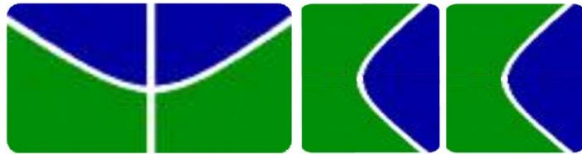


**Trabalho de Conclusão de Curso  
Licenciatura em Ciências Naturais**



***CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE  
NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS À  
TEMPERATURA AMBIENTE***

**Dyego Costa Araujo**

**Orientador: Prof. Dra. Renata Aquino da Silva de Souza**

**Universidade de Brasília  
Faculdade UnB Planaltina  
Fevereiro 2013**

## ***CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS À TEMPERATURA AMBIENTE***

Dyego Costa Araujo<sup>1</sup>

**Resumo-** Os fluidos magnéticos (FM) têm recebido bastante destaque nos últimos anos devido ao seu amplo campo de aplicação nas novas tecnologias, nas aplicações biomédicas e ambientais. Do ponto de vista das aplicações, as propriedades magnéticas são sem dúvida as mais importantes desses materiais. O presente trabalho faz um estudo das propriedades magnéticas à temperatura ambiente de nanocolóides. De fato, para melhor compreensão do comportamento magnético dos ferrofluidos, frente à aplicação de um campo externo, o comportamento macroscópico do material deve ser analisado como a contribuição aditiva das propriedades magnéticas individuais das partículas que compõem a dispersão coloidal. Neste caso, este estudo inclui também a caracterização química e estrutural das nanopartículas. Por fim são analisadas medidas de magnetização a alto e baixo campo para uma amostra de um de FM à base de nanopartículas de  $MnFe_2O_4$ , os resultados mostram que o FM tem comportamento paramagnético gigante e portanto permite a aplicação do formalismo de Langevin para dedução do tamanho médio, polidispersão e magnetização individual das partículas

### ***ROOM TEMPERATURE MAGNETIC CHARACTERIZATION OF FERROFLUIDS***

Dyego Costa Araujo<sup>1</sup>

**Abstract-** Magnetic fluids (MF) have received much consideration in recent years due to its varied field of application in new technologies, environmental and biomedical applications. For its applications, the magnetic properties are certainly the most important of these materials. Here we study the room temperature magnetic behavior of manganese ferrite based nanocolloids. In fact, to better understand the magnetic behavior of ferrofluids we have first to comprehend that the macroscopic behavior of the material came from the additive contribution of the magnetic properties of individual particles. In this case, this study also includes the chemical and structural characterization of nanoparticles. Finally magnetization measurements are analyzed at low and high field for a sample based on  $MnFe_2O_4$  nanoparticles, the results show that FM has giant paramagnetic behavior and thereby enables application of the Langevin formalism for deducting the average size, polydispersity and magnetization of individual particles.

---

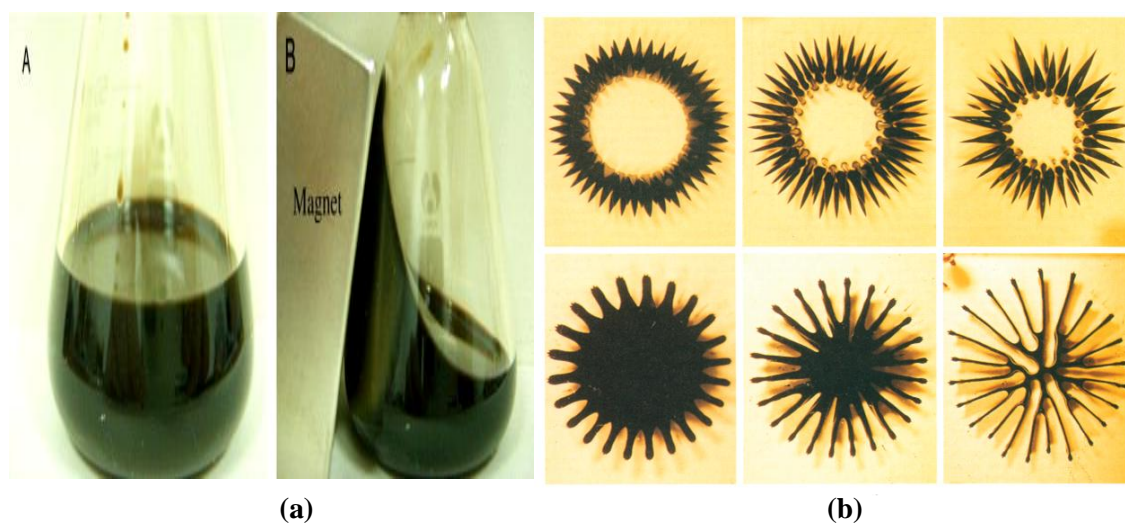
<sup>1</sup> Graduado em Ciências Naturais -Universidade de Brasília – Campus Planaltina – Área Universitária n.º 1 Vila Nossa de Fátima - CEP 73300-000, Planaltina, DF – Brasil. dyunb@yahoo.com.br

## 1- Introdução

### 1.1- Fluidos Magnéticos e suas Aplicações

A nanotecnologia tem atraído a curiosidade e interesse do homem há séculos. Atualmente há o interesse de inúmeros grupos de pesquisa em todo mundo, devido ao seu enorme potencial de aplicação nos mais variados setores industriais e ao reflexo que o impacto de seus resultados pode dar ao desenvolvimento tecnológico e econômico<sup>1</sup>

Dentre este cenário promissor, uma classe muito interessante de nanomateriais vem ganhando importante destaque: os Fluidos Magnéticos (FM), comumente chamados de Ferrofluidos (FF), figura 01.



**Figura 01-** (a) Fluidos magnéticos contendo TBP (tri-n-butyl phosphate) com capacidade de fluxo e comportamento superparamagnético<sup>2</sup>. (b) ilustram os diferentes efeitos de um ímã em um ferrofluido, no primeiro caso, (parte superior), o meio é de poucos centímetros de profundidade e desintegra o ferrofluido em uma série de picos. No segundo caso (parte inferior), o meio é de apenas alguns milímetros de profundidade, isso impede que os picos cresçam em verticalmente em relação ao plano e faz com que os picos se desenvolvam horizontalmente<sup>3</sup>.

Os fluidos magnéticos ou ferrofluidos são dispersões coloidais de nanopartículas dispersas em um líquido carreador<sup>4</sup> que pode ser água ou um solvente orgânico, esse meio varia de acordo com a aplicação deste ferrofluido. Devido às propriedades líquidas e magnéticas deste fluido, esses materiais respondem a presença de um campo magnético extremamente potente, o campo magnético, podendo ser deslocados confinados e controlados, figura 1 (a) e (b).

As aplicações de FM vão desde a aeronáutica em pintura anti-radar<sup>5</sup>, na informática<sup>6</sup> em selos magnéticos de discos rígidos e impressores com tinta magnética. A robótica inclui a utilização em inclinômetros para braços de robô, além de aplicações em equipamentos industriais clássicos como transformadores, alto falantes<sup>7</sup>, juntas magnéticas e amortecedores. Outra utilização desses fluidos magnéticos está presente em aplicações ambientais, servindo para remover metais pesados decorrentes de poluições em meios aquáticos.

