolvido concomitantemente a este, sobre nanopartículas core-shell de ferrita mista de Zn-Mn o qual utiliza exatamente a equação 1.6 como método para estimar a constante de anisotropia, por meio da estrutura cristalina e considerando as demais contribuições<sup>1</sup>. Preliminarmente, podemos dizer que, neste trabalho, o cálculo, seguindo a mesma metodologia utilizada nesta tese, com ajuste a contribuição superficial, encontrou valores para a constante de anisotropia efetiva muito próximos dos valores experimentais.

Esses resultados fortalecem as evidências da influência da composição química na anisotropia magnética. Considerando que a composição química pode também ter efeito sobre a anisotropia superficial e não apenas sobre a anisotropia magnetocristalina.

Efeitos relacionados a composição do núcleo e spins superficiais desordenados são relatados em trabalhos sobre o fenômeno de exchange bias. Este fenômeno pode fornecer uma fonte extra de anisotropia com origem no acoplamento interfacial entre a fase ordenada (como o centro ferrimagnético) e a fase desordenada (camada superficial com spin desordenados)<sup>[86]</sup>.

Como apresentado no primeiro capítulo desta tese, um estudo com nanopartículas de cobalto apresentando o fenômeno de exchange bias indica a influencia da redistribuição catiônica na angulação dos spins superficiais, por evidências encontradas por espectroscopia Mössbauer<sup>[32]</sup>.

Outro estudo compara nanopartículas de cobalto e manganês mostrando que o exchange bias é mais intenso nas nanopartículas de núcleo duro ( $CoFe_2O_4$ ), refletindo maior pinning dos spins na interface, enquanto o núcleo mole ( $MnFe_2O_4$ ) apresenta menor  $H_{ex}$  devido à desordem superficial<sup>[87]</sup>.

A relação entre a composição química do núcleo da partícula e os spins superficiais implica diretamente nos valores de anisotropia magnética e magnetização. Essas propriedades são importantes do ponto de vista das aplicações tecnológicas, e o seu

<sup>1</sup> Este trabalho em coautoria esta em processo de submissão.

controle preciso é capaz de otimizar fenômenos como a hipertermia magnética.

## 4.4 Nanopartículas e hipertermia magnética

A conversão de energia eletromagnética em energia térmica é um fenômeno denominado hipertermia magnética. Este efeito atrai grande interesse do ponto de vista das aplicações tecnológicas e biotecnológicas. Uma vez que esse fenômeno pode ser utilizado com aplicações teranósticas como alternativa a tratamentos convencionais e invasivos. Além disso, estudos com nanopartículas, baseados nesse efeito, apontam para um novo método de resfriamento.

A hipertemia magnética é um fenômeno físico em que a energia eletromagnética é transformada em calor por meio da interação entre nanopartículas magnéticas e um campo magnético alternado. Do ponto de vista físico, essa conversão de energia ocorre devido aos mecanismos de relaxação das nanopartículas, principalmente por meio dos processos de relaxação de Néel e Brown. O efeito resultante é um aquecimento localizado que depende das propriedades magnéticas das partículas e das condições do campo aplicado.

Diversos parâmetros das nanopartículas influenciam a eficiência dessa conversão energética. Destacam-se:

- Tamanho das nanopartículas: Determina o regime magnético e influencia diretamente os tempos de relaxação e a eficiência do aquecimento.
- Composição química e estrutura cristalina: Como apresentado neste trabalho, a composição química e a estrutura cristalina estão intrinsecamente relacionadas às propriedades magnéticas, essenciais para a dissipação de energia.
- Anisotropia magnética: A constante de anisotropia magnética modela as barreiras energéticas para a reversão magnética.

Os parâmetros apresentados afetam diretamente a eficiência do efeito magnetotérmico, que também depende da intensidade e frequência do campo magnético aplicado.

Experimentalmente, esse efeito é mensurado pela potência de absorção específica, ou **SPA** (do inglês: *Specific Power Absorption*). Este quantifica a potência de aquecimento gerada pelas nanopartículas quando expostas a campos magnéticos, sendo expressa em watts por grama ( $W/g$ ) de material magnético<sup>[88]</sup>.

#### 4.4.1 Mecanismos de Relaxação

Para estudar a potência de absorção específica (**SPA**) em nanopartículas magnéticas, é necessário entender os mecanismos de relaxação de Néel e Brown, que dependem do tempo efetivo de relaxação magnética das partículas.

O mecanismo de relaxação de Néel refere-se à reversão do momento magnético dentro da nanopartícula devido à superação da barreira de anisotropia magnética pela energia térmica. Matematicamente, o tempo de relaxação de Néel ( $\tau_N$ ) já foi descrito na primeira parte deste trabalho e é expresso matematicamente como<sup>[28]</sup>:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right), \quad (1.7)$$

em que  $K$  é a constante de anisotropia magnética,  $V$  o volume da nanopartícula,  $k_B$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura e  $\tau_0$  um tempo experimental característico, da ordem de  $10^{-9}$  s.

Já o tempo de relaxação de Brown ( $\tau_B$ ) está associado à rotação física da nanopartícula no meio, e depende da viscosidade do fluido e do volume hidrodinâmico da partícula. É descrito como<sup>[39]</sup>:

$$\tau_B = \frac{3\eta V_h}{k_B T}, \quad (4.14)$$

em que  $\eta$  é a viscosidade do fluido e  $V_h$  o volume hidrodinâmico da nanopartícula.

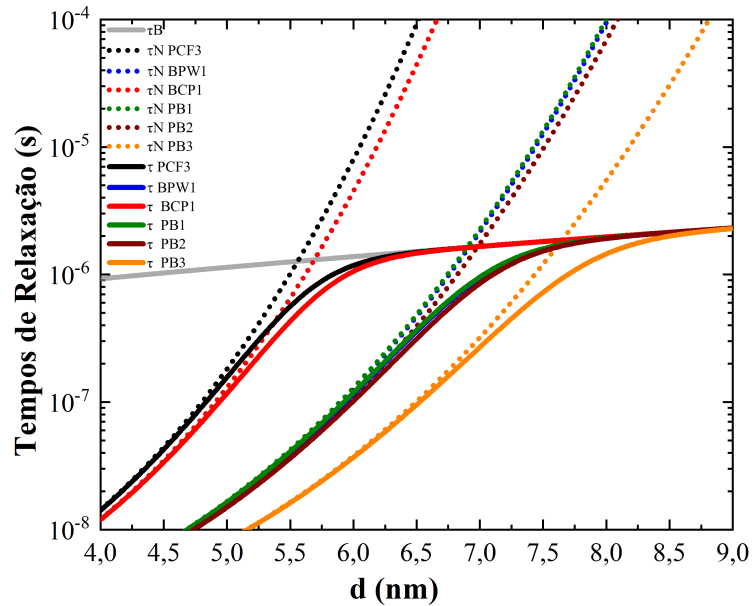
O tempo de relaxação magnética efetiva ( $\tau$ ) integra ambos os mecanismos de relaxação e é calculado pela relação:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_B}. \quad (4.15)$$

Assim, é possível determinar o tempo no qual as nanopartículas dissipam energia magnética como calor sob um campo magnético alternado, devido aos dois mecanismos de relaxação que influenciam diretamente o valor do **SPA**. Os dois mecanismos de relaxação se relacionam com o tamanho das nanopartículas e, por isso, é possível visualizar a relação entre os tempos de relaxação e o aumento do diâmetro do material pelo diagrama apresentado na **Figura 36**<sup>[89]</sup>.

A **Figura 36** apresenta a variação dos tempos de relaxação  $\tau_N$ ,  $\tau_B$  e  $\tau$ , em função do diâmetro das nanopartículas, para as amostras deste trabalho (com viscosidade dinâmica de 0,89 mPa.s a 25 °C).

Inicialmente, podemos analisar a figura apresentada em relação aos tempos de relaxação é os diâmetros correspondentes. Assim, nota-se que, para partículas pequenas (4-5 nm), o tempo total de relaxação  $\tau$  cresce rapidamente, dominado pelo



**Figura 36** – Variação dos tempos de relaxação com o diâmetro, para as amostras desse trabalho.

mecanismo de Néel, indicando que a rotação da nanopartícula ocorre por meio de flutuações térmicas. No caso das partículas maiores ( $d > 6$  nm),  $\tau$  se aproxima do tempo de relaxação Brown, indicando que a rotação física das nanopartículas é o mecanismo dominante.

