

Síntese de nanopartículas de Fe_3O_4 e análise de suas propriedades magnéticas

Aluno: Sheila Grandinetti Simões
Orientador: Kleber Roberto Pirota

1.Introdução

O estudo das propriedades dos sistemas magnéticos nanoestruturados foi intensificado de maneira notável nos últimos anos. O aprimoramento no controle dos processos de produção e caracterização destes sistemas tornou possível uma excursão a um conjunto de informações físicas de um mundo até então desconhecido. Isto tem levado a inúmeros benefícios, tanto no campo tecnológico quanto no desenvolvimento da compreensão de fenômenos envolvidos nesta escala, que aumenta com o grau de controle da estrutura fina da matéria.

É bem sabido que, a medida que se diminui o tamanho de uma partícula, os efeitos de superfície se tornam cada vez mais importantes, podendo até mesmo definir as propriedades magnéticas de alguns sistemas. Por exemplo, nanopartículas de óxidos de ferro apresentam propriedades magnéticas muito interessantes, como uma altíssima dissipação de energia mediante a aplicação de campo magnético, o que as colocam como excelentes candidatos para aplicações em hipertermia, administração de fármacos etc.

Ao observar objetos macroscópicos no dia a dia, pode-se perceber que muitas vezes esses materiais não permanecem magnetizados. Isso se deve ao fato de que os materiais são compostos por átomos, que podem ser considerados como pequenos imãs, mas que preferem se manter em estados de menor energia. Dessa forma, no interior do material observa-se a formação de regiões, chamadas de domínios magnéticos, nas quais os momentos magnéticos desses átomos se alinham, porém os diversos domínios do material possuem magnetização em direções diferentes e portanto, a magnetização total observada é nula.

Quando as dimensões do material estudado são diminuídas o suficiente, a formação dos domínios magnéticos não se torna tão interessante em termos energéticos, portanto ocorre a formação de apenas um domínio, também chamado de monodomínio magnético, gerando uma magnetização espontânea, formando um momento magnético gigante, ou supermomento.

No estudo das nanopartículas magnéticas, observou-se que esse momento de monodomínio tende a se alinhar em algumas direções preferenciais, correspondentes a estados menos energéticos, formando o que se chama anisotropia uniaxial. Porém, entre esses estados existe barreiras de diferentes energias, as quais não permitem que o supermomento permaneça indefinidamente em um dos estados

de menor energia.

Para temperaturas diferentes de 0K (-273°C), o supermomento magnético dessas partículas pode mudar constantemente de direção, devido à energia térmica. Esse fenômeno ficou conhecido como superparamagnetismo, por ser semelhante ao paramagnetismo observado em materiais macroscópicos ao serem expostos a um campo magnético

As propriedades magnéticas do campo de reversão magnética foram investigadas pela primeira vez por Bean e Livingston usando a probabilidade de reversão de Néel, dada por:

$$\tau = \tau_0 \exp(KV/k_B T)$$

Onde o tempo característico τ_0 é assumido normalmente como sendo $\sim 10^{-9}$ s, k_B é a constante de Boltzmann, K é a constante de anisotropia uniaxial e V é o volume das partículas. KV representa a barreira de energia entre os dois sentidos do eixo de fácil magnetização. De acordo com Bean e Livingston num dado tempo de observação (τ_{obs}), existe uma temperatura crítica, chamada de temperatura de bloqueio T_B , dada por:

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln(\tau_{obs}/\tau_0)}$$

Acima da qual a reversão da magnetização do conjunto de partículas de tamanho uniforme passa de bloqueado (possuindo histerese) para superparamagnético (sem histerese). Bean e Livingston mostraram também com a teoria de Néel que a coercividade de tais sistemas decresce com a raiz quadrada da temperatura ($\propto T^{1/2}$) quando as partículas estão bloqueadas chegando a zero no estado superparamagnético.

Para um tempo característico de medição da ordem de 100s, $T_B \approx \frac{KV_0}{25k_B}$, onde V_0 é o volume das partículas, portanto, a temperatura de bloqueio depende do tamanho das partículas, ou seja, quanto menores as partículas, menor a temperatura de bloqueio.

