UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA (NPGFI)

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE SISTEMAS DE FERRITAS NANOESTRUTURADAS PARA APLICAÇÃO EM HIPERTERMIA

EDIELMA COSTA MENDONÇA

São Cristóvão - SE
2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA (NPGFI)

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE SISTEMAS DE FERRITAS NANOESTRUTURADAS PARA APLICAÇÃO EM HIPERTERMIA

EDIELMA COSTA MENDONÇA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física. Orientador: Prof. Dr. José Gerivaldo dos Santos Duque

São Cristóvão - SE
2015

Dedico este trabalho a minha mãe Maria ao meu pai Elton e aos meus irmãos Eduardo e Mikaelle e João Pedro.

AGRADECIMENTOS

Agradeço de coração a todos que colaboraram diretamente ou indiretamente para o desenvolvimento desse trabalho.

Ao Professor Dr. José Gerivaldo dos Santos Duque pela orientação e pelo apoio durante todo o desenvolvimento desta dissertação, pela sua preocupação com a minha formação profissional, pela amizade e principalmente pela paciência, sem a qual este trabalho não se realizaria.

Aos meus pais, Elton e Maria, aos meus irmãos Mikaelle, João Pedro e Eduardo e a todos da minha família pelo imenso incentivo, carinho que dedicam a mim sempre.

A minha tia e madrinha Josefa e as minhas duas priminhas Ingrid e Lorena que me acolheu em diversos momentos que precisei durante o período do mestrando.

Ao meu namorado Yvens pelo amor e carinho dedicados a mim e por tornar meus dias mais felizes. Obrigada amor por tudo.

A minhas amigas maravilhosas Ylla, Larissinha, Jacque e Ivani. Obrigada por estar comigo nos momentos bons e ruins e pelo incentivo e carinho.

Aos amigos do grupo de pesquisa GPmat, ao Professor Dr. Cristiano, Jonathas, Thiago, Ivani, Erilaine, Maria Helena, Ana Carla, Cristiane, Marluce, Fernanda, Ricardo e em especial aos meus queridos Samuel, Mayara e Leonardo que colaboram bastante para o desenvolvimento dessa dissertação.

Ao meu amigo Benjamin Zucolotto pela colaboração no desenvolvimento do programa de ajustes das curvas de magnetização.

Ao amigo Rodrigo Lima pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao amigo Camilo Bruno pelas medidas magnéticas.

A minha querida amiga Karoline Moura pela imensa ajuda com as medidas magnéticas no VSM e a Professora Dr. Fanny Béron.

A Professora Dr. Cristina Gomez Polo pelas medidas magnéticas e pelas medidas de hipertermia magnética.

Aos professores e colegas do Núcleo de Pós – Graduação em Física da UFS (NPGFI) que colaboraram de forma direta e indiretamente para minha formação.

Aos amigos queridos que tive a felicidade de conhecer no período das disciplinas e tenho certeza que vou levar sempre no meu coração Fabinara e Fernando.

Ao LNnano pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao Instituto de Física Gleb Wataghin da Unicamp por boa parte das medidas magnéticas.

Ao departamento de Física de Universidade Publica de Navarra na Espanha pelas medidas de hipertermia magnética e parte das medidas magnéticas.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

“The future belongs to those who believe in the beauty of their dreams.”

Eleanor Roosevelt

RESUMO

Neste trabalho, o efeito do dopante nas propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de ferritas de cobalto foi estudado. Amostras das séries $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (M = Co, Mn e Ni) sintetizadas pelo método hidrotérmico utilizando diferentes agentes quelantes e/ou pelo método de co-precipitação apresentaram modificações no tamanho médio, na distribuição de tamanhos das partículas, na magnetização de saturação, na constante de anisotropia efetiva e na temperatura de Curie em função do agente quelante, do tipo e da quantidade do dopante. De uma maneira geral, as amostras de $CoFe_2O_4$ sintetizadas pelo método de hidrotérmico com diferentes agentes quelantes apresentam tamanhos médios de partícula reduzidos com relação as amostras sintetizadas através do método de co-precipitação. No entanto, nós mostramos que a adição desses agentes quelantes pode afetar as análises dos resultados de magnetização uma vez que a massa adicional resultante da sua decomposição não é descartada para realizar as medidas. Por outro lado, a magnetização de saturação, constante de anisotropia efetiva e temperatura de Curie diminuem com o aumento da concentração de zinco. A magnetização de saturação foi extraída das curvas de *MvsH* medidas a temperatura ambiente usando um ajuste de Langevin ponderado por uma distribuição do tipo Log-normal e a constante de anisotropia efetiva foi estimada através da análise da magnetização na região de altos campos magnéticos usando a expressão $M(H) = M_S[1 - A/H - B/H^2 - ...] + \chi H$. Finalmente, medidas de hipertermia foram realizadas nas amostras de ferrita de cobalto dopadas com zinco a temperatura ambiente. Em acordo com alguns resultados já reportados na literatura, os melhores resultados foram obtidos para as concentrações intermediárias. Nessa faixa de concentração, os valores da temperatura de Curie, magnetização de saturação e a constante de anisotropia efetiva são considerados ótimos para aplicação em hipertermia.

ABSTRACT

In this work, the effect of doping on structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles was studied. Samples $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ series (M = Co, Mn and Ni) synthesized by hydrothermal method using different chelating agents and/or co-precipitation method presented changes in average size and particle size distribution, saturation magnetization, effective anisotropy constant and Curie temperature as a function of the chelating agent, type and amount of dopant. In general, $CoFe_2O_4$ samples synthesized by hydrothermal method with different chelating agents have average particle sizes reduced with respect to the samples synthesized by co-precipitation method. However, we show that the addition of these chelating agents may affect the analysis results of magnetization since the additional mass resulting from its decomposition is not discharged to carry out the measurements of magnetization. Moreover, the saturation magnetization, effective anisotropy constant and Curie temperature decreased with increasing zinc concentration. The saturation magnetization curve was evaluated from the *MvsH* measurements at room temperature using a Langevin fitting weighted by a log-normal distribution while the effective anisotropy constant was estimated by analyzing the magnetization in the high magnetic field region by using the expression $M(H) = M_S[1 - A/M - B/H^2 - ...] + \chi H$. Finally, hyperthermia measurements were performed on samples of cobalt-doped zinc ferrite at room temperature. In accordance with some results already reported in the literature, the best results were obtained for the intermediate concentrations. In this concentration range, the Curie temperature values, saturation magnetization and the effective anisotropy constant are considered optimal for the using in hyperthermia.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: MOVIMENTO DO ELÉTRON DE MASSA ME, CARGA − *E*, E MOMENTO LINEAR P EM UMA ÓRBITA CIRCULAR DE RAIO R GERA UM MOMENTO MAGNÉTICO E ASSOCIADO A ELE UM MOMENTO ANGULAR EM SENTIDO CONTRÁRIO. 21

FIGURA 1.2: COMPORTAMENTO DOS MOMENTOS MAGNÉTICOS DE ÁTOMOS EM SUBSTÂNCIAS PARAMAGNÉTICAS. A FIG. 1.2 (A) SEM CAMPO MAGNÉTICO APLICADO E (B) COM APLICAÇÃO DE CAMPO MAGNÉTICO. 23

FIGURA 1.3: EFEITO DA APLICAÇÃO DE UM CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO A UM CONJUNTO DE ÍONS CONTENDO UM MOMENTO MAGNÉTICO POR ÍON [7]..... 24

FIGURA 1.4: FUNÇÃO DE LANGEVIN PARA MATERIAIS PARAMAGNÉTICOS. A LINHA PONTILHADA QUE PASSA PELA ORIGEM REPRESENTA O COMPORTAMENTO LINEAR COM COEFICIENTE ANGULAR IGUAL À A3 [19] 26

FIGURA 1.5: PROCESSO DIVISÃO DO MATERIAL MAGNÉTICO EM DOMÍNIOS E CRIAÇÃO DE PAREDES DE DOMÍNIOS. ESSA IMAGEM FOI ADAPTADA DE *B. D.* CULLITY [7]..... 27

FIGURA 1.6: CURVA DE HISTERESE CARACTERÍSTICA DE MATERIAIS COM ORDENAMENTO FERROMAGNÉTICO..... 28

FIGURA 1.7: COMPORTAMENTO DA MAGNETIZAÇÃO ESPONTÂNEA ABAIXO DA TEMPERATURA DE CURIE E DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA E DO INVERSO DA SUSCEPTIBILIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA ACIMA DA TEMPERATURA DE CURIE [7]. 29

FIGURA 1.8: COMPORTAMENTO DA X E DA 1X EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE MATERIAIS ANTIFERROMAGNÉTICOS, ONDE AF ≡ ANTIFERROMAGNÉTICO E P ≡ PARAMAGNÉTICO [7]..... 30

FIGURA 1.9: ARRANJO DOS MOMENTOS MAGNÉTICOS EM MATERIAIS ANTIFERROMAGNÉTICOS COM DUAS SUBREDES *A* E *B* [7]. 31

FIGURA 1.10: ESTRUTURA CRISTALINA DE UMA FERRITA CÚBICA. SENDO A FIG. 1.10 (A) A REPRESENTAÇÃO DO SÍTIO TETRAÉDRICO (A), A FIG. 1.10 (B) A REPRESENTAÇÃO DO SÍTIO OCTAÉDRICO E AS FIG. 1.10 (C) E A FIG. 1.10 (C) MOSTRAM A REPRESENTAÇÃO DOS SÍTIOS EM UMA CÉLULA UNITÁRIA. 34

FIGURA 2.1: (A) SISTEMA DE EIXOS PARA SISTEMAS DE NANOPARTÍCULAS E (B) A DEPENDÊNCIA ANGULAR DA ENERGIA DA BARREIRA SEM APLICAÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO (LINHA PONTILHADA) E PARA BAIXOS VALORES DE CAMPO APLICADOS MENORES QUE O CAMPO COERCIVO ($0 < H < H_C$) [26]. 39

FIGURA 2.2: REPRESENTAÇÃO DAS INTERAÇÕES ENTRE PARTÍCULAS [7]..... 43

FIGURA 3.1: ESQUEMA DO PROCESSO DE SÍNTESE DAS AMOSTRAS DAS FERRITAS MISTAS OBTIDAS PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO. 47

FIGURA 3.2: ESQUEMA DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA LEI DE BRAGG [35]..... 51

FIGURA 3.3: FOTOGRAFIA DE UM MAGNETÔMETRO SQUID. 56

FIGURA 4.1: MEDIDAS DE DRX DAS AMOSTRAS DE $CoFe_2O_4$ COM CONCENTRAÇÕES 0.02 MOL/L DE GLICERINA, 0.06 MOL/L DE ÁCIDO OLEICO, 0.02MOL/L DE SACAROSE E 0.0002 MOL/L DE OLEATO DE SÓDIO OBTIDAS PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO A 180^0C DURANTE 12 HORAS. OS PONTOS REPRESENTAM OS DADOS OBTIDOS DAS AMOSTRAS, A LINHA SÓLIDA VERMELHA OS DADOS CALCULADOS PELO REFINAMENTO RIETVELD E A LINHA SÓLIDA VERDE É A DIFERENÇA ENTRE AS OS DADOS OBSERVADOS E CALCULADOS. OS TRAÇOS VERTICAIS VERMELHOS REPRESENTAM O PADRÃO DA FERRITA DE COBALTO NA SUA FORMA MASSIVA. 59

FIGURA 4.2: MEDIDAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DAS AMOSTRAS DE $CoFe_2O_4$ COM ADIÇÃO DOS AGENTES QUELANTES GLICERINA, ACIDO OLEICO, SACAROSE E OLEATO DE SÓDIO E OLEAMINA REALIZADAS NA FAIXA DE TEMPERATURA DE AMBIENTE ATÉ 800^0C À UMA TAXA DE 10^0C/MIN. O INSET MOSTRA A AMOSTRA DE CoFe2O4 COM ADIÇÃO DE

OLEATO DE SÓDIO MAIS OLEAMINA ONDE FOI REALIZADA UM NÚMERO MAIOR DE LAVAGENS. 61

FIGURA 4.3: MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO VERSUS CAMPO MAGNÉTICO APLICADO PARA AS AMOSTRAS DE $CoFe_2O_4$ REALIZADAS A TEMPERATURA AMBIENTE COM CONCENTRAÇÕES DE 0.02 MOL/L DE SACAROSE, 0.0002 MOL/L DE OLEATO DE SÓDIO E 0.06 MOL/L DE ÁCIDO OLEICO COM OS DADOS CORRIGIDOS PELA ANALISE DA PERDA DE MASSA PELO TGA. 63

FIGURA 4.4: MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA OBTIDAS NO MODO *ZERO-FIELD-COOLED* (ZFC) E *FIELD–COOLED* (FC) COM CAMPO MAGNÉTICO APLICADO DE H = 50 OE PARA AS AMOSTRAS DA FERRITA DE COBALTO CRESCIDAS COM SACAROSE, GLICERINA, ÁCIDO OLEICO E OLEAMINA MAIS OLEATO DE SÓDIO. 64

FIGURA 4.5: AJUSTES DAS CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO VERSUS CAMPO APLICADO EM T = 300K USANDO A FUNÇÃO DE LANGEVIN PARA AS AMOSTRAS DE $CoFe_2O_4$ COM CONCENTRAÇÕES DE 0.02 MOL/L DE SACAROSE E DA AMOSTRA DE COM ADIÇÃO DE OLEATO DE SÓDIO E OLEAMINA. 65

FIGURA 4.6: MEDIDA DE DRX PARA A SÉRIE $M_{1-X}Zn_XFe_2O_4$ (M = CO, MN E NI) OBTIDAS PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO CALCINADAS A 400^0C DURANTE 06 HORAS E PELO O MÉTODO HIDROTÉRMICO COM ADIÇÃO DE OLEATO DE SÓDIO MAIS OLEAMINA A TEMPERATURA DE 180°C DURANTE 12 HORAS. (A) $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$/CO-PRECIPITAÇÃO, (B) $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$/HIDROTÉRMICO, (C) $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$/CO-PRECIPITAÇÃO E (D) $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$/CO-PRECIPITAÇÃO. OS ASTERISCOS REPRESENTAM OS DADOS EXPERIMENTAIS, A LINHA VERMELHA SÓLIDA O REFINAMENTO RIETVELD E A LINHA VERDE SÓLIDA A DIFERENÇA ENTRE OS DADOS OBSERVADOS E OS CALCULADOS. AS BARRAS VERTICAIS REPRESENTAM O PADRÃO DA FERRITA *SPINEL* JCPDS COM PDF 00-022-1086..... 68

FIGURA 4.7: IMAGENS DE TEM DAS AMOSTRAS $Co_{0.05}Zn_{0.95}Fe_2O_4$ E $Co_{0.50}Zn_{0.50}Fe_2O_4$ SINTETIZADAS PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO. AS FIGURA 4.7(A) E 4.7(B) MOSTRAM AS IMAGENS DE MICROSCOPIA PARA A AMOSTRA $Co_{0.50}Zn_{0.50}Fe_2O_4$ E AS FIGURAS 4.7(C) E 4.7(D) MOSTRAM IMAGENS DE MICROSCOPIA DA AMOSTRA $Co_{0.05}Zn_{0.95}Fe_2O_4$. 71

FIGURA 4.8: CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO PARA A SÉRIE $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (M = CO, NI E MN) OBTIDAS PELO MÉTODO OBTIDAS PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO: (A) $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, (B) $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ E (C) $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$. AS AMOSTRAS DE $Co_{0.05}Zn_{0.95}Fe_2O_4$ E $Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ FORAM SINTETIZADAS PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO COM ADIÇÃO DE OLEAMINA E OLEATO DE SÓDIO. OS *INSETS* MOSTRAM OS MELHORES AJUSTES USANDO A FUNÇÃO DE LANGEVIN PONDERADA PELA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DO TIPO LOG-NORMAL. 72

FIGURA 4.9: CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO TEMPERATURA COM CAMPO MAGNÉTICO DE 1 KOE PARA A SÉRIE $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (M = CO, NI E MN) OBTIDAS PLO MÉTODO OBTIDAS PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO: (A) $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, (B) $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ E (C) $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$. AS AMOSTRAS DE $Co_{0.05}Zn_{0.95}Fe_2O_4$ E $Co_{0.50}Zn_{0.50}Fe_2O_4$ FORAM SINTETIZADAS PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO COM ADIÇÃO DE OLEAMINA E OLEATO DE SÓDIO. OS INSETS MOSTRAM A DEPENDÊNCIA DAS TEMPERATURAS DE CURIE COM A CONCENTRAÇÃO DE ZINCO. 75

FIGURA 4.10: CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO EM T = 80 K PARA AS AMOSTRAS DA FERRITAS DE MANGANÊS DOPADAS COM ZINCO SINTETIZADAS PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO. 76

FIGURA 4.11: CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA NO MODO ZFC (*ZERO FIELD COOLED*) E FC (*FIELD COOLED*) PARA A SÉRIE $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ OBTIDAS PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO. O *INSET* MOSTRA A TEMPERATURA DE BLOQUEIO

EXTRAÍDA DAS DERIVADAS DA DIFERENÇA ENTRE A FC E A ZFC E A TEMPERATURA DE IRREVERSIBILIDADE..... 77

FIGURA 4.12: CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (ZFC-FC) PARA A SÉRIE $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ SINTETIZADAS PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO. O *INSET* MOSTRA A TEMPERATURA DE BLOQUEIO EXTRAÍDA DAS DERIVADAS DA DIFERENÇA ENTRE A FC E A ZFC E A TEMPERATURA DE IRREVERSIBILIDADE. 78

FIGURA 4.13: CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA NO MODO ZFC (*ZERO FIELD COOLED*) E FC (*FIELD COOLED*) COM CAMPO APLICADO DE 50 OE PARA A SÉRIE $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ SINTETIZADAS PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO. O *INSET* MOSTRA A TEMPERATURA DE BLOQUEIO EXTRAÍDA DAS DERIVADAS DA DIFERENÇA ENTRE A FC E A ZFC E A TEMPERATURA DE IRREVERSIBILIDADE. 78

FIGURA 4.14: VARIAÇÃO DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA AS AMOSTRAS $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ COM CAMPO APLICADO DE 327 OE. 81

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1: DADOS OBTIDOS ATRAVÉS DO REFINAMENTO RIETVELD DAS AMOSTRAS DE $CoFe_2O_4$ COM ADIÇÃO DOS AGENTES QUELANTES GLICERINA, ÁCIDO OLEICO, SACAROSE, OLEATO DE SÓDIO E OLEAMINA. 60

TABELA 4.2: DADOS OBTIDOS ATRAVÉS DO AJUSTE DA EQUAÇÃO 2.312 DAS CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO PARA AS AMOSTRAS DA FERRITA DE COBALTO COM ADIÇÃO DE AGENTES QUELANTES. 63

TABELA 4.3: DADOS OBTIDOS ATRAVÉS DO AJUSTE DO MODELO UNIFORME DAS CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO PARA AS AMOSTRAS DA FERRITA DE COBALTO COM ADIÇÃO DE SACAROSE E COM OLEATO DE SÓDIO E OLEAMINA. 66

TABELA 4.4: DADOS OBTIDOS ATRAVÉS DO REFINAMENTO RIETVELD E OS VALORES DOS TAMANHOS DOS CRISTALITOS OBTIDAS PELA EQUAÇÃO DE SCHERRER DAS AMOSTRAS DE $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ OBTIDAS PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO. 70

TABELA 4.5: PARÂMETROS OBTIDOS DOS AJUSTES DA FUNÇÃO DE LANGEVIN DAS AMOSTRAS DE $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ OBTIDAS PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO E HIDROTÉRMICO..... 73

TABELA 4.6: VALORES DA TEMPERATURA DE BLOQUEIO EXTRAÍDOS DA DERIVADA DA DIFERENÇA ENTRE AS CURVAS DE FC E ZFC, CONSTANTES DE ANISOTROPIA CALCULADOS DAS CURVAS DE $MvsH$ NA REGIÃO DE ALTO CAMPO E O VALOR DAS TEMPERATURAS DE BLOQUEIO CALCULADAS DA RELAÇÃO, $T_B = K_{EFF}V/25K_B$ PARA AS AMOSTRAS $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (ONDE M: CO E NI) PRODUZIDAS PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO. OS VOLUMES USADOS NESSE CÁLCULO FORAM ÀQUELES DETERMINADOS NO REFINAMENTO DE RAIOS-X DOS PARÂMETROS OBTIDOS. 74

TABELA 4.7: VALORES DOS PARÂMETROS TAMANHO MÉDIO, MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO, TEMPERATURA DE BLOQUEIO, CONSTANTE DE ANISOTROPIA EFETIVA, TEMPERATURA DE BLOQUEIO E AUMENTO DA TEMPERATURA ΔT, E INCLINAÇÃO $\Delta T/\Delta t$ (t: TEMPO DE INDUÇÃO) PARA O CONJUNTO DE AMOSTRAS $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ANALISADAS..... 82

SUMÁRIO

RESUMO 5

ABSTRACT 6

LISTA DE FIGURAS 7

LISTA DE TABELAS 12

INTRODUÇÃO 17

CAPÍTULO 1 20

1 Fundamentação Teórica 20

1.1 Conceitos Fundamentais 20

1.2 Propriedades Magnéticas 23

1.2.1 Paramagnetismo 23

1.2.2 Ferromagnetismo 26

1.2.3 Antiferromagnetismo 29

1.2.4 Ferrimagnetismo 31

CAPÍTULO 2 36

MATERIAIS NANOESTRUTURADOS 36

2 Tipos de Anisotropias Magnéticas, Superparamagnetismo e Hipertermia Magnética 36

2.1 Tipos de Anisotropia 36

2.1.1 Anisotropia Magnetocristalina 36

2.1.2 Anisotropia de forma 36

2.1.3 Anisotropia Magnetoelástica 37
2.2 Superparamagnetismo 38
2.3 Hipertermia Magnética 44
CAPÍTULO 3 47
3 Métodos de Síntese e Técnicas de Medidas 47
3.1 Método experimental de preparação das Amostras 47
3.1.1 Método de Co-precipitação 47
3.1.2 Método Hidrotérmico 48
3.1.3 Amostras 48
3.2 Difração de Raios X (DRX) 49
3.2.1 Lei de Bragg 50
3.2.2 Método Rietveld 51
3.2.3 Cálculo do tamanho do cristalito através dos dados de DRX 53
3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) 54
3.4 Análises Termogravimétricas (TGA) 55
3.5 Medidas de Magnetização usando um Magnetômetro SQUID 55
3.6 VSM 56
CAPÍTULO 4 58
4 Sistemas de Ferritas 58
4.1 O Efeito dos Agentes Quelantes nas Propriedades Estruturais e Magnéticas da Ferrita de Cobalto Nanoestruturada 58

4.2 Propriedades Estruturais e Magnéticas das Ferritas Nanoestruturadas do Tipo MFe$_2$O$_4$ (M = Co, Mn e Ni) Dopadas com Zinco 67

4.3 Efeito de Hipertermia Magnética nas Amostras das Ferritas de Cobalto dopadas com Zinco 80

CAPÍTULO 5 84

5 CONCLUSÃO 84

6 PERSPECTIVAS 86

REFERÊNCIAS 87

INTRODUÇÃO

Atualmente, o estudo de materiais magnéticos com dimensões reduzidas (da ordem de nanômetros) têm sido intensificados devido às relevantes mudanças das propriedades físicas e químicas em comparação com as suas formas massivas. Nanopartículas magnéticas (NP's) podem exibir propriedades específicas, tais como superparamagnetismo (abaixo de certo tamanho crítico) e *spin–glass* que geralmente são atribuídos aos efeitos de superfície e/ou desordem catiônica [1]. A compreensão das propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas é de suma importância para o uso de NP's em aplicações clínicas e tecnológicas, como por exemplo, em hipertermia magnética, ferrofluidos, imagem de ressonância magnética, entre muitas outras [2–4]. A geração de calor pelos materiais magnéticos pode ocorrer pelos processos de perdas dielétricos, correntes de *Eddy*, pelas perdas de histerese ou processos de relaxação do momento magnético e movimento browniano. Esses últimos processos despertam o interesse em aplicações clínicas por geralmente ser observados em NP's com comportamento superparamagnético. As nanopartículas magnéticas com esse tipo de comportamento magnético possuem reduzidos riscos de aglomeração devido aos insignificantes valores de remanência e coercividade. As perdas por histerese são resultado dos processos de relaxação do momento magnético com a aplicação de campo magnético AC, e é dividido em dois tipos a relaxação de Brown e relaxação de Néel [5,6]. A utilização de nanopartículas magnéticas para geração de calor é restringida pelos valores de frequência e amplitude do campo magnético AC aplicado. Uma classe de materiais magnéticos nanoestruturados que tem despertado o interesse para uso em hipertermia magnética é conhecida como ferrita. A aplicação de tais materiais é devido a sua biocompatibilidade e a possibilidade de manipulação das suas propriedades estruturais e magnéticas. Os materiais ferritas possuem estrutura *spinel* com fórmula geral AFe_2O_4 (onde A = Co, Mn, Ni, Zn, entre outros metais de transição). Esses materiais possuem estrutura cristalina cúbica de face centrada com célula unitária contendo 32 oxigênios formando um empacotamento com 8 sítios tetraédricos e 16 sítios octaédricos ocupados por íons metálicos. De acordo com a ocupação dos íons metálicos nesses sítios as ferritas podem apresentar estrutura *spinel* normal ou inversa. A ferrita de zinco, por exemplo, apresenta estrutura *spinel* normal com todos os sítios

tetraédricos ocupados pelos íons divalentes de zinco e todas as posições octaédricas ocupadas pelos íons trivalentes de ferro. As ferritas de cobalto, manganês e níquel apresentam estrutura *spinel* inversa onde metade dos íons de ferro trivalente ocupam as posições tetraédricas e os sítios octaédricos são ocupados pelos íons divalentes de metais de transição e outra metade por íons trivalentes de ferro [7]. As propriedades magnéticas das ferritas originam-se do acoplamento antiferromagnético entre as subredes tetraédricas e octaédricas [8]. As integrais de troca J_{AB}, J_{BB} e J_{AA} são geralmente negativa sendo a interação antiferromagnética *A-B* mais forte do que as interações *B-B* e *A-A* [9]. Dessa maneira, as interações *B-B* e *A-A* sendo mais fracas, os momentos magnéticos dos íons magnéticos na mesma subrede são paralelas e em subredes diferentes são antiparalelas caracterizando um comportamento ferrimagnético [10]. As propriedades magnéticas podem ser mudadas especificamente pelo tipo de íon divalente do qual as ferritas são constituídas [11]. Nesse contexto, ferritas mistas nanoestruturadas do tipo Co–Zn, Mn-Zn e Ni-Zn se mostram muito promissoras para aplicações em biomedicina devido a adequadas características como temperatura de Curie, anisotropia magnetocristalina, magnetização de saturação moderada e comportamento superparamagnético a temperatura ambiente [4,8,10,12,13].