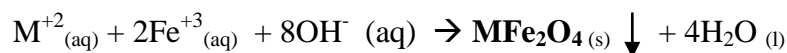
Ainda mais recente, é a aplicação em biomedicina, na vetorização magnética de drogas, em separação de células, em diagnóstico de tumores por imagem de ressonância magnética (MRI)<sup>8</sup>, no tratamento localizado de alguns tipos câncer por tratamento de

hipertermia<sup>9</sup>. Há ainda a incorporação de metais de terra rara, Sm e Y, nessas nanopartículas com a perspectiva de uma possível nanoradioterapia<sup>10 11</sup>

Diante desse campo tão vasto de aplicações destinadas aos ferrofluidos faz-se necessário compreender e analisar as propriedades magnéticas desses nanocolóides frente a um campo magnético, sendo assim, o objetivo desse trabalho é realizar uma caracterização magnética, a temperatura ambiente, de colóides magnéticos à base de nanopartículas de ferrita de manganês em um sistema diluído. Neste caso estamos interessados na caracterização da dispersão coloidal e da distribuição em momentos magnéticos presentes no colóide, usando um modelo de paramagnetismo gigante de Langevin, além disso, visamos também o estudo de propriedades importantes para as aplicações biomédicas e tecnológicas destes materiais, a saber: tamanho médio magnético, magnetização das nanopartículas e região em temperatura do domínio do comportamento superparamagnético.

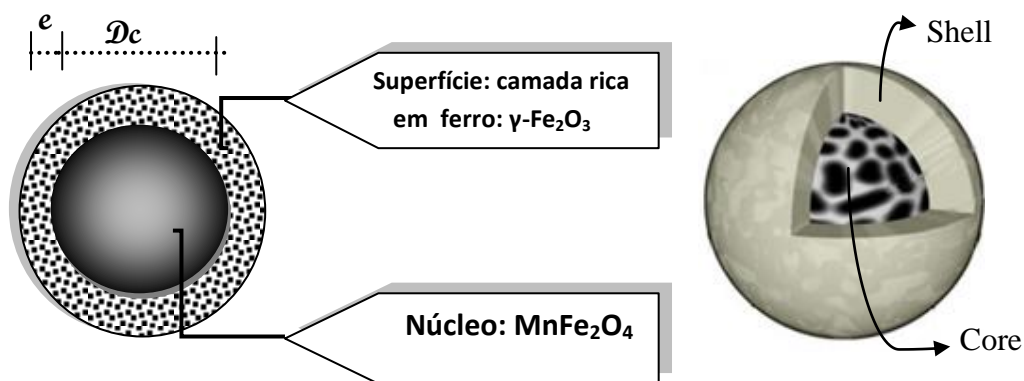
## 2- Modelo Núcleo-Superfície (Core/Shell) de Composição Química

As nanopartículas analisadas neste trabalho foram sintetizadas pelo método de síntese química, bottom-up, através da co-precipitação hidrotérmica das nanopartículas em meio alcalino. A estequiometria da reação está descrita abaixo, sendo M um metal divalente (M= Zn<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Mn<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup> e Ni<sup>+2</sup>).



Durante a primeira etapa da síntese há a formação das nanopartículas, mas essas nanopartículas são termodinamicamente instáveis (degradam-se espontaneamente com o tempo) quando dispersas em meio ácido.

Diante disso, a prevenção do ataque ácido às nanopartículas é alcançada por meio de um método empírico, no qual a dispersão coloidal magnética é fervida a 100°C na presença de uma solução de nitrato férrico (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), por aproximadamente 30 minutos.<sup>12</sup>



**Figura 2-** Modelo núcleo superfície de composição química, no qual  $e$  representa a espessura da camada superficial e  $D_c$  é o diâmetro do núcleo da ferrita estequiométrica, de modo que o diâmetro total da nanopartícula é igual a  $D_c + 2e$ . A imagem a direita<sup>13</sup> mostra a nanopartícula em três dimensões - o Core (núcleo) e o Shell (camada superficial).

A abordagem apresentada a seguir considera a nanopartícula como sendo formada (ver Figura 2) por um núcleo de composição química relativa a uma ferrita estequiométrica (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), envolvido por uma camada superficial rica em ferro de composição química média γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

De posse dessa informação podemos determinar a concentração desse ferrofluido, vale ressaltar que a concentração do ferrofluido é expressa em função de sua fração volumétrica ( $\phi$ ), que é a razão entre o volume das nanopartículas e o volume da dispersão.

Devido a não homogeneidade na superfície da partícula, a fração volumétrica de nanopartículas magnéticas é dada pela equação 1:

$$\phi_p = \phi_c + \phi_s \quad (1)$$

Sendo:

$$\phi_c = [M^{2+}]V_M^c \quad (1.1)$$

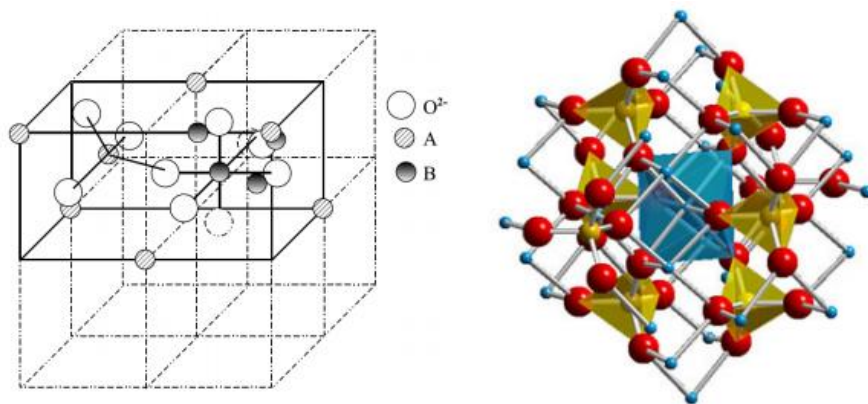
$$\phi_s = \left( \frac{[Fe^{3+}] - 2[M^{2+}]}{2} \right) V_M^s \quad (1.2)$$

$\phi_c$  sendo a fração volumétrica de núcleo, proporcional à concentração de metal divalente  $[M^{2+}]$  e  $\phi_s$  a fração volumétrica de camada superficial, proporcional à concentração de ferro fora do núcleo de ferrita. Os coeficientes de proporcionalidade  $V_M^c$  e  $V_M^s$  são os volumes molares do material do núcleo e da superfície respectivamente.

No caso da camada superficial, propomos um material de composição química média  $Fe_2O_3$ , de densidade média igual a  $5 \text{ g/cm}^3$  (massa molar equivalente  $M_M^s \sim 160 \text{ g/mol}$  e volume molar  $V_M^s \sim 32 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , correspondente à maguemita). A partir das dosagens químicas dos íons metálicos, é possível obter a proporção relativa de núcleo de ferrita e de camada superficial de óxido de ferro bem como a espessura desta, deduzida utilizando o valor médio de tamanho cristalino.