2.Objetivos

Esse projeto prevê a síntese de nanopartículas magnéticas, sua caracterização estrutural e a análise de suas propriedades magnéticas, seguindo os seguintes passos:

i) Preparação das amostras

As nanopartículas são obtidas em solução, por reação química, e podem ser manipuladas posteriormente para a formação de arranjos mais complexos. Nesses sistemas, é possível modificar finamente e independentemente as propriedades individuais da fase nanométrica, através dos parâmetros de síntese, e as propriedades coletivas, pela incorporação posterior das nanopartículas numa matriz ou deposição em substrato. Na síntese de nanopartículas magnéticas, utiliza-se em geral, como precursor um organometálico (ex. $\text{Fe}(\text{CO})_5$) que se decompõe termicamente. A introdução de passivantes, isto é, moléculas que se ligam à superfície da nanopartícula (aminas, fosfinas, ácidos carboxílicos) controlam o crescimento das nanopartículas, evita sua aglomeração e permite sua manipulação posterior. Com relação à manipulação das nanopartículas e sua distribuição espacial, uma das alternativas mais simples é a incorporação das nanopartículas em uma matriz polimérica. O acoplamento entre as nanopartículas pode ser variado através da concentração das nanopartículas, que altera sua distância média. Outra possibilidade é a exploração das propriedades de auto-organização das nanopartículas. Pela evaporação controlada do solvente, nanopartículas esféricas tendem a se empacotar como esferas rígidas. O inter-espacamento entre as nanopartículas dependem de vários fatores, como espessura da camada passivadora, interação com substrato, etc.

ii) Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural utilizando difração convencional de raios-X será realizada no difratômetro Philips, disponível no LMBT.

iii) Análise das propriedades magnéticas

No regime superparamagnético, pode-se obter uma estimativa do tamanho médio das partículas a partir das curvas isotérmicas de magnetização em função do campo magnético aplicado. Estas curvas obtidas a altos campos e baixas temperaturas complementam a caracterização dos sistemas com a identificação do momento magnético de saturação por partícula.

As curvas de magnetização em função da temperatura como as chamadas *zero-field-cooled* (ZFC), *field-cooled* (FC) e a magnetização termo-remanente são muito sensíveis às interações e distribuições de tamanhos. Nos sistemas de pequenas partículas sem interação, a alta sensibilidade destas curvas permitem a determinação da distribuição utilizando modelos bastante simples. Curvas DCD/IRM para o estudo das possíveis interações dipolares entre as partículas magnéticas.

3. Material e Métodos

3.1. Síntese

i. Componentes

As amostras de nanopartículas a serem medidas devem ser sintetizadas utilizando-se os seguintes compostos:

- 3mmol acetilacetionato de ferro (III) ($\text{Fe}(\text{acac})_2$), 99,9%
- 10mmol 1,2 hexadecanediol
- 6mmol Ácido Oleico
- 6mmol Oleilamina
- 20mL Benzil-éter

ii. Procedimento

As massas dos componentes, correspondentes às quantidades citadas anteriormente foram colocadas no balão, juntamente com uma barra magnética (peixinho), acoplado ao equipamento.

Com a montagem pronta o agitador magnético foi ligado, aquecendo a amostra de forma lenta até atingir 100°C (aproximadamente 20min), amostra foi então aquecida até 200°C e foi mantida nessa última condição por aproximadamente 40min. Ao misturar todos os compostos, foi observada a formação de um líquido vermelho e espesso, como uma pasta, porém ao aumentar a temperatura do líquido, esse foi se tornando mais fluido, principalmente após atingir 50°C, aproximadamente. Por fim, a temperatura deveria aumentar até 300°C, porém a amostra entrou em ebulição aos 261°C e o equipamento foi mantido funcionando nessas condições por 120min. Ao término do processo, foi obtido um líquido de cor escura, com particulados.

Depois de aguardar a amostra retornar à temperatura ambiente acrescentou-se à essa álcool etílico e o líquido obtido foi acondicionado em tubos de ensaio e centrifugado, de forma a fazer a deposição das partículas no fundo do tubo. O líquido que sobrou no tubo de ensaio foi descartado, tomando cuidado para não perder as amostras depositadas. Acrescentou-se à amostra uma pequena quantidade de tolueno (utilizando sempre a capela) e foi realizada a dispersão das partículas utilizando ultrassom. O processo de centrifuga foi repetido mais duas vezes e o de dispersão mais uma vez, deixando as partículas depositadas no fundo do tubo secarem (para isso o tubo foi deixado em vácuo por cerca de meia hora).

Parte das nanopartículas obtidas foram colocadas em uma cápsula, para possibilitar as medidas de

propriedades magnéticas.

3.2. Propriedades Magnéticas

Para a análise das propriedades magnéticas das amostras, foi utilizado o SQUID para a realização dos processos *zero-field-cooled* (ZFC) e *field-cooled* (FC) que consistem, respectivamente, no resfriamento da amostra a partir de uma temperatura acima da temperatura de bloqueio sem a presença de campo magnético, para só então aplicar um campo magnético, medindo a magnetização enquanto a temperatura aumenta e no resfriamento da amostra na presença de um campo magnético de baixa intensidade. Tais procedimentos podem determinar com precisão a distribuição de tamanho das partículas, assim como a temperatura de bloqueio da amostra.

