

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

“PRODUÇÃO DE NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS DE FERRITAS MISTAS DE Zn-Mn E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS ISOLADAS”

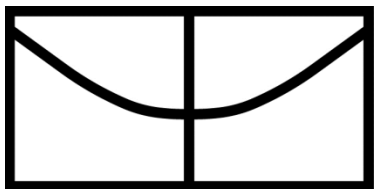
VANESSA PILATI PEIXOTO

ORIENTADOR

JEROME DEPEYROT

BRASÍLIA – DF, BRASIL

2013



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:

FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA

APRESENTADA POR:

VANESSA PILATI PEIXOTO

“PRODUÇÃO DE NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS DE FERRITAS MISTAS DE Zn-Mn E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS ISOLADAS”

BANCA EXAMINADORA:

PROF. DR. JEROME DEPEYROT

(ORIENTADOR – IF - UNB)

PROF. DR. FRANCISCO AUGUSTO TOURINHO

(MEMBRO – IQ – UNB)

PROF. DR. FABIO LUIS DE OLIVEIRA PAULA

(MEMBRO – IF – UNB)

PROF. DR. LEONARDO LUIZ E CASTRO

(SUPLENTE – IF – UNB)

Ao Henrique Jucá e ao Chico, meus amores, que me inspiram e me proporcionam alegria diariamente. Esta dissertação é dedicada a vocês.

*“Do fundo da noite que me envolve,
Escura como o inferno de ponta a ponta,
Agradeço a qualquer deus que seja,
Pela minha alma inconquistável.*

*Nas garras do destino,
Eu não vacilei nem chorei,
Sob as pancadas do acaso,
Minha cabeça está sangrenta, mas ereta.*

*Além deste lugar tenebroso,
Só se percebe o horror das trevas,
E ainda assim, o tempo,
Encontra, e há de encontrar-me, destemido.*

*Não importa quão estreito o portão,
Nem quão pesados os ensinamentos,
Eu sou o mestre do meu destino,
Eu sou o comandante da minha alma.”*

- *Invictus*, por William Ernest Henley

AGRADECIMENTOS

Ao meu amado esposo, Henrique Jucá, cujo amor, apoio, carinho e compreensão me deram forças para superar as dificuldades encontradas. Obrigada por acreditar no meu potencial e por despertar em mim sempre o melhor.

Aos meus pais, Edson e Sônia, por terem me colocado ao mundo, pelo carinho, pelo acesso a uma boa educação (dentro e fora de casa) e por terem me ensinado bons valores.

Ao meu irmão Fabiano Pilati Peixoto e toda minha família, pelo carinho, pela torcida e por terem sempre acreditado em mim e na minha capacidade.

Ao meu orientador, professor Jérôme Depeyrot, pelo comprometimento, pela confiança e oportunidade, pelos sábios conselhos, críticas, discussões e ensinamentos.

À professora Renata Aquino, pelos ensinamentos, incentivo e paciência para solucionar diversas dúvidas presentes ao longo deste trabalho.

Ao professor Fabio Paula e ao colega Fernando Henrique, por levarem minhas amostras para medidas de difração de raios-x no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

Ao professor Cleilton Alves, pelas medidas de microscopia eletrônica de transmissão de algumas amostras do meu trabalho no LNLS.

Aos demais professores do Grupo de Fluidos Complexos, pelos ensinamentos e discussões que ajudaram no desenvolvimento desta dissertação e também pelo bom humor, proporcionando momentos de descontração.

Aos amigos: Anailde, Rafael, Clauber, Cynara e Franciscarlos, pelos ensinamentos, disposição para discussões científicas e não-científicas, pelo bom humor e pela amizade, que tornaram os dias em laboratório mais agradáveis e alegres. Agradeço também aos demais colegas do Laboratório de Fluidos Complexos que por ventura não foram aqui citados.

À Priscilla, pelos diversos ensinamentos, tanto na síntese das nanopartículas quanto outros diversos procedimentos químicos.

Ao Cleber, pela ajuda nas medidas no Instituto de Química, paciência e ensinamentos.

À Lizbet, pela amizade e companheirismo ao longo deste mestrado, especialmente durante as disciplinas e intermináveis listas de exercícios.

RESUMO

Nanopartículas de ferritas de Zn-Mn são materiais promissores para aplicações biomédicas, especialmente em tratamento de tumores baseados em magneto-hipertermia, por apresentarem propriedades magnéticas termo-sensíveis principalmente relacionadas à composição química e distribuição catiônica. Neste trabalho foram elaborados fluidos magnéticos de dupla camada elétrica, baseados em nanocristais de ferrita mista de Zn-Mn. A dispersão destes em meio ácido é obtida após um tratamento hidrotérmico que promove um enriquecimento de ferro na superfície, fornecendo uma proteção contra a dissolução. As nanopartículas dos ferrofluidos sintetizados são portanto do tipo core/shell de $Zn_xMn_{(1-x)}Fe_2O_4 @ \gamma-Fe_2O_3$ ($x=0,1$ a $0,9$) com um núcleo de ferrita de Zn-Mn recoberto por uma camada superficial de maguemita. Para cada amostra, determinamos, a partir de dosagens químicas e difração de raios-X, o tamanho das partículas, a proporção de cada fase, a espessura da camada de maguemita e a fração volumétrica de partículas em dispersão. Medidas de magnetização a 300 K em função do campo aplicado foram realizadas em soluções diluídas utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM-PPMS). Nesse regime, as propriedades observadas são decorrentes de partículas individuais já que o ferrofluido pode ser considerado como um gás de partículas sem interação. As curvas obtidas não apresentam remanência e coercividade, apresentando um comportamento paramagnético gigante. Através do formalismo de Langevin, que considera a contribuição de cada partícula ponderada por uma distribuição log-normal de tamanhos, foi possível extrair valores de magnetização de saturação, tamanho médio de partículas e polidispersão. O tamanho, assim como a magnetização de saturação, diminui com o teor de zinco. Através de medidas de susceptibilidade DC após um congelamento em ausência de campo obteve-se a variação térmica da magnetização em baixo campo. As curvas, típicas de partículas superparamagnéticas, apresentam um máximo relacionado com a temperatura de bloqueio. O valor extraído da constante de anisotropia é aproximadamente duas ordens de grandeza maior que o valor do material maciço, provavelmente relacionada com uma contribuição de superfície.

Palavras-chave: ferrofluidos, ferritas de Zn-Mn, propriedades magnéticas.

ABSTRACT

Zn-Mn ferrites nanoparticles are promising materials for biomedical applications, especially as magneto-hyperthermia agents in tumor treatments because they present very attractive temperature-sensitive magnetic properties, mainly related to their chemical composition and cation distribution. In this work, we elaborated electric double layered magnetic fluids based on mixed Zn-Mn ferrites nanocrystals. Their dispersion in acidic medium is achieved by using a hydrothermal treatment that creates an iron-rich superficial layer protecting them from dissolution. The synthesized nanoparticles are then of core-shell type, based on $Zn_xMn_{(1-x)}Fe_2O_4 @ \gamma-Fe_2O_3$ ($x=0,1$ a $0,9$), with a core of Zn-Mn ferrite surrounded by a maghemite shell. For all the samples, chemical titrations and X-rays diffraction measurements have been used to determine the nanoparticle size, the fraction of each phase, the thickness of the maghemite superficial layer and the volume fraction of nanoparticles in the dispersion. Magnetization measurements at 300K as a function of applied field were performed in a VSM magnetometer, for diluted samples. In this regime, the observed properties are characteristics of individual particles since the ferrofluid can be considered as a gas of non interacting ones. The obtained curves do not present coercivity and remanence and are typical of giant paramagnetic behavior. Through the Langevin's formalism, which considers a log-normal weighted contribution of each individual particle, it was possible to obtain the saturation magnetization, the particle mean size and polydispersity. The size as well as the magnetization decreases when the zinc content increases. Through DC magnetization measurements performed under Zero Field-Cooling procedure, we obtained the temperature dependence of the magnetization in a small applied field. The curves, typical of superparamagnetic behavior, present a maximum at a temperature related to the blocking temperature. The extracted value of the anisotropy constant is approximately two orders of magnitude larger than the bulk one, probably due to a surface contribution to the magnetic anisotropy.

Keywords: ferrofluids, Zn-Mn ferrites, magnetic properties,

PRODUÇÃO DE NANOCOLÓIDES DE FERRITAS MISTAS DE Zn-Mn E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS ISOLADAS.

SUMÁRIO GERAL

INTRODUÇÃO GERAL	9
CAPÍTULO 1: FLUIDOS MAGNÉTICOS: CARACTERÍSTICAS, ESTABILIDADE E APLICAÇÕES	13
CAPÍTULO 2: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FLUIDOS MAGNÉTICOS A BASE DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS DO TIPO $Zn_xMn_{(1-x)}Fe_2O_4$	26
CAPÍTULO 3: INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS FLUIDOS MAGNÉTICOS A BASE DE FERRITAS DE Zn-Mn.....	40
CONCLUSÃO GERAL.....	64

INTRODUÇÃO GERAL

INTRODUÇÃO GERAL

A nanotecnologia se trata de uma tecnologia emergente, porém que já é encontrada em produtos do nosso dia-a-dia, como em tintas para impressoras, cosméticos modernos e até em dispositivos mais sofisticados, como microprocessadores de última geração. Portanto, a nanotecnologia não se trata apenas de uma promessa futura, porém, há ainda muito por vir.

O prefixo “nano” designa uma parte em um bilhão, onde um nanômetro corresponde a uma grandeza de um bilionésimo do metro (10^{-9}m). Os materiais nesta escala (nanomateriais) possuem dimensões ainda inferiores ou semelhantes a entidades biológicas: gene (2-100nm), proteínas (5-50nm), vírus (20-450nm) e células (3-100 μm) (PANKHURST, Q. *et al.* 2003), mostrando, portanto, serem materiais promissores para aplicações no contexto biológico. Adicionalmente, a baixa dimensão destes materiais proporciona propriedades únicas, que podem levar a aplicações também no âmbito tecnológico.

Assim, a nanociência atrai cada vez mais a atenção mundial de pesquisadores, e os nanomateriais (nanopartículas, dispersões coloidais, filmes finos, nanotubos) estão rendendo muitas publicações no meio científico nestas últimas décadas.

Dentro deste cenário promissor, uma classe de materiais vem chamando atenção: os fluidos magnéticos. Estes materiais consistem em nanopartículas magnéticas dispersas em meio líquido com estabilidade coloidal, proporcionando a característica única do magnetismo associada a uma matriz líquida maleável, o que possibilita aplicações em diversos setores industriais e tecnológicos.

Neste trabalho, foram elaborados fluidos magnéticos baseados em nanopartículas de ferritas mistas de zinco-manganês, para estudo de caracterização físico-química e magnética.

Esta dissertação divide-se em três capítulos:

No primeiro capítulo faremos uma apresentação dos fluidos magnéticos (colóides magnéticos) ao leitor, onde discutiremos os tipos de interações que levam à estabilidade coloidal. Em seguida, faremos uma breve discussão acerca das características cristalográficas das ferritas do tipo espinélio, que compõem as

nanopartículas de fluidos magnéticos, e também apresentaremos algumas consequências do efeito de confinamento em nanoescala. Ainda neste capítulo falaremos sobre algumas aplicações destes tipos de materiais.

No segundo capítulo desta dissertação, apresentaremos o esquema de síntese utilizado para elaboração de fluidos magnéticos de dupla camada elétrica (EDL-MF), que consiste na coprecipitação das nanopartículas magnéticas, tratamento de superfície e peptização em meio líquido. Ainda neste capítulo apresentaremos a caracterização físico-química destas nanopartículas e dos fluidos magnéticos elaborados, de onde apresentaremos o tipo de cristal formado da coprecipitação, bem como o tamanho médio de partículas e parâmetro de malha, além de uma informação sobre a morfologia destas partículas. A dosagem química realizada também será apresentada, em conjunto com o modelo núcleo-superfície que foi adotado para interpretação dos resultados.

No terceiro capítulo desta dissertação apresentaremos um estudo acerca de algumas das propriedades magnéticas das nanopartículas e dos fluidos elaborados. Apresentaremos ao leitor inicialmente algumas características comuns às nanopartículas de ferrita do tipo espinélio, onde introduziremos o fenômeno do superparamagnetismo de Néel. Em seguida, apresentaremos o modelo de Langevin, que foi adotado para interpretação das medidas de magnetização em função de um campo aplicado a temperatura ambiente para fluidos em regime diluído (onde a interação dipolar magnética pode ser desprezada), de onde foi possível obter informações também da distribuição de tamanhos. Ao fim deste capítulo faremos uma discussão sobre o comportamento superparamagnético, onde apresentaremos medidas da temperatura que caracteriza um estado bloqueado e apresentaremos valores obtidos para anisotropia magnética resultante destas amostras.

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

CAPÍTULO 1

CAPÍTULO 1: *Fluidos Magnéticos: Características, estabilidade e Aplicações*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. COLÓIDES MAGNÉTICOS: INTERAÇÕES E ESTABILIDADE.....	14
2.1. Nanopartículas inseridas em um campo gravitacional.....	14
2.2. Interação atrativa de van der Waals.....	15
2.3. Interação repulsiva eletrostática.....	16
2.4. Interação dipolar magnética.....	16
2.5. Potencial X-DLVO.....	18
3. NANOPARTÍCULAS DE FLUIDOS MAGNÉTICOS.....	19
3.1. Ferritas do tipo espinélio.....	19
3.2. Confinamento em nanoescala.....	21
4. APLICAÇÕES DOS FLUIDOS MAGNÉTICOS.....	22

CAPÍTULO 1: *Fluidos Magnéticos: Características, estabilidade e Aplicações*

1. Introdução

Os fluidos magnéticos, também conhecidos como ferrofluidos ou colóides magnéticos, consistem em nanopartículas magnéticas dispersas em uma matriz líquida, apresentando estabilidade coloidal. Devido à conjugação das características magnéticas e da natureza líquida, os fluidos magnéticos apresentam-se como materiais promissores para aplicações tecnológicas e biomédicas.

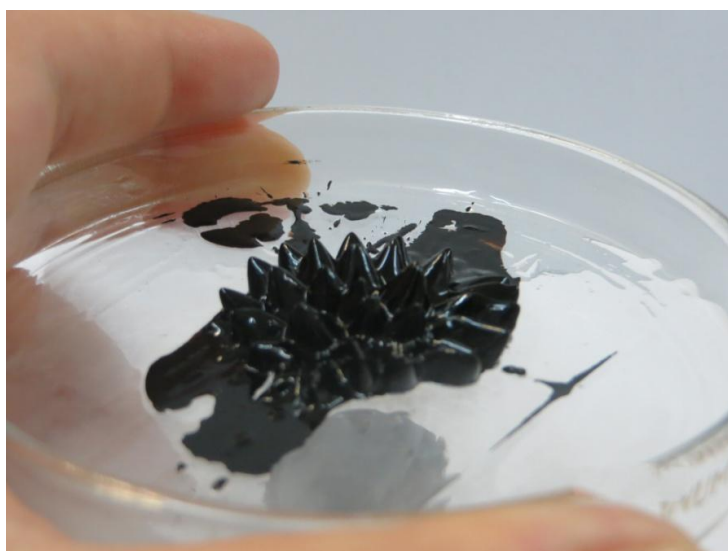


Figura 1 – Fluido magnético submetido ao campo magnético de um ímã, apresentando o fenômeno de instabilidade de pico (por Vanessa Pilati Peixoto).

Neste capítulo introduziremos alguns conceitos fundamentais para a evolução desta dissertação. Inicialmente abordaremos a questão da estabilidade coloidal dos fluidos magnéticos, com os tipos de interações atrativas e repulsivas que envolvem essa classe de materiais. Em seguida faremos uma discussão introdutória acerca da característica cristalográfica das ferritas do tipo espinélio, estrutura na qual se baseia as nanopartículas dos colóides magnéticos deste trabalho. Também discutiremos algumas consequências do efeito de confinamento espacial em nanoescala.

Apresentaremos algumas possíveis aplicações destes fluidos magnéticos, dando ênfase às aplicações biomédicas.

2. Colóides magnéticos: interações e estabilidade

Dispersões coloidais (ou colóides) consistem em sistemas macroscopicamente homogêneos, porém, microscopicamente heterogêneos, já que são constituídos de uma fase dispersa (componente particulado, formado por finas partículas) em uma fase dispersante (solvente).

A estabilidade de um colóide é alcançada por meio de um balanço entre interações atrativas (van der Waals) e repulsivas (do tipo estéricas ou eletrostáticas). Particularmente, no caso de um colóide magnético, a fase dispersa consiste em nanopartículas magnéticas e deve-se acrescentar a interação dipolar magnética entre os momentos magnéticos destas partículas.

Devido à redução de dimensões associadas às nanopartículas que compõem um fluido magnético, a elevada relação superfície/volume implica em uma grande interface entre as partículas e o meio dispersante. Sendo assim, os fenômenos interfaciais são determinantes para muitas de suas propriedades.

A estabilidade coloidal dos fluidos magnéticos sintetizados neste trabalho é influenciada principalmente por alguns parâmetros, como: dimensão e morfologia das partículas, estado físico-químico da superfície destas e densidade superficial de carga, força iônica, etc. A seguir apresentamos brevemente os elementos fundamentais que governam a estabilidade coloidal dos fluidos magnéticos elaborados. Lembramos que estes são eletrostaticamente estabilizadas a partir da criação de uma dupla camada elétrica, induzindo uma repulsão coulombiana interpartículas (tipo *electric double layer* – EDL).