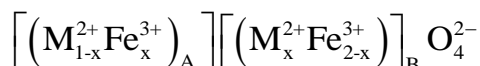
### 3- Caracterização Estrutural

Essas ferritas de composição  $MFe_2O_4$ , apresentam estrutura cristalina interna do tipo espinélio<sup>14</sup>, Figura 02. Esse arranjo é formado por um empacotamento cúbico compacto de 32 átomos de oxigênio, formando 64 interstícios de simetria tetraédrica, geralmente representados pela letra A e 32 interstícios de simetria octaédrica, representados pela letra B parcialmente preenchidos. Esses sítios são parcialmente ocupados: 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos são preenchidos por cátions metálicos.<sup>15</sup>



**Figura 03** – representação da estrutura espinélio (a) Malha elementar do espinélio.(b) Representação dos interstícios tetraédricos (em amarelo) e octaédrico no centro (em azul).<sup>16</sup>

A fórmula química da ferrita descrita acima não é suficiente para explicar de forma completa os constituintes de um espinélio, assim com a distribuição em seus interstícios, por isso utiliza-se sua estrutura cristalográfica:



O espinélio pode se apresentar na configuração do tipo normal/direto, inverso e misto. Quando existem somente os íons divalentes  $M^{2+}$ , nos sítios tetraédricos, e íons  $Fe^{3+}$ , nos sítios octaédricos ( $x = 0$ ), o espinélio é chamado de normal ou direto e sua fórmula pode ser representada por  $(M^{2+})_A (Fe^{3+})_B O_4$ . No caso dos íons  $Fe^{3+}$  ocuparem os sítios A, bem como metade dos sítios B e os íons divalentes a outra metade dos sítios B ( $x = 1$ ), o espinélio é classificado como inverso, podendo ser representado por  $(Fe^{3+})_A (Fe^{3+}M^{2+})_B O_4$ . Sendo assim, as estruturas normal e inversa representam os casos extremos e existem frequentemente estruturas onde a distribuição catiônica é intermediária e chamadas de ferritas mistas.

#### 4- Propriedades Magnéticas das Ferritas

As propriedades magnéticas, decorrentes das nanopartículas dispersas no meio líquido, são sem dúvida uma das mais importantes propriedades do FM, pois devido a essa propriedade é possível que haja um campo tão amplo de aplicações. Antes de tratar das propriedades magnéticas dos FMs frente a um campo magnético é importante que se compreenda as características magnéticas individuais das ferritas.

Quando essas partículas atingem a dimensão nanométrica, suas propriedades e características apresentam diferenças significativas quando comparada aos materiais maciços, podemos destacar: o superparamagnetismo de grãos finos e desordem de spins.

De um ponto de vista mais fundamental, as possíveis aplicações dos líquidos magnéticos requerem o conhecimento de como as propriedades magnéticas das nanopartículas diferem quando comparadas com as ferritas maciças. Nesse contexto, a interpretação dos fenômenos quando o tamanho do cristal é reduzido à escala nanométrica é de fundamental importância na compreensão das propriedades desses sistemas particulados<sup>17</sup>

##### 4.1 – Comportamento Ferrimagnético

As propriedades magnéticas desses materiais dependem dos spins eletrônicos dos metais e de suas interações. Dentro de um sólido metálico, as interações de troca entre os átomos situados dentro de sítios adjacentes induzem alinhamento paralelo ou antiparalelo dos spins eletrônicos. Entretanto, nos óxidos espinélios, os cátions não estão em contato direto, pois eles têm sempre um átomo de oxigênio como vizinho. Dessa maneira, as interações de troca dentro desses materiais só são possíveis pelo intermédio dos elétrons do oxigênio e são chamadas de interações de super-troca<sup>18</sup>

Apesar de os íons, tanto dos sítios A como os dos sítios B, ocuparem os nós de sub-redes de spins demonstrando um ordenamento ferro ou antiferromagnético, as interações de super-troca que ocorrem nas sub-redes desse espinélio, favorecem um ordenamento antiferromagnético. Vale lembrar que na estrutura do tipo espinélio há 64 interstícios de simetria tetraédrica e 32 interstícios de simetria octaédrica, essa diferença no números de sítios juntamente com a diferença no módulo do momento magnético associado a cada sítio leva a um ordenamento ferrimagnético.

## 4.2- Monodomínio Magnético

As partículas magnéticas dispersa nos ferrofluidos investigados nesse trabalho estão na ordem de nanômetros, ou seja, são menores que a dimensão da parede de Bloch (estruturas de spins situadas na região de transição entre dois domínios diferentes). Para serem consideradas menores que a parede de Bloch essas partículas devem atingir ou serem menores que um determinado tamanho, chamado de *tamanho crítico* ( $D_c$ ).

Para determinar se as nanopartículas de um dado material são monodomínios magnéticos calcula-se  $D_c$  a partir da equação 1, levando-se em conta o valor da magnetização de saturação ( $m_s$ ) do material e da constante da energia de troca ( $A$ )<sup>19</sup>.

$$D_c = \frac{2\sqrt{A}}{m_s} \quad (2)$$

Se o tamanho das nanopartículas forem menor que  $D_c$  as nanopartículas serão consideradas como monodomínio magnético<sup>20</sup>.

Isso significa que a partícula tornou-se tão pequena que do ponto de vista energético é inviável a criação de domínios magnéticos, tornando-a um monodomínio magnético.

## 5 – Superparamagnetismo

A primeira suposição da teoria superparamagnética é considerar que os momentos magnéticos atômicos no interior de uma partícula se movam coerentemente, isto é, que o momento magnético total possa ser representado por um único vetor clássico de magnitude  $\vec{\mu} = \vec{\mu}_{at}N$ , onde  $\vec{\mu}_{at}$  é o momento magnético atômico e  $N$  é o número de átomos magnéticos na partícula<sup>21</sup>.

As nanopartículas se comportam como monodomínios magnéticos, logo cada partícula está associada a um momento magnético ( $\mu$ ) que pode ser expressa em função da magnetização de saturação<sup>22</sup>  $\mu = m_s V$ , sendo  $m_s$  a magnetização de saturação e  $V$  o volume da partícula. Esse momento magnético está orientado na direção de fácil magnetização devido a existência de uma barreira de energia ( $E_a$ ), que pode ser de origem anisotrópica magnetocristalina, de forma ou de superfície da nanopartícula.

Quando essa partícula adquire dimensão menor que  $D_c$ , a energia de anisotropia ( $E_a$ ) torna-se tão pequena que pode ser comparada a energia termia ( $K_B T$ ). Logo a barreira de energia não é mais suficiente para bloquear a partícula e o sistema de spin agora pode relaxar entre as direções de fácil magnetização em um certo período de tempo  $\tau$ .

### 5.1- Magnetização em Nanocolóides Magnéticos

Após compreender as características referentes às ferritas individuais, passaremos a discutir os mecanismos de magnetização para os fluidos magnéticos a temperatura ambiente, além de analisar o formalismo matemático de Langevin que é de fundamental importância para avaliar a polidispersão das nanopartículas.

