



Universidade Federal do ABC



## Caracterização das Propriedades Morfológicas, Estruturais e Magnéticas de Nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$ em Matriz orgânica.

ELTON FRANCISQUINI

DISSERTAÇÃO APRESENTADA COMO  
PARTE DOS REQUISITOS PARA A  
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM  
NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS  
AVANÇADOS.

ORIENTADOR:

Prof. Dr. José Antonio Souza

SANTO ANDRÉ

2013

## Resumo

Nanopartículas magnéticas (NPMs) de magnetita pura sintetizadas em meio aquoso ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$ ) e em meio iônico ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$ ) e magnetita dopada ( $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-AA@LI}$ ) sintetizada em meio iônico dispersas em uma matriz orgânica (L-aspartico) biocompatível foram estudadas através da caracterização das propriedades morfológicas, estruturais e magnéticas. Análise da morfologia das nanopartículas caracterizada através da microscopia eletrônica de varredura e de transmissão revelou partículas aproximadamente esféricas e diminutas. Os diâmetros obtidos através da microscopia eletrônica de transmissão são da ordem de 6 nm e 20 nm para as amostras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$  e  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-AA@LI}$ , respectivamente. As medidas de difração de raios-x indicaram a presença de duas fases cristalográficas para as amostras sintetizadas em meio iônico. A fase majoritária com grupo de simetria monoclinica  $P2_1$  refere-se à cristalização do aminoácido. A fase cristalina minoritária pertencente ao material magnético, cujo grupo de simetria é cúbico  $Fd3m$ , tem reflexões estreitas e de baixa intensidade confirmando partículas pequenas. Já a amostra de magnetita pura sintetizada em meio aquoso é identificada a presença de uma única fase cristalográfica referente ao material magnético, cujo grupo de simetria também é cúbico  $Fd3m$ . O tamanho dos domínios com coerência cristalográfica estimado usando a largura a meia altura é 7 nm para  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$ , 8 nm para  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$  e 8 nm para  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-AA}$ .

As medidas de magnetização em função da temperatura mostram comportamentos característicos dos dois estados magnéticos: o estado bloqueado abaixo da temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) e estado superparamagnético cima de  $T_B$ . A presença do estado bloqueado nas temperaturas abaixo de  $T_B$  é confirmada através das medidas de magnetização em função do campo magnético, onde foi observado campo coercivo e magnetização remanente diferentes de zero. As curvas de magnetização em função do campo magnético foram ajustadas para diversas temperaturas usando a equação de Langevin no estado superparamagnético, determinando desta forma o diâmetro médio das nanopartículas. Os diâmetros obtidos na temperatura ambiente foram 11 nm, 18 nm e 11 nm para  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-AA@LI}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$ , respectivamente. Observa-se um aumento no diâmetro médio das nanopartículas em função da temperatura sugerindo a presença de interações magnéticas entre as nanopartículas. Medidas de espectroscopia Mossbauer indicaram nanopartículas com tempo de relaxação compatível com o estado superparamagnético para a amostra  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$ . Para a amostra  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$ , além a observação de regiões SPM, regiões com baixo tempo de relaxação também foram observadas.

## Abstract

Magnetic nanoparticles (MNPs) of pure magnetite synthesized in aqueous ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$ ) ionic medium ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$ ) and doped magnetite ( $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-AA@LI}$ ) synthesized in ionic medium dispersed in biocompatible organic matrix (L-aspartic acid) were studied through morphological, structural and magnetic characterizations. The morphology of nanoparticles characterized by scanning electron microscopy and transmission was revealed to be approximately spherical. The diameter obtained by transmission electron microscopy is 6 nm and 20 nm for samples of  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$  and  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-AA}$ , respectively. Measurements of X-ray powder diffraction showed the presence of two crystalline phases. The major phase, monoclinic symmetry group  $P2_1$ , refers to the crystallization of the amino acid. The minority crystalline phase, belonging to the magnetic material which is cubic symmetry group, has broad reflections of low intensity suggesting tiny particulates. For the magnetite pure sample synthesized in aqueous medium a single crystallographic phase is identified to be a cubic space group symmetry  $Fd3m$ . The size of the domains with crystallographic coherence estimated using the width at half maximum of each respective reflection is 7 nm for  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$ , 8 nm for  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$  and 8 nm for  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-AA@LI}$ .

The magnetization measurements as a function of temperature show characteristic behavior of the two magnetic states: the blocked state at temperatures below  $T_B$  and superparamagnetic state above  $T_B$ . The presence of the blocked state at temperatures below  $T_B$  is confirmed through magnetization measurements as a function of magnetic field, which shows coercive field and remnant magnetization different from zero. The magnetization curves as a function of magnetic field for various temperatures were fitted by using the Langevin equation in the superparamagnetic state, thereby determining the average diameter of the nanoparticles. The diameters obtained at room temperature were 11 nm, 18 nm and 11 nm for  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-AA@LI}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$ , respectively. It is observed an increase in the average diameter of the nanoparticles as a function of temperature suggesting the presence of magnetic interactions between nanoparticles. Mossbauer spectroscopy measurements indicated nanoparticles with relaxation time compatible with the superparamagnetic state for the sample  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$ . For sample  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$ , in addition to the observation SPM particles, regions with low relaxation time were also observed.

# Índice

Resumo .....	ii
Abstract .....	iii
1.0- Introdução .....	5
2.0- Nanopartículas Magnéticas .....	6
3.0- Aplicações Tecnológicas .....	8
3.1- Armazenamento de dados .....	8
3.2- Ferrofluidos .....	10
3.3- Separação magnética .....	10
3.4- Controle de administração de fármacos em pacientes .....	12
3.5- Tratamento de tumores por hipertermia.....	13
3.6- Imagens de ressonância magnética nuclear (RMN) .....	14
4.0- Magnetismo e Materiais Magnéticos .....	15
4.1- Conceitos Fundamentais .....	15
4.2- Estado Superparamagnético .....	19
4.3- Estado Bloqueado .....	25
4.4- Materiais de Interesse.....	27
4.5- Objetivos do Trabalho.....	31
5.0- Técnicas Experimentais .....	32
5.1- Síntese de Amostra.....	32
5.2- Análises Térmicas .....	33
5.3- Difração de Raios x .....	33
5.4- Microscopia Eletrônica.....	33
5.5- Magnetização.....	34
6.0- Análise e Discussão dos Resultados.....	35
6.1- Propriedades Térmicas, Morfológicas e Estruturais .....	35
6.2- Propriedades Magnéticas .....	46
6.2.1- Magnetita $Fe_3O_4$ .....	46
6.2.2- Magnetita $Fe_2CoO_4$ .....	56
7.0- Conclusões .....	63
8.0- Referências Bibliográficas .....	66

## 1.0- Introdução

Em 29 de Dezembro de 1959 o Prêmio Nobel Richard P. Feynman apresentou uma visão tecnológica futurista de miniaturização extrema, citando os benefícios de possíveis grandes descobertas que poderiam surgir da manipulação e fabricação de materiais em escalas moleculares e atômicas [<sup>1</sup>]. Para isto ocorrer, Feynman destacou a importância do desenvolvimento de novas tecnologias para a fabricação, manipulação e caracterização de materiais em escala nanométrica. No início do século XXI, tornou-se real essa visão com o avanço na fabricação de nanomateriais. A descoberta de novas propriedades físicas e químicas de materiais em nanoescala confere novas oportunidades para o desenvolvimento de sistemas e processos inovadores. Esses novos fenômenos químicos e físicos são de grande interesse não só do ponto de vista de ciência básica, mas também para aplicações tecnológicas [<sup>2</sup>]. Tais sistemas nanoestruturados apresentam propriedades únicas que não são observadas em materiais volumosos ou massivos [<sup>3</sup>]. Do ponto de vista científico, quando o tamanho de um material é reduzido para a escala nanométrica como, por exemplo, livre caminho médio em um metal, os efeitos quânticos se tornam muito mais pronunciados alterando radicalmente as propriedades físicas outrora observadas em materiais volumosos. No geral, as explicações para os efeitos observados nos materiais macroscópicos divergem daqueles observados em escala nanoscópica [<sup>4</sup>]. Por exemplo, os sistemas magnéticos nanoscópicos apresentam uma grande variedade de outras propriedades físicas interessantes, formando um conjunto único para o estudo de diversos problemas em física da matéria condensada com aplicação em biosistemas como, superparamagnetismo, tunelamento eletrônico, comportamentos do tipo vidro de spin e interações críticas entre outros [<sup>5,6</sup>]. Em especial, neste trabalho, serão estudadas as propriedades térmicas, morfológicas, estruturais e magnéticas de partículas magnéticas nanoestruturadas. A possibilidade de funcionalizar essas partículas com materiais orgânicos biocompatíveis confere a esses sistemas inúmeras aplicações em medicina, meio ambiente e biotecnologia.

## 2.0- Nanopartículas Magnéticas

Nanopartículas magnéticas (NPMs) são sistemas formados por grãos da ordem de nanômetros ( $10^{-9}$  m) que, por encontrarem-se entre o estado molecular e atômico possuem propriedades físicas e químicas bastante diferentes das observadas em materiais volumosos [6]. Pode-se encontrar sistemas com partículas nanométricas distribuídos em sólidos (também conhecidas como sólidos granulares), ou líquidos (também chamado fluidos ou ferrofluidos magnéticos) [6]. As propriedades físicas dos sistemas nanoparticulados dependem fortemente do tamanho, morfologia e estrutura cristalina e podem ser adaptadas para fins específicos, tornando-se de grande interesse tecnológico.

As principais características das NPMs responsáveis por torná-las potencialmente importante na aplicação tecnológica são: a formação de monodomínios magnéticos; a existência de grande área superficial em relação ao volume; e a possibilidade de recobri-las com diversos tipos de ligantes específicos [7]. As propriedades magnéticas das nanopartículas são dominadas por duas características de grande importância: efeitos de tamanho finito e efeitos de superfície. Os efeitos de tamanho finito resultam a partir do confinamento quântico dos elétrons, já os efeitos de superfície são relacionados com a estrutura de simetria do cristal na fronteira de cada partícula [7]. Os efeitos de tamanho finito, de forma geral, são de dois tipos, efeitos dos limites de domínios simples e efeitos de limite superparamagnético. A formação de paredes de domínio é um processo conduzido pelo equilíbrio entre a energia magnetostática, que aumenta proporcionalmente ao volume das partículas, e a energia das paredes de domínio que ocasiona o aumento proporcional à área interfacial entre domínios [7].

Na maioria das aplicações tecnológicas, as nanopartículas têm um melhor desempenho quando o tamanho encontram-se abaixo do seu diâmetro crítico, sendo este diâmetro dependente do tipo de material [8]. Uma distribuição de tamanhos estreita ou monodispersa é altamente desejável devido à forte dependência das propriedades magnéticas em relação ao tamanho. Desta forma a preparação das nanopartículas magnéticas no tamanho desejado é o primeiro passo de grande importância, sendo um pré-requisito para a sua utilização. Uma vez que os diferentes processos de preparação de nanopartículas magnéticas conduzem a diferenças na estrutura cristalina, morfologia e superfície química, a técnica de fabricação tem uma grande influência sobre as propriedades magnéticas dos materiais obtidos [8]. Fatores como o tipo de solvente, tempo de reação, temperatura, pH da solução e a concentração dos reagentes utilizados são de grande influência sobre a formação das NPMs. Em princípio, as abordagens sintéticas desenvolvidas para a preparação de nanopartículas magnéticas não são

diferentes dos métodos utilizados para outros compostos [9]. A síntese das nanopartículas pode ser realizada por diversos métodos químicos como: microemulsão, sínteses sol-gel, reações sonoquímicas, reações hidrotermais, hidrólise e termólise de precursores e sínteses de injeção de fluxo [9].

Um problema inevitável associado com partículas em escala nanométrica é a sua instabilidade intrínseca a longos períodos de tempo, principalmente nanopartículas de óxidos de ferro. Tais partículas pequenas tendem a formar aglomerados reduzindo a energia associada com a área de superfície elevando a relação superfície/volume das nanopartículas. Além disso, nanopartículas metálicas são quimicamente muito ativas e facilmente oxidadas. Visando este problema é necessário desenvolver estratégias eficientes que melhorem a estabilidade química das nanopartículas magnéticas. Uma estratégia simples encontrada é a modificação química da superfície das nanopartículas, criando uma camada de proteção impedindo a oxidação [10]. Entre as abordagens utilizadas para o revestimento de nanopartículas, as mais empregadas inclui os revestimentos *in situ* e o de pós-síntese. Na primeira abordagem, as nanopartículas são revestidas durante a síntese. O Método de revestimento de pós-síntese consiste de enxerto do material que servirá de camada protetora, sendo o uso de polímeros (surfactantes poliméricos) o mais empregado sobre as nanopartículas uma vez sintetizadas. Os revestimentos mais comuns utilizados são dextrano, dextrano carboximetilado, carboxidextrano, amido, arabinogalactano, glicosaminoglicanos, polietileno glicol (PEG) e álcool polivinílico (PVA) [11].

Uma camada protetora pode servir não somente como proteção contra a degradação das nanopartículas magnéticas, mas também pode ser utilizada para posterior funcionalização. A funcionalização com componentes específicos, tais como fármacos, somada às propriedades magnéticas pode vir a proporcionar o transporte e a aplicação controlada de fármacos na patogênese por meio de um campo magnético externo [12]. O carregamento de drogas por sistemas nanoparticulados magnéticos assume importante papel pelas propriedades de serem conduzidas e retidas em uma determinada região do corpo por meio de gradiente de campo magnético externo. É considerada uma técnica valiosa para aperfeiçoar a liberação controlada de drogas diminuindo ou até evitando efeitos colaterais [13]. O uso de nanopartículas magnéticas como agentes de contraste representam uma alternativa para a ressonância magnética nuclear, destacando ainda mais o comportamento dos prótons, fornecendo melhores imagens de suas estruturas [14]. No processo de separação e seleção de moléculas, as nanopartículas magnéticas apresentam facilidade na separação e posterior purificação; não sendo necessários dispendiosos sistemas de cromatografia [15]. As aplicações tecnológicas são apresentadas de forma mais detalhada no capítulo abaixo.

### 3.0- Aplicações Tecnológicas

As NPMs podem ser aplicadas em diferentes áreas como biotecnologia, ciências biomédicas, dispositivos baseados em ferrofluidos, catálise, análises de imagem por ressonância magnética nuclear e armazenamento de dados. Em geral as aplicações biomédicas das NPMs compreendem as que envolvem sua administração dentro do organismo (in vivo) e as externas ao organismo (in vitro). As aplicações in vivo ainda podem ser classificadas em terapêuticas (hipertermia e carregamento de drogas) e diagnósticas (imagens de ressonância magnética nuclear), enquanto as aplicações in vitro compreendem essencialmente as diagnósticas (separação/seleção celular).

Os maiores obstáculos para a implantação das NPMs no contexto prático estão geralmente relacionados com a relação superfície/volume destes sistemas. Ou seja, a mesma característica que proporciona às NPMs propriedades especiais gera também problemas de estabilidade ao longo do tempo. As NPMs tendem a formar aglomerados e, se não recobertas com uma camada protetora (sistemas *core/shell*), apresentam tendência à oxidação.

#### 3.1- Armazenamento de Dados

Os computadores processam as informações de acordo com a álgebra booleana. Nesse contexto, as informações salvas em dispositivos de memória não voláteis (como o disco rígido) são binárias. A tecnologia atual de discos rígidos é baseada em filmes finos magnéticos constituídos de ligas de CoCrPt (que podem incluir Ta e B) com estrutura de grãos nanométricos. Devido à estrutura granular, há um comportamento similar ao apresentado por um sistema de NPMs.

Para se ter uma idéia, em uma mídia com densidade de 40 Gb/in<sup>2</sup> cada bit de informação possui dimensões de 30 nm x 240 nm, sendo que a razão de aspecto é determinada pela configuração de trilhas do disco rígido e a geometria do cabeçote de gravação/leitura (que é por sua vez determinado por limitações de processos litográficos) [16]. Por motivos relacionadas ao aumento da relação sinal/ruído, cada bit deve ser formado por um conjunto de grãos magnéticos, o que resulta em um tamanho médio de grãos por volta de 9 nm [17]. Note que o conceito de memória é fortemente correlacionado à histerese, sendo o aparecimento do superparamagnetismo em partículas diminutas o principal obstáculo ao aumento da densidade de informações da atual tecnologia de discos rígidos. Portanto, cada grão que compõe o bit deve, idealmente, estar acima do limite superparamagnético ( $> d_C$ ). Atualmente as NPMs são consideradas em soluções para atingir densidades de gravação mais altas. Nesse sentido,

cada NPM compõe uma unidade magnética isolada e define um bit de informação de acordo com a orientação de sua magnetização.

O maior desafio para a implantação dessa abordagem é a construção de um sistema de NPMs de tamanho reduzido e uniforme, além de distribuição planar com ordem de longo alcance, de preferência com geometria de distribuição circular, uma vez que a tecnologia atual é baseada em discos móveis. Para atingir esse objetivo, podemos discriminar duas rotas distintas:

- Do contínuo para a estrutura (conhecida pelo termo *top-down approach*). Essa abordagem parte da tradicional tecnologia de filmes finos e procura obter a mídia estruturada em NPMs por meio de litografia. A grande vantagem dessa abordagem é o grande controle da ordem de longo alcance e o aproveitamento de técnicas já desenvolvidas na indústria de semicondutores. Por outro lado, para se obter densidades de  $1 \text{ Tb/in}^2$  é necessário discriminar bits na escala de 12 nm, o que implica em altos custos de produção na fronteira de resolução das técnicas de litografia.
- Do elemento para a estrutura (conhecido como *bottom-up approach*). Essa é a abordagem que mais se identifica com o restante do capítulo, onde as NPMs constituintes da mídia magnética são obtidas via sistemas auto-organizáveis, como esferas auto-arranjadas, alumina anodizada (Fig. 3.1) ou separação de copolímeros em bloco. As vantagens dessa abordagem são a redução de custos e a maior facilidade em obter estruturas com escalas inferiores a 12 nm. Porém, nessa abordagem a ordem de longo alcance é mais difícil de ser garantida.

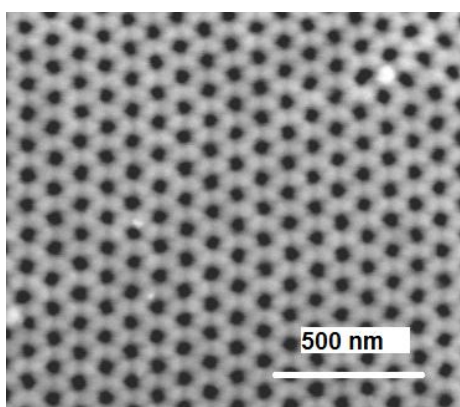


Fig. 3.1- Substrato auto-organizado por meio de alumina anodizada. Esta é uma das abordagens para obtenção de um sistema de NPMs para gravação magnética de alta densidade [18].

Naturalmente, há propostas que empregam uma combinação das duas abordagens e inclusive propõe novos paradigmas, como litografia baseada em “nanocarimbos” (*nanoimprinting*).

### 3.2- Ferrofluidos

Os ferrofluidos foram primeiramente idealizados pela agência espacial americana para levar e controlar combustíveis na ausência de gravidade. A solução encontrada foi dispersar pó de partículas magnéticas no combustível. Dessa forma, o líquido poderia ser direcionado por meio da aplicação de um campo magnético. Desde então, as técnicas de síntese se aperfeiçoaram, e hoje em dia se produz fluidos magnéticos de maneira mais sofisticada.

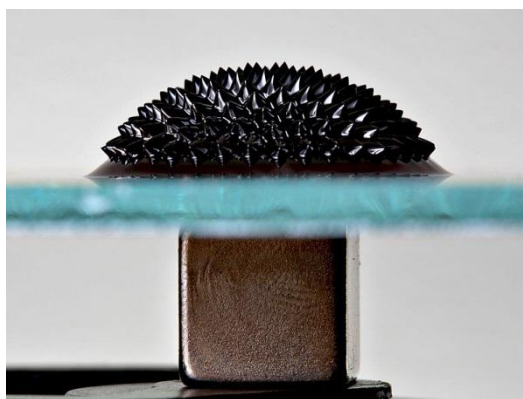


Fig. 3.2- Um ímã é posicionado abaixo de uma lâmina de vidro que contém um fluido magnético em sua superfície superior [19]. Note como o ferrofluido se conforma de acordo com o gradiente de campo existente no polo do ímã.

Por ser um fluido magnetizável, o ferrofluido pode ser facilmente manipulado com a aplicação de campos magnéticos. Quando submetida a um gradiente de campo magnético, uma NPM sofre uma força de translação (se o campo for uniforme, a NPM está sujeita apenas a forças de torque). Dessa forma, um ferrofluido pode sofrer conformação ou deslocamentos induzidos por gradientes de campo. Um exemplo disso é mostrado na Fig. 3.2.

Além disso, os ferrofluidos podem ter suas propriedades combinadas com outras de interesse, como alta condutividade térmica e viscosidade ajustada de acordo com o campo magnético aplicado. Nesse contexto, as aplicações abrangem desde fluidos selantes, lubrificantes, a sistemas com amortecimento ajustáveis que podem ser utilizados na indústria automobilística, armazenamento de dados e de alto falantes [20].

### 3.3- Separação Magnética

A técnica de separação magnética aproveita-se das forças de arraste sofridas por NPMs em fluidos na presença de gradientes de campo magnético (como ilustrado na Fig. 3.2), para separar elementos específicos contidos em uma mistura (Fig. 3.3).

Existem diferentes técnicas de separação magnética que podem envolver outras formas de gradientes magnéticos (como os gerados por quadrupolos) ou diferentes regimes (como o fluxo constante do ferrofluido por uma tubulação).

Em biomedicina muitas vezes é desejado separar certos elementos biológicos específicos do seu ambiente natural. Nesse caso, as técnicas de separação magnética são combinadas com a funcionalização da superfície nas NPMs (biocompatíveis) para que estas se liguem aos elementos biológicos de interesse. Por exemplo, diferentes estudos demonstraram a efetiva ligação entre partículas magnéticas cobertas com agentes imunológicos a glóbulos vermelhos, células cancerígenas pulmonares e urológicas, bactérias e complexos de Golgi. Além disso, separações magnéticas efetivas foram demonstradas selecionando células tumorais raras do sangue ou a separação de células presentes em concentrações extremamente baixas. Essa técnica pode ser usada, por exemplo, na maior eficiência na detecção de parasitas relacionados à Malária [21].



Fig. 3.3- Ferrofluido formado por partículas magnéticas diluídas em água. O gradiente de campo magnético gerado pela aproximação do ímã faz com que as nano/micro partículas magnéticas se concentrem na região próxima ao pólo magnético do ímã, separando-as do meio. Imagens obtidas no laboratório 508-3-UFABC.

### 3.4- Controle de administração de fármacos em pacientes

A falta de especificidade é a principal desvantagem da maioria dos tratamentos quimioterápicos atuais. As drogas terapêuticas são injetadas no organismo atuando sobre ele como um todo, resultando muitas vezes em efeitos colaterais indesejados. Para evitar esses problemas, desde a década de 1960 os pesquisadores buscam o desenvolvimento de portadores de fármacos que podem ser conduzidos pelo corpo com a ação de campos magnéticos externos [22]. O carregamento de drogas (*drug delivery*) por sistemas nanoparticulados magnéticos assume importante papel pelas propriedades de serem conduzidas e retidas em uma determinada região do corpo. É considerada uma técnica valiosa para aperfeiçoar a liberação controlada de drogas diminuindo ou até evitando efeitos colaterais. A redução ocorre devido a dois motivos: a diminuição da dosagem necessária (uma vez que o fármaco está concentrado) e a restrição da ação do fármaco a uma dada região do corpo humano.

Os princípios físicos envolvidos nesse tipo de aplicação são muito semelhantes aos encontrados na área de separação magnética, sendo utilizadas as forças translacionais exercidas por gradientes de campo e a funcionalização das partículas para que estas se liguem a elementos biológicos específicos (Fig. 3.4). Os tipos mais comuns de moléculas utilizadas na funcionalização das NPMs são anticorpos (e seus fragmentos), lectinas, proteínas, hormônios e moléculas eletricamente carregadas [23].

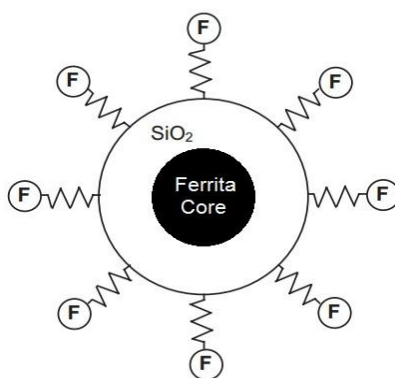


Fig. 3.4- Diagrama esquemático de uma nanopartícula magnética com estrutura *core/shell* funcionalizada para aplicações biomédicas. Os elementos com a letra F indicam os grupos funcionais [26].