2.1. Nanopartículas inseridas em um campo gravitacional

A fim de evitar a decantação das partículas e conseqüente sedimentação do fluido magnético, a energia gravitacional deve ser inferior à energia de agitação Browniana ($k_B T$), que é decorrente do processo caótico de colisão das moléculas do líquido dispersante (solvente) com as partículas [2,3]. Pode-se deduzir um diâmetro máximo para qual não ocorra sedimentação das partículas, através de cálculos hidrodinâmicos (SHLIOMIS, M., 1974):

$$D_{m\acute{a}x} \leq \sqrt[7]{\left(\frac{\eta^2 k_B T}{\rho_s (\Delta\rho)^2 g^2}\right)}, \quad (1)$$

onde η é a viscosidade do líquido, k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura, ρ_s é a densidade da fase sólida, $\Delta\rho$ é a diferença de densidade entre a fase sólida e fase líquida, e g a aceleração gravitacional.

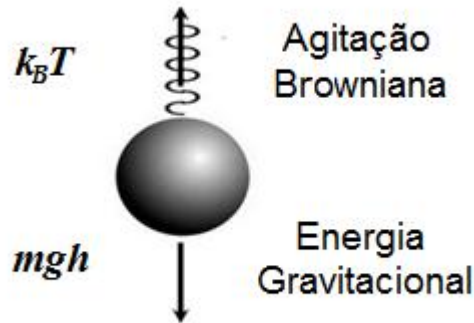


Figura 2 – Esquema do balanço da agitação Browniana e energia gravitacional para evitar a sedimentação do fluido magnético.

No caso das nanopartículas que compõem um fluido magnético, chega-se a um diâmetro máximo de cerca de cerca de 15nm para que o efeito gravitacional seja contrabalanceado pela agitação térmica (GOMES, J., 2007). No entanto, essa é uma condição necessária, porém não suficiente para manter a estabilidade dos fluidos magnéticos.

2.2. Interação atrativa de van der Waals

Dentro de toda a dispersão coloidal as partículas dispersas de mesma natureza são submetidas a interações atrativas de van der Waals.

No caso das partículas de óxidos de ferro (como as ferritas deste trabalho) esféricas e idênticas de diâmetro D , separadas por uma distância de centro a centro R e dispersas em meio aquoso, a energia de interação U_{vdW} é dada por (SCHOLTEN, P. C., 1978):

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

onde $\alpha = 2R/D$ e A é a constante de Hamaker, da ordem de 10^{-19} J (MÉNAGER, C. *et al.* 1996).

2.3. Interação repulsiva eletrostática

Os fluidos magnéticos de dupla camada elétrica (*electric-double-layered magnetic fluid*; EDL-MF) são estabilizados em decorrência da existência de uma densidade superficial de carga na superfície das partículas, e blindada por contra-íons distribuídos em torno destas, o que induz uma interação eletrostática de caráter repulsivo.

O potencial desta interação é obtido através da resolução da equação de Poisson-Boltzmann linearizada, que conduz a expressão (ISRAELACHVILI, J., 1985; RUSSEL, W. *et al.* 1989):

$$\frac{U_{EL}}{k_B T} = \frac{\sigma_c^2 D^2 e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T \kappa^2 R} \exp[\kappa(D - R)], \quad (3)$$

onde σ_c é a densidade superficial de cargas da partícula, D o diâmetro das partículas, $\varepsilon_0 \varepsilon_r$ é a permissividade dielétrica do solvente, R é a distância entre as partículas de centro a centro e κ^{-1} é o comprimento de Debye (que nos dá a espessura da dupla camada difusa) dado por:

$$\kappa^{-1} = \left(e^2 \sum_i c_i z_i^2 / \varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T \right)^{-1/2}, \quad (4)$$

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

Em um EDL-MF, a intensidade da repulsão decorre das condições físico-químicas do colóide. Os parâmetros físico-químicos que controlam esta são: o pH da solução, que fixa o valor da densidade superficial de carga através dos equilíbrios ácido-base existente entre a superfície e a solução e a força iônica que controla a blindagem da repulsão.

2.4. Interação dipolar magnética

Como mencionado anteriormente, no caso específico dos colóides magnéticos existem interações dipolares magnéticas, já que cada partícula pode ser considerada como um pequeno dipolo permanente (um pequeno ímã). Estas interações são dependentes da orientação relativa dos respectivos momentos.

O potencial de interação dipolar magnético pode ser calculado considerando duas partículas esféricas idênticas de dipolos $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$ (ver figura 3), separadas por uma distância (de centro a centro) R , através da equação (MÉNAGER, C. *et al.* 1996):

$$\frac{U_{mag}}{k_B T} = -X(2\cos\theta_1\cos\theta_2 - \text{sen}\theta_1\text{sen}\theta_2\cos\varphi), \quad (5)$$

onde θ_1 é o ângulo entre $\vec{\mu}_1$ e R , θ_2 o ângulo entre $\vec{\mu}_2$ e R , e φ o ângulo azimutal entre os momentos magnéticos (ver figura 3). X caracteriza a intensidade do acoplamento magnético e é um parâmetro adimensional dado por:

$$X = \frac{1}{k_B T} \frac{\mu_0 \mu_1 \mu_2}{4\pi R^3}, \quad (6)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo.

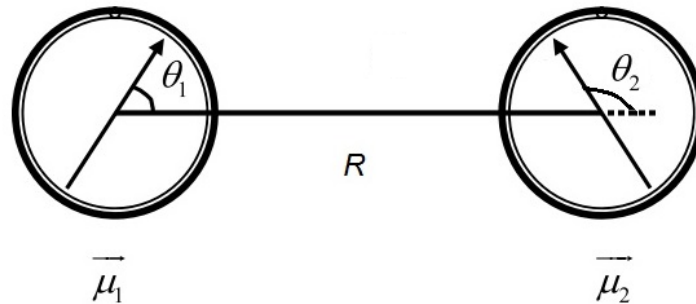


Figura 3 – Interação dipolar magnética. Ilustração dos momentos magnéticos associados a partículas distintas.

Para uma dada distância R entre os dipolos o valor deste potencial normalizado pela energia térmica varia entre $-2X$ e $2X$. Uma máxima atração ocorre para $U_{mag} = -2Xk_B T$, ou seja, quando os dipolos encontram-se alinhados na mesma direção e sentido, o que ocorre quando um campo magnético é aplicado.

Considerando dois dipolos idênticos, o valor médio de $U_{mag}/k_B T$ é definido considerando os ângulos sólidos ocupados por $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$. No caso geral, a média dos ângulos sólidos é calculada numericamente. Quando o acoplamento magnético é

fraco (momentos magnéticos pequenos ou moderados, separados por grande distância), caso dos ferrofluidos diluídos, $X \ll 1$, o potencial médio normalizado varia com $1/R^6$ e vale $X^2/3$ (MÉNAGER, C. *et al.* 1996; COUSIN, F. *et al.* 2003). No caso de dois dipolos idênticos (partículas de mesmo diâmetro D e mesmo material), a interação dipolar, dita de referência, é caracterizada pelo parâmetro Ψ_{dd} , dado por (MÉRIGUET, G. *et al.* 2012):

$$\Psi_{dd} = \frac{\mu_0 m_s^2 \pi D^3}{6k_B T}, \quad (7)$$

onde m_s é a magnetização de saturação do nanomaterial. Ψ_{dd} é uma característica das nanopartículas, independente da concentração de nanopartículas.

Considerando uma solução de fração volumétrica Φ de nanopartículas, $\Phi \simeq \pi D^3 / 6R^3$, o parâmetro adimensional X escreve-se:

$$X = \frac{1}{4\pi} \Psi_{dd} \Phi = \frac{\gamma}{4\pi}, \quad (8)$$

onde $\gamma = \Psi_{dd} \Phi$ caracteriza o parâmetro de interação dipolar associado com um conjunto de partículas de fração volumétrica Φ . Finalmente a condição de acoplamento fraco $X \ll 1$ se escreve $\gamma/4\pi \ll 1$ (SILVA, F., 2013).

2.5. Potencial X-DLVO

Uma abordagem teórica utilizada na investigação da estabilidade de colóides convencionais carregados foi desenvolvida por Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek [CHAIKIN *et al.* 1982; HONE *et al.* 1983; ROBINS *et al.* 1988], trata-se da teoria DLVO, que estuda as interações entre partículas por meio de um potencial par-par, que relaciona a interação de van der Waals de caráter atrativo e a interação repulsiva eletrostática. Todavia, no caso dos colóides magnéticos deve-se considerar também a interação dipolar magnética. Dessa maneira uma extensão do potencial DLVO, o potencial de par X-DLVO torna-se uma abordagem mais adequada para os EDL-MF, pois considera os três tipos de interações mencionados anteriormente.

Na figura 4 é possível visualizar o perfil típico do potencial X-DLVO em função da distância entre partículas, bem como os outros tipos de interações separadamente. Observa-se a existência de dois mínimos: um mínimo primário, em distâncias curtas e um mínimo secundário para distâncias maiores. Observa-se a existência de uma barreira de energia acima de $20k_B T$, que garante a estabilidade do colóide contra a coagulação irreversível (no mínimo primário). O mínimo secundário associa-se a um processo de floculação (transição de fase reversível) (CAMPOS, A. *et al.* 2009).

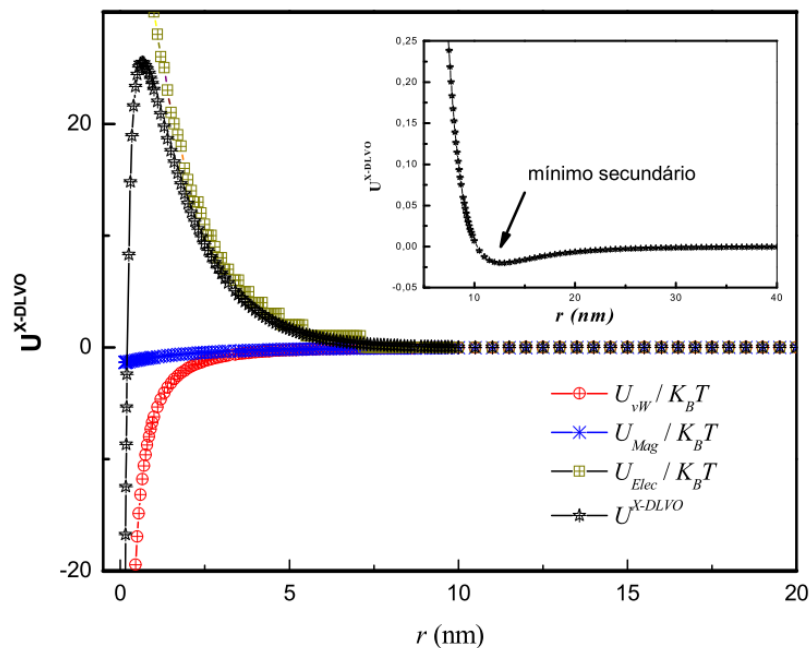


Figura 4 – Potencial de interação de par envolvido em colóides magnéticos, com destaque para o mínimo secundário onde ocorre a floculação (reversível) (CAMPOS, A. *et al.* 2009).

3. Nanopartículas de fluidos magnéticos

3.1. Ferritas do tipo espinélio

As partículas de um fluido magnético de dupla camada elétrica são compostas de ferritas, cuja fórmula geral é MFe_2O_4 (sendo M um metal de transição geralmente do grupo do ferro: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}). No caso dos fluidos magnéticos aqui elaborados M consiste em dois metais: Zn e Mn ($Zn_xMn_{(1-x)}Fe_2O_4$), onde dizemos que estas são ferritas mistas.

As ferritas mistas de zinco-manganês deste trabalho, assim como boa parte das ferritas, apresentam um arranjo cristalográfico do tipo cúbico espinélio, em analogia ao mineral espinélio ($MgAl_2O_4$). Trata-se de um arranjo composto por um empacotamento cúbico compacto de 32 átomos de oxigênio, formando 64 interstícios de simetria tetraédrica (sítio A) e 32 interstícios de simetria octaédrica (sítio B). Os cátions metálicos ocupam parcialmente os interstícios, onde somente 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos são preenchidos (ver figura 5) (GOMES, J., 2007; PAULA, F., 2009).

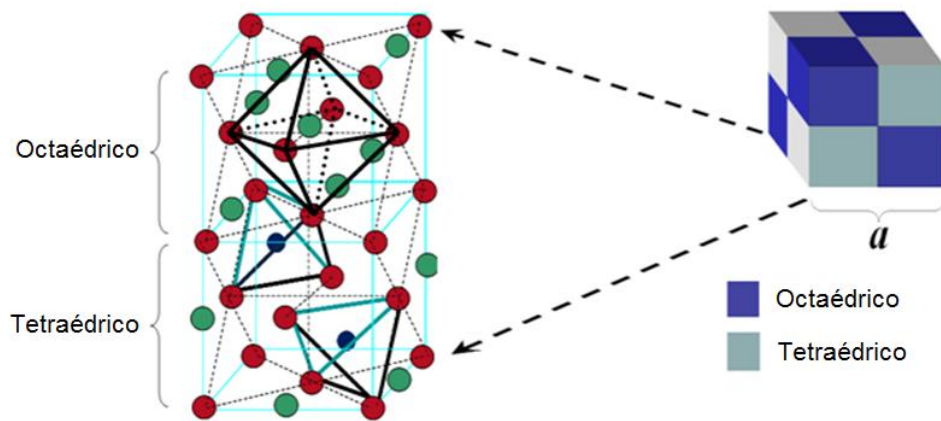
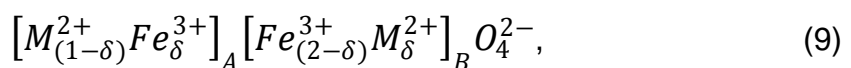


Figura 5 – Ilustração da estrutura espinélio com os interstícios de simetria tetraédrica e octaédrica.

Os espinélios são classificados de acordo com a distribuição dos cátions nos interstícios, podendo ser de estrutura normal, inversa ou mista. Uma vez que a fórmula química é insuficiente para representar a relação entre os constituintes de um espinélio, a representação cristalográfica é mais adequada, pois indica os componentes do espinélio bem como a ocupação dos cátions nos interstícios. Esta representação é dada por:



onde δ é o parâmetro de ocupação dos íons.

Quando os íons divalentes M^{2+} encontram-se somente nos sítios tetraédricos e os sítios octaédricos são preenchidos apenas pelos íons Fe^{3+} o espinélio é chamado de normal ($\delta=0$) e sua fórmula cristalográfica neste caso é $(M^{2+})_A (Fe_2^{3+})_B O_4$. Por outro lado, quando os íons Fe^{3+} se distribuem igualmente nos

sítios A e B, o espinélio é inverso ($\delta=1$) e portanto teremos: $(Fe^{3+})_A(Fe^{3+}M^{2+})_BO_4$. Existe ainda o caso onde a distribuição catiônica é intermediária, caso chamado de espinélio misto (PAULA, F., 2009)

3.2. Confinamento em nanoescala

A redução do tamanho de partículas quando levadas à escala nanométrica proporciona características diferentes dos materiais *bulk*. Em nanoescala surge o efeito de tamanho finito, decorrente do pequeno número de átomos em interação, e também o efeito de superfície, devido à existência de uma interface e quebra de simetria no limite da partícula (CAMPOS, A., *et al.* 2005).

O confinamento em nanoescala leva a um aumento da relação superfície/volume, onde efeitos superficiais tornam-se mais relevantes; assim, as propriedades magnéticas são dominadas por átomos das camadas superficiais. Neste contexto, devido à coordenação reduzida e descontinuidade das interações de troca, é possível se observar fenômenos de frustração e desordem de spins (RAIKHER, T. & PERZYNSKI, R., 2005).

Outra observação recorrente para sistemas de partículas finas é uma redução no valor de magnetização de saturação (DORMANN, J. & FIORANI, D., 1992). Para justificar este efeito postulou-se a existência de uma camada com comportamento paramagnético (camada “morta”), que induziria uma diminuição na magnetização de saturação (BERKOWITZ *et al.* 1968). Porém, diversos trabalhos experimentais (COEY, J., 1971; GAZEAU, *et al.* 1998; BERKOWITZ *et al.* 1975; LINS *et al.* 1995) descrevem as nanopartículas como um núcleo magneticamente ordenado, circundado por uma superfície onde os spins estariam mal alinhados. Em baixas temperaturas estes congelam em uma estrutura do tipo vidro de spins, cujo comportamento em função da temperatura segue uma lei exponencial (AQUINO, R. *et al.* 2005; ALVES, C., 2008)

Dessa maneira, o estudo das propriedades magnéticas dos materiais em escala nanométrica torna-se imprescindível para uma boa interpretação do comportamento magnético global destes sistemas.

4. Aplicações dos Fluidos Magnéticos

Devido à conjugação das características magnética e líquida, os fluidos magnéticos apresentam-se como materiais promissores para as mais diversas aplicações do setor tecnológico: fabricação de tintas para impressão em cédulas e cheques bancários (CAMPOS, A., 2005), em alto-falantes de alto desempenho (BERKOVSKY *et al.* 1993), em amortecedores de suspensão na indústria automotiva (FOLKES, F., 1967; SCHOLTEN, P., 1978), entre outras.