Nota-se que as amostras se organizam em três grupos, com pequenas diferenças de comportamento no processo de relaxação. O primeiro grupo é formado pelas amostras PCF3 e BCP1, em que o termo ligado a relaxação de Néel cresce mais rapidamente com o diâmetro. O segundo grupo é formado pelas amostras: BPW1, PB1 e PB2. Este, apesar de apresentar ligeira diferença em relação ao primeiro grupo, ainda assim, o  $\tau_N$  é maior do que  $\tau_B$ , e a relaxação mecânica é o mecanismo preferencial. A última amostra, PB3, também se comporta como as demais amostras.

As diferenças visuais entre as amostras refletem as variações nos parâmetros magnéticos do sistema, como a anisotropia efetiva ( $K_a^{eff}$ ) que influencia fortemente  $\tau_N$ .

Nota-se pela **Figura 36** que as amostras com maior valor de anisotropia também apresentam maiores valores de  $\tau_N$ . Devido a relação exponencial entre o tempo de relaxação de Néel e a constante de anisotropia, o tempo de relaxação efetivo ( $\tau$ ) passa a ser fortemente influenciado por essa propriedade magnética.

Um estudo com uma análise experimental sistemática e cálculos numéricos da SPA para nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto altamente anisotrópicas, com diferentes tamanhos e em diferentes meios viscosos, demonstrou que, para partículas maiores dispersas em meios de baixa viscosidade, o mecanismo predominante de aquecimento é a relaxação Browniana<sup>[90]</sup>.

#### 4.4.2 SPA e Teoria da Resposta Linear (LRT)

O estudo do SPA é realizado com a aplicação de um campo magnético alternado a uma amostra e mede a variação da temperatura ao longo do tempo.

A base física que sustenta este experimento parte da primeira lei da termodinâmica. Em que,

$$dU = \delta Q + \delta W, \quad (4.16)$$

onde  $U$  é a energia interna,  $Q$  é o calor trocado e  $W$  é o trabalho magnético realizado sobre o sistema. Considerando que o processo é adiabático, temos que apenas o trabalho magnético ( $dW = H \cdot dB$ ) é realizado sobre o sistema. Então, a energia interna torna-se:

$$dU = H \cdot dB, \quad (4.17)$$

sendo  $H$  a intensidade e  $B$  a indução magnética na amostra. Logo, a relação  $B = \mu_0(H + M)$  é verdadeira e pode ser utilizada na equação (4.17), em que sua integração resulta em<sup>[91]</sup>:

$$\Delta U = -\mu_0 \oint M dH. \quad (4.18)$$

Desse modo, observa-se que a energia interna é diretamente proporcional a área do ciclo de histerese dinâmico. Podemos, então, expressar a magnetização em termos da susceptibilidade magnética ( $\chi$ ). Considerando que o campo  $H_{AC}$  aplicado é:

$$H(t) = H_0 \exp(\omega t), \quad (4.19)$$

sendo  $H_0$  a amplitude do campo e  $\omega = 2\pi f$ , sendo  $f$  a frequência oscilatória. Então, o comportamento da magnetização é descrito como:

$$M(t) = H_0 [\chi' \cos(\omega t) + \chi'' \sin(\omega t)], \quad (4.20)$$

em que  $\chi'$  e  $\chi''$  são as componentes real e imaginária de  $\chi$ , respectivamente.

Por esses resultados, é possível expressar a energia interna do sistema por<sup>[39]</sup>:

$$\Delta U = 2\mu_0 H_0^2 \chi'' \int_0^{2\pi/\omega} \sin^2(\omega t) dt. \quad (4.21)$$

Por fim, a potência absorvida é encontrada pela integração da equação (4.21) e multiplicando pela frequência ( $f = \omega/2\pi$ ), ou seja:

$$P = f \Delta U = \mu_0 \pi \chi'' f H_0^2, \quad (4.22)$$

A SPA está diretamente relacionada à susceptibilidade complexa do sistema, dada por:

$$\chi'' = \frac{\chi_0 (2\pi f \tau)}{(1 + (2\pi f \tau)^2)}. \quad (4.23)$$

A expressão matemática típica da SPA neste regime é dada por:

$$P = \pi\mu_0\chi_0H^2f \frac{2\pi f\tau}{1 + (2\pi f\tau)^2}. \quad (4.24)$$

onde  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética do vácuo,  $\chi_0$  a susceptibilidade magnética estática,  $H$  a amplitude do campo magnético aplicado,  $f$  a frequência do campo e  $\tau$  o tempo de relaxação magnética, que incorpora os processos de relaxação de Néel e Brown.

No caso dos fluidos magnéticos deste trabalho, a expressão da SPA é normalizada pela fração volumétrica  $\phi$ , e, assim, as unidades de medida da SPA são  $W/g$ .

A teoria da resposta linear descreve como sistemas magnéticos, especificamente nanopartículas magnéticas, respondem a estímulos externos de baixa amplitude. Essa teoria pressupõe que a resposta do sistema é proporcional ao estímulo aplicado, ou seja, quando expostas a campos magnéticos alternados de pequena intensidade, as nanopartículas exibem uma magnetização que varia linearmente com o campo, sem apresentar efeitos não lineares ou saturação.

A validade da teoria ocorre, principalmente, para campos magnéticos de baixa intensidade e frequências moderadas, condição na qual a resposta do sistema permanece linear e a dissipação de energia pode ser prevista. Os limites de validade da teoria é relacionado ao campo de anisotropia e forma geral de seguir  $\mu_0\mu H_0/k_B T \ll 1$ , sendo  $H_0 < H_k^{[92]}$ . Para intensidades de campo e frequências superiores, efeitos não lineares emergem, demandando modelos mais complexos.

#### 4.4.3 Investigação experimental da SPA

Como descrito, a SPA é a potência de absorção específica e mede a quantidade de energia eletromagnética convertida em calor por unidade de massa de material magnético em um intervalo de tempo  $\Delta t$ .

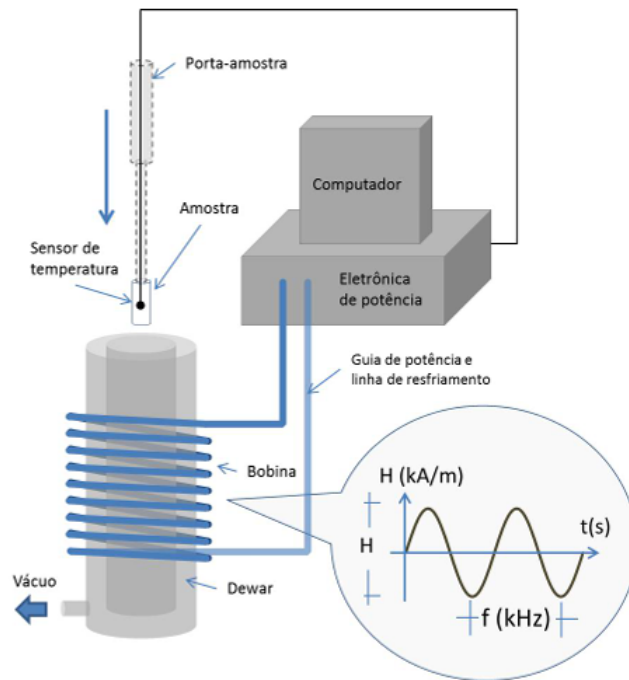
No caso específico dos ferrofluidos, podemos descrever essa relação como<sup>[3]</sup>:

$$SPA \left( \frac{W}{g} \right) = \left( \frac{1}{\phi} \frac{\rho_{FF}}{\rho_{NP's}} - 1 \right) C_s \frac{\Delta T}{\Delta t}, \quad (4.25)$$

em que  $\phi$  é a fração volumétrica do ferrofluido,  $\rho_{FF}$  a densidade do ferrofluido,  $\rho_{NP's}$  a densidade das nanopartículas, e  $C_s$  o calor específico do solvente.

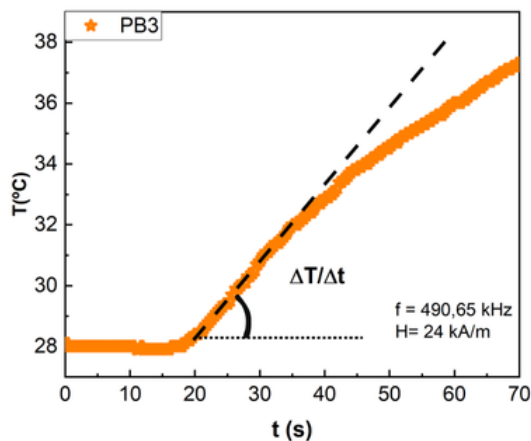
A investigação da SPA nos ferrofluidos deste trabalho foi realizada em um equipamento específico para o estudo de magnetohipertemia da empresa *nB nanoScale Biomagnetics* (modelo D5), instalado no LFC - UnB. O aparato experimental é ilustrado esquematicamente na **Figura 37**.

