

CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS SUPERPARAMAGNÉTICAS DE NÍQUEL

Letícia França Lopes da Silva¹, Renato de Figueiredo Jardim², Sueli Hatsumi Masunaga³

^{1,3} Departamento de Física, Centro universitário da FEI

² Instituto de Física, Universidade de São Paulo

unielesilva@fei.edu.br e smasunaga@fei.edu.br

Resumo: Sabendo da grande importância das nanopartículas magnéticas (NPMs), esse estudo tem como objetivo caracterizar dois sistemas de NPMs com diferentes concentrações (2,1% e 8,3% de níquel metálico) para analisar como ela afeta suas propriedades magnéticas. Foi observado que com o aumento da concentração magnética das amostras houve um aumento nas principais propriedades das nanopartículas. Também foram determinados o diâmetro médio e a magnetização de saturação das NPMs.

1. Introdução

Atualmente as nanopartículas magnéticas (NPMs) no estado superparamagnético (SPM) possuem diversas aplicações, como no armazenamento magnético de dados, possibilitando o aumento da capacidade de armazenamento de informações em dispositivos muito pequenos, além do acesso rápido a essas informações; nas indústrias químicas, como promissores catalisadores, devido à sua relação área superficial/volume, no tratamento de câncer por hipertermia, e em muitas outras áreas. [1]

Para a utilização de sistemas de NPMs é necessário ter conhecimento de suas propriedades físicas e magnéticas, de forma que sua caracterização prévia torna-se essencial. Na maioria das vezes, uma distribuição de tamanhos estreita entre as partículas é desejável, por isso é importante tomar conhecimento do tamanho médio e do desvio padrão entre os diâmetros dessas nanopartículas. Além disso, outro fator de grande relevância no estudo de sistemas de NPMs é a interação existente entre elas, pois pode interferir significativamente na aplicação desejada, prejudicando o desempenho.

Sistemas de nanopartículas magnéticas possuem algumas características principais que devem ser conhecidas por quem o for utilizar, elas são: o tamanho crítico; a temperatura de bloqueio; a magnetização de saturação; a constante de anisotropia (intrínseco ao material); e o valor da barreira de energia entre os eixos de fácil magnetização. [1,2]

Para que as nanopartículas magnéticas estejam no estado superparamagnético, é necessário que elas sejam formadas por monodomínio magnéticos, possuindo tamanho menor que o tamanho crítico (característico de cada material) e que estejam submetidas a temperatura acima da temperatura de bloqueio (onde o sistema deixa de ter o efeito chamado de histerese magnética). [1,2]

2. Metodologia

Foram analisados dois sistemas com nanopartículas de níquel imersas em uma matriz inorgânica de sílica e

carbono com diferentes concentrações mássicas (S1 com 2,1% e S2 com 8,3% de níquel), previamente obtidas pelo método de Pechini.

A presença de Ni metálico nas amostras foi inferida via difração de raios X em temperatura ambiente. As medidas de magnetização foram realizadas como função do campo magnético aplicado (M vs H) em diversas temperaturas e como função da temperatura nos processos zero field cooling (ZFC) e field cooling (FC) sob campo magnético aplicado de 50 Oe.

O diâmetro médio das nanopartículas magnéticas foi determinado i) utilizando a equação de Scherrer com os dados de difração de raios X (DRX), e ii) ajustando a curva de magnetização *versus* campo magnético aplicado, usando a equação:

$$M(H, T) = \frac{\int_0^{\infty} M_S f(\mu) L(x) d\mu}{\int_0^{\infty} f(\mu) d\mu} + \chi H, \quad (1)$$

sendo M_S a magnetização de saturação,

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

μ é o momento magnético, μ_0 o valor mediano dos momentos magnéticos, σ_μ é a largura de distribuição dos momentos magnéticos, $L(x)$ é a função de Langevin, com $x = \frac{\mu H}{k_B T}$, k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura e χ a susceptibilidade da matriz.

A partir dos parâmetros obtidos no ajuste o diâmetro médio das nanopartículas foi obtido da relação:

$$D = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi M_S} \left[\mu_0 \exp\left(\frac{\sigma_\mu^2}{2}\right) \right]} \quad (2)$$

Com a largura de distribuição dos momentos magnéticos é possível determinar a distribuição de tamanhos e, conseqüentemente, se o sistema é adequado para uma determinada aplicação.

Nesse ajuste pode ser considerado a interação entre as partículas do sistema ao modificar o termo da Langevin para $x = \mu H/k_B (T + T^*)$.

3. Resultados

Através das medidas de M vs H (Figura 1), foi constatado que na amostra S1 a interação entre as partículas pode ser desprezada, uma vez que os valores obtidos de T^* foram fisicamente inconsistentes por variarem entre valores positivos e negativos, já na amostra S2 a interação entre as partículas deve ser considerada, levando em conta que os valores de T^* foram em torno de 38K.