### 5.2- Relaxação em Colóides Magnéticos

Cada partícula tem um tempo de relaxação ( $\tau$ ) característico, que é basicamente o tempo médio no qual o spins vai relaxar entre os mínimos de energia que representam as direções de fácil magnetização.

O tempo de relaxação, equação 3,  $\tau$  é determinado por uma frequência de saltos (da ordem de  $10^{10}$  Hz), e por um fator de Boltzmann,

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{kv}{K_B T}\right) \quad (3)$$

onde  $\tau_0$  é o tempo de relaxação de spin da ordem de  $10^{-9}$  s<sup>23</sup>

As nanopartículas quando dispersas em um líquido carreador apresentam graus adicionais de liberdade e estes estão associados à rotação mecânica, rotação Browniana.

Este processo é caracterizado por um tempo de relaxação  $\tau_B$ <sup>24</sup> dado pela equação 3:

$$\tau_B = 3\eta V_H / K_B T \quad (4)$$

onde  $\eta$  é a viscosidade do líquido portador à temperatura T e  $V_H$  é o volume hidrodinâmico da partícula. O tempo de rotação da partícula na água é da ordem de  $10^{-6}$  s.

Quando temos um campo externo, os momentos magnéticos das nanopartículas tendem a se orientar na direção deste. No caso dos FM quando:

- $E_a / K_B T \gg 1$ , a rotação da partícula leva junto o momento magnético e o processo de relaxação associado é o de relaxação Browniana (superparamagnetismo extrínseco).
- $E_a / K_B T \ll 1$ , a rotação do momento magnético é independente do movimento mecânico da partícula, este é o mecanismo de relaxação de Néel (superparamagnetismo intrínseco).

Esses dois mecanismos de relaxação podem ser concomitantes em um fluido magnético. O processo predominante corresponde àquele associado ao tempo de relaxação mais curto. Por outro lado, as partículas menores relaxam por um processo de Néel enquanto as maiores apresentam relaxação browniana, portanto, o processo de relaxação depende do tamanho das nanopartículas.

## 6 - Modelo de Langevin para Magnetização de FM à Temperatura Ambiente

Apesar do magnetismo ser um fenômeno essencialmente quântico, podemos considerar o momento magnético  $\mu$  como um vetor clássico, pois estaremos considerando que os momentos magnéticos de cada átomo dentro de cada partícula estão ferrimagneticamente acoplados. Portanto, o tratamento estatístico deste sistema segue a mesma formulação clássica do paramagnetismo, a diferença é que os momentos magnéticos são muito maiores<sup>21</sup>.

Cada nanopartícula se comporta como um micro-ímã, com um momento magnético gigante associado a elas. Os FM a temperatura ambiente e na ausência de um campo magnético externo, têm suas nanopartículas em incessantes movimentos, logo seus momentos magnéticos estão orientados de maneira aleatória o que torna a magnetização global do FM nula. Essa orientação muda quando um campo magnético é aplicado, pois essas nanopartículas tendem a se orientar na mesma direção do campo, neste momento o FM apresentará uma magnetização diferente de zero.

Devido à competição entre a energia térmica e magnética, a direção de cada momento oscila em torno do campo em um "cone de flutuação". Com o aumento do campo, o ângulo do cone diminui e para valores altos de campo, obtêm-se a saturação da magnetização do fluido magnético Ms cada momento sendo então paralelo ao campo aplicado. Se o campo é anulado, não há histerese e a magnetização global relaxa para um valor nulo, uma vez que os momentos magnéticos das partículas estão novamente



orientados aleatoriamente devido à agitação térmica. O comportamento da magnetização é, portanto reversível e o fluido apresenta sempre um paramagnetismo gigante (superparamagnetismo).

Vamos considerar aqui um modelo simplificado, válido a temperatura ambiente para soluções diluídas de ferrofluidos onde as interações dipolares magnéticas são interpartículas são desprezíveis<sup>25</sup>. As partículas são monodomínios magnéticos, de forma esférica, de diâmetro  $d$  idêntico e possuem um momento magnético  $\vec{\mu}$  de módulo  $msV$  onde  $m$  é a magnetização de saturação da partícula e  $V = \pi d^3/6$ .

### 6.1- Formalismo Matemático de Langevin

A distribuição de orientação dos momentos  $\mu$  resulta da competição entre a energia térmica  $K_B T$  e a energia magnética  $E_{mag} = -\mu_0 \vec{\mu} \vec{H}$ . No caso de um sistema monodisperso, esta é dada, no equilíbrio termodinâmico, por uma distribuição de

Boltzmann do tipo<sup>26</sup>:

$$\frac{\langle M \rangle}{Ms} = \frac{\int \frac{\mu_0 \vec{\mu} \vec{H}}{K_B T} \exp\left(\frac{-\mu_0 \vec{\mu} \vec{H}}{K_B T}\right) (d\Omega)}{\exp\left(\frac{\mu_0 \vec{\mu} \vec{H}}{K_B T}\right) (d\Omega)} \quad (5)$$

onde  $d\Omega$  é o ângulo sólido. Portanto, a magnetização de uma solução coloidal de fração volumétrica  $\phi$  e dada por:

$$M = Ms L_1(\xi)$$

Sendo  $Ms = m_s \phi$  a magnetização de saturação da solução,  $\xi = \frac{\mu_0 \mu H}{K_B T}$  o parâmetro de Langevin e  $L_1 = \coth \xi - \frac{1}{\xi}$  a primeira função de Langevin. Todavia, este modelo não é suficiente para interpretar o comportamento magnético observado experimentalmente para os Fluidos Magnéticos, pois a polidispersão modifica a descrição simples de Langevin. Esta pode ser levada em conta introduzindo-se uma função de distribuição em tamanho  $P(d)$  do tipo log-normal<sup>27</sup>, de largura  $S_d$ :

$$P(d) = \frac{1}{d_{s_d} \sqrt{2\pi}} \exp\left[\frac{\ln^2(d/d_0)}{2S_d^2}\right] \quad (6)$$

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

$$\frac{M}{M_s \phi} = \frac{\int d^3 L_1[\xi(d, s)] p(d) dd}{\int d^3 P(d) dd} \quad (7)$$

A magnetização da solução coloidal magnética de fração volumétrica  $\phi$  é então a soma ponderada das diversas contribuições de cada partícula de tamanho  $d$  descrita na equação 7.