O estudo é realizado por meio de um sensor de temperatura inserido na amostra. Esta é posicionada no centro da bobina. O sistema é conectado a um computador para a coleta de dados de temperatura e o controle da frequência e da amplitude do campo AC.



**Figura 37** – Representação esquemática do equipamento utilizado para medir o índice SPA. Imagem retirada da ref.<sup>[40]</sup>.

O estudo do SPA é realizado por meio de curvas de aquecimento da amostra quando exposta a um campo magnético AC. A **Figura 38** apresenta a curva de aquecimento da amostra PB3. A inclinação da parte linear inicial da curva corresponde a razão  $\Delta T / \Delta t$  da equação (4.25).

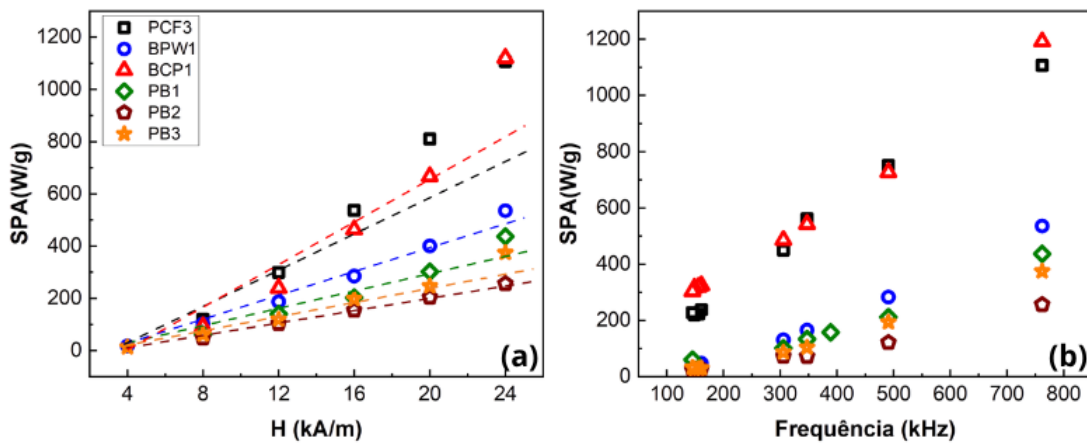


**Figura 38** – Curva experimental de aquecimento para a amostra PB3 submetida a um campo magnético AC 24 kA/m e frequência de 490,65 kHz.

Os fluidos magnéticos deste trabalho são constituídos de nanopartículas magnéticas do tipo  $Co_xZn_yCu_zFe_wO_4@γ-Fe_2O_3$  dispersas em meio aquoso ( $HNO_3$   $10^{-2}$  mol/L).

Foram investigadas utilizando campos magnéticos AC com uma faixa de amplitude de  $4\text{ kA/m} < H_0 < 24\text{ kA/m}$  com frequência de  $761,9\text{ kHz}$  e medidas com campo AC de  $24\text{ kA/m}$  e frequências de  $145\text{ kHz} < f < 761,9\text{ kHz}$ . A **Figura 39** apresenta os resultados dessa investigação.

Na **Figura 39** observa-se uma tendência linear nas duas análises da SPA. Neste trabalho, o estudo da SPA será conduzido pela comparação dos valores obtidos entre as amostras e com os demais estudos bibliográficos da SPA com nanopartículas e ou que utilizem valores de campo e frequência próximos.



**Figura 39** – Relação da SPA com a variação em (a) do campo magnético AC com frequência de  $761,9\text{ kHz}$ , e em (b) da frequência com campo magnético de magnitude  $24\text{ kA/m}$ .

Assim, nota-se pelas **Figuras 39.(a) e (b)** que as amostras com maiores teores de cobalto (PCF3 e BCP1) apresentam maiores valores de SPA, mesmo em condições de campo e em frequências menores.

O estudo da SPA em nanopartículas de ferrita mista de Zn-Co, obtidas pela mesma rota de síntese deste trabalho, encontrou valores em torno de  $100\text{ W/g}$  em condições de campo de  $12\text{ kA/m}$  e frequência de  $338\text{ kHz}$ <sup>[3]</sup>. Apesar das condições experimentais diferentes, ao analisar os resultados obtidos, os valores da SPA para as amostras com maiores proporções de cobalto ainda apresentam elevações significativas de SPA, mesmo em condições de campo e frequências menores.

Estudos com nanopartículas core-shell de ferritas mistas de Zn-Co e Zn-Mn apresentam uma relação entre o SPA e o diâmetro das nanopartículas<sup>[3]</sup>. No presente trabalho, há pouca variação entre os diâmetros das amostras, mas uma alta diferença nos valores obtidos para o SPA.

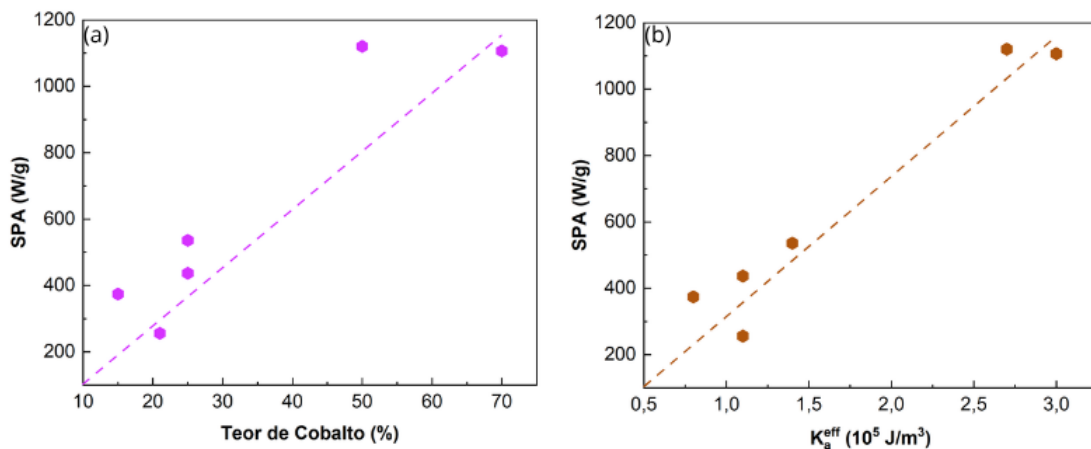
Estudo com nanopartículas, com os mesmos tamanhos, de core/shell "invertido", em que a casca superficial é formada pela ferrita mista:  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$  e a composição

do núcleo é dada por:  $Fe_3O_4$ , aponta para mudanças no valor da SPA com a composição química do shell<sup>[93]</sup>.

Um estudo com nanopartículas de óxido de ferro indica relação entre o tamanho e a SPA<sup>[94]</sup>. Já um estudo com nanopartículas de maghemita dopadas com cobalto em diferentes proporções, do tipo  $Co_xFe_{3-x}O_4$  dispersas em tolueno, com os mesmos tamanhos, indica um aumento da SPA para valores  $x < 0,9$ <sup>[95]</sup>. Outro com baixa dopagem de cobalto em nanopartículas de maghemita em parafina indicam um máximo para SPA com  $x < 0,047$ <sup>[96]</sup>. Os dois estudos indicam a forte relação entre a composição química e o SPA.

Estudos com nanopartículas de ferrita de cobalto dispersas em água, com tamanho de 9,1 nm e em condições experimentais de  $H = 24.8kA/m$  e  $f = 700kHz$ , muito próximas às deste trabalho, apresentam um valor de SPA de  $360 W/g$ <sup>[97]</sup>. Este valor é inferior a quase todos os valores obtidos para as amostras deste trabalho, o que indica a contribuição tanto das diferentes composições químicas do core quanto a contribuição relacionada a estrutura core-shell para o índice SPA.

Por isso, os valores obtidos para o índice SPA podem ser analisados em relação a composição química do core, já que esta é a maior diferença entre as amostras deste trabalho. A **Figura 40.(a)** apresenta a relação entre a SPA e a proporção de cobalto. A partir dos dados obtidos por meio de ciclos de histerese, observou-se uma forte relação entre a anisotropia magnética e o teor de cobalto no núcleo das nanopartículas. Então, é possível deduzir que, assim como a SPA aumenta com o teor de cobalto, a SPA também apresenta um comportamento crescente com a anisotropia, que está fortemente relacionada aos fenômenos de relaxação. Experimentalmente, a **Figura 40.(b)** apresenta a relação entre SPA e a constante de anisotropia magnética  $K_a^{eff}$ .



