



## **Análise das propriedades magnéticas e estudo de hipertermia de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$**

Sheila Grandinetti Simões

sheilagsimoesX(arroba)Xgmail.com

Orientador: Kleber Roberto Pirota

<http://portal.ifi.unicamp.br/pessoas/corpo-docente/128-professores/295-1477>

Coordenador: Prof. Lunazzi

<http://portal.ifi.unicamp.br/br/pessoas/128-professores/274-141>

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Instituto de Física Gleb Wataghin - IFGW

2013

# **Análise das propriedades magnéticas e estudo de hipertermia de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$**

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 ímãs, 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:

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

Onde o tempo característico  $\tau_0$  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 ( $\tau_{obs}$ ), 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.

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 NP (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 NPs. 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.

As nanopartículas sintetizadas durante a disciplina F609 (descrita no trabalho “Síntese de nanopartículas e análise de suas propriedades magnéticas”) são recobertas por ligante hidrofóbico e são solúveis em tolueno, que é um composto tóxico. Devido às suas propriedades magnéticas e ao fato de suas dimensões serem comparáveis às de células, as nanopartículas tornam-se adequadas para aplicações biomédicas, porém é necessário que o ligante que envolve a nanopartícula seja trocado por um composto hidrofílico, tornando-as solúveis em água.

Com esse procedimento pode-se utilizar as nanopartículas em diversas aplicações biomédicas, como contraste magnético ou ainda como técnica de transporte de fármacos, que ao serem ligados às nanopartículas podem ser direcionados para determinadas regiões do corpo, através da aplicação de um campo magnético externo.

O efeito de hipertermia é avaliado ao medir a taxa de absorção específica (*SAR – specific absorption rate*) de um material magnético, ou seja a quantidade de energia transformada em calor por unidade de tempo. Para isso aplica-se um campo sobre a amostra são feitas medidas de temperatura no decorrer do tempo. O *SAR* é calculado com a seguinte expressão:

$$SAR = \frac{W}{m_{Fe}} = \frac{\Delta Q}{\Delta t m_{Fe}} = C_p \frac{m_f}{m_{Fe}} \frac{\Delta T}{\Delta t} , \text{ onde } C_p \text{ é o calor específico da solução, } m_f \text{ é a massa da}$$

solução,  $m_{Fe}$  é a massa do ferro e  $\frac{\Delta T}{\Delta t}$  é medido na região em que o efeito da condução de calor ainda não se tornou importante, conforme a figura abaixo.

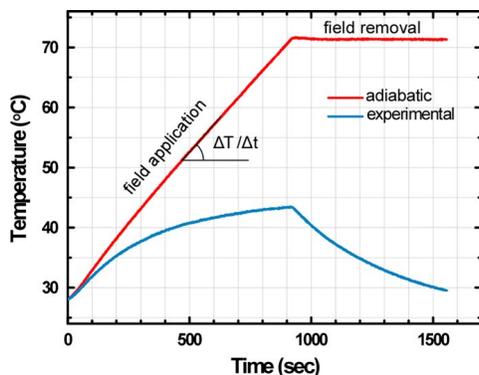


Figura 1: Medida de hipertermia esperada.  
Fonte: Chalkidou et al. 2011

## 2. Objetivos

Esse projeto prevê sintetizar e analisar mais profundamente as propriedades magnéticas das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , de acordo com o tamanho das partículas obtidas e do ajuste da curva Langevin, além da funcionalização das nanopartículas, que consiste em fazer uma troca dos ligantes das nanopartículas de hidrofóbicos para hidrofílicos, para que essas sejam solúveis em água, tornando possível sua utilização em processos biomédicos.

Comparar propriedades magnéticas das nanopartículas originais (sem troca de ligantes) com as propriedades das nanopartículas que tiverem seus ligantes trocados.

Realizar medidas de dissipação de temperatura com campo magnético alternado (hipertermia) em processo SPL.

Como objetivos futuros, tentaremos aderir tecnécio às nanopartículas, como agentes de contraste em colaboração com doutores de HC.

## 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 acetilacetato 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, será 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.

A 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.

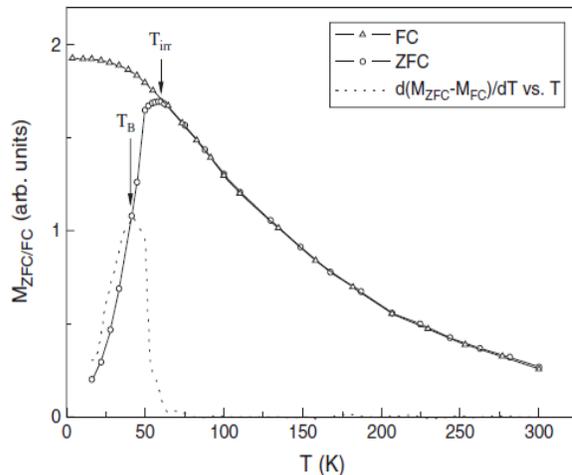


Figura 2: Curva esperada de ZFC-FC. Fonte: Knobel et. al, 2008.