Para a obtenção de NP's podem ser utilizados diferentes métodos de síntese com potencialidade para controlar a forma, tamanho e distribuição de tamanhos de partículas [14]. O método de co-precipitação consiste de um método clássico de síntese usado para produzir nanopartículas de ferritas com tamanhos uniformes com alta reprodutibilidade [8]. Outro método bastante utilizado para a produção de nanopartículas de ferritas é o método hidrotérmico utilizando diferentes solventes e surfactantes [15–18].

Nesse trabalho foram estudados sistemas de nanopartículas de ferritas de cobalto sintetizadas pelo método hidrotérmico utilizando diferentes agentes orgânicos com o objetivo de investigar a influência deles nas propriedades estruturais e magnéticas. Além disso, alertar a comunidade científica para possíveis erros na normalização das curvas de magnetização pela massa, uma vez que nesses materiais, a massa total é dada pela soma da parte magnética e não magnética resultantes da utilização de agentes quelantes. As ferritas de cobalto, manganês e níquel dopadas com zinco foram produzidas utilizando o método de co-precipitação e calcinadas a 400^0C durante 6 horas. Esses materiais foram produzidos com o objetivo de estudar os efeitos da adição de zinco nas suas propriedades magnéticas que possibilitem sua maior eficiência na

aplicação em hipertermia magnética. As ferritas de cobalto dopadas com zinco também foram sintetizadas através do método hidrotérmico com adição de oleato de sódio e oleamina com objetivo de comparar suas propriedades estruturais e magnéticas com esse mesmo sistema sintetizado pelo método de co-precipitação. A caracterização estrutural e magnética das amostras foi realizada através das técnicas de difração de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (TGA) presentes no departamento de física e química, respectivamente, da Universidade Federal de Sergipe (UFS), Campus Prof. Alberto Carvalho e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNnano) em Campinas – SP. As medidas de magnetização em função do campo magnético e da temperatura (em baixas e altas temperaturas) foram feitas através dos magnetômetros SQUID (*Superconduting Quantum Interference*) e VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) presentes no DFI da UFS e departamento de física "Gleb Wataghin" da Unicamp. O efeito da hipertermia magnética foi estudo no sistema das ferritas de cobalto dopadas com zinco. Para medir esse efeito foi usado um equipamento "*home made*" no departamento de física da universidade pública de Navarra – Espanha.

CAPÍTULO 1
REVISÃO DE LITERATURA

1 Fundamentação Teórica

1.1 Conceitos Fundamentais

O momento magnético atômico surge do movimento do elétron em torno do núcleo do átomo [19]. Do ponto de vista clássico esse movimento é semelhante a uma corrente com intensidade *I* em uma bobina sem resistência de área *A* que gera um momento de dipolo magnético, dado por [7]:

$$\mu = IA \tag{1.1.1}$$

Onde μ é a intensidade do momento de dipolo magnético dado em Am^2 e *A* é a área em m^2 no Sistema Internacional de medidas (SI) [7]. Considerando o elétron como uma partícula clássica com massa m_e e com carga elétrica *–e* girando em uma órbita circular de raio *r* e área $A = \pi r^2$, associado a esse movimento surge um vetor momento angular $\vec{L}$ na mesma direção mas em sentido contrário ao vetor momento magnético devido ao sinal da carga do elétron ser negativa (ver Fig. 1.1), dado por [7,20]:

$$L = |\vec{r} \times \vec{p}| = m_e \omega r^2 \quad (\vec{r} \perp \vec{p}) \tag{1.1.2}$$

Onde $\vec{p}$ é o vetor momento linear e ω é a velocidade angular do elétron na órbita. Fazendo algumas manipulações matemáticas simples chegamos à relação entre o momento magnético orbital e o momento angular, dada por:

$$\vec{\mu}_l = \frac{e}{2m_e}\vec{L} \tag{1.1.3}$$

A equação 1.1.3 representa o momento magnético orbital do elétron em uma órbita circular como mostrado na figura 1.1 [20]. O momento magnético total do elétron possui duas contribuições: orbital e de *spin*. Sendo o *spin* uma propriedade puramente quântica sem análogo clássico. O momento magnético devido ao *spin* é dado pela relação [20]:

$$\vec{\mu}_s = \frac{e}{2m_e}\vec{S} \tag{1.4}$$

Onde $\vec{S}$ é o vetor momento angular de *spin*. Podemos expressar os momentos magnéticos orbital e de *spin* dos átomos em termos da grandeza $\mu_B = e/2m_e$ conhecida magnéton de *Bohr* com valores iguais a 0,927x10^{-20} *emu* no *cgs* e 9.27x10^{-24} Am^2 no SI [7].

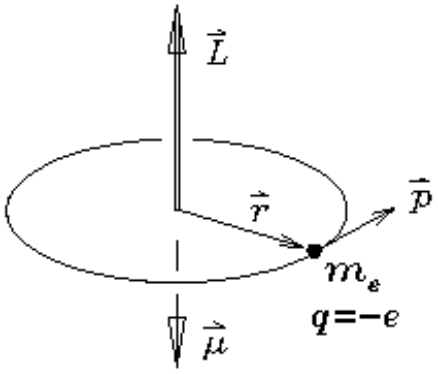

Figura 1.1: Movimento do elétron de massa $\boldsymbol{m_e}$, carga – *e*, e momento linear $\vec{\boldsymbol{p}}$ em uma órbita circular de raio $\vec{\boldsymbol{r}}$ gera um momento magnético e associado a ele um momento angular em sentido contrário.

Assim podemos escrever a relação do momento magnético total dado pela soma dos momentos magnéticos orbital e de spin:

$$\vec{\mu}_{total} = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_S = -\frac{e}{2m_e}\left(\vec{L} + g\vec{S}\right) \tag{1.1.5}$$

Onde g é o fator giro magnético. Todas as equações mostradas até aqui são desenvolvidas pensando em um átomo isolado, assim precisamos a partir daqui definir grandezas que descrevam o comportamento de um composto magnético constituído de vários átomos. A grandeza macroscópica que descreve o comportamento magnético desses compostos é a magnetização, $\vec{M}$, dada pela soma de todos os momentos magnéticos atômicos pelo volume da amostra. O vetor magnetização é dado pela seguinte equação [7]:

$$\vec{M} = \frac{1}{V}\sum_{i} \vec{\mu}_i \tag{1.1.6}$$

Onde $\vec{\mu}_i$ representa o vetor momento magnético atômico na *i-ésima* posição e *V* é o volume da amostra. A aplicação de um campo magnético externo $\vec{H}$ gera uma resposta chamada de susceptibilidade magnética, dada pela relação:

$$\chi = \lim_{H \to 0} \frac{\Delta M}{\Delta H} \tag{1.1.7}$$

A susceptibilidade magnética é adimensional no SI.

Além do campo magnético externo $\vec{H}$, há também o campo magnético $\vec{B}$ conhecido como indução magnética que depende da magnetização da amostra. Essas grandezas se relacionam da seguinte maneira:

$$\vec{B} = \mu_0\left(\vec{H} + \vec{M}\right) \tag{1.1.8}$$

Onde $\mu_0 = 4\pi\times10^{-7}$ N/A^2 no SI é a permeabilidade magnética do vácuo. A permeabilidade magnética em outros meios possuem valores diferentes que dependem do quanto um material é susceptível a magnetização quando um campo magnético

externo é aplicado. A permeabilidade μ pode ser encontrada pela seguinte relação, $\vec{B} = \mu\vec{H}$ [7].

1.2 Propriedades Magnéticas

1.2.1 Paramagnetismo

Os materiais paramagnéticos são caracterizados por possuírem átomos ou íons com camadas eletrônicas semipreenchidas, ou seja, com momentos de dipolos magnéticos permanentes. Os momentos magnéticos em substâncias paramagnéticas encontram-se aleatoriamente distribuídos, fazendo com que a interação entre eles seja fraca e dessa forma apresentam magnetização resultante nula.

A aplicação de um campo magnético externo $\vec{H}$ faz com os momentos magnéticos se alinhem parcialmente na direção do campo (ver Fig. 1.2) fazendo com a magnetização resultante seja diferente de zero bem como a susceptibilidade magnética.

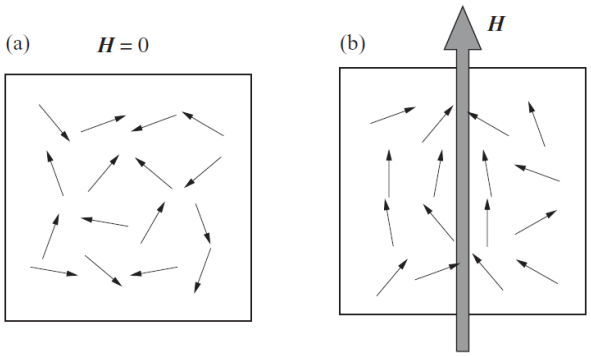

Figura 1.2: Comportamento dos momentos magnéticos de átomos em substâncias paramagnéticas. A fig. 1.2 (a) Sem campo magnético aplicado e (b) com aplicação de campo magnético.

O comportamento dos momentos magnéticos é fortemente influenciado pela temperatura que fornece ao sistema uma energia térmica igual à k_BT, onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura do sistema. Na prática, os momentos magnéticos podem estar diluídos em uma matriz (metálica, semicondutora ou isolante) e deste modo nenhuma interação magnética pode estar presente nesse sistema fazendo com que os íons não apresentem ordenamento magnético a uma dada temperatura chamada temperatura de transição magnética.

A magnetização dos materiais paramagnéticos pode ser calculada levando em consideração aspectos quantitativos. Considerando um volume unitário de um material paramagnético contendo *N* átomos cada um com momento magnético μ_{at}. Sendo esses momentos magnéticos grandezas vetoriais e considerando-se que eles são traçados a partir do centro da esfera de raio unitário, como pode ser visto na figura 1.3.

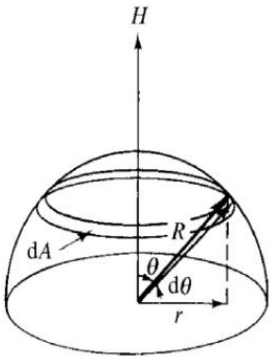

Figura 1.3: Efeito da aplicação de um campo magnético externo a um conjunto de íons contendo um momento magnético por íon [7].

A energia potencial de cada momento magnético atômico em um campo magnético é dada pela relação:

$$E_P = -\vec{\mu}_{at} \cdot \vec{H} = -\mu_{at} H \cos\theta \tag{1.2.1}$$

A probabilidade de um momento magnético fazer um ângulo θ com o campo magnético aplicado é obtida através da estatística de Boltzmann:

$$exp\left(-E_p/k_B T\right) = exp(\mu_{at} H \cos\theta / k_B T) \tag{1.2.2}$$

Considerando todos os momentos magnéticos alinhados com o campo magnético na área infinitesimal (dA) mostrada na figura 1.3. Após alguns cálculos algébricos podemos chegar a seguinte relação:

$$\mathcal{L} = \frac{M}{M_s}\left(\coth a - \frac{1}{a}\right) \tag{1.2.3}$$

A equação 1.2.3 é a função de Langevin em que $a = \mu H/k_B T$ e $M_s = N\mu_{at}$ representa a quantidade que expressa o perfeito alinhamento dos momentos magnéticos com o campo magnético externo, chamada magnetização de saturação [19].

Com a aplicação de um campo magnético forte ocorre à saturação dos momentos magnéticos em baixas temperaturas. O efeito contrário ocorre quando a energia térmica supera o efeito do campo magnético aplicado, a magnetização apresenta um comportamento linear com o campo magnético [7]. Dessa forma, quando *a* for muito pequeno ($a \ll 1$), temos que:

$$M = \frac{N\mu_{at}a}{3} = \frac{N\mu_{at}^2 H}{3k_B T} \tag{1.2.4}$$

Utilizando a equação 1.1.7 e magnetização dada pela equação 1.2.4 podemos obter a susceptibilidade magnética, dada por [7,19]:

$$\chi_V = \frac{N\mu_{at}^2}{3k_B T} \tag{1.2.5}$$

$$\chi_\rho = \frac{\chi_V}{\rho} = \frac{N\mu_{at}^2}{3\rho k_B T} \tag{1.2.6}$$

Onde ρ é a densidade da amostra, $N = N_{av}\rho/A$, no qual temos N_{av} é o número de Avogadro e A é a sua massa molar da amostra. Podemos também escrever a susceptibilidade de massa, dada por:

$$\chi_m = \frac{N_{av}\mu_{at}^2}{3\rho A k_B T} = \frac{C}{\rho T} \tag{1.2.7}$$

A equação 1.2.7 é chamada lei de Curie, onde $C = N_{av}\mu_{at}^2/3Ak_B$ é a constante de Curie. A figura 1.4 mostra o comportamento da função de Langevin, onde a linha pontilhada que passa pela origem representa o comportamento linear dos materiais paramagnético previsto pela Lei de Curie.

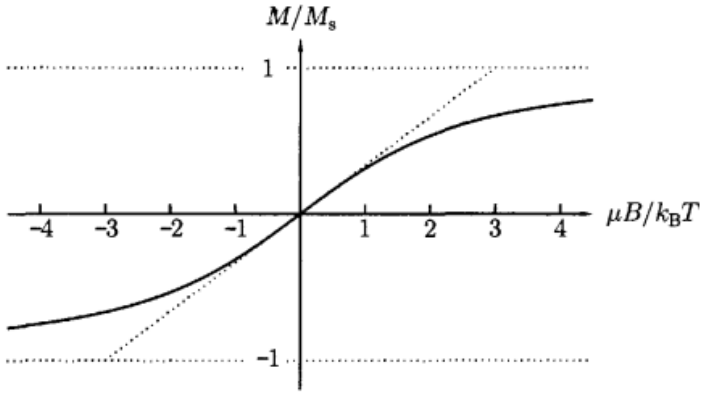

Figura 1.4: Função de Langevin para materiais paramagnéticos. A linha pontilhada que passa pela origem representa o comportamento linear com coeficiente angular igual à $a/3$ [19]

1.2.2 Ferromagnetismo

O comportamento ferromagnético é caracterizado pela presença de uma magnetização espontânea que segundo Pierre Weiss está associado ao campo molecular [7,21]. Do ponto de vista clássico, esse campo é resultante da interação Coulombiana entre os momentos de dipolo magnético. A ideia da existência de um campo molecular foi empregada na dedução da lei de Curie-Weiss [7].

Do ponto de vista quântico, o comportamento dos materiais ferromagnéticos diferencia-se do paramagnético devido à existência de uma interação de longo alcance entre os *spins* [7].

Os materiais ferromagnéticos massivos apresentam estruturas conhecidas domínios magnéticos e paredes de domínios. Nos domínios magnéticos a magnetização é proporcional ao campo molecular gerado pela interação entre os *spins* vizinhos que tende a fazer com que eles fiquem alinhados na mesma direção e sentido [22]. A formação dessas estruturas ocorre para minimizar a energia magnética do sistema.

A figura 1.5 mostra três situações do processo de formação das paredes de domínio. Na primeira situação (Fig. 1.5.a) há um intenso fluxo de campo magnético

saindo dos polos norte em direção aos polos sul do material gerando uma situação desfavorável do ponto de vista energético. Nas situações mostradas nas figuras 1.5.b e 1.5.c ocorre à formação das paredes de domínios de forma que não haja fluxo de campo magnético para fora do material.

As paredes de domínio podem ser imaginadas como interfaces que divide regiões com átomos contendo *spins* orientados de maneira antiparalela. Esse tipo de parede é chamado de parede de 180^{o}. Contudo, existem outros tipos de paredes de domínios que não trataremos aqui. Dentro da parede de domínio ocorre a rotação dos *spins* devido à energia de troca entre os átomos vizinhos. A espessura da parede é determinada pela competição entre as energias de troca e a energia de anisotropia. Para a energia de troca é melhor que a parede seja larga para que o ângulo entre os spins adjacentes seja pequeno, enquanto que para a energia anisotropia a parede deve ser a mais estreita possível para que poucos spins apontem fora do eixo de fácil magnetização [23]. A direção fácil é determinada pela estrutura cristalina, escala atômica, textura e forma da amostra [22]. Esse comportamento de sistemas ferromagnéticos é caracterizado através da curva de magnetização em função do campo conhecida como curva de histerese magnética.

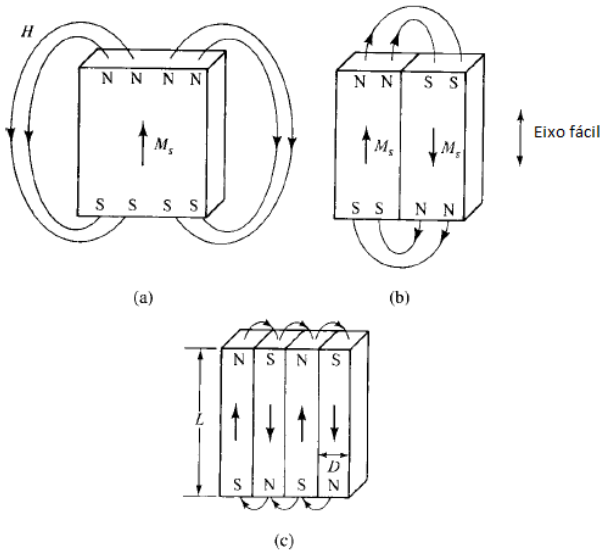

Figura 1.5: Processo divisão do material magnético em domínios e criação de paredes de domínios. Essa imagem foi adaptada de *B. D.* Cullity [7].

A curva de histerese é obtida através da medida de magnetização com a aplicação de um campo magnético. O processo de magnetização se deve ao movimento das paredes de domínios e/ou pela rotação dos domínios magnéticos. A figura 1.6

mostra a curva de histerese de materiais ferromagnéticos, onde os principais parâmetros, magnetização de saturação (M_S), a magnetização remanente (M_r) e o campo coercivo (H_C) estão indicados na figura.

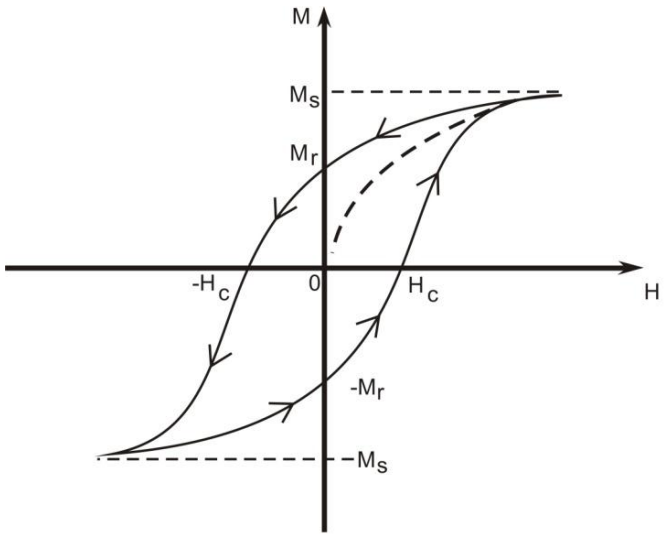

Figura 1.6: Curva de histerese característica de materiais com ordenamento ferromagnético.

O comportamento térmico da magnetização de compostos ferromagnéticos é mostrado na figura 1.7, onde observamos a desordem dos momentos magnéticos com o aumento da temperatura até que a magnetização torna-se nula ao atingir uma temperatura crítica conhecida como T_C, temperatura de Curie, acima da qual o material passa a comporta-se como paramagnético [19].

Na temperatura de Curie T_C ocorre à transição de fase ferro-paramagnética e a magnetização de saturação σ_S torna-se nula e quando $T \to \theta$ a susceptibilidade magnética $\chi \to \infty$ [7]. O valor positivo de θ está relacionado às interações de troca entre os s*pins*.

Essa interação entre os *spins* vizinhos para um material ferromagnético foi inicialmente proposta por Heisenberg em 1928 com o desenvolvimento da mecânica quântica [23]. Heisenberg sugeriu que havia uma interação de origem quântica chamada de interação de troca que depende da orientação relativa entre dois *spins* vizinhos [19]. A energia de troca entre os *spins* em átomos *i* e *j* é dada pela relação:

$$\mathcal{H} = -2J\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \tag{1.2.8}$$

Onde J é a integral de troca [23]. Quando os *spins* são paralelos à energia é minimizada com $J > 0$, esse comportamento caracteriza o ferromagnetismo [23].

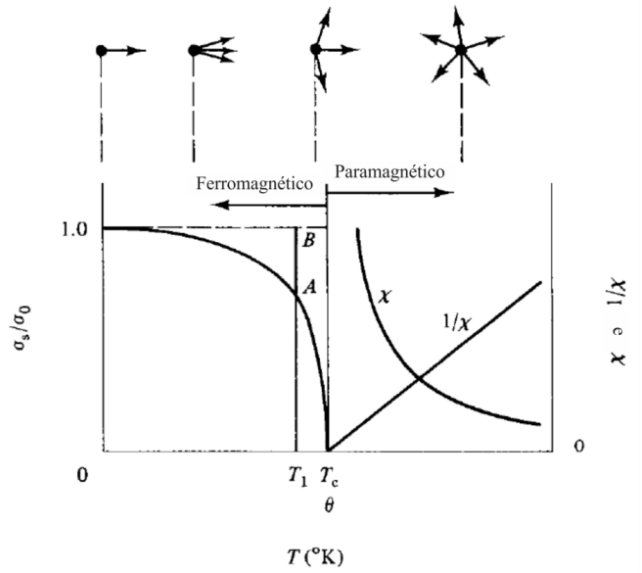

Figura 1.7: Comportamento da magnetização espontânea abaixo da temperatura de Curie e da susceptibilidade magnética e do inverso da susceptibilidade em função da temperatura acima da temperatura de Curie [7].

1.2.3 Antiferromagnetismo

O comportamento antiferromagnético é caracterizado por apresentar *spins* antiparalelos devido à interação de troca ser negativa entre átomos vizinhos [19]. Com isso, os momentos magnéticos cancelam-se entre si fazendo com que a magnetização seja nula (abaixo da temperatura de transição) [23]. A figura 1.8 mostra o gráfico da susceptibilidade magnética e sua inversa em função da temperatura. Em baixas temperaturas a susceptibilidade magnética aumenta com a temperatura até atingir um máximo correspondente à temperatura de transição de Néel (T_N). Acima da temperatura de T_N o material antiferromagnético torna-se paramagnético. Na região paramagnética o comportamento da susceptibilidade é caracterizado pela lei de Curie-Weiss dada pela equação 1.2.9 com θ_N negativo dado pela extrapolação do inverso da susceptibilidade magnética no eixo da temperatura [21].

$$\chi_m = \frac{C}{T - (-\theta_N)} \tag{1.2.9}$$

Desde que a constante $\theta_N \propto \gamma$ (constante de campo molecular), a explicação para o valor negativo de θ_N vem do fato de que o campo molecular é também negativo e atua fazendo com que haja subredes com momentos magnéticos antiparalelos [21].