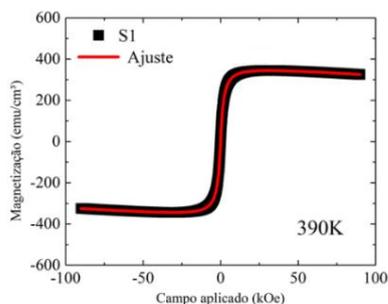


Figura 1 – Medida M versus H da amostra S1 a 390K.

Utilizando os ajustes adequados para cada amostra foram obtidos diâmetros médios de 6nm e 6,5nm para as amostras S1 e S2, respectivamente, similares aos valores obtidos pela difração de raios X, que foram 5,5nm e 5,3nm. Os diâmetros médios obtidos através das medidas de magnetização foram considerados mais precisos que os obtidos através da DRX, uma vez que a largura a meia altura é determinada com menor precisão devido à baixa intensidade dos picos em sistemas nanoestruturados.

A largura de distribuição de tamanhos relativamente estreita de $\sigma_d \sim 0,25$ para ambos os sistemas indica que as amostras são constituídas de NPs com tamanhos uniformes.

A importância da determinação da temperatura de bloqueio se dá devido ao fato de que o comportamento das nanopartículas muda completamente do estado bloqueado para o superparamagnético. Abaixo da temperatura de bloqueio ocorre o fenômeno de histerese magnética (Figura 2), onde há o campo coercitivo, já acima dessa temperatura todas as medidas possuem a mesma forma, uma curva universal, com o formato da apresentada na Figura 1.

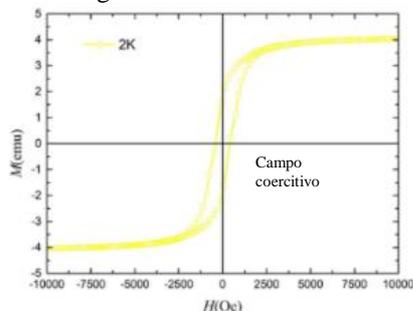


Figura 2 - Medida M versus H da amostra S2 a 2K

Com as medidas de magnetização versus campo magnético aplicado também foi possível determinar a magnetização de saturação para cada temperatura em que foram realizadas as medições, uma vez que ela não varia com a concentração e sim com a temperatura, entretanto todos os valores foram relativamente próximos entre si e ao valor do níquel *bulk* (partículas macroscópicas) 480 emu/cm³.

Plotando uma curva de campo coercitivo em função da temperatura, foi possível determinar a temperatura de bloqueio de cada sistema, sendo 13,9K e 24,7K para o sistema S1 e S2, respectivamente. Os valores de temperatura de bloqueio são proporcionais às temperaturas máximas das medidas ZFC (Figura 3), que cresce quando a concentração do sistema aumenta.

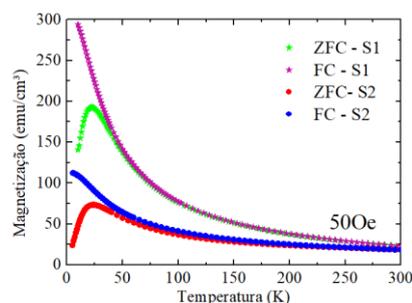


Figura 3 – Medidas ZFC/FC

Tendo conhecimento do tamanho das nanopartículas magnéticas foi possível determinar os valores da constante de anisotropia 422 kerg/cm³ e 568 kerg/cm³ para as amostras S1 e S2, respectivamente e os valores da barreira de energia 347K e 617K, para as amostras S1 e S2, respectivamente.

4. Conclusões

Através desse estudo foi determinado que a concentração dos sistemas de nanopartículas tem grande influência em suas propriedades magnéticas e em seu comportamento. Em sistemas com maior porcentagem metálica, como o estudado de 8,3% por exemplo, a interação dipolar entre as deve ser considerada para a correta caracterização física. Além disso, com o aumento da concentração de nanopartículas magnéticas a temperatura de bloqueio, a constante de anisotropia e a barreira de energia presente entre os momentos magnéticos também crescem.

5. Referências

- [1] INDIRA, T. K.; LAKSHMI, P. K. Magnetic nanoparticles—a review. **International Journal of Pharmaceutical sciences and nanotechnology**, v. 3, n. 3, p. 1035-1042, 2010.
- [2] FRANCISQUINI, Elton; SCHOENMAKER, Jeroen; SOUZA, José Antonio. Nanopartículas magnéticas e suas aplicações. **Química Supramolecular e Nanotecnologia**, p. 269, 2014.

Agradecimentos

Ao Centro Universitário FEI por disponibilizar o software Origin para realização das análises dos dados. Ao CNPq pelo apoio financeiro.

¹ Aluno de Iniciação tecnológica e de inovação pela FEI/CNPq, bolsa 116258/2020-9. Projeto com vigência de 09/20 a 08/21.