Neste trabalho, os dados apresentados e analisados são de uma amostra de fluidos magnéticos à base de ferrita de manganês ( $MnFe_2O_4$ ). As características

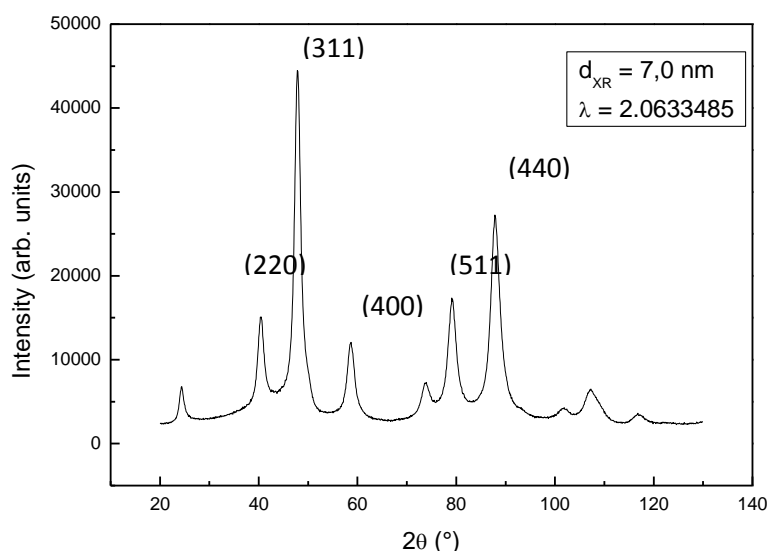
relacionadas ao tamanho e a estrutura cristalina das partículas elaboradas foram analisadas a partir de difratogramas de Raios-X obtidos a partir do pó de amostras de FM após a evaporação do líquido. Os espectros de difração de raios X foram obtidos na linha de luz XRD1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS-Campinas), onde a intensidade difratada varia em função do ângulo de difração  $2\theta$ .

As curvas de magnetização foram realizadas a 300K para amostras de FM diluído, utilizando um magnetômetro do tipo SQUID da Quantum Desing. Os dados obtidos foram analisados utilizando o modelo matemático de Langevin levando em conta um comportamento paramagnético gigante, foram também analisados os limites de alto e baixo campo, o que permitiu determinar os parâmetros da distribuição de tamanhos da amostra.

## 7- Resultados

### 7.1- Medidas de Difração de Raio-X para a Amostra.

A figura 04 apresenta o espectro de difração obtido para a amostra estudada neste trabalho, pela indexação dos picos de difração podemos identificar a estrutura cristalina, assim como determinar o parâmetro da malha cristalina.



**Figura 04** : Diagramas de difração de raios-X, para amostra a base de ferrita de Mn.

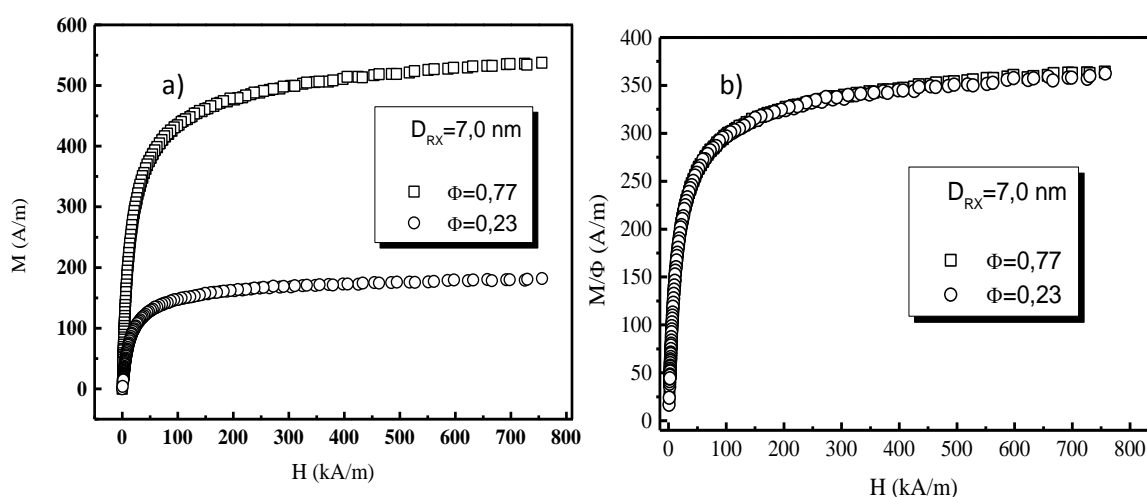
As linhas indexadas são características de estrutura cúbica do tipo espinélio. Por outro lado, o alargamento das linhas de difração é essencialmente devido ao tamanho nanométrico das partículas. De fato, utilizamos a conhecida equação de Scherrer (ver apêndice A), que relaciona a dimensão dos nanocristais com a largura do feixe difratado, de modo a deduzir o tamanho médio das nanopartículas.

Ao utilizarmos a largura à meia altura do pico, devemos descontar a largura intrínseca, introduzida pelo tipo de difratômetro utilizado e pelos erros de instrumentação. Esta pode ser obtida a partir da largura a meia altura do pico observado, utilizando-se um monocristal padrão (no caso de nosso experimento, o quartzo). Para a amostra da figura 4 o valor de  $d_{RX}$  calculado desta maneira é igual a 7,0 nm e a determinação do parâmetro de malha  $\langle a \rangle$  associado a partícula é 0,849 nm.

## 7.2- Análise das curvas de magnetização obtidas à temperatura ambiente

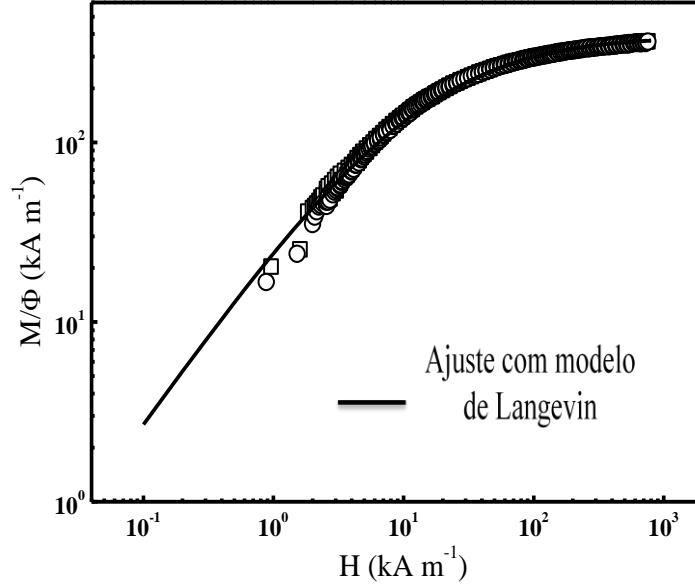
Apresentaremos agora os dados obtidos a partir das medidas de magnetização a 300K. Na figura 5 estão presentes as curvas de magnetização de um fluido magnético a base de ferrita de manganês, com diâmetro determinado por difração de raios X de 7,0 nm e para duas concentrações  $\phi = 0,77\%$  e  $\phi = 0,23\%$ .

Do ponto de vista qualitativo, observamos que a campo zero, a magnetização  $M$  é nula;  $M$  também é uma função crescente do campo aplicado e não apresenta histerese no intervalo de campo investigado. Ainda, a magnetização satura no valor máximo do campo aplicado (em torno de  $800 \text{ kAm}^{-1}$ ). Esse comportamento tipicamente superparamagnético confirma a existência de um núcleo magnético e a rotação do momento associado em presença de campo. Por outro lado a magnetização é proporcional a fração volumétrica em material magnético  $\phi$  já que quando  $M$  é normalizado por  $\phi$ , as curvas coincidem. Isso justifica a utilização de um modelo de momentos não interativos, para valores de  $\phi$  abaixo de 1,5 %.