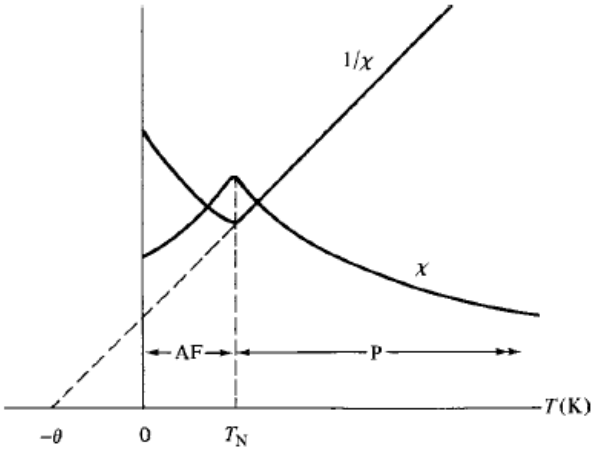

Figura 1.8: Comportamento da χ e da $1/\chi$ em função da temperatura de materiais antiferromagnéticos, onde AF ≡ Antiferromagnético e P ≡ paramagnético [7].

O tratamento magnético desenvolvido por Weiss para os materiais antiferromagnéticos considera a existência de duas subredes chamadas de *A* e *B* com momentos magnéticos antiparalelos como pode ser visto na figura 1.9. Considerando o caso mais simples em os ocorre apenas interações entre os momentos magnéticos vizinhos mais próximos, ou seja, interação do tipo *AB* e as outras são desconsideradas (*AA* e *BB*), o campo molecular em cada subredes pode ser escrito na forma [22]:

$$H_{mA} = -\gamma M_B \tag{1.2.10}$$

Sendo que a subrede *B*, o campo molecular é escrito da mesma forma que a equação 1.2.19 e ambas as relações são válidas para $T < T_N$ e na região $T > T_N$ [19]. Quando a

temperatura do material antiferromagnético está acima da temperatura de Néel podemos aplicar a lei de Curie (Equação 1.2.7) para cada subrede e somando a magnetização de *A* e *B* obtemos que a magnetização total e a susceptibilidade são dadas por:

$$M(T + \rho C'\gamma) = 2\rho C'H \tag{1.2.12}$$

$$\chi = \frac{2C'}{T + \rho C'\gamma} \tag{1.2.13}$$

Onde temos que $C = 2C'$e $\theta = \rho C'\gamma$ [7].

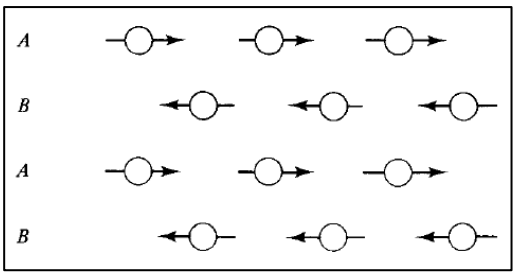

Figura 1.9: Arranjo dos momentos magnéticos em materiais antiferromagnéticos com duas subredes *A* e *B* [7].

Na região da transição antiferro–paramagnética, $T = T_N$, temos que:

$$\theta = -(M_A/M_B)T_N = T_N \tag{1.2.14}$$

Os resultados obtidos até aqui foram considerando o campo magnético aplicado como sendo nulo.

1.2.4 Ferrimagnetismo

Nos materiais ferrimagnéticos, os íons magnéticos que ocupam as subredes *A* e *B* [23] possuem diferentes momentos magnéticos e estão alinhados paralelamente

quando estão na mesma subrede e de forma antiparalela quando estão em subredes diferentes.

Podemos considerar as três principais possíveis interações de troca $A-B$, $A-A$, $B-B$ com respectivas constantes de campo molecular, γ_{AA}, γ_{BB} e γ_{AB}. Os campos moleculares deduzidos pela teoria de Néel são dados pelas relações [24]:

$$\vec{H}_{mA} = \gamma_{AA}\vec{M}_A + \gamma_{AB}\vec{M}_B$$
$$\vec{H}_{mB} = \gamma_{BB}\vec{M}_B + \gamma_{AB}\vec{M}_A \tag{1.2.15}$$

Acima da temperatura de Curie temos as seguintes relações para as magnetizações em cada subrede, com aplicação de um campo magnético externo:

$$\vec{M}_A = \frac{C_A}{T}\left(\vec{H} + \gamma_{AA}\vec{M}_A + \gamma_{AB}\vec{M}_B\right)$$
$$\vec{M}_B = \frac{C_B}{T}\left(\vec{H} + \gamma_{BB}\vec{M}_B + \gamma_{AB}\vec{M}_A\right) \tag{1.2.16}$$

Para determinar a temperatura de Curie devemos considerar a presença de magnetização espontânea sem campo magnético aplicado nas equações 1.2.16 e que o determinante da matriz dos coeficientes do tipo $C_X\gamma_{XX}$ (onde X = A, B) é zero, assim obtemos T_C [21]

$$T_C = \frac{1}{2}\left[(C_A\gamma_{AA} + C_B\gamma_{BB}) + \sqrt{(C_A\gamma_{AA} - C_B\gamma_{BB})^2 + 4C_AC_B\gamma_{AB}^2}\right] \tag{1.2.17}$$

Na região acima da temperatura de Curie podemos considerar que os momentos magnéticos nas subredes *A* e *B* estão alinhados de forma antiparalela e neste caso considerando que γ_{AB} é maior comparada às outras constantes de campo molecular γ_{AA} e γ_{BB} [24]. A magnetização espontânea dependente da temperatura, e pode ser obtida através da seguinte relação [19]:

$$M_S(T) = |M_A(T) - M_B(T)| \tag{1.2.18}$$

O material ferrimagnético mais famoso conhecido pelo homem é a magnetita $FeO.Fe_2O_3$ que faz parte de um classe de materiais conhecidos como ferritas [21]. Esses materiais apresentam uma estrutura cristalina cúbica de face centrada do tipo *spinel* que contém dois tipos de sítios cristalográficos como mostrado na figura 1.10, tetraédricos e octaédricos, também chamados de sítios *A* e *B*, respectivamente. Nos sítios *A*, os íons metálicos são rodeados por quatro átomos de oxigênio (Fig. 1.10 a) e nos sítios *B*, os íons metálicos são rodeados por seis átomos de oxigênio (Fig. 1.10 b). Cada célula unitária possui 32 átomos de oxigênio, 8 íons metálicos nos sítios *A* e 16 íons metálicos nos sítios *B* totalizando 56 átomos [23]. Os materiais ferritas apresentam formula química $MO{\cdot}Fe_2O_3$, onde *M* representa um íon metálico divalente geralmente é um metal de transição (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, etc). As ferritas cubicas subdividem-se em duas categorias: *spinel* normal ou *spinel* inverso [7]. Essa classificação é feita de acordo com a ocupação dos íons metálicos em ambos os sítios *A* e *B*. As células unitárias apresentam 32 posições octaédricas e 64 tetraédricas, contudo apenas 1/2 das posições *B* são ocupadas e apenas 1/8 das posições *A* são ocupadas [22].

No caso dos materiais ferritas que apresentam estrutura *spinel* normal todas 8 posições A são ocupadas pelos íons metálicos divalentes e todas as 16 posições B são ocupadas por íons de Fe^{3+} [7].

Os materiais ferrimagnéticos com estrutura *spinel* inverso ocorrem às interações de supertroca *AA*, *AB* e *BB* entre os íons nos sítios *A* e *B*. A interação de supertroca *AB* negativa forte quando comparada as interações *AA* e *BB* [23].

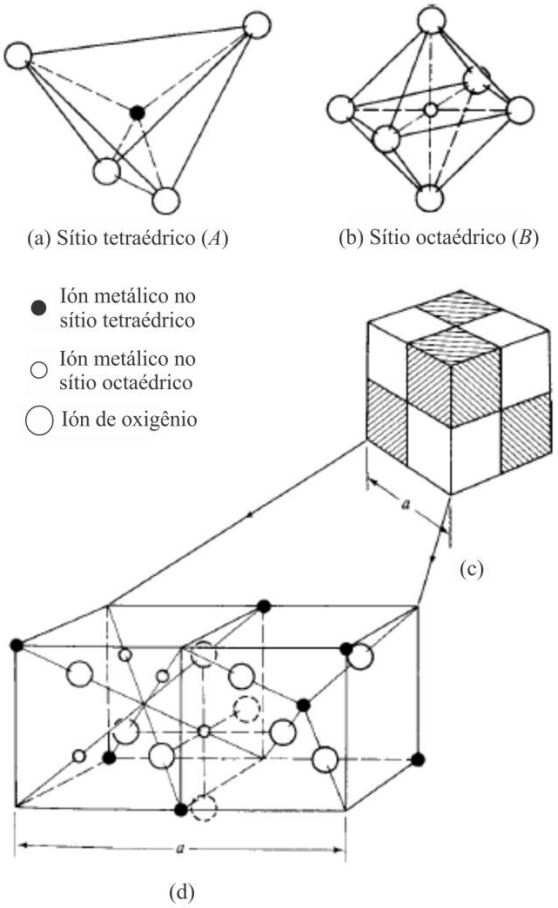

Figura 1.10: Estrutura cristalina de uma ferrita cúbica. Sendo a Fig. 1.10 (a) a representação do sítio tetraédrico (A), a Fig. 1.10 (b) a representação do sítio octaédrico e as Fig. 1.10 (c) e a Fig. 1.10 (c) mostram a representação dos sítios em uma célula unitária.

De acordo com a teoria do ferrimagnetismo desenvolvida por Néel o sinal da magnitude da interação de supertroca depende do ângulo e da distância entre os íons que segue através do caminho de interação $M_1 - O - M_2$ [23]. No caso da ferrita *spinel inversa*, podemos representar o arranjo magnético por:

$$\left(\overrightarrow{Fe}^{3+}\right)O.\left(\overrightarrow{Fe}^{3+}\overrightarrow{M}^{2+}\right)O_3$$

Devido a essa configuração os *spins* dos átomos de $\overrightarrow{Fe}^{3+}$ nas posições *A* e *B* se cancelam resultando no momento magnético por fórmula unitária resultante apenas dos spins dos átomos magnéticos divalentes presentes nos sítios octaédricos [23].

A inserção de um íon metálico divalente não magnético pode gerar o aumento do momento magnético em *M*-ferritas, como por exemplo, as ferritas mistas de Zn-*M*-ferritas, onde o íon não magnético é Zn [7,23]. A ferrita de zinco (*spinel* normal) quando somada a uma *M*-ferrita (*spinel* inverso) apresenta um arranjo iônico do tipo $(Zn_x^{2+} \cdot Fe_{1-x}^{3+})O \cdot (M_{1-x}^{2+} Fe^{3+} \cdot Fe_x^{3+})O_3$ [23]. O aumento no momento magnético é observado em baixos valores de x até atingir um máximo momento magnético acima do qual é notável o decaimento do momento magnético [7].

CAPÍTULO 2

MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

2 Tipos de Anisotropias Magnéticas, Superparamagnetismo e Hipertermia Magnética

2.1 Tipos de Anisotropia

2.1.1 Anisotropia Magnetocristalina

A anisotropia magnética se refere à dependência da energia interna com a direção da magnetização espontânea [1]. A magnetização espontânea é dita estável quando sua direção é paralela ao eixo cristalográfico [22]. Esse eixo é chamado eixo de fácil magnetização ou eixo fácil [22]. O termo energético relacionado à anisotropia magnética, chamamos de energia anisotrópica magnética [23]. Quando a energia anisotrópica magnética apresenta os mesmos termos da estrutura cristalina do material a chamamos de energia magnetocristalina [7]. O tipo mais simples de anisotropia magnetocristalina é a anisotropia uniaxial que é dada pela relação [19]:

$$E_a^{uni} = K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta + K_3 \sin^4\theta \cos^4\varphi \qquad (2.1.1)$$

Onde K_1, K_2 e K_3 são as constantes de anisotropia e as direções relativas da magnetização em relação aos eixos c e a uniaxiais são θ e φ, respectivamente [19]. Geralmente consideram-se apenas os termos de K_1 e K_2 sendo a direção de fácil magnetização o eixo-c nas estruturas hexagonais ou tetragonais se K_1 predomina e $K_1 < 0$ [1].

2.1.2 Anisotropia de forma

Os materiais magnéticos quando submetido a um campo magnético podem oferecer maior dificuldade em serem magnetizados em certas direções dependo da sua

forma. No caso de material com a forma esférica em qualquer direção escolhida o campo magnético necessário para magnetizá-lo será o mesmo [1]. Contudo, os materiais com formas diferentes da esférica, a direção de fácil magnetização será ao longo do eixo maior [7]. A explicação de tal fato vem da existência de um campo desmagnetizante gerado dentro da amostra que apresenta sentido contrário ao campo magnético aplicado [22]. O campo desmagnetizante é proporcional à magnetização do material $\vec{E}_d = N_d\vec{M}$, onde N_d é o fator desmagnetizante que é menor para os eixos longos [7]. Considerando que uma amostra apresente a forma de um prolate esferoide (bastão) com semi-eixo maior *c* e semi-eixo menor *a*, podemos escrever a constante anisotrópica de forma da seguinte maneira:

$$K_S = \frac{1}{2}(N_a - N_c)M^2 = \frac{1}{2}\Delta N M^2 \tag{2.1.2}$$

Para o prolate elipsoide $K_S > 0$ e para oblate esferoide $K_S < 0$ [1].

2.1.3 Anisotropia Magnetoelástica

Esse tipo de anisotropia surge dos efeitos de magnetostricção [7]. A magnetostricção faz parte de um grupo de propriedades intrínsecas que dá origem a magnetização do ponto de vista atômico [25] em materiais amorfos. A aplicação de um campo magnético causa uma deformação em materiais magnéticos devido à existência da magnetostricção. A deformação é da ordem de aproximadamente $10^{-5} - 10^{-6}$ m que é muito pequena na escala de alguns angstrons, contudo atinge valores de 01 nm mesmo em materiais na sua forma massiva. O alongamento sofrido por uma amostra sob aplicação de um campo magnético mantem o volume inalterado, isso significa que ocorre magnetostricção transversal é aproximadamente metade da longitudinal e de sinal oposto [25]. A energia magnetoestática que é resultado deste tipo de anisotropia pode ser dada pela relação [7]:

$$E_{me} = \frac{3}{2}\lambda_{si}\sigma \sin^2\theta \tag{2.1.3}$$

Onde λ_{si} é a magnetoestricção de saturação, σ é o valor do *strain* e θ é o ângulo do eixo do tensor *strain* com o eixo da magnetização [7].

2.2 Superparamagnetismo

A redução nas dimensões das partículas magnéticas pode culminar na formação de um único domínio magnético. Abaixo de certo tamanho crítico é desfavorável do ponto de vista energético a formação de paredes de domínios. Uma vez que esse processo demanda um gasto de energia de troca e de energia magnetoestática [7]. A competição entre essas energias determina a espessura da parede de domínio que tipicamente possui uma espessura em torno de 1000Å que em alguns casos é maior do que as dimensões da própria partícula [22].

A existência de partículas com monodomínios magnéticos foi primeiro previsto por *Frenkel* e Dorfam em 1930 [26]. O primeiro modelo de partículas com tamanhos da ordem poucos nanômetros foi primeiramente desenvolvido Kittel. O físico Néel determinou o tempo de relaxação característico do momento magnético previsto pela equação de Arrhenius. Stoner e Wolfarth deram sua contribuição com a analogia do superparamagnetismo com o paramagnetismo [23].

Sem a aplicação de campo magnético externo, o comportamento magnético das nanopartículas pode ser explicado em termos de um sistema de dois níveis de energia, ou seja, a magnetização encontra-se orientada ao longo do eixo de fácil magnetização determinada pelas anisotropias magnéticas que podem ser do tipo magnetocristalina e/ou de forma e /ou magnetoelástica [19]. A energia anisotrópica que mantém a magnetização orientada na direção de fácil magnetização em um dos mínimos de energia $\theta = 0$ ou $\theta = \pi$, pode ser escrita simplesmente pelo produto entre a constante de anisotropia efetiva uniaxial (*K*) e o volume da partícula (*V*), *KV* (ver figura 2.1) [26].

Quando o campo magnético é aplicado em uma direção oposta ao eixo fácil, fazendo com que a rotação dos monodomínios magnéticos se dê através de uma direção de difícil magnetização para uma de fácil magnetização [21]. A curva de magnetização

em função do campo magnético aplicado resultante desse processo é aproximadamente linear na região de baixos valores de campo com coercividade e remanência aproximadamente nulas [1,7]. A relação geral para a energia do conjunto de partículas com a aplicação de um campo pode ser escrita em termos da energia anisotrópica, dada por [1].

$$E = KV \sin^2 \theta - \mu H \cos(\alpha - \theta) \qquad (2.1)$$

Onde α é o ângulo entre o eixo fácil e o campo magnético, θ é o ângulo entre o momento magnético e o eixo de fácil magnetização. O modelo de reversão dos momentos magnéticos no estado bloqueado sob aplicação de um campo magnético foi desenvolvido por Stoner e Wolfarth [1]. A figura 2.1(a) mostra o sistema de eixos da partícula e na figura 2.1(b) mostra o sistema de dois níveis de energia separados por uma barreira de energia sem aplicação de campo magnético (curva continua) e com a aplicação de campo magnético (curva tracejada) em $0 < H < H_C$.

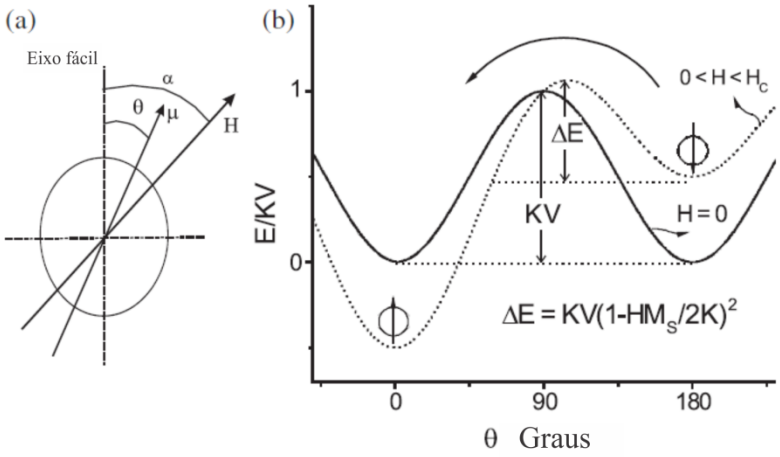

Figura 2.1: (a) Sistema de eixos para sistemas de nanopartículas e (b) a dependência angular da energia da barreira sem aplicação do campo magnético externo (linha pontilhada) e para baixos valores de campo aplicados menores que o campo coercivo ($0 < H < H_C$) [26].

O comportamento superparamagnético está relacionado ao tempo de relaxação das partículas e ao tempo de medida [21]. Dessa forma, devemos conhecer o comportamento da magnetização em função do tempo. A taxa de decaimento da

magnetização com o tempo é proporcional à magnetização presente no instante da medida e ao fator de Boltzmann, e^{-KV/k_BT}, que fornece a probabilidade em que a partícula possui energia térmica suficiente para vencer a barreira de energia anisotrópica [20]. A taxa de reversão dos momentos magnéticos é dada por:

$$-\frac{dM}{dt} = f_0 M_0 e^{KV/k_BT} \tag{2.2}$$

Na equação 2.2, f_0, a constante de proporcionalidade ou fator de frequência (em t = 0) com valor em torno de $10^9 s^{-1}$ [1]. A partir da integração da equação 2.2 podemos obter a magnetização remanente (Eq. 2.3) das partículas finas e com algumas simples manipulações algébricas a lei de Arrhenius (Eq. 2.4) mostradas abaixo.

$$M(T) = M_0 e^{-t/\tau} \tag{2.3}$$

$$\frac{1}{\tau} = f_0 M e^{KV/k_BT} \tag{2.4}$$

Nas equações 2.3 e 2.4, M_0 é a magnetização inicial e τ é o tempo de relaxação. No procedimento de medida o tempo de duração (τ_m), as partículas com tempo de medida (τ) encontram-se no estado de equilíbrio térmico (estado superparamagnético) quando $\tau_m > \tau$, e quando essa condição não é satisfeita, ou seja, para $\tau_m < \tau$, as partículas são estáveis (estado bloqueado). Com isso, para que seja possível obter de forma bastante aproximada à transição do estado bloqueado para o superparamagnético, tomamos $\tau_m = 100\ s$ (tempo de duração de medidas) e substituímos esse tempo na equação 2.4, garantindo que o valor de V não sofra nenhuma mudança [7].

$$10^{-2} = 10^9 e^{-KV/k_BT} \tag{2.5}$$

Assim o estado de equilíbrio térmico ocorre quando a energia da barreira torna-se igual a $25k_BT$ [21]. Dessa maneira, podemos obter o volume crítico superparamagnético, e a

temperatura de bloqueio de uma partícula uniaxial, através das seguintes relações, respectivamente:

$$V_C = \frac{25k_BT}{K} \tag{2.6}$$

$$T_B = \frac{KV}{25k_B} \tag{2.7}$$

Os estados bloqueados e superparamagnético encontram-se separados por uma barreira de energia KV quando não há campo magnético aplicado. O comportamento superparamagnético é semelhante ao paramagnético diferenciando-se pelo alto valor do momento magnético das partículas [22].

Abaixo da temperatura de bloqueio (T_B), o conjunto de partículas encontra-se no estado chamado bloqueado. Nesse estado é observado à presença de histerese magnética observada através de medidas de magnetização *versus* campo magnético com altos valores de remanência e coercividade. Além disso, no estado bloqueado também se caracteriza quando o tamanho da partícula em certa temperatura constante aumenta além de um valor crítico superparamagnético (V_c) [7]. Acima de T_B, com a energia térmica k_BT comparável a KV, dizemos que o conjunto de partículas encontra-se no estado de superparamagnético, onde a energia anisotrópica pode ser considerada igual à zero ($T > T_B$) [21].

Na teoria do superparamagnetismo é considerada que os momentos magnéticos atômicos na partícula rotacionam de forma coerente resultando em um único momento magnético de reversão da partícula representado pela grandeza: $\mu = N\mu_{at}$, onde N é o número de átomos e μ_{at} é o momento magnético atômico [1]. Dessa forma, o tratamento estatístico de sistemas de nanopartículas pode ser tratado da mesma forma clássica desenvolvida para o paramagnetismo (seção 1.2.1), considerando altos valores dos momentos magnéticos (da ordem de alguns milhares de magnétons de Bohr) [26]. Para $KV << k_BT$ (estado superparamagnético) o comportamento do conjunto de partículas no estado superparamagnético através da função de Langevin, dada por [22]:

$$M = N\mu\left(\coth\frac{\mu H}{k_B T} - \frac{k_B T}{\mu H}\right) \tag{2.8}$$

$$= N\mu\mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \tag{2.9}$$

Onde $\mathcal{L}(a) = \coth a - 1/a$ é a função de Langevin e $a = \mu H/k_B T$. Em sistemas reais de nanopartículas, torna-se necessário considerar a existência da distribuição de tamanhos de partículas no ajuste das curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado utilizando a função de Langevin. Chen et al [27] sugeriram o modelo Uniforme para ajuste das curvas de magnetização *versus* campo magnético aplicado com a inserção da distribuição de tamanhos do tipo log-normal, dado pela relação:

$$M(H) = \int_0^\infty p(V; V_0, \sigma)[M_S\mathcal{L}(a) + \chi H]dV \tag{2.10}$$

Nesse modelo, assumiu-se que as partículas apresentam a mesma magnetização de saturação (igual à magnetização de saturação média do ensemble de partículas supermagnéticas e M_S menor que do que o *bulk*) e a existência de uma susceptibilidade paramagnética (χ) [27]. O modelo uniforme descrito pela equação 2.10 com $a = \mu H/k_B T$ (onde $\mu = M_S V$), e a distribuição tipo log-normal dada pela relação:

$$p(V; V_0, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma V} exp\left[-\frac{ln\left(\frac{V}{V_0}\right)}{2\sigma^2}\right] \tag{2.11}$$

Sendo V_0 o volume médio, e σ o desvio padrão de $\ln V_0$ [27]. Foi considerado que as partículas possuíam forma esférica com o volume igual a $V_0 = \pi d_0^3/6$, sendo V_0 e d_0, os valores médios do volume e do diâmetro das nanopartículas, respectivamente. A utilização desse modelo tem como objetivo conhecer o tamanho médio de partícula que pode ser comparado com os valores obtidos por DRX (difração de raios X) e/ ou também por MET (microscopia eletrônica de transmissão), e também conhecer a

distribuição de tamanhos através de adequados ajustes das curvas de magnetização em função do campo magnético para sistemas de partículas magnéticas [27].