Em biomedicina, os fluidos magnéticos podem ser empregados tanto no diagnóstico quanto no tratamento de tumores. As nanopartículas podem atuar como agentes de contraste em imagens de ressonância magnética (*Magnetic Resonance Imaging*; MRI) (ENOCHS *et al.* 1999; MICHEL *et al.* 2002; PANKHURST, Q. *et al.* 2003), onde de fato o *Feridex I V*® da *Advanced Magnetics, Inc.* (a base de nanopartículas de ferritas superparamagnéticas cobertas com dextran), já é comercializado e utilizado.

Por outro lado, no sentido do tratamento de doenças como o câncer, as nanopartículas de fluidos magnéticos podem atuar em sistemas de entrega de drogas citotóxicas, através do mecanismo de vetorização magnética, onde as partículas são injetadas na corrente sanguínea, próxima a uma região alvo e são levadas até a região de interesse através de um gradiente de campo magnético externo (ver figura 6). Desta maneira, é possível a realização de um tratamento localizado, com doses inferiores, o que pode minimizar os efeitos colaterais (ARRUEBO, M. *et al.* 2007; SUN, C. *et al.* 2008; MAHMOUDI, M. *et al.* 2011). Outra possibilidade é anexar ou dopar estas nanopartículas com átomos de terras raras (de, por exemplo, Sm e Y), onde através de ativação por feixe de nêutrons, tornam-se radioativos por um breve período de tempo (AQUINO, R. *et al.* 2005; GOMES, J., 2007), possibilitando um tratamento por radioterapia localizada (nanoradioterapia) (DEPEYROT, J. *et al.* 2002).

Ainda no sentido do tratamento de tumores, outra aplicação tem se mostrado promissora: trata-se da magnetohipertermia, que basicamente consiste em levar as nanopartículas até a região de interesse e aquecê-las por um determinado tempo, através da aplicação de um campo magnético AC, o que leva a uma destruição das células cancerosas por aumento localizado de temperatura (MAIER-HAUFF *et al.* 2007; JANG, J. *et al.* 2009; PANKHURST, Q. *et al.* 2009). Todas estas aplicações

biomédicas aqui citadas, quando aplicadas em conjunto levam ao termo *theranostic*, que associa o tratamento com o próprio diagnóstico, e estas aplicações prometem grandes avanços na medicina (SUMER, B & GAO, J., 2008).

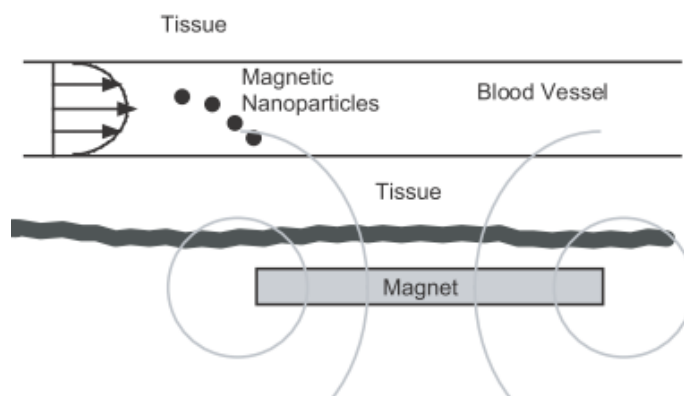


Figura 6 – Representação do mecanismo de vetorização magnética (PANKHURST, Q. *et al.* 2003).

As nanopartículas baseadas nas ferritas mistas de Zn-Mn têm se demonstrado promissoras para aplicações biomédicas, como agentes de contraste em MRI e agentes terapêuticos pela magnetohipertermia (JANG, J. *et al.* 2009; SHARIFI, I. *et al.* 2012). Além disso, estas ferritas possuem alta sensibilidade da magnetização com a temperatura, propriedade que decorre principalmente da composição estequiométrica e da distribuição catiônica destas ferritas. Assim, estas nanopartículas estão sendo utilizadas para elaboração de ferrofluidos termo-sensíveis, que também podem ser aplicados em dispositivos de transferência de calor e de conversão de energia (AUZANS, E. *et al.* 1999; JEYADEVAN *et al.* 2003; XUAN, Y. *et al.* 2007).

O trabalho desta dissertação visa desenvolver fluidos magnéticos baseados nas ferritas de Zn-Mn em diferentes proporções destes metais e avaliar as propriedades físico-químicas e magnéticas como função da estequiometria destas ferritas.

CAPÍTULO 2

CAPÍTULO 2: Síntese e Caracterização de Fluidos Magnéticos a Base de Nanopartículas de Ferritas do tipo $Zn_xMn_{(1-x)}Fe_2O_4$

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	26
2. ELABORAÇÃO DE FLUIDOS MAGNÉTICOS (EDL-MF) BASEADOS EM NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS MISTAS DE ZN-MN	27
2.1. Obtenção das nanopartículas (etapa 1)	27
2.2. Condicionamento da superfície (etapa2)	29
2.3. Peptização das nanopartículas em meio líquido (etapa 3)	30
3. CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS SINTETIZADAS	30
3.1. Difração de raio-x.....	30
3.1.1. Identificação da estrutura cristalina	30
3.1.2. Tamanho cristalino	32
3.2. Morfologia das nanopartículas	34
3.3. Modelo núcleo-superfície	34
3.4. Dosagem química	36
4. CONCLUSÕES	36

CAPÍTULO 2: Síntese e Caracterização de Fluidos Magnéticos a Base de Nanopartículas de Ferritas do tipo $Zn_xMn_{(1-x)}Fe_2O_4$

1. Introdução

Uma vez que a temperatura de fusão dos materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos encontram-se muito acima da temperatura de Curie, suas propriedades magnéticas são perdidas em fase líquida. Portanto, produzir um fluido magnético a partir da fusão de ímãs não é possível. Por isso, fluidos magnéticos são obtidos através de dispersões coloidais de nanopartículas magnéticas a base de ferritas (óxidos metálicos) em meio líquido.

A síntese de fluidos magnéticos pode ser feita de maneira *top-down*, que de maneira geral consiste na moagem de um material maciço na presença de surfactantes e solvente compatível. Ao final do processo de moagem estas partículas são dispersas em meio líquido geralmente não-polar, como solventes orgânicos ou óleos. Estes ferrofluidos são conhecidos como do tipo surfactados.

O primeiro processo de síntese para gerar um ferrofluido eletrostaticamente estabilizado foi proposto no início dos anos 80. Partículas de magnetita são sintetizadas utilizando uma rota do tipo *bottom-up*, através da condensação química dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em meio alcalino. Após a oxidação do Fe^{2+} as partículas de maguemita são peptizadas em meio aquoso (MASSART, R., 1981). Neste caso a estabilidade do colóide é dada por meio de repulsões eletrostáticas entre as nanopartículas. O mesmo método é também utilizado na elaboração de colóides magnéticos a base de nanopartículas de $CoFe_2O_4$ e $MnFe_2O_4$ (TOURINHO, F. *et al.* 1990), assim como na preparação de ferrofluidos a base de nanopartículas de $CuFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$ (SOUZA, M. *et al.* 2001).

Neste capítulo, objetivamos o uso desse método para elaborar fluidos magnéticos a base de ferritas mistas de Zn-Mn. Inicialmente apresentamos as diversas etapas: coprecipitação, tratamento de superfície e peptização. Em seguida, descrevemos as medidas realizadas relacionadas à caracterização estrutural, morfológica e físico-química das amostras preparadas, sendo elas: (i) difração de raios-x, para determinação do tipo de estrutura cristalina, bem como diâmetro cristalino e parâmetro de malha; (ii) microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, para determinação da morfologia; e (iii) espectroscopia de absorção

atômica, para dosagem dos metais e determinação da fração volumétrica de partículas.

2. Elaboração de fluidos magnéticos (EDL-MF) baseados em nanopartículas de ferritas mistas de Zn-Mn

Vários métodos de preparação têm sido utilizados para a síntese de nanopartículas de ferritas mistas de Zn-Mn: decomposição térmica (ANTIC, B. *et al.* 2004; JANG, J. *et al.* 2009), método poliol (BEJI, Z. *et al.* 2010), método de oxidação (JOSEYPHUS, R., 2005) e coprecipitação hidrotérmica (BLUMS, E. *et al.* 1993; AUZANS, E. *et al.* 1999; JEYADEVAN *et al.* 2003; ARULMURUGAN, R. *et al.* 2006).

Fluidos magnéticos podem ser preparados a partir de nanopartículas obtidas por coprecipitação, podendo ser do tipo surfactado (utilizando ácido oleico para dispersar as nanopartículas em hidrocarbonetos) (BLUMS, E. *et al.* 1993; ARULMURUGAN, R. *et al.* 2006) ou do tipo EDL, sendo disperso em meio aquoso (AUZANS, E. *et al.* 1999).

Os ferrofluidos desenvolvidos neste trabalho consistem em fluidos magnéticos de dupla camada elétrica (EDL-MF), baseados em nanopartículas de ferritas mistas de zinco e manganês em diferentes proporções ($Zn_xMn_{(1-x)}Fe_2O_4$).

O processo de elaboração de um ferrofluido de dupla camada elétrica compreende três etapas (figura 7): (1) obtenção das nanopartículas, (2) tratamento químico de superfície e (3) peptização em meio líquido. Os detalhes desse processo foram detalhados por outros autores (GOMES, J., 2007; GOMES, J. *et al.* 2008).

2.1. Obtenção das nanopartículas (etapa 1)

As nanopartículas de ferritas são obtidas através do método químico da coprecipitação hidrotérmica (etapa 1), onde há a condensação química de uma mistura de Fe^{3+} com cátions divalentes M^{2+} , (neste trabalho Zn^{2+} e Mn^{2+} em diferentes proporções) em meio alcalino. Exceto no caso das nanopartículas de magnetita e maguemita, a condensação inicia-se quando a solução é levada à ebulição.

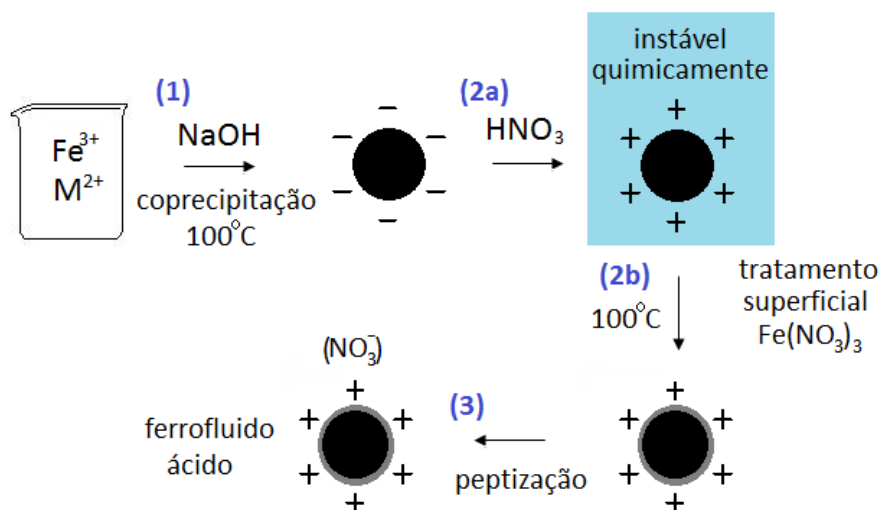
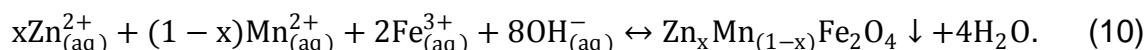


Figura 7 – Esquema geral de síntese de fluidos magnéticos de dupla camada elétrica.

Para a obtenção da mistura dos metais desejados foi feita a utilização soluções de FeCl_3 , ZnCl_2 e MnCl_2 , e NaOH como base alcalina. As proporções tomadas dos metais obedeciam sempre a razão $\text{Fe}:\text{Zn}:\text{Mn}$ de $2:x:(1-x)$ com x variando de 0,1 a 0,9. Foram, portanto, preparadas nove amostras, nomeadas ZM1 a ZM9 respectivamente.

Neste caso o balanço global da coprecipitação consiste na reação:



Durante a reação acima ocorrem etapas intermediárias de policondensação inorgânica, onde se pode controlar a composição do nanomaterial, tamanho e morfologia, dependendo da natureza e das condições físico-químicas do meio de síntese, como pH e concentração da base, temperatura, entre outros.

Durante a condensação das partículas ocorrem duas etapas distintas: nucleação e crescimento cristalino. Um monitoramento destes processos pode levar a um controle no tamanho médio das partículas, bem como na polidispersão e morfologia das partículas formadas. Por exemplo, no caso de um favorecimento da etapa de nucleação em detrimento do crescimento cristalino, partículas menores serão esperadas. Uma maneira de monitoração é o controle na velocidade de adição dos reagentes. Velocidades rápidas favorecem a nucleação (e, portanto a formação de partículas menores) enquanto velocidades lentas de adição (gota-a-gota)

favorecem o crescimento cristalino (partículas maiores) (GOMES, J., 2007; GOMES, J. *et al.* 2008).

Neste trabalho, para todas as amostras preparadas, a adição dos reagentes foi feita de maneira rápida quando a base encontrava-se próxima ao estado de ebulição e a solução foi agitada vigorosamente durante a reação, que levou 30 minutos. Ao final desta etapa, as nanopartículas são obtidas na forma de um precipitado magnético, onde pode ser feita a decantação das mesmas sobre um imã grande (placa magnética).

2.2. Condicionamento da superfície (etapa 2)

Devido à coprecipitação ocorrer em um meio fortemente alcalino, a superfície das nanopartículas no final da etapa 1 encontra-se carregada negativamente. A força iônica presente no seio da dispersão (resultante dos co-íons e contra-íons dissociados pelos reagentes envolvidos na síntese) é alta. Neste caso pode haver a formação de coágulos, pois a dupla camada elétrica é comprimida fortemente. Além disso, o excesso de íons polarizantes (como os Na^+) possibilita a adsorção e não permite a peptização das partículas para formação de um colóide estável. Nesse contexto é então necessária a remoção dos co-íons e contra-íons do meio, o que é feita através de lavagens do precipitado com água, decantação (com uso de um imã) e aspiração do sobrenadante, reduzindo ao máximo o seu volume.

Após as lavagens o sistema é acidificado (etapa 2a) pela adição de ácido nítrico HNO_3 (2mol/L) e submetido a um repouso por 12h para promover a dissolução de produtos secundários indesejáveis, que podem ter sido formados durante a etapa 1. Ao final dessa etapa, a superfície das partículas é carregada positivamente, porém, as partículas ainda não podem ser dispersas em meio ácido, pois precisam ser protegidas contra dissolução. Essa proteção é alcançada utilizando-se uma estratégia do tipo *core-shell* (núcleo-superfície), onde o núcleo de MFe_2O_4 é recoberto por uma camada superficial rica em ferro (GOMES, J., 2007; GOMES, J. *et al.* 2008).

Essas modificações de composição química são obtidas graças a um método empírico (etapa 2b), no qual, as partículas são colocadas na presença de uma solução de nitrato férrico $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, e fervidas a 100°C por 15min. Ao fim das etapas 2a e 2b as partículas se apresentam do tipo núcleo-superfície $(\text{Zn}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4)@ \gamma$ -

Fe₂O₃). Mais a frente neste próprio capítulo, veremos que a dosagem química dos cátions metálicos permite estabelecer as proporções relativas de cada material.

2.3. Peptização das nanopartículas em meio líquido (etapa 3)

Ao final da etapa 2a e 2b, a força iônica ainda é muito alta para permitir a peptização das partículas em água e formar um colóide estável.

Nesse sentido, são realizadas sucessivas lavagens com acetona e água para diminuição da força iônica até que esta seja suficientemente baixa para permitir a dispersão das nanopartículas em uma solução de pH aproximadamente 2 a 3.

Nesse contexto, a estabilidade do ferrofluido ocorre pelo balanço de interações atrativas e repulsivas, conforme discutido detalhadamente no primeiro capítulo desta dissertação.

3. Caracterização das nanopartículas sintetizadas

3.1. Difração de raios-x

A investigação da estrutura cristalina das partículas sintetizadas é realizada utilizando-se a técnica de difração de raios-x e o método do pó. As amostras foram obtidas após a evaporação da fase líquida.

3.1.1. Identificação da Estrutura Cristalina

O fenômeno de difração resulta da periodicidade da rede cristalina e se manifesta pela existência de feixes difratados somente para certas direções privilegiadas do espaço. A condição de interferência construtiva relaciona o ângulo de incidência do feixe θ , o comprimento de onda da radiação λ e os valores das distâncias interplanares d_{hkl} , sendo estabelecida pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta. \quad (11)$$

Uma análise inicial dos difratogramas consiste em calcular as distâncias interplanares d_{hkl} pela equação 11 e avaliar as intensidades relativas dos picos. Estes valores podem ser comparados a valores tabelados (fichas ASTM – *American*

Society for Testing Materials), o que permite a indexação dos picos que estão relacionados às famílias de plano $\{hkl\}$ da estrutura cristalina.

Em cristais de estrutura cúbica, caso da estrutura das ferritas do tipo espinélio, a distância inter-planar é dada por:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}, \quad (12)$$

onde a é o parâmetro de malha e h , k e l são os índices de Miller.

