

NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Ryadh de Paula Oliveira¹, Sueli Hatsumi Masunaga²

¹ Departamento de Engenharia Química, Centro Universitário FEI

² Departamento de Física, Centro Universitário FEI

unieryaoliveira@fei.edu.br, smasunaga@fei.edu.br

Resumo: O presente trabalho visa o estudo das propriedades morfológicas e magnéticas de nanopartículas (NPs) de Ni, obtidas pelo método de Pechini. As NPs estão inseridas em uma matriz amorfa de sílica e possuem diâmetro médio de $(4,44 \pm 0,07)$ nm, obtido via microscopia eletrônica de transmissão, e temperatura de bloqueio de $(8,3 \pm 0,3)$ K, obtida via caracterização magnética. Foi possível estimar o tamanho das NPs de Ni por outras técnicas, como difração de raios X [$(4,4 \pm 0,3)$ nm] e magnetização no regime bloqueado [$(4,1 \pm 0,1)$ nm] e superparamagnético [$(4,0 \pm 0,1)$ nm] das NPs. A compatibilidade desses valores mostra que diversas técnicas podem ser utilizadas para determinar o tamanho médio das NPs de um sistema magneticamente diluído.

1. Introdução

As nanopartículas (NPs) magnéticas apresentam um grande potencial para ajudar ou até resolver problemas que se agravam diariamente, como a fome [5], doenças [4] e o meio ambiente [3], sem contar com a sua vasta aplicação no setor tecnológico. Portanto, para a otimização das NPs para as aplicações em diversas áreas, é necessário caracterizá-las morfolologicamente e magneticamente.

Uma das propriedades de interesse das NPs magnéticas é o superparamagnetismo (SPM) e a alta coercitividade no regime de bloqueio. O regime SPM é atingido quando o tamanho das partículas dos materiais ferromagnético é tão pequeno que, se for aplicado um campo magnético no material, ele não irá conseguir reter a magnetização, por conta da energia térmica que o desmagnetiza. Além disso, as propriedades físicas e químicas de materiais nanoestruturados dependem do tamanho e forma dos grãos [1].

2. Metodologia

Uma amostra constituída de 2% de NPs de Ni metálico inseridas em uma matriz de amorfa de SiO_2/C foi sintetizada por precursores poliméricos. Um tratamento térmico final a 763 K por 100 minutos foi realizado em atmosfera de N_2 , para evitar a oxidação das NPs. A amostra obtida foi analisada via microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios X e magnetização (M) como função do campo magnético aplicado (H).

3. Discussão e resultados

Para a análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET), foi coletado aproximadamente 300 medidas de diâmetros do níquel sintetizado na amostra, resultando na construção de um histograma e um ajuste

log-normal, como mostrado na Figura 1. Com isso, obteve-se o diâmetro mediano (d_0) igual a $(4,30 \pm 0,07)$ nm e sua largura de distribuição log-normal (σ) igual a $(0,25 \pm 0,01)$. Portanto, o valor médio é igual a $(4,44 \pm 0,07)$ nm, calculado pela expressão $\langle d \rangle = d_0 e^{\sigma^2/2}$.

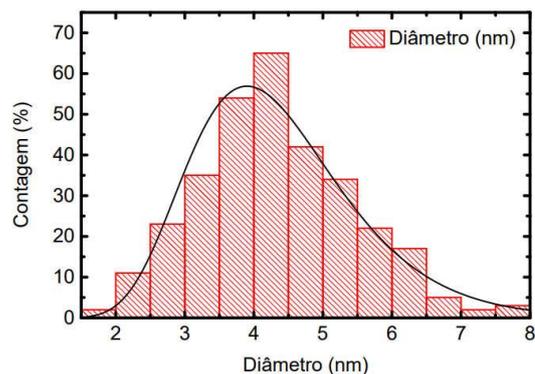


Figura 1 – Histograma do diâmetro das nanopartículas de níquel com o ajuste log-normal

Na análise de difração de raios X (DRX), foi utilizado a base de dados cristalográficos disponibilizado pela FIZ Karlsruhe, para confirmar a formação do níquel metálico e a ausência de oxidação do Ni na amostra (Figura 2).