**Figura 05** a) Curvas de magnetização X Campo para amostra de fluido magnético a base de ferrita de Manganês em diferentes concentrações, b) Curvas normalizadas pela concentração.

A expressão da equação 7 mostra simplesmente que a magnetização da solução coloidal é função de três parâmetros  $m_s$ ,  $d$  e  $s$ . A magnetização de saturação  $m_s$  pode ser obtida da aproximação a alto campo então e a magnetização  $M(H)$  se reduz a uma função somente dos parâmetros da distribuição em tamanho. Ajustando a curva experimental à expressão matemática dada pela equação 7 obtém-se uma determinação do diâmetro médio das partículas e da polidispersão. Para as curvas da figura 5, este ajuste é mostrado na figura 6 e os parâmetros obtidos foram:  $m_s = 384 \text{ kA/m}$  (do alto campo),  $d = 6,0 \text{ nm}$  e  $\sigma = 0,45$ .



**Figura 06:** Curvas de  $M/\phi$  X  $H$ , ajustada pelo formalismo da equação (08)

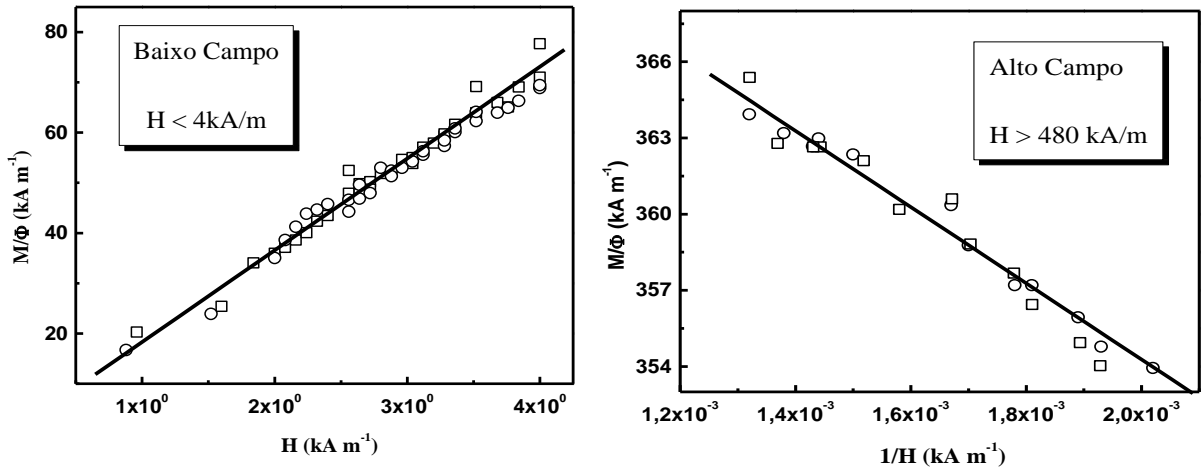
A figura 7 (b), mostra as aproximações a alto campo, neste caso  $L_1(\xi) = 1 - \frac{1}{\xi}$ , no qual a magnetização é linear a função de  $1/H$ , ver equação 8, e escreve-se:

$$\frac{M}{\phi} = m_s \frac{6\mu_0 K_B T}{\pi \langle d^3 \rangle H} \quad (8)$$

A magnetização varia linearmente com o inverso do campo aplicado e satura a um valor constante  $m_s$  (magnetização de saturação). Da mesma forma, pode ser definido um diâmetro de alto campo ( $d_{HF}$ ), ver tabela 1, pela equação 9.

$$d_{HF} = [\langle d^3 \rangle]^{1/3} = d_0 \exp(1,5s^2) \cdot d_{HF} \quad (9)$$

$$d_{LF} = (d^6 / d^3)^{1/3} = d_0 \exp(4,5s^2) \quad (10)$$



(a)

(b)

**Figura 7 -** Aproximação a baixo (a) e alto campo (b).

Uma característica importante de um material magnético é sua capacidade de resposta a um campo pouco intenso, a baixo campo, neste caso  $\xi \ll 1$ , gráfico 7 (a) e escreve-se:

$$\frac{M}{m_s \phi} = \frac{\pi m_s^2 \langle d^6 \rangle}{18 K_B T \langle d^3 \rangle} H = \chi_0 \quad (11)$$

Portanto, a magnetização da solução coloidal magnética é proporcional ao campo e o coeficiente de proporcionalidade é a susceptibilidade inicial  $\chi_0$ . Essa susceptibilidade depende do termo  $(d^6/d^3)$  que permite, pela equação 10, então definir, utilizando os momentos da distribuição um diâmetro a baixo campo  $d_{LF}$ , ver tabela 1.

**Tabela 1:** Valores obtidos a partir das aproximações de alto e baixo campo:

Amostra	$d_0^{LF}$	$d_0^{HF}$	$m_s$	$\sigma$
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> D <sub>RX</sub> = 7,0 nm	5,7 nm	6,0 nm	384 kA/m	0,45

## 8-Conclusão e Perspectivas

Inicialmente apresentamos a rota de síntese de partículas magnéticas em tamanhos nanométricos, destinadas à elaboração de fluidos magnéticos do tipo EDL à base de nanopartículas de ferrita. Mostramos que podemos sintetizar nanopartículas de ferritas do tipo espinélio e dispersá-las em meio ácido graças a uma estratégia “núcleo-superfície”. Essa tática foi imposta pela não estabilidade química das nanopartículas em meio ácido. Entretanto, o método utilizado para proteger as partículas da dissolução induz um enriquecimento com ferro da superfície dessas, dificultando o acesso às propriedades individuais. Um modelo que leva em conta um núcleo de ferrita estequiométrica envolvido por uma camada superficial de óxido de ferro.

Os Resultados das medidas de magnetização à temperatura ambiente, mostraram que as propriedades magnéticas da amostra de fluido magnético é amplamente dominada por uma configuração monodomínio e que um modelo de Langevin permite ter acesso à distribuição de momentos magnéticos. As características de tamanho, polidispersão e magnetização de saturação foram determinadas e estão em bom acordo com valores encontrados na literatura<sup>23</sup> para amostras semelhantes.