Ferrofluidos funcionalizados com epirubicin (fármaco conhecido, indicado para tumores sólidos) para o tratamento de câncer já foram testados em humanos com sucesso desde 1997. Porém o estabelecimento da técnica de forma mais generalizada é dificultada pela complexidade da dinâmica do tratamento. O comportamento das NPMs dentro do corpo humano e o sucesso do tratamento não dependem apenas do campo magnético aplicado, mas de diversos outros parâmetros como a natureza de ligação com

o elemento biológico, o tamanho destes elementos (moléculas, organelas, células), o tamanho das NPMs, a intensidade do fluxo sanguíneo, a concentração do ferrofluido e tempo de circulação no organismo. Além disso, aderir a NPM funcionalizada à célula desejada muitas vezes pode não ser suficiente, uma vez que o quadro pode ser modificado por processos de endocitose.

### 3.5- Tratamento de tumores por hipertermia

Além de poderem ser submetidas a movimentos de rotação e translação, as NPMs também podem ser aquecidas com a ação de um campo magnético externo. Esse fato viabiliza a realização de tratamentos de câncer por hipertermia. Hipertermia é o procedimento terapêutico empregado para proporcionar aumento de temperatura em uma região do corpo que esteja afetada por uma neoplasia, com o objetivo de causar a lise das células cancerosas. Seu funcionamento se baseia no fato de que a temperatura de 41- 42°C por 30 min ou mais, tem o efeito de destruir diretamente as células tumorais, uma vez que estas são menos resistentes a aumentos bruscos de temperatura do que as células normais circunvizinhas [24 25]. Os tratamentos de câncer por hipertermia tradicionais possuem o efeito colateral indesejado de afetar demasiadamente as células saudáveis ao redor do tumor. O uso das NPMs (partículas na escala de micron também podem ser usadas) no tratamento oferece a possibilidade de se localizar o tratamento nas células cancerígenas de forma mais eficiente.

Em geral, a técnica consiste em injetar partículas magnéticas biocompatíveis diretamente no tumor ou em vasos sanguíneos que o alimentam. Em seguida, o aquecimento das partículas (e do tecido tumoral) é induzido com a aplicação de campos magnéticos alternados. De forma simplificada, podemos distinguir dois princípios básicos envolvidos no aquecimento das partículas magnéticas sob a ação do campo externo. O primeiro princípio segue a lei de indução de Faraday. Correntes elétricas são induzidas em qualquer material condutor sujeito a uma variação de fluxo magnético. Se este material possui resistividade, haverá geração de calor por efeito Joule (ou aquecimento ôhmico). No caso de o material ser ferromagnético ou superparamagnético, esse efeito é acentuado, pois a variação de fluxo magnético é amplificada pela intensa magnetização do material. O segundo princípio é inerente aos materiais com comportamentos histeréticos. Pode ser demonstrado que, em um material que passa por um ciclo de histerese (como o da figura 4.2, caso  $T < T_c$ ), haverá energia dissipada (calor) proporcional à área interna da curva. Fica evidente que esse efeito só é observado para as partículas com características ferromagnéticas.

Devido às propriedades magnéticas e compatibilidade biológica, as partículas a base de óxidos de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) são as mais estudadas para tratamentos com

hipertermia. Porém, para se aproveitar os efeitos histeréticos de aquecimento, materiais com maior anisotropia magnética (como as ligas de terras-raras SmCo e NdFeB) são considerados. Um fator limitante à utilização do aquecimento histerético são os danos causados à saúde por campos magnéticos oscilantes de alta intensidade. Nesse contexto, as faixas de frequência e intensidade usáveis são  $f = 0.05\text{-}1.2$  MHz e  $H = 0\text{-}15$  kAm<sup>-1</sup>, respectivamente [26].

Até o momento ainda não há tratamento efetivo estabelecido usando essa técnica, apesar dos avanços na área. Recentemente, novos desdobramentos surgiram com o desenvolvimento da hipertermia magnética no contexto dos ferrofluidos por meio da energia dissipada na relaxação magnética desses sistemas via rotação browniana (a rotação mecânica da partícula devido ao torque gerado pelo campo externo) e via relaxação de Néel (inversão do domínio magnético da partícula).

### **3.6- Imagens de ressonância magnética nuclear (RMN)**

A ressonância magnética nuclear tem sido a principal técnica para a obtenção de imagens de tecidos moles. A técnica é baseada na alteração da magnetização apresentada por estes tecidos a partir da relaxação do comportamento ressonante dos prótons presentes na molécula de água (núcleos de hidrogênio) sob a ação de um forte campo estático (1 T) após a retirada de outro campo magnético transversal na faixa de radio-frequência ( $f = 42.57$  MHz). O tempo de relaxação dos prótons varia de acordo com as características do tecido. Porém, cada próton também é sensível quanto ao comportamento magnético do seu entorno, tornando possível a ação de agentes de contraste.

Tradicionalmente, o agente de contraste mais comum tem sido feito a base de complexos de íons de gadolínio, que possui características paramagnéticas [27]. Estes agentes possuem a desvantagem de se acumularem rapidamente no fígado, propiciando uma janela de tempo pequena para a realização do procedimento de aquisição de imagens. A busca de agentes de contraste mais efetivos tem resultado na utilização de NPMs com características superparamagnéticas. Atualmente já existem agentes de contraste a base de NPMs de óxidos de ferro. O processo de síntese nas NPMs permite um grande controle de seu tamanho. Assim, as NPMs para contraste de RMN são classificadas em dois grupos principais: os óxidos de ferro superparamagnéticos (SPIOs da sigla em inglês) com tamanhos superiores a 50 nm e os SPIOs ultrapequenos (USPIOs), com tamanhos inferiores a 50 nm [28]. O tamanho é um parâmetro determinante na dinâmica de absorção das NPMs pelos diferentes tecidos, oferecendo um ótimo mecanismo de diferenciação. Somando-se a isso as diferentes possibilidades de camada protetora (dextrano, amido, albumina etc), as NPM oferecem um vasto leque de alternativas para a realização de mecanismos de contraste.

## 4.0- Magnetismo e Materiais Magnéticos

### 4.1- Conceitos Fundamentais

Na natureza os materiais podem ser classificados em dois tipos: os materiais que possuem momento de dipolo magnético atômico finito ( $\mu_{at}$ ) e os materiais que possuem  $\mu_{at} = 0$ . A primeira família envolve os materiais paramagnéticos (PM) com eventual ordenamento ferromagnético (FM) dos dipolos, ordenamento antiferromagnético (AFM) ou ordenamento ferrimagnético. A segunda família representa os materiais diamagnéticos que muitas vezes são chamados de materiais *não-magnéticos* (momento de dipolo magnético igual a zero) [29]. Os momentos de dipolo magnéticos têm origem no momento angular orbital (L) e no momento angular de spin (S). O momento angular total (S + L) depende da estrutura eletrônica de cada átomo. Como os metais de transição possuem L = 0 (momento angular “congelado”, mais comumente referido pelo termo derivado do inglês “*quenched*”), o momento de dipolo magnético é comumente chamado de momento magnético de spin, ou muitas vezes, de forma coloquial, somente *spin do átomo* [29]. O comportamento dos materiais magnéticos em um campo magnético externo é determinado pela origem de seus dipolos e pela natureza da interação entre eles. Se um material magnético é colocado na presença de um campo magnético externo H, os momentos de dipolo individuais irão contribuir e resultará em um campo magnético induzido relacionado da seguinte forma [30]:

$$B = m_0(H + M) \quad (4.1.1)$$

onde  $m_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo. A magnetização M é definida como a densidade de momento de dipolo magnético atômico ( $\mu_{at}$ ) por unidade de volume (V):

$$M = \frac{1}{V} \sum_i^N \mu_{at} \quad (4.1.2)$$

onde N é o número de átomos. Defini-se também a resposta magnética de um material à aplicação de um campo magnético - susceptibilidade magnética ( $\chi$ ) [30]:

$$M = \chi H \quad (4.1.3)$$

Dependendo da configuração dos momentos de dipolo magnéticos pode-se definir estados magnéticos do sistema: quando os momentos de dipolo  $\mu$  estão desordenados e não interagentes tem-se o estado paramagnético (PM). Quando os momentos de dipolo estão acoplados devido à interação magnética pode-se observar estados ordenados como o ferromagnético (FM) (ordenamento paralelo), antiferromagnético (AFM) (ordenamento antiparalelo) e o ferrimagnético (FIM) (ordenamento antiparalelo descompensado, cujo comportamento fenomenológico é bastante semelhante ao ordenamento ferromagnético). O estado PM está sempre presente em materiais com  $\mu \neq 0$  em altas temperaturas enquanto que um estado ordenado (FM, AFM ou FIM) pode ser induzido com a diminuição da temperatura caracterizando uma transição de fase magnética. Quando se observa uma transição de fase de PM para FM em uma dada temperatura, define-se essa temperatura como temperatura de Curie ( $T_C$ ). No caso AFM, temperatura de Néel ( $T_N$ ). No estado PM a magnetização é nula, pois a soma de todos os momentos de dipolo desordenados é igual à zero. Somente com a aplicação de um campo magnético a magnetização  $M$  aumenta ( $M=\chi H$ ). Já os materiais FM e FIM possuem uma magnetização espontânea abaixo de  $T_C$ , o que os tornam muito importantes para aplicações tecnológicas, principalmente quando  $T_C$  ocorre em altas temperaturas [31]. Neste caso, esses materiais teriam magnetização espontânea à temperatura ambiente.

Pode-se ilustrar o comportamento da magnetização espontânea representando medidas do tipo ZFC/FC (do inglês *Zero Field Cooling/Field Cooling*), que são bastante úteis na caracterização de nanopartículas magnéticas. O procedimento ZFC consiste em resfriar a amostra em campo magnético nulo (zero) antes de iniciar as medidas. Neste caso as medidas são iniciadas em baixas temperaturas (por volta de 5 K) e termina normalmente na temperatura ambiente. Já no procedimento FC, as medidas são realizadas resfriando a amostra na presença de um campo magnético. Inicia-se em altas temperaturas e mede-se até a temperatura desejada, normalmente  $\sim 5$  K.

A Fig. 4.1 apresenta de forma esquemática uma simulação de medidas ZFC/FC de um material com ordenamento FM em  $T_C \sim 858$  K. Neste caso, essas medidas podem representar o composto  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) em sua forma *bulk*, ressaltando que no caso específico da magnetita o ordenamento é FIM. Observa-se que acima de  $T_C$  os momentos de dipolo de cada átomo ( $\mu_{\text{at}}$ ), representados pelas setas, estão todos desordenados fazendo com que a magnetização total seja nula. Abaixo de  $T_C$ , surge uma magnetização espontânea, originada do ordenamento FM dos momentos de dipolo, devido a interações microscópicas entre os elétrons dos íons. A natureza dessas interações magnéticas depende essencialmente do tipo de composto e ligação química, podendo ser classificadas em interação de troca direta, interação de supertroca, interação de dupla troca, além de outras menos significantes.

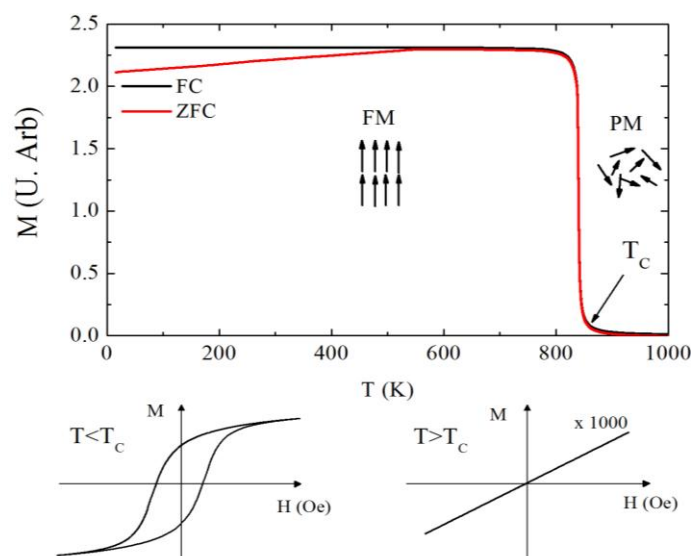


Fig. 4.1- Magnetização (ZFC/FC) em função da temperatura de um composto magnético macroscópico, neste caso *bulk*, cujo ordenamento ferromagnético ocorre em  $T_C = 858$  K. Curvas de magnetização (histerese) características em função do campo magnético no estado ferromagnético ( $T < T_C$ ) e paramagnético ( $T > T_C$ ).

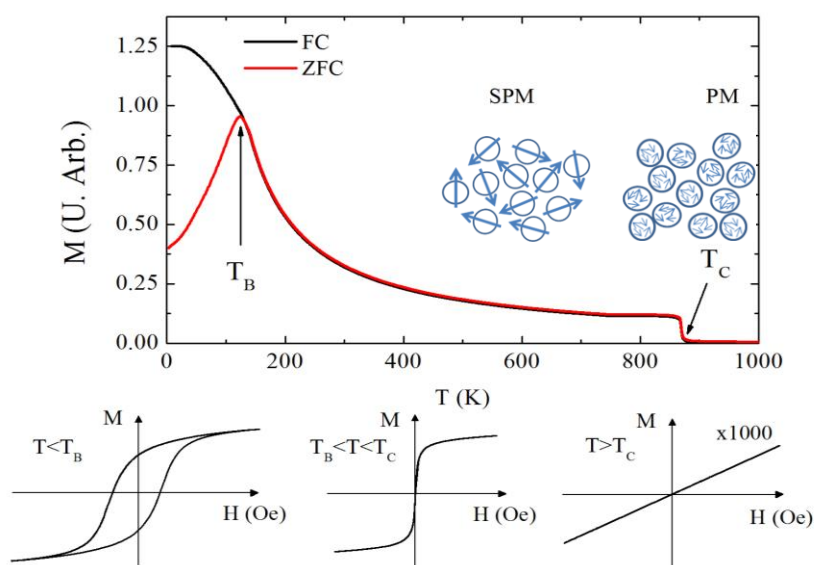


Fig. 4.2- Magnetização (ZFC/FC) em função da temperatura de um conjunto de nanopartículas magnéticas produzidas do mesmo material mostrado na Fig. 2.1.1. Curvas de magnetização (histerese) características em função do campo magnético no estado bloqueado ( $T < T_B$ ), superparamagnético ( $T_B < T < T_C$ ) e paramagnético ( $T > T_C$ ). Os estados bloqueado e superparamagnético só são observados em sistemas nanométricos.

A Fig. 4.2 ilustra simulação de medidas ZFC/FC do mesmo material, mas agora as amostras foram produzidas em escala nanométrica – neste caso nanopartículas. Observa-se uma grande diferença nas propriedades magnéticas, principalmente abaixo da temperatura de ordenamento FM do sistema. Acima de  $T_C$ , o momento magnético de cada nanopartícula, agora definido como  $\mu = N\mu_{at}$  é nulo ( $N$  = número de átomos,  $\mu_{at}$  =

momento magnético atômico), devido ao ordenamento desordenado (paramagnético) dos momentos magnéticos atômicos. Abaixo de  $T_C$  e devido ao ordenamento FM do sistema, as partículas possuem momentos magnéticos efetivos ( $\mu$ ), mas o parâmetro de ordem magnetização não aumenta devido ao efeito de limite de tamanho, como dito no início. As nanopartículas com  $\mu$  efetivo não interagem entre si, análogo ao estado desordenado paramagnético. Como  $\mu$  é várias ordens de grandeza maior que  $\mu_{at}$ , esse estado magnético é chamado de superparamagnético (SPM). Em baixas temperaturas, as nanopartículas magnéticas vão para um estado chamado de *estado bloqueado*, como será discutido em detalhes mais a frente e ilustrado na Fig. 4.2. Esses dois estados magnético não são observados em materiais *bulk*.

## 4.2- Estado Superparamagnético

As propriedades magnéticas de partículas com  $\mu$  diferente de zero são fortemente dependentes de sua geometria e dimensão. Se um sistema macroscópico quebra sua simetria de translação em regiões pequenas é esperado o aparecimento de defeitos, vórtices, deslocamentos, e principalmente paredes de domínios além de outras singularidades. Materiais FM macroscópicos possuem muitos domínios. Dentro de cada domínio a magnetização assume valores de saturação, mas as direções da magnetização total de cada domínio não são necessariamente paralelas entre si. A singularidade mais importante em um material ferromagnético é o aparecimento de paredes de domínio custando energia para a sua formação.

A formação de domínios economiza energia associada à formação de campos dipolares ou campos de desmagnetização. Essa energia é conhecida como energia desmagnetizante ou energia magnetostática ou ainda energia dipolar. Essa energia dipolar é economizada quebrando a magnetização continua em domínios magnetizados. Assim, a formação de domínios é definida através do balanço energético entre o custo pra manter o campo desmagnetizante e o custo pra formar a parede de domínio. De forma análoga, como veremos mais a frente, o *tamanho* do domínio é definido através do balanço entre as energias de troca e de anisotropia [32]. Dessa forma, materiais magnéticos macroscópicos se quebram em multidomínios para minimizar a energia total, como mostrado na Fig. 4.3 abaixo.

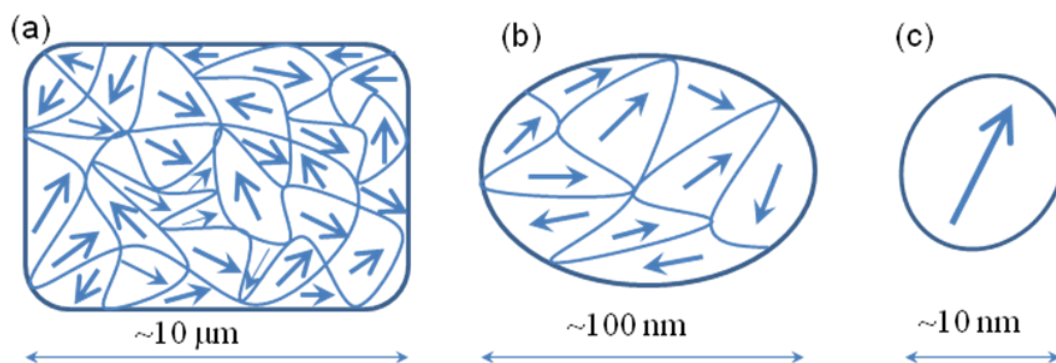


Fig. 4.3 - Representação arbitrária da configuração dos multidomínios magnéticos em materiais macroscópicos. Em muitos materiais FM, o estado de menor energia na ausência de campo aplicado é o estado desmagnetizado, então, o momento magnético total é zero. Se o tamanho é reduzido, energia de superfície tal como energia da parede de domínio, se torna progressivamente mais alta em comparação com a energia de volume tal como energia desmagnetizante. Dimensões críticas (tamanho crítico  $d_c$ ) podem ser alcançadas abaixo da qual é mais favorável energeticamente remover as paredes de domínios. Neste limite tem-se um único monodomínio magnético, como se fosse um ímã permanente nanométrico com propriedades superparamagnéticas.

Assim, quando o tamanho de uma partícula composta por átomos magnéticos é pequeno o suficiente, a energia necessária para dividir-se em domínios magnéticos é maior do que a energia necessária para permanecer como um único domínio magnético, ou monodomínio. Entretanto, o número de domínios não pode ser aumentado indefinidamente, pois existe uma competição entre a energia magnetostática favorecendo a formação de domínios e as energias de troca e de anisotropia, que tendem a dificultar essa formação. Resumindo, o número de paredes de domínio é tal que o ganho de energia magnetostática seja superior à perda de energia de anisotropia e/ou de troca, sendo dependente do tamanho dos domínios. Assim, no caso de amostras com dimensões muito reduzidas, estrutura de domínios não é favorecida sob o ponto de vista energético. As partículas menores que se ordenam magneticamente tendem a formar monodomínios, e as maiores (acima de certo diâmetro crítico  $d_c$ ) serão multidomínios [32]. As propriedades magnéticas de um conjunto de partículas monodomínio são estudadas na denominada teoria superparamagnética, em analogia com os sistemas paramagnéticos.

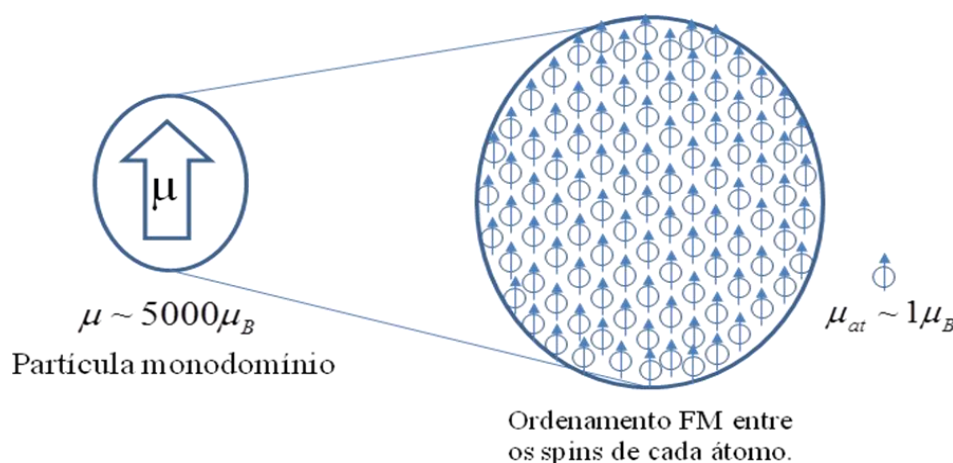


Fig. 4.4 - Uma partícula magnética monodomínio é formada pelo ordenamento ferromagnético dos spins atômicos. O momento magnético de cada partícula é a soma de todos os momentos magnéticos de spin de cada átomo,  $\mu = N\mu_{at}$ .

Em 1949, Louis Néel propôs que cada nanopartícula, ao atingir um diâmetro crítico ( $d_c$ ), é formada por momentos magnéticos rigidamente alinhados em seu interior, como ilustrado na Fig. 4.4. Pequenas flutuações térmicas podem ser suficientes para superar a barreira de energia, revertendo à magnetização ao rotacionar os momentos magnéticos de uma direção de fácil magnetização a outra. Este processo de reversão depende diretamente da propriedade denominada de anisotropia magnética a qual a partícula está presa [32].

No sistema de monodomínios geralmente é possível considerar que possuem uma densidade de anisotropia efetiva  $K$  uniaxial, onde estão incluídos os efeitos da anisotropia magneto-cristalina, da anisotropia de forma e anisotropia de tensão.

Considerando que não há aplicação de um campo magnético, a energia de anisotropia  $\Delta E$  é dada por:

$$\Delta E = KV \sin^2 \theta \quad (4.2.1)$$

onde  $V$  é o volume da nanopartícula e  $\theta$  o ângulo entre o momento magnético da partícula e o eixo fácil de magnetização. A presença de anisotropia leva a existência de uma barreira de energia  $KV$  a ser vencida pelo vetor magnetização.

Na presença de um campo magnético  $H$ , a energia de anisotropia é modificada:

$$E = KV \sin^2 \theta - \mu H \cos(\alpha - \theta) \quad (4.2.2)$$

onde  $\mu$  é o momento magnético de cada partícula ( $\mu = N\mu_{at}$ ) e  $\alpha$  é o ângulo entre o eixo fácil de magnetização e o campo magnético aplicado  $H$ . Dessa forma, a barreira de energia  $KV$  separa os dois estados de equilíbrio, ou seja,  $\theta = 0$  para  $H = 0$  e  $\theta = 90^\circ$  para um dado campo aplicado. Na ausência de  $H$ , o momento magnético de cada partícula pode estar em qualquer um dos estados de equilíbrio [31].

A relaxação magnética, reversão do vetor magnetização, resultado da agitação originada da energia térmica das partículas pode ser escrita por uma lei de Arrhenius:

$$M(t) = M_0 \exp(-t/\tau) \quad (4.2.3)$$

$M_0$  é a magnetização inicial,  $t$  o tempo e  $\tau$  é o tempo característico de relaxação que é função da barreira de energia e da temperatura:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (4.2.4)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $\tau_0$  é um tempo de relaxação característico de cada sistema de nanopartículas magnéticas podendo ser determinado experimentalmente: varia entre  $10^{-9}$  e  $10^{-10}$  s. As propriedades dinâmicas de nanopartículas dependem do tempo de medida empregado em cada experimento  $\tau_m$ . Esse tempo pode variar de 100 s (medidas de magnetização usando VSM ou SQUID) até valores muito pequenos como  $10^{-8}$  s (medidas de Mossbauer). Se  $\tau_m \gg \tau$ , a relaxação é mais rápida do que a orientação da magnetização permitindo que o sistema atinja o equilíbrio térmico. Neste caso as partículas estão no estado SPM. Se  $\tau_m \ll \tau$ , a relaxação do sistema ocorre bem devagar, ou seja, as nanopartículas estão no estado bloqueado [33]. Como já discutido, a

temperatura que divide esses dois regimes é conhecida como temperatura de bloqueio e depende do tempo característico de medida. Desta forma,  $T_B$  está associado com uma barreira de energia (KV) aumentando seu valor quando o volume das partículas aumenta. Neste contexto, pode-se definir um volume crítico  $V_{crit}$  associado a uma temperatura  $T_0$  onde  $\tau_m = \tau$ . Aplicando o logaritmo (ln) em ambos os lados da eq. 4.2.4 tem-se:

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{KV_{crit}}{k_B T_0} \quad (4.2.5)$$

Usando  $\tau_m = 100$  s, que é o tempo típico de uma medida usando um magnetômetro convencional, é possível definir a temperatura de bloqueio para uma dada partícula com volume  $V_0$ :

$$T_B \approx \frac{KV_0}{25k_B} \quad (4.2.6)$$

A temperatura de bloqueio é diretamente proporcional ao volume crítico e sua anisotropia. Em partículas grandes observam-se temperaturas de bloqueio altas. Qualquer partícula com tamanho menor do que o tamanho crítico está no regime SPM. Se o sistema apresenta uma distribuição de tamanho, a temperatura de bloqueio também aumenta. Neste caso defini-se ainda uma temperatura de bloqueio média.

