



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Tese de Doutorado

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE E
INTERAÇÕES PARTÍCULA-PARTÍCULA DE
NANOPARTÍCULAS DE Fe_3O_4 RECOBERTAS COM
ÁCIDO OLEICO E ÁCIDO OLEICO/ÓLEO
ESSENCIAL**

Yessica Acosta Urian

Orientador:
Prof. Dr. José Antonio Huamaní Coaquira

Brasília, Brasil
Abril, 2023



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Yessica Acosta Urian

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE E
INTERAÇÕES PARTÍCULA-PARTÍCULA DE
NANOPARTÍCULAS DE Fe_3O_4 RECOBERTAS COM
ÁCIDO OLEICO E ÁCIDO OLEICO/ÓLEO
ESSENCIAL**

Tese apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade de Brasília – UnB, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física Experimental.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Antonio Huamaní Coaquira	Presidente - IF/UnB - Brasil
Prof. Dr. Antônio Oliveira de Souza	Membro - UFOB- Brasil
Prof. Dr. Anselmo Fortunato Ruiz Rodriguez	Membro - UFAC – Brasil
Prof. Dr. Marcelo Henrique Sousa	Membro - FC/UnB – Brasil
Prof. Dr. Paulo Eduardo Narcizo de Sousa	Membro suplente - IF/UnB – Brasil

*“Y sigo buscando la manera
de llegar a ser la que tanto
querría ser, lo que yo sería
capaz de ser”*

Ana Frank

*© presente trabalho é dedicado
aos meus amados esposo (Emanuel) e
filho (Samuel) ...tudo foi por vocês*

Agradecimentos

Meus mais sinceros agradecimentos...

Primeiramente a Deus que me guiou pela jornada, deu força, coragem e sabedoria, me permitindo ser a pessoa que sou. Tenho certeza que sem a presença dele na minha vida não estaria nesta fase de crescimento profissional;

A minha amada família, meu esposo Emanuel José Ferreira, você mais do que um companheiro de vida, é um exemplo de paciência, alegria e perseverança, você foi crucial para este trabalho. Obrigada pelo amor, moral nos momentos de abatimento, ensinamentos acadêmicos nos momentos de dúvida, e por sobre tudo companheirismo a cada passo, desde as disciplinas até a conclusão do presente trabalho e ao meu filhinho Samuel Ferreira Acosta, seu sorriso me deu energia para continuar, você faz com que cada sacrifício tenha valido a pena. Aos meus pais (Maria Luisa Urian e Camilo Hernando Acosta) pelo apoio inestimável, porque mesmo longe sempre estiveram ao meu lado, dando sua sabedoria e carinho, minha mãe quem sempre confiou que conseguiria esta grande vitória e ao meu pai pelos conselhos sempre valiosos e a consideração pela minha pessoa. Aos meus irmãos (Viviana Acosta, Gina Acosta e Camilo Acosta) pelo carinho e sempre sua recepção incondicional. Aos meus sobrinhos que sempre me encheram com sua alegria.

Ao meu orientador, professor Dr. Jose A. Coaquira, pelos conhecimentos transmitidos, discussões e paciência, durante o processo de pesquisa. Obrigada pelo voto de confiança neste processo, estes anos foram muito enriquecedores, espero algum dia me tornar uma excelente pesquisadora como o senhor.

Aos membros da banca examinadora, por terem aceitado o convite e pelos comentários e correções que imagino serão de grande contribuição para este trabalho.

Ao Dr. Jerry Atoche quem tirou parte de seu tempo para fazer um ensinamento da rota de síntese e quem participou ativamente nas primeiras fases da pesquisa.

Ao professor Dr. Marcelo Souza pelas medidas de difração de raios X, realizadas no Instituto de Química da Universidade de Brasília.

Ao professor Dr. Andrea Paesano e o Dr. Marlon Valério, pelas medidas de espectroscopia Mössbauer realizadas no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do DFI/UEM, Maringa – PR.

Aos professores com os quais cursei disciplinas;

Ao professor Dr. Ricardo Gargano pela amizade, receptividade, preocupação e atenção durante o doutorado;

Aos meus queridos amigos da UnB, colegas de pesquisa e de horas de alegria e descontração Deborah Liguori e Guilherme Gomide, e todos os que não citei mas que levarei sempre guardados na memória. Especialmente a Jesus (Chui), pela sabedoria e os conselhos que me colocaram os pés na terra; Juyoung (Ju) amiga obrigada por ser tão especial e compartilhar muitos momentos felizes e inesquecíveis neste processo; a Luis Araujo, pelos seus aportes.

As minhas amigas da colômbia Carolina Oliveira, Paula Benavides e Sandra Molina, as quais me acompanham sempre com sua companhia e amizade, fazendo com que não me sinta tão longe.

Aos funcionários da secretaria da Pós-Graduação/IF-UnB, que sempre atenderam-me com muita cortesia a atenção;

Ao Instituto de Física da UnB pelo fornecimento da estrutura para a realização desta tese;

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos, essencial para a realização deste trabalho.

Estudo das propriedades de superfície e interações partícula-partícula de nanopartículas de Fe₃O₄ recobertas com ácido oleico e ácido oleico/óleo essencial

Resumo

Nanopartículas de magnetita (Fe₃O₄) recobertas com matéria orgânica são de considerável importância em diversas áreas da engenharia, bem como na biomedicina. Vários trabalhos mostram mudanças drásticas nas propriedades magnéticas relacionadas com efeitos de superfície e interações partícula-partícula. No entanto, não há consenso sobre a origem ou os mecanismos que produzem essas alterações, podendo ser diferentes dependendo do tamanho e formato da partícula, da eficiência do revestimento e das interações partícula-partícula. Com o objetivo de esclarecer essas questões, nanopartículas de Fe₃O₄ revestidas com ácido oleico ((Fe₃O₄@AO) de tamanhos 4, 6 e 9 nm foram sintetizadas pelo método de decomposição térmica usando difeniléter, benziléter e 1-octadeceno como solventes de síntese. Estas amostras foram adicionalmente recobertas com óleo essencial ((Fe₃O₄@AO/OE). As amostras foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia Infravermelha (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Medidas de magnetização e Espectroscopia Mössbauer (EM). Os resultados estruturais e microscópicos das nanopartículas Fe₃O₄@AO, revelaram a formação da fase espinélio da magnetita com boa cristalinidade e formas quase esféricas ou poliédricas, dependendo do solvente utilizado para a síntese. A análise por espectroscopia infravermelha (FTIR) indicou moléculas de AO ligadas à superfície das NPs de Fe₃O₄ por meio de ligações bidentadas (quelantes e/ou em ponte). A análise termogravimétrica (TGA) confirmou a presença de moléculas de AO fracamente e fortemente ligadas nas amostras de Fe₃O₄@AO, sugerindo um recobrimento bem-sucedido das NPs de Fe₃O₄. As curvas de magnetização (M) vs. campo magnético (H) são consistentes com uma estrutura de núcleo/casca formada por fases de magnetita/maghemita, em consistência com a espectroscopia FTIR. Foram determinados valores de magnetização de saturação mais baixos do que o esperado para magnetita *bulk*, o que foi atribuído à provável presença de uma fração de íons de ferro em estado de *low-spin* (LS) na camada de maghemita na

superfície das partículas. As análises por espectroscopia Mössbauer confirmaram estes resultados, assim como boa estequiometria (poucos defeitos) nas amostras sintetizadas com benziléter usado como solvente de síntese. Os resultados magnéticos evidenciam que dependendo da quantidade de revestimento AO, é possível ajustar a distância de separação partícula-partícula, evitar aglomeração de nanopartículas e interações partícula-partícula. A dependência da magnetização com a temperatura revela a presença de NPs interagentes e não interagentes. As medidas de suscetibilidade magnética AC são consistentes com esses resultados e confirmam um comportamento superparamagnético (SPM), atribuído às NPs não interagentes, e SPM interagente, atribuído às NPs que interagem e cuja força de interação não é suficiente para levar a um comportamento semelhante ao de *spin-glass*. Por outro lado, os resultados FTIR das amostras Fe₃O₄@AO/OE indicam a presença de OE sem ligação direta com o AO ou com os íons metálicos na superfície das NPs de Fe₃O₄. Estes resultados são consistentes com os obtidos da análise das curvas termogravimétricas, onde a amostra de tamanho intermediário apresentou maior quantidade de OE. Também, o recobrimento com OE teve mudanças na resposta magnética. Para estas amostras observou-se uma redução da magnetização de saturação, variação nas curvas ZFC e FC com menores temperaturas de bloqueio e menores energias de ativação com relação às amostras de Fe₃O₄@AO. Estes resultados foram confirmados por medidas de susceptibilidade AC em função da temperatura. Sugerindo um menor grau de aglomeração das partículas e enfraquecimento das interações partícula-partícula em função da quantidade do OE nas amostras Fe₃O₄@AO/OE.

Palavras chave: Método de decomposição térmica; nanopartículas de Fe₃O₄; Fe₃O₄ recobertas com ácido oleico; Fe₃O₄ recobertas com ácido oleico e óleo essencial; estrutura núcleo/casca; anisotropia magnética; interações partícula-partícula.

Study of the surface properties and particle-particle interactions in oleic acid and oleic acid/essential oil-coated Fe₃O₄ nanoparticles

Abstract

Magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles coated with organic material are of considerable importance in various areas of engineering, as well as in biomedicine. Several papers show drastic changes in the magnetic properties related to the surface effects and the particle-particle interactions strength. However, there is no consensus about the origin or mechanisms that produce these changes, which could be different depending on the particle size and shape, coating efficiency and particle-particle interaction strength. Aiming to shed light on these issues, oleic acid (OA) coated Fe₃O₄ nanoparticles with sizes 4, 6 and 9 nm were synthesized by a thermal decomposition method using phenyl ether, benzyl ether and octadecene as organic solvents. These samples were additionally coated with essential oil (Fe₃O₄@AO/OE). Samples were characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM), X-Ray Diffraction (DRX), Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA), Magnetization measurements and Mössbauer Spectroscopy (EM). Structural and microscopic results of the Fe₃O₄@AO nanoparticles revealed the formation of the spinel phase of magnetite with good crystallinity and almost-spherical or polyhedral shapes depending on the solvent used for the synthesis. Infrared (FTIR) spectroscopy indicated OA molecules attached to the surface of Fe₃O₄ NPs via bidentate (chelating and/or bridging) bonds. Thermogravimetric analysis (TGA) confirmed the presence of weakly and strongly bound AO molecules in the Fe₃O₄@AO samples, suggesting a successful coating of the Fe₃O₄ NPs. Magnetization (M) vs. magnetic field (H) curves are consistent with a core/shell structure formed by magnetite/maghemite phases, in consistency with FTIR spectroscopy. Lower than expected saturation magnetization values were determined for bulk magnetite, which was attributed to the probable presence of a fraction of low-spin (LS) iron ions in the surface layer of the particles. In that regard, Mössbauer spectroscopy measurements confirmed these results, as well as the better stoichiometry (no defects) in the samples synthesized using benzylether as the synthesis solvent. The magnetic results show that depending on the amount of AO coating, it is possible to adjust the particle-particle separation distance, avoiding nanoparticle agglomeration and particle-particle interactions. Dependence of

magnetization on temperature reveals the presence of interacting and non-interacting NPs. AC magnetic susceptibility measurements are consistent with these results and confirm a superparamagnetic behavior (SPM), attributed to non-interacting NPs, and interacting SPM, attributed to interacting NPs and whose interaction strength seems to be not enough to lead spin-glass like behavior. On the other hand, the FTIR results of the Fe₃O₄@AO/EO samples indicate the presence of EO without direct connection with the AO or with the metal ions on the surface of the Fe₃O₄ NPs. These results are consistent with those obtained from the analysis of thermogravimetric curves, where the intermediate-sized sample showed a higher amount of EO. Also, the EO coating lead to changes in the magnetic response. A reduction in the saturation magnetization and variation in the ZFC and FC curves was observed with lower blocking temperatures and lower activation energies with respect to Fe₃O₄@AO samples. These results were confirmed by AC susceptibility measurements as a function of the temperature. This suggests a lower particle agglomeration degree and the weakening of particle-particle interactions as a function of the amount of EO in the Fe₃O₄@AO/EO samples.

Keywords: Thermal decomposition method; oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles; oleic acid/essential oil-coated Fe₃O₄ nanoparticles; core/shell structure; magnetic anisotropy; particle-particle interactions.