**Figura 40** – Relação entre a SPA e (a) Teor de cobalto e em (b) constante de anisotropia efetiva  $K_a^{eff}$ .

A tendência de aumento do SPA com a anisotropia também converge com o estudo da composição química core e que o SPA aumenta com o teor de cobalto. Nessas

amostras, o contraste entre a anisotropia do core e do shell pode ser responsável pelo aumento da eficiência da magneto hipertermia<sup>[98][99][100]</sup>.

A **Tabela 12** apresenta novamente a composição química das amostras, o tamanho  $d_{RX}$ , os valores de anisotropia efetiva  $K_a^{eff}$ , e os valores de SPA obtidos em campo AC 24 kA/m e a frequência de 761,9 kHz. Existe uma pequena variação nos diâmetros entre as amostras, que não apresenta relação direta com os valores nem com as diferenças expressivas de SPA entre as amostras.

**Tabela 12** – Tabela para verificação da relação entre SPA com a composição química obtida por EDX, tamanho ( $d_{RX}$ ), e anisotropia efetiva ( $K_{eff}$ ) das amostras.

Amostra	SPA (W/g)	Estequiometria	$d_{RX}$ (nm)	$K_a^{eff}$ ( $10^5$ J/m <sup>3</sup> )
PCF3	1106,70	$Co_{0,52}Zn_{0,24}Cu_{0,24}Fe_{2,00}O_4@γ-Fe_2O_3$	9,22	3,0
BPW1	535,80	$Co_{0,18}Zn_{0,45}Cu_{0,22}Fe_{2,10}O_4@γ-Fe_2O_3$	9,01	1,4
BCP1	1120,40	$Co_{0,71}Zn_{0,16}Cu_{0,14}Fe_{1,99}O_4@γ-Fe_2O_3$	10,86	2,7
PB1	436,90	$Co_{0,25}Zn_{0,25}Cu_{0,47}Fe_{2,02}O_4@γ-Fe_2O_3$	8,39	1,1
PB2	256,00	$Co_{0,15}Zn_{0,53}Cu_{0,15}Fe_{2,11}O_4@γ-Fe_2O_3$	8,76	1,1
PB3	374,45	$Co_{0,07}Zn_{0,16}Cu_{0,68}Fe_{2,06}O_4@γ-Fe_2O_3$	8,50	0,8

Como apresentado ao longo deste trabalho, a estrutura cristalina desempenha um papel importante nas propriedades magnéticas das nanopartículas. No caso da anisotropia magnetocristalina, a diferença de composição química entre as nanopartículas sintetizadas possibilitou a modulação dessa propriedade, que está diretamente relacionada a hiperemia magnética via processo de relaxação. Por isso, mudanças na composição química do core refletiram na otimização da SPA em ferrofluidos aquosos a base de nanopartículas do tipo  $Co_xZn_yCu_zFe_wO_4@γ-Fe_2O_3$ . Assim, o design de nanopartículas core-shell com três metais divalentes no core possibilitou o ajuste fino das propriedades magnéticas, fornecendo nanomateriais mais eficientes do ponto de vista do efeito de hipertermia magnética.

# Conclusões e Perspectivas de Continuidade

O desenvolvimento desta tese teve foco na elaboração e estudo de nanopartículas core-shell com uma nova arquitetura, que possibilita o controle preciso das propriedades magnéticas e maximiza o fenômeno da magnetohipertermia. Para isso, foram realizadas sínteses pelo método Massart-Tourinho de nanopartículas com um design de núcleo formado por ferrita mista de cobalto, zinco e cobre, e uma casca superficial de maghemita.

Foram sintetizados seis sistemas de nanopartículas, com arquiteturas de núcleo diferentes, e dispersos em meio aquoso na forma de nanocoloides. Para o estudo da estabilidade coloidal das amostras, foram realizados experimentos de DLS, nos quais foram obtidas curvas de correlação. Utilizando a metodologia de cumulantes, foram obtidos valores para o diâmetro hidrodinâmico e para a polidispersão.

Para a investigação da estrutura cristalina das nanopartículas, foi realizada a caracterização por meio da técnica de difração de raios X. Foram obtidos valores para o diâmetro médio, o parâmetro de rede das nanopartículas e a identificação da estrutura cristalina do tipo espinélio.

Este novo nanomaterial é representado quimicamente como:  $Co_xZn_yCu_zFe_wO_4@ \gamma-Fe_2O_3$ . A elaboração de um material com quatro metais eleva a complexidade do estudo da composição química. Por isso, um conjunto de técnicas espectroscópicas foi utilizado para esta investigação: EDX, ICP-OES e XPS. Para a determinação da estequiometria do núcleo das nanopartículas, considerou-se a eletroneutralidade do sistema.

Um dos objetivos específicos deste trabalho era a observação direta das nanopartículas e da estrutura cristalina. Este foi alcançado pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão e possibilitou, em primeiro lugar, o estudo da distribuição de tamanhos das partículas e, em segundo lugar, uma ótima visualização da estrutura cristalina ao longo de uma única partícula devido a utilização de um detector do tipo HAADF. Associado ao microscópio, um detector de EDS forneceu informações sobre a composição química ao longo de uma única partícula. Devido a união dessas duas técnicas, foram obtidas fortes evidências da camada superficial de maghemita nas nanopartículas.

Uma importante informação que se buscava no estudo das nanopartículas deste trabalho é a localização dos cations metálicos dentro da estrutura cristalina. Este objetivo foi alcançado graças a uma estação experimental robusta de XPS, cuja fonte de raios X provém da radiação síncrotron, o que possibilitou a redução da razão sinal-ruído. Assim, o estudo das ocupações dos átomos em sítios cristalinos pode ser realizado por

meio de um processo de convolução. A análise das ocupações dos sítios cristalinos demonstrou uma maior presença de íons de cobalto e cobre no sítio B. Por outro lado, o zinco estava majoritariamente no sítio A. Apesar de a maior parte dos cátions metálicos ocuparem os sítios de preferência original, observou-se a redistribuição parcial dentro da estrutura.

A redistribuição de cátions dentro da estrutura cristalina afeta diretamente as propriedades magnéticas, como anisotropia e magnetismo. Para estudar esses efeitos, foram realizados estudos em ciclos de histerese ZFC a 5 K para todas as amostras de ferrofluido. Os ciclos foram caracterizados pela irreversibilidade, magnetização de saturação e coercitividade. A partir desses parâmetros, foi possível determinar a constante de anisotropia relativa ao núcleo e a constante de anisotropia efetiva.

Conhecendo a localização estrutural dos cátions metálicos fornecida pela técnica de XPS, foi possível calcular valores teóricos para a magnetização e a anisotropia magnetocristalina. Os valores encontrados teoricamente são inferiores aos experimentais devido a existência de fenômenos de desordem superficial de spins, que são influenciados pelas características do núcleo da nanopartícula. Por isso, surge a necessidade do estudo aprofundado dos efeitos da composição química do núcleo nos spins de superfície para alcançar valores teóricos de magnetismo e anisotropia próximos dos experimentais para nanopartículas com diferentes composições químicas.

Por fim, a eficiência desses nanomateriais foi testada, determinando a potência específica de aquecimento (SPA) em experimentos de magnetohipertermia. Os resultados obtidos apontam para a maximização do fenômeno de magneto hipertermia através da composição química do núcleo.

Do ponto de vista de futuros experimentos a serem realizados, esta pesquisa almeja o estudo de dicroísmo circular magnético de Raios X (XMCD), neste nanomateriais, para entender a contribuição magnética de cada elemento químico de forma independente.

Além disso, experimentos de magnetometria em alto e baixo campo magnético podem esclarecer os fenômenos de superfície e as propriedades magnéticas do material.

Os resultados obtidos nesta tese indicam a capacidade de modulação da magnetização e da anisotropia magnética por meio da composição química em nanopartículas core-shell. Nessa perspectiva, o estudo com materiais contendo vários metais aponta uma boa estratégia para a produção de nanomateriais mais eficientes. Mostrando de forma inequívoca que a pesquisa desenvolvida nesta tese é promissora, pois possibilitou o desenvolvimento de nanomateriais mais eficientes para possíveis aplicações médicas, como terapias de hipertermia magnética, e para tecnologias ambientais,

incluindo sistemas de remoção de poluentes e sensores magnéticos<sup>[101][102]</sup>.