O tamanho crítico de um material para a formação do monodomínio magnético pode ser também estimado, considerando o balanço energético entre os termos de energia magnetostática, de troca e de anisotropia. No caso de uma partícula esférica, o raio crítico ( $R_C$ ) [33] abaixo do qual ocorre a formação de monodomínio magnético é dado por:

$$R_C \approx \frac{9\sqrt{KA}}{m_0 M_{SAT}^2} \quad (4.2.7)$$

onde  $K$  é a constante de anisotropia uniaxial,  $A$  é a constante de troca e  $m_0$  é a permeabilidade no vácuo. Para uma estrutura cristalina cúbica, a constante de troca  $A$  é dada por [33]:

$$A = \frac{nJ_{ex}S^2}{a} \quad (4.2.8)$$

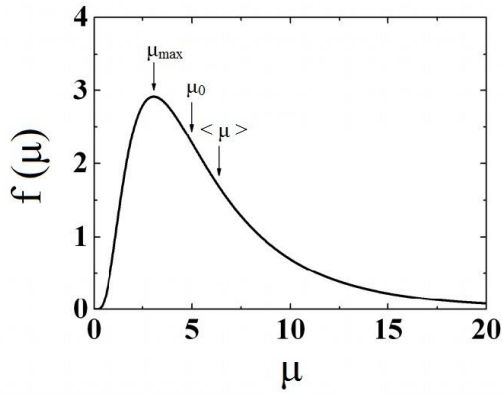
onde  $J_{\text{ex}}$  é a integral de troca,  $S$  é o spin do átomo,  $a$  é o parâmetro de rede e  $n$  está relacionado com o tipo de estrutura cristalina, sendo  $n = 1$  para uma cúbica simples. A constante de troca pode ser expressa em função da temperatura de ordenamento ferromagnético do sistema como  $A = 0,6k_B T_C / a$ .

Vamos considerar um conjunto de nanopartículas magnéticas monodomínio com um dado momento magnético efetivo  $\mu$  e energia de anisotropia desprezível. O tratamento estatístico deste sistema pode seguir a mesma formulação clássica do paramagnetismo de Curie [34], considerando momentos magnéticos gigantes (tipicamente milhares de magnetons de Bohr). Neste caso o momento magnético é um vetor clássico; o momento magnético de cada átomo dentro de cada partícula é considerado como sendo ferromagneticamente acoplado, e gira coerentemente. Considera-se que o sistema está em equilíbrio térmico a uma temperatura  $T$  e sob a aplicação de um campo magnético  $H$ . Nesta situação todas as nanopartículas estão no estado superparamagnético com  $k_B T \gg KV$  podendo considerar apenas o segundo termo da eq. 4.2.2. Dessa forma, tem-se uma distribuição de Boltzmann dos momentos  $\mu$  ao campo magnético  $H$ . Cada momento magnético tem uma dada energia magnética  $E = -\mu \cdot H$ . Tratando-se de um sistema de NPMs monodispersas, é fácil demonstrar que a magnetização é dada por [34]:

$$M(H, T) = M_{\text{SAT}} L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \quad (4.2.9)$$

sendo  $M_{\text{SAT}}$  a magnetização de saturação,  $\mu$  o momento magnético por partícula e  $L$  é a função de Langevin dada por  $L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}$ . Se um conjunto de nanopartículas estiver realmente no estado superparamagnético, basta medir a magnetização em função do campo magnético em várias temperaturas para observar o comportamento de  $M/M_{\text{SAT}}$  versus  $H/T$ . Se todas as curvas colapsarem em uma curva universal, o sistema está mesmo no estado SPM. Em sistemas reais, a existência de uma distribuição de tamanhos, distribuição no eixo de anisotropia, anisotropia de superfície e interação entre as partículas faz com que pequenos desvios na curva universal sejam observados.

Para um sistema real, as partículas possuem uma distribuição de tamanho, e conseqüentemente uma distribuição de momentos magnéticos. A eq. 4.2.9 tem que ser modificada levando em conta uma dada distribuição de momento magnético  $f(\mu)$ . Normalmente, essa distribuição é dada pela função log – normal:



$$f(\mu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\mu\sigma_\mu}} \exp\left(-\frac{\ln^2\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)}{2\sigma_\mu^2}\right) \quad (4.2.10)$$

onde  $\mu_0$  é o valor mediano e  $\mu$  o valor médio dos momentos magnéticos e  $\sigma_\mu$  a largura de distribuição dos momentos magnéticos. Dessa forma, a magnetização de um sistema de nanopartículas com uma dada distribuição de tamanho pode ser descrita como:

$$M(H, T) = \int_0^\infty M_{SAT} f(\mu) L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) d\mu \quad (4.2.11)$$

reescrevendo a equação tem-se:

$$M(H, T) = \int_0^\infty M_{SAT} \left[ \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} \right] \left[ \frac{1}{\sqrt{2\pi\mu\sigma_\mu}} \exp\left(-\frac{\ln^2(\mu/\mu_0)}{2\sigma_\mu^2}\right) \right] d\mu \quad (4.2.12)$$

onde  $\mu$  é o momento efetivo médio,  $\mu_0$  o momento efetivo mediano e  $\sigma_\mu$  é a distribuição dos momentos magnéticos. Dessa forma, os valores de  $\mu_0$ ,  $\sigma_\mu$  e  $M_{SAT}$  podem ser obtidos através do ajuste utilizando a eq. 4.2.12. Por meio desses ajustes é possível obter o valor mediano dos momentos magnéticos de nanopartículas e sua largura de distribuição. Como será visto mais adiante, através de relações constitutivas pode-se também obter o diâmetro médio e a largura da distribuição de tamanho de um conjunto de nanopartículas.

Para a obtenção do momento magnético médio  $\mu$  das NPMs através do momento mediano  $\mu_0$  deve-se usar a seguinte equação:

$$\mu = \mu_0 \exp\left(\frac{\sigma_\mu^2}{2}\right) \quad (4.2.13)$$

Como  $\mu = M_{SAT} V$  e  $V = \frac{\pi}{6} d^3$ , o diâmetro médio ( $d$ ) de cada nanopartícula pode ser obtido como:

$$d = \left( \frac{6}{\pi} \frac{\mu}{M_{SAT}} \right)^{1/3} \quad (4.2.14)$$

onde  $\mu$  é obtido através da equação acima e a magnetização de saturação  $M_{SAT}$  através do ajuste da curva de  $M$  versus  $H$ .

### 4.3- Estado Bloqueado

Os monodomínios originados pela redução do diâmetro das nanopartículas organizam-se de forma a minimizar a energia do sistema resultando em uma distribuição aleatória e não interagentes. Essa configuração resulta em uma magnetização nula no sistema. Porém, com a aplicação de um campo magnético, os momentos magnéticos tendem a se alinharem com o campo. O estado no qual os momentos magnéticos das nanopartículas magnéticas estão “congelados” em uma dada configuração é denominado de estado bloqueado.

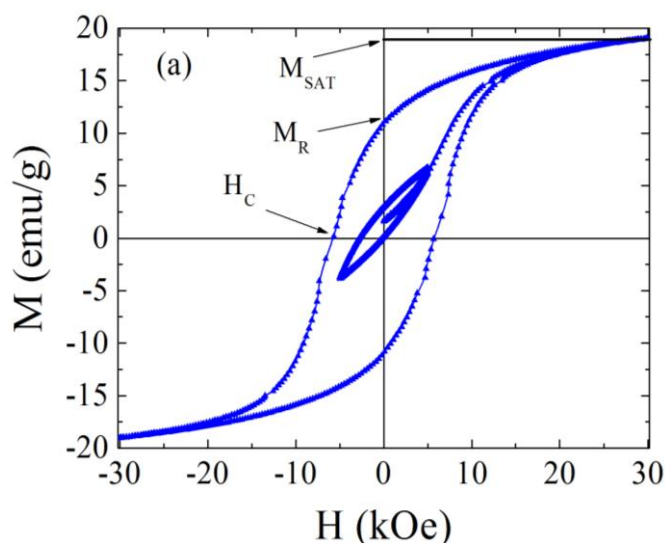


Fig. 4.5- Curva experimental da magnetização (nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$ ) em função do campo magnético, medida a temperatura de 5 K em dois campos magnéticos máximos diferentes, o primeiro até 5 kOe e o segundo até 30 kOe.

O estado de bloqueio em nanopartículas é fortemente dependente da anisotropia do sistema. Uma forma de definir o estado magnético na qual as nanopartículas magnéticas se encontram é através de parâmetros determinados por meio de medidas de magnetização em função do campo magnético, também chamada de curvas de histerese, mostrada na Fig. 4.5. Neste procedimento, são realizadas medidas de magnetização em função do campo em cinco quadrantes, ou seja, o  $H$  é aumentado até um campo máximo

( $H_{MAX}$ ) e depois diminuído até  $H=0$  seguindo a seguinte sequência:  $H=0 \rightarrow H_{MAX} \rightarrow H=0 \rightarrow -H_{MAX} \rightarrow H=0 \rightarrow H_{MAX}$ .

Essas medidas realizadas no estado bloqueado exibem características de um sistema ferromagnético. Com o aumento do campo a magnetização das nanopartículas atinge um estado de saturação - a magnetização de saturação ( $M_{SAT}$ ) é definida quando a magnetização assume um valor constante com o aumento do campo magnético. Neste caso, a  $M_{SAT}$  é definida como momento magnético de cada partícula vezes o número de partículas por unidade de volume  $M_{SAT} = N\mu$ . Quando o campo é levado à zero, a magnetização não se anula apresentando uma magnetização remanente  $M_R$ . Para reverter os efeitos causados pela magnetização induzida pelo campo aplicado, faz-se necessário a aplicação de um campo magnético em direção oposta ao campo anteriormente aplicado. O campo magnético necessário para anular a magnetização remanente é chamado de campo coercivo ( $H_C$ ) ou coercividade do sistema em estudo.

A curva de magnetização de um sistema de nanopartículas no estado bloqueado foi primeiramente calculada por Stoner e Wohlfarth considerando partículas monodispersas [5], anisotropia uniaxial e distribuição aleatória do eixo fácil de magnetização. Através desses cálculos, o campo coercivo pode ser obtido em função da  $M_{SAT}$  e constante de energia de anisotropia:

$$H_C(T) = H_{C0} \left[ 1 - \left( \frac{25k_B T}{KV} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (4.3.1)$$

$H_{C0}$  é o valor máximo do campo coercivo resultante da anisotropia magneto-cristalina, anisotropia de forma, anisotropia de tensão ou da combinação delas. Dessa forma, o comportamento do campo coercivo em função da temperatura pode ser interpretado utilizando a eq. 4.3.1. Através da linearização, campo coercivo em função de raiz quadrada da temperatura, pode-se obter o coeficiente linear e angular:

$$H_{C0} = 0,48 \frac{2K}{M_{SAT}} \quad (4.3.2)$$

Informações importantes acerca da constante de anisotropia efetiva  $K$  e do volume da nanopartícula podem ser obtidas.

#### 4.4- Materiais de Interesse

O grande interesse pelo estudo das ferritas em escala nanométrica, em particular as de óxidos de ferro, é pelas suas propriedades magnéticas. Este comportamento do tipo ferromagnético pode resultar em várias possibilidades de aplicação em diferentes áreas. O grupo das ferritas é dividido em subgrupos, sendo um deles denominado espinélio. A estrutura cristalográfica do tipo espinélio é dada pelo empacotamento cúbico de ânions bivalentes de faces centradas (Fig. 4.6), sendo os interstícios destes átomos ocupados por íons metálicos gerando dois sítios diferentes. A fórmula estrutural das ferritas do tipo espinélio é  $AB_2O_4$  [35].

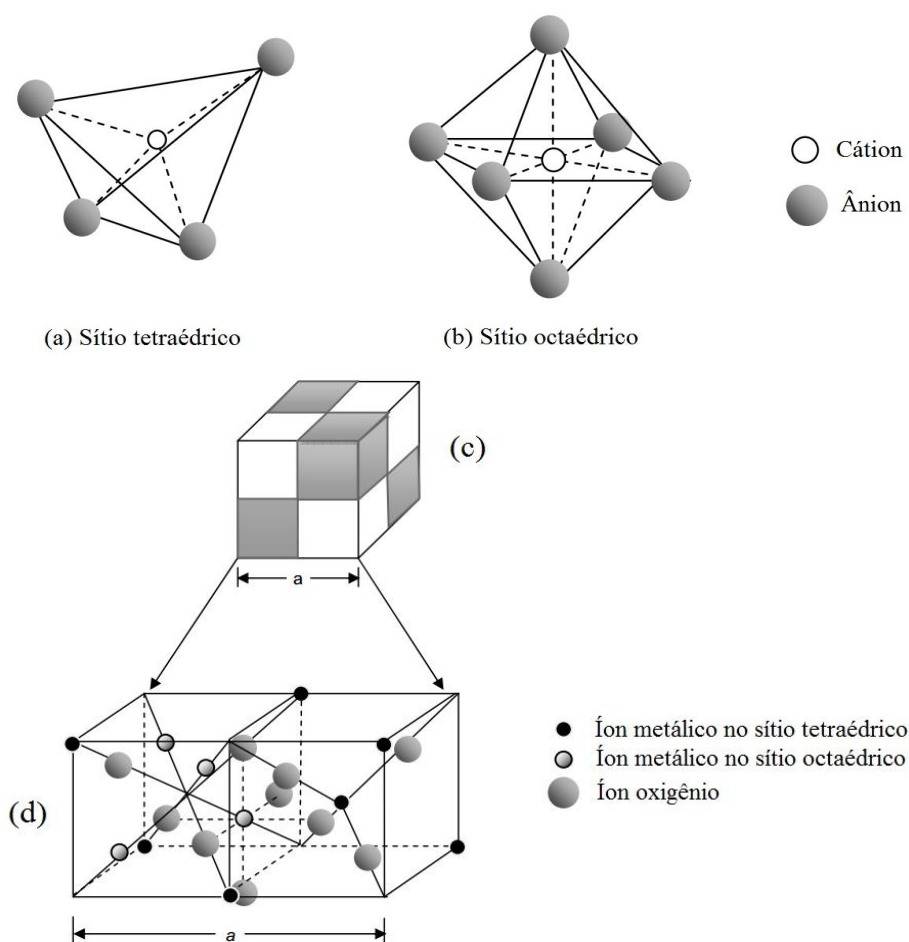


Fig. 4.6- Estrutura cristalina do tipo espinélio cúbica [35].

As nanopartículas magnéticas de magnetita ( $Fe_3O_4$ ) despertam grande interesse por apresentarem baixa toxicidade, magnetização espontânea e elevada saturação do momento magnético em temperatura ambiente [36]. A magnetita é um mineral ferrimagnético com os estados de oxidação  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  acomodados em sítios cristalográficos diferentes. De forma mais específica, a magnetita apresenta estrutura

espinélio inversa composta por 32 íons de oxigênio ( $O^{2-}$ ) localizados nos vértices, formando uma rede cúbica de face centrada de grupo espacial  $Fd3m$ . O íon metálico encontra-se em dois tipos de coordenação, coordenação tetraédrica (A) e coordenação octaédrica (B). A coordenação tetraédrica é composta por cátions divalentes ( $Fe^{2+}$ ) localizados no centro de um tetraedro. A coordenação octaédrica está formada por íons trivalentes ( $Fe^{3+}$ ) localizados no centro de um octaedro. A magnetita apresenta metade dos íons  $Fe^{3+}$  coordenados tetraedricamente, a outra metade ocupa os sítios octaédricos juntamente com os íons  $Fe^{2+}$ . A constante magneto-cristalina  $K$  da magnetita tem uma contribuição negativa dos cátions  $Fe^{3+}$  nos sítios octaédricos e outra positiva quando esses mesmos cátions ocupam os sítios tetraédricos <sup>[36]</sup>. A combinação das contribuições negativa e positiva da constante magneto cristalina em temperatura ambiente faz com que o eixo de fácil magnetização seja ao longo da direção cristalográfica  $[111]$  <sup>[37]</sup>. A magnetita possui elevada temperatura de Curie ( $T_C = 850$  K), desta forma a magnetita possui comportamento ferrimagnético em temperatura ambiente. Já em temperaturas abaixo de 120 K a magnetita sofre uma transição denominada de transição de Verwey. Esta transição ocorre devido à mudança da estrutura cúbica de face centrada para estrutura triclinica produzindo uma mudança no eixo de fácil magnetização da direção cristalográfica  $[111]$  para a direção  $[001]$  <sup>[37]</sup>. Na tabela 4.4.1 estão resumidas algumas características físicas da magnetita.

Tabela 4.4.1 Características estruturais e magnéticas para  $Fe_3O_4$ ,  $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ ,  $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ , em escala bulk. <sup>[39]</sup>

Amostras	$Fe_3O_4$	$\gamma\text{-}Fe_2O_3$	$\alpha\text{-}Fe_2O_3$
Nome	magnetita	maghemita	hematita
Grupo de simetria	$Fd3m$	$Fd3m$	$R\text{-}3c$
$M_{SAT}$	480 emu/cm <sup>3</sup>	390 emu/cm <sup>3</sup>	2,5 emu/cm <sup>3</sup>
Temperatura crítica	$T_C = 858$ K	$T_C = 918$ K	$T_N = 960$ K
Energia de anisotropia	$-1,2 \times 10^5$ erg/cm <sup>3</sup>	$4,6 \times 10^4$ erg/cm <sup>3</sup>	$1,0 \times 10^3$ erg/cm <sup>3</sup>

Os átomos de  $Fe^{2+}$  da magnetita podem ser substituídos por outros elementos químicos de mesmo número de oxidação, como é o caso da magnetita dopada com átomos de cobalto. A magnetita dopada com cobalto ( $Fe_2CoO_4$ ) é um óxido bi-metálico magnético e também corresponde ao grupo das ferritas do tipo espinélio parcialmente inverso. O cátion  $Co^{2+}$  por ser menor que o cátion  $Fe^{2+}$  é encontrado na magnetita dopada e uma substituição de até 24 % no sítio tetraédrico dos íons  $Fe^{3+}$ . Os demais cátions de  $Co^{2+}$  substituem os íons  $Fe^{2+}$  presentes no sítio octaédrico. A razão de ocupação dos cátions de  $Co^{2+}$  é dependente dos procedimentos de preparação.

A maghemita é outro composto pertencente ao grupo dos minerais ferrimagnéticos do tipo espinélio com fórmula  $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ . Um dos processos de formação

da maghemita ocorre através da oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  da magnetita presentes no centro do tetraedro conservando a forma cúbica de face centrada de grupo espacial  $Fd3m$  [38]. Sendo todos os íons magnéticos idênticos ( $\text{Fe}^{3+}$ ), o comportamento ferrimagnético da maghemita ocorre através da desigual distribuição dos íons nos sítios A e B da estrutura cúbica. A maghemita é facilmente confundida com a magnetita devido à proximidade dos parâmetros de rede. As principais características magnéticas mostradas pela maghemita são semelhantes à magnetita como a alta magnetização de saturação dos momentos magnéticos (63,7 emu/g), magnetização espontânea e comportamento ferrimagnético em temperatura ambiente [39]. A maghemita é considerada um material metaestável por sofrer uma transição de fase estrutural acima de 250 °C passando da rede cúbica de face centrada para a rede romboédrica formando o mineral hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [40].

A hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) é o polimorfo mais estável entre as partículas de óxido de ferro. A hematita possui estrutura cristalina romboédrica e grupo espacial  $R-3c$ . A hematita possui resistência à corrosão, baixo custo de produção, não agride o meio ambiente e como os demais óxidos de ferro não possui toxicidade. Entre suas aplicações destaca-se o uso como pigmento, catalisador, fotocatalisador, fotoeletrodo, sensor de gás e na produção de materiais magnéticos [41]. O comportamento magnético da hematita pode apresentar duas temperaturas críticas: a temperatura de Néel ( $T_N$ ) e a temperatura de Morin ( $T_M$ ). Em um material *bulk* a temperatura de Néel é igual à  $T_N = 960$  K e a temperatura de Morin igual à  $T_M = 263$  K. A temperatura de Morin delimita dois tipos de comportamento magnético da hematita, um antiferromagnético abaixo de  $T_N$  e um comportamento antiferromagnético do tipo “canting” acima de  $T_M$  [42]. No comportamento antiferromagnético, onde os spins estão organizados de forma antiparalela, os momentos magnéticos estão orientados ao longo do eixo cristalográfico [111]. Já acima de  $T_M$ , a hematita apresenta um comportamento do tipo ferromagnético fraco provocado por uma leve inclinação dos spins (“canting”), paralela ao plano (111), resultando em um pequeno momento magnético [48]. Como ocorrem com outras partículas de óxido de ferro, as propriedades magnéticas são fortemente dependentes do tamanho. Um desses efeitos é a supressão da transição de Morin com a redução do tamanho para partículas menores que 20 nm [43].

A produção de nanopartículas magnéticas tem se desenvolvido nos últimos anos, embora a síntese de elevada pureza de nanopartículas com tamanho e distribuição controlada ainda é um problema desafiador. Um método utilizado para a produção de magnetita, devido a sua facilidade e reprodutibilidade, é a síntese por co-precipitação. Partículas com diâmetro de 7,2 nm e 12 nm foram obtidas através desta metodologia [44]. Já para nanopartículas de magnetita com cobalto foram alcançados diâmetros de 6 nm, 15 nm, 17 nm e 20 nm [46, 47]. Tais diferenças podem ser relacionadas a fatores como temperatura, velocidade de rotação e pH da solução. As nanopartículas de

maghemita podem ser obtidas através de reações hidrotermais ou através da oxidação da magnetita. Um método utilizado para a formação de nanopartículas de hematita é a síntese por hidrólise controlado ou síntese por sol-gel, formando nanopartículas com tamanhos de 200 nm [<sup>48</sup>].

Diferentes tipos de aminoácidos podem ser usados com o objetivo de proporcionar o controle do tamanho das nanopartículas magnéticas. Tamanhos de 5,2 nm e 6,8 nm foram obtidos com o uso do aminoácido arginina e o ácido glutâmico [<sup>49</sup>]. O uso de aminoácidos também pode ser empregado como camada protetora contra degradação e funcionalização das NPMs. O ácido aspártico, também utilizado na síntese de nanopartículas magnéticas com o objetivo de controlar o crescimento como funcionalizar as nanopartículas, é um dos vinte aminoácidos naturais não essenciais ao organismo humano, podendo ser encontrado nas formas *L*, *D* e *LD*. Possui importância na síntese de anticorpos, no sistema imunológico, produção de imunoglobulina, funcionalização de células e o movimento de minerais através do revestimento intestinal para a estrutura celular do sangue [<sup>50</sup>]. O ácido aspártico é utilizado como polímero, denominado poliaspártico, sendo desta forma um típico polímero hidrofílico biodegradável. Ele possui inúmeras aplicações na forma original como em seus derivados, no campo da biomedicina pela sua biocompatibilidade e biodegradabilidade, podendo assim ser utilizado em sistemas de entrega de fármacos [<sup>51</sup>]. Além disso, o ácido L-aspártico, por exemplo, desempenha um papel importante na manutenção da solubilidade de caráter iônico de proteínas. Auxilia o fígado em remover o excesso de toxinas a partir da corrente sanguínea. É também muito importante para o funcionamento de RNA e DNA, na síntese de imunoglobulina e de anticorpos. O ácido aspártico é popular como uma droga para a fadiga crônica, uma vez que desempenha um papel crucial na geração de energia celular [<sup>52</sup>]. Em sua forma polimérica é um produto ecológico e biodegradável, podendo ser amplamente utilizado em farmácia, cosméticos e agricultura [<sup>53</sup>].

Sais de amônio quaternários fundidos, ou líquidos iônicos (LI), podem ser descritos como líquidos compostos que exibem estruturas cristalinas iônicas covalentes, de baixo ponto de fusão, com uma ampla faixa de temperatura na qual se encontram neste estado. Esta definição envolve compostos inorgânicos, compostos orgânicos ou mesmo misturas eutéticas de sais inorgânicos ou combinações organometálicas [<sup>54</sup>]. O líquido iônico tem como características fracas interações interiônicas, baixa energia do retículo cristalino, densidades elevadas, baixa pressão de vapor, ampla janela eletroquímica, miscibilidade parcial com solventes aromáticos e imiscibilidade com alguns solventes orgânicos. A importância do uso do líquido iônico na síntese de nanopartículas é por proporcionar controle de tamanho e na estabilização, evitando a aglomeração das NPs.