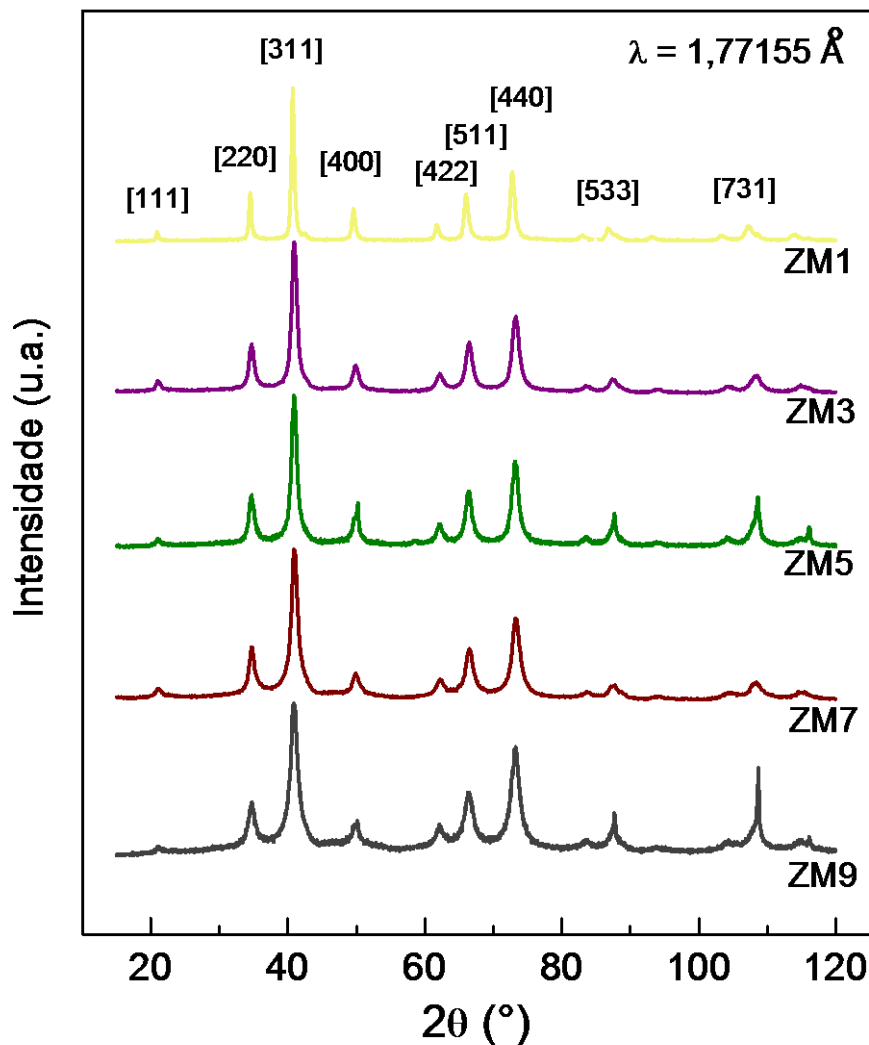


Figura 8 – Difratoogramas das amostras ZM1, ZM3, ZM5, ZM7 e ZM9, com identificação dos picos correspondentes à estrutura cristalina cúbica espinélio. As demais amostras apresentaram o mesmo tipo de difratograma.

A figura 8 mostra os difratogramas do pó de algumas das amostras sintetizadas. As medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

Todos estes indicam a presença de apenas uma fase cristalina do tipo cúbica espinélio. O mesmo ocorre para as demais amostras. No entanto para as amostras ZM5 e ZM9, uma maior intensidade dos picos [533] e [731] pode indicar a presença de uma fase cristalina secundária. O pequeno alargamento das linhas observado à medida que a fração de zinco aumenta (da amostra ZM1 para ZM9), é associado a uma diminuição do tamanho dos nanocristais.

3.1.2. Tamanho cristalino

Em um sólido *bulk* perfeito (cristal infinito), que de maneira geral consiste em uma rede cristalina de dimensão infinita, as intensidades difratadas consistem em picos infinitamente finos (funções conhecidas como delta de Dirac). No entanto, em escala nanométrica, a redução na extensão do cristal induz um alargamento das linhas de difração. Este efeito foi observado inicialmente por Scherrer em 1918 (PAULA, F., 2009), que, na ocasião, observou uma relação da largura à meia altura do pico com o tamanho cristalino. Essa relação é conhecida como fórmula de Scherrer:

$$D_{RX} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (13)$$

onde k é um fator de correção dependente principalmente da forma da partícula ($0,7 \leq k \leq 1,7$) e β é a largura a meia altura do pico. Neste trabalho consideraremos que as partículas de todas as amostras sejam aproximadamente esféricas, para as quais se atribui $k=0,9$. A determinação de β é efetuada após levar em conta a largura intrínseca do feixe, determinada utilizando um padrão de Si.

A tabela 1 apresenta os resultados obtidos das análises dos difratogramas para cada amostra. O diâmetro das partículas D_{RX} e o parâmetro de malha foram obtidos através do pico mais intenso [311]. O parâmetro de malha foi calculado considerando os 6 primeiros picos, iniciando do [220].

Tabela 1. Diâmetros e parâmetro de rede obtidos pela difração de raios-x do pó.

Amostra	D_{RX} (nm)	$\langle a \rangle$ (Å)
ZM1	23,7	8,446
ZM2	13,9	8,420
ZM3	11,1	8,439
ZM4	10,1	8,401
ZM5	10,5	8,399
ZM6	8,4	8,390
ZM7	9,3	8,392
ZM8	9,1	8,405
ZM9	7,8	8,400

O gráfico da figura 9 apresenta a variação de D_{RX} em função do teor de zinco da amostra. Observam-se tamanhos maiores para as partículas com baixo teor de Zn. AUZANS, E. *et al.* (1999) obtiveram tamanhos variando de 19 a 6nm com o aumento do teor de zinco, para nanopartículas obtidas da mesma maneira.

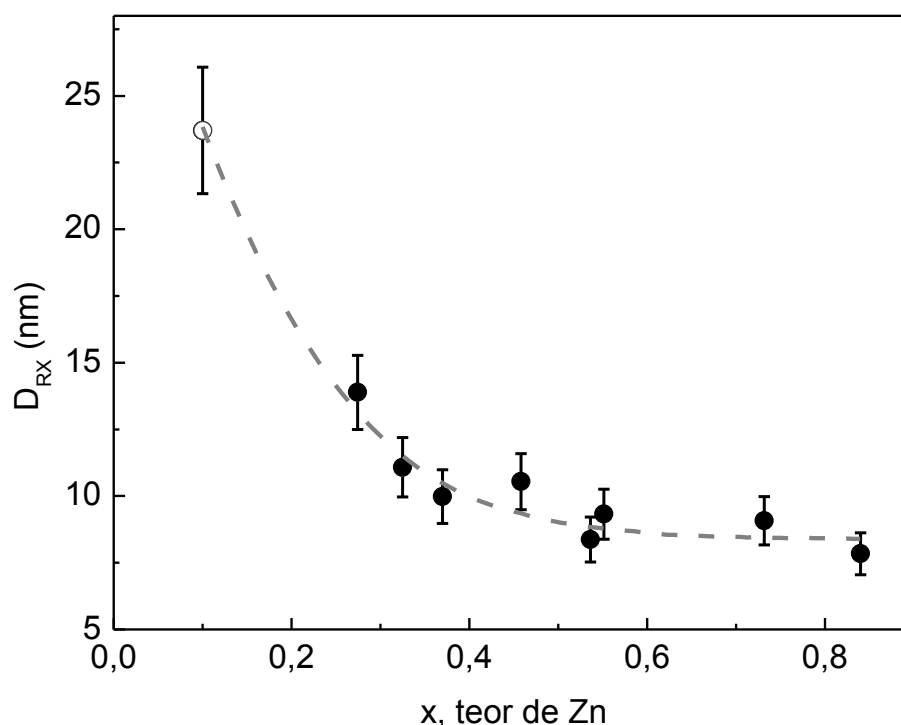


Figura 9 – Variação do diâmetro de raios-x em função do teor de zinco x (via dosagem química por espectroscopia de absorção atômica – a amostra ZM1 não foi dosada, porém o valor de x demonstrado neste caso particular foi aquele imposto pela síntese).

3.2. Morfologia das nanopartículas

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission Electron Microscopy*; TEM) das amostras ZM2 e ZM5 foram obtidas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) com a finalidade de investigar a morfologia das partículas. Devido ao baixo número de quadros com boa qualidade, não foi possível obter uma amostragem adequada para construir um perfil de distribuição de tamanhos, para determinação do diâmetro médio e polidispersão das partículas. Nas imagens de alta resolução (*High-Resolution Transmission Electron Microscopy*; HRTEM) observa-se que as partículas possuem morfologia aproximadamente esférica.

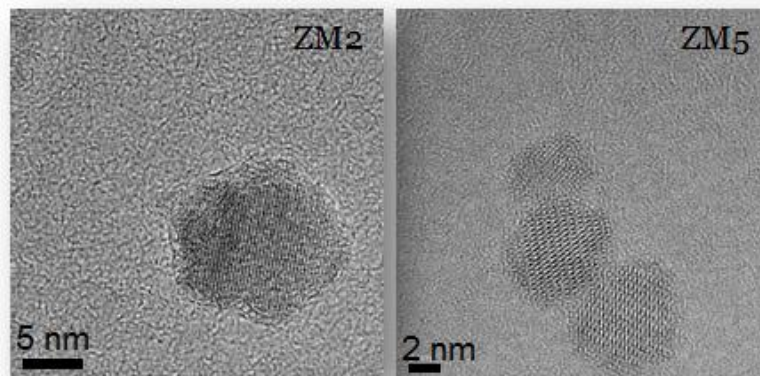


Figura 10 – HRTEM das amostras ZM2 (esquerda) e ZM5 (direita) mostrando a morfologia aproximadamente esférica.

3.3. Modelo núcleo-superfície

Os efeitos do tratamento de superfície efetuado nas etapas 2a e 2b foram extensivamente investigados considerando vários metais divalentes (GOMES, J. *et al.* 2008). Este procedimento induz um enriquecimento de ferro na superfície da nanopartícula, que depende principalmente do metal divalente e do tamanho das nanopartículas. Portanto a fração de metal divalente, igual a 0,33, valor correspondente a estequiometria ideal da ferrita após a coprecipitação, diminui fortemente após as etapas 2a e 2b (ver tabela 3). As partículas dos ferrofluidos sintetizados são então compostas por um núcleo de ferrita estequiométrica ($Zn_xMn_{(1-x)}Fe_2O_4$) envolvido por uma camada superficial de maguemita, ($\gamma-Fe_2O_3$) (figura 11).

Este modelo permite a determinação da fração volumétrica de partículas (Φ_p), que pode ser calculada através da soma das contribuições do núcleo ($\Phi_{núcleo}$) e da superfície ($\Phi_{superfície}$) $\Phi_p = \Phi_{núcleo} + \Phi_{superfície}$.

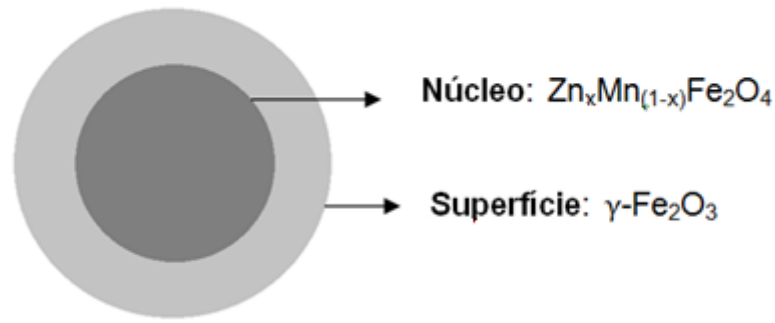


Figura 11 – Ilustração do modelo núcleo-superfície associado à composição química das nanopartículas.

Neste modelo considera-se que a fração volumétrica é proporcional à concentração de metal divalente $[M^{2+}]$, no caso do núcleo; e proporcional a concentração de ferro fora do núcleo $\{[Fe^{3+}] - 2[M^{2+}]\}/2$, para a superfície. As constantes de proporcionalidade são volumes molares das ferritas mistas de Zn-Mn e da maguemita, respectivamente. Neste trabalho, a concentração de metal divalente em cada amostra é a soma das concentrações de Zn e Mn, e, portanto:

$$\Phi_{núcleo} = [Zn^{2+}]V_M^{ZnFe_2O_4} + [Mn^{2+}]V_M^{MnFe_2O_4}, \text{ e} \quad (14)$$

$$\Phi_{superfície} = \{[Fe^{3+}] - 2([Zn^{2+}] + [Mn^{2+}])\} \frac{1}{2} V_M^{\gamma-Fe_2O_3}. \quad (15)$$

A determinação do parâmetro Φ_p da amostra pode ser feita através de dosagens químicas (como falaremos adiante), tão logo os volumes molares sejam conhecidos. No caso de grande parte das ferritas e também da maguemita, estes valores encontram-se tabelados na literatura (ver tabela 2).

Tabela 2. Volumes molares bem conhecidos das ferritas de zinco, de manganês e da maguemita (CAMPOS, A., 2005; GOMES, J., 2007).

Material	V_m (cm ³ /mol)
γ-Fe ₂ O ₃	31,47
ZnFe ₂ O ₄	44,73
MnFe ₂ O ₄	46,23

3.4. Dosagem química

A dosagem dos metais (Fe, Zn e Mn) foi feita através da técnica de espectroscopia de absorção atômica na Central de Análises do Instituto de Química (UnB). Esta técnica permite obter a concentração de cada metal em uma amostra líquida diluída. Sendo assim, é possível avaliar a proporção de cada metal divalente e por fim calcular a fração volumétrica de partículas. Foi feita a dosagem de todas as amostras, com exceção da amostra ZM1 onde não foi possível obter um ferrofluido devido ao tamanho das partículas obtidas neste caso, muito grandes. Os resultados encontram-se na tabela 3.

Tabela 3. Resultados das dosagens químicas: D_{RX} é o diâmetro de raios-x, [Fe] a concentração de ferro na amostra, $[M^{2+}]$ a concentração dos metais divalentes, X_M fração de metal divalente, Φ_p a fração volumétrica de partículas no fluido com suas contribuições de superfície Φ_S e do núcleo Φ_N , e a espessura da camada superficial, x o teor de zinco nas ferritas sintetizadas onde $x = [Zn]/([Zn] + [Mn])$ e o pH da amostra ao final da síntese.

Amostra	D_{RX} (nm)	[Fe] (mol/L)	$[M^{2+}]$ (mol/L)	X_M	Φ_p (%)	Φ_N/Φ_p	Φ_S/Φ_p	e (nm)	x	pH
ZM2	13,9	0,035	0,010	0,22	0,07	0,65	0,35	0,97	0,27	2,98
ZM3	11,1	0,091	0,023	0,21	0,18	0,61	0,39	0,91	0,32	2,26
ZM4	10,1	0,119	0,028	0,19	0,23	0,56	0,44	0,91	0,37	2,08
ZM5	10,5	0,142	0,032	0,18	0,27	0,54	0,46	1,00	0,46	2,48
ZM6	8,4	0,142	0,031	0,18	0,27	0,52	0,48	0,87	0,54	2,02
ZM7	9,3	0,099	0,018	0,16	0,18	0,45	0,55	1,09	0,55	2,31
ZM8	9,1	0,134	0,027	0,17	0,25	0,49	0,51	1,01	0,73	2,10
ZM9	7,8	0,122	0,020	0,14	0,22	0,40	0,60	1,05	0,84	2,32

Destes resultados observa-se que à medida que o teor de zinco (parâmetro x) aumenta, ocorre um decréscimo no tamanho de raio-x e também na fração de metal divalente X_M . Isso se deve ao fato de que com a diminuição do diâmetro, a razão superfície/volume da partícula aumenta substancialmente; ou seja, para partículas menores o enriquecimento de ferro na superfície acaba sendo destacado e portanto a fração de metal divalente acaba por ser minimizada.

4. Conclusões

Neste capítulo a preparação e caracterização estrutural e físico-química das amostras foram abordadas. Diferentes ferrofluidos a base de nanopartículas de ferritas mistas de zinco e manganês foram elaborados seguindo três etapas distintas

de síntese: coprecipitação, tratamento de superfície e peptização em meio líquido. Como resultado desse processo obteve-se fluidos magnéticos de dupla camada elétrica, estáveis em pH ácido (2 a 3). Além disso, devido ao processo de tratamento de superfície, essencial para a peptização em meio líquido e obtenção de um fluido estável, houve um enriquecimento de ferro na superfície da nanopartícula. Desta maneira, foi adotado o modelo núcleo-superfície para melhor compreensão de suas características físico-químicas.

A caracterização estrutural das partículas por meio de difração de raios-x do pó demonstrou a formação de uma única fase cristalina, do tipo cúbica espinélio, para todas as amostras. Esta análise permitiu ainda a determinação do parâmetro de malha cúbica e do tamanho médio de partícula, onde houve um decréscimo deste último com o aumento no teor de zinco (parâmetro x).

Uma análise química foi feita utilizando a técnica de espectroscopia de absorção atômica com a finalidade de dosar a concentração dos metais (Fe, Zn e Mn) presentes nos ferrofluidos e avaliar a proporção entre os metais divalentes Zn^{2+} e Mn^{2+} . Ainda através desta análise, e com uso do modelo núcleo-superfície, foi possível obter o parâmetro Φ_p das amostras. Destes resultados obteve-se que com o aumento do teor de zinco há um decréscimo na fração de metal divalente X_M , o que se deve, por sua vez, a um decréscimo no tamanho de partícula e conseqüente aumento da razão superfície/volume. Assim, a contribuição da superfície (rica em ferro) torna-se destacada para partículas menores.