A função de Langevin é bastante utilizada para a análise magnética de sistemas de nanopartículas, contudo negligencia que a interação entre partículas pode afetar algumas propriedades macroscópicas de sistemas concentrados. A figura 2.2 mostra um esquema simples de três partículas para ilustrar possíveis interações que podem ocorrer [7]. As partículas possuem forma alongada e como podemos notar a magnetização gerada na partícula A pode interagir na direção positiva com a partícula B e também atinge a partícula C ao seu lado. Tal fato elucida que as interações é um efeito que depende tanto da separação entre partículas e também da direção da magnetização da partícula considerada como fonte de campo de interação [5].

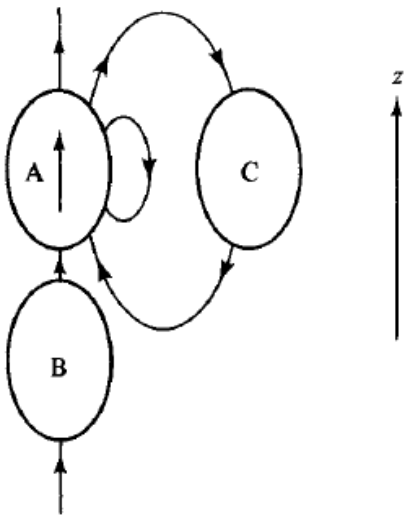

Figura 2.2: Representação das interações entre partículas [7].

A inserção dos efeitos de interação entre nanopartículas não é uma tarefa fácil, contudo esforços estão sendo feitos, para que além da distribuição de tamanhos de partículas, as interações entre partículas sejam levadas em consideração nas análises magnéticas.

As análises dos dados de magnetização podem ser também realizadas através do ajuste das curvas de *MvsH* usando a equação 2.12 na região de altos campos magnéticos. Essa equação nos permite extrair os valores de magnetização de saturação e

constante de anisotropia efetiva que são parâmetros de fundamental importância do ponto vista de aplicações tecnológicas e científicas.

$$M(H) = M_S\left(1 - \frac{A}{H} - \frac{B}{H^2} - \cdots\right) + \chi H \tag{2.12}$$

Onde M_S é a magnetização de saturação, A/H é o termo que representa a anisotropia resultante da não homogeneidade do material, e B/H está relacionado a constate de anisotropia efetiva com $B = 8K_1^2/105M_S^2$. Para materiais com estrutura cristalina cúbica $K_1 = K_{eff}$ pode ser considerado.

2.3 Hipertermia Magnética

Desde os anos de 1950 é do conhecimento da comunidade científica o uso de hipertermia magnética (HM) para tratamento de doenças, e até hoje ainda apresenta vários desafios para os pesquisadores [6]. No tratamento do câncer, por exemplo, a HM pode ser somada a outros tipos de tratamentos como a radio e quimo–terapia [6]. Os tratamentos via hipertermia magnética são realizadas através da exposição de tecidos doentes a uma elevação de temperatura, geralmente no intervalo entre 43°C e 46°C durante um certo tempo [28].

A geração de calor através de nanopartículas magnéticas (NPs) ocorre via aplicação de um campo magnético alternado AC com frequências entre 100 e 500 *Hz* [28]. A aplicação em biomedicina é limitada pelos fatores fisiológicos que sugerem que a potência liberada deva ser limitada por campos magnéticos com amplitude H_0 e frequência f com valores bem específicos[5]. Com isso, busca-se obter NP´s com propriedades estruturais, morfológicas e principalmente magnéticas que possam atingir máxima eficiência no tratamento via HM com valores de H_0 e f aceitáveis [5].

A eficiência de aquecimento das NPs é dada pela potência específica de absorção ou SPA (*specific power absorption*) que mede a capacidade da conversão de radio–frequência pelas NPs e subsequente conversão em calor, dada pela relação $SPA = C(\Delta T/\Delta t)m^{-1}$, onde C é o calor específico, $\Delta T/\Delta t$ é a inclinação inicial da curva da temperatura em função do tempo e m a massa total da amostra dentro do líquido [5,6].

A dissipação de calor gerada via um material magnético pode ocorrer por três processos: *i)* perdas dielétricas, *ii)* correntes de *Eddy*, e *iii)* perdas de histerese [29]. O processo de geração de calor através das perdas de histerese (processo de relaxação do momento magnético) é de interesse clínico por acontecer para valores de frequência e campo magnéticos permitidos do ponto de vista biológico [6].

Nanopartículas magnéticas no estado superparamagnético com estrutura de monodomínios magnéticos, geram calor através da interação de seus momentos magnéticos com um campo magnético AC aplicado. O processo de relaxação do momento magnético ocorre pelos mecanismos de rotação do momento magnético da partícula relacionadas com as flutuações da magnetização através da barreira de energia magnética proporcional a *KV*, (relaxação de Néel – tempo de relaxação de Néel τ_N) e/ou pela rotação da própria partícula dentro de um fluido (movimento Browniano–tempo de relação de Brown τ_B) [2]. As equações para os tempos de relaxação de Néel e Brown são dadas pelas equações 2.3.1 e 2.3.2, respectivamente, [5]:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(K_{eff} V_{mag} / k_B T\right) \tag{2.3.1}$$

$$\tau_B = 3\eta V_{hid} / k_B T \tag{2.3.2}$$

Onde K_{eff} a constante de anisotropia efetiva, V_{mag} é o volume magnético das NP's e τ_0 é o tempo de relação característico (10^{-9} - $10^{-11}s$) [5]. Observe que o tempo de relaxação de Néel depende da razão entre energia da barreira magnética $K_{eff}V_{mag}$ e a energia térmica k_BT. O tempo de relaxação de *Brown* depende da viscosidade do líquido η, do volume hidrodinâmico das nanopartículas V_{hid} e da energia térmica k_BT [5]. A contribuição de ambos os tempos de relaxação é dada pelo tempo de relaxação efetivo $\tau_{eff} = \tau_N^{-1} + \tau_B^{-1}$ que possui importância relevante na região delimitada pelos diâmetros das NP's em que ambas as relaxações tem valores similares [2,5].

A potência dissipada através do processo de perda de histerese, proporcional a área do *loop* histerese para baixos valores de campo é dada pela relação [28]:

$$P_m^{LRT} = \pi \mu_0 \chi_0 H_0^2 f \frac{2\pi\tau}{1 + (2\pi f \tau)^2} \tag{2.3.3}$$

Conhecido como modelo de LRT. Na equação 2.3.3 χ_0 é a susceptibilidade de equilíbrio, H_0 amplitude do campo, f é a frequência do campo e τ é tempo de relaxação de Néel-Brown.

CAPÍTULO 3
MATERIAIS E MÉTODOS

3 Métodos de Síntese e Técnicas de Medidas

3.1 Método experimental de preparação das Amostras

3.1.1 Método de Co-precipitação

Para a síntese das nanopartículas das ferritas $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (M = Co, Mn e Ni) foi utilizado o método de co-precipitação que consistiu do seguinte procedimento: em uma solução aquosa de 20 mL foram misturadas quantidades estequiométricas dos nitrato dos metais de transição $M(NO_2)_3.6H_2O$ e nitrato de ferro $Fe(NO_3)_3.9H_2O$. Em seguida para obtenção do precipitado foi gotejada uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) para controlar o *pH* (~13). A solução co-precipitada foi então lavada várias vezes com água destilada para eliminar substâncias indesejáveis e depois secas a 50^0C durante cinco dias. Todos os precursores foram calcinados a T = 400^0C por um tempo de seis horas. O esquema mostrado na figura 3.1 resume de forma clara o método de co-precipitação.

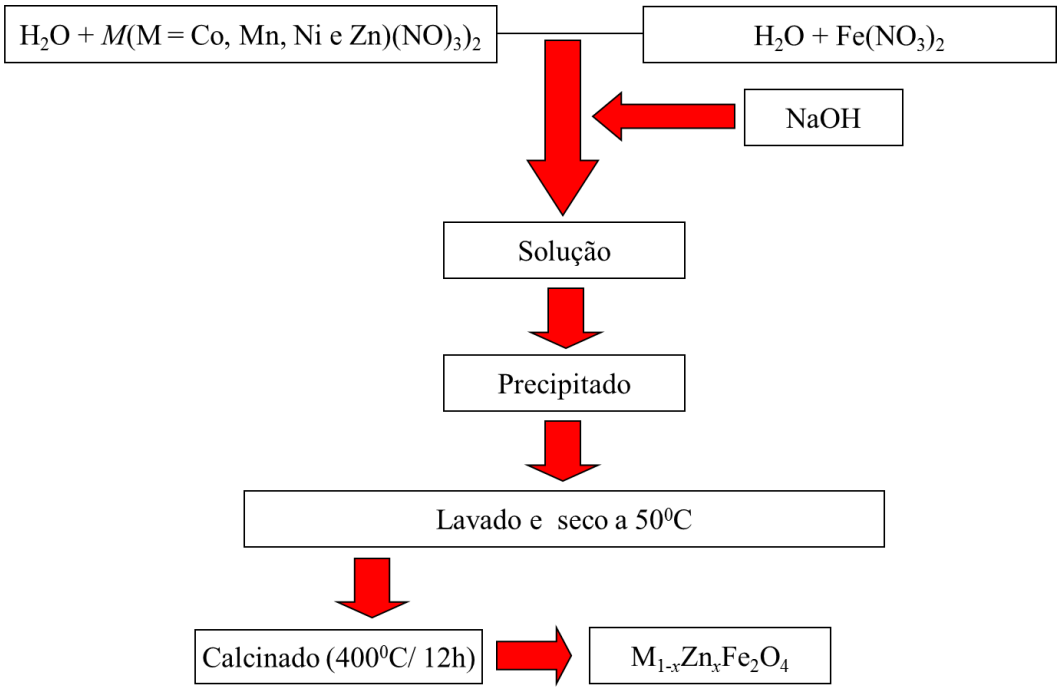

Figura 3.1: Esquema do processo de síntese das amostras das ferritas mistas obtidas pelo método de co-precipitação.

3.1.2 Método Hidrotérmico

Esse método explora a solubilidade de diversas substâncias orgânicas em água a elevadas temperaturas e pressão, além da cristalização do material [30]. É bem conhecido que [30] a água em elevadas temperatura desempenha papel crucial na transformação dos precursores devido à temperatura de vapor da água em altas temperaturas se diferenciar da ambiente. As amostras de $CoFe_2O_4$ obtidas pelo método hidrotérmico para desenvolvimento desse trabalho explorou diferentes surfactantes e agentes quelantes com intuito de obter bom controle do tamanho e estreita distribuição de tamanho. Para síntese de todas as amostras foi utilizado uma autoclave com volume de 110 mL e um copo de teflon. Além disso, foi utilizado uma razão de 2:1 para os nitratos de ferro ($Fe(NO_3)_3$) e nitrato de cobalto ($Co(NO_2)_3$).

3.1.3 Amostras

As amostras da ferrita de cobalto foram obtidas com adição de 0.02 mol/L de sacarose ou 0.02 mol/L de glicerina sintetizadas pelo método hidrotérmico. Os nitratos de ferro e de cobalto foram dissolvidos em 20 mL de água e em seguida é adicionado a glicerina ou a sacarose. Para o controle do pH da solução é utilizada uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) com uma concentração de 1g/20mL. Em seguida, a solução final foi transferida para o copo de teflon na autoclave. As amostras foram sintetizadas a uma temperatura de 180^0C durante 12 horas. Após síntese no forno foi observada a formação de um sobrenadante transparente e ao fundo um pó escuro. O sobrenadante foi descartado e foram realizadas várias lavagens do pó com água destilada. O pó foi colocado na estufa a uma temperatura de 50^0C para secagem durante oito dias.

As amostras de $CoFe_2O_4$ utilizando oleato de sódio e oleamina foram obtidas seguindo a referência 39. Novamente, os nitratos dos metais (Co e Fe) e 0.005 g de oleato de sódio foram dissolvidos em 60 mL de água e em seguida foi adicionado 30 mL de álcool etílico. Após isso foi adicionado 5.25 mL de oleamina. A solução foi misturada em um agitador magnético durante 2 horas. Em seguida, a solução foi transferida ao copo de teflon localizada dentro da autoclave a qual foi fechada e colocada no forno. O tratamento térmico foi o mesmo realizado na síntese das amostras descritas no parágrafo anterior. Foi obtido um sobrenadante escuro e ao fundo um pó de

cor escura. O sobrenadante foi descartado e foram realizadas várias lavagens do precipitado utilizado álcool etílico. Por último, o pó foi colocado em uma estufa a 50^0C durante duas semanas.

Além dessas amostras foi obtida uma amostra utilizando ácido oleico como surfactante sugerido na referencia [17]. Os nitratos de Fe ($Fe(NO_3)_3$) e nitrato de Co ($Co(NO_2)_3$) foram dissolvidos em 30 mL de água. Essa solução foi colocada em agitação magnética e sobre aquecimento térmico ($T = 60^0$C), em seguida foi adicionado 20 mL de NaOH com a mesma concentração utilizada nas amostras de $CoFe_2O_4$ com sacarose e com a glicerina. O ácido oleico com concentração de 0.05947 mol/L foi gotejada em tempos espaçados de 05 minutos sobre a solução que ainda estava sobre agitação magnética e aquecimento. Após toda a quantidade de ácido oleico ser colocada, a solução permaneceu em agitação e a temperatura de 60^0C durante duas horas. A solução foi então transferida para o autoclave e o mesmo processo de síntese hidrotérmico foi realizado. Em seguida, foram realizadas as lavagens utilizando água destilada e pó obtido, seco a 50°C durante uma semana.

3.2 Difração de Raios X (DRX)

O estudo da estrutura cristalina dos materiais cristalinos pode ser realizado através da difração de raios X. Essa radiação foi descoberta por W. C. Roentgen e a sua aplicação em analise de estruturas cristalinas tornou-se possível a partir de 1912 através do experimento realizado por von Laue [31]. Os raios X apresentam comprimento de onda na mesma ordem de grandeza dos tamanhos atômicos e das distâncias interatômicas estão entre aproximadamente 0.5 Å e 2.5 Å [31]. Segundo a teoria quântica, tal radiação também podem se comportar como partículas, chamados de fótons, com energia $h\nu$, onde ν é a frequência e h é a constante de Planck. Os raios X são gerados através da aceleração ou desaceleração de carga elétrica ao se chocar em um material alvo [32]. De maneira convencional pode-se produzir raios X através de tubos evacuados que contém um catodo e um anodo de platina/ou tungstênio/ou outro metal pesado com alto ponto de fusão. Dentro desses tubos de vidro/quartzo os elétrons são acelerados devido à alta diferença de potencial entre o anodo e o catodo, chocando-se com um material alvo de metal [31]. O espectro de raios X é constituído de vários

picos intensos, os chamados espectros de linha característicos sobrepõem à parte continua conhecida como radiação branca [33].

3.2.1 Lei de Bragg

A relação adequada para descrever a difração de raios X em sistemas cristalinos é descrita através da lei de Bragg. Essa lei relaciona ângulo de difração (ângulo de Bragg), comprimento de onda e espaçamento entre os planos cristalinos [31]. Segundo Bragg a difração de amostra cristalina pode facilmente ser entendida levando em consideração uma geometria simples através da noção de espelho dos raios X incidente da serie de planos cristalográficos [34]. Os planos com idênticos índices de Miller (*h, k, l*) são paralelos entre si e são igualmente espaçados [31].

A lei de Bragg é deduzida através da geometria mostrada na figura 3.2, onde podemos ver que uma frente de onda incidente com vetores de onda que se propagam paralelamente uns aos outros e formam um ângulo θ com os planos (hkl) [31]. A frente de onda refletida forma o mesmo ângulo θ com os planos. A diferença de caminhos entre dois pares de onda formada pelas ondas, incidentes e refletidas, é $\Delta = d_{hkl} \sin\theta$. A diferença de caminho total é igual a $2\Delta = |12| + |23|$. Para interferência construtiva a diferença de caminho total é $2\Delta = n\lambda$, onde n é um número inteiro e λ é comprimento de onda. A lei de Bragg é dada pela seguinte relação:

$$2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = n\lambda \tag{3.2.1}$$

Onde d_{hkl}é o espaçamento entre os planos cristalográficos, θ_{hkl} é o ângulo de Bragg e n é a ordem de reflexão. Geralmente a lei de Bragg é escrita com $n = 1$, pois todas as outras reflexões podem ser representadas pela reflexão de primeira ordem [31].

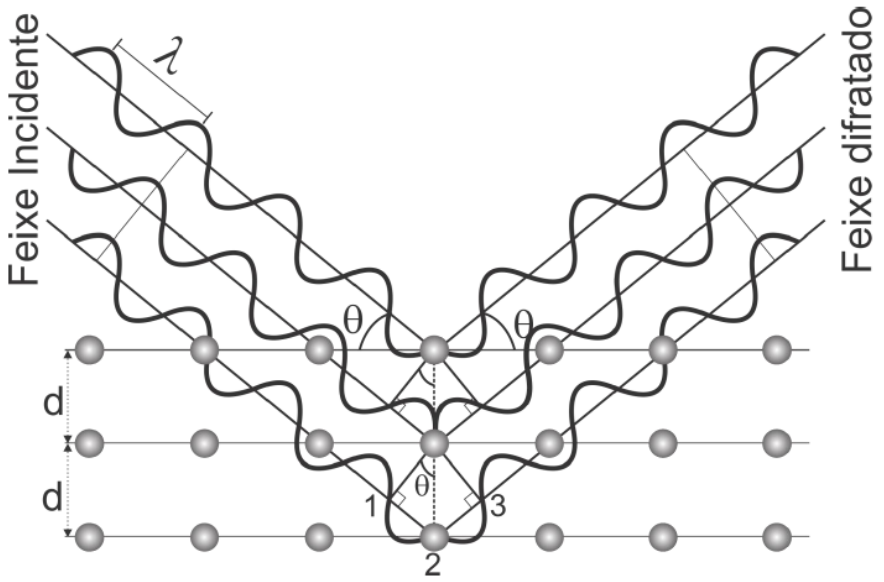

Figura 3.2: Esquema da difração de raios-X da lei de Bragg [35].

3.2.2 Método Rietveld

O método Rietveld foi sugerido pelo holandês Hugo M. Rietveld em meados dos anos de 1960 [31]. O ajuste através do método Rietveld (MR) utiliza um padrão de difração teórico calculado e dados experimentais e cristalográficos do padrão experimental. Este método utiliza a minimização de diferença entre os dados experimentais e os dados calculados utilizando o método dos mínimos quadrados dado pela relação [32].

$$S_y = \sum_i w_i \, (y_{obs} - y_{calc})^2 \tag{3.2.2}$$

Onde $w_i = 1/\sqrt{y_{obs}}$ é a função peso, y_{obs} é a intensidade observada e y_{calc} é a intensidade calculada pelo MR [32]. A intensidade experimental y_{obs} das amostras é ajustada a partir do seguinte função:

$$Y_{calc} = s \sum_{K} p_K L_K |F_K|^2 G(\Delta\theta_{iK})\, p'_K + Y_{bi} \tag{3.2.3}$$

Onde s é fator de escala,L_Ké o fator de polarização de Lorentz, F_K é fator de estrutura, p_K é o fator de multiplicidade, p'_K é a função de orientação preferencial, $G(\theta_{iK})$ é a função perfil do pico de difração e Y_{bi} é a função *background*. A função perfil utilizada no refinamento dos dados experimentais cristalográficos das amostras estudadas nesse foi trabalho foi a função *Modified Pseudo-Voight* (também chamada *Thompson Modified Pseudo-Voigt*) [31].

Os índices R, ou critérios de refinamento nos revelam a qualidade do ajuste utilizando o método Rietveld nos dados de difração de raios X. O fator de confiança R_{Bragg} (R de Bragg) relaciona as intensidades integradas observadas ($I(obs)$) e calculadas ($I(calc)$), e é dado por:

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_i |I_i(obs) - I_i(calc)|}{\sum_i I_i\,(obs)} \tag{3.2.4}$$

Outro importante índice de confiança é o R_{wp} avalia a qualidade do refinamento calculando a diferença percentual da intensidade calculada e observada ponto a ponto, dado por [36]:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i \left(Y_i(obs) - Y_i(calc)\right)^2}{\sum_i w_i \left(Y_i(obs)\right)^2} \right]^{1/2} \tag{3.2.5}$$

O índice R_{esp} (Eq. 3.2.6) é chamado de índice esperado e através da razão entre os índices R_{wp} e R_{esp} é obtido o fator de qualidade do refinamento (S ou χ^2) sendo esse valor considerado um bom ajuste *"Goodness-of-fit"* quando tende a 1. Esse fator em alguns pode ser mascarado pelo alto valor de R_{esp} ou pelo baixo valor de R_{wp}, logo nos cabe verificar além do valor de S o gráfico do ajuste do padrão calculado com o padrão observado. O último índice relacionado à qualidade do refinamento é R_p [36].

$$R_{esp} = \left[\frac{(N-P)^2}{\sum_i w_i \left(Y_i(obs)\right)^2}\right]^{1/2} \quad (3.2.6)$$

Onde N é o número de observações, e P é o número de parâmetros refinados.

3.2.3 Cálculo do tamanho do cristalito através dos dados de DRX

O tamanho do cristalito é comumente calculado através da equação de Scherrer, descrita pela equação 3.2.7. Na equação de Scherrer é considerado que o efeito que causa o alargamento no pico de difração está relacionado ao tamanho do cristalino.

$$t \cong \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.2.7)$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação utilizada na difração de raios X, θ é ângulo de Bragg, κ é uma constante que dependerá da forma do ponto quando o feixe toca a esfera de Ewald [35]; esta forma está relacionada com a morfologia do cristal, nesse trabalho utilizamos κ = 0.89 que é utilizado para amostras que possui partículas com forma aproximadamente esféricas e o parâmetro β é obtido através da relação dada pela equação 3.2.8 [37]:

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2} \quad (3.2.8)$$

$$\beta_{inst}^2 = Utan^2\theta + Vtan^2\theta + Wtan^2\theta \quad (3.2.9)$$

Sendo β_{exp} é a largura a meia altura (FHWM) obtida através do refinamento Rietveld e β_{inst} é a correção instrumental onde U, V e W são os parâmetros do refinamento Rietveld da amostra padrão de LaB_6.

O tamanho médio das nanopartículas também pode ser calculado através da relação de Williamson-Hall que separa as contribuições do tamanho das partículas e o *microstrain* para o alargamento dos picos de difração. Essa relação está mostrada na equação 3.2.10, que desconvoluciona todo o perfil do tipo através de uma função de Lorentz que corresponde ao tamanho do cristalito, e de uma função Gaussiana que extrai a *microstrain* [37].

$$\beta = \beta_L + \beta_G$$
$$\frac{\beta}{\lambda}\cos\theta = \frac{\kappa}{t} + \frac{4\varepsilon}{\lambda}\sin\theta \qquad (3.2.10)$$

Onde *t* é o tamanho médio de partícula e ε a *microstrain*.

Foram realizadas medidas de difração de raios X (DRX) em todas as amostras estudadas nesse trabalho utilizando o difratômetro *Empyrean da Panalytical* com radiação Cu Kα (λ=1,5418Å) e geometria Bragg-Bretano. Essa geometria permite que um feixe monocromático incidente na amostra rotacionada em ângulo θ enquanto que os dados são coletados por um detector se move em 2θ [31]. Todas as medidas foram realizas no intervalo de ângulo de 25-70^0 com passo continuo de 0.013^0 em temperatura ambiente. A identificação da fase cristalina presente na amostra foi realizada pelo programa *X'Pert High Score Plus* e o refinamento Rietveld foi feito em todas as amostras utilizando o programa DBWSTolls 2.4-Beta [38].

3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A caracterização morfológica das nanopartículas de algumas amostras da ferrita foi realizada através por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As imagens de TEM foram obtidas utilizando o microscópio JEOL modelo JEM 3010 disponíveis no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do LNNano no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas-SP. Para análise das imagens e construção dos diagramas das distribuições de tamanhos das nanopartículas foi utilizado o programa ImageJ. A analise estrutural das imagens de TEM foi realizada utilizando o programa Digital Micrograph.