#### 4.5- Objetivos do Trabalho

O objetivo geral deste trabalho é obter um melhor entendimento das propriedades físicas de nanopartículas magnéticas dispersas em uma matriz orgânica biocompatível. Dessa forma, as propriedades morfológicas, estruturais, térmicas e magnéticas serão estudadas através de microscopia eletrônica de varredura e transmissão, difração de raios x, análises térmicas e susceptibilidade magnética. As nanopartículas de interesse são a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e outra amostra substituída com cobalto ( $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$ ) embebidas em matriz orgânica, no caso, ácido aspártico. Essas nanopartículas magnéticas serão produzidas em matrizes orgânicas biocompatíveis com e sem a presença de líquido iônico. A nomenclatura  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$  e  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-AA}$  será utilizada para definir nanopartículas em ácido aspártico. A temperatura de transição ferrimagnética desses compostos é da ordem de  $\sim 850$  K. Essa propriedade faz com que nanopartículas desses materiais estejam magnetizadas  $\mu \neq 0$  à temperatura ambiente. Dentro desse contexto, o objetivo mais específico é o estudo das propriedades magnéticas nessas amostras identificando de forma detalhada o estado magnético em que elas se encontram: superparamagnético ou bloqueado.

## 5.0- Técnicas Experimentais

Caracterizações das NPMs foram desenvolvidas através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC), Espectrometria de Absorção Atômica – Modo Chama Formação de Hidretos, Difração de Raios x (DRX) e Magnetização em função da temperatura e do campo magnético.

### 5.1- Síntese de Amostra

A síntese de nanopartículas magnéticas pode ser desenvolvida com diversos métodos químicos como: síntese por sol – gel, reações hidrotermais, síntese por injeção de fluxo, decomposição térmica, líquido iônico e co-precipitação. Sintetizar nanopartículas superparamagnéticas é um processo complexo devido a sua natureza coloidal, sendo desafiador encontrar condições experimentais que produza uma população de grãos magnéticos monodispersos [55].

As nanopartículas magnéticas foram sintetizadas em meio aquoso através do método de coprecipitação a temperatura ambiente e atmosfera inerte. O aminoácido L-aspártico foi incluído no meio reacional com o objetivo de controlar o tamanho das nanopartículas como exercer a função de funcionalizante. Os reagentes utilizados foram o cloreto de ferro III ( $\text{FeCl}_3$ ) (Alfa Aesar), acetato de ferro II anidro, ( $\text{Fe}(\text{OOCCH}_3)_2$ ) (Alfa Aesar), ácido L-aspártico ( $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$ ) (Sigma Aldrich). As soluções aquosas de sais de ferro e do ácido L-aspártico foram adicionadas em um balão de fundo redondo em uma razão molar de 2:1:10 ( $\text{FeCl}_3:\text{Fe}(\text{OOCCH}_3)_2:\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$ ) com vigorosa agitação e temperatura constante em atmosfera de argônio por 20 minutos. Após a mistura foi adicionado hidróxido de amônio concentrado até a solução atingir o valor de pH igual a 11, permanecendo sob agitação por mais 20 minutos. Em seguida o material magnético foi separado e seco em temperatura ambiente em sistema de vácuo. Também foi realizado o estudo de nanopartículas magnéticas em meio a ácido L-áspartico sintetizadas através da metodologia que utiliza líquido iônico como controlador de tamanhos. Essas nanopartículas foram obtidas em colaboração com um grupo de pesquisa liderado pelo Prof. Joel Rubim do Laboratório de Materiais e Combustíveis do Instituto de Química da Universidade de Brasília.

## 5.2- Análises Térmicas

Para a análise termogravimétrica utilizou-se o equipamento modelo Q500, V 20.13, com o método de rampa de aquecimento. Já o equipamento utilizado para a análise de calorimetria exploratória de varredura foi o DSC modelo Q2000, V. 24.10, utilizando o método de rampa de aquecimento. Ambos os equipamentos produzidos pela TA *Instruments*.

A análise térmica é o nome genérico utilizado para designar uma série de técnicas analíticas que medem alterações químicas e físicas nos materiais em função da temperatura. As duas principais técnicas de análise são a análise termogravimétrica e a calorimetria diferencial de varredura (DSC, do Inglês “differential scanning calorimetry”). A primeira é uma das mais utilizadas técnicas de análise térmica medindo especificamente a mudança de massa em materiais quando esses são aquecidos em atmosfera controlada. Essas medições fornecem informações sobre a estabilidade térmica do material, bem como os ganhos e perdas na composição do material. A segunda mede a variação do fluxo de calor para a amostra ou da amostra em função da temperatura, possibilitando caracterizar, dentre outros efeitos, transições de fase estruturais, eletrônicas ou magnéticas no material em estudo. As medidas termogravimétricas foram realizadas em um intervalo de temperatura de 30 °C a 800 °C em atmosfera de nitrogênio. As medidas de DSC foram realizadas em um intervalo de temperatura de 40°C a 500°C.

## 5.3- Difração de Raios x

Foi utilizado um difratômetro Focus D8, em temperatura ambiente na faixa angular de  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  passo 0,01, com tempo de exposição de 2 segundos no sistema de geometria Bragg Brentano, usando um tubo de Cu ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ). A técnica de difração de raios x corresponde à principal técnica de caracterização estrutural de materiais cristalinos. A principal aplicação da difração de raios x é na identificação e refinamento de estruturas cristalográficas de compostos cristalinos, sejam eles orgânicos ou inorgânicos.

## 5.4- Microscopia Eletrônica

A microscopia eletrônica de varredura e transmissão (MEV e MET) é uma das mais versáteis técnicas disponíveis para a observação e análise de propriedades morfológicas de materiais. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode

ser obtida quando as imagens são formadas; valores da ordem de dois a cinco nanômetros podem ser alcançados em condições ótimas. Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo. O equipamento utilizado na obtenção das imagens foi o modelo JSM – 6701F.

## 5.5- Magnetização

As propriedades magnéticas foram estudadas com a utilização de um Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV) do equipamento *Physical Property Measurement System* (PPMS), da fabricante *Quantum Design*. O estudo das propriedades magnéticas foi realizado através de medidas de magnetização em função da temperatura (T) e campo magnético (H). O método utilizado foi *Zero Field Cooling* (ZFC) e *Field Cooling* (FC) que consiste em realizar medidas magnéticas de acordo com a história térmica. Para a curva ZFC a amostra é resfriada na ausência de campo magnético até a temperatura desejada. Depois da estabilização de tal temperatura, um campo magnético é aplicado e mede-se a magnetização com o aumento da temperatura. A curva FC é obtida medindo a amostra resfriando sob a aplicação de um campo magnético.

## 6.0- Análise e Discussão dos Resultados

### 6.1- Propriedades Térmicas, Morfológicas e Estruturais

A análise térmica foi realizada com o objetivo de obter as temperaturas críticas de perda de massa bem como verificar se há transições de fase do material orgânico. Através da análise termogravimétrica é possível determinar a perda de material orgânico utilizado como matriz em função da temperatura, obtendo desta forma a fração em massa do material magnético. Outra análise das propriedades térmicas foi realizada através da técnica de calorimetria exploratória de varredura. Esta técnica permite estudar reações de transição endotérmicas e/ou exotérmicas em função da temperatura. A quantificação dessas reações pode ser realizada pelo cálculo de variação da entalpia e entropia. As medidas de TG e DSC estão representadas na Fig. 6.1. A Fig. 6.1 apresenta a variação da massa em função da temperatura para as amostras ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - AA@LI e  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$ -AA@LI). Uma variação acentuada é observada em 230 °C para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -AA@LI e em 217 °C para  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$ - AA@LI, com perda de massa de 8,40% e 4.10%, respectivamente. A estabilidade de perda de massa em porcentagem foi atingida na temperatura de 593 °C, com uma perda total de 76.30% para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -AA@LI e 634 °C com uma perda de 69.40% para  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$ - AA@LI. A perda de massa mostra haver uma grande quantidade do material funcionalizante. Para a confirmação de que o material restante do processo de termogravimetria é unicamente material nanoparticulado magnético realizou-se uma nova medida de difração de raios x como será mostrado mais a frente.

No intuito de confirmar a concentração do material nanoparticulado magnético presente na amostra, foi realizada medida de espectroscopia de absorção atômica no modo chama. Antes de realizar a caracterização das amostras, foi realizada medidas de uma solução padrão de ferro em seis concentrações diferentes (0,25 mg/L; 0,50 mg/L; 1,00 mg/L, 2,00 mg/L; 5,00 mg/L e 8,00 mg/L), adquirindo uma curva de referência. Em seguida foi determinada a concentração de ferro presente nas amostras, que ao analisar com base na curva de referência verificou uma porcentagem de 23,20% ( $\pm 1\%$ ) de material magnético para magnetita pura e 29,06% ( $\pm 1\%$ ) para a magnetita com cobalto. Estes resultados estão de acordo com o determinado através das medidas de TG.

As curvas de DSC para as amostras  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - AA@LI e  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$ - AA@LI demonstram eventos característicos de reações endotérmicas. O primeiro entre 80 e 110 °C, em ambos os gráficos, refere-se à desidratação do material. O segundo, e de maior intensidade, encontra-se na temperatura de 263 °C para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - AA@LI e 259 °C para  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$ - AA@LI, correspondendo à faixa de temperatura de transição da mudança de

estado físico da matriz orgânica. Realizando uma análise comparativa dos resultados entre as duas técnicas pode-se observar que, na região de maior intensidade de energia endotérmica no DSC, encontra-se na faixa de temperatura de ocorrência de perda de massa, por volta de 263°C. A segunda perda, menos acentuada, condiz com o segundo evento de maior intensidade do DSC, cuja temperatura é de 374°C.

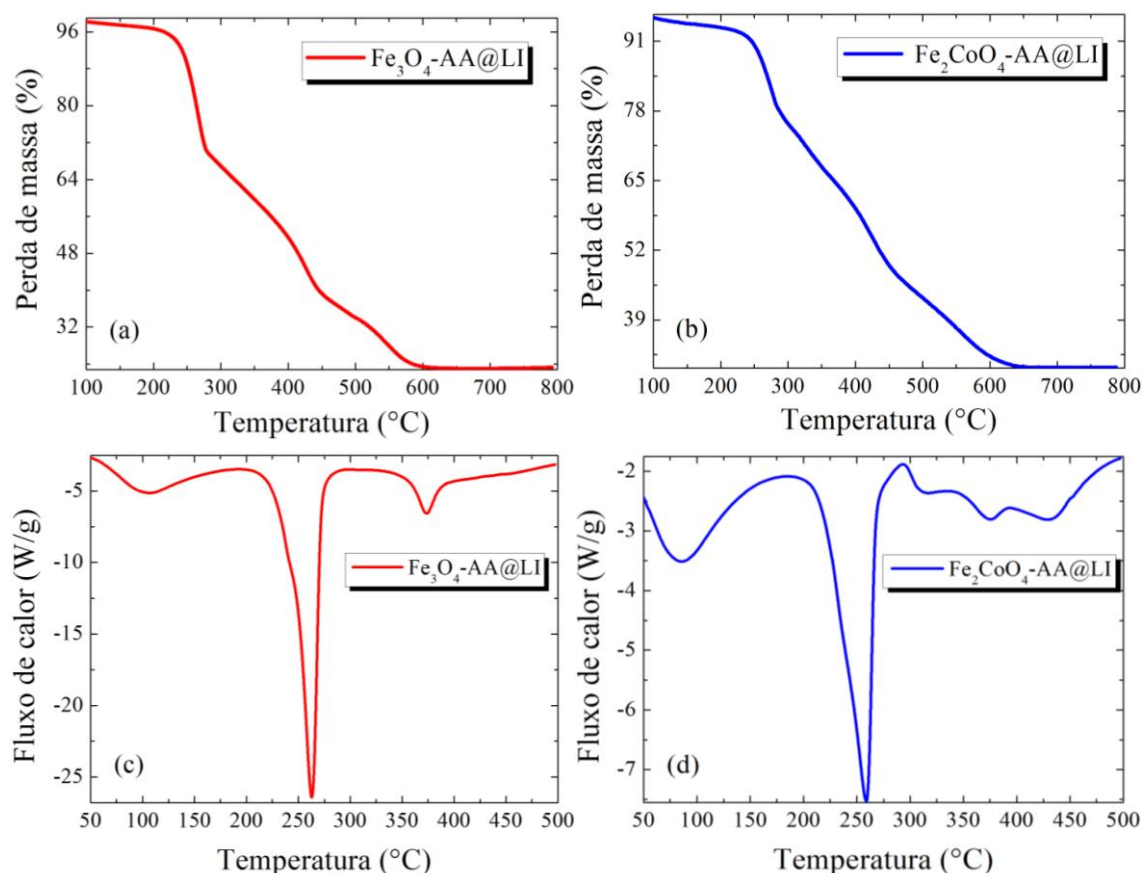


Fig. 6.1 - Medidas de TG e DSC das amostras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$  (a e c) e  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-AA@LI}$  (b e d) ambas funcionalizadas com L – aspártico.

A Fig. 6.2(a) apresenta a variação de massa em função da temperatura para a amostra de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$  sintetizada em meio aquoso. Uma variação acentuada é observada em 242 °C com uma variação de 22% de massa. É observado na Fig. 6.2 (a) que a variação da massa se mantém até a temperatura de 800 °C com uma perda total de 32% da matriz orgânica, diferente do ocorrido com as demais amostras onde a estabilização da variação da massa ocorreu em temperatura inferior a 600 °C. A variação de massa observada através da medida de TG (Fig. 6.2) para a amostra  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$  mostra haver a presença majoritária do material magnético. Como para as demais amostras, medidas de difração de raios x foram realizadas do material restante da análise termogravimétrica para a confirmação da presença do material nanoparticulado magnético, sendo mostrado mais a frente.

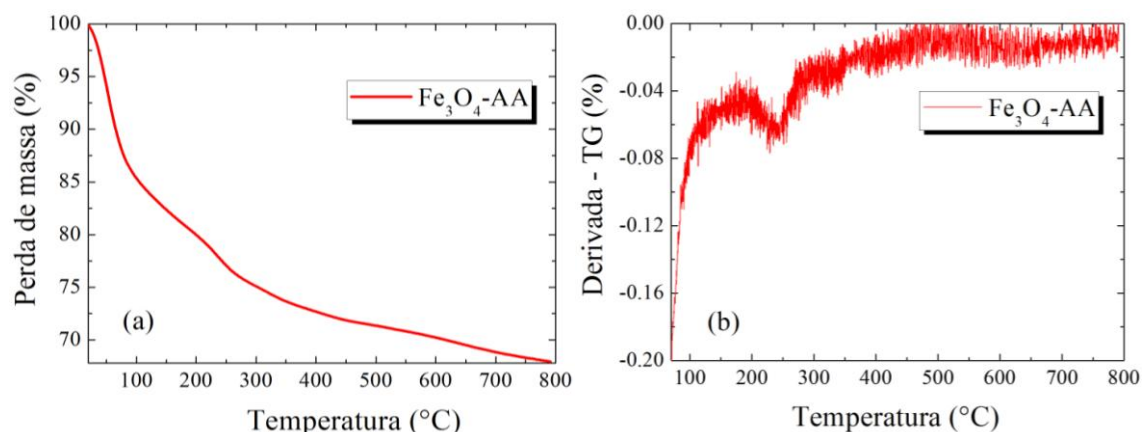


Fig. 6.2 – (a) Medidas de TG da amostra de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - AA sintetizadas em meio aquoso e (b) sua respectiva derivada.

As propriedades morfológicas das amostras foram estudadas através de medidas de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. As imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura são mostradas na Fig. 6.3, Fig. 6.4 e 6.5. Para a obtenção das imagens por microscopia eletrônica de varredura, foi utilizado o método de elétrons secundários e retro-espalhados, Fig. 6.3(b) e (d), Fig. 6.3(a) e (c), respectivamente. As ampliações ocorreram entre 45.000 e 150.000 vezes, visualizadas em uma escala de 100 nm.

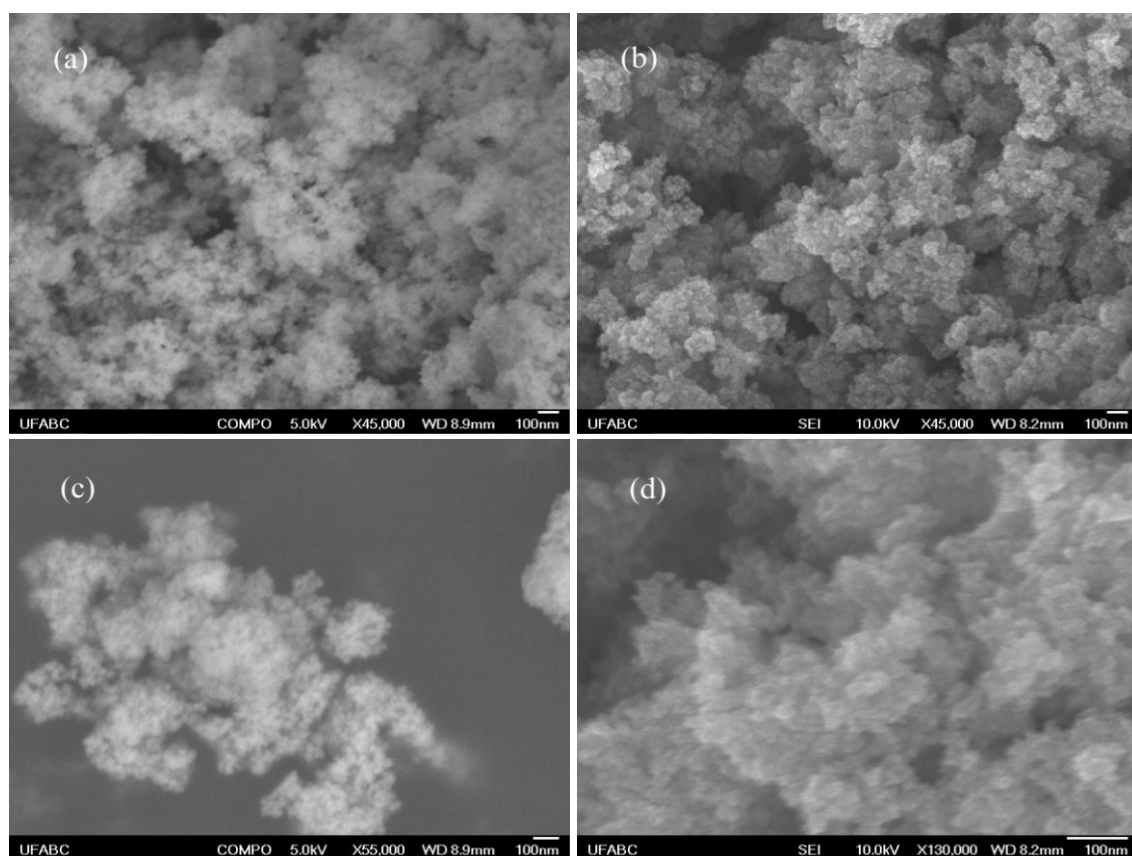


Fig. 6.3 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - AA@LI.

Nas Fig. 6.3(b) e (d) é observado morfologia quase esférica de pequenos diâmetros e uma heterogeneidade entre seus tamanhos. As imagens da Fig. 6.3 revelam um comportamento de agregação das nanopartículas magnéticas, sugerindo um efeito de atração magnética entre as partículas relacionadas aos pequenos diâmetros. Na obtenção das imagens para a amostra de magnetita dopada ( $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$ - AA@LI), mostradas na Fig. 6.4, a ampliação ocorreu entre 90.000 a 180.000 vezes, com uma escala de 100 nm. Diferente das imagens anteriores, onde é observada uma agregação das nanopartículas, nestas imagens é notada uma aglomeração, num formato de blocos de nanopartículas, dificultando a determinação dos tamanhos e morfologia.

As imagens para a amostra de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -AA foram obtidas através do método de elétrons secundários mostrados na Fig. 6.5. As ampliações ocorreram entre 75.000 e 160.000 vezes, com visualizações em escala de 100 nm. É observado através das imagens aglomeração entre as partículas com morfologia esférica e de pequenos diâmetros. Alternativa utilizada para a obtenção de imagens com maior resolução foi à caracterização por microscopia eletrônica por transmissão.

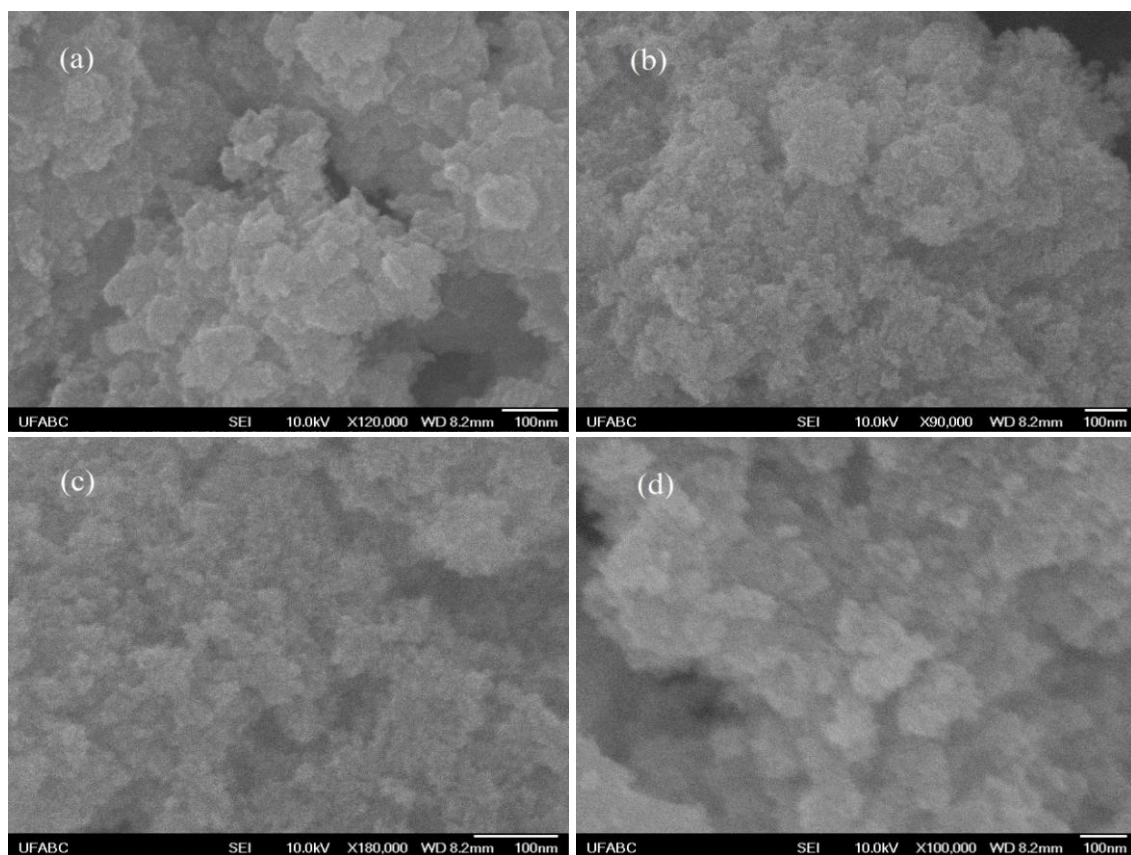


Fig. 6.4 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra de  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$ -AA@LI.

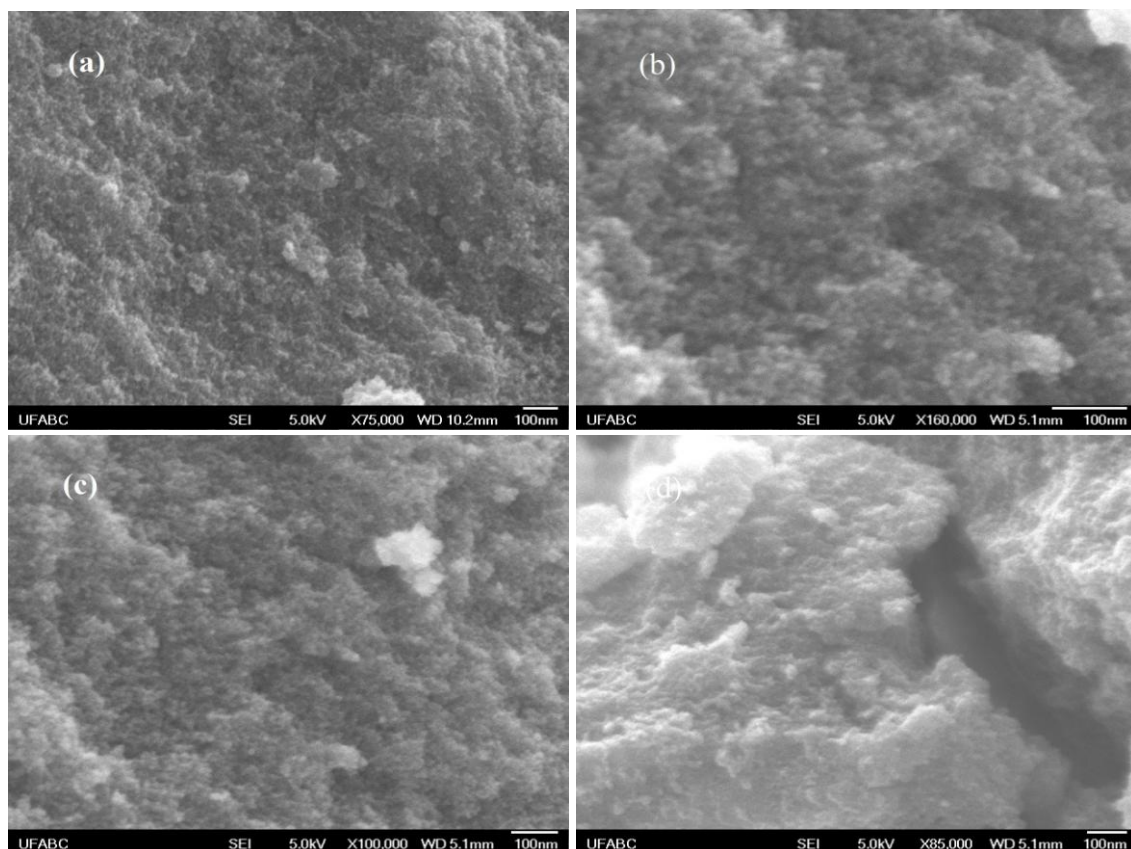


Fig. 6.5 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AA.