Os ferrofluidos sintetizados e caracterizados permitem agora um estudo acerca de suas propriedades magnéticas, que será apresentado no próximo capítulo.

CAPÍTULO 3

CAPÍTULO 3: *Investigação das Propriedades Magnéticas dos Fluidos Magnéticos a Base de Ferritas de Zn-Mn*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	40
2. MAGNETISMO DE NANOPARTÍCULAS DE COLÓIDES MAGNÉTICOS	41
2.1. Magnetismo de ferritas do tipo espinélio	41
2.2. Domínios e monodomínios magnéticos.....	42
2.3. Relaxação de Néel e superparamagnetismo	44
3. MAGNETISMO DE FLUIDOS MAGNÉTICOS	45
3.1. Rotação e relaxação Browniana.....	45
3.2. Comportamento de uma dispersão coloidal de partículas – paramagnetismo gigante	46
3.3. Modelo de Langevin	47
3.3.1. Limite em alto campo	48
3.3.2. Limite em baixo campo.....	49
4. MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO À TEMPERATURA AMBIENTE	49
4.1. Susceptibilidade magnética e parâmetros de interação dipolar	51
4.2. Análise em alto campo: magnetização de saturação.....	53
4.3. Diâmetro e polidispersão pelo formalismo de Langevin.....	54
5. INVESTIGAÇÃO DO COMPORTAMENTO SUPERPARAMAGNÉTICO.....	56
4.1. Temperatura de Bloqueio.....	57
4.2. Análise das medidas ZFC	57
4.1.2. Medidas da temperatura de bloqueio.....	57
4.1.3. Anisotropia magnética resultante.....	59
6. CONCLUSÕES.....	60

CAPÍTULO 3: *Investigação das Propriedades Magnéticas dos*

Fluidos Magnéticos a Base de Ferritas de Zn-Mn

1. Introdução

Devido à oportunidade de unir as propriedades magnéticas dos sólidos em nanoescala com a fluidez dos líquidos, os fluidos magnéticos apresentam vastas aplicações em diversas áreas, como mencionado no capítulo 1. Portanto, um entendimento do comportamento magnético global dos ferrofluidos torna-se necessário.

Neste capítulo introduziremos alguns conceitos associados às propriedades magnéticas de nanoestruturas magnéticas. Mais particularmente, lembramos que a redução o tamanho em nanoescala induz uma configuração de monodomínio ao qual é associado um momento magnético. A rotação do momento magnético é um fenômeno termicamente ativado: as partículas são chamadas de partículas superparamagnéticas.

Ainda, quando dispersas num meio líquido, um segundo processo de rotação do momento coexiste, devido ao movimento browniano e a rotação mecânica das partículas. Conseqüentemente o comportamento magnético de um fluido magnético é análogo ao comportamento de uma solução de íons paramagnéticos. Entretanto o momento de uma partícula é muito maior que o momento de um íon de tal maneira que falamos de paramagnetismo gigante. Do ponto de vista teórico, o modelo de Langevin descreve corretamente a magnetização das dispersões coloidais diluídas. Através desse formalismo é possível extrair informações como magnetização de saturação, distribuição de tamanhos da partícula (tamanho característico e polidispersão), susceptibilidade magnética e parâmetro de interação dipolar.

Finalmente serão investigadas as propriedades de bloqueio das nanopartículas sintetizadas, assim permitindo uma avaliação da energia de anisotropia associada.

2. Magnetismo de nanopartículas de colóides magnéticos.

Como vimos anteriormente, as nanopartículas que compõem os fluidos magnéticos deste trabalho, consistem em óxidos metálicos de Fe, Zn e Mn (ferritas) com estrutura cristalográfica do tipo espinélio.

A seguir abordaremos alguns conceitos fundamentais envolvidos nas propriedades magnéticas destas partículas levando em consideração apenas a fase sólida destes fluidos magnéticos.

2.1. Magnetismo de ferritas do tipo espinélio

As propriedades magnéticas dos óxidos de ferro são dependentes dos spins eletrônicos dos metais e também de suas interações. Em um sólido metálico, um alinhamento paralelo ou antiparalelo dos spins eletrônicos é induzido pelas interações de troca entre os átomos situados dentro dos sítios adjacentes. Porém, no caso das ferritas do tipo espinélio, uma vez que os cátions sempre possuem um átomo de oxigênio como vizinho, eles não estão em contato direto entre si. Assim, as interações de troca dentro desses sólidos são possíveis pelo intermédio dos elétrons destes átomos vizinhos de oxigênio e as interações são chamadas de super-troca (CAMPOS, A., 2005).

Nas ferritas do tipo espinélio, os íons preenchidos nos sítios A e B ocupam os nós de duas sub-redes de spins distintas, com ordenamento antiferro ou ferromagnético. Ainda, um alinhamento antiparalelo dos spins favorecido pelas interações de super-troca entre estas sub-redes, conduz a uma ordem antiferromagnética. Porém, devido à diferença entre o número de sítios A e B, assim como a distribuição catiônica, o comportamento global torna-se ferrimagnético (CAMPOS, A., 2005).

Uma vez que se conhece a distribuição dos cátions nos sítios A e B e o momento magnético de cada íon, torna-se possível obter a magnetização de saturação destas ferritas, através da diferença entre os momentos magnéticos relacionados a cada sub-rede, onde soma-se as contribuições de todos os sítios A e B pela expressão (GOMES, J. *et al.* 2012):

$$m_s(0) = \frac{N\rho}{M_M} [\sum_B n_{B,B} - \sum_A n_{B,A}] \mu_B, \quad (16)$$

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

No caso particular das ferritas aqui sintetizadas, ainda não se tem informação sobre a distribuição catiônica. Portanto não é possível calcular a magnetização de saturação dessa maneira. Nesse sentido um estudo estrutural se faz necessário. Experimentos de absorção de raios-x já estão agendados para realização no LNLS.

2.2. Domínios e monodomínios magnéticos

Historicamente, o conceito de domínios magnéticos foi introduzido por Weiss em 1905, mas apenas em 1949 evidências experimentais obtidas pelo trabalho de H.J Williams, R. M. Bozorth e W. Shockley trouxeram um entendimento mais claro sobre a estrutura de domínios em materiais magnéticos. Assim, a teoria de domínios começou a ser utilizada para discutir processos de magnetização (CULLITY, B. & GRAHAM, C., 2009). Este conceito foi introduzido devido à necessidade de uma explicação sobre a ausência de magnetização em alguns materiais magnéticos, mesmo quando há magnetização espontânea local não nula.

Os materiais ferromagnéticos, dependendo de suas dimensões, possuem regiões (domínios) onde os momentos magnéticos individuais de cada átomo apontam na mesma direção, resultando em um vetor de magnetização cuja direção difere de suas regiões vizinhas. A divisão em domínios pode ocorrer devido à minimização da energia do sistema, sendo favorável apenas quando se tratam de regiões com dimensões não tão pequenas. A figura 12 ilustra bem a minimização de energia pela formação de domínios.

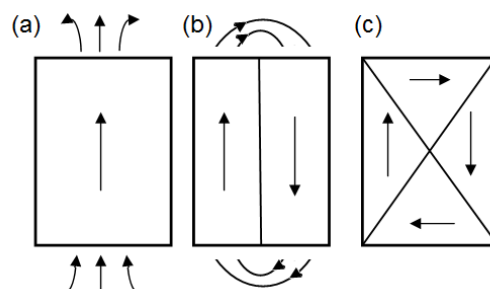


Figura 12 – Formação de domínios magnéticos: (a) amostra saturada, com alta energia magnetoestática; (b) e (c) A formação dos domínios reduz a energia da amostra.

Entre duas regiões vizinhas encontra-se uma região conhecida como parede de domínio, que consiste em uma região transitória onde os vetores de magnetização giram de uma direção para outra. Nestas paredes, o vetor magnetização gira sempre permanecendo paralelo ao plano da parede (parede de Bloch) ou gira sempre permanecendo perpendicular a este plano (parede de Néel) (ver figura 13).

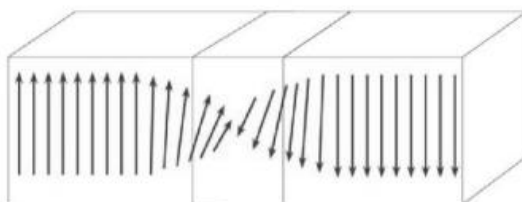


Figura 13 – Ilustração de uma parede de Bloch (SILVA, F., 2009).

No caso de materiais cujas dimensões são reduzidas de maneira que a fração de spins localizados nas paredes de domínio aumenta, a energia de troca torna-se superior à diminuição da energia dipolar (SILVA, F., 2009). Neste caso a estrutura de domínios torna-se desvantajosa no aspecto energético e o material engloba um único domínio. Portanto, existe um diâmetro crítico ($D_{crít}$) onde abaixo deste valor o material torna-se um monodomínio, que pode ser calculado levando-se em conta a constante da energia de troca (A) e a magnetização de saturação do material (m_s), através da relação abaixo (BLUNDELL, S., 2001):

$$D_{crít} = \frac{2\sqrt{A}}{m_s}. \quad (17)$$

Neste caso (monodomínio), o momento magnético da partícula total pode ser representado pelo vetor clássico μ : $\mu = m_s V$, sendo V o volume da partícula.

No equilíbrio, a direção do momento magnético é determinada por uma energia de anisotropia (cuja origem pode ser magnetocristalina, de superfície, de forma, entre outras), de maneira que esta se desloca de uma direção de fácil magnetização para outra, apenas quando a energia de barreira (E_a) é vencida pelo sistema.

No caso de uma partícula ferrimagnética monodomínio, a magnetização geralmente é restrita por estar orientada paralelamente ou antiparalelamente à direção de fácil magnetização (SILVA, F., 2009).

2.3. Relaxação de Néel e Superparamagnetismo

As partículas sintetizadas neste trabalho consistem em partículas finas de ferritas, de escala nanométrica, cujas dimensões são inferiores às dimensões típicas das paredes de Bloch e, portanto, podem ser consideradas monodomínios magnéticos.

No equilíbrio, a existência de uma barreira de energia de anisotropia E_a ($E_a = KV$, sendo K a constante de anisotropia e V o volume da partícula) restringe o momento na direção de fácil magnetização. No entanto, devido à baixa dimensionalidade das nanopartículas, a barreira de energia de anisotropia é pequena, de maneira que pode ser comparada à energia térmica ($E_T = k_B T$, sendo k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura). Sendo assim, neste caso existe uma probabilidade não nula de passagem dos spins de uma direção de fácil magnetização à outra, de maneira que o sistema de spins vai relaxar entre estas direções com certo período de tempo τ_N .

Introduzido por Néel em 1949, o tempo de relaxação τ_N é definido como o tempo médio para ocorrer inversão do momento magnético entre dois estados de equilíbrio distintos e é determinado pela relação (ALVES, C., 2008):

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right), \quad (18)$$

onde τ_0 é o tempo de relaxação de spin da ordem de 10^{-9} s (RAIKHER, Y. & SHLIOMIS, M., 1994).

A caracterização dos fenômenos magnéticos é consequência do tempo de medida, de maneira que quando a partícula é observada por um tempo inferior a τ_N , o momento magnético não sofre flutuações e neste caso o estado magnético é bloqueado. Por outro lado, quando o tempo de medida é superior a τ_N as propriedades magnéticas resultarão de uma média efetuada sobre o tempo de relaxação dos spins. Neste caso, a partícula comporta-se como um material

paramagnético, porém, com um “super” momento magnético. Neste contexto define-se o fenômeno do superparamagnetismo.

Por outro lado, como o tempo de relaxação depende do volume da partícula e também da temperatura, pode-se deduzir que o fenômeno do superparamagnetismo aplica-se a limites específicos de temperatura, tamanho de partícula e tempo de medida. O limite do comportamento superparamagnético será discutido mais a frente deste capítulo.

3. Magnetismo de Fluidos Magnéticos

Uma vez que as nanopartículas magnéticas encontram-se dispersas em meio líquido, graus suplementares de liberdade, associados à rotação mecânica aparecem. Torna-se necessário uma discussão acerca desse tipo de movimento e de suas consequências. Em seguida, introduziremos o Formalismo de Langevin, válido para fluidos magnéticos diluídos, onde não há interações interpartículas.

3.1. Rotação e relaxação Browniana

As nanopartículas magnéticas, quando dispersas em uma matriz líquida, adquirem graus suplementares de liberdade associados à rotação mecânica. Dessa maneira, um segundo mecanismo de rotação do momento magnético deve ser considerado. Este processo, conhecido como rotação Browniana, é caracterizado por um tempo de relaxação, que leva em conta parâmetros hidrodinâmicos como a viscosidade do solvente (η), e o volume hidrodinâmico (V_H), que se escreve (ALVES, C., 2008):

$$\tau_B = \frac{3\eta V_H}{\kappa_B T}, \quad (19)$$

Uma vez que as nanopartículas se encontrem em presença de um campo magnético externo, seus momentos magnéticos tenderão a se alinhar na direção deste campo. Em um fluido magnético, os mecanismos de rotação do momento podem ser concomitantes; no entanto, o processo que predomina é aquele cujo tempo de relaxação é menor (ALVES, C., 2008).

Assim, o mecanismo de relaxação predominante depende da relação entre a barreira de energia de anisotropia e a energia térmica. Quando $E_a/k_B T \approx 1$ a

rotação do momento independe do movimento mecânico e, portanto, é dada pela relaxação de Néel. Por outro lado, quando $E_a/k_B T \gg 1$ o momento magnético sofre relaxação do tipo Browniana. Como exemplo, as partículas maiores costumam relaxar mais por rotação (relaxação browniana), enquanto as partículas menores relaxam mais pelo mecanismo de Néel.

A priori, em um fluido real, qualquer relação entre τ_N e τ_B é possível. Entretanto já que τ_N aumenta de forma exponencial com o volume da partícula enquanto τ_B é simplesmente proporcional a V , a equação $\tau_N = \tau_B$ tem solução quando $D = D_S$, diâmetro de Shliomis. Quando $D < D_S$, então $\tau_N \ll \tau_B$ e, neste caso, o momento magnético da partícula relaxa via rotação intrínseca $\tau = \tau_N$ (Néel);. Por outro lado, quando $D > D_S$, ou seja, $\tau_N \gg \tau_B$, então $\tau = \tau_B$ e o momento relaxa por rotação mecânica (Browniana) (ALVES, C., 2008; SILVA, F., 2009).

3.2. Comportamento de uma dispersão coloidal de partículas – paramagnetismo gigante

Consideramos agora um conjunto de partículas à temperatura ambiente (300K). Cada pequeno imã está orientado aleatoriamente, de maneira que a magnetização resultante de todas as partículas é nula.

No entanto, quando em presença de um campo magnético, uma direção de orientação privilegiada é criada, e neste caso ocorre uma competição entre a energia térmica e energia magnética. Em uma discussão qualitativa simples, conforme a magnitude do campo magnético aumenta, a energia magnética vai vencendo a energia térmica, e assim, estes pequenos imãs tendem a se alinhar na direção do campo externo. Uma vez que todos os imãs estão alinhados na direção do campo, ocorre um estado de saturação, levando a um valor de magnetização de saturação.

Quando o campo magnético retorna a um valor nulo, o sistema volta à sua condição inicial, onde existe apenas a energia térmica para orientar as partículas aleatoriamente e, portanto, a magnetização global volta a ser nula. Portanto, o processo de magnetização neste caso é reversível, não havendo histerese. Esse fenômeno é conhecido como paramagnetismo gigante.

3.3. Modelo de Langevin

Apresentaremos agora o modelo de Langevin, que trata-se de um modelo simplificado, válido para colóides magnéticos à temperatura ambiente e em regime diluído, onde a interação dipolar magnética entre partículas torna-se desprezível. Neste sentido, o tratamento estatístico deste *ensemble* de partículas segue a formulação clássica do paramagnetismo; no entanto, com momentos magnéticos muito maiores.

Na presença de um campo magnético \vec{H} , a orientação dos momentos magnéticos decorre de um balanço entre a energia térmica e a energia magnética ($U_{mag} = -\mu_0 \vec{\mu} \vec{H}$). No equilíbrio, este sistema formado por um conjunto de momentos magnéticos iguais sem interação, apresentará uma magnetização que pode ser escrita por uma distribuição de Boltzmann do tipo (ALVES, C., 2008; SILVA, F., 2009):

$$\frac{\langle \vec{M} \rangle}{M_S} = \frac{\int \frac{\mu_0 \vec{\mu} \vec{H}}{k_B T} \exp\left(\frac{-\mu_0 \vec{\mu} \vec{H}}{k_B T}\right) d\Omega}{\int \exp\left(\frac{-\mu_0 \vec{\mu} \vec{H}}{k_B T}\right) d\Omega} = L_1(\xi), \quad (20)$$

onde $d\Omega$ é o ângulo sólido, $\xi = \frac{\mu_0 \vec{\mu} \vec{H}}{k_B T}$ é conhecido como parâmetro de Langevin e $L_1(\xi)$ é a primeira função de Langevin, dada por:

$$L_1(\xi) = \coth \xi - \frac{1}{\xi}. \quad (21)$$

Por outro lado, qualquer método de síntese introduz uma polidispersão no tamanho das partículas, ainda que esta seja pequena (CAMPOS, A., 2005). Portanto, a descrição acima é um caso simplificado, se aplicando ao comportamento de uma dispersão ideal (conjunto de partículas de tamanhos idênticos). Todavia, nos ferrofluidos reais deve-se introduzir uma função de distribuição de tamanhos $P(D)$. Em geral, imagens de microscopia eletrônica de transmissão destas nanopartículas fornecem histogramas de tamanhos que são melhores ajustados pela distribuição do tipo log-normal (TOURINHO, F. *et al.* 1998; GOMES, J., 2007) de largura σ , dada por:

$$P(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{\ln^2(D/D_0)}{2\sigma^2}\right], \quad (22)$$

Onde o diâmetro característico D_0 é definido por $\ln D_0 = \langle \ln D \rangle$. Os momentos associados a esta distribuição são definidos por: $\langle D^n \rangle = \int D^n P(D) dD = D_0^n \exp(n^2 \sigma^2 / 2)$; o diâmetro médio dado por $\langle D \rangle = D_0 \exp(-\sigma^2 / 2)$ e diâmetro mais provável dado por: $D_{mp} = D_0 \exp(-\sigma^2)$ (CAMPOS, A., 2005; ALVES, C., 2008).