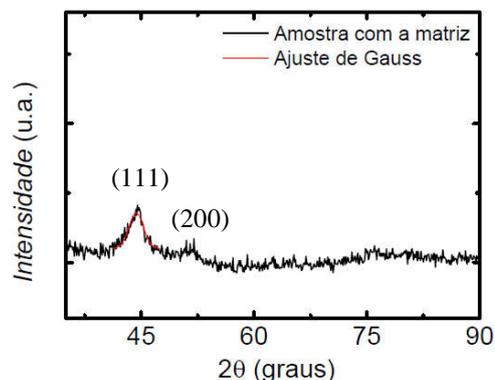


Figura 2 – Padrão de DRX com ajuste de Gauss para obtenção do FWHM

O tamanho médio (D) das NPs de Ni foi estimado através da equação de Scherrer [2],

$$D = K\lambda / FWHM \cos \theta, \quad (1)$$

e utilizando a largura FWHM (*Full Width Half Maximum*) obtida através de um ajuste gaussiano do pico referente ao plano (111) no padrão de DRX, mostrado na Figura 2. Na equação 1, K é o fator de forma, λ o comprimento de ondas dos raios X e θ é o ângulo de Bragg. Utilizando os valores $2\theta = 44,3$, $\lambda = 0,154$ nm e

$K = 0,9$, foi possível estimar o diâmetro médio via DRX, como sendo $(4,4 \pm 0,3)$ nm, que é um valor compatível ao nível de 1σ com os dados obtidos via TEM.

Já na análise de magnetização $M(H)$ no regime SPM, é necessário certificar-se que as curvas $M(H)$ sejam reversíveis (sem histerese), a temperatura não seja superior à temperatura de Curie (T_C) e nem inferior a temperatura de bloqueio (T_B) [1]. Nessas condições, a magnetização (M) segue a equação

$$M = \int_0^{\infty} M_S L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \mu f(\mu) d\mu, \quad (2)$$

onde M_S é a magnetização de saturação, $L(x) = \coth x - 1/x$ a equação de Langevin, μ o momento magnético da NP, $f(\mu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\mu\sigma} \exp\left(-\frac{\ln^2(\mu/\mu_0)/2\sigma^2}{2\sigma^2}\right)$ a função de distribuição log-normal, μ_0 o momento magnético mediano, σ a largura de distribuição e k_B a constante de Boltzmann [1].

Ajustando a equação 2 aos dados de magnetização, como visto na Figura 3, é obtido os valores de μ_0 , σ e M_S . Com esses resultados e a relação $\mu_0 = M_S V$, foi possível estimar os valores $d_0 = (4,00 \pm 0,08)$ nm, $\sigma = (0,21 \pm 0,01)$ e $\langle d \rangle = (4,1 \pm 0,1)$ nm, compatíveis ao nível de 3σ com os dados obtidos via TEM.

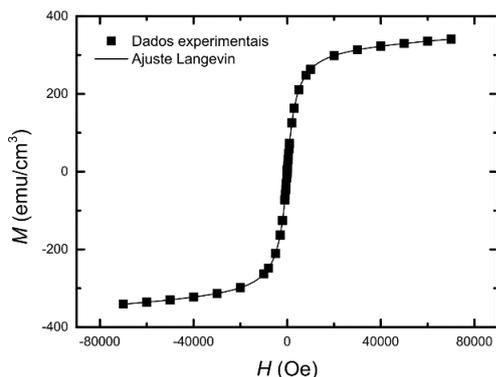


Figura 3 – Gráfico de magnetização, ajustada com a equação de Langevin (equação 2) em 300 K.