As Figs. 6.6(a) e (c) abaixo apresentam medidas de microscopia eletrônica de transmissão. As imagens expostas na Fig. 6.6(a) (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AA@LI) e 6.6(c) (Fe<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>-AA), apresentam morfologia irregular, mas se aproximando de esférica, com uma larga distribuição de tamanho. A largura da distribuição de tamanho é observada no histograma mostrado na Fig. 6.6(b) e Fig. 6.6(d). No histograma referente à Fig. 6.6(b), representando o conjunto de nanopartículas da magnetita, é observada uma distribuição de tamanhos entre 3 a 10 nm. Para a magnetita dopada, a distribuição de tamanhos está entre 8 e 32 nm, como mostrado no histograma da Fig. 6.6(d). Com base no ajuste realizado nos histogramas, é possível determinar o valor médio dos diâmetros das NPMs, sendo encontrado para as nanopartículas de magnetita um valor médio de 6 nm, e para a magnetita dopada um valor médio de 20 nm.

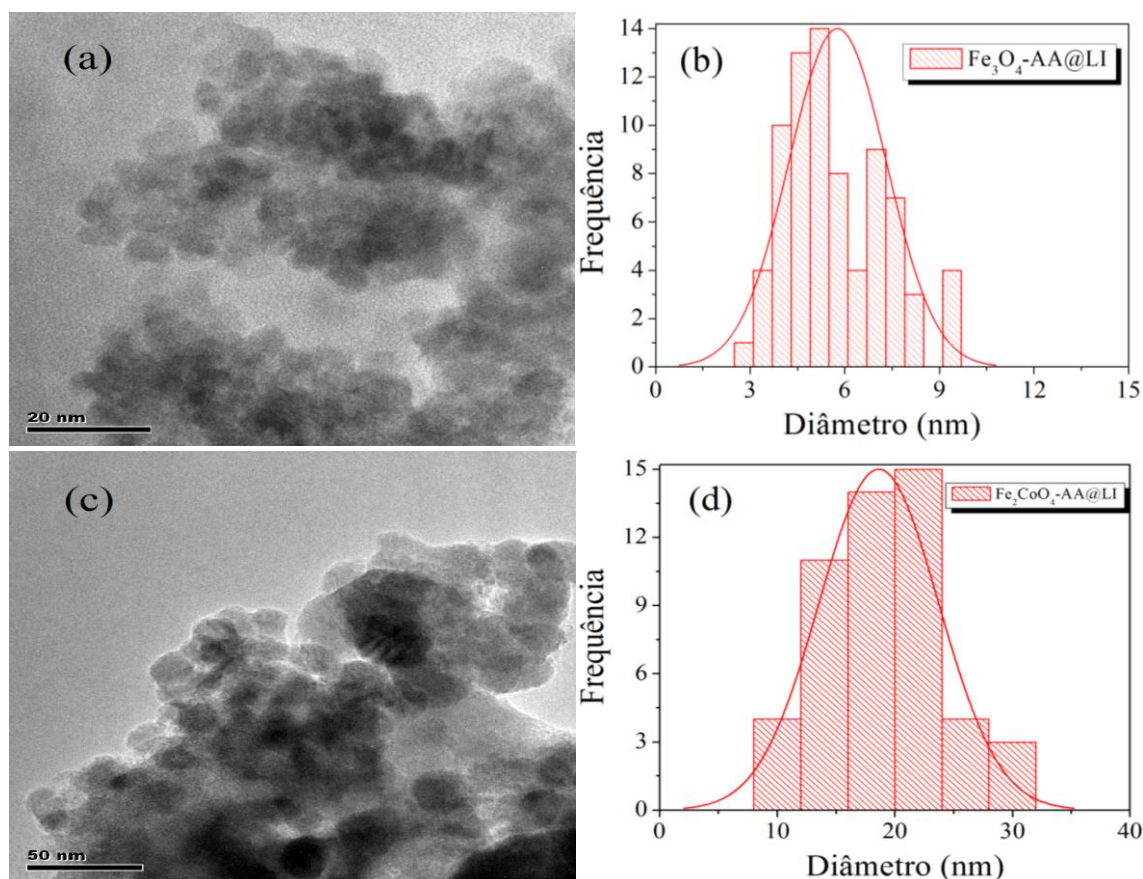


Fig. 6.6 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e os respectivos histogramas de distribuição de diâmetros para a amostra Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AA@LI (a) e (b) e para a amostra Fe<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>-AA@LI (c) e (d).

Na Fig. 6.7 e 6.8 são mostradas as medidas de difração de raios x para as amostras de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AA@LI, Fe<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>-AA@LI e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AA. Comparando as reflexões observadas na Fig. 6.7 a um banco de dados, (JCPDS 85-1436 e JCPDS 39-1523) foi possível identificar e confirmar as fases cristalinas das amostras em análise.

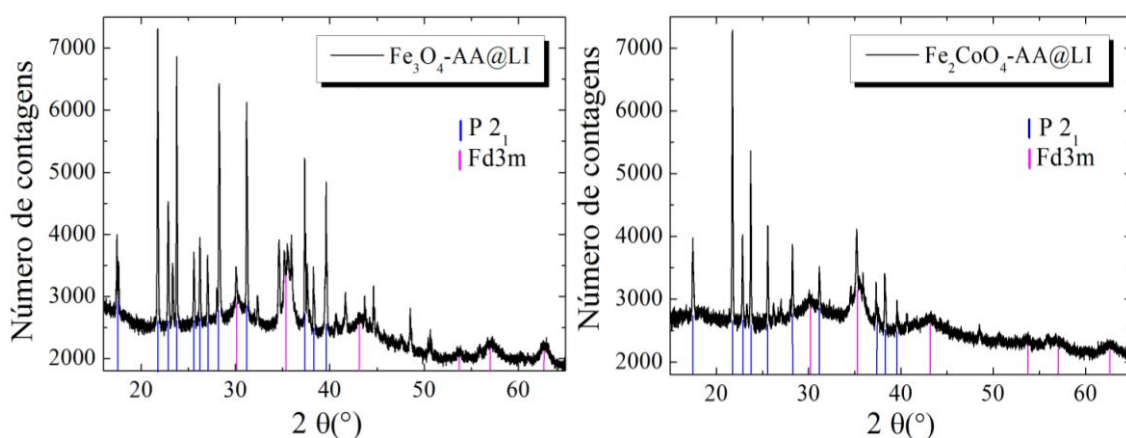


Fig. 6.7 - Difrátogramas de difração de raios x de nanopartículas para (a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AA@LI e (b) Fe<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>-AA@LI sintetizadas em meio líquido iônico. Observam-se dois conjuntos de reflexões referentes ao aminoácido (azul) e nanopartículas (magenta). Apenas as mais intensas referentes ao aminoácido foram indicadas.

Os difratogramas apresentaram para ambas as amostras picos característicos pertencentes à estrutura cúbica do tipo espinélio. Os difratogramas referente às amostras  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$ ,  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-AA@LI}$  também apresentam picos intensos e estreitos pertencentes à fase cristalina do aminoácido. As reflexões de Bragg pertencentes à fase cristalina cúbica ( $Fd3m$ ) do tipo espinélio identificada em magenta na Fig. 6.7 e 6.8 são das nanopartículas magnéticas. As reflexões referentes à cristalização do aminoácido são indicadas em azul na Fig. 6.7. Os índices de Miller (hkl), à distância interplanar e os parâmetros de rede das amostras  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$ ,  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-AA@LI}$ , foram estimados a partir dos ângulos observados no difratograma com a utilização do programa Powder4. Os valores encontrados estão resumidos nas tabelas que seguem logo abaixo. Os parâmetros de rede, obtidos pelo refinamento, encontram-se de acordo com a literatura.

Tabela 6.1 Valores da distância interplanar (d) e índices de Miller (hkl) para ambas as amostras.

Planos hkl	$2\theta$	$d(\text{\AA})$
220	$30,17^\circ$	2,96
311	$35,54^\circ$	2,52
400	$43,19^\circ$	2,09
511	$57,13^\circ$	1,61
440	$62,74^\circ$	1,48

Tabela 6.2 Parâmetros cristalográficos estruturais para a amostra  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$  e matriz.

Amostra	Fase	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$Fd3m$	8,37(8)	8,37(8)	8,37(8)	90	90	90
Aminoácido	$P2_1$	5,03(1)	6,80(1)	7,47(1)	90	100,54(7)	90

Tabela 6.3 Parâmetros cristalográficos estruturais para a amostra  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-AA@LI}$  e matriz.

Amostra	Fase	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$
$\text{Fe}_2\text{CoO}_4$	$Fd3m$	8,390(1)	8,390(1)	8,390(1)	90	90	90
Aminoácido	$P2_1$	5,11(1)	6,90(1)	7,59(1)	90	100,66(6)	90

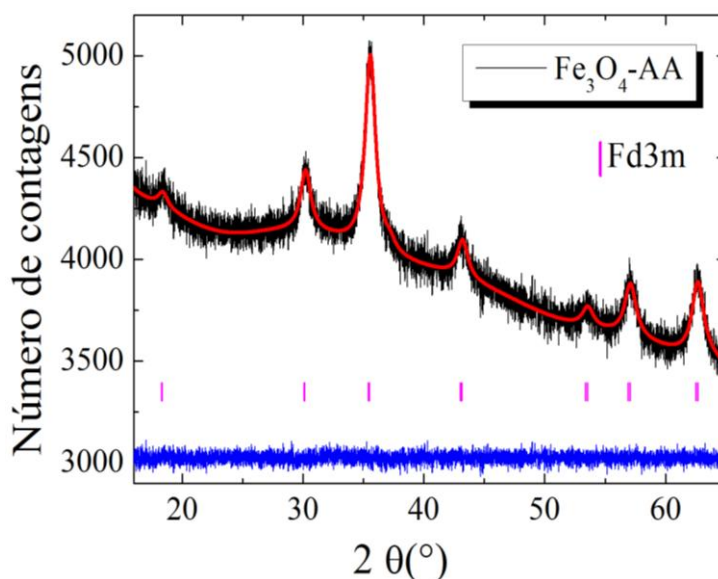


Fig. 6.8 - Difratomogramas de difração de raios x de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -AA sintetizada através do método de co-precipitação em meio aquoso.

Na Fig. 6.8 mostra a amostra produzida em matriz orgânica, ácido aspártico, mas sem a presença de líquido iônico. Nesta amostra não é observado reflexões referentes à cristalização do aminoácido. Neste caso, os parâmetros estruturais foram refinados através do método de Rietveld como mostrado na Fig. 6.8. Os valores encontrados estão resumidos nas tabelas logo abaixo.

Tabela 6.4 Valores da distância interplanar ( $d$ ) e índices de Miller ( $hkl$ ) para a amostra  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -AA.

Planos $hkl$	$2\theta$	$d(\text{\AA})$
220	$30,14^\circ$	2,96
311	$35,50^\circ$	2,53
400	$43,15^\circ$	2,09
422	$53,53^\circ$	1,71
511	$57,07^\circ$	1,61
440	$62,66^\circ$	1,48

Tabela 6.5 Parâmetros cristalográficos estruturais para a amostra  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -AA

Amostra	Fase	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$Fd3m$	8,401(2)	8,401(2)	8,401(2)	90	90	90

Amostras policristalinas apresentam inúmeros domínios cristalinos com orientações randômicas. A determinação do tamanho dos domínios com coerência cristalográfica (cristalitos) pode ser realizada utilizando a equação de Scherrer.

$$d_{hkl} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos(\theta)_{hkl}} \quad (6.1.1)$$

onde  $\lambda$  é o valor do comprimento de onda do feixe de raios x utilizado (1,54 Å).  $\beta$  é a largura a meia altura de uma dada reflexão de Bragg. Algumas correções devem ser feitas devido à largura da reflexão inerente ao instrumento. Esta correção é realizada pela subtração do valor da largura a meia altura originada do pico da amostra e a largura a meia altura obtida a partir de medidas de um material padrão, ambas as medidas na mesma faixa angular. A equação utilizada para devida correção é:

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2} \quad (6.1.2)$$

sendo  $\beta_{\text{exp}}$  a largura a meia altura da reflexão originado da amostra em análise e  $\beta_{\text{inst}}$  é o alargamento da resolução instrumental obtida do cristal de alumina utilizado como padrão. Para obter um valor preciso de  $\beta$ , o perfil das reflexões de Bragg foi ajustado utilizando uma função gaussiana. O valor da largura a meia altura da reflexão do plano cristalográfico (440) (posição angular 62,76 graus) foi encontrada para a magnetita pura em meio a líquido iônico e fazendo uso da equação de Scherrer, o diâmetro médio foi determinado ser 6,2 nm. No caso da magnetita dopada, o valor da largura a meia altura determinado pela reflexão do plano cristalográfico (511) (posição angular 56,80 graus) leva a um diâmetro de 7,4 nm. Realizando um cálculo médio dos valores dos tamanhos obtidos, tem-se para a  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$  um tamanho médio de 7,7 nm e para  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-AA@LI}$  o tamanho médio de 8,8 nm. Os resultados combinados de DRX e MET indicam que a amostra  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$  possui monodomínio (6 nm através de MET e 7,4 DRX) cristalográfico enquanto que a  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-AA@LI}$  possui três domínios cristalográficos (20 nm através de MET e 8,8 DRX). A determinação do tamanho de cristalito para a magnetita sintetizada em meio aquoso foi realizada a partir dos dados obtidos com o refinamento do difratograma, utilizando uma derivação da equação de Scherrer. O diâmetro médio do cristalito determinado após o refinamento do difratograma foi de 8,0 nm.

Medidas de difração de raios x também foram realizadas nas amostras após a realização das medidas de termogravimetria. As medidas de TG foram realizadas até a temperatura máxima de 800 °C. As reflexões de Bragg do material após a análise de TG são mostradas nas Figs. 6.9 e 6.10.

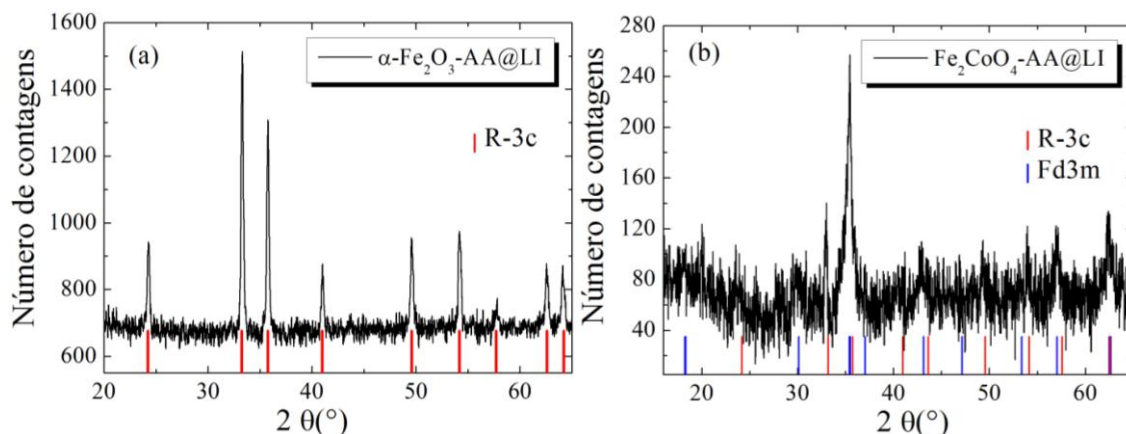


Fig. 6.9 – Difratogramas de raios x das amostras  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$  e  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-AA@LI}$ , após tratamento térmico realizado durante as medidas de termogravimetria.

Os difratogramas mostrados na Fig. 6.9 evidenciam a ocorrência de transição de fase cristalográfica após o aquecimento das amostras em 800 °C. As reflexões de Bragg mostradas na Fig. 6.9(a) são da fase cristalina romboédrica (*R-3c*) pertencente à nanopartículas de hematita, representadas em vermelho. As reflexões de Bragg referentes à amostra  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-AA@}$  mostram a presença de duas fases cristalográficas, uma pertencente à hematita (em vermelho) e outra referente à magnetita (em azul) sendo esta a fase majoritária. A mesma transição de fase ocorre para a amostra sintetizada em meio aquoso através do método de co-precipitação como mostrado na Fig. 6.10. Essa figura também revela a fase romboédrica pertencente à hematita.

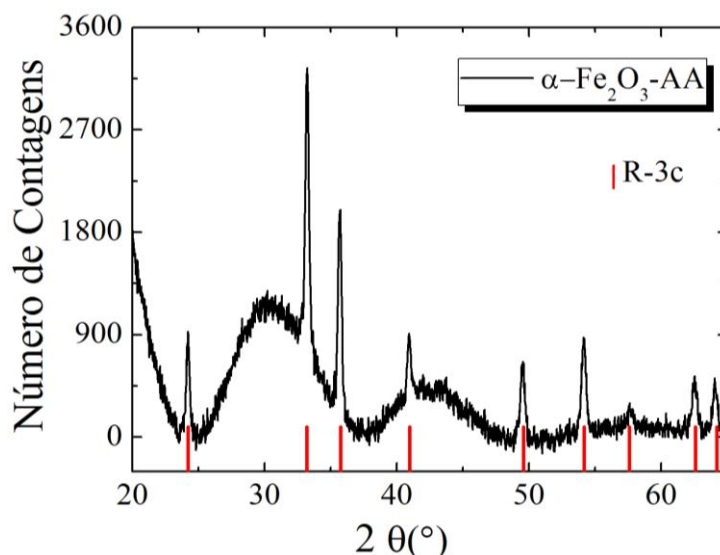


Fig. 6.10 – Difratogramas de raios x das amostras  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$  após tratamento térmico realizado durante as medidas de termogravimetria.

A hematita pode ser formada através do processo de oxidação partindo da magnetita. Porém o processo de formação da hematita através do processo de oxidação

ainda é muito discutido na literatura [<sup>56</sup>]. Alguns autores indicam a conversão direta da magnetita para hematita em temperaturas acima de 600 °C. Outros autores indicam um processo intermediário, onde a magnetita transita primeiramente para maghemita e somente depois, com o contínuo aumento da temperatura, ocorre à formação de hematita. Estas transições são dependentes da temperatura, do processo de oxidação ou do tamanho do cristalito das nanopartículas [<sup>57</sup>]. A hematita também pode ser formada através da oxidação da maghemita sintetizada através de rotas químicas. Como dito acima tanto a magnetita quanto a maghemita se cristalizam com o mesmo grupo de simetria e parâmetros de rede muito próximos. Isso faz com que não seja possível a identificação do tipo de composto somente através de dados obtidos com a difração de raios x.

## 6.2- Propriedades Magnéticas

As propriedades magnéticas podem ser determinadas através de medidas de magnetização em função da temperatura e em função de um campo magnético aplicado. As medidas de magnetização em função da temperatura foram realizadas usando a metodologia ZFC/FC. Através da medida ZFC pode-se determinar a região de transição entre os estados de bloqueio e superparamagnético. Medidas de magnetização em função do campo aplicado podem fornecer a coercividade e a magnetização remanente, as quais determinam com maior clareza o comportamento dos momentos magnéticos e a presença ou não do estado superparamagnético.

### 6.2.1- Magnetita $Fe_3O_4$

Medidas de magnetização em função da temperatura em dois campos magnéticos diferentes usando o método ZFC/FC são mostradas na Fig. 6.11. Observa-se que a magnetização (ZFC) para a amostra  $Fe_3O_4$ -AA@LI aumenta com o aumento da temperatura atingindo um máximo por volta de  $T = 140$  K e  $T = 49$  K para os campos de 50 Oe e 500 Oe, respectivamente. O mesmo é observado para a amostra  $Fe_3O_4$ -AA, porém o ponto máximo da curva é alcançado na temperatura de  $T = 150$  K e  $T = 80$  K, também para os campos magnéticos de 50 Oe e 500 Oe, respectivamente. Acima destas temperaturas a magnetização começa a diminuir. Essa temperatura crítica está relacionada com a temperatura de bloqueio do conjunto de nanopartículas magnéticas.

Através da temperatura de bloqueio e da constante de anisotropia pode-se realizar uma estimativa do diâmetro das nanopartículas usando a Eq. 4.2.6. Os valores da constante de anisotropia utilizada na estimativa do diâmetro foi determinada experimentalmente cujos valores são  $1,19 \times 10^5$  erg/cm<sup>3</sup> para a amostra  $Fe_3O_4$ -AA@LI e  $2,07 \times 10^5$  erg/cm<sup>3</sup> para a  $Fe_3O_4$ -AA. A determinação dos valores de anisotropia é mostrada abaixo no texto. Os valores do diâmetro determinados foram de 18,8 nm para a amostra  $Fe_3O_4$ -AA@LI e de 16,8 nm para a amostra de  $Fe_3O_4$ -AA. A curva FC aumenta monotonicamente com a diminuição da temperatura, separando-se da curva ZFC revelando irreversibilidade do sistema. A priori, esses resultados sugerem que o conjunto de nanopartículas está bloqueado abaixo da temperatura de bloqueio e pode se comportar de forma superparamagnética acima.

Como é observado na Fig. 6.11, não é possível determinar com exatidão o ponto de transição do estado bloqueado para o estado superparamagnético devido provavelmente à distribuição de tamanhos. A forma do máximo na curva ZFC mostrado na Fig. 6.11 evidência a existência de uma distribuição de temperaturas de bloqueio.

Desta forma é normalmente aceito na literatura a determinação de uma temperatura média de bloqueio. Esta definição é atribuída para um sistema superparamagnético não ideal. É importante salientar que, o ponto de irreversibilidade na curva FC de sistemas de nanopartículas com comportamento superparamagnético ideal coincide com a temperatura de bloqueio.

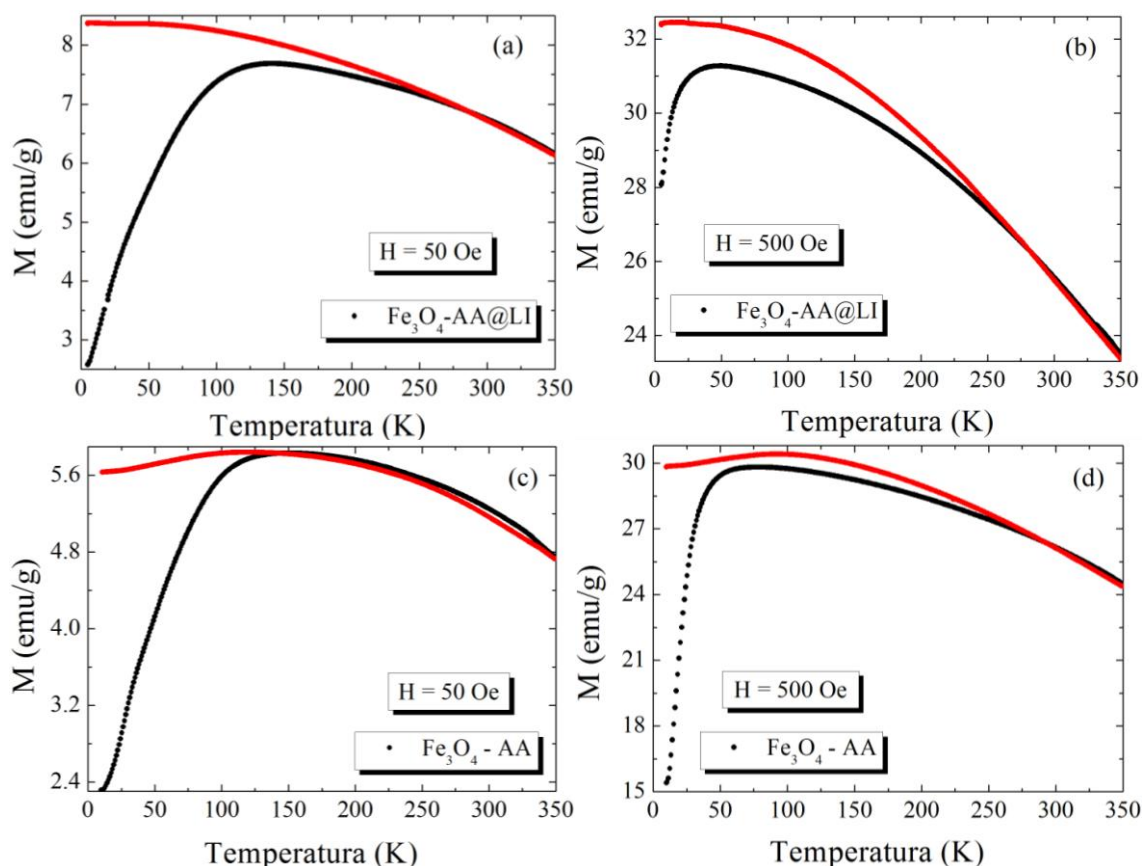


Fig. 6.11 - Curvas de magnetização (ZFC/FC) em função da temperatura para a amostra  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$  em dois campos magnéticos, 50 Oe e 500 Oe.