Sendo assim, a magnetização de um colóide magnético em regime diluído, de baixa fração volumétrica Φ é dada por uma média ponderada da contribuição de cada partícula:

$$\frac{M}{m_s \Phi} = \frac{\int d^3 L_1[\xi(D, \sigma)] P(D) dD}{\int d^3 P(D) dD}, \quad (23)$$

Uma análise desta equação e suas consequências nos regimes de baixo e alto campo permitem uma interpretação rica em informações valiosas acerca das amostras.

3.3.1. Limite em alto campo

Em uma curva de magnetização típica dos colóides magnéticos, costuma-se observar um comportamento assintótico em altos valores de campo, que tende a um valor associado à magnetização de saturação m_s do material. Analisando os limites da equação anterior, em alto campo, onde $\xi \gg 1$ temos $L_1(\xi) = 1 - \frac{1}{\xi}$, e a equação 23 se reescreve:

$$\frac{M}{\Phi} = m_s - \frac{6\mu_0 k_B T}{\pi \langle D^3 \rangle} \frac{1}{H}. \quad (24)$$

Portanto em alto campo a magnetização varia linearmente com $1/H$ e a magnetização de saturação é o coeficiente linear desta reta. Portanto, quando há saturação, a partir de um gráfico de M/Φ em função de $1/H$ é possível extrapolar um valor para m_s . O coeficiente angular permite ainda definir um diâmetro a alto campo D_{AC} dado por $D_{AC} = D_0 \exp(1,5\sigma^2)$ (ALVES, C., 2008).

3.3.2. Limite em baixo campo

Por outro lado, em valores de campo H pequenos, onde $\xi \ll 1$, a equação 23 resume-se a:

$$M(H) = \frac{\mu_0 m_s^2 \pi \langle D^6 \rangle}{18 k_B T \langle D^3 \rangle} \Phi H = \chi_0 H, \quad (25)$$

onde χ_0 é a susceptibilidade magnética inicial da dispersão contendo uma fração volumétrica Φ , podendo ser relacionado com o parâmetro de interação dipolar de referência Ψ_{dd} (equação 7 do capítulo 1) pela relação (MÉRIGUET, G. *et al.* 2012):

$$\chi_0 = \Psi_{dd} \Phi / 3. \quad (26)$$

É possível definir um diâmetro a baixo campo $D_{BC} = [\langle D^6 \rangle / \langle D^3 \rangle]^{1/3} = D_0 \exp(4,5\sigma^2)$, maior que D_{AC} , de onde se deduz que as partículas maiores se orientam mais facilmente em baixos valores de campo enquanto as partículas menores precisam de campos mais altos para se orientar (ALVES, C., 2008; SILVA, F., 2009).

Portanto a análise em regime de baixo campo permite determinar o parâmetro de interação dipolar magnética a partir da curva de susceptibilidade magnética inicial (MÉRIGUET, G. *et al.* 2012):

$$\gamma = \Psi_{dd} \Phi = 3 \chi_0, \quad (27)$$

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

4. Medidas de magnetização à temperatura ambiente

Foram realizadas medidas de magnetização em função do campo aplicado para todos os fluidos magnéticos em um magnetômetro *PPMS (Physical Property Measurement System – Quantum Design)* de amostra vibrante (modo *VSM – vibrating sample magnetometer*), instalado no Instituto de Física da UnB.

O magnetômetro de amostra vibrante, idealizado por S. Foner em 1959 (CULLITY, B. & GRAHAM, C., 2009), opera basicamente pela lei de indução eletromagnética, ou Lei de Faraday. De maneira geral, o sistema consiste em

magnetizar uma amostra e fazê-la vibrar, gerando uma variação no fluxo magnético que, por consequência, induzirá uma corrente elétrica (interpretada pelo equipamento como um sinal). Uma vez que este sinal é proporcional ao momento magnético, frequência e amplitude da vibração, mantendo estes dois últimos parâmetros fixos, quanto maior for o campo magnético aplicado, maior deverá ser o sinal captado (SILVA, F., 2009)

As medidas que serão apresentadas neste capítulo consistem em medidas a temperatura ambiente (300K) das amostras em regime diluído, onde se pode considerar um sistema de partículas isoladas. Como mencionado anteriormente, neste caso, podemos aplicar o formalismo de Langevin.

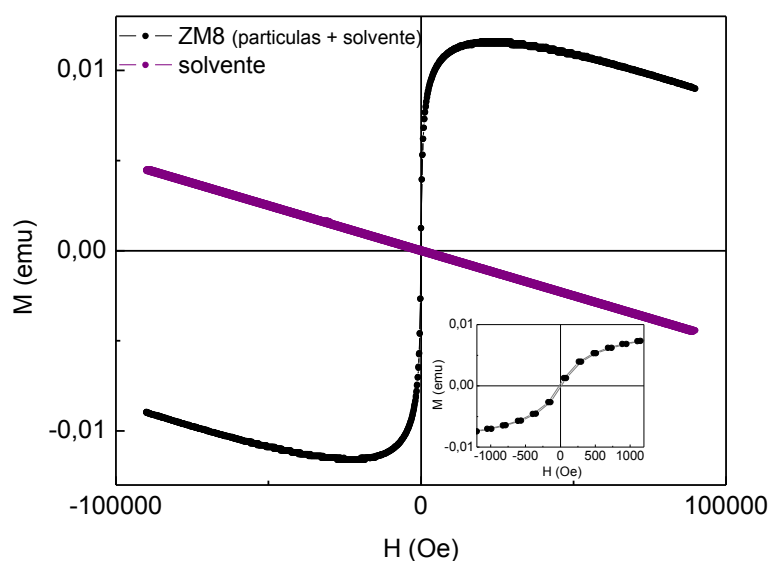


Figura 14 – Resultado da medida de magnetização em função do campo magnético. Em preto encontra-se a medida da amostra ZM8 ($\Phi = 0,25\%$), que constitui a soma do sinal superparamagnético, proveniente das nanopartículas (fase sólida) e diamagnético, proveniente do solvente (fase líquida); e em roxo encontra-se a medida do solvente separadamente, com comportamento claro de diamagnetismo.

A figura 14 apresenta um comportamento típico apresentado pelas amostras de fluidos magnéticos, além do comportamento diamagnético do porta-amostra contendo o solvente. A fim de avaliar o sistema de partículas (fase sólida), torna-se necessário desconsiderar esta contribuição diamagnética, onde neste caso trata-se de uma solução de HNO_3 (10^{-3} M), utilizado para diluição em pH 3. Ao fim da subtração da contribuição do solvente, bem como em uma conversão adequada de unidades, normalizando o sinal pelo volume de fluido e a concentração volumétrica

de partículas Φ , chega-se em curvas que podem ser então analisadas pelo modelo de Langevin (figura 15).

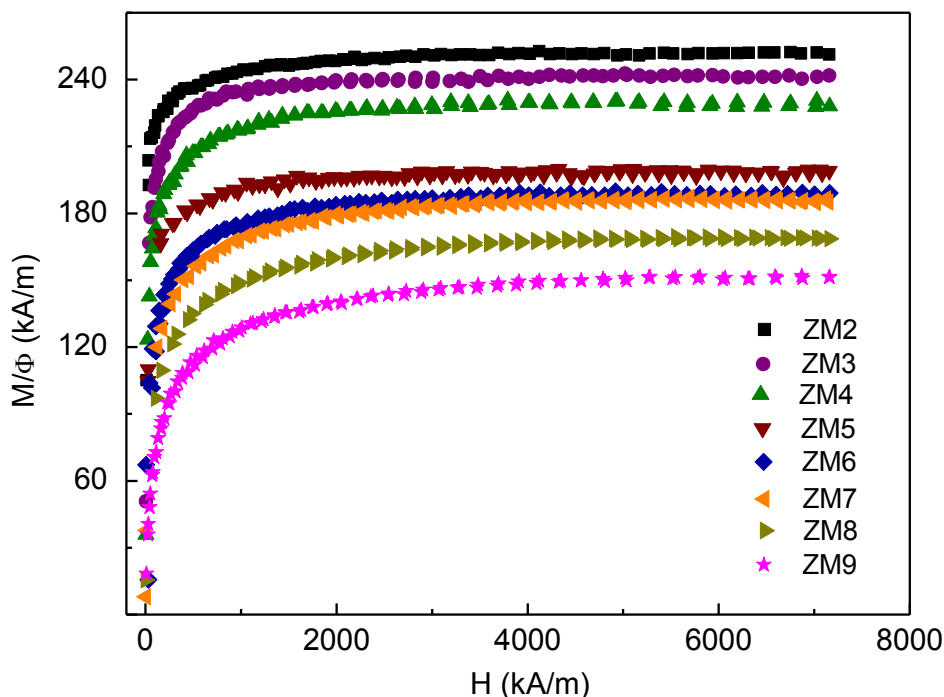


Figura 15 – Comportamento de M/Φ em função do campo aplicado após tratamento para subtração da contribuição do sinal do porta-amostra com o solvente.

A figura 15 apresenta o comportamento de M/Φ em função do campo aplicado para as amostras, onde todas apresentaram um comportamento de paramagnetismo gigante (como descrito na seção 3.2).

4.1. Susceptibilidade magnética e parâmetros de interação dipolar

Como discutido no capítulo anterior, uma análise em baixo campo das curvas de magnetização permite a obtenção da susceptibilidade magnética inicial χ_0 e do parâmetro de interação dipolar de referência (Ψ_{dd}) e do ferrofluido de fração volumétrica Φ (γ).

Na figura 16 pode-se observar a relação de proporcionalidade entre a magnetização e o campo magnético para cada amostra. A inclinação da reta é a susceptibilidade magnética inicial. A tabela 4 apresenta em cada caso o valor dos parâmetros de interação. Os valores de $\gamma/4\pi$ encontram-se bem inferiores a 1, da ordem de 10^{-3} , o que comprova que a interação dipolar pode ser desprezada. Cada

ferrofluido pode então ser considerado como um sistema de partículas isoladas, de onde o formalismo de Langevin pode ser aplicado.

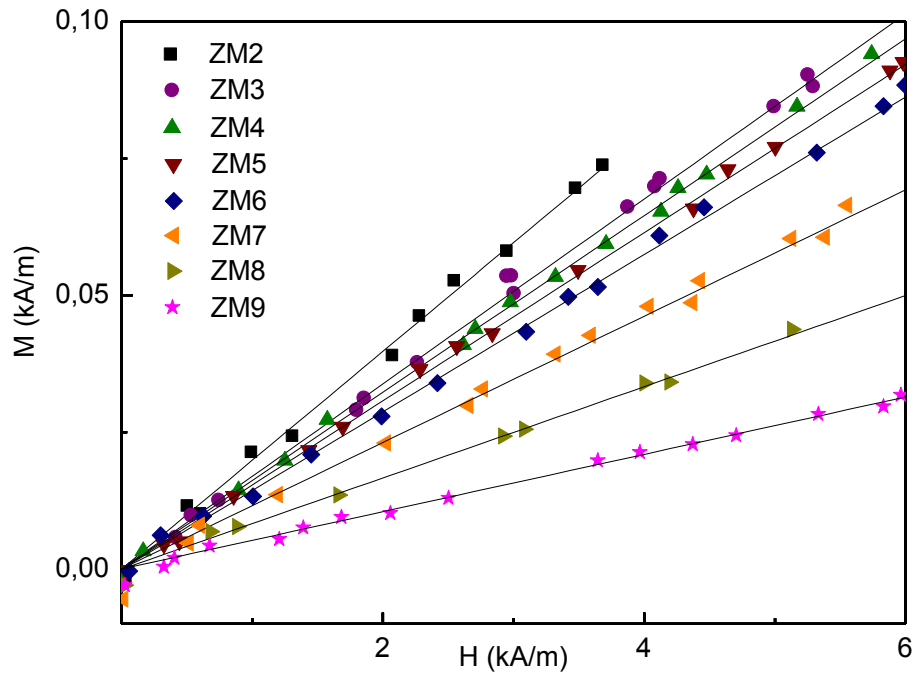


Figura 16 - Variação da susceptibilidade magnética (inclinação da reta) para cada amostra.

Tabela 4. Valores obtidos para o parâmetro de interação dipolar de referência ψ_{dd} e dos ferrofluidos γ , normalizado por 4π (levando ao termo de intensidade do acoplamento magnético – ver cap. 1).

Amostra	D_{RX} (nm)	Φ (%)	ψ_{dd}	$\gamma/4\pi$ (10^{-3})
ZM2	13,9	0,07	85,2	4,75
ZM3	11,1	0,18	28,2	4,03
ZM4	10,1	0,23	21,0	3,85
ZM5	10,5	0,27	17,1	3,67
ZM6	8,4	0,27	16,0	3,43
ZM7	9,3	0,18	19,2	2,75
ZM8	9,1	0,25	10,0	1,99
ZM9	7,8	0,22	7,1	1,25

4.2. Análise em alto campo: magnetização de saturação

As medidas de magnetização foram realizadas até um valor de campo magnético de aproximadamente 7×10^3 kA/m. Como apresentado anteriormente, uma expansão a alto campo mostra que neste regime a magnetização varia linearmente com $1/H$, onde o coeficiente linear é a magnetização de saturação m_s . Assim, é possível extrapolar um valor para m_s através de uma análise como demonstrada pelo gráfico da figura 17.

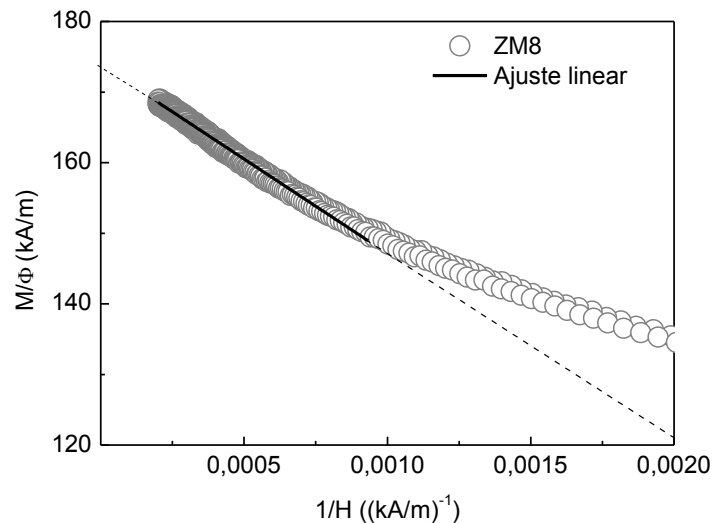


Figura 17 – Gráfico da magnetização normalizada pela concentração volumétrica Φ em função de $1/H$, de onde a magnetização de saturação pode ser extrapolada quando $1/H \rightarrow 0$.

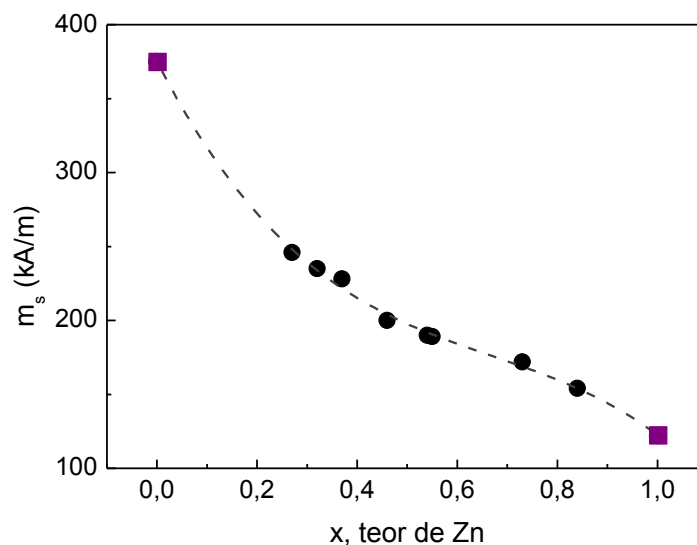


Figura 18 – Variação da magnetização de saturação em função do teor de zinco e valores de referência nos pontos extremos em roxo (ALVES, C. *et al.* 2007 à esquerda e SOUSA, M. *et al.* 2001 à direita).

Para cada amostra foram obtidos os valores de m_s (ver tabela 5). A figura 18 apresenta as variações da magnetização de saturação em função do teor de zinco da amostra. A diminuição observada é o resultado de dois efeitos: por um lado substitui-se um íon magnético Mn^{2+} por um íon diamagnético Zn^{2+} , conjugado por outro lado a um efeito de tamanho finito exacerbado à medida que D diminui.