## A Análise química por espectroscopia fluorescência de raios X por energia dispersiva

Para analisar a composição química das nanopartículas, foram realizados experimentos de EDX em todas as amostras deste trabalho na forma de pó, tanto para as nanopartículas obtidas logo após a coprecipitação quanto após a etapa de peptização.

Por meio dessa técnica, foram obtidos valores para as frações percentuais molares de todos os metais que compõem as amostras.

Os resultados experimentais são apresentados na **Tabela 13**.

**Tabela 13** – Resultados obtidos em medidas de EDX

Amostra	Etapa de síntese	%Fe	%Co	%Zn	%Cu
PCF3	1	66,645	17,164	7,862	7,880
PCF3	3	79,694	9,556	6,259	4,158
BCP1	1	66,316	23,664	5,217	4,802
BCP1	3	76,718	16,402	4,419	2,307
BPW1	1	71,000	15,330	6,050	7,620
BPW1	3	83,060	10,710	2,370	3,860
PB1	1	67,555	8,385	8,223	15,837
PB1	3	81,278	4,598	6,006	8,119
PB2	1	71,621	5,037	18,140	5,202
PB2	3	80,916	1,703	13,411	3,970
PB3	1	69,504	2,342	5,260	22,894
PB3	3	81,209	1,286	4,603	12,902

A partir dos dados obtidos pela técnica de EDX, foram realizados cálculos como os descritos no capítulo dois, seção 2.5.2, e apresentados em detalhes no Apêndice C.

## B Análise química por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

A técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado é ideal para o estudo da composição química de amostras diluídas, uma vez que, experimentalmente, é realizada a leitura de amostras diluídas.

Para a análise dos ferrofluidos deste trabalho, foi feita a digestão de 50  $\mu$ l de amostra em 5 ml de HCl concentrado e, em seguida, realizou-se a diluição em um balão volumétrico de 100 ml com HNO<sub>3</sub> 2%. A leitura em ppm desse balão volumétrico é apresentada na **Tabela 14** para a etapa de síntese, sinalizada como 3. Os resultados dessa leitura são essenciais para a determinação das frações volumétricas,  $\phi$ , e das razões:  $\phi_s/\phi$  e  $\phi_c/\phi$ . Os cálculos e resultados desses parâmetros são apresentados no capítulo 2, seção 2.6.

**Tabela 14** – Resultados obtidos em medidas de ICP.

Amostra	Etapa de síntese	Fe (ppm)	Co (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)
PCF3	1	36,908	10,231	4,198	4,995
PCF3	3	2,290	0,377	0,194	0,137
BCP1	1	46,571	17,278	3,473	3,827
BCP1	3	6,772	1,649	0,401	0,241
BPW1	1	34,31	4,835	7,100	4,285
BPW1	3	4,821	0,383	0,607	0,301
PB1	1	27,658	3,758	3,342	7,158
PB1	3	5,281	0,405	0,42	0,644
PB2	1	25,483	2,046	6,231	2,085
PB2	3	6,112	0,335	1,016	0,339
PB3	1	32,148	2,549	2,551	12,183
PB3	3	7,892	0,359	0,438	1,413

Apesar de esta técnica ser ideal para o estudo de fluidos, é possível investigar a composição química de amostras em pó por meio de sua diluição. Assim, foi realizado o mesmo processo de diluição em 60 mg do pó das nanopartículas obtidas após a etapa de coprecipitação.

Os resultados dessa etapa de síntese são apresentados na **Tabela 14** e sinalizados como: Etapa de síntese 1. A estes foi aplicada a metodologia apresentada no apêndice C para a determinação da estequiometria do Core das nanopartículas.

## C Cálculo dos coeficientes estequiométricos

Como apresentado no segundo capítulo, a introdução de diferentes metais divalentes na estrutura cristalina do tipo espinélio pode induzir mudanças na estequiometria das nanopartículas deste trabalho. Por isso, surge a necessidade de uma nova metodologia para a determinação da estequiometria desses materiais.

Assim, propomos o estudo da eletroneutralidade do sistema para definir a relação entre o ferro e os metais divalentes que formam a estrutura  $M_xFe_wO_4$ .

Para começar os cálculos, é necessária a normalização das concentrações dos elementos metálicos obtidas por meio de técnicas de espectroscopia. Os valores experimentais obtidos por análises químicas são normalizados para que a soma total dos metais seja igual a 100%.

Dessa forma, utilizamos a seguinte relação para obter os teores de cada metal renormalizado:

$$c'_i = \frac{c_i}{\sum c_i} \times 100, \quad (\text{C.1})$$

em que  $c_i$  é o teor do elemento  $i$  e  $c'_i$  é o teor renormalizado.

As porcentagens de metais renormalizadas são então multiplicadas pela valência,  $z_i$ , de cada elemento. Assim, a carga de cada cátion é obtida a partir da seguinte expressão:

$$q_i = \frac{c'_i \cdot z_i}{100}. \quad (\text{C.2})$$

A soma das cargas catiônicas é dada por:

$$Q_{total} = \sum q_i, \quad (\text{C.3})$$

considerando que a estrutura espinélio é constituída por 4 átomos de oxigênio, com duas cargas negativas  $O^{-2}$ . Para que a eletroneutralidade do sistema seja respeitada, é necessário que a carga total  $Q_{total}$  seja próxima de 8. Por isso, as cargas são ajustadas pela seguinte equação:

$$q'_i = \frac{q_i \cdot 8}{Q_{total}}. \quad (\text{C.4})$$

O ajuste da carga total do sistema garante a eletroneutralidade, e o somatório abaixo torna-se verdadeiro:

$$\sum q'_i = 8. \quad (\text{C.5})$$

Para se obter o número efetivo de cátions de cada metal, é realizada a divisão das cargas  $q'_i$  pelas suas respectivas valências:

$$a'_i = \frac{q'_i}{z_i}. \quad (\text{C.6})$$

A soma total dos cations é então dada por:

$$A' = \sum a'_i. \quad (\text{C.7})$$

O desvio da razão estequiométrica ideal é calculado pela seguinte equação:

$$\Delta' = 3 - A'. \quad (\text{C.8})$$

As equações apresentadas resultam na obtenção de uma formula balanceada eletricamente, com as corretas proporções de cátions metálicos para ferritas do tipo espinélio  $M_yFe_wO_4$ .

No caso particular das amostras deste trabalho, deve-se lembrar que  $M$  representa a soma dos metais cobalto, zinco e cobre. A fórmula química que melhor representa as nanopartículas deste trabalho é expressa como:  $Co_xZn_yCu_zFe_wO_4@ \gamma - Fe_2O_3$ .

# D Artigo Publicado

Durante o período desta tese de doutorado, trabalhos em colaboração foram realizados, gerando a seguinte publicação:

Ruth P. Muniz, Guilherme Gomide, Ana A. A. M. Guerra, Bárbara C. C. Pereira, Cynara Kern, Jérôme Depeyrot, and Alex F. C. Campos. (2025). *Thermal Response and Viscosity-Driven Dynamics in Water-Based Ferrofluids Stabilized in Different Electrolytes: A DLS and Zeta Potential Study*. *Journal of Nanofluids*. Vol. 14, pp. 272–281.



Copyright © 2025 by American Scientific Publishers  
All rights reserved.  
Printed in the United States of America

Journal of Nanofluids  
Vol. 14, pp. 272–281, 2025  
[www.aspbs.com/jon](http://www.aspbs.com/jon)

## Thermal Response and Viscosity-Driven Dynamics in Water-Based Ferrofluids Stabilized in Different Electrolytes: A DLS and Zeta Potential Study

Ruth P. Muniz<sup>1</sup>, Guilherme Gomide<sup>2</sup>, Ana A. A. M. Guerra<sup>3</sup>, Bárbara C. C. Pereira<sup>2</sup>, Cynara Kern<sup>1</sup>, Jérôme Depeyrot<sup>2,4</sup>, and Alex F. C. Campos<sup>1,3,4,\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratory for Environmental and Applied Nanoscience, Faculty UnB–Planaltina, University of Brasília, 73345010, Brasília, DF, Brazil

<sup>2</sup>Complex Fluids Group, Institute of Physics, University of Brasília, 70919970, Brasília, DF, Brazil

<sup>3</sup>Institute of Chemistry, University of Brasília, 70910900, Brasília, DF, Brazil

<sup>4</sup>International Center of Physics, Institute of Physics, University of Brasília, 70910900, Brasília, DF, Brazil

In this paper, Dynamic Light Scattering and zeta potential experiments are used to investigate the impact of the temperature on the general colloidal behavior of aqueous ferrofluids composed of core@shell bimagnetic nanoparticles, stabilized in different ionic strength conditions with different background electrolytes (NaNO<sub>3</sub> and TMANO<sub>3</sub>). The DLS results show the presence of agglomerates of particles in all ferrofluid samples. At a constant temperature, samples stabilized in NaNO<sub>3</sub> exhibit larger apparent hydrodynamic sizes than those in TMANO<sub>3</sub>. While temperature changes minimally affect hydrodynamic sizes, the NaNO<sub>3</sub>-stabilized samples at the highest ionic strength show a remarkable size reduction at higher temperatures, possibly linked to agglomerate fragmentation due to thermal energy. The absolute values of zeta potential decrease with rising temperature across all samples, predominantly influenced by the reduction of the dispersant viscosity. The decrease is slightly more pronounced for NaNO<sub>3</sub>-stabilized samples, potentially attributed to the higher ionic mobility of sodium ions, which impacts the effective surface charge of the nanoparticles. The findings offer key insights into how various electrolytes and ionic strengths impact the thermal behavior of water-based ferrofluids, paving the way to enhance their stability in temperature-sensitive settings.