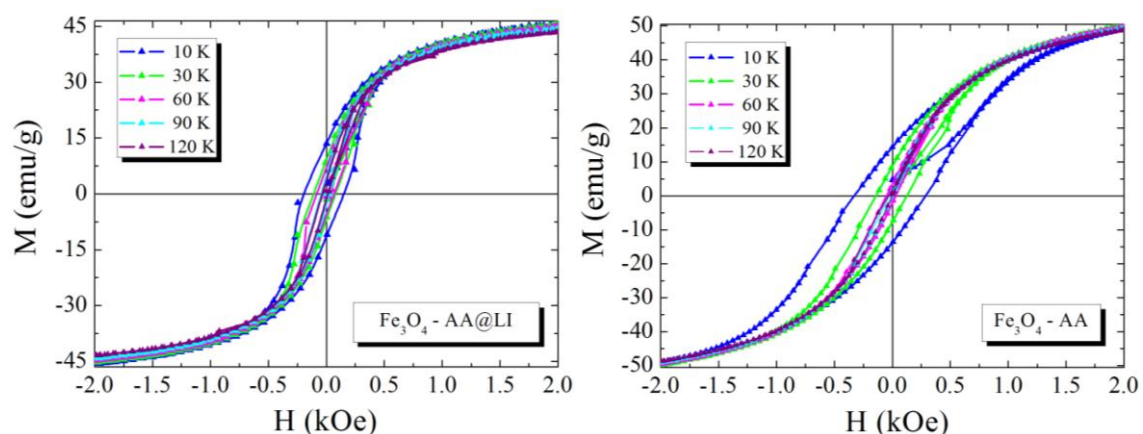


Fig. 6.12 - Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado em temperaturas abaixo da temperatura de bloqueio para  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$ .

As medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado são apresentadas na Fig. 6.12. Essa Figura mostra as medidas obtidas abaixo da temperatura de bloqueio do sistema. A temperatura de bloqueio aqui considerada é referente ao campo magnético aplicado de 50 Oe, sendo  $T_B = 140$  K para  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$  e  $T_B = 150$  K para  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$ . Como discutido na introdução, nesse estado magnético observa-se a ocorrência de magnetização remanente levando à observação da presença de um campo coercivo.

As medidas de magnetização em temperaturas abaixo de  $T_B$  foram realizadas em campos magnéticos de até 2000 Oe. Realizando uma análise dessas medidas pode-se observar a presença de magnetização remanente e campo coercivo sugerindo que as nanopartículas magnéticas estão no estado bloqueado. O valor da coercividade em função da temperatura das curvas mostradas na Fig. 6.12 foi estimado como:  $H_C = [(H_C^+) - (H_C^-)]/2$ , sendo os valores de  $H_C$  obtidos a partir dos ramos das curvas de histerese em campos magnéticos crescentes e decrescentes. Os valores do campo coercivo obtidos em função da temperatura para  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$  são mostrados na Fig. 6.13 (a e c), respectivamente.

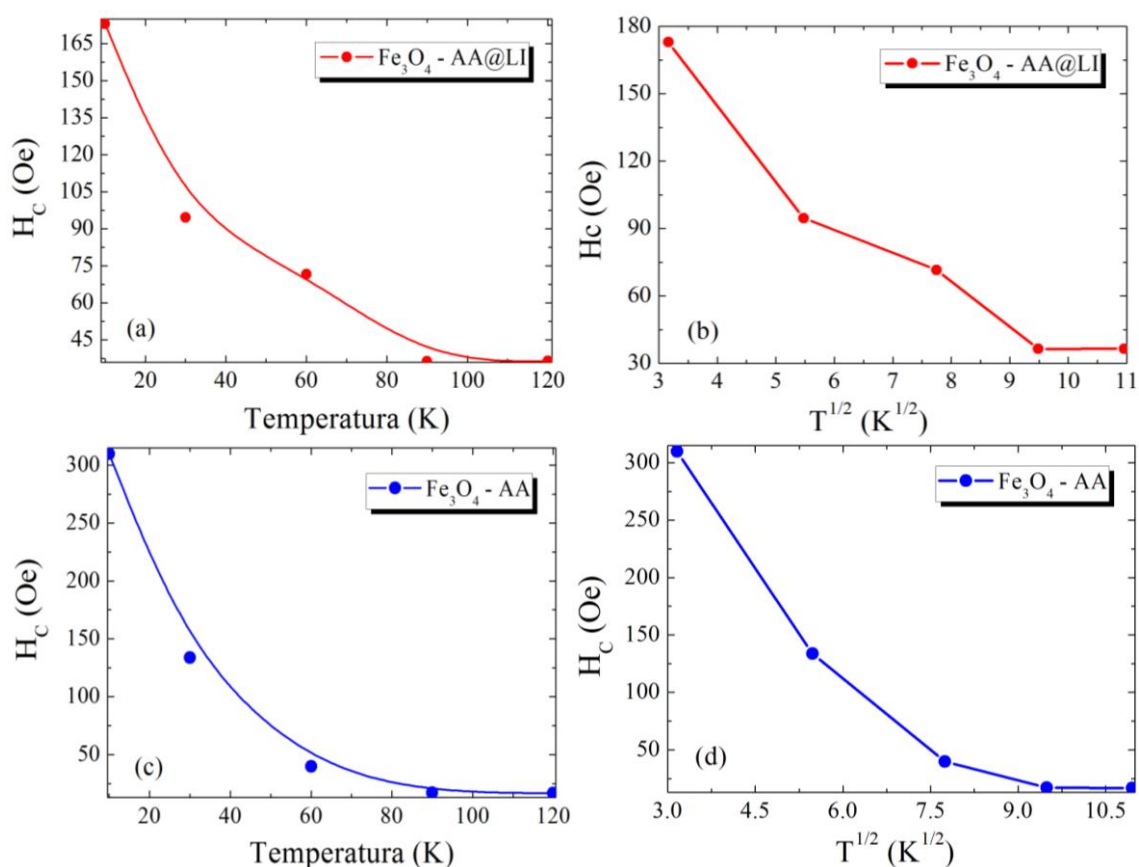


Fig. 6.13 – (a e c) Campo coercivo em função da temperatura (b e d) campo coercivo em função da raiz quadrada da temperatura para  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$  respectivamente.

Na Fig. 6.13 (b e d) é ilustrado o comportamento do campo coercivo em função da raiz quadrada da temperatura para as amostras  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$ , respectivamente. Observa-se claramente um comportamento não linear. Esse resultado revela que a Eq. 4.3.1 não descreve adequadamente a dinâmica destas partículas em função da temperatura. O desvio da linearidade pode estar relacionado com outras contribuições provavelmente associadas a uma distribuição de anisotropia. A partir do campo coercivo (coeficiente linear) e da  $M_{\text{SAT}}$  do material *Bulk* ( $480 \text{ emu/cm}^3$ ) foi estimado o valor da anisotropia experimental através da Eq. 4.3.2. O valor da anisotropia experimental encontrado para  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$  é de  $1,19 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ , estando próximo do valor de anisotropia da magnetita *Bulk*. O mesmo cálculo foi realizado para  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$  obtendo o valor de anisotropia de  $2,07 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ , sendo superior ao valor de anisotropia da magnetita *Bulk*.

As medidas de magnetização em função do campo magnético acima de  $T_B$  são mostradas na Fig. 6.14. Valores de coercividade iguais a zero caracterizam que as nanopartículas estão no estado superparamagnético.

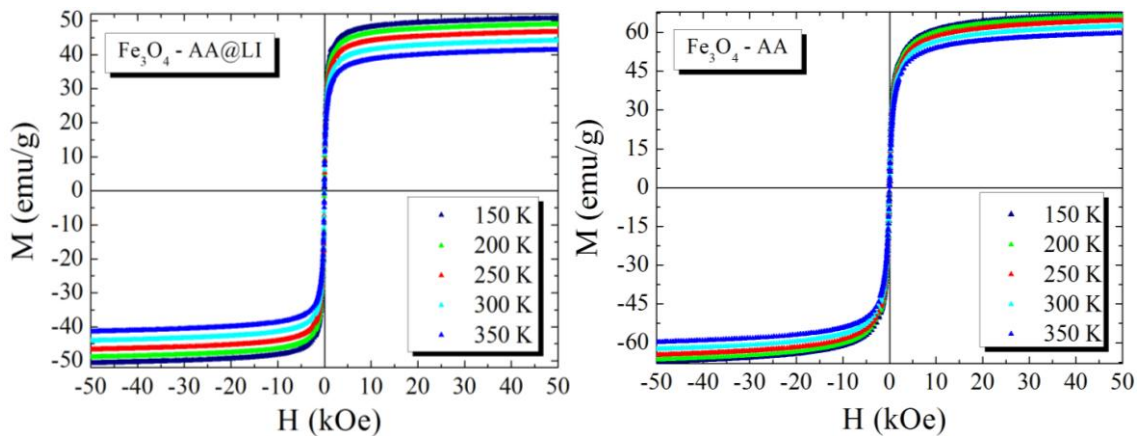


Fig. 6.14 - Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado para  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$  em temperaturas acima de  $T_B$ .

Uma forma de verificar o comportamento superparamagnético de um conjunto de nanopartículas é através da equação abaixo:

$$\frac{M}{M_{\text{SAT}}} = L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \quad (6.2.1)$$

As medidas de magnetização ao serem representadas como  $M/M_{\text{SAT}}$  em função de  $H/T$ , mostrada na Fig. 6.15, podem revelar evidências do comportamento superparamagnético das nanopartículas. Em um sistema superparamagnético convencional, onde não existe interação entre as partículas, anisotropia desprezível e distribuição de tamanhos monodispersa, as curvas  $M/M_{\text{SAT}}$  em função de  $H/T$  colapsam

em uma única curva universal. A Fig. 6.15 mostra claramente que as curvas de magnetização referentes às nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$  encontram-se próximo de colapsarem em uma única curva. No entanto, as curvas de magnetização referentes às nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$  divergem um pouco deste comportamento esperado - a normalização não leva ao colapso em uma curva universal, pois pequenos desvios são observados.

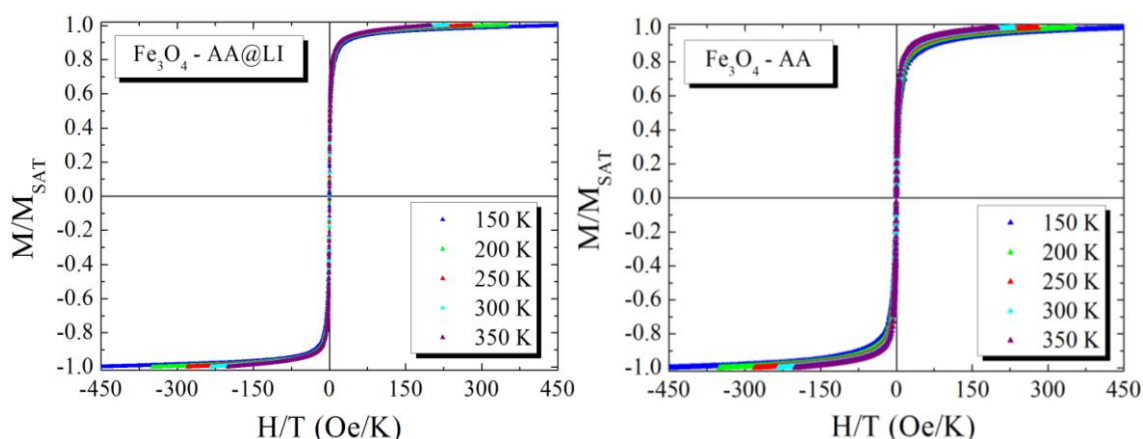


Fig. 6.15 - Curvas de magnetização dividida pela magnetização de saturação em função do campo magnético aplicado dividido pela temperatura para  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$ .

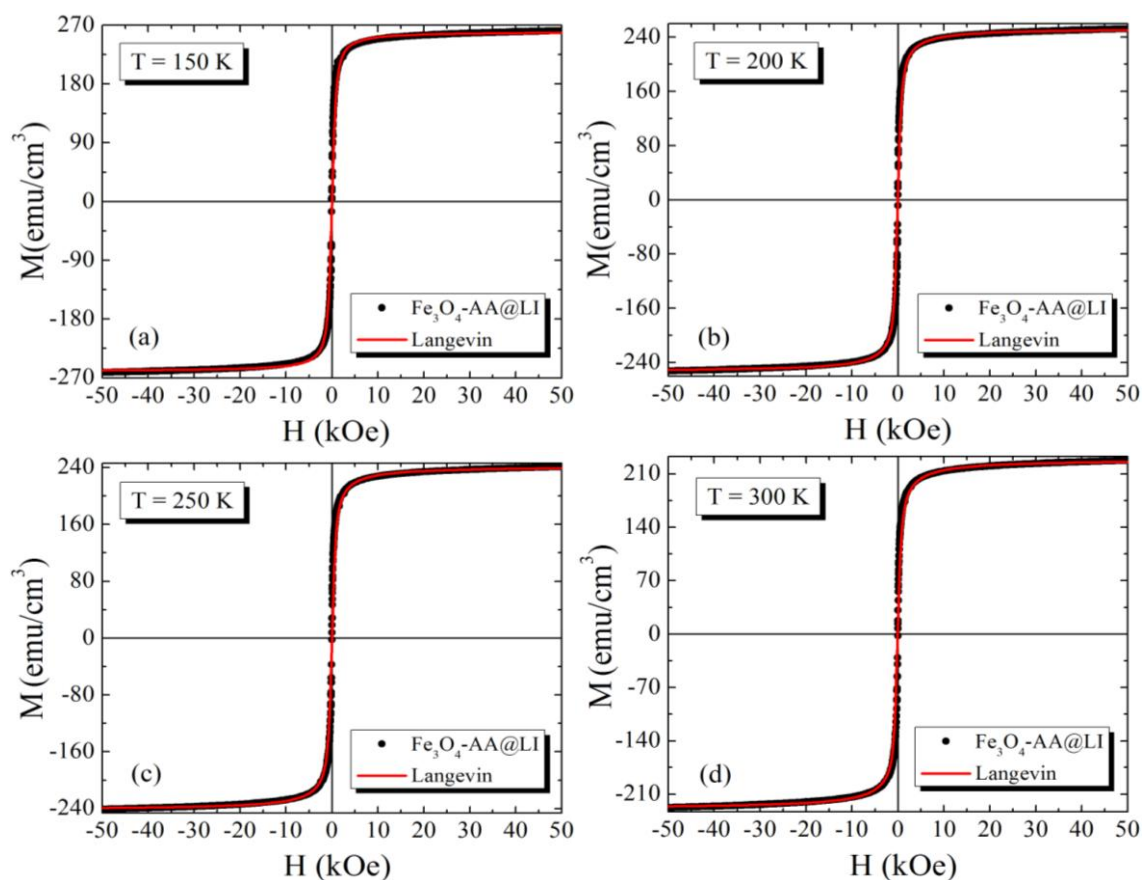


Fig. 6.16 - Ajuste das medidas de magnetização em função de campo magnético obtidas em várias temperaturas usando a equação de Langevin para a amostra  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$ .

O diâmetro médio e a largura da distribuição de tamanho podem ser obtidos através do ajuste das medidas de magnetização em função do campo magnético. Neste sentido, os ajustes usando a equação de Langevin, Eq.4.2.12, foram realizados para várias temperaturas. Para ajustar as curvas de magnetização, usando o programa Origin 8.0, foi criado um código compatível com a linguagem desse programa. O ajuste é iniciado introduzindo valores iniciais de  $\mu_0$ ,  $\sigma_\mu$  e  $M_{SAT}$ . Alguns ajustes representativos são mostrados nas Fig. 6.16 e 6.17. Observa-se ajustes excelentes com  $\chi^2$  próximo de 1. Os valores extraídos do ajuste realizados em diversas temperaturas são mostrados nas Tabelas 6.6 e 6.7.

Tabela 6.6 Valores de  $M_{SAT}$ ,  $\mu_0$  e  $\sigma_\mu$  obtidos através do ajuste das curvas de  $M$  vs.  $H$  para a amostra  $Fe_3O_4$ -AA@LI.

T (K)	$M_{SAT}$ (emu/cm <sup>3</sup> )	$\mu_0$ (10 <sup>-16</sup> emu)	$\sigma_\mu$
150 K	260,1(7)	0,99(2)	0,95(7)
200 K	253,3(1)	1,49 (2)	1,46(2)
250 K	241,6(2)	1,72(2)	1,43(2)
300 K	229,0(2)	2,00(2)	1,57(2)
350 K	215,3(1)	2,23(2)	1,64(1)

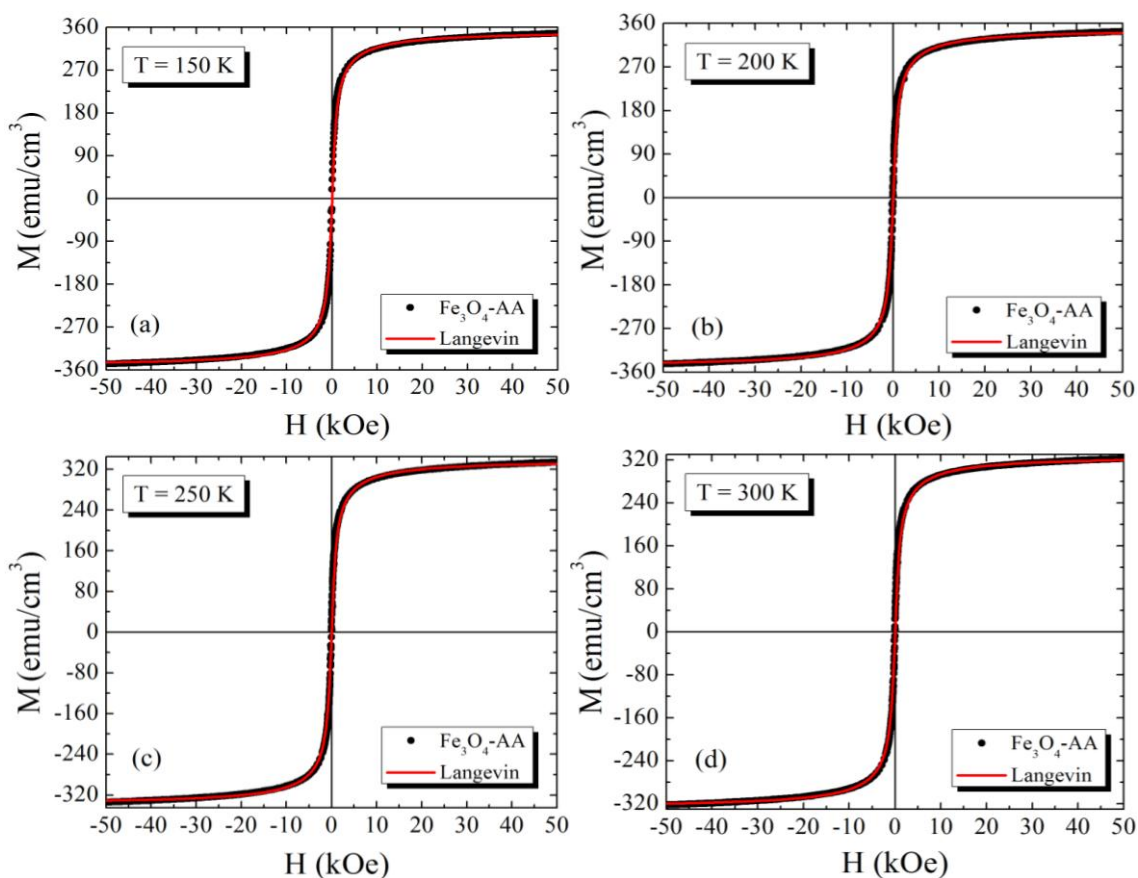


Fig. 6.17 - Ajuste das medidas de magnetização em função de campo magnético obtidas em várias temperaturas para a amostra  $Fe_3O_4$ -AA. Os dados foram ajustados usando a equação de Langevin.

Tabela 6.7 Valores de  $M_{SAT}$ ,  $\mu_0$  e  $\sigma_\mu$  obtidos através do ajuste das curvas de M vs. H para a amostra  $Fe_3O_4-AA$ .

T (K)	$M_{SAT}$ (emu/cm <sup>3</sup> )	$\mu_0$ (10 <sup>-16</sup> emu)	$\sigma_\mu$
150 K	352,0 (6)	0,45 (1)	1,33 (3)
200 K	348,7 (3)	0,60 (1)	1,39 (0)
250 K	338,9 (5)	0,76 (1)	1,38 (2)
300 K	327,6 (4)	0,88 (1)	1,40 (2)
350 K	312,4 (4)	1,00 (1)	1,30 (2)

Através do momento efetivo mediano ( $\mu_0$ ) obtido do ajuste acima pode-se obter o valor do diâmetro médio utilizando a eq. 4.2.14. Na determinação do diâmetro médio, faz-se necessário realizar a conversão do momento efetivo mediano em momento efetivo médio. Esta conversão é realizada por meio da eq. 4.2.13. Por exemplo, o momento efetivo mediano obtido em T = 350 K para  $Fe_3O_4-AA@LI$  é  $2,23 \times 10^{-16}$  emu e o respectivo momento efetivo médio é de  $8,56 \times 10^{-16}$  emu. O diâmetro médio do conjunto de nanopartículas na temperatura de T = 350 K é de 19,65 nm. Os valores obtidos através dos ajustes são mostrados nas Tabelas 6.8 e 6.9.

$$d = \left( 8,56 \cdot 10^{-16} \text{ emu} \frac{6}{\pi 215,30 \text{ emu/cm}^3} \times \frac{1 \text{ m}^3}{1 \cdot 10^6 \text{ cm}^3} \right)^{1/3} = 19,65 \text{ nm}$$

Tabela 6.8: Valores do momento efetivo médio (em unidades de emu e magneton de Borh), diâmetro médio das nanopartículas e distribuição de diâmetros calculados através das equações acima (amostra  $Fe_3O_4-AA@LI$ ).

T (K)	$\mu$ (10 <sup>-16</sup> emu)	$\mu$ ( $\mu_B$ )	d (nm)	$\sigma_d$
150 K	1,55	16.713	10,44	0,32
200 K	4,32	46.582	14,82	0,49
250 K	4,78	51.542	15,57	0,48
300 K	6,86	73.970	17,88	0,52
350 K	8,56	92.301	19,65	0,55

Tabela 6.9: Valores do momento efetivo médio (em unidades de emu e magneton de Borh), diâmetro médio das nanopartículas e distribuição de diâmetros calculados através das equações acima (amostra  $Fe_3O_4-AA$ ).

T (K)	$\mu$ (10 <sup>-16</sup> emu)	$\mu$ ( $\mu_B$ )	d (nm)	$\sigma_d$
150 K	1,09	11.753	8,40	0,44
200 K	1,58	17.037	9,53	0,46
250 K	1,97	21.242	10,35	0,46
300 K	2,34	25.231	11,10	0,46
350 K	2,33	25.123	11,25	0,43

A Fig. 6.18 (a e b) revela que a magnetização de saturação diminui com o aumento da temperatura. Em uma interpretação simples, esta diminuição está relacionada com o aumento da energia térmica do sistema resultando em uma maior desordem magnética. A temperatura tende a desalinhar os momentos de dipolo magnético fazendo com que a resultante, magnetização, diminua. Tal comportamento pode ser descrito através da lei de Bloch. A lei de Bloch leva em conta ondas de spins e é descrita pela seguinte equação:

$$M_{sat} = M_0(1 - BT^\alpha) \quad (6.2.2)$$

onde  $M_0$  é a magnetização de saturação em baixa temperatura,  $B$  e  $\alpha$  são a constante e expoente de Bloch, respectivamente.