No trabalho “Síntese de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e análise de suas propriedades magnéticas” (disponível em [http://www.ifi.unicamp.br/~lunazzi/F530\\_F590\\_F690\\_F809\\_F895/F530\\_F590\\_F690\\_F895/F530\\_F590\\_F690\\_F895\\_2012\\_sem2/SheilaS\\_Kleber\\_RF\\_F690.pdf](http://www.ifi.unicamp.br/~lunazzi/F530_F590_F690_F809_F895/F530_F590_F690_F895/F530_F590_F690_F895_2012_sem2/SheilaS_Kleber_RF_F690.pdf)) foram feitas curvas de magnetização por campo aplicado, tanto para o estado bloqueado (temperatura utilizada 2K) quanto para o estado superparamagnético (temperatura 300K), conforme a figura 2.

Quando as nanopartículas estão no estado bloqueado é possível observar histerese, enquanto que à temperatura de 300K, ou seja, no estado superparamagnético, a medida da ida (quando o campo aplicado aumenta) coincide com a volta (quando o campo aplicado diminui).

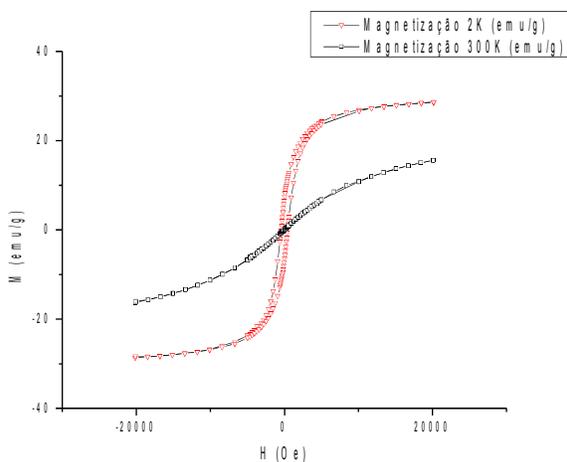


Figura 3: Curva de Magnetização a 2K e a 300K

No estado superparamagnético, os momentos magnéticos dos átomos do material estão alinhados entre si e rotacionam coerentemente, portanto, para a análise, pode ser considerado como um “supermomento” magnético.

Considerando a magnetização total  $M$  e a máxima magnetização que pode ser alcançada pelo sistema, ou magnetização de saturação  $M_s$ , na qual todos os momentos magnéticos estariam

alinhados, a seguinte relação é válida, de acordo com o momento magnético  $\mu$ , o campo aplicado H a temperatura T e a constante de Boltzmann:

$$\frac{M}{M_s} = \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} = L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \quad \text{onde L é a função Langevin.}$$

Fazendo-se o ajuste da Langevin para a curva correspondente ao estado superparamagnético e sabendo o campo aplicado, é possível determinar o momento magnético das partículas e portanto a distribuição de tamanho das partículas.

### 3.3. Hipertermia

O aparelho utilizado possui uma bobina no interior da qual a amostra é posicionada e varia-se a corrente que passa pela bobina em cada medida.

As medidas foram realizadas com uma quantidade de 0,103g do composto  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , medida com o uso de uma balança de precisão 0,001g, a qual foi diluída em 2mL de tolueno. A mistura foi dispersada com ultrassom e posicionada no equipamento. A corrente foi ajustada para 200A e foi medida a temperatura do composto por tempo, durante dez minutos.

A amostra foi retirada do equipamento cinco minutos após o término da medida e foi colocada ao lado para resfriar até a temperatura ambiente.

A medida foi repetida utilizando-se as correntes 300A e 400A.

### 3.4. 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  $10^\circ$  a  $90^\circ$ .

#### 4. Resultados e Discussão

As medidas de ZFC-FC e magnetização obtidas para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  podem ser observadas, respectivamente, nas figuras 3 e 4.

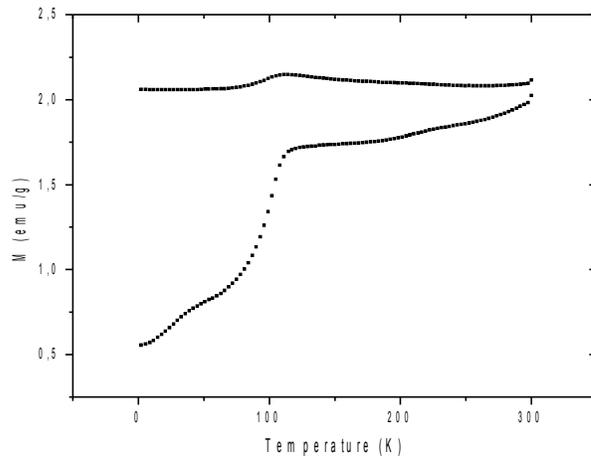


Figura 4: Curva de ZFC-FC

A curva obtida para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  não se assemelha com a curva esperada. Esse fato deve-se pela distribuição de tamanhos de partículas não uniforme. Dessa forma, quando as partículas de volume menor já se encontram no estado superparamagnético, as partículas maiores ainda estão bloqueadas.