3.4 Análises Termogravimétricas (TGA)

Essa técnica baseia-se na análise da perda e/ou ganho de massa da amostra em função da temperatura. O equipamento de análise termogravimétrica é composto basicamente por uma termobalança sensível as variações de massa permitindo a pesagem contínua da massa da amostra em função da temperatura programada. As medidas termogravimétricas foram realizadas através do equipamento TGA modelo Q50 da TA, disponível no departamento de química do Campus Professor Alberto Carvalho.

Foram feitas medidas termogravimétricas realizadas no equipamento TGA no intervalo de temperatura ambiente até 800^0C a uma taxa de 10^0C/min em atmosfera de argônio em uma razão de 60 ml utilizando valores de massa entre 10 a 20 mg das amostras como produzidas de $CoFe_2O_4$ com objetivo investigar a perda de massa resultante da decomposição térmica dos agentes quelantes utilizados (sacarose, glicerina, ácido oleico, oleato de sódio e oleamina).

3.5 Medidas de Magnetização usando um Magnetômetro SQUID

Parte das medidas magnéticas realizadas para o desenvolvimento desse trabalho foram realizadas no magentômetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) da Quantum Design MPMS SQUID-EverCool operado no modo DC e RSO pertencente ao departamento de Física da UFS e também no SQUID pertencente ao departamento de física da univerdade de Navarra na Espanha. A figura 3.1 mostra um esquema do magnetômetro SQUID é basicamente baseado no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado usando as propriedades de supercondutividade para converter variações extremamente pequenas de fluxo magnético em tensão elétrica [7]. Este equipamento nos permite obter medidas magnéticas com campo magnético de até 7 T e em um intervalo de temperatura de 2 K a 800 K, quando equipado com o forno.

Para a caracterização das amostras estudadas nesse trabalho foram obtidas medidas de magnetização em função da temperatura no modo ZFC (*zero field cooled*) e FC (*field cooled*) com aplicação de um campo magnético baixo (H = 50Oe) no intervalo de temperatura de 2K até 300K. Foram também realizadas medidas de magnetização em

função do campo magnético no intervalo de 0 até 7T nas temperaturas de 80 ou 150K e a 300K.

Figura 3.3: Fotografia de um magnetômetro SQUID.

3.6 VSM

A outra parte das medidas magnéticas foi realizada utilizando o magnetômetro VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) produzido pela Lake Shore VSM systems, disponível no Instituto de Física *Gleb Wataghin* da Unicamp em Campinas - São Paulo. Através desse equipamento podemos realizar a caracterização DC das propriedades magnéticas em função do campo magnético de até 1.8 T, da temperatura no range de 77 K até 1273 K e do tempo.

O princípio de funcionamento do VSM é baseado na vibração da amostra em uma frequência f que gera uma tensão alternada com mesma frequência captada pelas bobinas de detecção [7]. A amostra presa a uma haste com uma das extremidades fixa, a uma membrana de alto-falante que fornece a frequência de vibração da amostra. O sinal é ampliado por um amplificador do tipo *lock-in* aumentado a sensibilidade e selecionando o sinal de certa frequência e fase. O VSM detecta campo magnético *ac* através das bobinas de detecção que atuam como sensor de leitura [7]. A caracterização magnética das amostras das ferritas estudadas nesse trabalho foi realizada através de medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado até o campo de 1.7

T em temperatura ambiente e medidas de magnetização em função da temperatura no intervalo de 300 a 900K (equipado com o forno) com campo aplicado de 1000 Oe.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4 Sistemas de Ferritas

4.1 O Efeito dos Agentes Quelantes nas Propriedades Estruturais e Magnéticas da Ferrita de Cobalto Nanoestruturada

Existem vários resultados publicados na literatura reportando as propriedades magnéticas de materiais nanoestruturados produzidos através de técnicas químicas com a utilização de agentes quelantes [39–42]. Os dados experimentais mostram que esses aditivos permitem o controle da forma, tamanho e da distribuição de tamanhos. Neste sentido, além de buscar uma rota de síntese apropriada para a obtenção de nanopartículas de ferritas, o objetivo principal dessa seção é mostrar que apesar das vantagens do uso dos agentes quelantes as análises dos dados de magnetização devem ser feitos com bastante cuidado uma vez que, como as temperaturas usadas nessas sínteses são geralmente baixas, a massa total usada nas medidas magnéticas é uma mistura das nanopartículas de ferrita mais uma massa residual proveniente da decomposição do agente quelante. Deste modo, nós sintetizamos amostras da ferrita de cobalto nanoestruturadas em baixas temperaturas através do método hidrotérmico utilizando diferentes agentes. A temperatura e o tempo de síntese foram mantidos para todas as amostras com o objetivo de estudar os efeitos dos agentes quelantes nas propriedades estruturais e magnéticas.

Como já mencionado anteriormente a motivação para o uso dos agentes quelantes é garantir que as amostras apresentem uma estreita distribuição de tamanhos, bom controle do tamanho e forma das partículas e boa dispersão das nanopartículas [15]. A obtenção de nanopartículas magnéticas com boa qualidade é importante para diversas aplicações como, por exemplo, para hipertermia magnética [43].

A caracterização estrutural das amostras foi realizada através de medidas de difração de raios X. As análises dos dados de difração de raios X foram feitos via refinamento Rietveld utilizando a função perfil *modified pseudo-Voigt* para todas as amostras.

A figura 4.1 mostra as medidas de difração de raios X das amostras da ferrita de cobalto com adição de glicerina, ácido oleico, sacarose, oleato de sódio e oleamina, respectivamente. Em todas as amostras foi obtida a fase única da ferrita de cobalto identificada de acordo com o padrão com referência JCPDS número do cartão 00-022-1086 com grupo espacial *Fd-3m* e estrutura cristalina *spinel* cúbica.

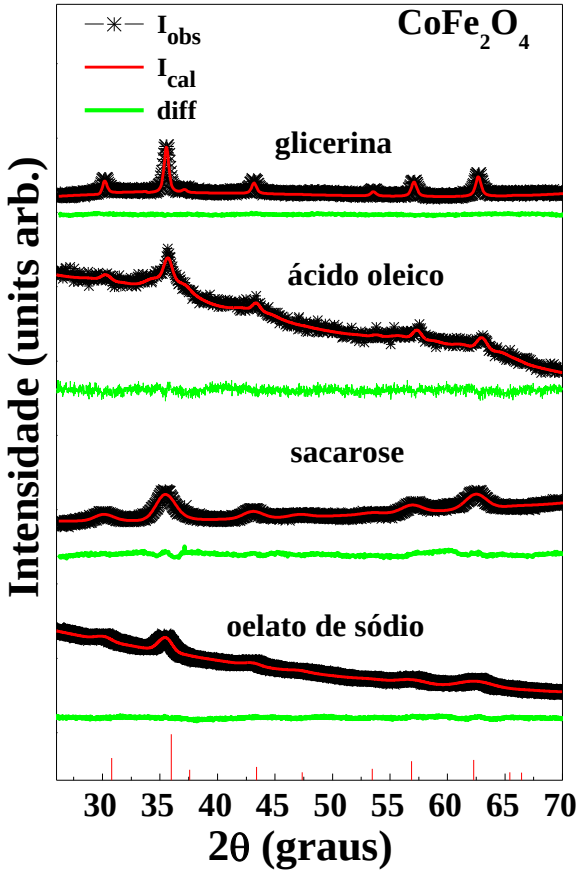

Figura 4.1: Medidas de DRX das amostras de $CoFe_2O_4$ com concentrações 0.02 mol/l de glicerina, 0.06 mol/l de ácido oleico, 0.02mol/l de sacarose e 0.0002 mol/l de oleato de sódio obtidas pelo método hidrotérmico a 180^0C durante 12 horas. Os pontos representam os dados obtidos das amostras, a linha sólida vermelha os dados calculados pelo refinamento Rietveld e a linha sólida verde é a diferença entre as os dados observados e calculados. Os traços verticais vermelhos representam o padrão da ferrita de cobalto na sua forma massiva.

O refinamento Rietveld permitiu extrair os valores dos parâmetros de rede e da largura a meia altura (*FHWM*) os quais são utilizados para o cálculo dos tamanhos médios das nanopartículas usando a equação de Scherrer utilizando os picos de maior intensidade com respectivos índices de Miller (220), (311), (511) e (440) [37]. Podemos notar que os picos de difração são largos, característico de amostras com tamanhos de

partículas bem reduzidos. Por outro lado, a amostra de $CoFe_2O_4$ com adição de glicerina apresenta picos mais estreitos e a amostra com ácido oleico o pico de difração mais intenso apresenta uma aspecto de sobreposição de picos que pode estar relacionado à presença de uma distribuição bimodal de tamanhos influenciada pela ação do ácido oleico [44].

De acordo com os padrões mostrados na figura 4.1 é possível notar que obtemos refinamentos consideravelmente bons para todas as amostras, pois a diferença entre os dados experimentais e observados é pequena. A tabela 4.1 mostra os valores dos índices de qualidade obtidos do refinamento Rietveld onde os valores de *S* concordam com os ajustes mostrados na figura 4.1 para todas as amostras. Os valores dos parâmetros de rede são consistentes com o parâmetro de rede da ferrita de cobalto na sua forma massiva [45].

Tabela 4.1: Dados obtidos através do refinamento Rietveld das amostras de $CoFe_2O_4$ com adição dos agentes quelantes glicerina, ácido oleico, sacarose, oleato de sódio e oleamina.

Concentração (mol/L)	**S**	**Parâmetro de rede (Å)**	**Tamanho (nm)**
0.02 (glicerina)	1.13	8.3904(2)	17(2)
0.006 (Ácido oleico)	0.93	8.3489(4)	6(1)
0.02 (sacarose)	1.68	8.4189(8)	5(1)
0.0002 (oleato de sódio)	1.45	8.4040(4)	4(1)

A qualidade do refinamento Rietveld é fortemente influenciada pelos efeitos da redução de tamanho do cristalito, *microstrain* e pela qualidade da medida de difração obtida [31]. Além disso, a queda na intensidade observada em todas as amostras analisadas pode estar relacionada com a fluorescência do ferro, pois o difratômetro utilizado para realização das medidas não possui um monocromador. Além disso, podemos notar que o tamanho médio das nanopartículas é maior para a amostra da ferrita de cobalto com adição de glicerina e apresenta tamanhos bem reduzidos para as outras amostras.

A figura 4.2 mostra os gráficos da perda de massa para as amostras da ferrita de cobalto com adição dos agentes quelantes. Como podemos notar a amostra de $CoFe_2O_4$ sintetizada obtida com adição de glicerina apresentou uma perda de massa pequena em

torno de 5%, contudo as amostras com adição de ácido oleico, sacarose e oleato de sódio e oleamina apresentaram perdas de massa consideráveis em torno de 33%, 20% e 44%, respectivamente. As amostras de $CoFe_2O_4$ apresentam diferentes perdas de massa em função da temperatura relacionadas aos diferentes processos de degradação apresentados por cada agente quelante utilizado.

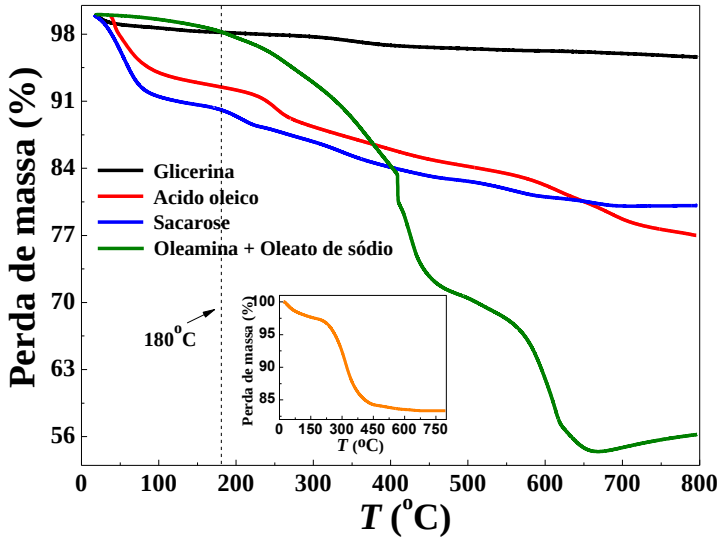

Figura 4.2: Medidas termogravimétricas das amostras de $CoFe_2O_4$ com adição dos agentes quelantes glicerina, acido oleico, sacarose e oleato de sódio e oleamina realizadas na faixa de temperatura de ambiente até 800^0C à uma taxa de 10^0C/min. O inset mostra a amostra de CoFe2O4 com adição de oleato de sódio mais oleamina onde foi realizada um número maior de lavagens.

As medidas foram de temperatura ambiente até 800^0C a uma taxa de 10^0C/min em atmosfera de argônio em uma razão de 60 ml utilizando valores de massa entre 10 a 20 mg. Ao fim desse processo uma parte da amostra foi recolhida e uma medida difração de raios X foi realizada e a outra parte foi submetida a uma nova medida de TG. O padrão de raios X mostrou picos mais estreitos indicando o aumento do tamanho das partículas enquanto que a medida de TG não apresentou perdas de massas significativas (< 2%). A figura 4.2 também indica a temperatura na qual as amostras foram obtidas (linha pontilhada). Como pode ser observado, para essa temperatura, somente 10% da massa total foi perdida. Além disso, como essa perda de massa está provavelmente relacionada com a evaporação dos líquidos, todos os resíduos orgânicos provenientes da decomposição do agente quelante ainda estão presentes na amostra. Assim, podemos afirmar que as nossas amostras são compostas por nanopartículas embebidas dentro dos resíduos dos agentes quelantes. Por último, nós podemos dizer que o percentual de perda de massa pode ser alterado, melhorando o processo de

lavagem da amostra após a síntese. O *inset* da figura 4.2 mostra a medida de TG para uma amostra com adição de oleato de sódio mais oleamina que foi lavada várias vezes durante o processo de síntese. Observe que o percentual de perda de massa é menor.

Como foi dito anteriormente, as amostras da ferrita de cobalto obtidas pelo método hidrotérmico foram produzidas utilizando agentes quelantes. Como foi mostrado nas medidas de TG, as nossas amostras são uma mistura de nanopartículas e resíduos da decomposição dos agentes quelantes. Esse fato deve ser levado em consideração na interpretação dos resultados de magnetização. Em particular, muitos trabalhos na literatura [3,15,39,44,46–50] atribuem os efeitos da redução do valor da magnetização de saturação da ferrita de cobalto em relação ao seu valor na forma massiva (M_S = 80 emu/g) apenas aos efeitos gerados pela redução do tamanho, ou seja, a mudança nas anisotropias magnéticas. No entanto, como pode ser observado nos resultados obtidos das medidas termogravimétricas há em todas as amostras uma perda percentual entre 5 e 44% de material orgânico que comumente não são descontados na normalização pela massa dos dados de magnetização fazendo com que os seus valores e, portanto, os valores de M_S apresentem valores menores que os reais.

A figura 4.3 mostra o gráfico de magnetização em função do campo magnético aplicado realizadas em temperatura ambiente para as amostras de $CoFe_2O_4$ com concentrações de 0.02 mol/l de sacarose, 0.0002 mol/l de oleato de sódio e 0.06 mol/l de ácido oleico sintetizadas pelo método hidrotérmico. Os valores de magnetização nas curvas de *MvsH* foram normalizadas pela massa real de ferrita de cobalto presente na amostra. Para encontrar a massa real nós utilizamos os dados de perda de massa da medida de TG. O *inset* da figura 4.3c mostra o caso mais extremo de variação em M_S para a amostra preparada com oleamina e oleato de sódio.

Os baixos valores de coercividade (comparados com os valores a 2K, H_C(300K)/H_C(2K) < 0.01) e de tamanhos médios de partícula (ver tabela 4.1 e 4.2) permite-nos dizer que as amostras estão no regime superparamagnético. Deste modo, os valores de magnetização de saturação, anisotropia magnética efetiva, K_{eff}, e susceptibilidade paramagnética, χ, foram estimados através dos ajustes usando a equação 2.12 na região de altos campos magnéticos. Mesmo corrigindo a magnetização nas curvas de *MvsH*, nós obtivemos baixos valores da magnetização de saturação em comparação com a ferrita de cobalto na forma massiva. Nós acreditamos que essa redução está relacionada aos efeitos dos *spins* descompensados e a baixa cristalinidade

nas camadas próximas a superfície das partículas [31,32,33]. Além disso, nota-se que a mudança na coercividade é seguida pela mudança na constante de anisotropia efetiva como mostra a tabela 4.4. Uma explicação plausível para o aumento dos valores das constantes de anisotropia pode ser devido aos efeitos da desordem catiônica, ou seja, a redistribuição dos íons de Co^{2+} entre os sítios tetraédricos e octaédricos, uma vez que os tamanhos médios de partículas estão bem próximos [52].

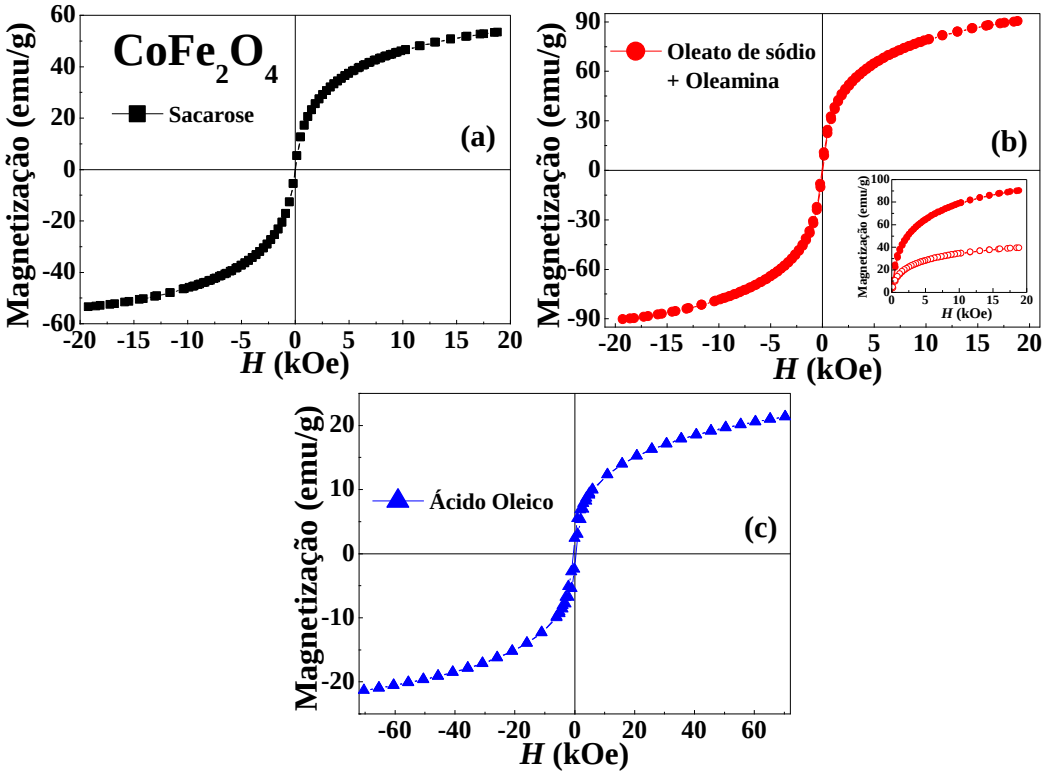

Figura 4.3: Medidas de magnetização versus campo magnético aplicado para as amostras de $CoFe_2O_4$ realizadas a temperatura ambiente com concentrações de 0.02 mol/l de sacarose, 0.0002 mol/l de oleato de sódio e 0.06 mol/l de ácido oleico com os dados corrigidos pela analise da perda de massa pelo TGA.

Tabela 4.2: Dados obtidos através do ajuste da equação 2.312 das curvas de magnetização em função do campo magnético para as amostras da ferrita de cobalto com adição de agentes quelantes.

Concentração (mol/l)	M_S **(emu/g)**	M_R **(emu/g)**	H_C **(Oe)**	K_{eff} **(erg/cm^3)**	χ **(10^{-3})**
0.02 (Sacarose)	36.1	0.3	10.1	0.21×10^6	1.1
0.0002 (Oleato de sódio)	75.3	0.8	31.2	0.73×10^6	0.4
0.06 (Ácido Oleico)	16.4	2.4	453.1	0.58×10^6	0.075

A figura 4.4 mostra as medidas de magnetização em função da temperatura no modo ZFC-FC (*zero field cooled - field cooled*) para as amostras de $CoFe_2O_4$ obtidas

pelo método hidrotérmico com adição de 0.02 mol/L de glicerina, 0.02 mol/L de sacarose, ácido oleico, oleamina e oleato de sódio com campo magnético aplicado de 50Oe. Como podemos observar nem os valores absolutos da magnetização nem a forma das curvas são iguais. Nós atribuímos este fato a ação do agente quelante. Como dito e mostrado anteriormente através das medidas de TG, as nanopartículas de ferrita de cobalto estão imersas dentro do resíduo resultante da degradação do próprio agente quelante. As curvas de ZFC-FC estão em acordo com essa hipótese, ou seja, as amostras preparadas sacarose e com oleamina e oleato de sódio as quais apresentam as maiores perda de massa e que, portanto as nanopartículas estão mais dispersas mostram as menores temperaturas de bloqueio.

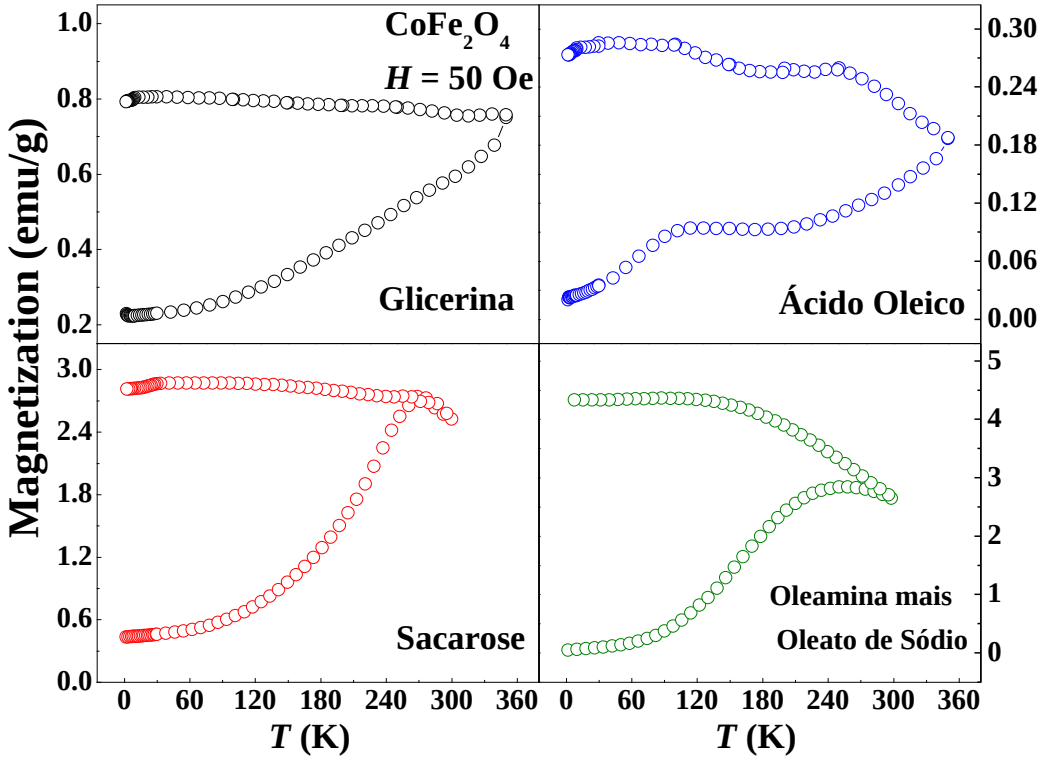

Figura 4.4: Magnetização em função da temperatura obtidas no modo *zero-field-cooled* (ZFC) e *field–cooled* (FC) com campo magnético aplicado de H = 50 Oe para as amostras da ferrita de cobalto crescidas com sacarose, glicerina, ácido oleico e oleamina mais oleato de sódio.