Sumário

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	12
1.1 INTRODUÇÃO	12
1.2 OBJETIVOS	15

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 ÓXIDOS DE FERRO	18
2.2 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	23
2.3 SUPERPARAMAGNETISMO	32
2.4 INTERAÇÕES INTERMOLECULARES.....	40
2.5 O MÉTODO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA	41
2.6 FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS	43

CAPÍTULO 3

3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL	45
3.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	45
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	48
3.2.1 Difração de Raios X (DRX)	48
3.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão e de alta resolução	49
3.2.3 Espectroscopia Infravermelha	50
3.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA)	51
3.2.5 Medidas de magnetização	51
3.2.6 Espectroscopia Mössbauer	52

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1 NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA RECOBERTAS COM ÁCIDO OLEICO (Fe ₃ O ₄ @AO)	54
4.1.1 Difração de raios X	54
4.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão e de alta resolução ..	57
4.1.3 Espectroscopia Infravermelha	61
4.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA)	63

4.1.5 Medidas de magnetização	66
4.1.6 Espectroscopia Mössbauer	82
4.2 NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA RECOBERTAS COM ÁCIDO OLEICO E OLEO ESCENCIAL (Fe₃O₄@AO/OE)	91
4.2.3 Espectroscopia Infravermelha	91
4.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA)	94
4.2.5 Medidas de magnetização	97

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	109
A Artigos Publicados	112
B Participação em eventos	114
Referências Bibliográficas	115

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de sistemas de nanopartículas magnéticas tem sido foco de estudos de interesse científico e tecnológico nas últimas décadas; por exemplo, em algumas aplicações biomédicas com a finalidade de melhorar a qualidade das imagens de ressonância magnética, tratamento por hipertermia para células malignas e a manipulação de drogas em locais específicos, dentre outras[1].

Uma das principais dificuldades encaradas é a síntese de nanopartículas magnéticas de tamanho e distribuição controlados, geometria da morfologia e propriedades químicas superficiais específicas. Estes parâmetros estruturais e microscópicos afetam fortemente as propriedades macroscópicas do sistema nanoparticulado. Especificamente, as propriedades magnéticas resultantes dependem tanto de características intrínsecas quanto das interações entre as partículas. Neste sentido, existem vários métodos de preparação de nanopartículas que podem ser usadas procurando controlar essas características microscópicas[2]. Podemos citar, co-precipitação[3], decomposição térmica [4] e hidrólise oxidativa[5], dentre outros. A rota

de síntese usada para este trabalho foi o método de decomposição térmica de compostos organometálicos em solventes orgânicos [6], [7] , uma vez que este método permite sintetizar nanopartículas magnéticas monodispersas ao adicionar moléculas orgânicas que permitem promover a estabilização da superfície ou atuam como agentes redutores[8]. Neste sentido, aperfeiçoar este método de síntese ou funcionalizando a superfície das nanopartículas para ter um maior controle das características é fundamental, pois significaria alcançar propriedades otimizadas e por tanto potencializar suas aplicações.

Os efeitos superficiais em sistemas nanométricos afetam grandemente as propriedades macroscópicas, na medida em que ao diminuir o tamanho, as propriedades superficiais é mais significativo devido ao aumento da fração de átomos na superfície em relação ao núcleo das nanopartículas [2]-[3]. Os recobrimentos não magnéticos, por exemplo, obtidos através da funcionalização, podem causar uma diminuição da magnetização, frequentemente associada a capas superficiais magneticamente nulas ou mortas, apresentando comportamento tipo *spin-canting* ou *spin-glass* na superfície [11]. . Do mesmo modo, a constante de anisotropia magnética pode ser afetada quando a superfície das nanopartículas é modificada com camadas superficiais de moléculas orgânicas [12] ou inorgânicas [13] . Paulus *et al.* [13] tem reportado anisotropia magnética mais baixa em nanopartículas de cobalto recobertas de ouro comparadas com nanopartículas sem recobrimento. Igualmente, estas nanopartículas de cobalto na forma coloidal, ou seja, estabilizadas com camadas orgânicas tem mostrado momento magnético reduzido e uma anisotropia aumentada[14]. Contudo, esta relação de camadas orgânicas ou inorgânicas e a mudança das propriedades magnéticas resultam do tipo de sistema nano estruturado e o recobrimento utilizado.

A magnetita (Fe_3O_4) é mineral amplamente estudado na literatura, pois tem comportamento ferrimagnético e possui uma alta magnetização de saturação, podendo ser

potencialmente útil para diversas aplicações [15] . No entanto, a magnetita não é muito estável em condições ambientais, sendo sensível a processo de oxidação [16]. A funcionalização superficial de nanopartículas magnéticas com compostos orgânicos é uma forma de produzir nanopartículas com maior estabilidade, mesmo em condições de manuseio em ambientes oxidantes. Por outro lado, a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) tem a vantagem de ter alta estabilidade química e térmica sobre a magnetita, no entanto tem menor magnetização de saturação, sendo mais aplicada em fotocatalise para a degradação de compostos orgânicos [17] . Neste sentido, sistemas de nanopartículas núcleo/casca compostos de óxidos de ferro tem sido estudados para aplicações que requerem alta magnetização do núcleo combinado com estabilidade química fornecida pela casca, gerando propriedades específicas melhoradas em comparação com sistemas sem casca [10]-[11].

Assim, frente aos objetivos e motivações da presente pesquisa, o trabalho de tese está estruturado como segue.

No capítulo 2, será apresentado um estudo sobre os aspectos teóricos, abordando-se uma breve visão geral das estruturas cristalinas, configurações eletrônicas e propriedades magnéticas da magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) baseados nos resultados reportados na literatura científica.

No capítulo 3, será descrito os procedimentos da preparação das amostras, assim como os precursores e as técnicas experimentais utilizadas para desenvolver este trabalho.

No capítulo 4, com a intenção de estudar as características macroscópicas das NPs recobertas com surfactantes orgânicos, estuda-se as amostras preparadas. Além disso, com a finalidade de verificar se as amostras apresentam fase monocristalina após síntese são apresentados os resultados obtidos pela difração de raios-X (DRX). Na sequência,

com o objetivo de avaliar a influência das variáveis nos tratamentos térmicos sobre a formação das NPs sintetizadas, serão apresentados os resultados e as análises da técnica da microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (METAR). Posteriormente, serão identificados os grupos funcionais obtidos pela técnica de espectroscopia infravermelha. Assim mesmo, a variação de massa em função de temperatura será apresentada de acordo aos resultados da análise termogravimétrica (TGA). Finalmente, com a finalidade de verificar a natureza hiperfina e magnética são apresentados os resultados obtidos pela magnetização e espectroscopia Mössbauer em diferentes temperaturas (i.e., 300 K entre outras).

As conclusões sobre os resultados e perspectivas do trabalho, são apresentadas no Capítulo 5. Nos anexos, apresenta-se informações complementares sobre as técnicas usadas neste trabalho. Nos apêndices, apresenta-se a produção científica original a partir desse trabalho.

1.2 OBJETIVOS

Estudar as propriedades de duas séries de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) de diferentes tamanhos sintetizadas por decomposição térmica, com foco em: i) nanopartículas de magnetita recobertas com camada de ácido oleico e ii) nanopartículas de magnetita recobertas com camada de ácido oleico e uma segunda camada de óleo essencial. Estudando o papel das interações partícula-partícula e os efeitos superficiais associados com os recobrimentos.

Os objetivos específicos são:

- Sintetizar nanopartículas de magnetita recobertas com camada de ácido oleico (AO) usando o método de Decomposição Térmica

- Produzir um segundo lote de nanopartículas recobertas com AO e óleo essencial (OE) por funcionalização como método para minimizar as interações interpartículas;
- Caracterizar as propriedades estruturais das nanopartículas utilizando difração de raios-X (DRX), aplicando o método de refinamento Rietveld para determinar a distribuição de tamanhos e a efetiva formação das NPs de Fe₃O₄ monofásicas, assim como para encontrar outras possíveis fases formadas pelos surfactantes;
- Caracterizar os grupos funcionais presente na superfície das nanopartículas por espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (FTIR);
- Caracterizar as propriedades morfológicas e de distribuição de tamanho por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (METAR);
- Caracterizar as propriedades magnéticas das nanopartículas utilizando um magnetômetro SQUID;
- Caracterizar os parâmetros hiperfinos por espectroscopia Mössbauer.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A nanotecnologia é uma ciência que se dedica ao estudo de materiais na escala nanométrica visando uma grande variedade de aplicações na biologia, engenharia e proteção do meio ambiente, dentre outros[20]. Fazendo parte dos avanços mais promissores nas perspectivas da ciência moderna, o estudo, desenho, criação e manipulação da matéria na ordem de nanômetros (1-100nm) tem permitido observar fenômenos específicos e únicos que são muito diferentes comparadas com os materiais em tamanho macroscópicos mesmo tendo as mesmas composições químicas, por exemplo, comportamento superparamagnético de materiais bulk com comportamento ferromagnético [21]. Nanopartículas aplicadas na medicina, assim como para outras áreas, requer características concretas, dimensões, geometria, composição, funcionalidade e camadas superficiais que permitam comportamentos específicos[22]. Por exemplo, nanopartículas magnéticas (NPMs), tem um alto nível de saturação magnética ideal para intensificar sinais de ressonância [23] . No entanto, uma das dificuldades das NPMs é a síntese de nanopartículas monodispersas e estáveis [24] . NPs de magnetita (Fe_3O_4) ou sua forma oxidada maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) são as mais empregadas para aplicações medicinais, pois apresentam ótimas propriedades, por exemplo tem

menor toxicidade, química superficial versátil e baixa possibilidade de oxidação comparadas com nanopartículas baseadas em níquel, cobalto ou cobre, que pese ao seu alto grau de magnetização são sensíveis a oxidação e tóxicos em sistemas biológicos [25].

2.1 ÓXIDOS DE FERRO

A fase magnetita

A magnetita (Fe_3O_4) na estequiometria ideal é um óxido de ferro misto, com Fe^{2+} e Fe^{3+} , na razão 1:2, com estrutura do tipo espinélio inverso AB_2O_4 (grupo espacial de simetria $Fd\bar{3}m$) onde cada átomo de ferro de uma fórmula unitária ocupa posições cristalográficas diferentes[26]. O sítio tetraédrico (A) é ocupado por íons de Fe^{3+} rodeado por 4 átomos de O e o sítio octaédrico (B) é ocupado pelos íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e são rodeados por seis átomos de O: ($[\text{Fe}_{\text{td}}^{3+}]_A[\text{Fe}_{\text{oc}}^{3+} \text{Fe}_{\text{oc}}^{2+}]_B\text{O}_4$) (**Figura 2.1a**). Por sua vez, os oxigênios formam uma rede de tipo cúbica de face centrada (CFC) [27], tendo-se oito fórmulas unitárias na célula unitária com um parâmetro de rede $a = 8.3940 \text{ \AA}$ [28](**Figura 2.1b**).

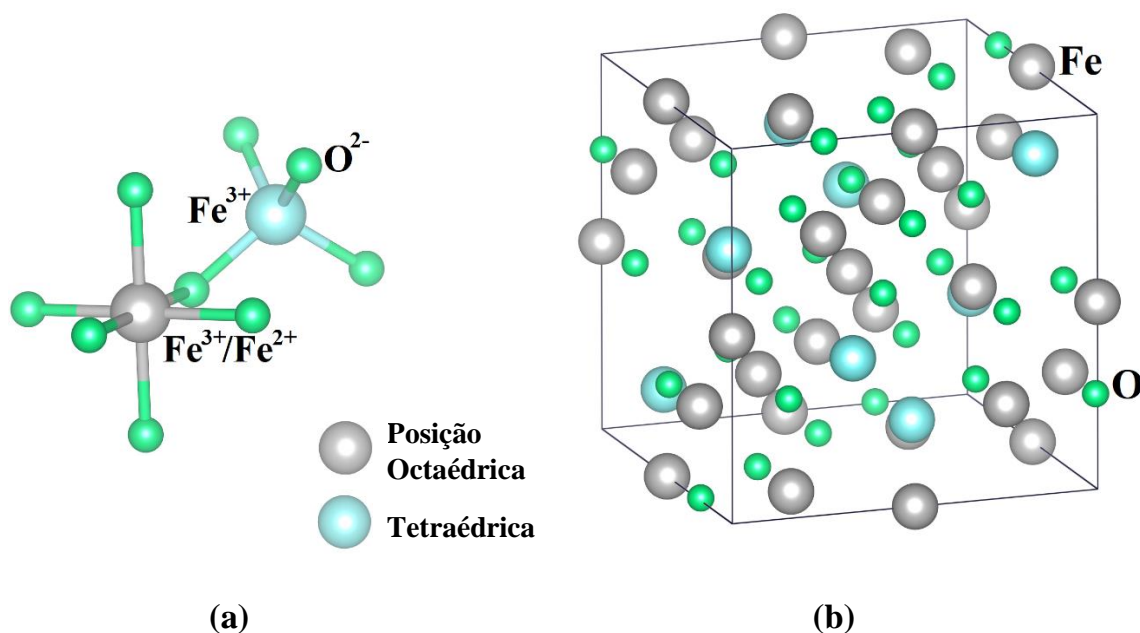


Figura 2.1 Célula unitária da estrutura cristalina do tipo espinélio Fe_3O_4 . As esferas azuis representam os íons de Fe^{3+} e as cinzas, os íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, os quais são rodeados por um arranjo de esferas verdes que seriam os oxigênios.