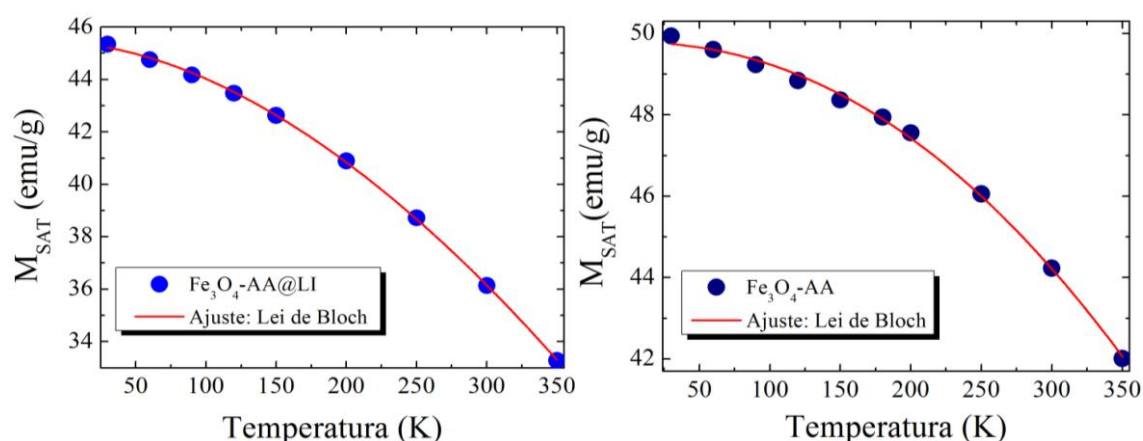


Fig. 6.18 – Variação da magnetização de saturação em função da temperatura para as temperaturas abaixo e acima de  $T_B$  com o respectivo ajuste dos dados obtido através da lei de Bloch para as amostras de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AA@LI e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AA.

O valor da constante e expoente de Bloch determinados através do ajuste foi de  $9,6 \times 10^{-6}$  e 1,7 para a amostra Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AA@LI e de  $6,30 \times 10^{-7}$  e 2,1 para a amostra de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AA, respectivamente. O valor da constante e expoente de Bloch para o *Bulk* é de  $3,3 \times 10^{-6}$  e 1,5. Observa-se que o valor da constante de Bloch do material Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AA@LI é maior quando comparado com o material *Bulk*. Por outro lado, o expoente de Bloch da amostra de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AA é maior do que o expoente do material Fe *Bulk*. Esses resultados indicam uma maior dependência da magnetização com a temperatura para as amostras nanoestruturadas quando comparado com o material volumoso. Essa dependência pode ter sua origem na flutuação dos momentos magnéticos contidos em cada amostra. É conhecido que tais flutuações são mais pronunciadas na superfície da nanopartícula do que em seu interior. Desta forma, é sugerido que a diminuição do tamanho das nanopartículas resulta em um aumento das flutuações que, em consequência, resulta em

um aumento dos valores da constante e expoente de Bloch. Realizando uma análise comparativa e qualitativa entre as amostras, pode-se sugerir que a amostra  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$  tem uma maior dependência com a temperatura. Com os valores da constante e expoente de Bloch obtido através do ajuste da curva de magnetização de saturação em função da temperatura é possível determinar a temperatura crítica do conjunto de nanopartículas. A temperatura crítica determinada através da constante e expoente de Bloch foi de  $T_C = 892$  K para a amostra de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$  e de  $T_C = 894$  K para  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$ . Dessa forma, observa-se que as nanopartículas apresentaram valores de temperatura críticas entre a temperatura crítica da magnetita bulk que é de  $T_C = 858$  K e maghemita  $T_C = 918$  K.

Um resultado importante sobre possíveis interações críticas entre as nanopartículas pode ser obtido através da variação do tamanho em função da temperatura. Em um sistema SPM ideal o tamanho da partícula não depende da temperatura. O diâmetro médio obtido através das medidas de magnetização aumenta com o aumento da temperatura como mostrado na Fig. 6.19 (a e b). Esse resultado indica desvios do comportamento SPM e pode ser entendido levando em conta a presença de regiões magnéticas congeladas e/ou frustradas em altas temperaturas. Essas regiões podem estar localizadas na superfície formando uma camada magnética “morta”. O aumento da temperatura faz com que as regiões escapem da anisotropia, se alinhem com o campo e comecem a contribuir para a magnetização total. Esse fenômeno é revelado no aumento do diâmetro magnético. Outro resultado interessante é revelado quando se compara a variação do diâmetro em função da temperatura nas duas amostras em estudo. Enquanto que a amostra  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$  dobra de tamanho (varia de 10 nm em  $T = 150$  K a 20 nm em  $T = 350$  K), a amostra  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$  aumenta apenas 30 % (varia de 8,5 nm a 11,2 nm).

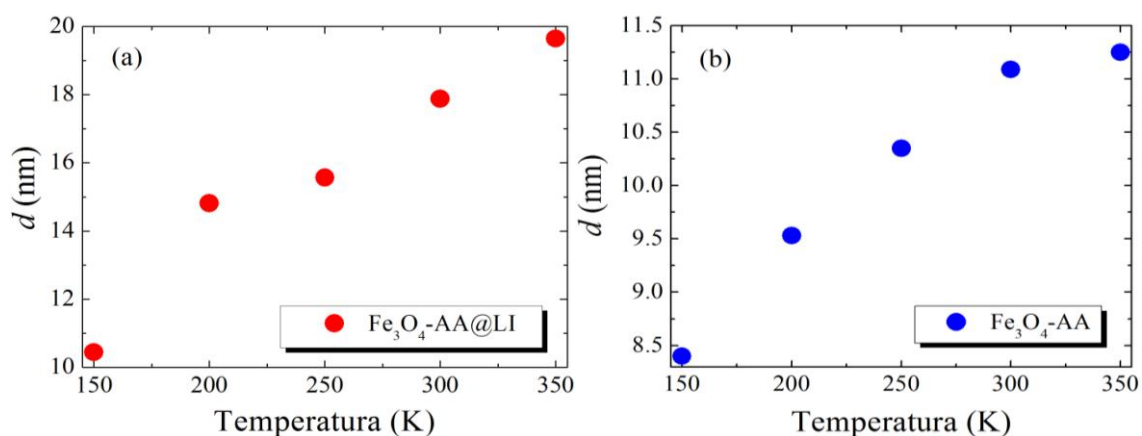


Fig. 6.19 – Variação do diâmetro médio das nanopartículas em função da temperatura para as amostras  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$  (a) e  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$  (b). Os diâmetros foram obtidos através do ajuste das curvas de magnetização em função do campo magnético - Langevin.

Medidas de espectroscopia Mössbauer são mostradas na Fig. 6.20(a) e (b). As medidas foram realizadas com o intuito de obter um melhor entendimento acerca do ordenamento magnético e dinâmica de relaxação de spin. Essas medidas foram realizadas na magnetita pura sintetizadas em meio iônico e meio aquoso. As Fig. 6.20(a) e (b) ilustram espectros de transmissão para ambas as amostras. Os dubletos são originados da interação do gradiente de campo elétrico com o momento de quadrupolo elétrico do núcleo. Já a presença de sextetos indica uma interação dipolar magnética que provoca um desdobramento hiperfino de seis linhas no espectro do Fe. A Fig. 6.20(a) mostra a medida de espectroscopia Mössbauer para a amostra  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$ . É observado dois conjuntos de linhas de absorção, sendo um conjunto com seis linhas de absorção, representando um ordenamento magnético e outro de duas linhas de absorção representando um sistema magneticamente desordenado. Os dubletos observados em ambas as amostras sugerem um estado superparamagnético. Já as seis linhas de absorção referentes ao ordenamento magnético revelam interação dipolar com tempo de relaxação muito alto comparado com o tempo de medida. Este resultado sugere nanopartículas com formação de multidomínios magnéticos ou nanopartículas de grandes diâmetros com temperatura de bloqueio acima da temperatura ambiente. Na Fig. 6.20(b) observam-se duas linhas de absorção centrais, dubleto, representando um desdobramento quadrupolar (interação de origem elétrica). Este comportamento evidencia uma rápida relaxação dos spins do  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$  característica de nanopartículas no estado superparamagnéticas.

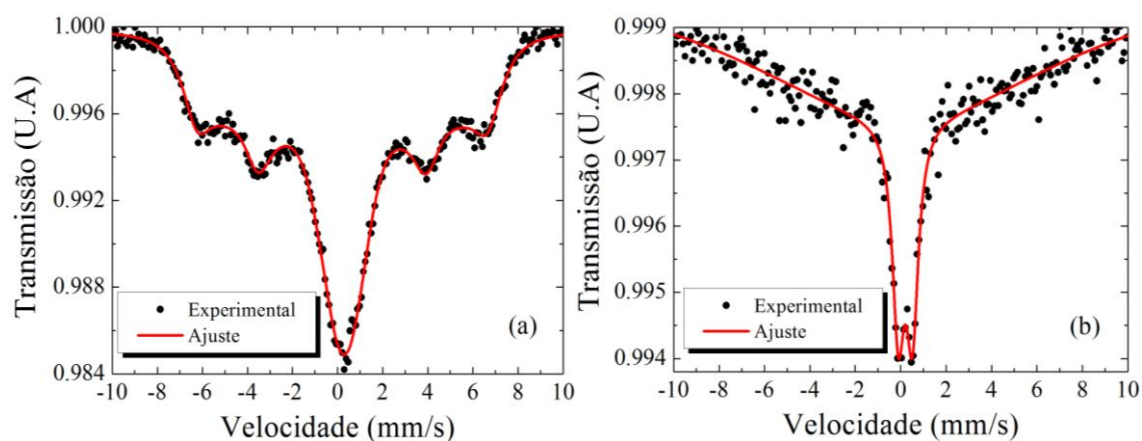


Fig. 6.20 – Espectros Mossbauer medidos em temperatura ambiente para as amostras de (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$  e (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$ .

### 6.2.2- Magnetita $Fe_2CoO_4$

As medidas de magnetização (ZFC/FC) para a amostra  $Fe_2CoO_4$ -AA@LI são mostradas na Fig. 6.21. A magnetização (ZFC), como na amostra de  $Fe_3O_4$ -AA@LI, aumenta com o aumento da temperatura atingindo o máximo por volta de  $T = 186$  K. Acima de  $T = 186$  K, a magnetização diminui caracterizando esta temperatura como a temperatura de bloqueio desse sistema. Como realizado para as amostras de magnetita pura, o diâmetro das nanopartículas foi estimado através da Eq. 4.2.6. O diâmetro estimado na temperatura de 186 K é de 8,1 nm. A constante de anisotropia usada no cálculo foi obtida experimentalmente, cujo valor é de  $2,57 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup>. Ao diminuir a temperatura sob a aplicação do campo magnético, a curva FC aumenta monotonamente revelando irreversibilidade, separando da curva ZFC na temperatura de  $T = 200$  K. Essas características representam a existência de um comportamento de nanopartículas magnéticas bloqueadas abaixo de  $T_B = 186$  K, e acima um comportamento superparamagnético. A forma arredondada da curva na região de máximo sugere a existência de uma distribuição de temperaturas de bloqueio. Porém, diferente da amostra de  $Fe_3O_4$ -AA, a temperatura de irreversibilidade  $T_{irr} = 200$  K, encontra-se próximo da região de máximo da curva determinada como sendo de  $T = 186$  K.

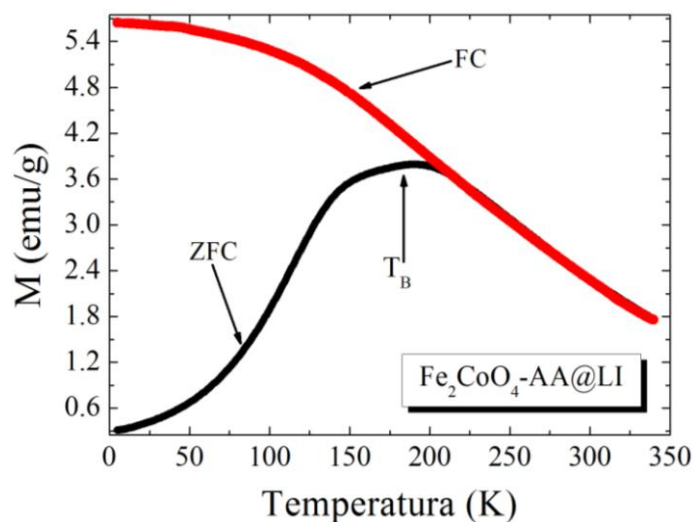


Fig. 6.21 - Magnetização (ZFC/FC) em função da temperatura para  $Fe_2CoO_4$ -AA@LI.

As medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado nas temperaturas abaixo de  $T_B$  são mostradas na Fig. 6.22, enquanto as medidas acima de  $T_B$  são mostradas na Fig. 6.24. As medidas de magnetização foram realizadas com aplicação de campo magnético de até 50 kOe em várias temperaturas, divididas entre as temperaturas abaixo e acima de  $T_B$ .

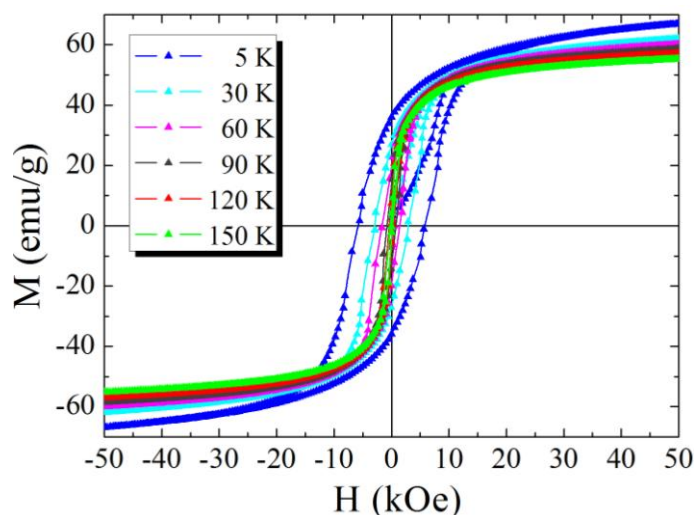


Fig. 6.22 - Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado em temperaturas abaixo de  $T_B$  para  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-AA@LI}$ .

Nas curvas de magnetização em função do campo magnético é observado o comportamento característico de materiais FM revelado pela presença de magnetização remanente e campo coercivo diferentes de zero. Esta característica evidencia o comportamento das nanopartículas no estado bloqueado. O comportamento das curvas de magnetização é diretamente influenciado pela energia térmica, notado através da diminuição do campo coercivo com o aumento da temperatura.

A curva do campo coercivo em função da temperatura é mostrada na Fig. 6.23 (a). Em um sistema de nanopartículas magnéticas não interagentes com eixos de anisotropia uniaxiais orientados aleatoriamente, segue o modelo descrito na eq. 4.3.1, como mostrado na Fig. 6.23(b).

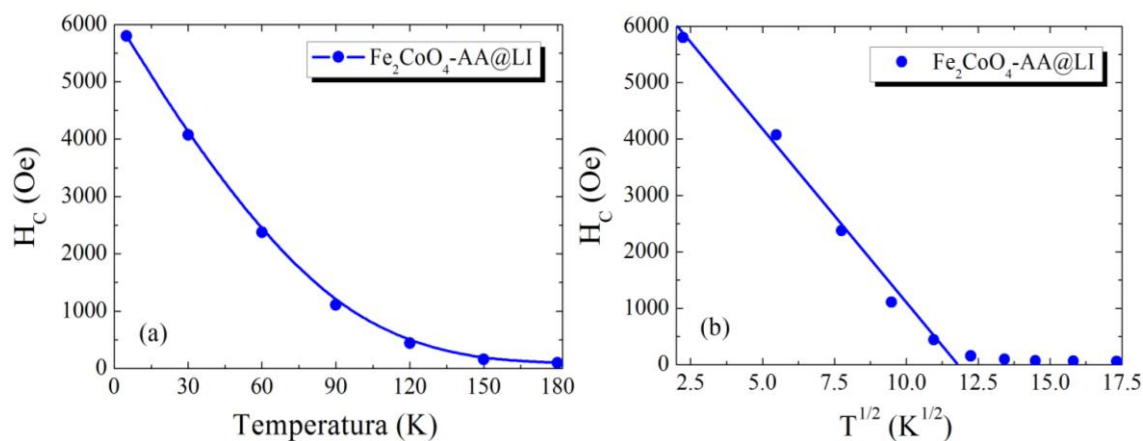


Fig. 6.23 – (a) Curva de campo coercivo em função da temperatura e (b) campo coercivo em função da raiz quadrada da temperatura.

O decréscimo do campo coercivo com  $T^{1/2}$  pode ser ajustado por uma reta. O ajuste da curva fornece parâmetros para a determinação da constante de anisotropia e para a determinação do diâmetro médio das nanopartículas. Os parâmetros obtidos com

o ajuste da curva de campo coercivo em função de  $T^{1/2}$  são o  $H_{CO}$  e  $T_B^{1/2}$ . A anisotropia é determinada através da eq. abaixo

$$K_{\text{exp}} = \frac{H_{CO} M_{SAT}}{0,958} \quad (6.2.3)$$

sendo  $K_{\text{exp}}$  a constante de anisotropia a ser determinada,  $H_{CO}$  o valor da coercividade obtido através do ajuste da curva de campo coercivo em função de  $T^{1/2}$  e  $M_{SAT}$  a magnetização de saturação. O valor de anisotropia obtido através da Eq. 7.1 é de  $2,57 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ .

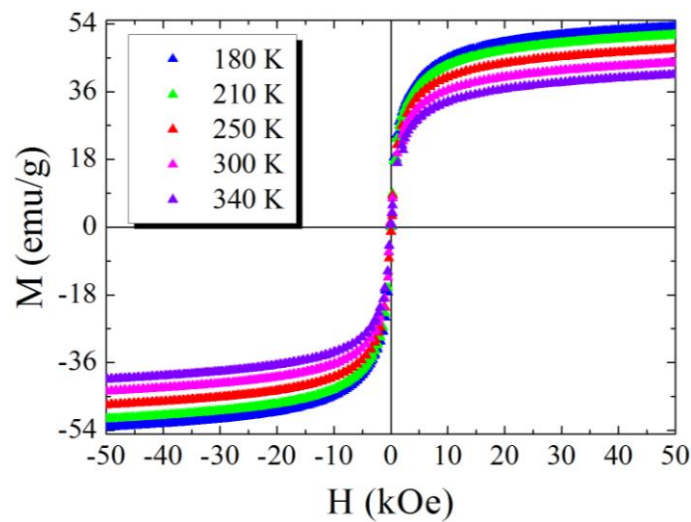


Fig. 6.24 - Medidas de magnetização em função do campo magnético em temperaturas acima de  $T_B$  para  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-AA@LI}$ .

Acima de 180 K, as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado mostram o efeito de reversibilidade, apresentando magnetização remanente e campo coercivo nulos. Este comportamento evidencia o estado SPM das nanopartículas. Uma análise do comportamento superparamagnético de um conjunto de nanopartículas é realizado ao representar as medidas de magnetização  $M/M_{SAT}$  em função de  $H/T$ , como mostra a Fig. 6.25.

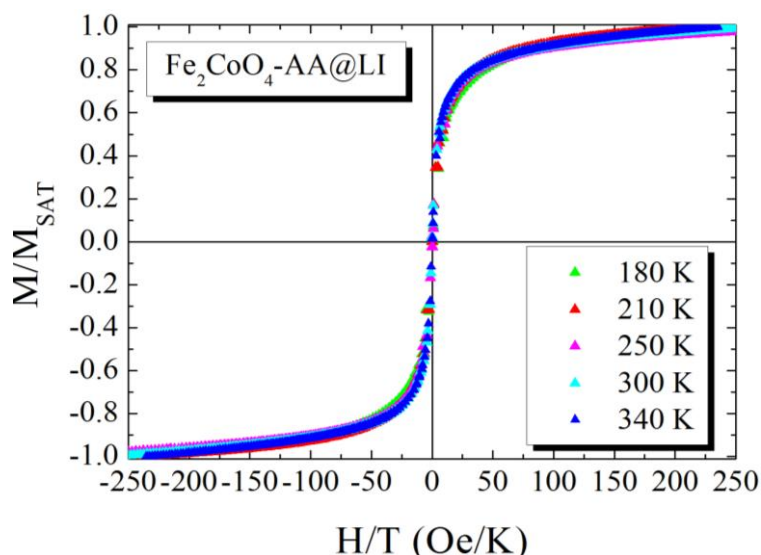


Fig. 6.25 – Curvas de magnetização dividida pela magnetização de saturação em função do campo magnético aplicado dividido pela temperatura para  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-AA@LI}$ .

A lei de escala do superparamagnetismo prevê que, em um sistema de partículas não interagentes e com anisotropia desprezível, as curvas de magnetização obtidas em diferentes temperaturas colapsam em uma curva universal quando  $M/M_{\text{SAT}}$  é grafada em função  $H/T$ . A Fig. 6.25 mostra as curvas de magnetização dividida pela magnetização de saturação em função do campo magnético aplicado dividido pela temperatura. Observa-se a sobreposição das curvas nas temperaturas acima de  $T_B$ , evidenciando o comportamento superparamagnético das nanopartículas. Informações sobre o diâmetro médio das nanopartículas e a largura de distribuição foram obtidas através do ajuste das curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado usando a equação de Langevin. Desta forma, através da eq. 4.2.12 os ajustes foram realizados em várias temperaturas. Alguns ajustes representativos são mostrados na Fig. 6.26. Os valores extraídos do ajuste das curvas de magnetização em diversas temperaturas são mostrados na tabela 6.10.

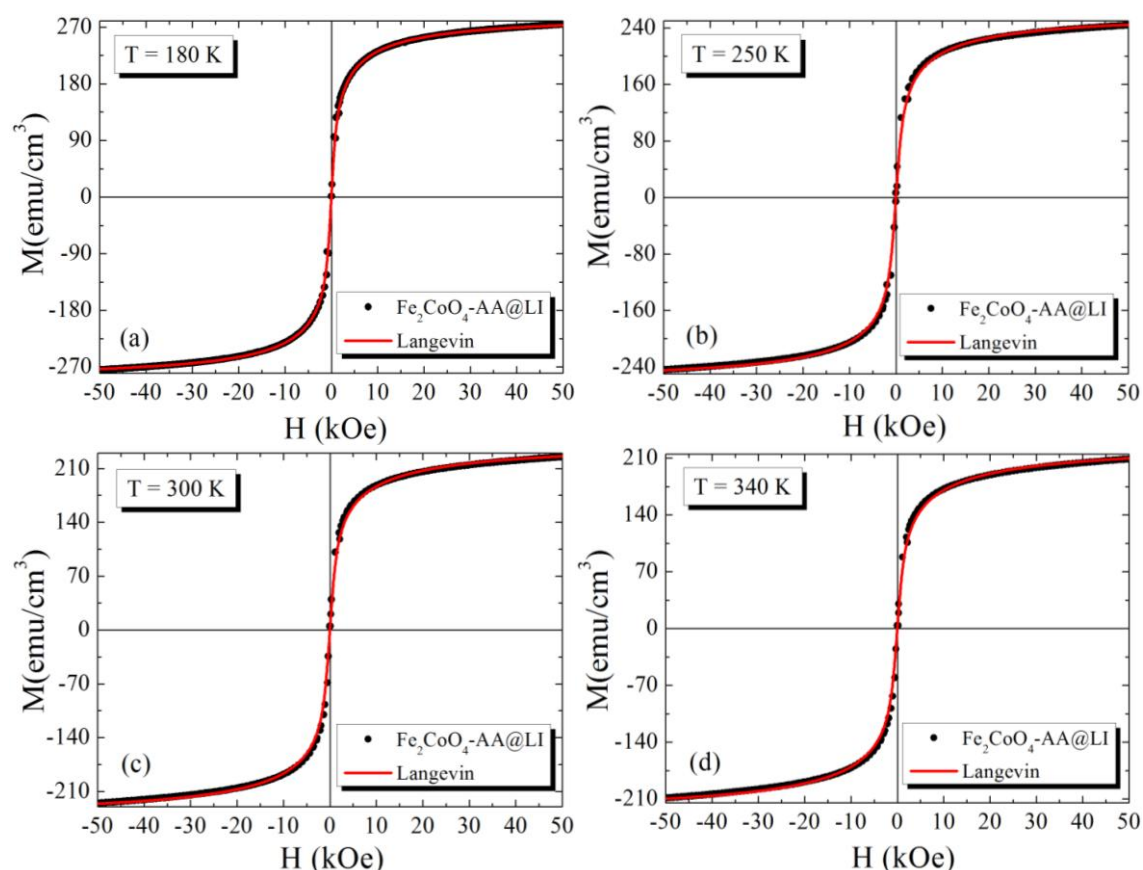


Fig. 6.26 - Ajustes das medidas de magnetização em função de campo magnético aplicado obtido em várias temperaturas. Os dados foram ajustados usando a Eq.4.2.12.

Tabela 6.10. Valores de  $M_{SAT}$ ,  $\mu_0$  e  $\sigma_\mu$  obtidos através do ajuste das curvas de  $M$  vs.  $H$ .