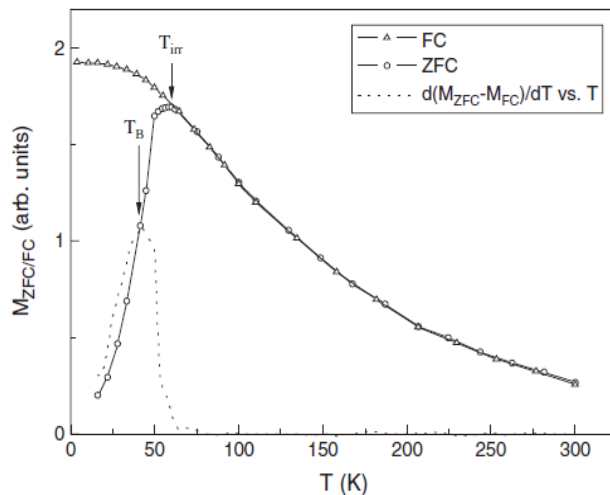


Figura 1: Curva esperada de ZFC-FC. Fonte: Knobel et. al, 2008.

A curva da figura 1 representa a curva esperada para as medidas de ZFC-FC, onde T_B é a temperatura de bloqueio e T_{irr} é a temperatura de irreversibilidade.

3.3. Caracterização Estrutural

A análise da estrutura do material foi realizada utilizando-se o difratômetro de Raio-X, no próprio laboratório do grupo LMBT. O procedimento inclui a preparação da amostra, que foi colocada de forma uniforme sobre parte de uma lâmina vidro e posicioná-la no difratômetro. Foram utilizadas voltagem e corrente de 40kV e 30 mA, respectivamente. As medidas foram realizadas variando o ângulo de incidência dos raios de 20° a 80° .

4. Resultados e Discussão

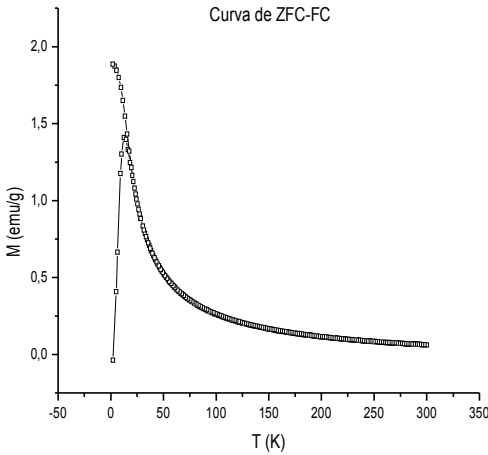


Figura 2: Curva obtida de ZFC-FC

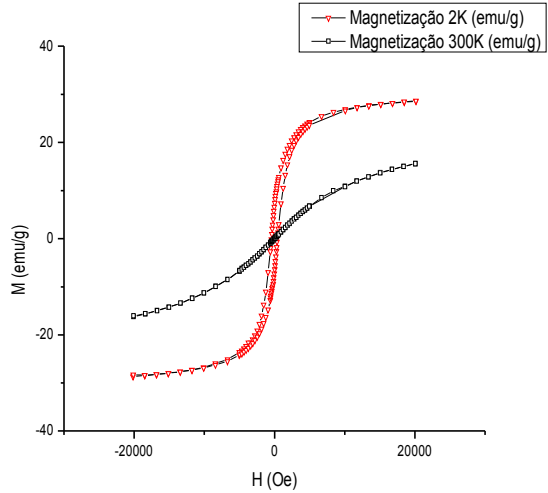


Figura 3: Curva de Magnetização a 2K e a 300K

Comparando a curva obtida (figura 2) com a curva esperada (figura 1), observa-se que a temperatura de bloqueio para as nanopartículas sintetizadas é baixa. Ao analisar a curva mais atentamente, pode-se obter que o $T_B = 12 \pm 1$ K.

A temperatura de bloqueio está diretamente ligada ao tamanho da partícula, da seguinte forma:

$$T_B \approx \frac{KV_0}{25k_B}, \text{ assim:}$$

$$V_0 \approx \frac{25k_B T_B}{K} = \frac{25 * 1,38 * 10^{-23} * 12}{12} \quad V_0 \approx 3,5 * 10^{-22} \text{ m}^3$$

Podemos concluir que as partículas tem raio aproximado de 44nm.