Comparando a valores obtidos por outros autores para a ferrita de manganês e ferrita de zinco, estes resultados encontram-se de acordo: a ferrita *core-shell* de manganês ($D_{RX}=9nm$) com m_s de 375 kA/m (ALVES, C. *et al.* 2008) e a ferrita de zinco ($D_{RX}=6,3nm$) com m_s de 122 kA/m (SOUSA, M. *et al.* 2001).

No entanto, uma análise mais completa da magnetização de saturação deve levar em conta outros fatores, como a distribuição catiônica nos sítios cristalinos, que pode conduzir a diferentes valores. Isso poderá ser feito num futuro próximo através da técnica de absorção de raios-x ou ainda através da técnica de espectroscopia Mössbauer (ALVES, C. *et al.* 2007).

4.3. Diâmetro e polidispersão pelo formalismo de Langevin.

As figuras 19 e 20 mostram curvas de magnetização típicas, onde a linha cheia representa o melhor ajuste do modelo de Langevin. Através deste ajuste foi possível obter valores para o diâmetro característico (D_0^{mag}) e polidispersão (σ) (ver tabela 5), bem como uma estimativa para D_{BC} , D_{AC} , $\langle D \rangle$ e para o diâmetro de raio-x ($D_{RX}^{calc} = D_0 \exp(2,5\sigma^2)$), deduzidos dos parâmetros da distribuição.

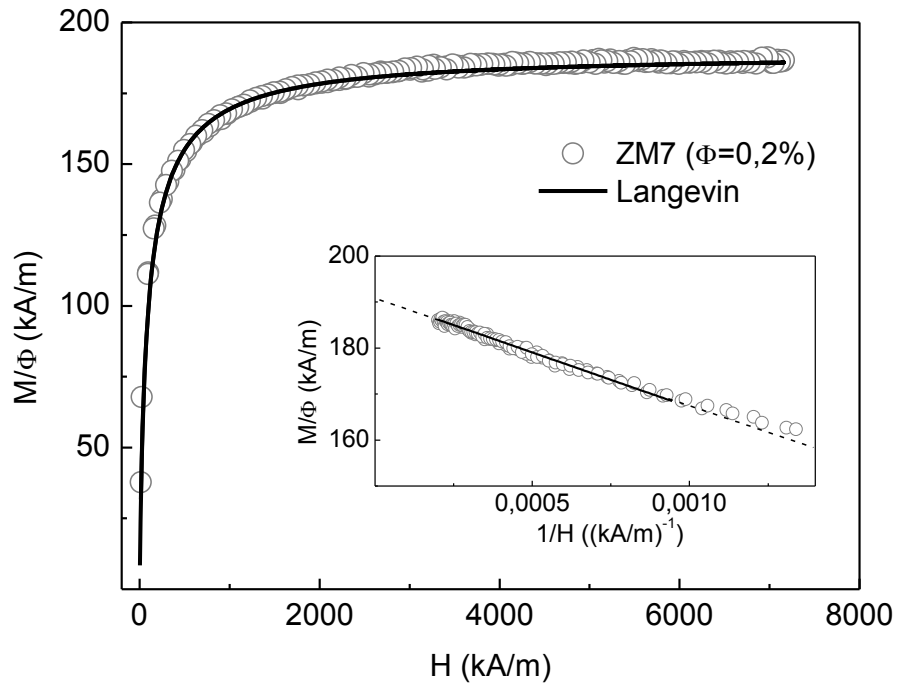


Figura 19 – Ajuste do modelo de Langevin para a amostra ZM7. O *inset* do gráfico demonstra a obtenção da magnetização de saturação.

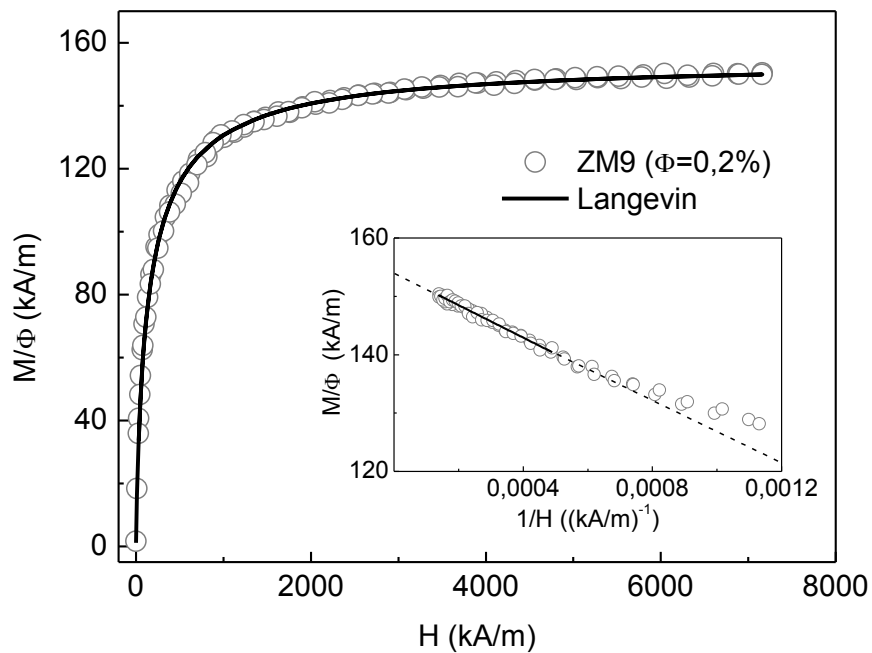


Figura 20 – Ajuste do modelo de Langevin para a amostra ZM9 e determinação magnetização de saturação (*inset* do gráfico).

Tabela 5. Resultados obtidos do melhor ajuste da curva completa de Langevin.

Amostra	D_{RX} (nm)	Φ (%)	m_s (kA/m)	D_0^{mag} (nm)	σ (nm)	$\langle D \rangle$ (nm)	D_{RX}^{calc} (nm)	D_{BC} (nm)	D_{AC} (nm)
ZM2	13,9	0,07	248	12,6	0,27	12,1	15,1	14,1	14,1
ZM3	11,1	0,18	237	9,6	0,33	9,1	12,6	15,7	11,3
ZM4	10,1	0,23	232	6,8	0,40	6,3	10,1	14,0	8,6
ZM5	10,5	0,27	200	6,6	0,44	6,0	10,7	15,8	8,8
ZM6	8,4	0,27	190	5,8	0,40	5,4	8,7	11,9	7,4
ZM7	9,3	0,18	189	4,8	0,45	4,3	8,0	11,9	6,5
ZM8	9,1	0,25	170	4,5	0,46	4,0	7,6	11,7	6,2
ZM9	7,8	0,22	155	4,3	0,46	3,9	7,3	11,1	5,9

No gráfico da figura 21 pode-se visualizar a variação nos diâmetros D_{RX} e D_0^{mag} com o teor real de zinco. Esta mostra a coerência dos resultados obtidos.

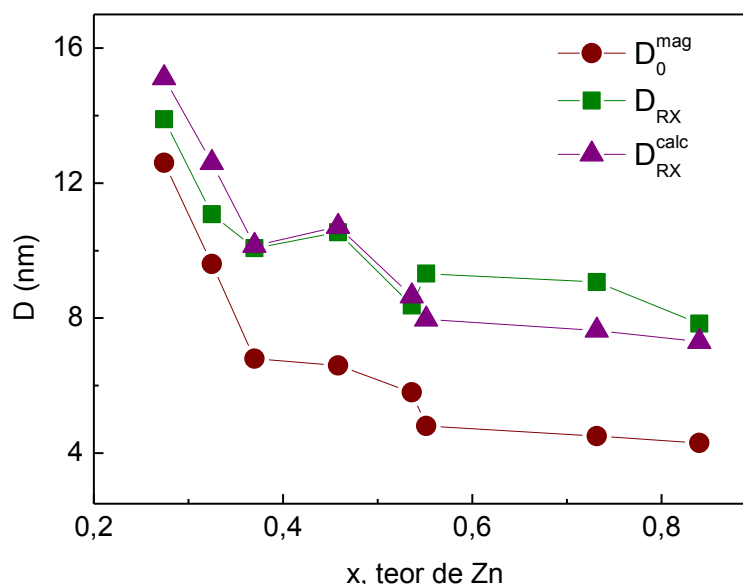


Figura 21 – Variação dos diâmetros D_{RX} , D_0^{mag} e D_{RX}^{calc} obtidos para cada amostra.

5. Investigação do comportamento superparamagnético

Uma maneira de investigar o comportamento superparamagnético das nanopartículas é através da obtenção da curva de susceptibilidade DC em função da temperatura, onde uma magnetização é medida em função da temperatura para pequenas amplitudes de campo magnético. Nesse experimento, a amostra é congelada em ausência de campo magnético externo (processo ZFC, de zero-field-

cooling), onde em seguida é submetida a um campo magnético externo de baixa magnitude e a temperatura é então elevada novamente.

As curvas ZFC obtidas geralmente apresentam um valor máximo de magnetização para uma determinada temperatura T_B (temperatura de bloqueio), que é associado à transição entre o estado bloqueado e o estado superparamagnético. A determinação da temperatura de bloqueio permite obter uma primeira avaliação da energia de anisotropia. Entretanto essa descrição é complicada pela existência da polidispersão de tamanhos de partícula. Isto induz uma distribuição de tempos de relaxação que vem dificultar a análise (CAMPOS, A., 2005; ALVES, C., 2008).

5.1. Temperatura de bloqueio

Por definição, a temperatura de bloqueio de Néel T_B é a temperatura onde o tempo de medida é igual ao tempo de relaxação $\tau_m = \tau_N$ (equação 18). Portanto:

$$T_B = \frac{E_a}{\ln(\tau_m/\tau_0)k_B}. \quad (28)$$

Uma vez que técnicas de magnetometria envolvem tempos típicos da ordem de 100s (neste caso: $\ln(\tau_m/\tau_0) = 25$), a temperatura de bloqueio se resume a (ALVES, C., 2008):

$$T_B = \frac{E_a}{25k_B}. \quad (29)$$

5.2. Análise das medidas *Zero-field-cooling*

5.2.1. Medidas da temperatura de bloqueio

Quando um sistema de partículas é resfriado na ausência de um campo magnético (ZFC), os momentos magnéticos encontram-se orientados aleatoriamente, e, portanto a magnetização resultante é nula.

Em seguida, quando um campo magnético de baixa magnitude é aplicado, à medida que a temperatura vai aumentando, graças às flutuações térmicas, os momentos começam a se orientar na direção do campo aplicado. Como consequência disso há um aumento da magnetização total.

Em um determinado momento a energia térmica torna-se mais relevante que a energia de anisotropia que mantinha os momentos bloqueados; assim, a magnetização total decresce. O máximo da curva ZFC determina a temperatura de bloqueio T_B (ver figura 22) (ALVES, C. *et al.* 2007).

Nossas medidas foram feitas após um congelamento ZFC, onde foi aplicado um campo de 50 Oe (~ 4 kA/m) e variou-se a temperatura de 5K a 250K. Após determinação experimental de T_B , obtemos a figura 23 que mostra a variação da temperatura de bloqueio em função do conteúdo de zinco. Os resultados mostram temperaturas de bloqueio entre 210K a 95K, onde ocorre decréscimo destes valores conforme um aumento do teor de zinco da amostra e diminuição do tamanho da mesma.

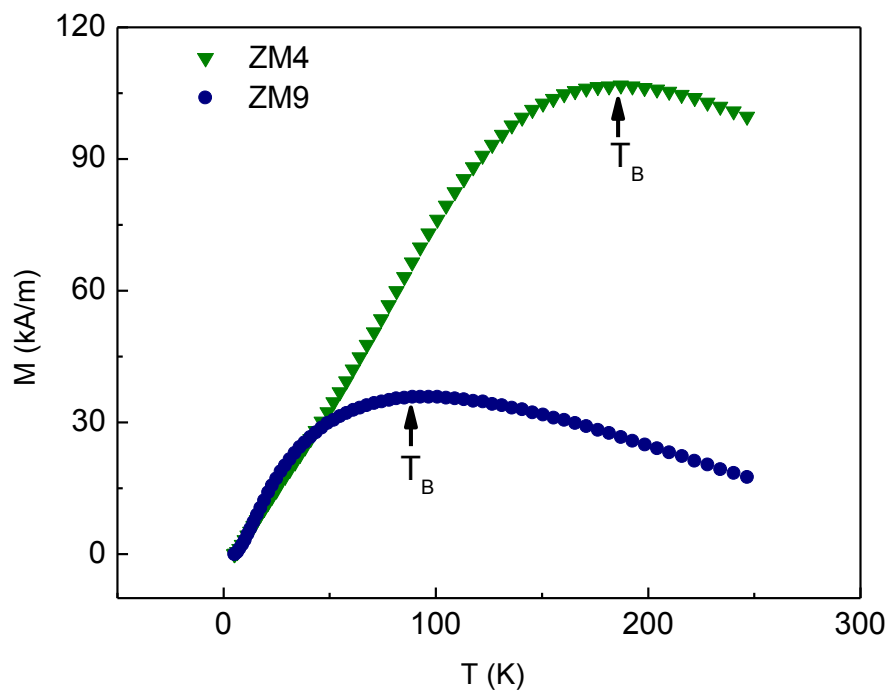


Figura 22 – Curva ZFC das amostras ZM4 e ZM9 e determinação da temperatura de bloqueio.

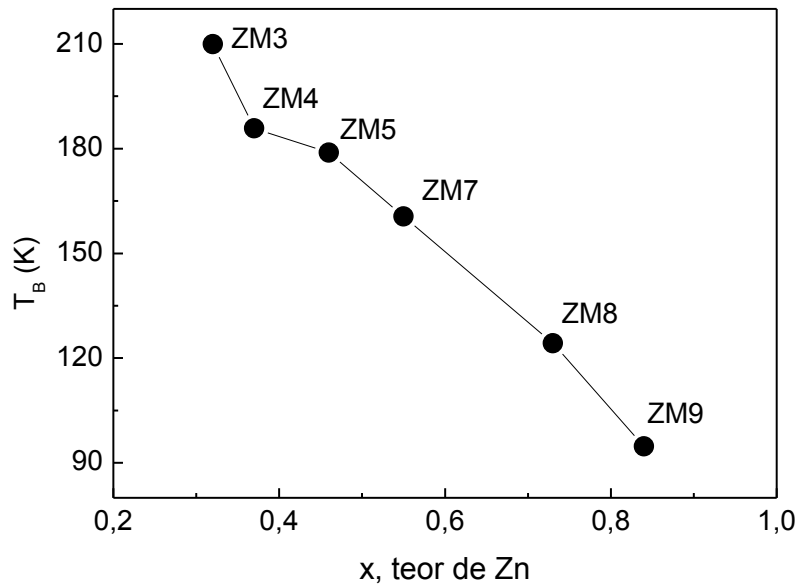


Figura 23 – Variação da temperatura de bloqueio com o teor de zinco de cada amostra.

5.2.2. Anisotropia magnética resultante

Através do conhecimento da temperatura de bloqueio é possível obter informações a respeito da anisotropia magnética. Diversos autores na literatura observaram um aumento na energia de anisotropia com a diminuição do diâmetro das partículas, o que evidencia uma contribuição preponderante da anisotropia de superfície (ALVES, C. *et al.* 2007; LEITE, R., 2011).

Geralmente na escala nanométrica a energia de anisotropia magnética é $E_a = K_{ef}V$, onde K_{ef} é a constante de anisotropia efetiva por unidade de volume. Esta é também obtida por uma soma das contribuições da superfície (E_a^{sup}) e do material *bulk* (E_a^{bulk}) (BØDKER *et al.* 1994; LEITE, R., 2011), onde cada termo pode ser obtido levando em consideração uma esfera de raio R:

$$E_a = E_a^{sup} + E_a^{bulk}, \quad (30)$$

onde:

$$E_a^{sup} = \pi K_S R^2 \text{ e } E_a^{bulk} = \pi K_V R^3 / 6. \quad (31)$$

Neste caso, K_{ef} é dependente do tamanho através da relação $K_{ef} = K_V + 6/R K_S$.

Os resultados obtidos para a energia de anisotropia (obtida pela equação 29) e constante de anisotropia efetiva para cada amostra encontram-se reunidos na tabela 6.

Tabela 6. Resultados obtidos da análise das medidas ZFC, com temperatura de bloqueio T_B , energia de anisotropia E_a e constante de anisotropia efetiva por unidade de volume K_{ef} , calculada a partir de D_{RX} .

Amostra	D_{RX} (nm)	Φ (%)	T_B (K)	E_a (10^{-20} J)	K_{ef} (10^5 J/m ³)
ZM2	13,9	0,07	>250,0	-	-
ZM3	11,1	0,18	209,8	7,24	1,10
ZM4	10,1	0,23	185,8	6,41	1,43
ZM5	10,5	0,27	178,9	6,17	1,21
ZM6	8,4	0,27	-	-	-
ZM7	9,3	0,18	160,5	5,54	1,61
ZM8	9,1	0,25	124,2	4,28	1,20
ZM9	7,8	0,22	94,7	3,27	1,48

Os valores da constante de anisotropia efetiva encontram-se da ordem de 10^5 J/m³. Comparando com o valor da ferrita *bulk* de Mn-Zn (JOSEYPHUS, R, 2005), que é da ordem de 10^3 J/m³, nossos valores estão indicando uma contribuição maior de duas ordens de grandeza. Este resultado é provavelmente associado a uma contribuição de energia de anisotropia superficial exacerbada nessas nanopartículas (ALVES, C. *et al.* 2007) com tamanhos médios variando entre 8 e 14nm. Porém os valores de K_{ef} não evidenciam um claro comportamento em função do tamanho, pois os efeitos de variação do tamanho se misturam com a variação do teor de zinco e da magnetização.