T (K)	$M_{SAT}$ (emu/cm <sup>3</sup> )	$\mu_0$ ( $10^{-16}$ emu)	$\sigma_\mu$
180 K	291,0(5)	0,26	1,63 (2)
210 K	278,3(5)	0,31	1,65 (2)
250 K	263,3(6)	0,32	1,68 (3)
300 K	246,7(6)	0,36	1,82 (3)
340 K	231,2(4)	0,36	1,81 (1)

Com o ajuste pode-se obter o momento efetivo mediano de cada conjunto de nanopartículas. Utilizando a eq. 4.2.14 pode-se também obter o diâmetro médio das nanopartículas magnéticas. Por exemplo, na temperatura de  $T = 300$  K e momento médio de  $1,88 \times 10^{-16}$  emu e o diâmetro médio é de 11,35 nm. Os valores dos diâmetros e dos são mostrados na tabela 6.11.

Tabela 6.11 Valores do momento efetivo médio (em unidades de emu e magnéton de Borh), diâmetro médio das nanopartículas e distribuição de diâmetros.

T (K)	$\mu$ ( $10^{-16}$ emu)	$\mu$ ( $\mu_B$ )	$d$ (nm)	$\sigma_D$
180 K	0,98	10.567	8,63	0,54
210 K	1,21	13.047	9,40	0,55
250 K	1,31	14.125	9,83	0,56
300 K	1,88	20.271	11,35	0,61
340 K	1,85	19.948	11,52	0,60

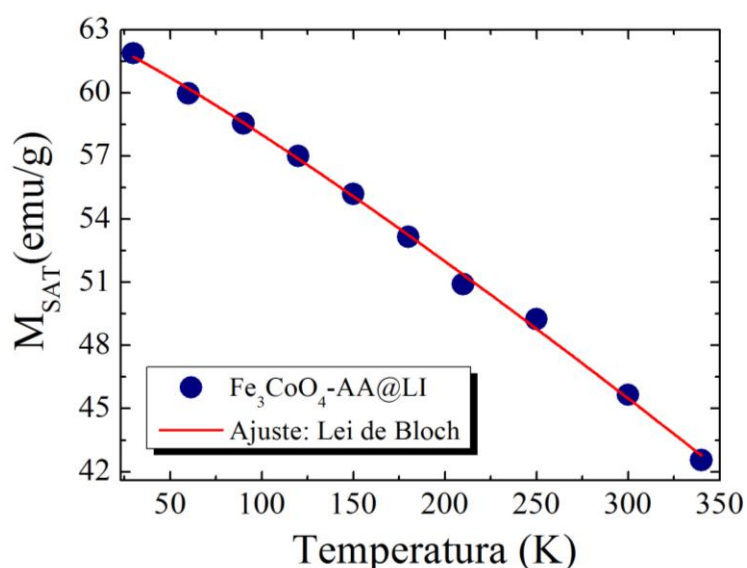


Fig. 6.27 - Magnetização de saturação em função da temperatura com o respectivo ajuste dos dados usando a lei de Bloch.

A Fig. 6.27 mostra o comportamento da magnetização de saturação em função da temperatura. Como para as amostras de magnetita pura ( $Fe_3O_4-AA@LI$  e  $Fe_3O_4-AA$ ), a magnetização de saturação diminui com o aumento da temperatura descrita através da lei de Bloch. O valor da constante e expoente de Bloch determinados através do ajuste foi de  $3,9 \times 10^{-4}$  e 1,2. O valor da constante e expoente de Bloch para  $Fe_{Bulk}$  é de  $3,3 \times 10^{-6}$  e 1,5. Observa-se que o valor da constante de Bloch do material  $Fe_2CoO_4-AA@LI$  é maior quando comparado com o material *Bulk*. A temperatura crítica para  $Fe_2CoO_4-AA@LI$  também foi determinada através dos parâmetros adquiridos através do ajuste. A temperatura crítica determinada para este conjunto de nanopartículas é de  $T_C = 693$  K. Diferente das amostras de magnetita pura que apresentaram valor da temperatura crítica maior em relação ao material volumoso. A magnetita dopada possui uma temperatura crítica de  $T_C = 793$  K, sendo também maior que a determinada através

dos dados obtidos com o ajuste da curva de magnetização de saturação em função da temperatura.

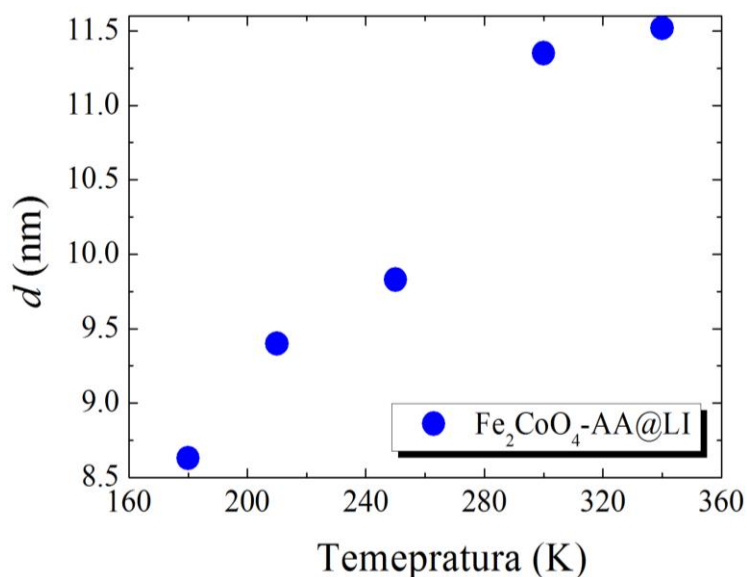


Fig. 6.28 – Variação do diâmetro médio das nanopartículas em função da temperatura.

A Fig. 6.28 mostra a variação do diâmetro médio em função da temperatura. Observa-se que o diâmetro médio aumenta com o aumento da temperatura de forma análoga ao observado nas outras amostras. Neste caso, o aumento é de 34 %. O diâmetro médio à temperatura ambiente é de 11,35 nm. A diferença entre os diâmetros médios obtidos através das medidas de magnetização e microscopia eletrônica de transmissão, 18 nm, pode ser atribuída a um comportamento do tipo *core-shell*. Neste caso, tem-se o núcleo magnetizado e uma camada não magnetizada em torno deste núcleo.

## 7.0- Conclusões

As propriedades morfológicas, estruturais e magnéticas de nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e magnetita dopada ( $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$ ) dispersas em matriz orgânica foram estudadas. A síntese foi realizada através do método de co-precipitação em meio aquoso e em meio iônico utilizando a matriz orgânica, ácido L-aspártico. Análises térmicas mostraram uma fração em massa de 69%, 76% e 32% de L-áspartico nas amostras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$ ,  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-AA@LI}$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$ , respectivamente.

As medidas de difração de raios-x revelaram a presença de duas fases cristalográficas para as amostras sintetizadas em meio iônico. A fase majoritária (monoclínica  $P2_1$ ) refere-se à cristalização do aminoácido. Os parâmetros de rede calculados são:  $a = 5,03(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,80(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,47(1) \text{ \AA}$ , os ângulos  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  e  $\beta = 100,54^\circ(7)$  para  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$ . Os parâmetros de rede calculados para o aminoácido presente na  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-AA@LI}$  são  $a = 5,11(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,90(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,56(1) \text{ \AA}$ , ângulos  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  e  $\beta = 100,66^\circ(6)$ . As reflexões dos planos de Bragg referentes à cristalização da fase magnética magnetita, cujo grupo de simetria é cúbica  $Fd3m$ , foram observadas serem largas e de baixa intensidade sugerindo partículas diminutas. Os parâmetros de rede calculados são:  $a = b = c = 8,37(8) \text{ \AA}$  para  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$  e  $a = b = c = 8,39(1) \text{ \AA}$  para  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-AA@LI}$ . O tamanho do domínio com coerência cristalográfica estimado usando a largura a meia altura de uma dada reflexão é 7,7 nm para  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$  e 8,8 nm para  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-AA@LI}$ . As medidas de difração de raios x para a amostra sintetizada em meio aquoso revela a presença de uma única fase cristalográfica referente à fase magnética. As reflexões dos planos de Bragg foram identificadas sendo pertencentes ao grupo de simetria cúbica  $Fd3m$  também revelando a fase magnetita. Os parâmetros de rede refinados para  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$  são:  $a = b = c = 8,401(2) \text{ \AA}$ . O domínio de coerência cristalográfico estimado através do refinamento Rietveld é de 8,0 nm. Medidas de difração de raios x realizadas posteriormente as análises de termogravimetria revelam ocorrência de transição de fase cristalográfica para as três amostras. Após o aquecimento até a temperatura de 800 °C, as amostras  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$  com grupo de simetria cúbica  $Fd3m$  experimentam uma transição de fase para o grupo de simetria romboédrica  $R-3c$  a qual refere-se a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). A mesma transição ocorre para a amostra  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-AA@LI}$ , porém observa-se ainda a coexistência da fase  $Fd3m$ . Como será concluído, a cristalização do aminoácido não resulta em diferenças significativas nas propriedades físicas das nanopartículas produzidas.

As medidas de microscopia eletrônica de varredura mostram partículas diluídas com morfologia irregular, mas aproximando-se de esféricas e menores de 10 nm para a amostra  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$ . Por outro lado, as imagens da amostra  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-AA@LI}$  revelam uma estrutura mais aglomerada. As medidas de microscopia eletrônica de

transmissão mostraram partículas da ordem de 6 nm e 20 nm para as amostras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$  e  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-AA@LI}$ , respectivamente.

As curvas de magnetização ZFC em função da temperatura evidenciaram dois comportamentos magnéticos diferentes revelando a presença dos estados magnéticos bloqueado e superparamagnético. A temperatura média de bloqueio obtida através da curva ZFC em campo magnético de 50 Oe para  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$  é de  $T_B = 140$  K,  $T_B = 150$  K para  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$  e  $T_B = 186$  K para  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-AA@LI}$ . Através da temperatura de bloqueio foi estimado o diâmetro médio das nanopartículas, sendo de 18,8 nm, 16,8 nm e 8,1 nm para as amostras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$  e  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-AA@LI}$ , respectivamente. As curvas ZFC das três amostras apresentam um máximo bastante largo, o qual sugere a presença de uma distribuição de tamanhos das nanopartículas o qual concorda qualitativamente com as medidas de MET. De acordo com a teoria superparamagnética, nanopartículas com diferentes tamanhos resultam em temperaturas de bloqueio diferentes.

A temperatura de bloqueio também é identificada através das medidas de campo coercivo obtido através das medidas de magnetização em função do campo magnético medidas em várias temperaturas. O campo coercivo torna-se nulo a partir da temperatura em que ocorre a transição do estado magnético bloqueado para o estado superparamagnético. As temperaturas em que o campo coercivo torna-se nulo é de  $T = 140$  K,  $T = 150$  K e  $T = 180$  K para  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$  e  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-AA}$ , respectivamente. Esses valores de temperatura estão de acordo com os encontrados através das curvas ZFC. Através do comportamento do campo coercivo em função da temperatura foi possível obter o valor da energia de anisotropia para as amostras  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$  e  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-AA}$ , obtendo os valores de  $1,19 \times 10^5$  erg/cm<sup>3</sup>,  $2,07 \times 10^5$  erg/cm<sup>3</sup> e  $2,57 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup>, respectivamente.

Os valores da magnetização de saturação também foram obtidos com as medidas de magnetização em função do campo magnético. A curva de magnetização de saturação em função da temperatura foi ajustada utilizando a lei de Bloch, obtendo os valores da constante e expoente de Bloch. Os valores da constante e expoente de Bloch são:  $9,6 \times 10^{-6}$  e 1,7 para  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$ ,  $6,30 \times 10^{-7}$  e 2,1 para  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$  e  $3,9 \times 10^{-4}$  e 1,2 para  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-AA@LI}$ . Também foram determinadas com esses parâmetros as temperaturas crítica de cada sistema. A temperatura crítica encontrada para as duas amostras de magnetita pura foi  $T_C = 892$  K para  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$  e  $T_C = 894$  K para  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$ . Para a amostra de magnetita dopada com cobalto a temperatura crítica determinada é de  $T_C = 693$  K. Esses valores concordam com as temperaturas críticas esperadas.

Os resultados das medidas de magnetização em função do campo magnético medidas no estado superparamagnético revelam interação entre as nanopartículas para a amostra  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA@LI}$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AA}$ . Já a amostra  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-AA@LI}$ , as interações não

são tão intensas. Essa interpretação pode ser baseada no comportamento das curvas normalizadas  $M/M_{SAT}$  vs  $H/T$ . Pequenos desvios são observados para a amostra  $Fe_2CoO_4-AA@LI$ , já para a amostra  $Fe_3O_4-AA@LI$  as curvas normalizadas assumem diferentes valores.

O valor do diâmetro médio das nanopartículas foi obtido através de ajustes das medidas de magnetização em função do campo magnético em diversas temperaturas. Os diâmetros obtidos na temperatura ambiente foram 11,3 nm, 17,8 nm e 11,1 nm para  $Fe_2CoO_4-AA@LI$ ,  $Fe_3O_4-AA@LI$  e  $Fe_3O_4-AA$ , respectivamente. Observa-se um aumento no diâmetro médio das nanopartículas em função da temperatura. Esse aumento pode estar relacionado como aumento da magnetização espontânea na região de superfície das nanopartículas. O diâmetro médio obtido através das medidas de magnetização para a amostra  $Fe_3O_4-AA@LI$ , apresentam valores maiores quando comparado com a microscopia eletrônica de transmissão. Esse resultado sugere interações críticas entre as partículas. Essas interações fazem com que as partículas divirjam do estado superparamagnético ideal. Mesmo as partículas de  $Fe_3O_4-AA@LI$  com tamanho da ordem de 7 nm, possivelmente monodomínio, interagem fortemente. Essa divergência pode ter origem na estrutura cristalina do material orgânico utilizado. De forma diferente ocorrem para a amostra  $Fe_2CoO_4-AA$  onde o diâmetro médio obtido através das medidas de magnetização apresenta valores em acordo com os determinados com a microscopia eletrônica de transmissão. As medidas de espectroscopia Mössbauer obtidas em temperatura ambiente indica a presença do estado superparamagnético para as duas amostras de  $Fe_3O_4-AA@LI$  e  $Fe_3O_4-AA$ . Este comportamento é evidenciado através da presença de dubletos. Além do comportamento superparamagnético, a presença de sexteto para a amostra  $Fe_3O_4-AA@LI$  indica alto tempo de relaxação sugerindo que uma pequena fração da amostra não se comporta de forma superparamagnética. Este resultado sugere a presença de uma pequena fração de nanopartículas com grandes diâmetros cuja temperatura de bloqueio está acima da temperatura ambiente.

Os resultados obtidos através das caracterizações estruturais, morfológicas e magnéticas das amostras de  $Fe_3O_4-AA@LI$  e  $Fe_3O_4-AA$  não revelaram diferenças significativas. A magnetização de saturação, temperatura bloqueio e energia de anisotropia determinados experimentalmente através das medidas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético também não sofreram alterações significativas entre as duas amostras. Esses resultados indicam que a cristalização da matriz orgânica devido a presença de líquido iônico na solução e a quantidade alta de material orgânico na amostra de  $Fe_3O_4-AA@LI$  não influenciam de maneira significativa as propriedades físicas das nanopartículas.

## 8.0- Referências Bibliográficas

---

- 1 - R. P. Feynmann: There's plenty of room at the bottom, Eng. Sci. **23**, 22–36 (1960).
- 2 - B. Bhushan. Springer Handbook of Nanotechnology. Springer (2004).
- 3 - M. S. Akhtar, J. Panwar, and Y. S. Yun. Biogenic Synthesis of Metallic Nanoparticles by Plant Extracts. American Chemical Society. **1**, 591-602 (2013).
- 4 - G. Ali. Massori. Principles of Nanotechnology, Molecular Based Study of Condensed Matter in Small Systems. World Scientific (2005).
- 5 - A. P. Guimarães. Introdução ao nanomagnetismo. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. (2006).
- 6 - M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J.M.Vargas, and J. C. Denardin. Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. **8**, 2836-2857 (2008).
- 7 - An-Hui Lu, E. L. Salabas, and F. Schüth. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. Angew Chem. Int. **46**, 1222-1244, (2007).
- 8 - G. Schmid, Nanoparticles – From Theory to Application. Wiley-VCH, (2004).
- 9 - S. P. Gubin. Magnetic Nanoparticles. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2009).
- 10 - D. Astruc, F. Lu, and J. R. Aranzaes. Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. Angew. Chem. Int. **44**, 7852 – 7872, (2005).
- 11 - S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L.V. Elst, and R. N. Muller. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. Chemical Reviews **108**, 2064–2110 (2008).
- 12 - J. Kreuter. Nanoparticle based drug delivery systems. Journal of Controlled Release, **16**, 169-176, (1991).

- 
- 13 - S. Han, H. Wang, X. Liang, L. Hu, M. Li, and Y. Wu. Nanoparticle carriers based on copolymers of poly (L-aspartic acid co-L-lactide)-1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphoethanolamine for drug delivery. *J Nanopart. Res.* **13**, 4371-4385 (2011).
- 14 - H. Yang, Y. Zhuang, Y. Sun, A. Dai, X. Shi, D. Wu, F. Li, H. Hu, S. Yang. Targeted dual-contrast T1 and T2 weighted magnetic resonance imaging of tumors using multifunctional gadolinium-labeled superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Biomaterials* **32**, 4584-4593 (2011).
- 15 - M. Franzreb, M. S. Herzberg, T. J. Hobley, O. R. T. Thomas. Protein purification using magnetic adsorbent particles. *Appl Microbiol Biotechnol* **70**, 505-516 (2006).
- 16 - Nanofabricated and self-assembled magnetic structures as data storage media, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, 199-222 (2005).
- 17 - Recent Advances in Chemical Synthesis, Self-Assembly, and Applications of FePt Nanoparticles, S. Sun, *Adv. Mater.* **18**, 393-403 (2006).
- 18 - Cortesia do Prof. Kleber R. Pirota do Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas – IFGW – Unicamp.
- 19 - [http://en.wikipedia.org/wiki/File:Ferrofluid\\_Magnet\\_under\\_glass\\_edit.jpg](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Ferrofluid_Magnet_under_glass_edit.jpg).
- 20 - P. D. Shima, J. Philip. Tuning of Thermal Conductivity and Rheology of Nanofluids Using an External Stimulus. *J. Phys. Chem. C* **115** 20097–20104 (2011).
- 21 - Q. A. Pankurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **36**, 167-181 (2003).
- 22 - P. Tartaj, M. P. Morales, S. V. Verdaguer, T. González-Carreño, C. J. Serna. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine, *Phys. D: Appl. Phys.*, **36**, 182-197 (2003).
- 23 - S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, and E. Duguet. Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy. *J. Mater. Chem.* **14**, 2161–2175 (2004).
- 24 - T. Sadhukha, T. S. Wiedmann, J. Panyam. Inhalable magnetic nanoparticles for targeted hyperthermia in lung cancer therapy. *Biomaterials* **34**, 5163-5171 (2013).
- 25 - A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. F. Khling, and R. Felix. Magnetic fluid hyperthermia (MFH): Cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of

---

biocompatible superparamagnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **201** 413-419 (1999).

26 - Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones and J. Dobson. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **36**, R167–R181 (2003).

27 - M. De, P. S. Ghosh, and V. M. Rotello. Applications of Nanoparticles in Biology. *Advanced Materials*, **20**, 4225–4241, (2008).

28 - C. C. Berry, A. S. G. Curtis. Functionalization of Magnetic nanoparticles for applications in biomedicine, *Phys. D: Appl. Phys.*, **36**, R198-R206 (2003).

29 - R. M. Bozorth. Ferromagnetism. *Magnetics Society Liaison to IEEE Press*, New York (1993).

30 - R. Skomski. Simple Models of Magnetism. *Oxford University press Inc.* New York (2008).

31 - J. Stahr, H. C. Siegmann. Magnetism From Fundamentals To Nanoscale Dynamics. *Springer* (2006).

32 - A. Hubert, R. Schafer. Magnetic Domains The Analysis of Magnetic Microstructures. *Springer* (1998).

33 - R. C. O’Handley, *Modern Magnetic Materials* (John Wiley and Sons, New York, 2000).

34 - S. Blundell. Magnetism in Condensed Matter. *Oxford University press Inc.*, New York (2001).

35 - B. D. Cullity, and C. D. Graham. Introduction to Magnetic Material, 2° Ed. *Wiley* New Jersey, (2009).

36 - E. Lima, Jr., A. L. Brandl, A. D. Arelaro, and G. F. Goya. Spin disorder and magnetic anisotropy in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, **99**, 01-10, (2006).

37 - G. F. Goya, T. S. Berquó, M. P. Morales and F. C. Fonseca. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles. *Journal of Applied Physics* **94**, 3520-3528, (2003).

- 
- 38 - O. Helgason, H.P. Gunnlaugsson, S. Steinthorsson, C. B. Koch and S. MCrup. Maghemite in basalt studied by Mössbauer spectroscopy in external magnetic field. *Hyperfine Interactions* **91**, 583-587, (1994).
- 39 - S. Y. Lin, J. Ferg, P. Biswas, R. Enzweiler, P. Boolchand. Characterization of maghemite ferric oxide crystals processed by an aerosol technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **159**, 147-158 (1996).
- 40 - O. Ozdemir. High-temperature hysteresis and thermoremanence of single-domain maghemite. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **65**, 125-136 (1990).
- 41 - R. Ramesh, S. Sohila, C. Muthamizhchelvan, M. Rajalakshmi, S. Ramya and S. Ponnusamy. Synthesis and vibrational properties of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Nanoparticles. *J Mater Sci: Mater Electron* **22**, 1357-1360 (2011).
- 42 - M. Tadi, N. Citakovic, M. Panjan, Z. Stojanovic, D. Markovic, V. Spasojevic. Synthesis, morphology, microstructure and magnetic properties of hematite submicron particles. *Journal of Alloys and Compounds* **509**, 7639-7644 (2011).
- 43 - M. Tadica, V. Kusigerski, D. Markovic, I. Milosevic, V. Spasojevic. High concentration of hematite nanoparticles in a silica matrix: Structural and magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **321**, 12-16 (2009).
- 44 - D. K. Kim, Y. Zhang, W. Voit, K.V. Rao, M. Muhammed. Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **225**, 30-36 (2001).
- 45 - T. J. Daou, G. Pourroy, S. B. Colin, J. M. Grene`che, C. U. Bouillet, P. Legaré, P. Bernhardt, C. Leuvrey, and G. Rogez. Hydrothermal Synthesis of Monodisperse Magnetite Nanoparticles. *Chem. Mater.*, **18**, 4399-4404 (2006).
- 46 - M. Rajendrana, R. C. Pullara, A.K. Bhattacharyaa, D. Dasb, S.N. Chintalapudib, C.K. Majumdar. Magnetic properties of nanocrystalline CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders prepared at room temperature: variation with crystallite size. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **232**, 71-83 (2001).
- 47 - K. Maaza, A. Mumtaza, S.K. Hasanaina, and A. Ceylan. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles prepared by wet chemical route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **308**, 289-295 (2007).
-

- 
- 48 - G.F. Goya, M. Veith, R. Rapalavicuite, H. Shen, S. Mathur. Thermal hysteresis of spin reorientation at Morin transition in alkoxide derived hematite nanoparticles. *Appl. Phys.* **80**, 1523-1526 (2005).
- 49 - G. Marinescu, L. Patron, D. C. Culita, C. Neagoe, C. I. Lepadatu, I. Balint, L. Bessais and C. B. Cizmas. Synthesis of magnetite nanoparticles in the presence of aminoacids. *Journal of Nanoparticle Research* **8**, 1045-1051 (2006).
- 50 - K. D. Umaley and A. S. Aswar. Molecular interaction of aspartic acid in aqueous metal chloride solution – Volumetric, viscometric, acoustical and optical studies. *Indian Journal of Chemical technology*, **19**, 295-302 (2012).
- 51 - S. Han, H. Wang, X. Liang, L. Hu, M. Li, and Y. Wu. Nanoparticle carriers based on copolymers of poly (L-aspartic acid co-L-lactide)-1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphoethanolamine for drug delivery. *J Nanopart. Res.* **13**, 4371-4385 (2011).
- 52 - N. V. Kumar, B. Sreekanth and G. N. Rao. Speciation of L-aspartic Acid Complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) in Acetonitrile and Ethylene Glycol-Water Mixtures. *Chem. Soc. Ethiop.* **26**, 239-247 (2012).
- 53 - M. J. Alam, S. Ahmad. Anharmonic vibrational studies of L-aspartic acid using HF and DFT calculations. *Spectrochimica Acta Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **96**, 992–1004 (2012).
- 54 - J. Dupont, C. S. Consorti, and J. Spencer. Room Temperature Molten Salts: Neoteric “Green” Solvents for Chemical Reactions and Processes. *J. Braz. Chem. Soc.* **11**, 337-344 (2000).
- 55 - S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. V. Elst, and R. N. Muller. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. *Chemical Reviews* **108**, 2064-2110 (2008).
- 56 - Y. T. He, J. Wan, T. Tokunaga. Kinetic stability of hematite nanoparticles: the effect of particle sizes. *J Nanopart Res.* **10**, 321–332 (2008).
- 57 - J. R. Correa, D. Canetti, R. Castillo, J. C. Llópiz, J. Dufour. Influence of the precipitation pH of magnetite in the oxidation process to maghemite. *Materials Research Bulletin* **41**, 703-713 (2006).
-