É bem conhecido na literatura que a derivada da diferença entre as curvas FC e ZFC, *d(FC-ZFC)/dT*, deve ser proporcional a distribuição de temperaturas de bloqueios das partículas [14] e, deste modo, proporcional a distribuição de tamanhos. Essa análise mostrou que as distribuições de tamanhos de partículas mais estreitas são obtidas para as amostras preparadas com sacarose e com adição de oleamina/oleato de sódio. Nós também estimamos os valores das temperaturas de bloqueio dessas amostras que são T_B

= 233.0 K para a amostra com 0.02 mol/l de sacarose, T_B = 176.3 K para a amostra com oleamina mais oleato de sódio e amostra com adição de 0.02 mol/l glicerina apresenta larga distribuição de tamanhos com valor de T_B acima da temperatura de 350 K (máxima temperatura da medida). A amostra com ácido oleico apresentou dois máximos na curva de magnetização T = 90.5 K e o outro provavelmente estaria acima de 300 K. Esse fato confirma a presença de uma distribuição bimodal de partículas na amostra de $CoFe_2O_4$ sintetizada com o ácido oleico como já reportado na literatura [44].

A distribuição de tamanhos das partículas também foi investigada utilizando os ajustes da função de Langevin (modelo uniforme – seção 2.2, equação 2.10) nas curvas de magnetização em função do campo magnético considerando que a distribuição de tamanhos presente nas amostras de $CoFe_2O_4$ com adição de sacarose e oleato de sódio mais oleamina são do tipo log-normal. A figura 4.5 mostra os melhores ajustes obtidos para as amostras de $CoFe_2O_4$ nanoestruturadas.

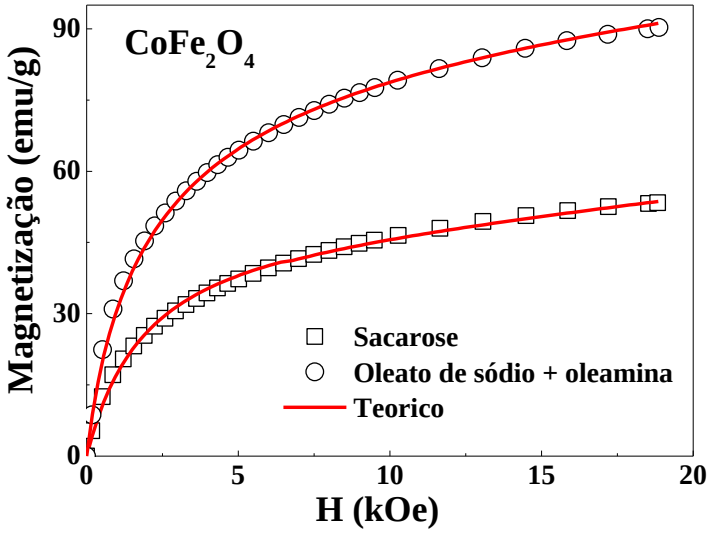

Figura 4.5: Ajustes das curvas de magnetização versus campo aplicado em T = 300K usando a função de Langevin para as amostras de $CoFe_2O_4$ com concentrações de 0.02 mol/l de sacarose e da amostra de com adição de oleato de sódio e oleamina.

A tabela 4.3 mostra os valores dos parâmetros obtidos do melhor ajuste das curvas de magnetização versus campo usando o modelo uniforme das amostras da ferrita de cobalto com adição de agente quelante. Podemos notar que os valores dos tamanhos médio obtidos pelo modelo estão em bom acordo com os valores obtidos pela equação de Scherrer. Os valores de sigma mostram que para a amostra com

concentração de 0.02 mol/l de sacarose e a amostra com 0.0002 mol/l de oleato sódio onde podemos notar que os valores de sigma da distribuição de tamanhos apresentam valores baixos próximo ao valor um que pode ser considerado, que ambas as amostras apresentam estreita distribuição [27]. Os valores de magnetização de saturação e de susceptibilidade paramagnética estão em acordo com os obtidos nos ajustes realizados anteriormente.

Tabela 4.3: Dados obtidos através do ajuste do modelo uniforme das curvas de magnetização em função do campo magnético para as amostras da ferrita de cobalto com adição de sacarose e com oleato de sódio e oleamina.

Concentração (mol/l)	**Tamanho médio pelo DRX (nm)**	**Tamanho médio pelo modelo (nm)**	**Sigma σ**	M_S **(emu/g)**	χ (10^{-4})
0.02 (sacarose)	5(1)	5.06	1.1	43.71	5.5
0.0002 (oleato de sódio)	4(1)	4.9	1.1	89.8	4.8

Finalmente, nós podemos concluir através dos dados de difração de raios X que todas as amostras foram preparadas com sucesso, ou seja, a estrutura cristalográfica ferrita de cobalto foi obtida. Os tamanhos médios das nanopartículas calculados pela equação de Scherrer são bastante reduzidos com valores entre 4 - 17 nm. Os resultados obtidos através das medidas termogravimétricas das amostras com adição de agente quelante mostraram que a perda de massa são maiores para as amostras com adição de sacarose, ácido oleico e oleato de sódio mais oleamina. Nós mostramos que essa análise é muito importante para a normalização dos dados de magnetização evitando interpretações equivocadas dos resultados. As amostras de $CoFe_2O_4$ com adição de sacarose, ácido oleico e oleato de sódio (mais oleamina) apresentam o comportamento superparamagnético a temperatura ambiente. O valor de magnetização de saturação da ferrita de cobalto nanoestruturada foi maior do que o valor na sua forma massiva para a amostra preparada com oleato de sódio e menor para as demais amostras. Nós atribuímos esse comportamento aos efeitos do tamanho finito das partículas. Ainda podemos dizer que as amostras de $CoFe_2O_4$ com adição de sacarose e oleato de sódio apresentam distribuições de tamanhos mais estreitas. Nós acreditamos que as amostras com maior potencial para a aplicação em hipertermia são as amostras de $CoFe_2O_4$ sintetizadas com adição de sacarose ou com adição oleato de sódio mais oleamina uma vez que elas possibilitam um melhor controle das propriedades estruturais e magnéticas.

4.2 Propriedades Estruturais e Magnéticas das Ferritas Nanoestruturadas do Tipo MFe_2O_4 (M = Co, Mn e Ni) Dopadas com Zinco

As propriedades estruturais e magnéticas das ferritas podem ser modificas pela substituição do íon divalente por íons não-magnéticos. Neste caso, tanto o valor da magnetização de saturação quanto à temperatura de Curie podem ser afetadas. É bem conhecido na literatura [2] que esses dois parâmetros são importantes para melhorar o efeito de hipertermia magnética. Neste sentido, com o objetivo de estudar as propriedades estruturais (tamanho e distribuição de tamanhos de partículas) e magnéticas (magnetização de saturação, constantes de anisotropia e temperatura de Curie) otimizados para a aplicação em hipertermia, foram produzidas amostras das ferritas de cobalto, manganês e níquel dopadas com zinco utilizando o método de co-precipitação. Além disso, a ferrita de cobalto dopada com zinco também foi produzida através do método hidrotérmico com adição de oleato de sódio mais oleamina.

A figura 4.6 mostra os padrões de difração de raios X obtidos para algumas amostras da série $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (M = Co, Mn e Ni) obtidas pelo método de co-precipitação e pelo método hidrotérmico. A análise dos padrões de raios X usando o método Rietveld mostra que, para todas as amostras, a fase com estrutura cristalina cúbica de fase centrada e com grupo espacial *Fd-3m* [8] foi obtida. Todos os padrões medidos foram consistentes com aquele encontrado na literatura no banco de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* - JCPDS (PDF 00-022-1086). A amostra com concentração de $Co_{0.50}Zn_{0.50}Fe_2O_4$ produzida pelo método de co-precipitação (não mostrada na figura 4.6) apresentou uma fase indesejada a qual foi identificada como hematita, grupo espacial *R-3C* e estrutura cristalina romboédrica. Como podemos notar os picos de difração são alargados devido aos tamanhos reduzidos dos cristalitos.

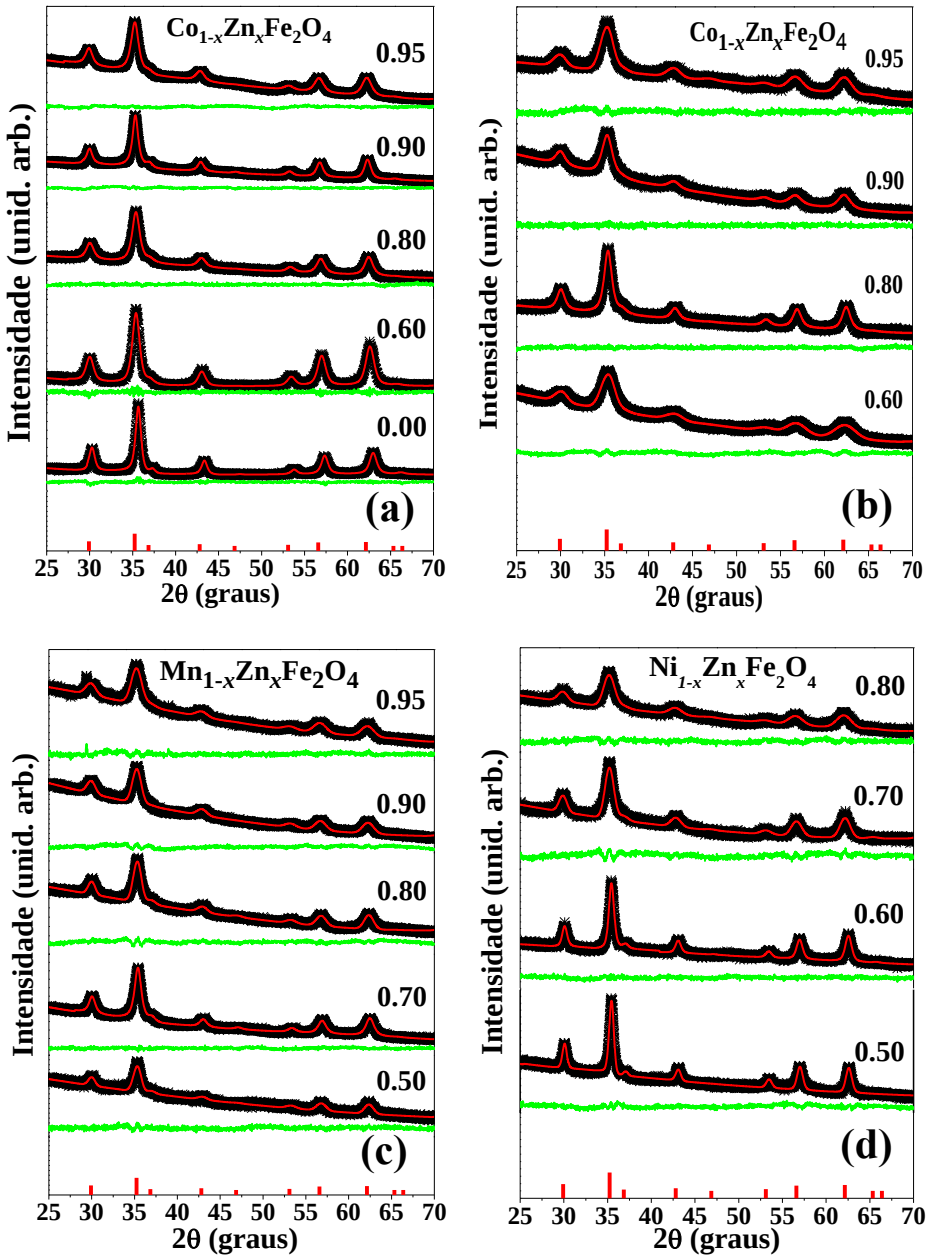

Figura 4.6: Medida de DRX para a série $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (M = Co, Mn e Ni) obtidas pelo método de co-precipitação calcinadas a 400^0C durante 06 horas e pelo o método hidrotérmico com adição de oleato de sódio mais oleamina a temperatura de 180°C durante 12 horas. (a) $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$/co-precipitação, (b) $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$/hidrotérmico, (c) $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$/co-precipitação e (d) $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$/co-precipitação. Os asteriscos representam os dados experimentais, a linha vermelha sólida o refinamento Rietveld e a linha verde sólida a diferença entre os dados observados e os calculados. As barras verticais representam o padrão da ferrita *spinel* JCPDS com PDF 00-022-1086.

O cálculo dos tamanhos dos cristalitos foi realizado através da equação de Scherrer (Eq. 3.2.7). De acordo com os resultados experimentais, enquanto que as amostras da ferrita de níquel mostrou um ligeiro aumento nos tamanhos médios das partículas como função da concentração de zinco, as amostras de ferrita de cobalto e manganês não apresentam mudanças significativas nos tamanhos médios das partículas em função da concentração. A redução dos tamanhos médios de partículas nas amostras de ferrita pode conter efeitos relacionados com o *microstrain* [40].Deste modo, as medidas de raios X da figura 4.6 foram analisadas considerando esse parâmetro. O *microstrain* e o tamanho médio das partículas na série $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (M = Co, Mn e Ni) foram calculados através dos ajustes (não mostrados aqui) da função de Williamson-Hall (ver seção 3.2.3 Equação 3.2.10) dos dados experimentais de difração de raios X ajustados através do refinamento Rietveld [37].

A tabela 4.4 mostra os tamanhos médios das partículas calculadas com a equação de Scherrer e através de um ajuste a função de Williamson-Hall. Esse último leva em consideração os efeitos do crescimento anisotrópico e do *microstrain* das partículas nos picos de difração. Para isso, uma função resultante da mistura de uma distribuição Gaussiana e Lorentziana deve ser considerada. Nós podemos notar que os tamanhos obtidos pelo ajuste de Williamson-Hall são diferentes daqueles obtidos via equação de Scherrer. Esse fato mostra que é importante considerar os efeitos do crescimento anisotrópico e *microstrain* [37]. Em particular, nós observamos que a família de amostras $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ não possui uma sistemática de aumento do tamanho de partícula em função da dopagem. Por outro lado, para os sistemas $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (M = Ni e Mn) houve um aumento do tamanho de partícula com a diminuição da dopagem com zinco.

Além disso, os dados da tabela também mostram que os tamanhos médios das nanopartículas das ferritas de cobalto, produzidas pelo método hidrotérmico apresentaram tamanhos menores quando comparados com as amostras obtidas pelo método de co-precipitação. Isso ocorreu provavelmente porque no método hidrotérmico as partículas são obtidas em baixa temperatura e ainda com adição dos agentes quelantes (oleamina mais oleato de sódio) que como discutido anteriormente, reduzem o tamanho médio das nanopartículas [15].

Para caracterização morfológica e também estrutural foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das amostras $Co_{0.05}Zn_{0.95}Fe_2O_4$ (figs.

4.7(a) e (b)) e $Co_{0.50}Zn_{0.50}Fe_2O_4$ (Figs. 4.7(c) e (d)) sintetizadas pelo método de co-precipitação. As imagens de TEM de ambas as amostras mostram que as partículas possuem formas aproximadamente esféricas com diâmetros médios de 7.3 e 5.0 nm, respectivamente. Esses tamanhos médios foram obtidos através dos ajustes das distribuições de tamanhos estimados das imagens de TEM utilizando uma função distribuição. Como podemos ver nos histogramas mostrados nas figuras 4.7(a) e 4.7(c) a amostra com maior concentração apresenta uma larga distribuição de tamanhos em comparação com a outra amostra com baixa com concentração de zinco. A caracterização estrutural também foi realizada para as duas amostras via imagens de alta resolução através da análise da transformada de Fourrier onde foram identificados os planos (222) e (111) com as distâncias interplanares d = 2.40 e 4.89 Å que correspondem ao padrão JCPDS (PDF 00-022-1086) da ferrita *spinel*.

Tabela 4.4: Dados obtidos através do refinamento Rietveld e os valores dos tamanhos dos cristalitos obtidas pela equação de Scherrer das amostras de $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ obtidas pelo método de co-precipitação.

$M_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ (M = Co, Ni, Mn)	Tamanho (nm) Scherrer	Tamanho (nm) Williamson-Hall	Strain (%)
$CoFe_2O_4$	11(1)	12.7	0.00178
$Co_{0.50}Zn_{0.50}Fe_2O_4$	7(1)	14.5	0.09781
$Co_{0.40}Zn_{0.60}Fe_2O_4$	8(1)	8.2	0.00004
$Co_{0.30}Zn_{0.70}Fe_2O_4$	7(1)	8.6	0.00024
$Co_{0.20}Zn_{0.8}Fe_2O_4$	8(1)	7.6	-0.00105
$Co_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$	6(1)	16.8	0.01207
$Co_{0.10}Zn_{0.90}Fe_2O_4$	10(1)	10.8	0.00027
$Co_{0.05}Zn_{0.95}Fe_2O_4$	7(1)	10.4	0.005
$Co_{0.50}Zn_{0.50}Fe_2O_4$ Olea.	4(1)	3.3	-0.00282
$Co_{0.40}Zn_{0.60}Fe_2O_4$ Olea.	4(1)	10.5	0.08454
$Co_{0.30}Zn_{0.70}Fe_2O_4$ Olea.	3(1)	5.4	0.01664
$Co_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$ Olea.	5(1)	6.1	0.00300
$Co_{0.10}Zn_{0.90}Fe_2O_4$ Olea.	6(1)	6.9	0.00382
$Co_{0.05}Zn_{0.95}Fe_2O_4$ Olea.	5(1)	5.3	0.00208
$Mn_{0.50}Zn_{0.50}Fe_2O_4$	7(1)	10.6	0.00386
$Mn_{0.30}Zn_{0.70}Fe_2O_4$	9(1)	10.2	0.00213
$Mn_{0.20}Zn_{0.80}Fe_2O_4$	7(1)	9.1	0.00376
$Mn_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$	7(1)	9.4	0.00340
$Mn_{0.10}Zn_{0.90}Fe_2O_4$	6(1)	8.6	0.00507
$Mn_{0.05}Zn_{0.95}Fe_2O_4$	5(1)	6.5	0.00332
$Ni_{0.50}Zn_{0.50}Fe_2O_4$	12(1)	16.3	0.00229
$Ni_{0.40}Zn_{0.60}Fe_2O_4$	11(1)	13.6	0.00152
$Ni_{0.30}Zn_{0.70}Fe_2O_4$	7(1)	8.3	0.00376
$Ni_{0.20}Zn_{0.80}Fe_2O_4$	5(1)	8.6	0.01037

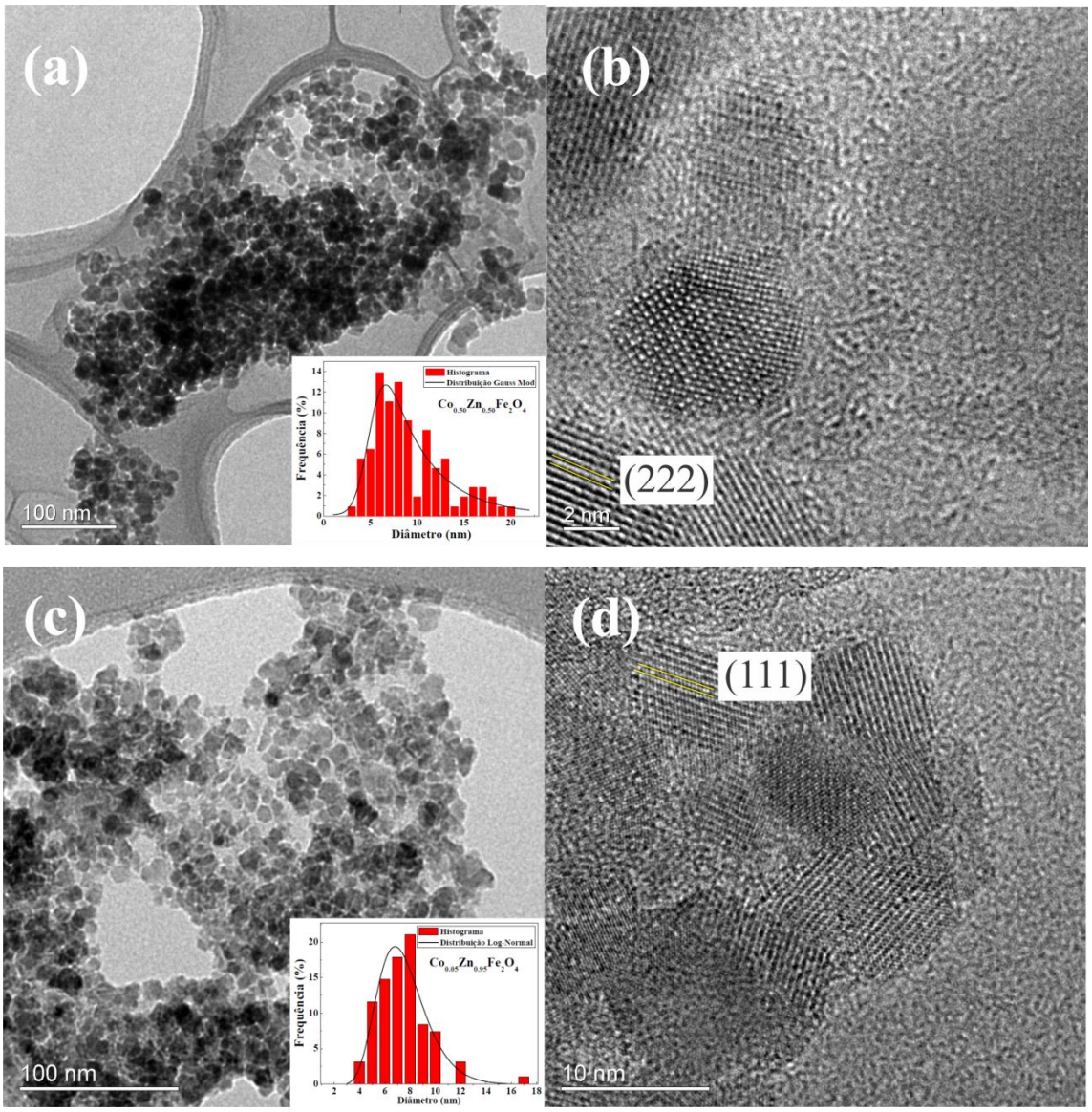

Figura 4.7: Imagens de TEM das amostras $Co_{0.05}Zn_{0.95}Fe_2O_4$ e $Co_{0.50}Zn_{0.50}Fe_2O_4$ sintetizadas pelo método de co-precipitação. As figura 4.7(a) e 4.7(b) mostram as imagens de microscopia para a amostra $Co_{0.50}Zn_{0.50}Fe_2O_4$ e as figuras 4.7(c) e 4.7(d) mostram imagens de microscopia da amostra $Co_{0.05}Zn_{0.95}Fe_2O_4$.

A dependência das propriedades magnéticas com a substituição do íon divalente foi também estudada através de curvas de magnetização em função da temperatura para $2 < T < 800$ K e em função do campo magnético aplicado. A magnetização de saturação foi determinada do ajuste das curvas de *MvsH* usando uma função de Langevin ponderada por uma função de distribuição do tipo Log-normal e a temperatura de Curie das nanopartículas foi determinada da derivada da curva de *MvsT* no intervalo de $300 < T < 800$ K.

A figura 4.8 mostra as curvas de *MvsH* para série $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (M = Co, Ni e Mn) obtidas pelo método obtidas de co-precipitação. As curvas para as amostras de $Co_{0.05}Zn_{0.95}Fe_2O_4$ e $Co_{0.50}Zn_{0.50}Fe_2O_4$ sintetizadas pelo método hidrotérmico com adição de oleamina e oleato de sódio também são mostradas. Os *insets* mostram os melhores ajustes dos dados experimentais de magnetização em função do campo magnético ajustados pela equação 2.10 no intervalo de $0 < H < 1.8$ T. Os valores do diâmetro médio, sigma, magnetização de saturação e a susceptibilidade paramagnética foram obtidos desses ajustes. Nós também notamos que todas as curvas de magnetização em função do campo magnético apresentam a ausência de histerese magnética característico do comportamento superparamagnético [8]. Os valores de campo coercivo, e de magnetização remanente são bastante pequenos com valores no intervalo de 0.10 a 2.10 Oe e 0.003 a 0.23 emu/g, respectivamente.