Os momentos magnéticos dos íons Fe^{3+} estão alinhados paralelamente entre si, como mostrado na **Figura 2.2** (esferas azuis). No entanto, estes momentos estão também ordenados antiparalelamente aos momentos dos íons Fe^{3+} localizados nos sítios tetraédricos, resultando no cancelamento entre os momentos e, portanto, macroscopicamente a contribuição destes íons é nula, não gerando nenhuma contribuição para a magnetização. Dessa forma, o íon Fe^{2+} restante do sítio octaédrico é o responsável pela magnetização do material [29].

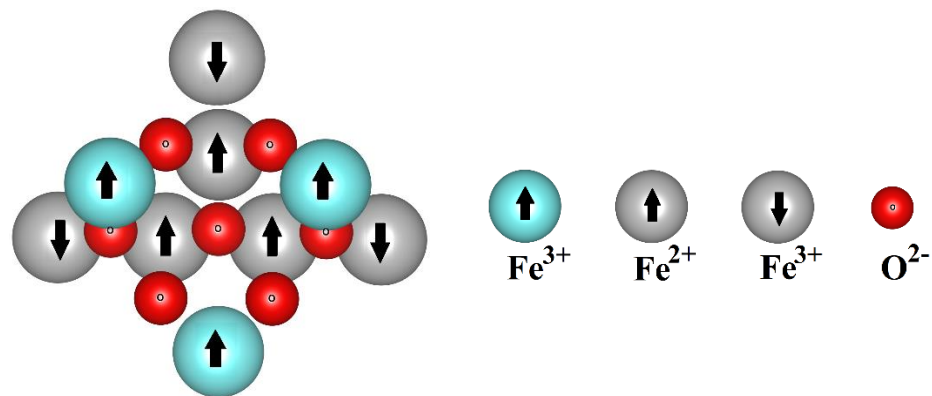


Figura 2.2. Configuração dos momentos magnéticos em Fe_3O_4 : Fe^{3+} (octaédrico ↑), Fe^{2+} (octaédrico ↑), Fe^{3+} (tetraédrico ↓) e O^{2-} na magnetita[29].

A temperatura ambiente a magnetita apresenta condutividade elétrica bastante alta ($\sigma = 250^{-1} \text{cm}^{-1}$)[30] em comparação com outras ferritas, mostrando comportamento semimetálico. Este fenômeno de condutividade eletrônica, explicado pelo Verwey *et al.* [31], é devido ao mecanismo de *elétron hopping* onde os elétrons encontram-se transitando entre os íons de Fe^{2+} e os orbitais vazios de Fe^{3+} do sítio B.



Como resultado deste pulo eletrônico, muitos autores representam quimicamente a magnetita como $(\text{Fe}^{3+})_A(2\text{Fe}^{2,5+})_B\text{O}_4$ à temperatura ambiente no lugar da representação convencional $([\text{Fe}^{3+}]_A[\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+}]_B)\text{O}_4$.

Na temperatura, $T_v \cong 119^\circ \text{K}$ (está temperatura depende da pureza da amostra)¹ conhecida como temperatura de Verwey, a magnetita apresenta-se uma transição estrutural, na qual a configuração cristalográfica é distorcida de cubica para ortorrômbica [30]. Esta interpretação foi consistente com os experimentos da difração de nêutrons de Hamilton *et. al.* [28]. No entanto, há evidências experimentais indicando transição de fase em baixas temperaturas para estrutura cristalina monoclinica (**Figura 2.3**) [32]–[34]. Por outro lado, como a transição de Verwey é muito sensível à estequiometria da amostra, acreditasse que não pode ser encontrada em nanopartículas de tamanho pequeno [35], [36].

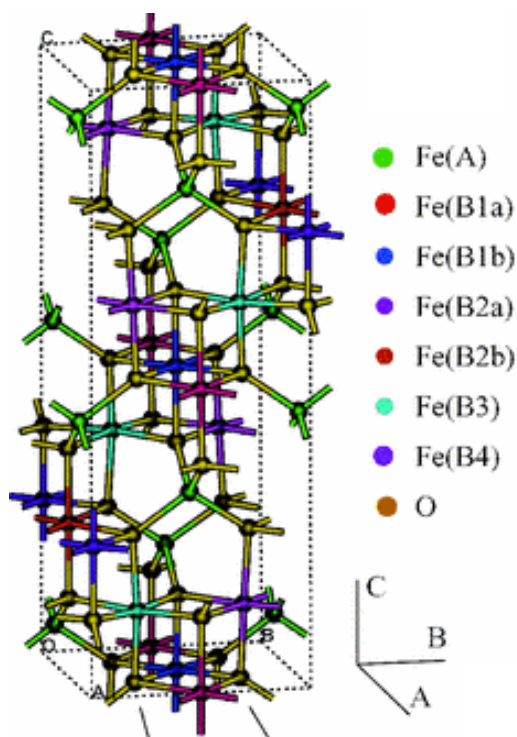


Figura 2.3. Estrutura cristalina da magnetita (Fe_3O_4) monoclinica após esfriamento abaixo da temperatura de transição de Verwey (T_v) [37].

Em baixas temperaturas, o elétron extra do íon Fe^{2+} do sitio B da Fe_3O_4 deixa de pular para o íon Fe^{3+} do sitio B, resultando no aumento da resistividade em cerca de duas ordens de magnitude [38]. Neste estado não condutor, também podem observar-se outras

¹ Chamada temperatura de transição de Verwey

manifestações como na capacidade térmica, magnetização e outras propriedades físicas (**Figura 2.4**) [39]. Neste sentido, com a ordenação da carga o eixo de fácil magnetização muda de direção causando uma mudança drástica no momento magnético, observada nas curvas de magnetização como um desnível nas medidas Zero Field Cooling (ZFC) e Field Cooled (FC) [40], assim como um aumento considerável na constante de anisotropia magnetocristalina K [41], [42].

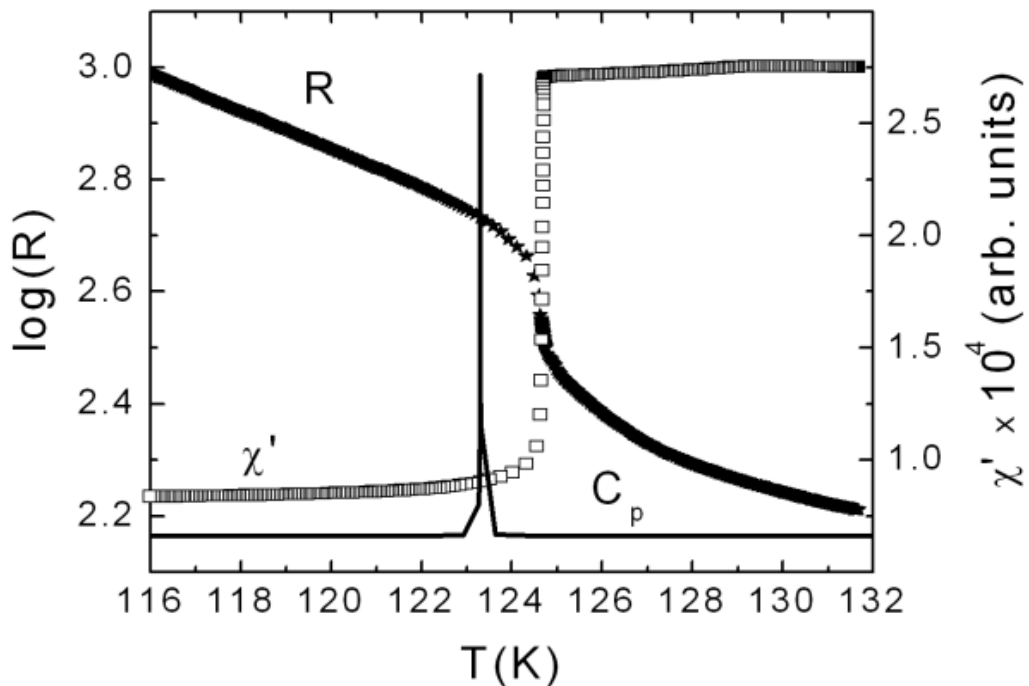


Figura 2.4. Dependência da temperatura do calor específico (C_p), resistência elétrica (R) e suscetibilidade (χ') na região de transição de fase Verwey (T_v) [43].

A fase maghemita

A maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é uma forma totalmente oxidada da magnetita, ocorre como resultado da conversão do Fe^{2+} do sítio B em Fe^{3+} . Onde, para conservar a carga do sítio B, três Fe^{2+} são convertidos em dois Fe^{3+} e gerando-se uma vacância catiônica (\square). Esta fase possui maior estabilidade química que a magnetita uma vez que os átomos de ferro estão todos no estado Fe^{3+} em ambos sítios de sua célula unitária

($[\text{Fe}^{3+}]_A[\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_3^{2-}$). A sua estrutura cristalina é semelhante à da magnetita, com célula unitária cúbica mas com parâmetro de rede ligeiramente menor, $a = 8.340 \text{ \AA}$ [27], [44], como mostrado na **Figura 2.5**. Essa semelhança estrutural dificulta a identificação por técnicas convencionais de caracterização cristalográfica como difração de raios X [45], [46]. No entanto, diferenças sutis na estrutura magnética entre os dois materiais leva a uma variação fenomenológica significativa nas medidas magnéticas [47]. Uma técnica que permite distinguir estas estruturas é a espectroscopia Mössbauer, já que é possível distinguir a simetria local e determinar os estados de valência dos átomos de Fe [48].

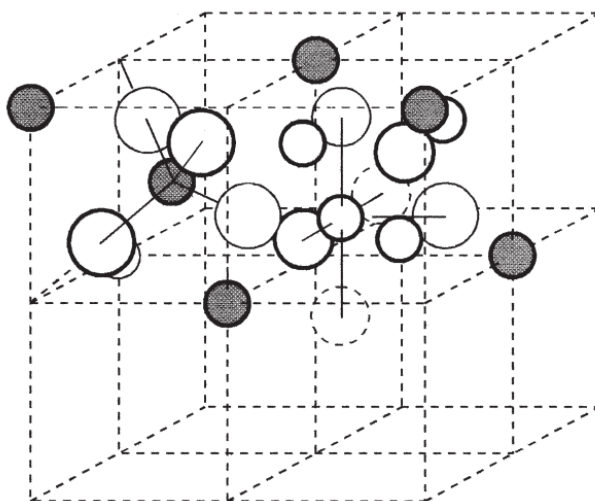
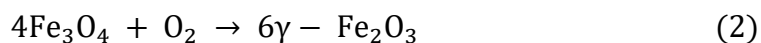


Figura 2.5 Estrutura cristalina da maghemita do tipo espinélio $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. As esferas maiores representam as vacâncias de oxigênio, as esferas sombreadas menores são os átomos de Fe^{3+} nos sítios tetraédricos e as esferas claras menores são os átomos de Fe^{3+} nos sítios octaédricos. Adaptado de [49].

A transição de fase espontânea de Fe_3O_4 para $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é possível a temperaturas iguais ou superiores a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ na presença de oxigênio [50]. Esta transformação térmica é irreversível sob condições ambientais [51]. No entanto, este processo oxidativo também pode acontecer a temperatura ambiente em escala nanométrica, por meio da reação química descrita na equação 2. Com a característica de ter uma taxa de oxidação muito baixa (isto é, reação lenta) [16]. À medida que a relação superfície/volume das nanopartículas é maior, estes materiais são mais sensíveis ao ambiente circundante, é por

isso que para síntese em laboratório é preciso considerar alguma prevenção contra oxidação. Vários autores na literatura científica afirmam que grande parte de nanopartículas de magnetita sintetizadas possuem uma camada superficial de maghemita [15], [52]–[54].