**KEYWORDS:** Ferrofluids, Colloidal Stability, Thermal Dependence, Zeta Potential, DLS.

### 1. INTRODUCTION

Magnetic nanoparticles (MNPs) based on spinel ferrites and their dispersion in different liquid carriers have attracted attention in the scientific community due to their wide range of applications and unique properties. They have been used in biomedical and biotechnological fields for drug delivery, MRI, biosensing and magneto-hyperthermia,<sup>1–4</sup> in water remediation,<sup>5–7</sup> and in thermoelectric devices to recover low-grade heat,<sup>8–10</sup> among others. The properties of MNPs can be adjusted based on the intended application by choosing the appropriate synthesis method. This enables the tailoring of chemical composition, size, morphology, and magnetic response. Additionally, the composition of the solvent is crucial for certain applications of MNPs dispersions

(ferrofluids), which is particularly important in biological and temperature-sensitive environments, where maintaining colloidal stability is essential.<sup>11,12</sup>

In water-based ferrofluids, the colloidal stability is achieved from a complex interplay between attractive (van der Waals and magnetic) and repulsive (electrostatic) interactions leading to a physical state in which the nanoparticles do not aggregate at a significant rate.<sup>13</sup> The electrostatic repulsion from the electric double layers (EDL) is influenced by the nanoparticle surface charge, which originates from iron hydroxyl groups. These groups can either be protonated or deprotonated depending on the pH, resulting in a positive or negative charge, respectively.<sup>14</sup> When electrolytes are present, they cause an accumulation of counterions around the nanoparticles, which significantly screen the surface charge, typically referred to as the effective surface charge.<sup>15</sup> This charge can be related to the effective electric potential of the particles, known as the zeta ( $\zeta$ ), which arises from the combined effects of charged surface sites and the counterions

\*Author to whom correspondence should be addressed.

Email: relex@unb.br

Received: 19 December 2024

Accepted: 6 March 2025

## Referências

- 1 SILVA, F. G. da et al. Structural and magnetic properties of spinel ferrite nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 19, n. 8, p. 4888–4902, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 14.
- 2 ODENBACH, S. *Colloidal magnetic fluids : basics, development and application of ferrofluids*. [S.l.: s.n.], 2009. ISBN 97835408538623540853863. Citado na página 10.
- 3 PILATI, V. et al. Core/shell nanoparticles of non-stoichiometric zn-mn and zn-co ferrites as thermosensitive heat sources for magnetic fluid hyperthermia. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 122, p. 3028–3038, 2018. ISSN 19327455. Citado 6 vezes nas páginas 10, 22, 41, 55, 82 e 84.
- 4 CULLITY, B. D. . G. C. D. *Introduction to Magnetic Materials*,. second. [S.l.]: IEE Press, 2009. Citado 4 vezes nas páginas 10, 21, 67 e 68.
- 5 COPPOLA, P. et al. Hydrothermal synthesis of mixed zinc–cobalt ferrite nanoparticles: structural and magnetic properties. *Journal of Nanoparticle Research*, Springer Netherlands, v. 18, p. 138, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 10, 62 e 73.
- 6 FRANÇA, C. *ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DO TIPO CORE-SHELL  $Co_{0,5}Cu_{0,25}Zn_{0,25}Fe_2O_4@-Fe_2O_3$* . Tese (Doutorado) — Universidade de Brasília, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 11, 42 e 43.
- 7 PEREIRA, B. C. C. *Magnetização e anisotropia magnética de nanopartículas à base de ferrita mista de cobalto , zinco e cobre*. 2018. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 17.
- 8 JÚNIOR, W. P. de A.; RODRIGUES, P. C. de S. *ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS DO TIPO CORE-SHELL  $Zn_{0,5}Co_{0,25}Cu_{0,25}Fe_2O_4@-Fe_2O_3$* . [S.l.], 2021. 89 p. Citado na página 11.
- 9 SMIT, J.; WIJN, H. P. J. *Ferrites: Physical Properties of Ferrimagnetic Oxides in Relation to Their Technical Applications*. [S.l.]: Philips Technical Library, 1959. Citado na página 13.
- 10 GOLDMAN, A. *Modern Ferrite Technology*. 2nd. ed. [S.l.]: Springer, 2006. Citado na página 13.
- 11 KODAMA, R. H. Magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 200, p. 359–372, 1999. Citado na página 13.
- 12 AL-AMIERY, A. A. et al. Interfacial engineering for advanced functional materials: Surfaces, interfaces, and applications. *Results in Engineering*, v. 22, p. 102125, 2024. Citado na página 14.
- 13 KURUL, F. et al. Nanomedicine: How nanomaterials are transforming drug delivery, bio-imaging, and diagnosis. *Next Nanotechnology*, v. 7, p. 100129, 2025. Citado na página 14.
- 14 MULTIFUNCTIONAL Nanoparticles. *Nano Today*, v. 4, n. 3, p. 317, 2009. Citado na página 14.

- 15 GOMES, J. A. *Estudo das propriedades estruturais locais de fluidos magnéticos: da nanopartícula à dispersão*. Tese (Doutorado) — Universidade de Brasília, Brasília, 2007. Citado na página 14.
- 16 PAULA, F. L. O. *Investigação da ordem local de nanocolóides magnéticos por espalhamento em baixo ângulo*. Tese (Doutorado) — Universidade de Brasília, 2009. Citado na página 14.
- 17 GOMIDE, G. S. *Propriedades magnéticas intrínsecas e coletivas de nanopartículas de ferritas mistas de Zn-Mn*. [S.l.], 2013. Citado na página 15.
- 18 SILVA, F. H. M. da. *Estudo Estrutural, Distribuição Catiônica e Estado de Oxidação em Nanopartículas Magnéticas de Ferrita do Tipo Core-Shell*. Tese (Doutorado) — Universidade de Brasília, 2016. Citado na página 15.
- 19 BLUNDELL, S. *Magnetism in Condensed Matter*. [S.l.]: Oxford University Press, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 17.
- 20 HEISENBERG, W. Zur theorie des ferromagnetismus. 5 1928. Citado na página 16.
- 21 NAAGAR, M. et al. Investigations on temperature-dependent magnetic properties and magnetic thermal stability of magnesium ferrite (mgfe<sub>2</sub>o<sub>4</sub>) nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier B.V., v. 592, 2 2024. ISSN 03048853. Citado na página 17.
- 22 BERCOFF, P. G.; BERTORELLO, H. R. Exchange constants and transfer integrals of spinel ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 169, p. 314–322, 1997. ISSN 03048853. Citado na página 17.
- 23 GOMES, J. A. et al. Structural, chemical, and magnetic investigations of core-shell zinc ferrite nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, p. 24281–24291, 11 2012. ISSN 19327447. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 20.
- 24 GERBER, R.; ELBINGER, G. Contribution of fe<sup>2+</sup>, mn<sup>3+</sup> and fe<sup>3+</sup> ions to the magnetic anisotropy of mg<sub>x</sub>mn<sub>0.6</sub>fe<sub>2.4-x</sub>o<sub>4</sub> contribution of fe<sup>2+</sup>, mn<sup>3+</sup> and fe<sup>3+</sup> ions to the magnetic anisotropy of mg<sub>x</sub>mn<sub>0.6</sub>fe<sub>2.4-x</sub>o<sub>4</sub>. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 3, 1970. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 75.
- 25 FOLEN, V. J.; RADO, G. T. Magnetocrystalline anisotropy of mg–fe ferrites: Temperature dependence, ionic distribution effects, and the crystalline field model. *Journal of Applied Physics*, v. 29, p. 438–440, 3 1958. ISSN 0021-8979. Citado na página 18.
- 26 GOMES, J. A. et al. Znfe<sub>2</sub>o<sub>4</sub> nanoparticles for ferrofluids: A combined xanes and xrd study. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. [S.l.: s.n.], 2011. v. 323, p. 1203–1206. ISSN 03048853. Citado na página 20.
- 27 MARTINS, F. H. et al. Local structure of core-shell mnfe<sub>2</sub>o<sub>4</sub>-based nanocrystals: Cation distribution and valence states of manganese ions. *Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society, v. 121, p. 8982–8991, 4 2017. ISSN 19327455. Citado 3 vezes nas páginas 20, 37 e 41.