6. Conclusões

Este capítulo teve como objetivo a caracterização magnética dos fluidos magnéticos de dupla camada elétrica a base de nanopartículas de ferritas de Zn-Mn com estrutura *core-shell*.

Uma vez que as amostras encontravam-se em regime de diluição, a interação dipolar magnética pode ser desprezada, e portanto o modelo de Langevin foi bem aplicado para medidas de magnetização em função de um campo aplicado a 300K.

Utilizando o formalismo de Langevin, em uma análise a baixo campo, foi possível obter a susceptibilidade magnética, que caía com o aumento de teor de zinco na amostra (e diminuição de tamanho), e também foi possível confirmar através dos baixos valores do parâmetro de interação dipolar de referência (intrínseco das partículas) e dos ferrofluidos que as amostras tratavam-se de um *ensemble* de partículas não interagentes.

Uma análise a alto campo das curvas de magnetização permitiu a extrapolação de um valor para a magnetização de saturação, onde também encontrou-se um decréscimo neste valor conforme o teor de zinco aumentava e o diâmetro diminuía. Comparados aos valores obtidos para as ferritas core-shell de manganês e de zinco encontrados na literatura, os resultados encontram-se de acordo.

O melhor ajuste da curva de magnetização inteira pelo formalismo de Langevin permitiu a determinação de um diâmetro característico das partículas bem como a polidispersão em tamanhos no fluido magnético. Os valores obtidos encontram-se consistentes em comparação aos obtidos pela técnica de difração de raios-x.

Por fim, através de medidas ZFC foi possível investigar a temperatura de bloqueio, que nos trouxe informação acerca do regime superparamagnético. A temperatura de bloqueio decresceu com o aumento do teor de zinco e diminuição do tamanho de partículas. Ainda destas medidas foi possível obter informações acerca da anisotropia magnética resultante, que decresceu com o aumento de zinco e diminuição do diâmetro, e constante de anisotropia efetiva, cujos valores apresentaram duas ordens de grandeza superior aos valores bulk. Não foi possível evidenciar um claro comportamento para a constante de anisotropia efetiva em função do tamanho pois os efeitos de redução de tamanho se misturam com a variação da composição química (teor de zinco).

Muitas das propriedades aqui investigadas são dependentes não somente da composição química destas ferritas, mas também do diâmetro das partículas e polidispersão, de maneira que alguns destes resultados apresentam-se como uma soma destas contribuições. Como sugestão para estudos futuros está em sintetizar amostras de mesma composição estequiométrica, mas tentando manter um maior

controle sobre o tamanho das partículas (que pode ser feito através da natureza da base alcalina, velocidade de adição, etc.).

CONCLUSÃO GERAL

CONCLUSÃO GERAL

Neste trabalho, elaboramos fluidos magnéticos de dupla camada elétrica, baseados em nanopartículas de $Zn_xMn_{(1-x)}Fe_2O_4$ ($x=0,1$ a $0,9$). As nanopartículas foram sintetizadas por coprecipitação química, seguida de um tratamento superficial e peptização em água. Este processo de síntese bem como a caracterização físico-química das amostras elaboradas foi apresentado no primeiro capítulo desta dissertação.

Através da análise de raios-x do pó (obtido do ferrofluido), observou-se a formação de apenas uma fase cristalográfica, do tipo cúbica espinélio, para todas as amostras. Os tamanhos cristalinos obtidos da análise dos difratogramas demonstrou que o tamanho médio das nanopartículas decresce com o aumento da fração de zinco, resultado semelhante ao que já foi publicado na literatura acerca destas ferritas.

Como já é o caso para as nanopartículas de ferritas convencionais, a etapa do tratamento de superfície, necessária para protegê-las contra a dissolução em meio ácido, induz um enriquecimento em ferro na superfície. Nesse caso o núcleo de $Zn_xMn_{(1-x)}Fe_2O_4$ é então recoberto por uma camada de maguemita. Assim, o modelo núcleo-superfície foi adotado para interpretação dos resultados.

Dosagens químicas foram feitas através da técnica de espectroscopia de absorção atômica, de onde foi possível avaliar a fração dos metais Zn, Mn e Fe em cada amostra. Observou-se que, com o aumento da fração de zinco, que levou a uma diminuição no diâmetro das partículas, a fração de metal divalente (Zn e Mn) também diminui. Isso se deve ao fato de que com a diminuição no diâmetro da partícula, a relação superfície/volume aumenta, e dessa forma, o enriquecimento de ferro na superfície é mais importante. Ainda das medidas de dosagem química, e utilizando o modelo núcleo-superfície, a fração volumétrica de partículas Φ e a espessura da camada de maguemita foram determinadas.

No terceiro capítulo desta dissertação apresentamos medidas relacionadas às características magnéticas de nossas amostras. Medidas de magnetização a 300K em função do campo aplicado foram realizadas em um VSM (PPMS) para as amostras em regime diluído, de onde todas apresentaram um comportamento típico do paramagnetismo gigante, com curvas de magnetização reversíveis, sem

remanência e coercividade. A magnetização de saturação foi obtida através de uma extrapolação nos gráficos de M versus 1/H (regime em alto campo). Os resultados mostraram um decréscimo na magnetização de saturação com o aumento do teor de zinco. Os valores obtidos são razoáveis, quando comparados aos valores obtidos para as nanopartículas de ferrita de zinco e ferrita de manganês.

Uma análise em baixo campo das curvas de magnetização possibilitou a obtenção da susceptibilidade magnética inicial e permitiu o cálculo do parâmetro de interação dipolar. Os baixos valores encontrados indicam que as dispersões investigadas podem ser consideradas como um sistema de partículas não interagentes, de onde foi possível empregar o formalismo de Langevin. Através do melhor ajuste da função de Langevin para a curva inteira, foi possível extrair valores do diâmetro característico das partículas e polidispersão, resultados que se encontram em acordo com os valores obtidos por difração de raios-x.

Medidas ZFC foram realizadas para estas amostras, de onde se obteve a temperatura de bloqueio, que demonstrou comportamento decrescente com o aumento da fração de zinco, simultâneo com a diminuição do diâmetro. Através desta análise ainda foi possível extrair informações sobre a anisotropia magnética resultante, cuja constante de anisotropia apresentou valores duas ordem de grandezas maiores que os valores *bulk*.

Temos como sugestão para trabalhos futuros relacionados a estas amostras:

- Estudo da estrutural local, que possibilitará entender a distribuição catiônica nos sítios da estrutura espinélio, isto permitirá a melhor interpretação dos resultados das medidas de magnetização de saturação. Medidas de absorção de raios-x já estão agendadas para realização no LNLS;
- Realização de outras medidas magnéticas, termo-magnéticas e magneto-ópticas;
- Síntese de amostras de mesma estequiometria, porém com variação no tamanho, para avaliar a influência do tamanho nas propriedades aqui investigadas. Isso pode ser feito através de mudança de base alcalina ou através da velocidade de adição dos reagentes;

- Síntese destas mesmas amostras, porém com um maior controle de tamanho, para que se torne possível avaliar apenas a variação de composição química nas propriedades aqui investigadas;
- Apesar das ferritas de Zn-Mn serem promissoras para aplicações biomédicas, os fluidos aqui elaborados são de caráter ácido, e, portanto, não são biocompatíveis. Estudos futuros podem ser realizados no sentido de melhor adequar estas ferritas para este tipo de aplicação;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES C. *et al.* Superparamagnetic relaxation evidences large surface contribution for the magnetic anisotropy of $MnFe_2O_4$ nanoparticles of ferrofluids. *J. Mater. Sci.*, v.42, p.2297, 2007.

ALVES, C. R. *Efeitos de tamanho finite e interface em nanopartículas e nanocolóides magnéticos*, 2008. Tese de doutorado – Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília.

ANTIC, B. *et al.* Cation distribution and size-strain microstructure analysis in ultrafine Zn-Mn ferrites obtained from acetylacetonato complexes. *J. Phys. Chem. B*, v.108, p.12646, 2004

AQUINO, R. *et al.* Sm and Y radiolabeled magnetic fluids: magnetic and magneto-optical characterization. *J. Magn. Magn. Mat.*, v.289, p.431, 2005.

AQUINO, R. *et al.* Magnetization temperature dependence and freezing of surface spins in magnetic fluids based on ferrite nanoparticles. *Phys. Rev. B*, v. 72, p. 184435 (2005).

ARRUEBO, M. *et al.* Magnetic nanoparticles for drug delivery. *Nanotoday* v.2, p.22, 2007

ARULMURUGAN, R. *et al.* Mn-Zn ferrite nanoparticles for ferrofluids preparation: study on thermal-magnetic properties. *J. Magn. Magn. Mat.*, v.298, p.83, 2006.

AUZANS, E. *et al.* Synthesis and properties of Mn-Zn ferrite ferrofluids. *J. Mater. Sci.*, v.34, p.1253, 1999.

BØDKER *et al.* Surface effects in metallic iron nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, v.72, p.282, 1994.

BEJI, Z. *et al.* Magnetic properties of Zn-substituted $MnFe_2O_4$ nanoparticles synthesized in polyol as potential heating agents for hyperthermia. Evaluation of their toxicity on Endothelial cells. *Chem. Mater.*, v.22, p.5420, 2010.

BERKOVSKY *et al.* *Magnetic Fluids – Engineering Applications*, Oxford Press: Oxford, 1993.

BERKOWITZ *et al.* Influence of Crystallite size on the Magnetic Properties of Acicular γ - Fe_2O_3 Particles. *J. Appl. Phys.*, v.39, p.1261, 1968.

BERKOWITZ *et al.* Spin pinning at ferrite-organic interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, v.34, p.594, 1975.

BLUMS, E. *et al.* Thermomagnetic properties of ferrofluids containing chemically coprecipitated Mn-Zn ferrite particles. *IEEE Transactions on Magnetism*, v.29, p.3267, 1993.

BLUNDELL, S. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, 2001

CAMPOS, A. F. C. *Contribuição ao estudo da densidade superficial de carga na estabilidade de colóides magnéticos: uma abordagem eletroquímica*, 2005. Tese de doutorado – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília.

CAMPOS *et al.* *X-DLVO interactions between nanocolloidal magnetic particles: the quantitative interpretation of the pH-dependent phase diagram of EDL-MF.* Braz. J. Phys., v.39, p.230-235, 2009.

CHAIKIN, *et al.* *BCC-FCC, melting and reentrant transitions in colloidal crystals.* J. Colloid Interface Sci., v.89, p.555, 1982.

COEY, J. M. D. *Noncollinear spin arrangement in ultrafine ferromagnetic crystallites.* Phys. Rev. Lett., v.27, p.1140, 1971.

COUSIN F. *et al.* *Tuning the interactions of a magnetic colloidal suspension.* Phys. Rev. E, v.68, p. 021405, 2003

CULLITY, B. D. & GRAHAM, C. D., *Introduction to Magnetic Materials*, 2nd Edition, IEEE Press, Wiley, New Jersey, 2009.

DEPEYROT, J. *et al.* *Rare earth doped maghemite EDL-MF: a perspective for nanoradiotherapy?* J. Magn. Magn. Mat., v.252, p.375, 2002.

DORMANN, J. L. & FIORANI, D. *Magnetic properties of fine particles.* North Holland, Amsterdam (1992).

ENOCHS *et al.* *Improved delineation of human brain tumors on MR images using a long-circulating, superparamagnetic iron oxide agent.* J. Magn. Res. Imag., v.9, p.228, 1999.

FOLKES, F. M., *The Interaction of Polar Molecules, Micelles and Polymers in non-Aqueous Media in Surfactant Science Series. Vol. 2, Solvent Properties of Surfactant Solutions.*, Shunoda, K. Dekker, 1967.

GAZEAU *et al.* *Magnetic resonance of ferrite nanoparticles: evidence of surface effects.* J. Magn. Magn. Mater., v.186, p.175, 1998.

GOMES, J. A. *Estudo das propriedades estruturais locais de fluidos magnéticos: da nanopartícula à dispersão*, 2007. Tese de Doutorado – Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília

GOMES, J. *et al.* *Synthesis of core-shell ferrite nanoparticles for ferrofluids: chemical and magnetic analysis.* J. Phys. Chem. C, v.112, p.6220, 2008.

GOMES, J. *et al.* *Structural, chemical, and magnetic investigation of core-shell zinc ferrite nanoparticles.* J. Phys. Chem. C, v.116, p.24281, 2012.

MAIER-HAUFF *et al.* *Intracranial thermotherapy using magnetic nanoparticles combined with external beam radiotherapy: results of a feasibility study on patients with glioblastoma multiforme.* J. Neurooncol., v.81, p.53, 2007.

HONE *et al.* *The phase diagram of charged colloidal suspensions.* J. Chem. Phys., v.79, p.1474, 1983.

HUNTER, R. J.; *Foundations of Colloid Science*, vol 1. Oxford University Press: Oxford, 1999.

ISRAELACHVILI, J. N.; *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press: Londres, 1985.

JANG, J. *et al.* *Critical enhancements of MRI contrast and hyperthermic effects by dopant-controlled magnetic nanoparticles.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, v.48, p.1234, 2009

JEYADEVAN *et al.* *Mn-Zn ferrite with higher magnetization for temperature sensitive magnetic fluid.* *J. Appl. Phys.*, v.93, p.8450, 2003.

JOSEYPHUS, R. J. *Size dependent magnetic properties of Mn-Zn ferrite, garnets, and permanent magnetic material*, 2005. PhD thesis – Department of Nuclear Physics – Chennai, India.

LEITE, R. C. *Coercividade e anisotropia magnética e magneto-ópticas em nanocolóides magnéticos*, 2011. Dissertação de mestrado – Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília.

LINS *et al.* *Polarized neutron study of magnetization density distribution within a CoFe₂O₄ colloidal particle.* *J. Magn. Magn. Mat.*, v.145, p.343, 1995.

MAHMOUDI, M. *et al.* *Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy.* *Advanced Drug Delivery Reviews*, v.63, p.24, 2011.

MASSART, R. *Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acid media.* *IEEE Trans. Magn. Mag.*, v.17, p.1247, 1981.

MÉNAGER, C. *et al.* *Osmotic equilibrium between an ionic magnetic fluid and an electrostatic lamellar phase.* *Langumir*, v.12, p.3516, 1996.

MÉRIGUET, G. *et al.* *Magnetic fluids with tunable interparticle interaction: monitoring the under-field local structure.* *Magnetohydrodynamics*, v.48, p.415, 2012.

MICHEL *et al.* *Preoperative breast cancer staging: MR Imaging of the axilla with ultrasmall superparamagnetic iron oxide enhancement.* *Radiology*, v.225, p.527, 2002.

PANKHURST, Q. *et al.*; *Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine.* *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v.36, p.R167-R181, 2003.

PANKHURST, Q. *et al.* *Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine.* *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v.42, p.224001, 2009.

PAULA, F. L. O. *Investigação da ordem local de nanocolóides magnéticos por espalhamento em baixo ângulo*, 2009. Tese de doutorado – Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília.

RAIKHER, Y. L & PERZYNSKI, R.; *Surface Effects in Magnetic Nanoparticles.* Fiorani. D., Springer, New York, 2005.

RAIKHER, Y. L & SHLIOMIS, M. I., *Relaxation phenomena in condensed matter.* Ed. W. Coffey. *Advances in Chemical Physical Series*, v.87, p.595, 1994.

REIF F.; *Fundamentals of Statistical in Thermal Physics*, 1965.

ROBBINS *et al.* *Phase diagram and dynamics of Yukawa systems.* *J. Chem. Phys.*, v.88, p.3286, 1988.

RUSSEL W.B., SAVILLE, D.A., SCHOWALTER, W.R.; *Colloidal Dispersions*, Cambridge University Press, Great Britain, 1989.

SCHOLTEN, P. C. *Colloid Chemistry of Magnetic Fluids. Thermomechanics of magnetic fluids*. Berkovsky, Hemisphere Publishing Corporation, Bristol, 1978.

SHARIFI, I. *et al. Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications*. J. Magn. Magn. Mat., v.324, p.903, 2012.

SHLIOMIS, M. I. *Magnetic Fluids*. Sov. Phys. Usp. v.17, p.153, 1974

SILVA, F. *et al. Exchange bias properties of MnFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃ core/shell nanoparticles: intra versus inter-particle aspects*. J. Phys. D, 2013. (submetido)

SOUSA, M. *et al. New electric double-layered magnetic fluids based on copper, nickel and zinc ferrite*, J. Phys. Chem B, v. 105, p. 1168 (2001)

SUMER, B. & Gao, J. *Theranostic nanomedicine for cancer*. Nanomedicine, v.3, p.137, 2008.

SUN, C. *et al. Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery*. Advanced Drug Delivery Reviews, v.60, p.1252, 2008.

TOURINHO F. *et al. Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites*, J. Mater. Sci., v. 25, p. 3249, 1990

TOURINHO F. *et al. Electric double layered magnetic fluids (EDL-MF) based on spinel ferrite nanostructures*. Braz. J. Phys., v.28, 1998

XUAN, Y. *et al. Synthesis and magnetic properties of Mn-Zn ferrite nanoparticles*. J. Magn. Magn. Mat., v.312, p.464, 2007.