A curva de magnetização foi obtida ao medir a magnetização da partícula ao aplicar um campo que variou de -2000 Oe a 2000 Oe, mantendo a temperatura constante. Foram realizadas medidas para as temperaturas de 2K e 300K. Observando a curva, podemos concluir que à temperatura de 2K a partícula encontra-se bloqueada, pois apresenta histerese, enquanto à temperatura de 300K a partícula encontra-se no estado superparamagnético, sendo consistente com a análise feita na curva de ZFC-FC.

A caracterização estrutural foi realizada utilizando-se o difratômetro de raio-X. Inicialmente foi realizada a medida variando-se o ângulo de incidência de 20° a 80° , porém nenhum pico foi detectado. A quantidade de amostra analisada na primeira tentativa de medida era pequena, portanto a não

obtenção de dados poderia ter se dado por esse motivo. Houve uma segunda tentativa de medida, na qual foi adicionada a amostra utilizada anteriormente para a medida de ZFC-FC e foi repetida a medida de 20-80, novamente sem resultados. Outra possível causa da não obtenção da medida poderia ser que a camada das partículas não estivesse distribuída da forma ideal sobre a placa. A amostra foi reposicionada na placa, de forma a ser apenas uma camada fina de material, mais uma medida foi realizada, agora variando os ângulos de 25° a 50° , tendo em vista que o pico esperado se encontraria nesse intervalo e levando em consideração as dificuldades encontradas para realizar as medidas durante tempos muito longos, devido ao aquecimento intenso do equipamento. Apesar de todas as modificações feitas no procedimento de coleta de dados, nenhum pico foi obtido, portanto, chegou-se à conclusão de que a única explicação possível seria de que as partículas são pequenas demais para haver difração por raio-x.

5. Apresentação de painel

A apresentação de painel será realizada no prédio do IFGW, na data de 13 de novembro, no período das 17 às 19 horas.

7. Referências

- C. Bean ed J. D. Livingston, J. Appl. Phys. 30, 120S (1959).
- C.B. Murray, C.R. Kagan, e M.G. Bawendi Annu. Rev. Mater Sci. 2000, 30, 545 e referências citadas.
- C.T. Black, C.B. Murray, R.L. Sunderstrom, e S. Sun, Science 290, 1131 (2001).
- D.O. Smith. Magnetization of a magnetite single crystal near the curie point. *Phys. Rev.*, 102(4): 959-963, May 1956.
- D. Zanchet, M.S. Moreno, D. Ugarte Phys. Rev. Lett, 82, 5277 (1999).
- F. Luis, J. M. Torres, L. M. Garcia, J. Bartolomé, J. Stankiewicz, F. Petroff, F. Fettar, J. L. Maurice, e A. Vaures, Phys. Rev. B, 65, 94409 (2002).
- Magnetic Properties of Fine Particles, editado por J.L. Dormann e D. Fiorani, (North-Holland, Amsterdam, 1992).
- Martin A. M. Gijs, Microfluid Nanofluid (2004).
- M.D. Bentzon, J. van Wonterghem, S. Morup, A. Tholen, e C.J.W. Knoch Phil. Mag. B., 60, 169 (1989).
- Néel, Ann. Geophysique 5, 99 (1949).
- Knobel M., Ciência Hoje, v. 27, n. 159, p. 32-38, 2000.
- Knobel M., Partículas Finas: Superparamagnetismo e Magnetoresistência Gigante. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v.22, n. 3, p. 387-395, 2000. disponível em http://www.sbfisica.org.br/rbef/pdf/v22_387.pdf . Acesso em agosto 2012.
- Knobel, M., Nunes, W. C., Socolovsky, L. M. De Biasi, E., Vargas, J.M., Denardin, J. C., Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 8, n. 6, p. 2836-2857, 2008.
- Robert Muller06, Rudolf Hergt, Silvio Dutz, Matthias Zeisberger, Wolfgang Gawalek, J. Phys.: Condens. Matter, 18, S2527–S2542 (2006).
- R. W. Chantrell, M. El-Hilo, e K. O’Grady, IEEE Trans. Magn. 27, 3570 (1991).
- Science and Technology of Nanostructured Magnetic Materials, editado por G.C. Hadjipanayis e G.A. Prinz, Vol. 259 of NATO Advanced Study Institute, Series B: Physics (Plenum Press, New York, 1991).

S. Sun, C.B. Murray J. Appl. Phys., 85 4325 (1999)

T.Hyeon, S.S, Lee, J. Park, Y. Chung, e H.B. Na J. Am. Chem. Soc., 123 12798 (2001).

V.F. Puntes, K.M. Krishnan, e P. Alivastos, Science 291, 2115 (2001); Appl. Phys. Lett. 78 2178 (2001).

Zhang, L., Dou, Y. H, Gu, H. C., Syntesis of Ag-Fe₃O₄ heterodimeric nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*. 267, p. 660-664, 2006.