- 28 NÉEL, L. Propriétés magnétiques des ferrites; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. *Annales de Physique*, p. 137–198, 1948. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 79.
- 29 BEAN, C. P.; LIVINGSTON, J. D. Superparamagnetism. *Journal of Applied Physics*, v. 30, p. S120–S129, 1959. ISSN 10897550. Citado na página 23.
- 30 COEY, J. M. D. Noncollinear spin arrangement in ultrafine ferrimagnetic crystallites. *Physical Review Letters*, v. 27, p. 1140–1142, 10 1971. ISSN 0031-9007. Citado na página 24.
- 31 SOUSA, E. C. et al. In-field mossbauer study of disordered surface spins in core/shell ferrite nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, v. 106, p. 0–7, 2009. ISSN 00218979. Citado na página 24.
- 32 PEDDIS, D. et al. Coexistence of superparamagnetism and spin-glass like magnetic ordering phenomena in a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ - $\text{SiO}_2$  nanocomposite. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, p. 5141–5147, 2008. ISSN 19327447. Citado 3 vezes nas páginas 24, 62 e 77.
- 33 LI, H. et al. Continuous preparation of a nontoxic magnetic fluid as a dual-mode contrast agent for mri. *Biomaterials Advances*, v. 139, p. 213004, 8 2022. ISSN 27729508. Citado na página 26.
- 34 BHARDWAJ, A.; PAREKH, K.; JAIN, N. In vitro hyperthermic effect of magnetic fluid on cervical and breast cancer cells. *Scientific Reports*, v. 10, p. 15249, 9 2020. ISSN 2045-2322. Citado na página 26.
- 35 WANG, Y.-X. J.; HUSSAIN, S. M.; KRESTIN, G. P. Superparamagnetic iron oxide contrast agents: physicochemical characteristics and applications in mr imaging. *European Radiology*, v. 11, p. 2319–2331, 11 2001. ISSN 0938-7994. Citado na página 26.
- 36 ANTIC, B. et al. Cation distribution and size-strain microstructure analysis in ultrafine zn-mn ferrites obtained from acetylacetonato complexes. *Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society, v. 108, p. 12646–12651, 8 2004. ISSN 15206106. Citado na página 26.
- 37 MASSART, R. et al. Preparation and properties of monodisperse magnetic fluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1995. ISSN 03048853. Citado na página 26.
- 38 TOURINHO, F. A. *Ferrofluides a base de ferrite de cobalt et manganese Elaboration, Comportement physicochimique et magnetique*. Tese (Doutorado) — Université Pierre Et Marie Curie, 1988. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 30.
- 39 ROSENSWEIG, R. E. Heating magnetic fluid with alternating magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2002. ISSN 03048853. Citado 3 vezes nas páginas 27, 79 e 81.
- 40 GOMES, R. C. *Dispersões de nanopartículas magnéticas do tipo core-shell : propriedades magnéticas e termodifusivas*. Tese (Doutorado), 2014. Citado 4 vezes nas páginas 27, 30, 46 e 83.
- 41 ROSENSWEIG, R. E. *Ferrohydrodynamics*. [S.l.]: Cambridge University Press, 1985. ISBN 0521256240. Citado na página 28.

- 42 W.B. SAVILLE, D. S. W. R. *Colloidal Dispersions*. Cambridge. [S.l.: s.n.], 1989. Citado na página 28.
- 43 MÉNAGER, C. et al. Osmotic equilibrium between an ionic magnetic fluid and an electrostatic lamellar phase. *Langumir*, v. 12, p. 415, 1996. Citado na página 29.
- 44 TOURINHO, F. et al. Electric double layered magnetic fluids (edl-mf) based on spinel ferrite nanostructures  $[(m1-x+2fex+3)]_a [(fe2-x+3 mx+2)]_b o4-2$ . *Brazilian Journal of Physics*, v. 28, p. 00–00, 1998. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 30.
- 45 SOUSA, M. H. et al. New electric double-layered magnetic fluids based on copper, nickel, and zinc ferrite nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, p. 1168–1175, 2001. ISSN 1520-6106. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp0039161>>. Citado na página 29.
- 46 SCHOLTEN, P. C. Colloid chemistry of magnetic fluids. thermomechanics of magnetic fluids. *Hemisphere Publishing Corporation, Bristol*, 1978. Citado na página 29.
- 47 ISRAELACHVILI, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*. [S.l.]: Academic Press, 2011. Citado na página 29.
- 48 ITRI, R. et al. Nanoparticle chain-like formation in electrical double-layered magnetic fluids evidenced by small-angle x-ray scattering. *European Physical Journal E*, v. 4, p. 201–208, 2 2001. ISSN 12928941. Citado na página 30.
- 49 FIUZA, T. L. da S. *Estudo da Microestrutura de Nanocolóides Magnéticos por Espalhamento de Raio-X em Baixo Ângulo*. 95 p. Citado na página 30.
- 50 CAMPOS, A. F. C. Contribuição ao estudo da densidade superficial de carga na estabilidade de colóides magnéticos : uma abordagem eletroquímica. 2005. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 31.
- 51 LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, v. 72, 11 1950. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>>. Citado na página 31.
- 52 PECUNIA, V. et al. *The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine You may also like Roadmap on printable electronic materials for next-generation sensors The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine*. [S.l.], 2003. v. 36, 182-197 p. Citado na página 32.
- 53 GOMES, J. D. A. et al. Synthesis of core-shell ferrite nanoparticles for ferrofluids: Chemical and magnetic analysis. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, p. 6220–6227, 4 2008. ISSN 19327447. Citado 4 vezes nas páginas 33, 39, 41 e 73.
- 54 MAGUIRE, C. M. et al. *Characterisation of particles in solution—a perspective on light scattering and comparative technologies*. [S.l.]: Taylor and Francis Ltd., 2018. 732-745 p. Citado na página 34.
- 55 MUNIZ, R. P. et al. Thermal response and viscosity-driven dynamics in water-based ferrofluids stabilized in different electrolytes: A dls and zeta potential study. *Journal of Nanofluids*, American Scientific Publishers, v. 14, p. 272–281, 6 2025. ISSN 2169-432X. Citado na página 34.

- 56 STETEFELD, J.; MCKENNA, S. A.; PATEL, T. R. *Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences*. [S.l.]: Springer Verlag, 2016. 409-427 p. Citado na página 35.
- 57 OLIVEIRA, I. S.; JESUS, V. L. B. de. *Introdução à Física do Estado Sólido*. 2ª. ed. [S.l.]: Livraria da Física, 2011. Citado na página 36.
- 58 KITTEL, C. *Solid State Physics*. 6th. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1986. Citado na página 37.
- 59 RIETVELD, H. M. *The Rietveld method*. 2014. Citado na página 37.
- 60 DATA, I. . C. F. D. *Powder Diffraction File™ (PDF-4+ Database)*. [S.l.: s.n.], 2024. Citado na página 38.
- 61 DENTON, A. R.; ASHCROFT, N. W. Vegards law. *Physical Review A*, v. 43, p. 3161–3164, 1991. ISSN 10502947. Citado na página 39.
- 62 GOMES, J. et al. Structural and magnetic properties of bottom-up synthesized znfe2o4 nanoparticles. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, v. 20-21, p. 617–622, 2004. ISSN 1422-6375. Disponível em: <<http://www.scientific.net/JMNM.20-21.617>>. Citado na página 41.
- 63 RODRIGUES, P. C. D. S. Elaboração de nanopartículas de ferritas do tipo znxco1-xfe2o4@-fe2o3, visando à elaboração de novos fluidos magnéticos para aplicações em hipertermia. 2016. Citado na página 41.
- 64 INSTRUMENTS nanoScience. *What is Transmission Electron Microscopy?* 2025. Disponível em: <<https://www.nanoscience.com/techniques/transmission-electron-microscopy/>>. Citado na página 46.
- 65 CARTER, C. B.; WILLIAMS, D. B. *Transmission Electron Microscopy*. Springer International Publishing, 2016. ISBN 978-3-319-26649-7. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-26651-0>>. Citado na página 51.
- 66 OSHIDA, K. et al. Application of image processing techniques for analysis of nano-and micro-spaces in carbon materials. *Synthetic Metals*, 2002. Citado na página 52.
- 67 GONÇALVES, J. E. Princípios básicos de xas e xps. *Chemkeys*, 2 2003. Citado na página 57.
- 68 BRIGGS, D.; SEAH, M. P. *Practical Surface Analysis Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. 2. ed. [S.l.: s.n.], 1990. v. 1. Citado na página 57.
- 69 FAIRLEY, N. et al. Systematic and collaborative approach to problem solving using x-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Surface Science Advances*, Elsevier B.V., v. 5, 9 2021. ISSN 26665239. Citado na página 58.
- 70 GRECZYNSKI, G.; HULTMAN, L. Compromising science by ignorant instrument calibration—need to revisit half a century of published xps data. *Angewandte Chemie*, Wiley, v. 132, p. 5034–5038, 3 2020. ISSN 0044-8249. Citado na página 59.