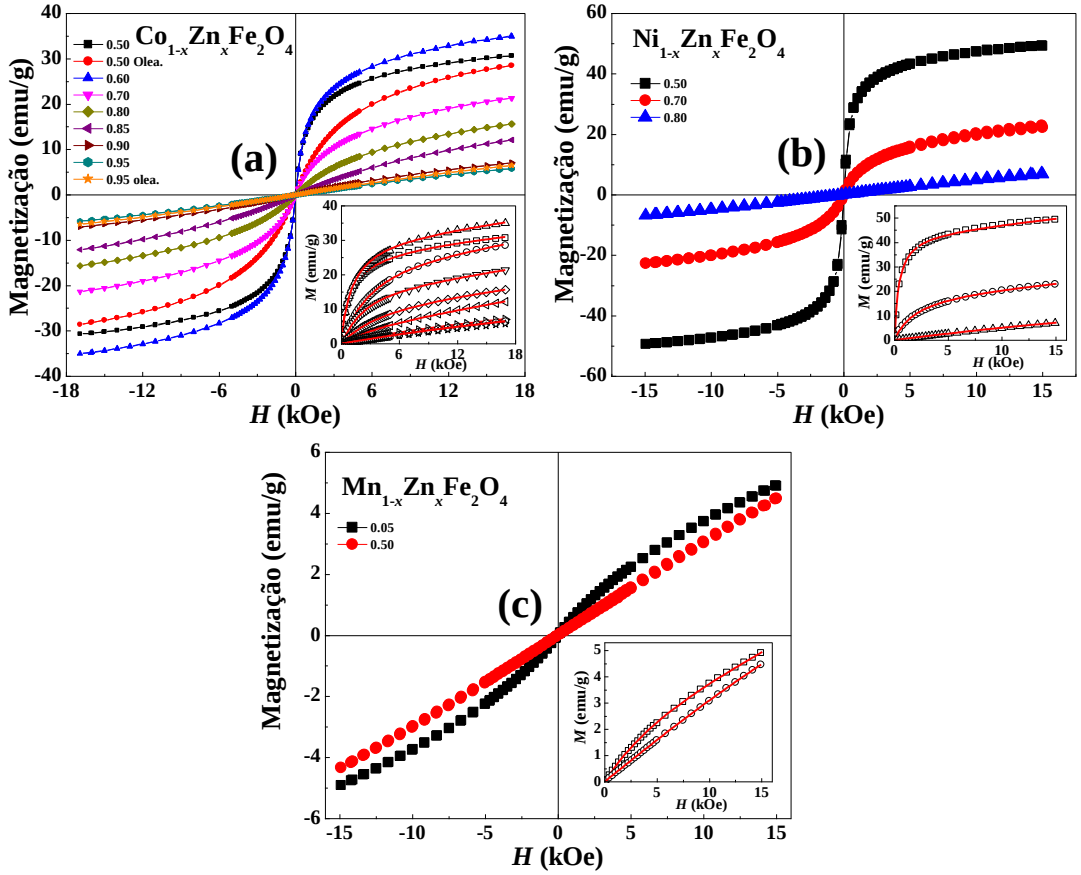

Figura 4.8: Curvas de magnetização em função do campo magnético para a série $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (M = Co, Ni e Mn) obtidas pelo método obtidas pelo método de co-precipitação: (a) $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, (b) $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ e (c) $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$. As amostras de $Co_{0.05}Zn_{0.95}Fe_2O_4$ e $Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ foram sintetizadas pelo método hidrotérmico com adição de oleamina e oleato de sódio. Os *insets* mostram os melhores ajustes usando a função de Langevin ponderada pela distribuição de tamanhos do tipo Log-normal.

A tabela 4.5 mostra os valores dos parâmetros dos obtidos dos melhores ajustes. Nós podemos notar que os diâmetros médios, d_0, obtidos dos ajustes estão de acordo com os obtidos através do refinamento Rietveld considerando a influência do *microstrain*. Os valores dos sigmas diminuem com o aumento da concentração de zinco nas amostras da ferrita de cobalto caracterizando a redução das distribuições de tamanhos de partículas. A amostra $Co_{0.50}Zn_{0.50}Fe_2O_4$ sintetizada pelo método hidrotérmico apresentam valor menor de sigma em comparação com as mesmas amostras produzidas pelo método de co-precipitação. Isso pode ocorrer devido ao uso dos surfactantes oleamina e oleato de sódio utilizados na síntese hidrotérmica das amostras garantindo um melhor controle da distribuição de tamanhos das nanopartículas.

Tabela 4.5: Parâmetros obtidos dos ajustes da função de Langevin das amostras de $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ obtidas pelo método de co-precipitação e hidrotérmico.

Amostra	Scherrer Tamanho (nm)	Williamson-Hall Tamanho (nm)	d_0 (nm)	σ	M_S (emu/g)	χ (10^{-4})
$Co_{0.50}Zn_{0.50}Fe_2O_4$ Olea.	4(1)	3.3	5.1	1.0	24.7	3.2
$Co_{0.50}Zn_{0.50}Fe_2O_4$	7(1)	14.5	15.1	1.4	27.8	2.3
$Co_{0.40}Zn_{0.60}Fe_2O_4$	8(1)	8.2	7.6	1.1	30.5	3.0
$Co_{0.30}Zn_{0.70}Fe_2O_4$	7(1)	8.6	9.1	0.8	16.1	3.2
$Co_{0.20}Zn_{0.80}Fe_2O_4$	8(1)	7.6	7.3	1.0	12.2	2.6
$Co_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$	6(1)	16.8	12.4	0.2	8.8	2.7
$Co_{0.10}Zn_{0.90}Fe_2O_4$	10(1)	10.8	11.0	0.9	5.0	1.9
$Co_{0.05}Zn_{0.95}Fe_2O_4$ Olea.	5(1)	5.3	5.0	0.8	7.0	2.4
$Co_{0.05}Zn_{0.95}Fe_2O_4$	7(1)	10.4	11.1	0.6	2.6	2.2
$Mn_{0.50}Zn_{0.50}Fe_2O_4$	7(1)	10.6	11.0	1.0	3.0	1.5
$Mn_{0.05}Zn_{0.95}Fe_2O_4$	5(1)	6.5	7.0	0.5	4.5	1.4
$Ni_{0.50}Zn_{0.50}Fe_2O_4$	12(1)	16.3	17.0	1.4	43.7	4.0
$Ni_{0.30}Zn_{0.70}Fe_2O_4$	7(1)	8.3	9.0	1.0	17.6	3.8
$Ni_{0.20}Zn_{0.80}Fe_2O_4$	5(1)	8.6	9.0	0.5	3.8	2.6

A manipulação da magnetização de saturação com o aumento da concentração de zinco na ferrita de cobalto é o resultado mais importante do ponto de vista da aplicação em hipertermia magnética. Zeng et al [53] mostraram que o incremento dos

efeitos de hipertermia é observado para nanopartículas monodispersas de Fe/Fe_3O_4 com alto valor de magnetização de saturação. A mudança na magnetização de saturação pode devido a três fatores: (*i*) substituição dos íons magnéticos por íons não magnéticos de zinco, (*ii*) ao efeito de desordem catiônica que consiste na maneira pela qual os íons divalentes e trivalentes ocupam os sítios tetraédricos e octaédricos e (*iii*) aos efeitos do tamanho finito das nanopartículas.

Os valores da temperatura de bloqueio extraídos da derivada da diferença entre as curvas de FC e ZFC (mostradas abaixo), constantes de anisotropia obtidas das curvas de *MvsH* pelo ajuste da equação 2.12 na região de alto campo e o valor das temperaturas de bloqueio calculadas da relação, $T_B = K_{eff}V/25k_B$ com os volumes médios obtidos pelas equações de Scherrer e Williamson-Hall para as amostras $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ produzidas pelo método de co-precipitação e hidrotérmico estão mostradas na tabela 4.6. A diferença entre as temperaturas de bloqueios calculadas a partir da expressão acima e aquelas observadas experimentalmente pode ser atribuído a possíveis efeitos de interação entre as partículas. Nós observamos que mesmo corrigindo os tamanhos das nanopartículas por considerar o efeito do *microstain*, os valores de temperatura de bloqueio ainda são diferentes.

Tabela 4.6: Valores da temperatura de bloqueio extraídos da derivada da diferença entre as curvas de FC e ZFC, constantes de anisotropia calculados das curvas de *MvsH* na região de alto campo e o valor das temperaturas de bloqueio calculadas da relação, $T_B = K_{eff}V/25k_B$ para as amostras $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (onde *M*: Co e Ni) produzidas pelo método de co-precipitação. Os volumes usados nesse cálculo foram àqueles determinados no refinamento de raios-X dos parâmetros obtidos.

Amostra	**$<T_B>$ (K)**	**K_{eff} (10^5erg/cm^3)**	**$<T_B>$ (K) Scherrer**	**$<T_B>$ (K) Williamson-Hall**
$Co_{0.50}Zn_{0.50}Fe_2O_4$ Olea.	-	1.73	3.2	2.0
$Co_{0.50}Zn_{0.50}Fe_2O_4$	166.6	1.70	17.2	152.9
$Co_{0.40}Zn_{0.60}Fe_2O_4$	138.7	2.00	29.7	32.0
$Co_{0.30}Zn_{0.70}Fe_2O_4$	90.7	1.27	12.6	23.4
$Co_{0.20}Zn_{0.80}Fe_2O_4$	55.7	0.89	13.2	11.3
$Co_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$	37.1 e 55.0	0.68	4.2	92.9
$Co_{0.10}Zn_{0.90}Fe_2O_4$	31.4	0.27	8.0	10.0
$Co_{0.05}Zn_{0.95}Fe_2O_4$ Olea.	-	0.25	0.8	0.9
$Co_{0.05}Zn_{0.95}Fe_2O_4$	29.1	0.22	2.5	8.2
$Ni_{0.50}Zn_{0.50}Fe_2O_4$	125.7	0.58	29.1	72.8
$Ni_{0.30}Zn_{0.70}Fe_2O_4$	20.6	0.97	9.6	16.1
$Ni_{0.20}Zn_{0.80}Fe_2O_4$	16.7	0.41	1.5	7.6

A dependência com a temperatura da magnetização na região de altas temperaturas está mostrada na figura 4.9 para a série $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (*M* = Co, Ni e Mn) obtidas pelo método de co-precipitação e hidrotérmico. Os *insets* mostra a variação da temperatura de ordenamento ferrimagnético em função da concentração de zinco. Para a amostra de $CoFe_2O_4$ a magnetização alcança o valor mais baixo de magnetização em altas temperaturas (~500 K). A susceptibilidade magnética da ferrita de cobalto foi ajustada utilizando a função $M(T) = M_0(0)[1-(T/T_C)^2]^{0.5}$, onde $M(0)$ é magnetização em T = 0 K e T_C a temperatura de Curie. Através desse ajuste obtemos $M_0(0)$ = 6.6 emu/mol e temperatura de Curie igual a 404.3K bem menor que a bulk (793.2 K). Para as outras amostras as temperaturas de Curie foram obtidas pela derivada da magnetização em função da temperatura (dM(T)/dT) [49]. De um modo bem simples, e como esperado, a redução da temperatura de ordenamento com o aumento da quantidade de zinco pode ser relacionada com o aumento da distância Co-Co devido à introdução do zinco, enfraquecendo as interações entre esses íons.

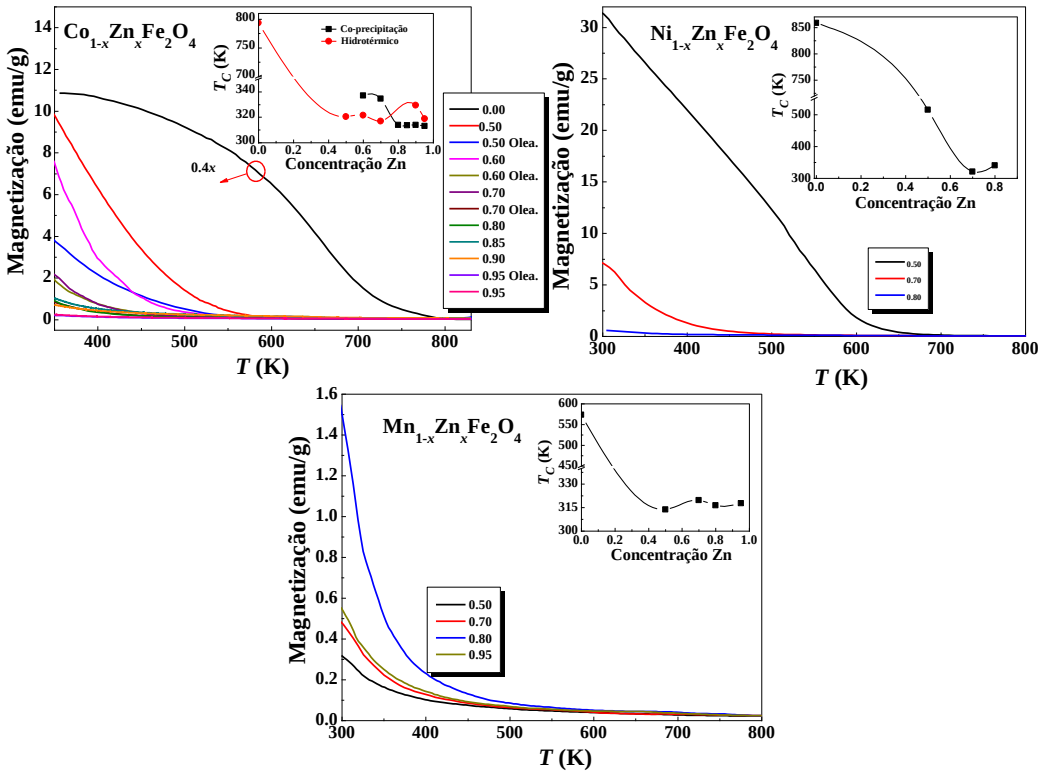

Figura 4.9: Curvas de magnetização em função temperatura com campo magnético de 1 kOe para a série $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (M = Co, Ni e Mn) obtidas plo método obtidas pelo método de co-precipitação: (a) $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, (b) $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ e (c) $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$. As amostras de $Co_{0.05}Zn_{0.95}Fe_2O_4$ e $Co_{0.50}Zn_{0.50}Fe_2O_4$ foram sintetizadas pelo método hidrotérmico com adição de oleamina e oleato de sódio. Os insets mostram a dependência das temperaturas de Curie com a concentração de zinco.

Por outro lado, a redução na temperatura de Curie das nanopartículas pode estar ocorrendo devido ao efeito de desordem catiônica que, por sua vez, influencia as interações magnéticas entre os íons magnéticos nos sítios *A* e *B* [9]. Deste modo, para mostrar que o efeito de desordem catiônica, nós analisamos os dados de magnetização em função do campo magnético aplicado na ferrita de manganês dopada com zinco. A figura 4.10 mostra as curvas de *MvsH* realizadas em 80 K para as amostras com concentrações de 0.50, 0.70 e 0.95 de zinco. Os valores da magnetização de saturação obtidos das curvas de magnetização em função do campo magnético em T = 80 K são 0.6, 1.5 e 2.7 μ_B/f.u para as amostra da ferrita de manganês com concentrações de 0.50, 0.70 e 0.90 de zinco, respectivamente.

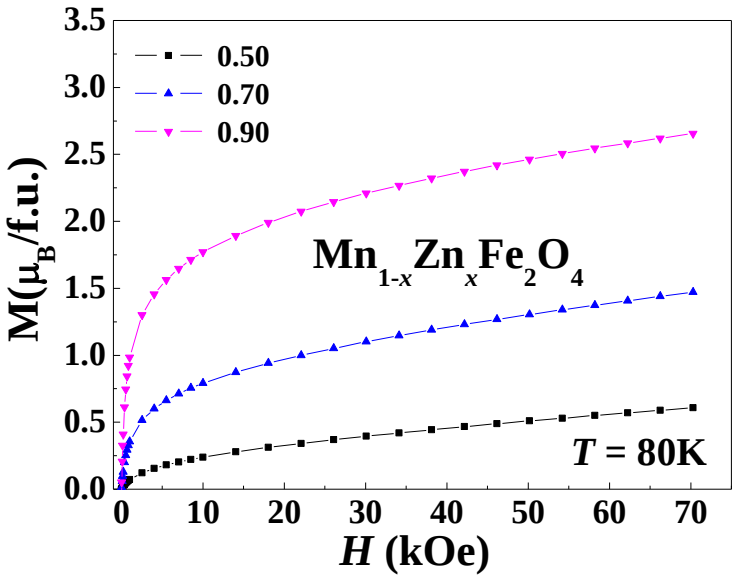

Figura 4.10: Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado em T = 80 K para as amostras da ferritas de manganês dopadas com zinco sintetizadas pelo método de co-precipitação.

As amostras com maior concentração de zinco apresentam maior redução dos valores da magnetização de saturação com o aumento da temperatura. Se as amostras dopadas possuírem uma estrutura *spinel* inversa como para o caso da ferrita de manganês pura, a sua magnetização de saturação deveria dar uma valor de 5 μ_B/f.u. De uma maneira bastante simples, desprezando a influência dos possíveis efeitos do tamanho finito das partículas e a mudança no estado de oxidação das partículas na magnetização de saturação do sistema, a diminuição de M_S poderia ser relacionada com estruturas *spinel* mistas como mostrado por Cullity [7]. Novamente, é necessário dizer

que efeitos de superfície e a mudança do estado oxidação dos íons de manganês podem também estar ocorrendo em nossas amostras.

Por último, nós também realizamos caracterizações magnéticas em baixas temperaturas. Medidas de magnetização em função da temperatura ZFC (*zero field cooled*) e FC (*field cooled*) para amostras das ferritas de cobalto, manganês e níquel dopadas com zinco com campo magnético aplicado de 50 Oe são mostradas na figuras 4.11, 4.12 e 4.13, respectivamente.

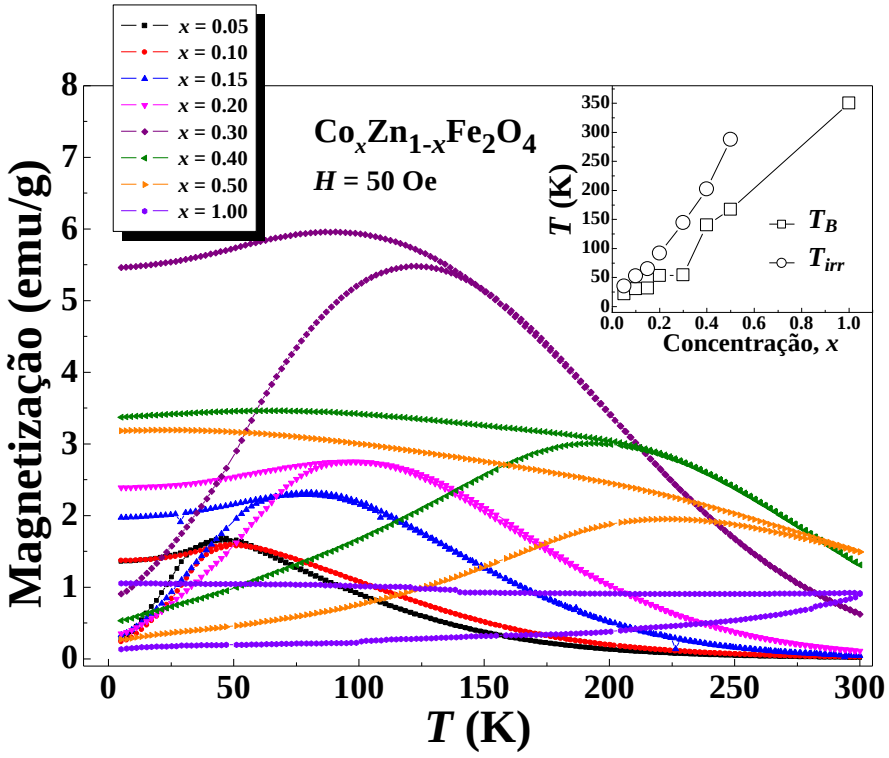

Figura 4.11: Curvas de magnetização em função da temperatura no modo ZFC (*zero field cooled*) e FC (*field cooled*) para a série $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ obtidas pelo método de co-precipitação. O *inset* mostra a temperatura de bloqueio extraída das derivadas da diferença entre a FC e a ZFC e a temperatura de irreversibilidade.

Os *insets* das figuras mostram as temperaturas de bloqueios extraídas das derivadas das curvas de ZFC e FC e a temperatura irreversibilidade. A presença de um máximo na curva de ZFC e uma separação das curvas abaixo de uma temperatura característica é uma evidência do comportamento típico de um sistema de nanopartículas de monodomínio magnético.

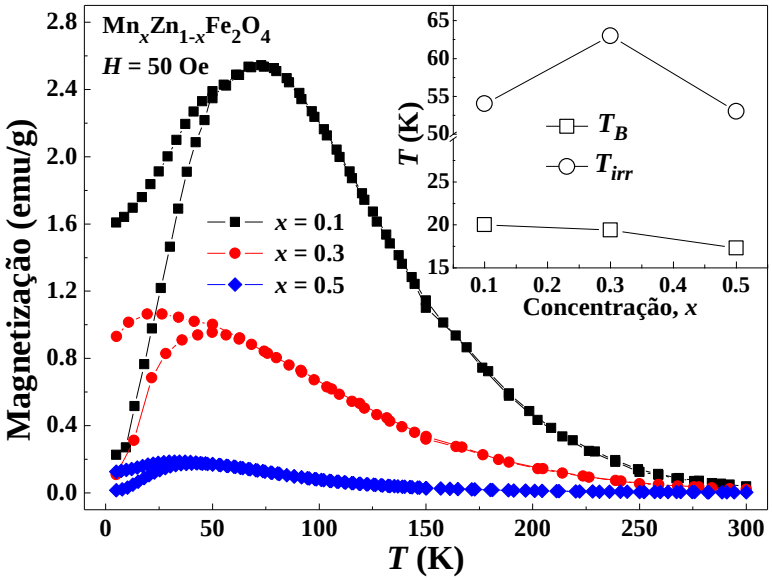

Figura 4.12: Curvas de magnetização em função da temperatura (ZFC-FC) para a série $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ sintetizadas pelo método de co-precipitação. O *inset* mostra a temperatura de bloqueio extraída das derivadas da diferença entre a FC e a ZFC e a temperatura de irreversibilidade.

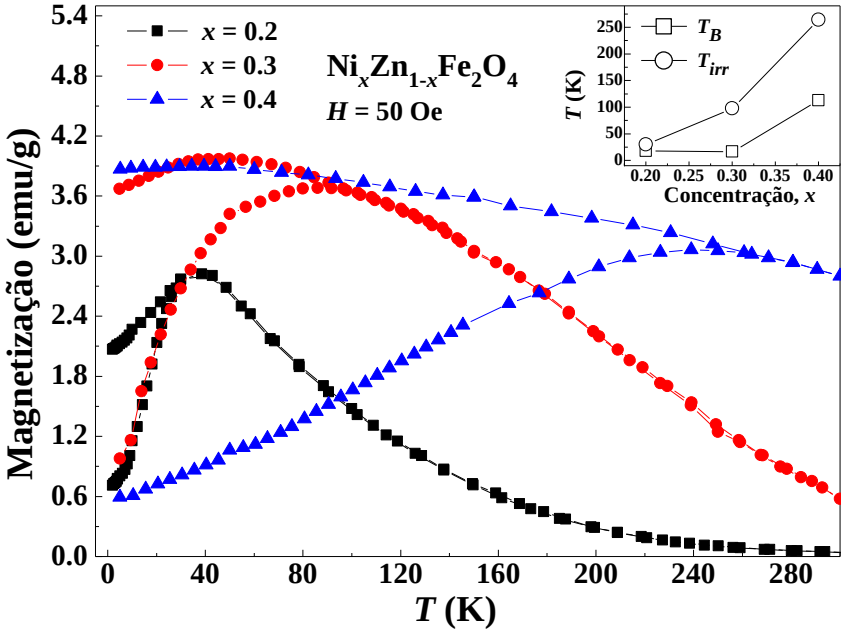

Figura 4.13: Curvas de magnetização em função da temperatura no modo ZFC (*zero field cooled*) e FC (*field cooled*) com campo aplicado de 50 Oe para a série $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ sintetizadas pelo método de co-precipitação. O *inset* mostra a temperatura de bloqueio extraída das derivadas da diferença entre a FC e a ZFC e a temperatura de irreversibilidade.

Podemos notar que a bifurcação das curvas ZFC e FC aumenta em função da redução da dopagem com zinco nas ferritas de cobalto, manganês e níquel (ver *inset* das figuras). Isso ocorre devido à alta reversibilidade resultante do processo de bloqueamento das nanopartículas indicando a existência de altas interações magnéticas interpartículas [4,9]. O aumento da temperatura de irreversibilidade com a concentração de zinco deve estar relacionado com o aumento da distribuição de tamanhos das amostras.

Em suma, podemos concluir através das analises de difração de raios X, TEM e magnéticas (*MvsH* e *MvsT*) que as ferritas mistas sobrem forte influência da dopagem com zinco e também dos tamanhos finitos de partícula. Os tamanhos médios obtidos das amostras de Mn_{1-x}ZnxFe2O4 e $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ exibiram um sensível aumento em função da redução da concentração de zinco. Contudo, as amostras de $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ não apresentam uma sistemática de crescimento em função da concentração de zinco. Todas amostras em temperatura ambiente apresentam comportamento superparamagnético. Com isso, foram realizados ajustes das curvas de *MvsH* utilizando a função de Langevin ponderada pela função distribuição log-normal. Os valores de tamanhos médios de partícula obtidos são compatíveis com os valores obtidos pela relação de Williamson-Hall. Os valores de sigma da distribuição mostram que a distribuição de tamanhos aumenta com o aumento da concentração de zinco nos sistemas de $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (onde *M* = Co, Mn e Ni), e está de acordo com as análises de TEM para as amostras $Co_{0.05}Zn_{0.95}Fe_2O_4$.e $Co_{0.50}Zn_{0.50}Fe_2O_4$. Os valores de magnetização, constante de anisotropia efetiva e temperatura de Curie obtidos através das análises dos dados de magnetização explicados anteriormente se mostram fortemente influenciados pela substituição de zinco pelos íons magnéticos divalentes nas ferritas $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$. Valores adequados desses parâmetros são de grande importância na otimização dos efeitos de hipertermia magnética.