Essa curva difere da obtida no trabalho anterior, no qual as nanopartículas tinham uma distribuição de tamanho mais uniforme.

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.

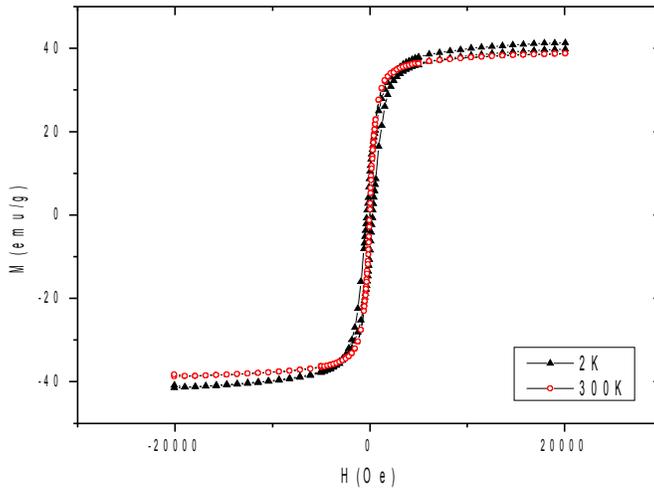


Figura 5: Curva de Magnetização com temperatura de 2K e 300K

Devido à distribuição de tamanhos não uniforme das nanopartículas sintetizadas, não foi possível ajustar a curva pela Langevin.

Para o estudo de hipertermia foram realizadas medidas com correntes de 200A, 300A e 400A. Os resultados obtidos podem ser observados na figura 5.

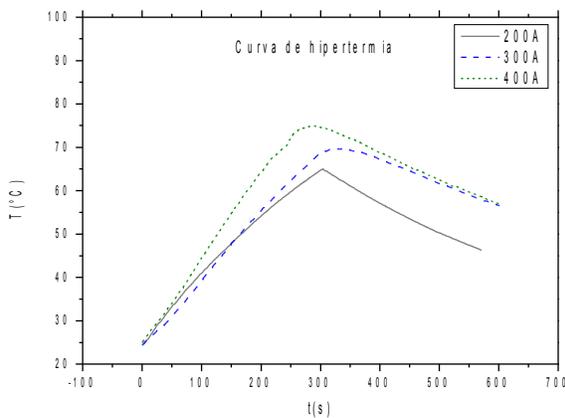
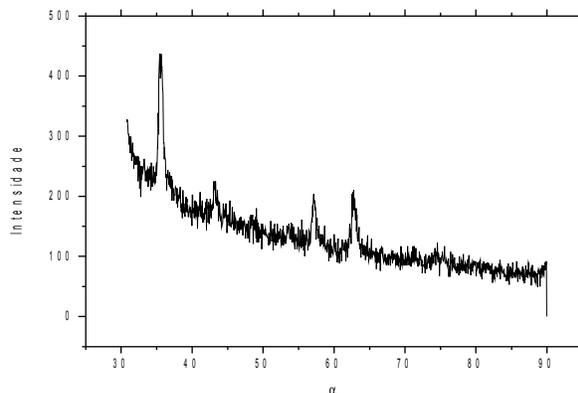


Figura 6: Curva de hipertermia para nanopartículas de magnetita

A caracterização estrutural foi realizada utilizando-se o difratômetro de raio-X. A medida foi realizada variando-se o ângulo de incidência de  $10^{\circ}$  a  $90^{\circ}$ , obtendo-se os picos para os ângulos  $35,528^{\circ}$ ,  $43,139^{\circ}$ ,  $57,142^{\circ}$  e  $62,647^{\circ}$ , conforme mostra o gráfico da figura 6.



*Tabela 1: Intensidades esperadas dos picos por ângulo para magnetita*

$2\theta$	Int	h	k	l
35.439	999	3	1	1
43.070	204	4	0	0
56.958	279	3	3	3
62.545	363	4	4	0

*Figura 7: Curva de difração de raio-X*

A presença dos picos observados indica que as nanopartículas sintetizadas são realmente magnetita.

Um dos objetivos apontados para esse trabalho, a funcionalização das nanopartículas não foi realizado, pois o laboratório decidiu por não comprar os produtos necessários, devido ao alto custo-benefício.

## 5. Apresentação do Painel

Realizar a apresentação de painel no prédio do IFGW, na data de 12 de junho no período das 15h às 17h.

## 6. Comentário do Orientador

## 7. Referências

- ALVES, T. M. M.T., Síntese e caracterização de nanopartículas de óxidos de ferro para aplicações biomédicas. 2007. 99f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2007.
- 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. 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., 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](http://www.sbfisica.org.br/rbef/pdf/v22_387.pdf) . Acesso em agosto 2012.
- Knobel M., *Ciência Hoje*, v. 27, n. 159, p. 32-38, 2000.
- 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 Muller<sup>06</sup>, 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. Puentes, K.M. Krishnan, e P. Alivastos, Science 291, 2115 (2001); Appl. Phys. Lett. 78 2178 (2001).