- 71 VÉGH, J. The shirley background revised. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 151, p. 159–164, 5 2006. ISSN 03682048. Citado na página 60.
- 72 MOULDER, J. F.; CHASTAIN, J. *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy : a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. [S.l.]: Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp., 1992. 259 p. ISBN 0962702625. Citado na página 61.
- 73 WIRECKA, R. et al. Ion distribution in iron oxide, zinc and manganese ferrite nanoparticles studied by xps combined with argon gas cluster ion beam sputtering. *Surfaces and Interfaces*, Elsevier B.V., v. 30, 6 2022. ISSN 24680230. Citado na página 61.
- 74 LU, L. et al. Synthesis and characterization of fe-fe<sub>2</sub>o<sub>3</sub> core-shell nanowires and nanonecklaces. *Crystal Growth and Design*, v. 7, p. 459–464, 2 2007. ISSN 15287483. Citado na página 61.
- 75 FANTAUZZI, M. et al. Nanostructured spinel cobalt ferrites: Fe and co chemical state, cation distribution and size effects by x-ray photoelectron spectroscopy. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 9, p. 19171–19179, 2019. ISSN 20462069. Citado na página 61.
- 76 BARROS, H. L. C. *Química Inorgânica Uma Introdução*. [S.l.]: UFMG, 1992. Citado na página 61.
- 77 HUANG, L.; PENG, F.; OHUCHI, F. S. "in situ"xps study of band structures at cu<sub>2</sub>o/tio<sub>2</sub> heterojunctions interface. *Surface Science*, v. 603, p. 2825–2834, 9 2009. ISSN 00396028. Citado na página 62.
- 78 LI, X. et al. Size-effect induced cation redistribution on the magnetic properties of well-dispersed cofe<sub>2</sub>o<sub>4</sub> nanocrystals. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier Ltd, v. 841, 11 2020. ISSN 09258388. Citado na página 62.
- 79 BECKER, R. Zur theorie der magnetisierungskurve. *Zeitschrift f r Physik*, v. 62, p. 253–269, 3 1930. ISSN 1434-6001. Citado na página 65.
- 80 STONER, E. C.; WOHLFARTH., E. P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 826, 1948. Citado na página 65.
- 81 LEITE, R. Propriedades magnéticas de memória e envelhecimento, exchange bias e treinamento de nanopartículas tipo core-shell em regime de interações dipolares fracas e fortes. 2016. Citado na página 68.
- 82 SOUSA, E. C. *Desordem de spins, anisotropia magnética e magneto-ótica de nanopartículas de ferrita*. Tese (Doutorado) — Universidade de Brasília, 2007. Citado na página 69.
- 83 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, p. 1–10, 2005. ISSN 10980121. Citado na página 69.

- 84 GOMES, R. C. et al. Magnetic irreversibility and saturation criteria in ultrasmall bi-magnetic nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier Ltd, v. 824, 5 2020. ISSN 09258388. Citado 2 vezes nas páginas 70 e 75.
- 85 SILVA, F. G. et al. Exchange-bias and magnetic anisotropy fields in core-shell ferrite nanoparticles. *Scientific Reports*, Nature Research, v. 11, 12 2021. ISSN 20452322. Citado na página 71.
- 86 SILVA, F. G. et al. Exchange bias properties and surface spin freezing in magnetic nanoparticles. In: *Physics Procedia*. [S.l.]: Elsevier B.V., 2010. v. 9, p. 28–31. ISSN 18753892. Citado na página 77.
- 87 CABREIRA-GOMES, R. et al. Exchange bias of  $\text{mnfe}_2\text{o}_4@fe_2\text{o}_3$  and  $\text{cofe}_2\text{o}_4@fe_2\text{o}_3$  core/shell nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 368, p. 409–414, 2014. ISSN 03048853. Citado na página 77.
- 88 GOYA, G. F. et al. Magnetic hyperthermia with  $\text{fe}_3\text{o}_4$  nanoparticles: The influence of particle size on energy absorption. *IEEE Transactions on Magnetics*, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., v. 44, p. 4444–4447, 2008. ISSN 00189464. Citado na página 78.
- 89 DEATSCH, A. E.; EVANS, E. E. *Heating efficiency in magnetic nanoparticle hyperthermia*. [S.l.]: Elsevier B.V., 2014. 163-172 p. Citado na página 79.
- 90 TORRES, T. E. et al. The relevance of brownian relaxation as power absorption mechanism in magnetic hyperthermia. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group, v. 9, 12 2019. ISSN 20452322. Citado na página 80.
- 91 DENNIS, C. L.; IVKOV, R. *Physics of heat generation using magnetic nanoparticles for hyperthermia*. [S.l.]: Informa Healthcare, 2013. 715-729 p. Citado na página 81.
- 92 CARREY, J.; MEHDAOUI, B.; RESPAUD, M. Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: Application to magnetic hyperthermia optimization. *Journal of Applied Physics*, v. 109, 4 2011. ISSN 0021-8979. Citado na página 82.
- 93 FABRIS, F. et al. Controlling the dominant magnetic relaxation mechanisms for magnetic hyperthermia in bimagnetic core-shell nanoparticles. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 11, p. 3164–3172, 2 2019. ISSN 20403372. Citado na página 85.
- 94 LIMA, E. et al. Size dependence of the magnetic relaxation and specific power absorption in iron oxide nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, Kluwer Academic Publishers, v. 15, 5 2013. ISSN 1572896X. Citado na página 85.
- 95 FANTECHI, E. et al. Influence of cobalt doping on the hyperthermic efficiency of magnetite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 380, p. 365–371, 4 2015. ISSN 03048853. Citado na página 85.
- 96 ALMEIDA, A. A. de et al. Control of anisotropy and magnetic hyperthermia effect by addition of cobalt on magnetite nanoparticles. *ACS Applied Materials and Interfaces*, American Chemical Society, v. 17, p. 13083–13093, 3 2025. ISSN 19448252. Citado na página 85.

- 97 FORTIN, J. P. et al. Size-sorted anionic iron oxide nanomagnets as colloidal mediators for magnetic hyperthermia. *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, p. 2628–2635, 3 2007. ISSN 00027863. Citado na página 85.
- 98 LÓPEZ-ORTEGA, A. et al. *Applications of exchange coupled bi-magnetic hard/soft and soft/hard magnetic core/shell nanoparticles*. [S.l.]: Elsevier B.V., 2015. 1-32 p. Citado na página 86.
- 99 OMELYANCHIK, A. et al. Magnetic anisotropy and interactions in hard/soft core/shell nanoarchitectures: The role of shell thickness. *Chemistry of Materials*, American Chemical Society, 2024. ISSN 15205002. Citado na página 86.
- 100 LEE, J.-H. et al. Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction. *Nature Nanotechnology*, v. 6, p. 418–422, 7 2011. ISSN 1748-3387. Citado na página 86.
- 101 ATKINSON, W. J.; BREZOVICH, I. A.; CHAKRABORTY, D. P. Usable frequencies in hyperthermia with thermal seeds. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, 1984. ISSN 15582531. Citado na página 89.
- 102 CAMPOS, A. F. et al. Synthesis and design of functionalized magnetic nanocolloids for water pollution remediation. *Physics Procedia*, v. 9, p. 45–48, 2010. ISSN 18753892. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.phpro.2010.11.012>>. Citado na página 89.