## Referências bibliográficas

- [1] N. Durán, L.H.C. Mattoso and P.C. Morais, Nanotecnologia – introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. São Paulo: Artliber, 2006. 208p.
- [2] Q. Wang, Y. Guan, X. Ren. M, Yang and X. Liu. Removal of low concentration Cr(VI) from aqueous solution by magnetic-fluids fixed bed using the high gradient magnetic separation. *Journal of Colloid and Interface Science*. 374 (2012) 325–330.
- [3] J.C. Bacri, R. Perzynski and D. Salin, Magnetic liquids, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. Volume 12, Issue 2, 1988, Pg 76–83.
- [4] R. Rosensweig, “Ferrohydrodynamics”. Cambridge Univ. Press, Cambridge (1997)
- [5] FAPESP. Investigação de Propriedades Ópticas e Mecânicas de Cristais Líquidos, Revista FAPESP, 2001. Disponível em: <<http://revistapesquisa2.fapesp.br/?art=1599&bd=1&pg=2&lg=>>. Acessado em 2012.
- [6] S.Odenbach, Ferrofluids: magnetically controllable fluids and their applications, Springer: Berlin, 2003.
- [7] LIQUIDS RESEARCH "Suppliers of Ferrofluids for Research and Industry" Ferrofluids for Loudspeaker Applications, Disponível em [http://liquidsresearch.co.uk/en-GB/document\\_download-58.aspx](http://liquidsresearch.co.uk/en-GB/document_download-58.aspx). Acessado em 2012.
- [8] P.Van Hecke, G.Marchal, E. Decrop and A.L. Baert, Experimental study of the pharmacokinetics and dose response of ferrite particles used as contrast agent in MRI of the normal liver of the rabbit. *Invest. Radiol.* **24**: 397-399 (1989).
- [9] A. Jordan. R. Scholz. P.Wust. H. Föhling and R.Felix. Magnetic fluid hyperthermia: Cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mat.* 1999, 201,413.
- [10] R. Aquino, J.A. Gomes, F.A. Tourinho, E. Dubois, R. Perzynski, G.J. da Silva and J. Depeyrot, Sm and Y radiolabeled magnetic fluids: magnetic and magneto-optical characterization. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 289 (2005) 431–43.
- [11] J. Depeyrot, E. C. Sousa, R. Aquino, F. A. Tourinho, E. Dubois, J.C. Bacri and R. Perzynski, Rare earth doped maghemite EDL-MF: a perspective for nanoradiotherapy? *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 252 (2002) 375–377.
- [12] M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J. Silva and M. C. F. L. Lara, New Electric Double-Layered Magnetic Fluids Based on Copper, Nickel, and Zinc Ferrite Nanostructures *J. Phys. Chem. B*. 2001, 105, 1168
- [13] R. Christine, G. Bernhard and H. Axel Magnetic Nanoparticles in Magnetic Resonance Imaging and Diagnostics. *Pharmaceutical Research* (2012) 29:1165–1179.
- [14] C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Oxford University Press: New York, 1997.
- [15] D.F. Shriver, P.W. Atkins and C.H. Langford, *Inorganic Chemistry*, 2<sup>a</sup> ed. Oxford University Press: London, 1995
- [16] M.A. FERREIRA, Caracterização Eletroquímica de Colóides Magnéticos Visando Aplicações Nanotecnológicas Nanobiotecnológicas. 2008, 153 f. Tese de Mestrado. Instituto de Química, Universidade de Brasília, 2010.
- [17] C. R. Vetal and Z. J. Zhang, Effects of Surface Coordination Chemistry on the Magnetic Properties of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Ferrite Nanoparticles. *J. AM. CHEM. SOC.* 2003, n° 125, 9828-9833 pg.

- [18] R. M. Cornell, U. Schwertmann. The Iron Oxides, 1997. In: E.C. SOUSA. Desordem de spins, anisotropia magnetic e magneto-ótica de nanopartículas de ferrita. UnB, 2007.
- [19] S. Blundell, Magnetism in Condensed Matter. Oxford University Press, USA.31
- [20] R. C. O’Handley, Modern Magnetic Materials: principles and Applicattions Wiley New York. 31
- [21] M. Knobel, partículas finas: Superparamagnetismo e Magnetoresistência Gigante. Revista Brasileira de Física, vol. 22, nº 3, pg 387-394, 2000.
- [22] B. D. Cullity. Introduction to Magnetic Materials (Addison-Wesley Publishing Company, London, (1972)
- [23] J. A. Gomes, M. H. Sousa, F. A Tourinho, R. Aquino, G. J. Silva, J. Depeyrot, E. Dubois, and R. Perzynski. Synthesis of Core Shell Ferrite Nanoparticles for Ferrouids: Chemical and Magnetic Analysis. The Journal of Physical Chemistry C, 112(16):6220{6227, 2008.
- [24] E.P. Wohlfarth, Ferromagnetic materials (vol 2). North-Holland Publishing Company, Amsterdan, 1992.
- [25] B. Berkovsky, Magnetic Fluids and Applications Handbook. Begel House, New York.
- [26] É. du Trémolet de Lacheisserie Dir. Magnétisme I Fondements. Collection Grenoble Sciences, Grenoble.
- [27] R. J. Hunter, Foundations of Colloid Science. Clarendo Press, Oxford. 1989.

## 1-Método de Difração de Raio-x

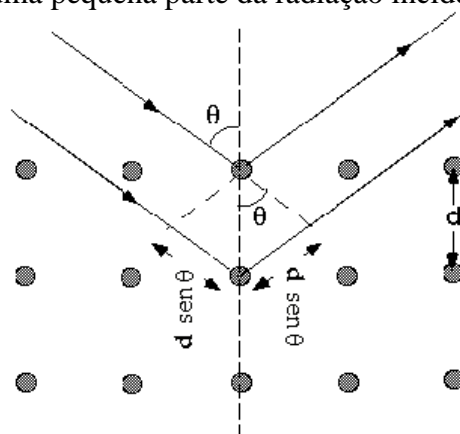
De uma maneira geral, pode-se afirmar que todas as propriedades de um sólido cristalino decorrem da sua estrutura cristalina. A técnica mais comum para a determinação destas estruturas é a difração de raios-X. Esta é fundamental no estudo da matéria condensada pois, permite a investigação do arranjo ordenado dos sólidos (simetria cristalina, parâmetros de rede, distâncias interplanares, defeitos estruturais, etc.). O fenômeno de difração de raios-X resulta da organização espacial periódica dos cristais, onde as distâncias entre os átomos são da ordem do comprimento de onda da radiação X.

A difração de raio-x também fornece um meio conveniente e prático para identificação qualitativa de compostos cristalinos, a técnica de raio-x usando o método pó, é único, porque somente esse método analítico é capaz de fornecer informações qualitativas e quantitativas sobre os compostos presentes em uma amostra sólida<sup>1</sup>.

Os métodos de raio-x de pó estão baseados no fato de que o padrão de difração é único para cada substância cristalina. Assim, se o padrão produzido da amostra conhecida é exatamente igual ao da amostra desconhecida, podemos atribuir essa identidade química à amostra desconhecida.

### 1.1-Lei de Bragg

A figura 1 esquematiza alguns planos reticulares de uma mesma família {hkl} com espaçamento interplanar  $d_{hkl}$ . Consideremos também que cada nó da rede comporta somente um átomo. Os feixes incidentes formam um ângulo  $\theta$  com os planos que agem como espelhos refletindo uma pequena parte da radiação incidente.



**Figura 1-** onde  $d$  é a distância entre os planos atômicos paralelos. E  $d \sin \theta$  é a diferença de caminho óptico.

Obtêm-se raios difratados somente quando os raios refletidos pelos planos paralelos interferem de modo aditivo. A diferença de caminho óptico entre os feixes difratados por átomos de dois planos reticulares adjacentes é dada pela lei de Bragg<sup>2</sup>, equação 1.