Diferentemente da semelhança na estrutura da magnetita e maghemita, elas mostram propriedades diferentes como, densidade de massa, condutividade elétrica e magnetização [27].

2.2 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Estes óxidos de ferro apresentam um comportamento ferrimagnético, ou seja, apresentam momento magnético que resulta da configuração dos *spins* de cátions vizinhos orientados antiparalelamente na rede cristalina. Experimentalmente este comportamento se evidencia através de magnetização espontânea, aparecimento de ciclo de histerese com saturação e coercividade diferentes de zero em temperaturas abaixo da temperatura crítica (T_c Temperatura de Curie) [55]. Acima desta temperatura, o material apresenta um comportamento paramagnético convencional [29]. Este tipo de ordem magnética foi estudado por Néel, no trabalho *Magnetic Properties of ferrites: Ferrimagnetism and antiferromagnetism* [56], em 1948.

O comportamento magnético da magnetita é explicado através de dois mecanismos principais. O primeiro deles, chamado de interação de troca, causado pela interação direta dos momentos dos cátions Fe^{2+} com Fe^{3+} . O segundo, interação de supertroca, gerado por uma interação indireta dos momentos magnéticos dos íons Fe^{3+} mediado por um íon de O^{2-} [57], como observado na **Figura 2.6**.

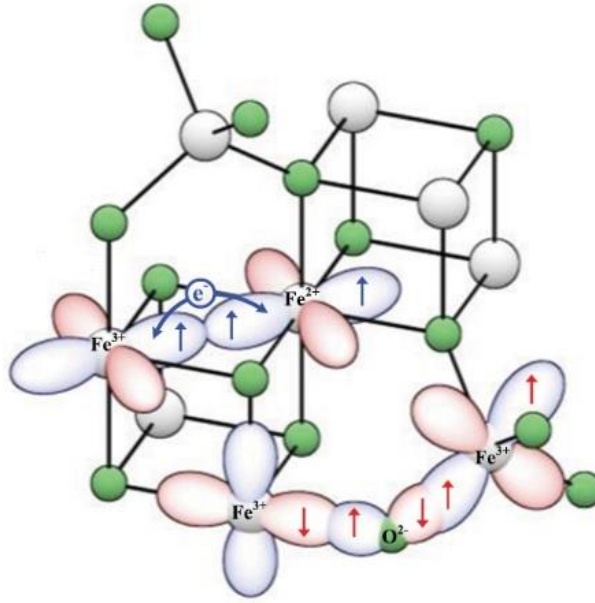


Figura 2.6 Diagrama esquemático das interações de troca e supertroca na magnetita através de orbitais d de cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} [58].

Nas interações de troca, podemos identificar a energia entre dois íons vizinhos usando o hamiltoniano de Heisenberg, assim

$$E_{troca} = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (3)$$

onde J_{ij} é a constante de troca entre os *spins* (S) dos átomos localizados nos sítios i e j . Note-se que se J for maior do que zero, o material tem comportamento ferromagnético, caso contrário o material tem comportamento antiferromagnético.

Na interação de supertroca, os cátions estão suficientemente afastados que a interação direta entre Fe-Fe é fraca. Na **Figura 2.7** podemos observar como as funções de onda dos orbitais d do Fe^{3+} não se superpõem. No entanto, tem uma interação mediada pelos ânions de O, onde as funções de onda dos elétrons d se superpõem aos elétrons p do O^{2-} [59]. Pelas interações de supertroca, os elétrons de *spin-up* se tornam *spin-down* e inversamente, anulando entre si qualquer aporte ao comportamento magnético efetivo da magnetita.

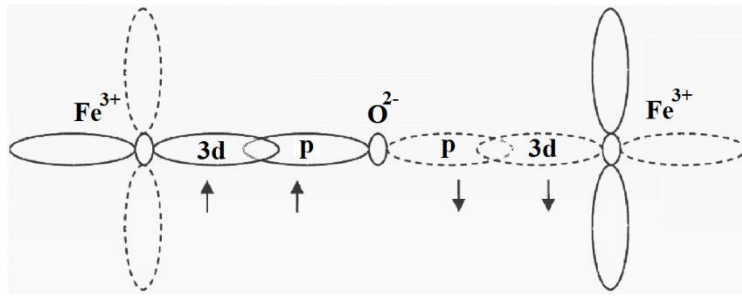


Figura 2.7 Diagrama esquemático dos orbitais p e d envolvidos na interação de supertroca da Magnetita. Adaptado de [60].

A **Figura 2.8** representa a estrutura magnética para as ferritas com estrutura do tipo espinélio[61]. Onde as esferas pretas correspondem aos sítios tetraédricos e as brancas com seta aos sítios octaédricos. A magnetita tem ocupados no sitio tetraédrico íons Fe^{3+} com momento $5 \mu_{\beta}$ e no sitio octaédrico íons de Fe^{3+} com momento $5 \mu_{\beta}$ e Fe^{2+} com momento $4 \mu_{\beta}$. Como os íons Fe^{3+} estão alinhados antiparalelamente nos dois sítios, os momentos magnéticos dos íons de Fe^{3+} se anulam mutuamente e os íons de Fe^{2+} , localizados nas posições octaédricas, geram um momento resultante, produzindo ordenamento ferrimagnético [62].

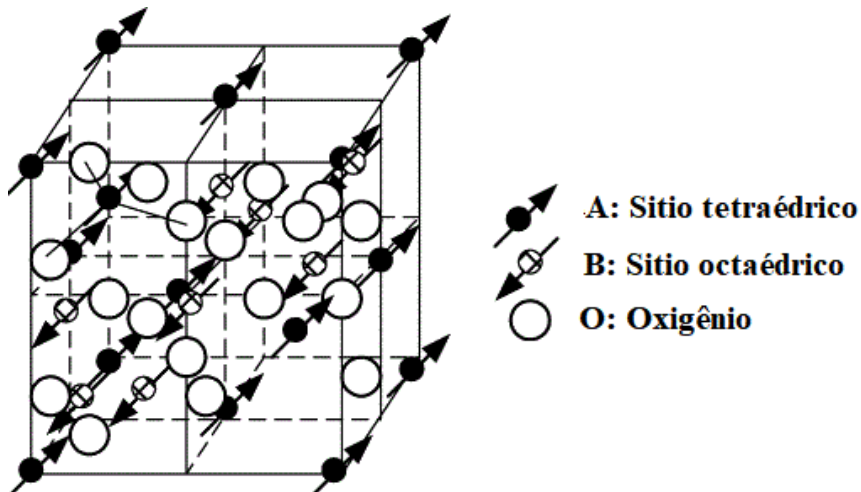


Figura 2.8 Representação da estrutura magnética para as ferritas de espinélio, representando os sítios: tetraédricos (esferas pretas) e octaédricos (esferas brancas com setas)[62].

Na **Tabela 2.1** são apresentados os momentos magnéticos com suas respectivas posições na estrutura.

Tabela 2.1 Momentos magnéticos por fórmula unitária na Magnetita[29].

Composto	Coordenação	Momento	Momento Magnético Efetivo
Fe ₃ O ₄	Tetraédrico	Fe ³⁺ ↓ 5 μ _B	↓ 4 μ _B
	Octaédrico	Fe ²⁺ ↑ 4 μ _B Fe ³⁺ ↑ 5 μ _B	

Através da técnica de caracterização de espectroscopia Mössbauer, Häggström *et al.*[63] reportaram dois sextetos no espectro obtido à temperatura ambiente para a magnetita *bulk*, como mostrado na **Figura 2.9**. Através desta técnica, os autores confirmaram que os sítios tetraédricos são ocupados pelos íons de Fe³⁺ e os sítios octaédricos pelos íons de Fe³⁺/Fe²⁺ na proporção de 1:2. Os parâmetros hiperfinos reportados para o sítio A são campo hiperfino (B_{HF}) = 48,9 T e desvio isomérico (I.S.)= 0,27 mm/s e para o sítio B, B_{HF} = 45, 7 T e I.S.= 0,63 mm/s [64], [65].

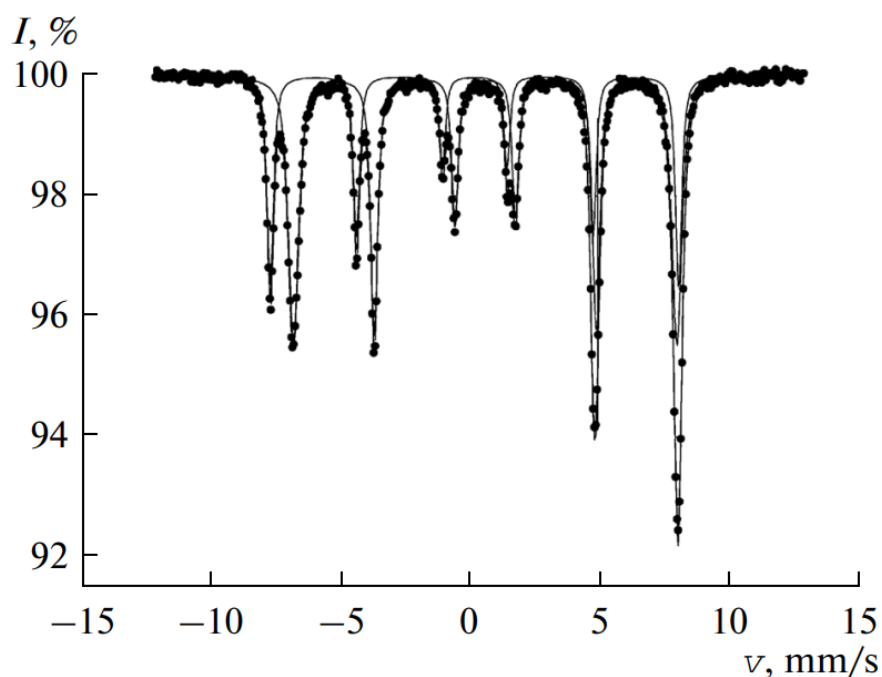


Figura 2.9 Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da magnetita Fe₃O₄ “*bulk*”[65]

Abaixo da temperatura de Verwey (T_v) a magnetita apresenta uma transição estrutural de cubica para monoclinica [32], [66]. Medidas de espectroscopia Mössbauer em 82 °K revelaram um espectro Mössbauer característico composto por cinco sextetos que correspondem aos sítios tetraédrico e octaédrico [34], [67], com parâmetros hiperfinos listados na **tabela 2.2**. Estes resultados foram confirmados por outros autores [34], [68], [69].

Tabela 2.2 Parâmetros hiperfinos do espectro Mössbauer da Magnetita medida a 82 °K [67].

Sítio Cristalino	B_{hf} (T)	ΔE_q (mm/s)	δ (mm/s)
Tetraédrico	Fe^{3+}	$51,1 \pm 0,3$	$-0,05 \pm 0,01$
	Fe^{3+} (I)	$53,3 \pm 0,3$	$0,50 \pm 0,02$
	Fe^{3+} (II)	$51,6 \pm 0,3$	$-0,02 \pm 0,02$
Octaédrico	Fe^{2+} (I)	$47,3 \pm 0,3$	$0,95 \pm 0,02$
	Fe^{2+} (II) ^(b)	$37,4 \pm 0,5$	$-2,6 \pm 0,1$

δ = deslocamento isomérico; ΔE_q = desdobramento quadrupolar e B_{hf} = campo hiperfino. Os símbolos () representam sítios de coordenação Fe-O em simetrias octaédrica e tetraédrica.

Diferentemente, o espectro Mössbauer à temperatura ambiente da magnetita *bulk* apresenta um padrão de seis linhas assimétrico, como mostrado na **Figura 2.10**. Este espectro pode ser ajustado com dois sextetos com os parâmetros hiperfinos para o sítio A é $B_{HF} = 500$ kOe e I.S. = 0,25 mm/s e para o sítio B é $B_{HF} = 505$ kOe e I.S. = 0,35 mm/s [70].