O estudo do campo coercitivo (H_C) é feito quando a temperatura da amostra é inferior à T_B , sendo que a presença da histerese magnética nas curvas $M(H)$ é uma característica do regime bloqueado [1]. É possível estimar H_C máximo (H_{C0}) e T_B ajustando a função

$$H_C(T) = H_{C0} \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{1/2} \right] \quad (3)$$

aos dados de $H_C(T)$, obtidos das curvas $M(H)$ medidas em várias temperaturas, como pode ser visualizado na Figura 4. Os valores obtidos foram: $H_{C0} = (1038 \pm 60)$ Oe e $T_B = (8,3 \pm 0,3)$ K, respectivamente. A partir desses valores e utilizado as relações $H_{C0} = 0,64K/M_S$ e $T_B = KV/25k_B$, foi possível estimar o diâmetro como sendo igual a $(4,1 \pm 0,1)$ nm, compatível ao nível de 3σ com os dados obtidos via TEM.

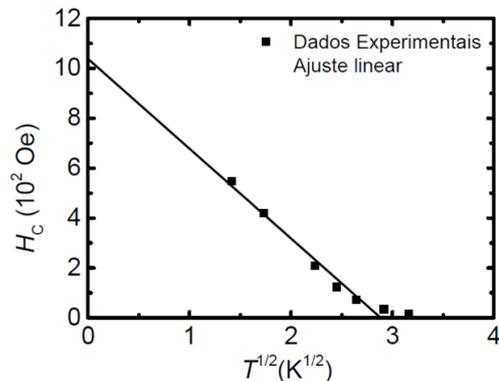


Figura 4 – Gráfico do campo coercitivo em função da raiz quadrada da temperatura.

4. Conclusões

Em suma, foi possível estudar as propriedades magnéticas de um sistema de NPs de Ni diluído (não interagentes) no regime SPM e bloqueado. A amostra possui NPs de Ni com distribuição de tamanhos log-normal com $d_0 = (4,30 \pm 0,07)$ nm e $\sigma = (0,25 \pm 0,01)$, determinados por análise via TEM. A distribuição de tamanhos magnéticos, obtida dos dados de magnetização no estado SPM, como sendo $d_0 = (4,00 \pm 0,08)$ nm e $\sigma = (0,21 \pm 0,01)$, é compatível com os dados de TEM.

No regime de bloqueio, abaixo de $T_B = (8,3 \pm 0,3)$ K, as curvas $M(H)$ apresentam características de sistemas ferromagnéticos, entretanto, com campos coercitivos que variam consideravelmente com T , sendo que $H_{C0} = (1038 \pm 60)$ Oe. O tamanho magnético médio das NPs de Ni obtido no regime bloqueado foi igual a $(4,1 \pm 0,1)$ nm, compatível com outras técnicas. Concluímos que o tamanho médio de NPs Ni pode ser determinado por técnicas de DRX e magnetização, além de TEM. O resultado mais interessante foi obtido através das curvas de $M(H)$ no regime SPM, pois é possível extrair informações sobre a distribuição de tamanhos de NPs na amostra.

5. Referências

- [1] CULLITY, Bernard Dennis; GRAHAM, Chad D. **Introduction to magnetic materials**. 2. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011.
- [2] CULLITY, B. D., STOCK, S. R. **Elements of X-ray Diffraction**, 3. ed. Hoboken: Prentice-Hall, 2001.
- [3] ZHAO, Gege et al. **Journal of Nanomaterials**, v. 2019, 2019.
- [4] XIANG, Xi et al. **Journal of nanobiotechnology**, v. 19, n. 1, p. 1-14, 2021.
- [5] DE SOUZA-TORRES, Angel et al. **Rhizosphere**, v. 17, p. 100275, 2021.

Agradecimentos

Ao Centro Universitário FEI pela oportunidade da realização desse projeto e à instituição IFUSP – Brasil e USC – Espanha pela disponibilização de equipamentos.

¹ Aluno de IC do Centro Universitário FEI (PBIC053/21). Projeto com vigência de 10/2021 a 09/2022.