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (01)$$

onde  $n$  é um inteiro caracterizando a ordem da difração.



A existência de feixe difratado, só em certas direções privilegiadas do espaço, é uma consequência direta da periodicidade da rede cristalina e a bem conhecida lei de Bragg relaciona o ângulo de difração com a distância interplanar de uma família de planos reticulares {hkl}.

Uma primeira análise da difração de raio-x consiste em calcular as distâncias inter-reticulares através da lei de Bragg, equação 01, avaliar a intensidade relativa dos picos de difração e comparar seus valores àqueles das fichas ASTM (American Society for Testing Materials). Esse método permite a indexação dos picos característicos associados às famílias de plano (hkl) da estrutura cristalina.

Para estruturas de simetria cúbica como é o caso das ferritas do tipo espinélio, a distância inter-reticular está relacionada de maneira simples com os índices de Miller,  $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$ , equação que permite deduzir, uma vez o difratograma indexado, o parâmetro de malha cúbico e ainda comparar seu valor aos valores de referência dados pelas.

A equação de Scherrer<sup>3</sup>, equação 02, relaciona a dimensão dos nanocristais com a largura do feixe difratado, portanto a partir disso é possível deduzir o tamanho médio das nanopartículas.

$$d_{RX} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (02)$$

Onde K é o fator de correção ( $0,7 \leq K \leq 1,7$ ) que depende da forma da partícula, no caso de nanopartículas aproximadamente esféricas, o valor usado da constante<sup>4</sup> é 0,9. O parâmetro  $\beta$  é a largura a meia altura do pico de Bragg (em radianos) que leva em consideração as contribuições do material e a largura instrumental<sup>5</sup>.

## Referências

- [1] D.A. Skoog, F.J. Holler e T. A. Nieman. Princípios de análise instrumental, 5ª edição. 2002.
- [2] C.Hammond. X-Ray Diraction, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies. Oxford University Press, New York, USA.
- [3] L. E. Alexander H. P. Klug. X Ray Diraction procedures. J. Wiley, 1981
- [4] H. P. Klug e L. E. Alexander. X-ray Difraction Procedures. J. Wiely & Sons Inc.. New York USA, (1962
- [5] B. D. Cullity., Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, London, 284 (1978).

## APÊNDICE B

### Magnetômetro do tipo SQUID

Um dos dispositivos mais utilizados atualmente como elemento detector de magnetômetros é o SQUID. Isso se deve principalmente a sua sensibilidade para medidas de pequenas variações de fluxo magnético, da ordem de ( $10^{-9} emu$ ) pequeno suficiente por exemplo, para medir o campo magnético em organismos vivos. O princípio de operação do SQUID é baseado no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado<sup>1</sup>.

Experimentalmente, o efeito Josephson se caracteriza por uma corrente crítica, abaixo da qual uma barreira de potencial, ou junção, é supercondutora. No estado supercondutor o circuito apresenta resistência nula, conseqüentemente, mesmo quando polarizado por uma corrente elétrica a tensão verificada nos seus terminais é nula. Para um valor de corrente superior a corrente crítica, a junção transita para o estado normal, e passamos a detectar um nível de tensão não nulo.

Para a montagem deste dispositivo, o SQUID é ligado ao sistema de detecção da montagem, um transdutor de fluxo magnético-voltagem extremamente sensível, formado por um material supercondutor. De fato, estes são anéis supercondutores que apresentam propriedades únicas. Eles são capazes de absorver quantidades discretas de fluxo magnético, relativas ao fluxo quântico<sup>2</sup>  $\Phi_0 = 2,0710 15 Tm$ .

Estes anéis são interrompidos por juntas isolantes de espessura na, chamadas junções Josephsons, que são as partes principais do SQUID. Mesmo sendo constituídas de material isolante, estas permitem, a partir de um certo valor de corrente, a passagem de uma supercorrente entre os anéis supercondutores através de um efeito túnel. A estas correntes são associados múltiplos do fluxo quântico,  $n\Phi_0$  onde  $n$  é um número inteiro. A figura 1 apresenta o esquema de um magnetômetro tipo SQUID.

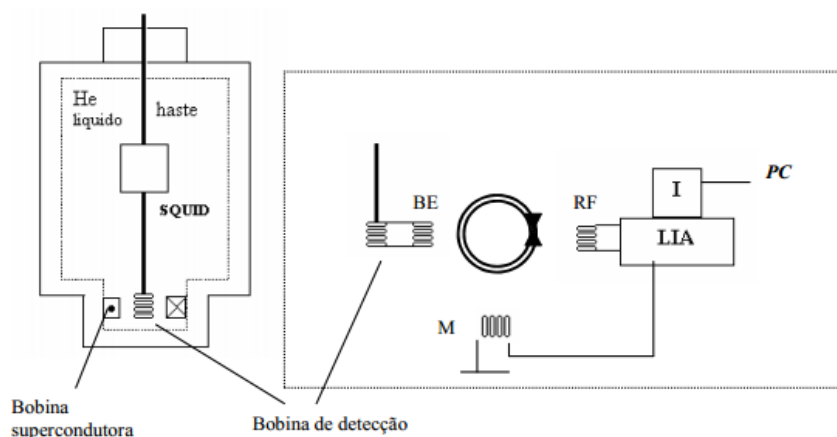


Figura 1: Esquema de um magnetômetro do tipo SQUID-R

Na montagem esquematizada na figura acima, uma bobina (RF) induz um campo magnético de radiofrequência (tipicamente da ordem do MHz) sobre o anel supercondutor que absorve o campo magnético proveniente da amostra. A amostra, por sua vez, está localizada na extremidade de uma haste inserida entre as bobinas supercondutoras, estas bobinas podem gerar campos magnéticos estáticos e uniformes de até aproximadamente  $104 kA/m^2$ .

O deslocamento vertical da amostra, dentro da bobina detectora, produz um fluxo magnético que aumenta a medida que o campo aplicado alinha os momentos

magnéticos das partículas. Uma corrente elétrica é então induzida na bobina detectora, que transfere o campo magnético produzido pela amostra para um anel do SQUID através da bobina de entrada (BE). Uma bobina de modulação (M) ligada a um amplificador (“Lock-in amplifier – LIA”) permite incorporar uma detecção síncrona e de retro-alimentação. O fluxo magnético induzido nos anéis SQUID é então amplificado, integrado em um integrador de sinal (I) e a magnetização da amostra assim como os valores correspondentes de campo magnético aplicado e temperatura são armazenados em um computador (PC)<sup>3</sup>.

### **Referencias Bibliográfica**

- [1] A.H.J.C. Gallop. SQUIDS, the Josephson Effects and Superconducting Electronics. Holt, Rinehart and Winston. New York.
- [2] G. da S. Franciscarlos. Propriedades de Exchange Bias e Congelamento de Spins de Superfície em Nanopartículas Magnéticas, tese de mestrado. Universidade de Brasília. 2009.
- [3] R. A. Cleilton Efeito de tamanho finito e interface em nanopartículas e nanocolóides magnéticos, dissertação de doutorado. Universidade de Brasília. 2008.