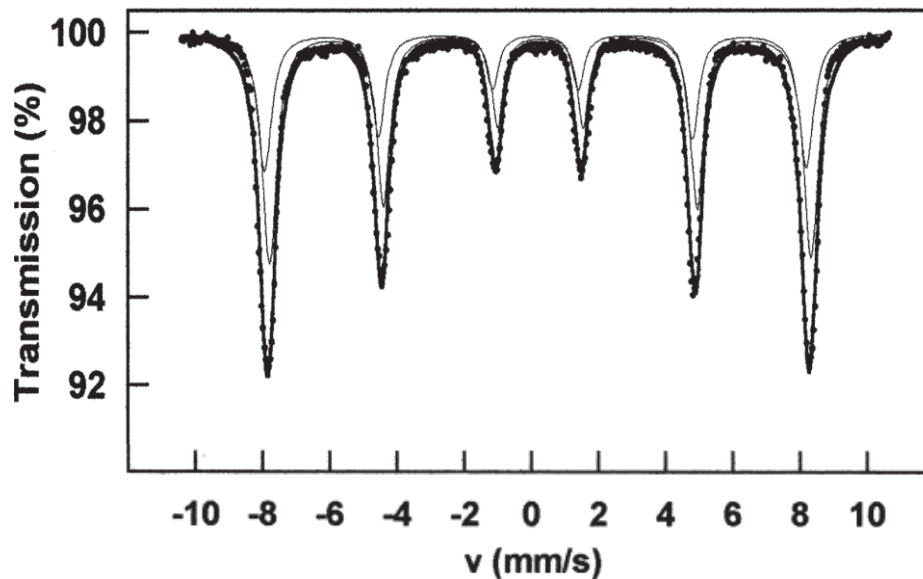


Figura 2.10 Espectro Mössbauer da maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ “*bulk*”[70]

Em baixas temperaturas, o espectro Mössbauer da maghemita *bulk*, o comportamento de dois sítios prevalece podendo ajustar-se novamente com dois sextetos, sendo necessário um campo externo aplicado muito forte (~ 17 kOe) em baixas temperaturas para observar com boa resolução a contribuição de dois sítios ferrosos (como mostrado na **Figura 2.11**) [71]. Isto é devido a que os campos dos sítios A e B tornam paralelos ou antiparalelo em relação ao campo externo aplicado e por tanto os campos hiperfinos resultantes diferem significativamente entre si. Este comportamento prevalece em baixas temperaturas, podendo ser explicado devido a que a maghemita é bastante estável em baixas temperaturas, apresentando transição de fase cristalina somente em altas temperaturas como reportado na literatura [72], [73].

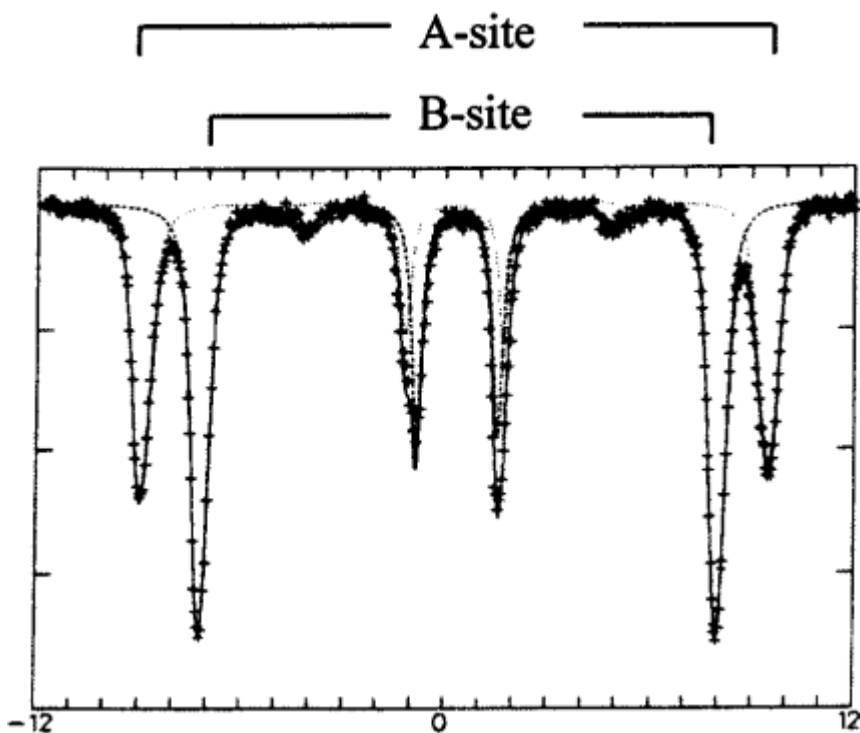


Figura 2.11 Espectro Mössbauer de uma maghemita bem cristalizada a 4 K em um campo externo de 6 T [74].

Os materiais em escala nanométrica apresentam fenômenos quânticos, pois com tamanho finito a relação de átomos na superfície e os contidos no volume é muito maior, favorecendo os efeitos de superfície [12]. As nanopartículas magnéticas apresentam fenômenos singulares que não são observáveis nos materiais bulk, como alta magnetização remanente, altos campos de saturação, superparamagnetismo, contribuição da anisotropia ou diferente curva de magnetização após resfriamento com campo externo aplicado [75].

Um efeito de tamanho em NPs de maghemita foi reportado na literatura científica pelo da Costa *et al.* [70], onde diferentemente do observado em resultados Mössbauer de maghemita “*bulk*” a temperatura ambiente, o espectro apresenta a coexistência de uma distribuição de campos hiperfinos e um dubleto (indicativo de comportamento superparamagnético), como mostrado na **Figura 2.12** (parte superior). Ao abaixar a

temperatura, a fração magnética (sexteto) cresce e o dubleto tende a desaparecer, **Figura 2.12** (parte inferior).

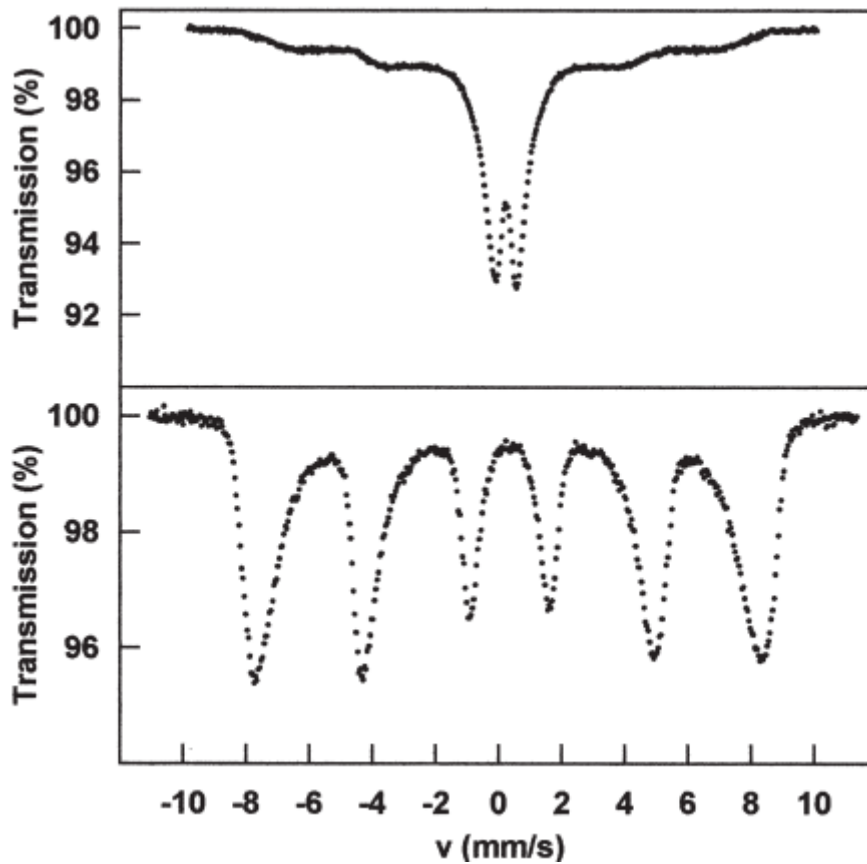


Figura 2.12 Espectro Mössbauer de nanopartículas de maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em 300 K (acima) e 80 K (embaixo) [70].

Considere uma partícula monodomínio, ou seja uma pequena região ferromagnética (1-100 μm), na qual todos os momentos estão orientados na mesma direção [76]. Na região superficial os spins se orientam diferentemente pois nessa região tem-se quebra de simetria translacional e de ligações químicas [77]. Como resultado, os spins da região superficial causam um efeito sobre o ordenamento do momento magnético efetivo, refletindo-se nas medidas de magnetização e de anisotropia [78]. Além disso, um aspecto para ter em consideração é a cristalinidade da amostra, pois se a nanopartícula tem uma alta cristalinidade, a anisotropia diminui, melhorando sua magnetização [42].

A anisotropia magnética é uma propriedade dos materiais, que faz referência à dependência da energia magnética por uma direção preferencial [56]. Conforme ao fenômeno físico causante, existem vários tipos de anisotropia: anisotropia magnetocristalina, que depende da estrutura; anisotropia de forma (grão) e anisotropia devida ao estresse. Também, a anisotropia superficial possui uma grande importância para escalas nanométricas, pois os momentos magnéticos dos átomos na superfície não conseguem estar alinhados com os momentos do centro da nanopartícula [79]. Portanto, os momentos da superfície não favorecem totalmente ao momento efetivo da nanopartícula [21]. Para nanopartículas esféricas, a constante de anisotropia efetiva devido a todas estas contribuições é dada por

$$K_{eff} = K_V + \left(\frac{6}{D}\right) K_S \quad (4)$$

onde K_V é a anisotropia de volume, K_S a densidade de energia da anisotropia de superfície e D o diâmetro da nanopartícula.

Uma outra propriedade que depende em grande medida do efeito de tamanho, é o campo coercitivo (H_C) [80]. Quando o diâmetro das nanopartículas é diminuído até o valor crítico (D_C) (quando as partículas apresentam regime de monodomínio) o campo coercitivo H_C aumenta até atingir um valor máximo. Na magnetita, o diâmetro crítico está na faixa de ~30 nm [81]. Se o diâmetro da nanopartícula monodomínio é menor que este valor crítico, o campo coercitivo diminui até um segundo valor crítico (D_S), que indica a transição do material de estado ferromagnético para superparamagnético (SPM) [82]. Para estes diâmetros em ausência de campo externo, o efeito da flutuação térmica é superior comparada com a energia de anisotropia magnética, e, em consequência, os momentos terminam orientados aleatoriamente [83].

2.3 SUPERPARAMAGNETISMO

Análogo ao estado paramagnético, uma amostra nanoparticulada no estado superparamagnético apresenta momento magnético total nulo, em ausência de um campo externo (\vec{H}) [84]. No entanto, se um campo for aplicado haverá um alinhamento dos momentos magnéticos das partículas que antes estavam orientados aleatoriamente. Porém apresentando uma suscetibilidade muito maior, observando-se o ordenamento das partículas contendo $\sim 10^3 - 10^5$ átomos, daí o nome de superparamagnetismo [85].

Na teoria do superparamagnetismo, os momentos magnéticos atômicos na partícula rotacionam formando como resultado um momento magnético total [21], que pode ser obtido como

$$\mu = N\mu_{at}$$

onde N é o número total de átomos que conformam a partícula e μ_{at} é o momento magnético de um único átomo.

Para um sistema de partículas, a energia de anisotropia magnética, E_A , que atua como barreira de energia e que deve ser superada para que os momentos magnéticos das partículas realizem uma rotação, é definida :

$$E_A = K_{eff}V \quad (5)$$

onde K_{eff} é a constante de anisotropia efetiva e V o volume da nanopartícula.

Por outro lado, a energia térmica que provoca as flutuações térmicas pode ser definida:

$$E_T = k_B T \quad (6)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura. Observe-se que com a diminuição do tamanho da partícula, existe uma redução de E_A , tornando as agitações térmicas mais efetivas. No caso de partículas muito pequenas, existe a possibilidade de E_T superar a

energia de anisotropia, resultando na relaxação superparamagnética, onde a magnetização total da partícula se comporta como um super-spin, apresentando uma inversão espontânea ao longo da direção da anisotropia, mesmo na ausência de um campo magnético aplicado [86].

Quando o sistema está sobre ação de um campo magnético externo (H) aplicado numa direção diferente do eixo fácil, a variação de magnetização ocorrerá pela rotação dos momentos atômicos que conformam uma partícula, e pode ser descrito pelo modelo de Stoner-Wohlfarth [87]. Neste modelo, se considera um conjunto de partículas monodomínio não interagentes cuja reversão de magnetização é do tipo coerente. Ou seja, assumindo que todos os spins atômicos dos átomos permanecem paralelos entre si durante o processo de reversão. De acordo com este modelo e utilizando a energia de anisotropia de uma partícula magnética elipsoidal, a energia total do conjunto de partículas na presença de um campo magnético aplicado é dado por

$$E = KV \sin^2(\varphi) - \mu H \cos(\alpha - \theta) \quad (7)$$

onde α e θ são os ângulos do campo magnético externo (H) e o momento magnético (μ) referente ao eixo de fácil magnetização, como mostrado na **Figura 2.13**.