4.3 Efeito de Hipertermia Magnética nas Amostras das Ferritas de Cobalto dopadas com Zinco

A produção de calor utilizando nanopartículas magnéticas com estrutura de monodomínios magnéticos pode ocorrer através de dois processos de relaxação do momento magnético (relaxação Browniana e relaxação de Néel – ver seção 2.3) ao aplicarmos um campo magnético AC. Alguns trabalhos encontrados na literatura [5,29,43,54] relacionam o potencial de geração de calor das nanopartículas de ferritas com as propriedades estruturais e magnéticas, tais como tamanhos médios de partículas, magnetização de saturação, constante de anisotropia e da amplitude e frequência do campo magnético AC aplicado.

Nesse trabalho, um estudo preliminar do efeito de hipertermia foi realizado em nanopartículas de ferrita de cobalto dopada com zinco. Como foi mostrado anteriormente as propriedades estruturais e magnéticas foram estudas com o objetivo de manipulá-las para aplicação em hipertermia. A caracterização da indução de calor foi realizada sob ação de um campo magnético AC (com frequência, f = 333 kHz) com um dispositivo caseiro composto por um refrigerador de água com bobina de seis voltas (N = 100 voltas/m) conectada a um amplificador de potência 2 kW RF (*Electronic & Innovation, mod.* 1240L). O aumento da temperatura foi medido com um termômetro de fibras ópticas (*Neooptix, mod*. T1).

A figura 4.14 mostra a variação da temperatura, ΔT, em função do tempo de medida para as amostras de $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nanoestruturadas com campo magnético AC aplicado de amplitude de 327 Oe. Podemos notar que as amostras da ferrita de cobalto com altas concentrações de zinco apresentam menores valores de variação de temperatura e de sua taxa em relação ao tempo de medida em comparação com as amostras da ferrita de cobalto pura e com as amostras com concentrações intermediárias de zinco obtidas pelo método de co-precipitação, evidenciados tanto na figura 4.14 quanto na tabela 4.7.

Em nossos experimentos somente o pó das amostras foi analisado, com isso acreditamos que a contribuição para a geração de calor pelas nanopartículas das ferritas veio somente do processo de relaxação dos momentos magnéticos orientados aleatoriamente (relaxação de Néel). A relaxação de Brown não contribui para geração de calor das amostras analisadas, pois a rotação física em resposta a aplicação do campo

magnético para esse caso não é possível. De acordo com a teoria, sistemas com eixos orientados aleatoriamente apresentam áreas dos ciclos de histerese menores e como consequência menores valores de SLP. O mecanismo da relaxação de Néel está relacionado com o fator anisotrópico, $\sigma = K_{eff}V_{mag}/k_BT$, que como podemos notar é proporcional a constante de anisotropia efetiva e também a $ln(\tau_N/\tau_0)$ [5]. Em conformidade com os nossos resultados, as amostras das ferritas de cobalto dopadas com zinco e com os maiores valores de K_{eff} apresentaram as maiores taxas de variação de temperatura em função do tempo de medida.

O valor $K_{eff}V_{mag}$ no fator anisotrópico discutido acima representa a energia da barreira para sistemas de partículas não interagentes, contudo nos nossos resultados acreditamos que tanto a temperatura de bloqueio das nanopartículas quanto à largura da distribuição de tamanhos de partículas observadas nas curvas ZFC-FC são fortemente influenciadas pelas interações entre partículas. Branquinho et al [28] propuseram um modelo para caracterizar a influência das interações dipolares e mostrar que é de suma importância levar em consideração tais efeitos na eficiência da geração de calor através das nanopartículas magnéticas.

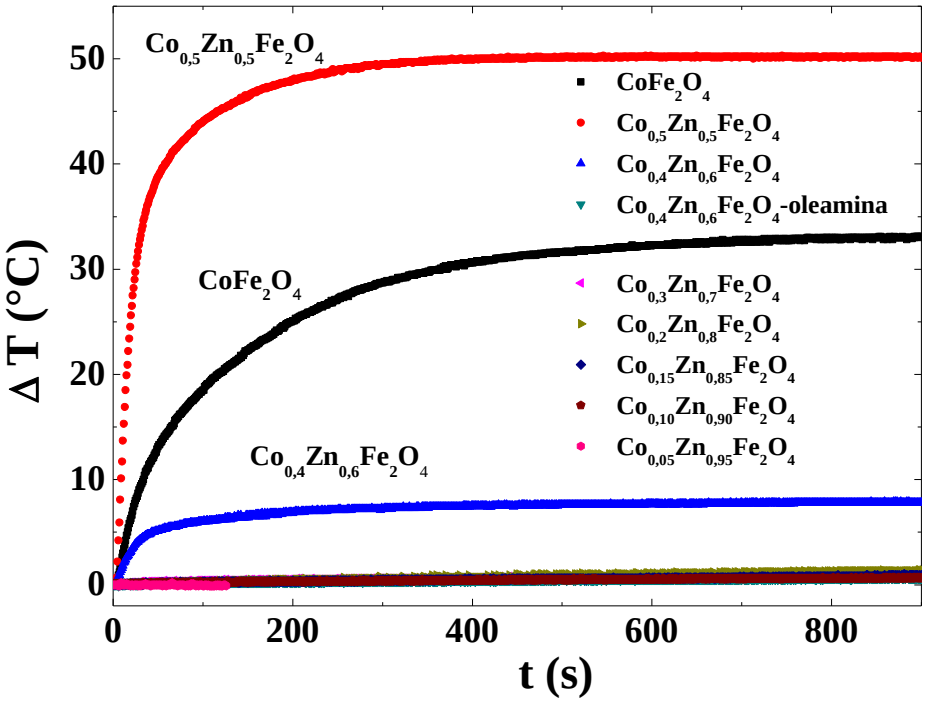

Figura 4.14: Variação da temperatura em função do tempo para as amostras $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ com campo aplicado de 327 Oe.

Verde et al [29] realizou uma análise qualitativa do efeito da interação dipolar na geração de calor por hipertermia. Eles concluíram que quanto mais forte a interação dipolar maior a barreira de energia efetiva, ou seja, $\sigma_{eff} = \sigma + \sigma_{dip}$ com $\sigma_{dip} > 0$. Uma possível aproximação teórica para estimar a σ_{dip} é dada pelo modelo DBF, dado pela relação:

$$\sigma_{dip} = \frac{n_1 \pi^2 M_s^2 d^3}{36 k_B T} \tag{4.3.1}$$

Como podemos notar a magnetização de saturação também é um parâmetro muito importante para a geração de calor das nanopartículas. As ferritas de cobalto dopadas com concentrações intermediárias de zinco possuem maiores valores de magnetização de saturação. Os fatores que podem contribuir para a mudança nos valores de M_S, discutidos anteriormente (seção 4.2), foram os efeitos de inclinação dos *spins* na superfície da partícula e de desordem catiônica [9]. Verde et al [43] observaram em seus resultados que as amostras de $CoFe_2O_4$ nanoestruturadas com estrutura *spinel* mista ao invés de spinel inverso são mais adequadas para aplicação em hipertermia.

Tabela 4.7: Valores dos parâmetros tamanho médio, magnetização de saturação, temperatura de bloqueio, constante de anisotropia efetiva, temperatura de bloqueio e aumento da temperatura ΔT, e inclinação $\Delta T/\Delta t$ (t: tempo de indução) para o conjunto de amostras $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$analisadas.

(*x*)	**Tamanho (Scherrer) (nm)**	**Tamanho (Williamson -Hall) (nm)**	**M_S (emu/g)**	**$<T_B>$ (K)**	**K_{eff} (10^5 erg/cm^3)**	**T_C (°C)**	**ΔT (°C)**	**ΔT/Δt (°Cs^{-1})**
0.00	11(1)	12.7			-	403	16.3	0.26
0.50	7(1)	14.5	28.7	166.6	1.70	57.2	36.8	1.11
0.60	8(1)	8.2	30.5	138.7	2.00	63.7	6.5	0.17
0.70	7(1)	8.6	17.4	90.7	1.27	61.5	0.7	0.006
0.80	8(1)	7.6	12.2	55.7	0.89	-	1.2	0.004
0.85	6(1)	16.8	8.8	55.0	0.68	41	0.8	0.003
0.90	10(1)	10.8	5.0	31.4	0.27	41	0.7	0.004
0.95	7(1)	10.4	3.8		0.22	40	0.9	0.003

Além disso, McNerny et al [55] discutiu o papel da temperatura de ordenamento de nanopartículas magnéticas no autocontrole do aquecimento das células cancerígenas. Nesse caso, o valor da temperatura de ordenamento atuou como um limite superior para o aquecimento evitando assim danos aos tecidos saudáveis próximos. Os valores de temperatura de Curie das nossas amostras da ferrita de cobalto dopadas com zinco apresentam valores de no intervalo $40 < T_C < 64^0$C, que se mostram adequados à aplicação em hipertermia.

Assim, podemos concluir através das análises estruturais, magnéticas e dos efeitos de hipertermia que a eficiência de aquecimento ideal para as substituições intermediárias com Zn deve ser interpretada como uma consequência de diferentes fatores que controlam o processo de magnetização real à temperatura ambiente do sistema de nanopartículas.

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSÃO

Amostras nanocristalinas da série $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (M = Co, Ni e Mn) foram preparadas pelo método de co-precipitação e/ou pela síntese hidrotérmica com a adição de agentes quelantes. As análises das medidas de raios X usando o método de Reitveld mostraram que todas as amostras foram obtidas com sucesso, ou seja, elas possuem simetria cúbica pertencente ao grupo espacial *Fd3m*. Além disso, o cálculo do tamanho médio mostrou uma dependência com a técnica de preparação, a concentração e o tipo do dopante. A caracterização estrutural das amostras $Co_{0.05}Zn_{0.95}Fe_2O_4$ e $Co_{0.50}Zn_{0.50}Fe_2O_4$ obtidas pelo método de co-precipitação também foi realizada através das imagens de TEM que confirmaram a presença da fase da ferrita *spinel*. Nós também mostramos que a utilização dos agentes quelantes podem por um lado ajudar na obtenção de amostras mais homogêneas, mas por outro lado introduzem um problema do ponto de vista das análises das medidas de magnetização.

As medidas de magnetização em função da temperatura no modo ZFC-FC mostraram para todas as amostras características típicas de sistemas de nanopartículas magnéticas, ou seja, um pico na curva de ZFC (temperatura de bloqueio) e uma histerese térmica desse pico. Para as amostras de ferrita de cobalto pura a posição do máximo da curva de ZFC mudou em função do agente quelante. Além disso, os cálculos da distribuição de barreiras de energia e das temperaturas de bloqueio feitos através da derivada da diferença das curvas de ZFC e FC permite-nos concluir que as amostras obtidas com os agentes quelantes sacarose e oleamina mais oleato de sódio apresentaram distribuições mais estreitas. Por outro lado, as distribuições de tamanhos observadas nas ferritas $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (M = Co, Ni e Mn) mostraram uma dependência com a dopagem de zinco.

As distribuições de tamanhos de partículas das ferritas também foram estimadas através dos ajustes das curvas de *MvsH* medidas a temperatura ambiente utilizando a função de Langevin (modelo uniforme). Nessa temperatura as curvas apresentam um comportamento superparamagnético com ausência de histerese (H_C e $M_R \sim 0$). Através desses ajustes também foram obtidos os valores de magnetização de saturação e susceptibilidade paramagnética que se mostraram bastante influenciadas pela

diminuição dos tamanhos das partículas. Nós também observamos que as constantes de anisotropia calculadas dos ajustes das curvas de *MvsH* na região de alto campo, as temperaturas de bloqueio e as temperaturas de Curie mudaram em função da concentração de zinco nas ferritas de cobalto, manganês e níquel. A diminuição das temperaturas de Curie com o aumento da concentração de zinco pode estar relacionada com o enfraquecimento das interações de troca entre os íons nos sítios *A* e *B*. O comportamento desse conjunto de parâmetros pode ser útil para otimizar o efeito de hipertermia magnética. Para algumas amostras, medidas preliminares de hipertermia magnética mostraram que os melhores resultados foram obtidos na região de 50% de zinco onde, de acordo com alguns trabalhos encontrados na literatura, os parâmetros magnéticos comentados acima são os melhores para essa aplicação.

6 PERSPECTIVAS

- Novas amostras serão produzidas através dos métodos de co-precipitação e hidrotérmico com a adição de agentes quelantes para completar as séries das amostras $Mn_{1-x}Zn_xFe2O4$ e $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$.
- Medidas do efeito de hipertermia magnética para as amostras já produzidas das séries $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ e $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ estão sendo realizadas em colaboração pela professora doutora Cristina Gomez Polo do Departamento de Física da Universidade Pública de Navarra em Pamplona na Espanha.
- Como foi bastante discutido, a magnetização de saturação e a temperatura de Curie das ferritas de cobalto dopadas com zinco demostram forte dependência com concentração de zinco. Acreditamos isso ocorre devido aos efeitos de desvio dos *spins* (ou *canting* dos *spins*) na superfície da partícula e efeitos de desordem catiônica. Com o objetivo de estudar esses efeitos foi submetido um projeto para a realização de medidas de difração de nêutrons nessas amostras no *Institut Laue-Langevin* (ILL) em Grenoble na França.

REFERÊNCIAS

[1] Kleemann, S. B. and W. Supermagnetism. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 013001, p. 29, 2009.

[2] Sharifi, I., Shokrollahi, H. E Amiri, S. Ferrite-Based Magnetic Nanofluids Used in Hyperthermia Applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 324, n. 6, p. 903–915, 2012.

[3] Kavas, H. et al., Cation Distribution and Magnetic Properties of Zn Doped NiFe2O4 Nanoparticles Synthesized by PEG-Assisted Hydrothermal Route. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 479, n. 1-2, p. 49–55, 2009.

[4] Kale, a. et al., Superparamagnetic Behaviour of Nanocrystalline Ni – Zn, Zn – Mn and Ni – Mn ferrites processed by reverse micelle method. *Materials Science and Technology*, v. 20, n. 8, p. 999–1005, 2004.

[5] Lima, E. et al. Relaxation Time Diagram for Identifying Heat Generation Mechanisms in Magnetic Fluid Hyperthermia. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 16, n. 12, p. 2791, 2014.

[6] Hergt, R. et al. Maghemite Nanoparticles with Very High AC-Losses for Application in RF-Magnetic Hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 270, n. 3, p. 345–357, 2004.

[7] Cullity, B. D. e C. D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. 2. ed. [S.l: s.n.], 2009. p. 565

[8] Sharifi, I. e Shokrollahi, H. Structural, Magnetic and Mössbauer Evaluation of Mn Substituted Co–Zn Ferrite Nanoparticles Synthesized by Co-Precipitation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 334, p. 36–40, 2013.

[9] Parmar, H. et al. Low Temperature Magnetic Ground State in Bulk $Co_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$ Spinel Ferrite System: Neutron Diffraction, Magnetization and AC-Susceptibility Studies. *Solid State Communications*, v. 153, n. 1, p. 60–65, 2013.

[10] Hochepied, J. F. e Pileni, M. P. Magnetic Properties of Mixed Cobalt–Zinc Ferrite Nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, v. 87, n. 5, p. 2472, doi:10.1063/1.372205, 2000.

[11] Arelaro, A. D. et al., Ion Dependence of Magnetic Anisotropy in MFe_2O_4 (MFe, Co, Mn) Nanoparticles Synthesized by High-Temperature Reaction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 320, n. 14, p. e335–e338, 2008.

[12] Masrour, R., Hamedoun, M. E Benyoussef, A., Magnetic Properties of (ZnxFe1−x)A(Mn1−xFe1+x)BO4 Materials. *Chemical Physics Letters*, v. 513, n. 4-6, p. 280–284, 2011.

[13] Gubbala, S. et al., Magnetic Properties of Nanocrystalline Ni–Zn, Zn–Mn, and Ni–Mn Ferrites Synthesized by Reverse Micelle Technique. *Physica B: Condensed Matter*, v. 348, n. 1-4, p. 317–328, 2004.

[14] Lima, R. J. S. et al., The Role of Chelating Agents on the Structural and Magnetic Properties of α-Fe2O3 Nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, v. 109, n. 12, p. 123905, 2011.

[15] Li, X.-H. et al., Synthesis and Magnetic Properties of Nearly Monodisperse $CoFe_2O_4$ Nanoparticles Through a Simple Hydrothermal Condition. *Nanoscale research letters*, v. 5, n. 6, p. 1039–44, 2010.

[16] Köseoğlu, Y. et al., Synthesis and Characterization of $ZnFe_2O_4$ Magnetic Nanoparticles via a PEG-Assisted Route. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 462, n. 1-2, p. 209–213, 2008.

[17] Gyergyek, S., Drofenik, M. E Makovec, D. Oleic-Acid-Coated $CoFe_2O_4$ Nanoparticles Synthesized by Co-Precipitation and Hydrothermal Synthesis. *Materials Chemistry and Physics*, v. 133, n. 1, p. 515–522, 2012.

[18] Sun, X. et al., Size-Controlled Synthesis of Magnetite (Fe3O4) Nanoparticles Coated with Glucose and Gluconic Acid from a Single Fe(III) Precursor by a Sucrose Bifunctional Hydrothermal Method. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 36, p. 16002–16008, 2009.

[19] Blundell, S. *Magnetism in Condensed Matter*. 1. ed. [S.l: s.n.], 2001. p. 251

[20] Guimarães Filho, A. P. *Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos*. 1. ed. [S.l: s.n.], 2009. p. 360.

[21] Coey, J. M. D., *Magnetism and Magnetic Materials Covering*. 1. ed. [S.l: s.n.], 2010. p. 633.

[22] Spaldin, N. A., *Magnetic Materials*. 2. ed. [S.l: s.n.], 2010. p. 290.

[23] Chikazumi, S. and C. D. Graham, J. *Physics of Ferromagnetism*. Second ed. [S.l: s.n.], 1997. p. 668.

[24] Buschow, K. H. J. e Boer, F. R. De. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. 1. ed. [S.l: s.n.], 2004. p. 191.

[25] Stefanita, C. G. *From Bulk to Nano*. 1. ed. [S.l: s.n.], 2008. p. 188.

[26] M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. DE Biasi, J. M. Vargas, and J. C. D., Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 8, n. 4, p. 1880–1885, 2008.

[27] Chen, D. X. et al., Size Determination of Superparamagnetic Nanoparticles from Magnetization Curve. *Journal of Applied Physics*, v. 105, n. 8, p. 083924, 2009.

[28] Branquinho, L. C. et al., Effect of Magnetic Dipolar Interactions on Nanoparticle Heating Efficiency: Implications for Cancer Hyperthermia. *Scientific reports*, v. 3, p. 2887, 2013.

[29] Verde, E. L. et al., Field Dependent Transition to the Non-Linear Regime in Magnetic Hyperthermia Experiments: Comparison Between Maghemite, Copper, Zinc, Nickel and Cobalt Ferrite Nanoparticles of Similar Sizes. *AIP Advances*, v. 2, n. 3, p. 032120, 2012.

[30] Burda, C. et al. *Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes*. [S.l: s.n.], 2005.

[31] Pecharsky, V. K., e Zavalij, P. Y., *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. 2. ed. [S.l: s.n.], 2009. p. 751.

[32] Will, G., *Powder Diffraction The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data*. 1. ed. [S.l: s.n.], 2006. p. 232.

[33] Castro, A. C., *Determinação Quantitativa de Fases, São Paulo*. Universidade de São Paulo - [S.l.]. 2007.

[34] Graef, M. D. e Mchenry, M. E., *Structure of Materials*. 1. ed. [S.l: s.n.], 2007. p. 877.

[35] Rodrigo José da Silva Lima. *Efeito de Agentes Quelantes no Processo de Crescimento de Nanopartículas de α-Fe2O3*. Universidade Federal de Sergipe - [S.l.]. 2013.

[36] Leite, W. C. *Qualidade do Refinamento do Método de Rietveld em Amostras de Solo*. Universidade Estadual de Ponta Grossa - [S.l.]. 2012.

[37] Gonçalves, N. S. et al. Size–Strain Study of NiO Nanoparticles by X-ray Powder Diffraction Line Broadening. *Materials Letters*, v. 72, p. 36–38, 2012.

[38] Station, E. E. A New Computer Program for Rietveld Analysis of X-ray Powder Diffraction Patterns. *J. Appl. Cryst.*, v. 14, p. 149–151, 1981.

[39] Tang, Z. et al. Surface Treatment of CoFe2O4 Nanoparticles to Improve their Dispersibility in Aqueous Phase with New Fluorine-Contain Polymers. *Applied Surface Science*, v. 255, n. 5, p. 2125–2128, 2008.

[40] Shahane, G. S. et al. Synthesis and Characterization of Ni–Zn Ferrite Nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 322, n. 8, p. 1015–1019, 2010.

[41] Kim, B. et al. Double-ligand Modulation for Engineering Magnetic Nanoclusters. *Nanoscale research letters*, v. 8, n. 1, p. 104, 2013.

[42] Song, Q. and Zhang, Z. J. Shape Control and Associated Magnetic Properties of Spinel Cobalt Ferrite Nanocrystals. v. 126, n. 12, p. 6164–6168, 2004.

[43] Verde, E. L. et al. Magnetic Hyperthermia Investigation of Cobalt Ferrite Nanoparticles: Comparison between Experiment, Linear Response Theory, and Dynamic Hysteresis Simulations. *Journal of Applied Physics*, v. 111, n. 12, p. 123902, 2012.

[44] Lopez-Dominguez, V. Colossal Reduction in Curie Temperature Due to Finite-Size Effects in CoFe2O4 Nanoparticles. *Chemistry of …*, v. 25, p. 6−11, 2013.

[45] Wang, J. et al. Synthesis and Characterization of CoFe2O4 Magnetic Particles Prepared by Co-Precipitation Method: Effect of Mixture Procedures of Initial Solution. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 450, n. 1-2, p. 532–539, 2008.

[46] Briceño, S. et al. Effects of Synthesis Variables on the Magnetic Properties of CoFe2O4 Nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 324, n. 18, p. 2926–2931, 2012.

[47] Covaliu, C. I. et al. Core–Shell Hybrid Nanomaterials Based on CoFe2O4 Particles Coated with PVP or PEG Biopolymers for Applications in Biomedicine. *Powder Technology*, v. 237, p. 415–426, 2013.

[48] Leite, G. C. P. et al. Exchange Coupling Behavior in Bimagnetic CoFe2O4/CoFe2 Nanocomposite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 324, n. 18, p. 2711–2716, 2012.

[49] Liu, W. et al. Understanding the Formation of Ultrafine Spinel CoFe2O4 Nanoplatelets and their Magnetic Properties. *Journal of Applied Physics*, v. 112, n. 10, p. 104306, 2012.

[50] Liu, X. M., Fu, S.Y. and Zhu, L. P. High-Yield Synthesis and Characterization of Monodisperse Sub-Microsized CoFe2O4 Octahedra. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 180, n. 2, p. 461–466, 2007.

[51] Baabe, D. et al. Evolution of Structure and Magnetic Properties with Annealing Temperature in Nanoscale High-energy-milled nickel ferrite. *Magnetism and Magnetic Materials*, v. 257, p. 377–386, 2003.

[52] Liu, B. et al. Microstructural Evolution and its Influence on the Magnetic Properties of CoFe2O4 Powders During Mechanical Milling. *Physical Review B*, v. 74, n. 18, p. 184427, 2006.

[53] Zeng, Q. et al. Fe/Fe Oxide Nanocomposite Particles with Large Specific Absorption Rate for Hyperthermia. *Applied Physics Letters*, v. 90, n. 23, p. 233112, 2007.

[54] Fortin, J. et al. Size-Sorted Anionic Iron Oxide Nanomagnets as Colloidal Mediators for Magnetic Hyperthermia. n. 14, p. 2628–2635, 2007.

[55] Mcnerny, K. L. et al. Chemical Synthesis of Monodisperse γ-Fe–Ni Magnetic Nanoparticles with Tunable Curie Temperatures for Self-Regulated Hyperthermia. *Journal of Applied Physics*, v. 107, n. 9, p. 09A312, 2010.