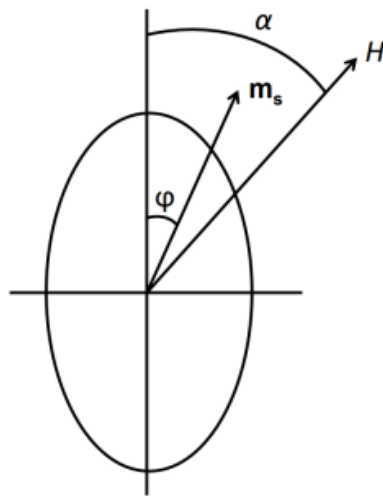


Figura 2.13 Ilustração do sistema de coordenadas, os vetores e ângulos relativos de orientação do momento magnético m_s da partícula e do campo \vec{H} em relação ao eixo de anisotropia, dentro da representação do esferoide prolato de Stoner-Wohlfarth [87].

Em nanopartículas, quando a energia térmica é comparável com a barreira de energia de anisotropia (E_A), existe uma probabilidade de o momento magnético relaxar entre um mínimo de energia e outro (**Figura 2.14**), fenômeno denominado relaxação superparamagnética [21]. O tempo característico de relaxação, é o tempo médio necessário para que um conjunto de partículas monodomínio no regime SPM, com interação fraca (ou nula) e em uma determinada temperatura responda a um campo magnético aplicado, passando de um estado de equilíbrio para outro, revertendo seu momento magnético. Este tempo pode ser definido pela lei de Arrhenius assim [88]

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{E_T}\right) \quad (8)$$

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

onde τ_0 é um tempo característico que depende da dinâmica de inversão do momento magnético [59]. Néel determinou que este tempo pode estar na faixa de valores entre $\tau_0 \sim 10^{-9}$ e 10^{-10} s para rotações coerentes [89].

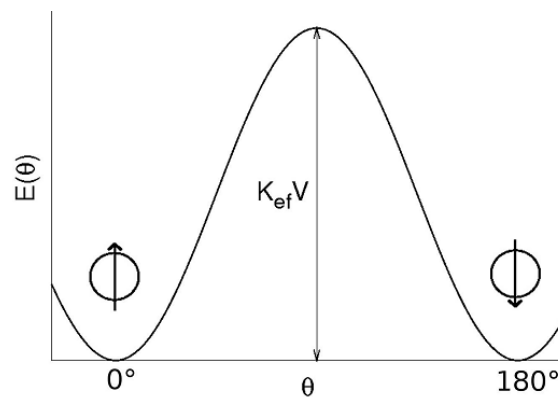


Figura 2.14 Representação da barreira de energia, $K_{\text{eff}}V$, que separa os dois mínimos de energia para uma partícula monodomínio.

De acordo com esta relação, podemos deduzir que se a temperatura T diminui, o tempo de relaxação τ aumenta; portanto, as flutuações são mais lentas. A temperatura mínima para a qual a energia térmica cause flutuações que levem ao estado de

magnetização média nula, é chamado de temperatura de Bloqueio T_B [90]. Abaixo desta temperatura $T < T_B$, a energia térmica não supera a barreira de energia magnética anisotrópica ($k_B T \ll KV$) e por tanto a magnetização de cada partícula se encontra orientada paralela a uma direção cristalográfica ou eixo de fácil magnetização [42]. Neste caso, se observam propriedades magnéticas quase estáticas, ou seja a orientação de sua magnetização não é alterada, e por tanto se diz que as partículas estão no regime de bloqueado. Acima desta temperatura $T > T_B$, a energia térmica supera a barreira de energia ($k_B T \gg KV$) e a orientação de sua magnetização é alterada constantemente, de forma que o sistema chega ao equilíbrio termodinâmico mediante a reversão dos momentos magnéticos, e; portanto, as partículas se encontram no regime superparamagnético (SPM).

Observamos que esta mudança de estado (Bloqueado \rightarrow SPM) está relacionado com a reversão espontânea da orientação dos momentos magnéticos, devido a energia de anisotropia ser suficientemente pequena. E por consequência, o tempo de relaxação dos momentos magnéticos (τ) será de grande importância para a determinação do regime magnético observado nos sistemas de nanopartículas. Outra observação, é o tempo de medida de magnetização (τ_m) que depende da técnica experimental aplicada, os quais podem variar na faixa 100s (medida magnética convencional DC) até valores baixos como 10^{-8} (espectroscopia Mössbauer) [91]. Por exemplo, se $\tau = \tau_m$ as partículas estão no limite que separa o regime superparamagnético do regime de bloqueio; ou seja, na temperatura de bloqueio. Se $\tau_m \ll \tau$, a relaxação magnética é longo comparado com tempo de medida e as partículas parecem quase estáticas ou em estado bloqueado. Por outro lado, se $\tau_m \gg \tau$, a relaxação magnética é mais rápida comparada com tempo de medida e as partículas permanecem com estado superparamagnético. Assim, pode acontecer que partículas medidas com um magnetometro tipo SQUID apresentem

comportamento superparamagnético, e as mesmas partículas medidas por espectroscopia Mössbauer apresentem um comportamento bloqueado, numa determinada temperatura.

Para definir o volume crítico (V_C) de transição de uma partícula monodomínio no estado bloqueado para superparamagnético, pode-se definir o tempo de relaxação dos momentos magnéticos com $\tau = \tau_m$. Onde para experimentos de medidas de magnetização DC, $\tau_m \approx 10^2 s$; portanto, o logaritmo do denominador na equação (8) assume um valor próximo de 25, assim está equação seria dada por

$$V_{crit} = \frac{25k_B T}{K} \quad (9)$$

Da mesma forma, pode-se obter outra expressão para a temperatura de bloqueio para partículas não interagentes

$$T_B = \frac{KV_0}{25k_B} \quad (10)$$

Portanto, para um sistema de nanopartículas em uma temperatura $T > T_B$ e com uma distribuição de tamanhos variados, as nanopartículas menores comparadas com o volume crítico estarão no regime superparamagnético, o resto, em regime bloqueado. No entanto, se a temperatura aumenta, as nanopartículas que estão no regime de bloqueio transitam para o regime SPM, como mostrado na **Figura 2.15**.

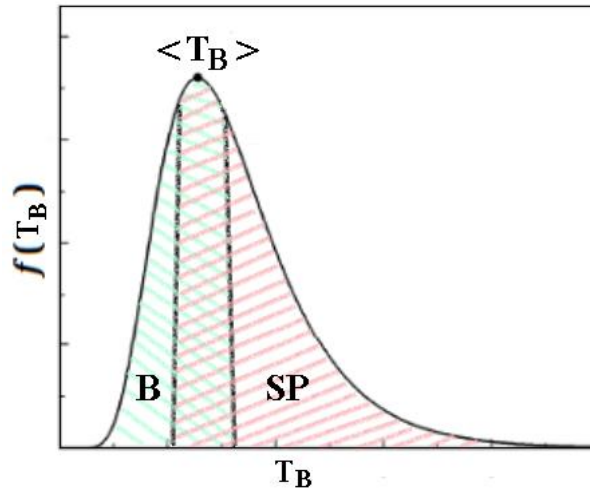


Figura 2.15 Representação de distribuição das temperaturas de bloqueio indicando-se a transição de estado de bloqueio ao estado superparamagnético através da $\langle T_B \rangle$.

Por outro lado, considerando que as partículas têm formato esférico, o volume médio pode ser considerado igual a $V = 4\pi r^3/3$, sendo r o raio médio das nanopartículas.

Se o momento de cada partícula aponta em direções aleatórias e a interação dipolar entre partículas vizinhas é desprezível, é possível aplicar a teoria clássica do paramagnetismo, onde a magnetização é deduzida para um conjunto de partículas independentes [85]. Nesse caso a curva de magnetização (M) em função do campo magnético (H) pode ser dado pela função de Langevin, ou seja

$$M(H, T) = N\mu \left[\text{Coth}(x) - \frac{1}{x} \right] \quad (11)$$

onde $x = \mu H/k_B T$, μ , k_B , T e N são o momento magnético, a constante de Boltzmann, a temperatura, o número de momentos magnéticos que contribuem para a magnetização total por unidade de volume na amostra, respectivamente. Assim, no comportamento superparamagnético são observadas curvas de magnetização versus campo aplicado sem histerese, na medida que a remanência e a coercividade são nulas.

Esta expressão aplica em sistemas composto por partículas não interagentes e monodispersas, no entanto, se considerarmos um sistema real se torna necessário considerar a existência da distribuição de tamanhos de partículas e, conseqüentemente distribuição de momentos magnéticos $f(\mu)$, dado pela seguinte relação do tipo log-normal,

$$f(\mu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\mu s} \exp\left\{-\frac{[\ln(\mu/\mu_0)]^2}{2s^2}\right\} \quad (12)$$

onde s e μ_0 é o índice de polidispersão e a mediana dos momentos magnéticos das partículas. O valor médio do momento magnético pode ser determinado usando $\langle\mu\rangle = \mu_0 \exp(s^2/2)$ e a magnetização de saturação de $M_s = N\langle\mu\rangle$. A magnetização (M) em função do campo de um conjunto de partículas pode ser dada por

$$M(H) = N \int_0^\infty \mu L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) f(\mu) d\mu + \chi^* H \quad (13)$$

Neste modelo, é assumido que as partículas apresentam a mesma magnetização de saturação M_s e χ^* é a contribuição de suscetibilidade de alto campo.

Na ausência do campo magnético externo, a magnetização em função do tempo segue o comportamento previsto por Néel [92] :

$$M(t) = M_o \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (14)$$

onde M_o é a magnetização inicial, τ é o tempo de relaxação. Assim, para tempos de relaxação grandes, o sistema estará em equilíbrio.

Nas medidas de histerese magnética, onde o campo magnético aplicado é forte ($H \gg H_c$), é possível induzir um estado de saturação magnética, ou seja quando a magnetização é paralela ao campo aplicado. Considerando um sistema de rotação coerente é possível aplicar a Lei de Aproximação de saturação (LAS), dada por

$$M = M_s \left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2}\right) + c\sqrt{H} \quad (15)$$

[93], [94], onde M_S (saturação magnetização) e o parâmetro b permite estimar o valor da constante de anisotropia efetiva (K_{eff}) a partir da relação

$$b = \left(\frac{8}{105} \right) \frac{K_{\text{eff}}^2}{\mu_0^2 M_S^2} \quad (16)$$

O qual é válido para sistemas cúbicos [94].

Os mecanismos de reversão de partículas monodomínio quando submetido a um campo magnético são do tipo coerente ou incoerente, como mostrado na **Figura 2.16**. O tipo coerente (proposto por Stoner e Wohlfarth [87]) assume que todos os spins das partículas permanecem paralelos entre si durante todo o processo de reversão, favorecendo a configuração monodomínio. Assim, a energia magnetostática é muito grande. O tipo de rotação incoerente de tipo *Fanning*, é o mecanismo no qual os spins atômicos das partículas não estão ordenados paralelamente[95]. Cada partícula monodomínio pode ser tratada como um dipolo magnético onde os polos norte e sul estão mais próximos, como mostrado na **Figura 2.16b** [96] . Devido aos spins não serem paralelos, existe uma contribuição de energia de troca de curto alcance, porém esta energia é pequena, as vezes sendo desprezível. Por outro lado, a proximidade nos polos dos dipolos magnéticos reduz o espaço do campo magnético produzido inter-partículas, causando que a energia magnetostática seja pequena. Por tanto, no modo *Fanning* a barreira de energia que o campo externo deve superar para uma rotação é pequena, da ordem de um tercio o valor da energia total descrita na reversão do tipo coerente. Desta maneira o modo *Fanning* é um mecanismo de reversão energeticamente mais favorável de acordo a sistemas de nanopartículas reais [29] . Um outro mecanismo proposto como incoerente é o modo *Curling* onde não se tem polos livres na superfície no processo de reversão, sendo os momentos sempre paralelos a superfície da partícula, desta forma não é gerado nenhum campo magnetostático [97].

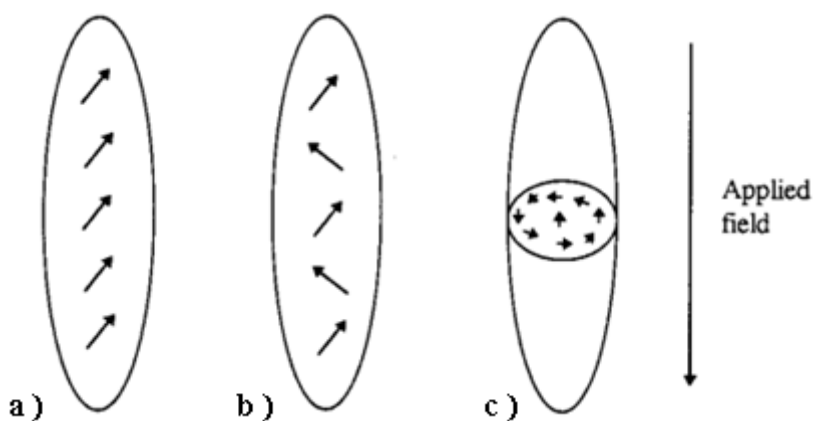


Figura 2.16 Mecanismos de reversão de partículas: (a) do tipo coerente, incoerente do tipo (b) *Fanning* e (c) *Curling*.

2.4 INTERAÇÕES INTERMOLECULARES

Uma característica importante de nanopartículas dispersas em um médio, é que elas podem estar sujeitas a forças de interação intermolecular atrativa ou repulsivas como a força de Van der Waals e dipolar magnética. As forças intermoleculares de Van der Waals são mais fortes com a presença de grupos polares e menores a maior distância intermolecular [98]. Este tipo de interação pode ser explicado devido a três mecanismos: o primeiro devido à formação de dipolos permanentes nas moléculas (moléculas polares), que por sua vez interagem com outras em razão aos sinais e a proximidade; o segundo mecanismo é devido a presença de um dipolo permanente que induz desequilíbrio de cargas nas moléculas próximas, originando dipolos induzidos, que por sua vez produzem forças secundárias de atração ou repulsão e o terceiro é devido a flutuações nas nuvens eletrônicas em moléculas apolares que podem induzir momentaneamente polarização instantânea provocando interações com moléculas vizinhas [98]. Este tipo de interações de Van der Waals em nanopartículas em um médio depende do tamanho das partículas [99].

Por outro lado, nas nanopartículas magnéticas a interação dipolar dos momentos magnéticos não nulos dependerá da orientação relativa dos momentos e de suas intensidades, podendo gerar uma força atrativa e induzir a formação de agregados. A característica superficial das NPs pode ser modificada com o objetivo de fornecer uma barreira física e assim impedir o processo de agregação [8], [100] . Por exemplo, é possível estabilizar as nanopartículas com uma camada de surfactante na superfície, levando a uma repulsão estérica, na medida que é diminuída a atração dipolar magnética e a interação do tipo Van der Waals. Isto principalmente é devido as moléculas ligadas, as quais podem ter terminações polares ou apolares voltadas para a superfície das NPs.

2.5 O MÉTODO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

A decomposição térmica é um método de síntese promissor de nanopartículas magnéticas monodispersas e alta qualidade, na medida que permite ter grande controle das propriedades físico-químicas [101] . Este método é desenvolvido com o uso de compostos organometálicos, como metal acetilacetatos, metal cupferronato ou carbonilos [102] , em altas temperaturas. Entre os metais acetilacetatos estão $[M(acac)_n]$ sendo $M = Fe, Mn, Co, Ni$ ou Cr com $n = 2$ ou 3 . Para ter controle dos tamanhos é necessário utilizar precursores orgânicos e surfactantes. Os surfactantes mais comuns empregados são ácidos graxos, hexadecilamina, ácido oleico ou oleilamina. Como solvente orgânicos são empregados feniléter, benziléter e 1-octadeceno, dentre outros. A eleição destes compostos da como resultado tamanhos e morfologias singulares para cada sistema de nanopartículas magnéticas. Assim mesmo, outros parâmetros que permitem controlar estas características são as temperaturas de reação e tempos de tratamento térmico [103].

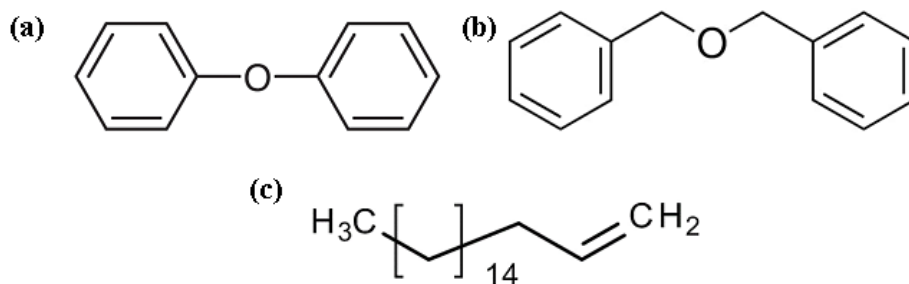


Figura 2.17 Estruturas dos solventes orgânicos: (a) feniléter, (b) benziléter e (c) 1-octadeceno.

Como resultado na síntese, o núcleo metálico das NPs é recoberto com camadas orgânicas e por consequência o sistema de nanopartículas não tem grandes aglomerações. Assim mesmo, esta ligação superficial do núcleo metálico com ácido oleico e oleilamina faz com que o sistema de nanopartículas seja hidrofóbico. Tipicamente estas camadas superficiais são aproveitadas, em caso de sistemas biomédicos, na funcionalização das NPs magnéticas com outros compostos por exemplo com fármacos ou polímeros para circulação em sistemas fisiológicos.

Especificamente, a decomposição térmica de precursores que envolvem cátions de Fe, dá como resultado sistemas de nanopartículas de óxido ferro (i.e., γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄) [104], [105]. Lee *et al.* [106], tem reportado NPs sintetizadas por decomposição térmica de magnetita com camada superficial de ácido oleico e oleilamina com um diâmetro de 11.7 nm.

O processo de formação das partículas é similar ao mediado por sementes, também explicado pelo mecanismo de LaMer [107], começando com uma curta nucleação da solução e seguido por um lento crescimento de partículas. De acordo ao trabalho de Park *et al.* [108], na síntese por decomposição térmica são fundamentais dois tratamentos térmicos. No primeiro, levado geralmente em temperaturas de 200 – 240 °C, ocorre a nucleação primária e parte do crescimento das partículas, este processo sobrevém após a dissociação do ligante do precursor de metal pela eliminação de CO₂. No segundo,

levado em ~ 300 °C, o ligante é removido e o crescimento das nanopartículas é concluído. Sendo a duração deste último tratamento térmico essencial para encontrar nanopartículas sem aglomerados, com diferentes morfologias e tamanhos [104]. Esta separação eficaz dos processos de nucleação e crescimento em fases com temperaturas e tempos de tratamento diferentes, é crítico para o sucesso da síntese de nanopartículas de alta qualidade.

Entre as funções que tem o recobrimento com surfactantes como ácido oleico nas NPs está passivar a superfície do núcleo metálico evitando a degradação e aglomerações. No caso em NPs de magnetita sintetizadas por decomposição térmica tem demonstrado ser eficiente para preservar estas características [109]. Podendo ser aplicado o recobrimento durante ou após síntese, no entanto, suas propriedades podem ser afetadas pela interação química entre os íons Fe e as terminações orgânicas na superfície da partícula, sendo esse efeito mais intenso quando a relação superfície-volume dos NPs torna-se grande.

2.6 FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS

Existem alguns mecanismos para a modificação das superfícies das NPs que podem minimizar a ação das interações de Van der Waals [99]. A funcionalização da superfície com algumas substâncias como proteínas, polímeros, óleos essenciais utilizando adsorção física ou imobilização química [110].

Assim como a seleção do revestimento apropriado pode garantir a estabilidade, também pode trazer compatibilidade em sistemas biológicos. Os óleos essenciais são um grupo de produtos naturais orgânicos que tem grande potencial para aplicação terapêutico na medida que podem ter propriedades analgésicas, anti-inflamatórias e antioxidante. Uma característica interessante é que em geral estes óleos têm natureza hidrofóbica.

Óleo essencial Croton cajucara Benth (CCB)

O *Croton cajucara Benth (CCB)* da família *Euphorbiaceae*, também conhecido na língua nativa como *SACACA*, é uma espécie de arbusto de folhas de origem amazônica que tem características medicinais, pois é usada tradicionalmente para tratar diferentes padecimentos tais como: diabetes, diarreia, malária, febre, problemas estomacais, infamações do fígado, rins, vesículas e no controle de índices elevados de colesterol [111]. A casca e as folhas secas do espécimen CCB são usadas na cultura popular na forma de chá ou comprimidos de pó [112]. O óleo essencial (OE) do CCB pode ser obtido pela hidrodestilação das folhas secas e trituradas do espécimen [113], via percolação ou por extração via *fluido* supercrítico[114]. Assim mesmo o OE tem comprovado ter efeitos antinociceptivo e antiinflamatório [115]. Estudos de caracterização sobre o OE, obtido pelo método de hidrodestilação, demonstrou que contém diferentes compostos, maioritariamente linalool (41.2%), (E)-nerolidol (12.6%), β -carofileno (6.9%) dentre outros[116].

CAPÍTULO 3

3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

3.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

As nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 foram sintetizadas pelo método de decomposição térmica usando como precursores: acetilacetonato de ferro (III) ($\text{Fe}(\text{acac})_3$), 1,2-hexadecanodiol, oleilamina e ácido oleico (AO), adquiridos da Sigma Aldrich. Com o objetivo de controlar o tamanho da partícula foram usados os solventes orgânicos difeniléter, benziléter e 1-octadeceno, obtendo respectivamente três amostras denominadas A1, A2 e A3. Etanol absoluto e ciclohexano foram utilizados como solventes.

Preparação da solução

Foram determinadas as massas dos precursores acetilacetonato de ferro (2 mmol) e o álcool de cadeia longa 1,2 hexadecanodiol (10 mmol) utilizando uma balança analítica. Na sequência, as massas foram dissolvidas num balão volumétrico com as soluções previamente medidas de ácido oleico (6 mmol), oleilamina (6 mmol) e 20 mL do solvente orgânico. Os solventes orgânicos utilizados foram feniléter, benziléter e octadeceno, como cada um dos quais se obteve uma amostra diferente (denominadas

respectivamente A1, A2 e A3), como mostrado na **Tabela 4.1**. Para as medidas de volume foi usada uma pipeta automática de precisão. O resultado obtido foi uma solução heterogênea que foi misturada em agitação magnética por aproximadamente ~10 min.

Síntese das nanopartículas - Redução do $Fe(acac)_3$

A redução do $Fe(acac)_3$ e formação das nanopartículas foi desenvolvida pelo método de decomposição térmica [109]. Para isto a solução previamente preparada é colocada num balão redondo de três entradas, como mostrado na **Figura 3.1**. Ajustando as entradas assim: uma para conectar o sistema refrigerante mediante um tubo condensador; a segunda entrada conectada ao fluxo de gás nitrogênio, evitando um possível ambiente oxidativo e a terceira entrada conectada ao termômetro, permitindo monitorar as flutuações térmicas durante o processo de síntese. A solução foi mantida em agitação magnética.

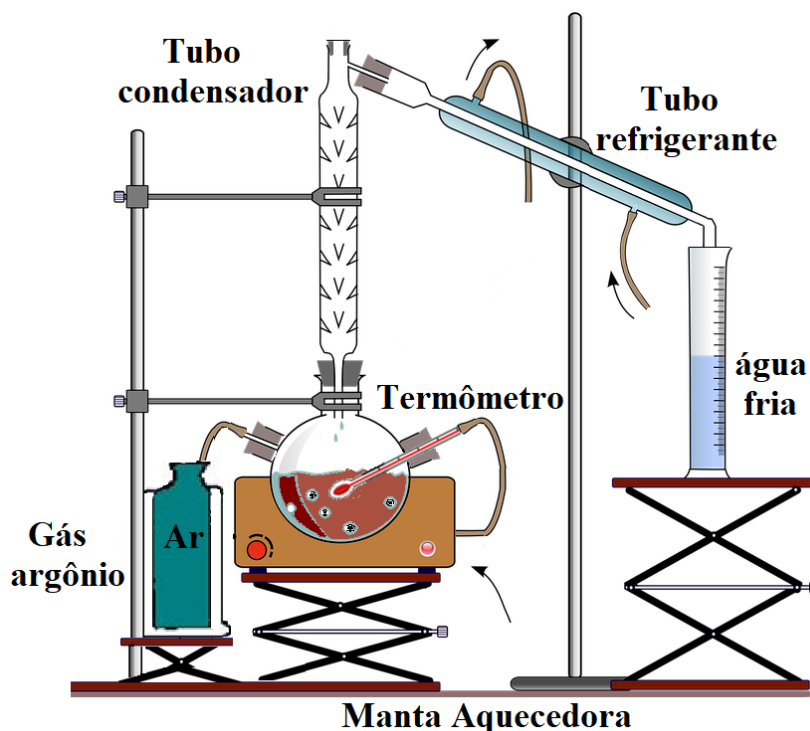


Figura 3.1 Esquema experimental usado para a síntese das nanopartículas de magnetita.

O sistema inicialmente em temperatura ambiente foi levado até 120 °C e mantida por 20 min, depois aquecidas a 200°C e mantida por 30 min, e finalmente aquecido a 259°C (300 °C) para o caso da amostra A1 (amostras A2 e A3) por mais 30 minutos. Durante este processo, a solução torna-se gradualmente preta, típico da magnetita. Sequencialmente, foi removida a fonte de calor do sistema e se deixou esfriar até temperatura ambiente. O excesso de solvente e surfactante foram retirados da solução por uma sequência de três lavagens com acetona e ciclohexano, usando um ímã e uma centrifuga para decantar as nanopartículas. A solução foi secada usando um forno resistivo tipo mufla por 24 h a 70 °C. O pó resultante da secagem foi armazenado posteriormente em porta amostra de plástico selado.

A amostra em pó obtida pode ser dispersada em vários solventes orgânicos incluindo ciclohexano e tolueno.

Funcionalização das nanopartículas

Na sequência, a amostra em pó foi colocada na solução de óleo essencial (OE) com proporção de 1:3 mL e num béquer de vidro. Em seguida, a amostra foi colocada no aparelho sonicador por 20 min. O resultado foi uma solução hidrofóbica oleosa. As amostras resultantes foram denominadas A1R, A2R e A3R, respectivamente. Estas amostras foram armazenadas em baixas temperaturas (~ -18 °C).

Nanopartículas de Fe₃O₄@AO preparadas por decomposição térmica e Fe₃O₄@AO/OE por funcionalização.

Tabela 4.1 Amostras preparadas por decomposição térmica e funcionalização

Amostras Fe₃O₄@AO	Solvente Orgânico	Tempo Temperatura	Amostras Fe₃O₄@AO/OE
A1	Difeniléter	30' / 200 °C 30' / 259 °C	A1R
A2	Benziléter	30' / 200 °C 30' / 300 °C	A2R
A3	1-octadeceno		A3R

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As amostras obtidas em forma de pó ou líquida serão caracterizadas por diferentes análises, como Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia Infravermelha (FTIR), Medidas de magnetização e Espectroscopia Mössbauer.

3.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de caracterização de difração de raios X foi empregada para identificar a cristalinidade e os parâmetros do reticulado a temperatura ambiente. Estas medidas foram feitas no laboratório multiusuário do Instituto de Química-UnB, o qual conta com um difratômetro comercial (Bruker, modelo D8 advanced) equipado com radiação Cu-K α ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). Operando na faixa angular 2θ de 20° a 80° , com uma velocidade de $0,5^\circ/\text{min}$ e passo de $0,05^\circ$.

Os espectros de difração obtidos foram ajustados teoricamente pelo método de refinamento Rietveld (programa GSAS - *General Structure Analysis System*) dentro da interface EXPGUI [117]. A correção dos ajustes foi realizada usando como padrão o silício monocristalino. Para obter o índice de qualidade do refinamento, foram usados os valores do resíduo ponderado (R_{wp}) e o resíduo esperado (R_{exp}), que, por sua vez são divididos para obter a razão (R_{wp}/R_{exp}). Sendo um valor aceitável $R_{wp}/R_{exp} \leq 3$, para um

bom ajuste. Dessa forma quanto mais próximos estejam estes valores melhor qualidade terá o refinamento.

A estimativa do diâmetro médio (D_{XRD}) e a microdeformação (ϵ) do cristalito, foram estimados a partir da análise do gráfico de Willanson-Hall [118], [119], assumindo perfis Gaussianos, ou seja

$$\left(\frac{d_{hkl} \beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}}{\lambda}\right)^2 = \frac{K}{D_{XRD}} \left(\frac{d_{hkl}^2 \beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}}{\lambda}\right) + 2\pi(\epsilon)^2 \quad (17)$$

onde K é o fator de forma ($K \sim 0.9$), d_{hkl} , β_{hkl} e θ_{hkl} são a distância da rede, a largura a meia altura do pico de difração em radianos e o ângulo de Bragg correspondendo aos planos (hkl), respectivamente. Note que para determinar β_{hkl} foi necessário usar a correção do alargamento dos picos relacionado ao instrumento, assim

$$\beta = \sqrt{\beta_{amostra} + \beta_{padrão}}, \quad (18)$$

onde $\beta_{padrão}$ é o valor do ajuste do silício.

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão e de alta resolução

A morfologia e a microestrutura das nanopartículas foram identificadas pelo sistema de microscópio eletrônico de transmissão (MET) convencional e de alta resolução (METAR). Estas medidas foram feitas no microscópio eletrônico de transmissão, modelo JEOL 1011, operando a 80 kV, no Laboratório de Microscopia Eletrônica, do Instituto de Ciências Biológicas (IB) da UnB e as medidas de alta resolução usando um microscópio eletrônico, modelo JEOL, JEM-2100, operando em 200 kV, do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás.

A preparação das amostras para estas medidas foi primeiramente dissolvendo uma percentagem da amostra em pó em 5 mL de água deionizada, e sonicadas por 20 minutos em banho de ultrassom, para melhorar a dispersão das partículas e evitar aglomerados.

Após, cada amostra foi gotejada sob uma grade de cobre (*grid*) de 400 mesh, revestida com FORMVAR 0,4% e secada durante 24 h a temperatura ambiente sobre papel filtro.

O software Image-Pro Plus foi usado para processamento das imagens, contagem das nanopartículas e elaboração dos histogramas de distribuição de tamanho. A partir desses resultados será determinado o número de intervalo de classe dos histogramas aplicando o método de Sturges[120].

Os histogramas de distribuição de tamanho serão modelados com a função distribuição lognormal, dada por

$$f(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma D} \exp \left[-\ln^2 \left(\frac{D}{D_o} \right) / 2\sigma^2 \right] \quad (19)$$

onde D_o é o diâmetro mediano e σ é o grau de polidispersão da distribuição de tamanhos. Esta última representando a homogeneidade do tamanho das nanopartículas na faixa de 0 a 1. Sendo que amostras que com índice de polidispersão $\sigma \leq 0.3$ são consideradas monodispersas [121].

O valor médio do diâmetro das nanopartículas é dado por:

$$\langle D \rangle = D_o \exp(\sigma^2/2) \quad (20)$$

e o valor do desvio padrão pode ser obtido pela equação

$$\sigma_D = \langle D \rangle \sqrt{e^{\sigma^2} - 1} \quad (21)$$

As distancias interplanares foram medidas a partir da transformada de Fourier das imagens de MET de alta resolução, usando o software ImageJ, versão 1.52a [122].

3.2.3 Espectroscopia Infravermelha

A presença dos principais grupos funcionais foi identificada pela técnica de Espectroscopia Infravermelha por transformada de Fourier (FTIR). Estas medidas foram levadas em um espectrofotômetro Bruker, modelo Tensor 27, do Laboratório de

Espectroscopia Raman do Núcleo de Física Aplicada, do Instituto de Física da UnB. No caso das medidas líquidas ou viscosas foi usado um acessório de Refletância Total Atenuada (ATL). Os espectros foram obtidos na região de infravermelho médio de 4000 – 400 cm^{-1} com resolução ajustada em 1 cm^{-1} e tempo acumulado de 5 minutos para cada medição.

3.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A variação da massa em função da temperatura foi monitorada pela análise termogravimétrica (TGA), sendo possível identificar informações sobre a estabilidade térmica e decomposição dos componentes das amostras. As proporções do material orgânico e metálico nas NPs foram estimadas a partir desta análise. As medidas experimentais foram levadas utilizando um analisador termogravimétrico da Shimadzu (modelo DTG-60H). O sistema foi mantido em atmosfera controlada com fluxo de nitrogênio para minimizar o ganho de massa devido à oxidação do ferro, a massa inicial da amostra foi de aproximadamente 10 mg. Durante as medições, as amostras foram aquecidas de temperatura ambiente até 1000 ° C com uma taxa de aquecimento de 10 ° C / min.

3.2.5 Medidas de magnetização

As caracterizações das propriedades magnéticas macroscópicas DC e AC das NPs foram levadas usando um magnetômetro tipo SQUID (acrônimo de *Superconducting Quantum Interference Device*), um dispositivo de interferência quântica supercondutora, modelo MPMS 3, da Quantum Design do Instituto de Física da UnB.

Ciclos de histerese, bem como medições de Zero Field Cooled (ZFC) e Field Cooled (FC) foram medidas na faixa de temperatura entre 2 até 300 K, em campo aplicado externo de $H_{FC} = 70$ Oe. Da mesma forma, medições de susceptibilidade magnética AC

foram obtidas variando a frequência de campo alternada na faixa de 0,2-1000 Hz e $h_{AC}=1,0$ Oe, na faixa de temperatura de 2 a 300 K. As massas das amostras foram previamente corrigidas a partir da massa dos componentes orgânicos (contribuições não magnéticas) determinadas a partir da análise de TGA. A amostra é colocada num porta amostra, a qual é inserida numa vareta de cobre. De modo seguido a vareta é aparafusada ao extremo da haste, e colocada no interior da bobina. Um motor de passo conectado à haste, movimenta a amostra paralelamente ao eixo vertical da bobina, induzindo assim um sinal de corrente devido à magnetização provocando uma variação do fluxo magnético.

O princípio básico de funcionamento é baseado na lei de indução de Faraday a qual estabelece que um fluxo magnético variável induz uma força eletromotriz em um condutor próximo [123]. A amostra magnetizada por um campo magnético homogêneo sofre uma oscilação sinusoidal dentro das bobinas de detecção. A voltagem induzida nas bobinas durante o deslocamento da amostra devido à variação do fluxo é detectada e integrada no tempo.

3.2.6 Espectroscopia Mössbauer

As medidas de espectroscopia Mössbauer em temperatura ambiente e baixa temperatura foram realizadas utilizando um espectrômetro do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do DFI/UEM, operando na geometria de transmissão, com fonte radioativa gama emitida por uma fonte de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$, a qual encontra-se presa a um haste ligada a um transdutor que executa movimentos periódicos na direção horizontal com aceleração constante. Para a calibração do equipamento foi medido um espectro de $\alpha\text{-Fe}$, a temperatura ambiente ou baixas temperaturas. Uma vez colocada a amostra no porta amostra, feita de acrílico, esta é colocada a uma distância intermediária entre a fonte

radioativa e o detector. Para as medidas em baixa temperatura (50, 200 e 300 K), foi utilizado um criostato de He líquido (ciclo fechado), modelo SVT -40-marca JANIS.

O ajuste no modelo teórico foi realizado com o programa comercial NORMOS, que trabalha no ambiente DOS e aplica o esquema matemático dos mínimos quadrados. Onde os subespectros discretos individualmente ajustados correspondem aos sítios do ^{57}Fe , e a soma de todos corresponde ao espectro teórico total. As variáveis de ajuste foram o deslocamento isomérico (δ), o deslocamento quadrupolar (ΔE_q) a largura de linha (Γ) e A a área relativa da componente discreta (parâmetros maiormente deixados livres).

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$ preparadas por decomposição térmica e $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO/OE$ por funcionalização. Assim como as análises e suas respectivas discussões baseadas na revisão da literatura científica.

4.1 NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA RECOBERTAS COM ÁCIDO OLEICO ($\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$)

4.1.1 Difração de raios X

A **Figura 4.1** exibe os difratogramas refinados das nanopartículas de magnetita recobertas com AO: A1, A2 e A3. Barras azuis distinguem a fase indicando as posições angulares dos picos de difração segundo a compilação da base de dados ICDD. A linha contínua representa o padrão calculado obtido por meio do método de refinamento Rietveld e os dados experimentais são representados por círculos; a linha verde na parte inferior de cada gráfico representa a diferença entre os dados experimentais e calculados.

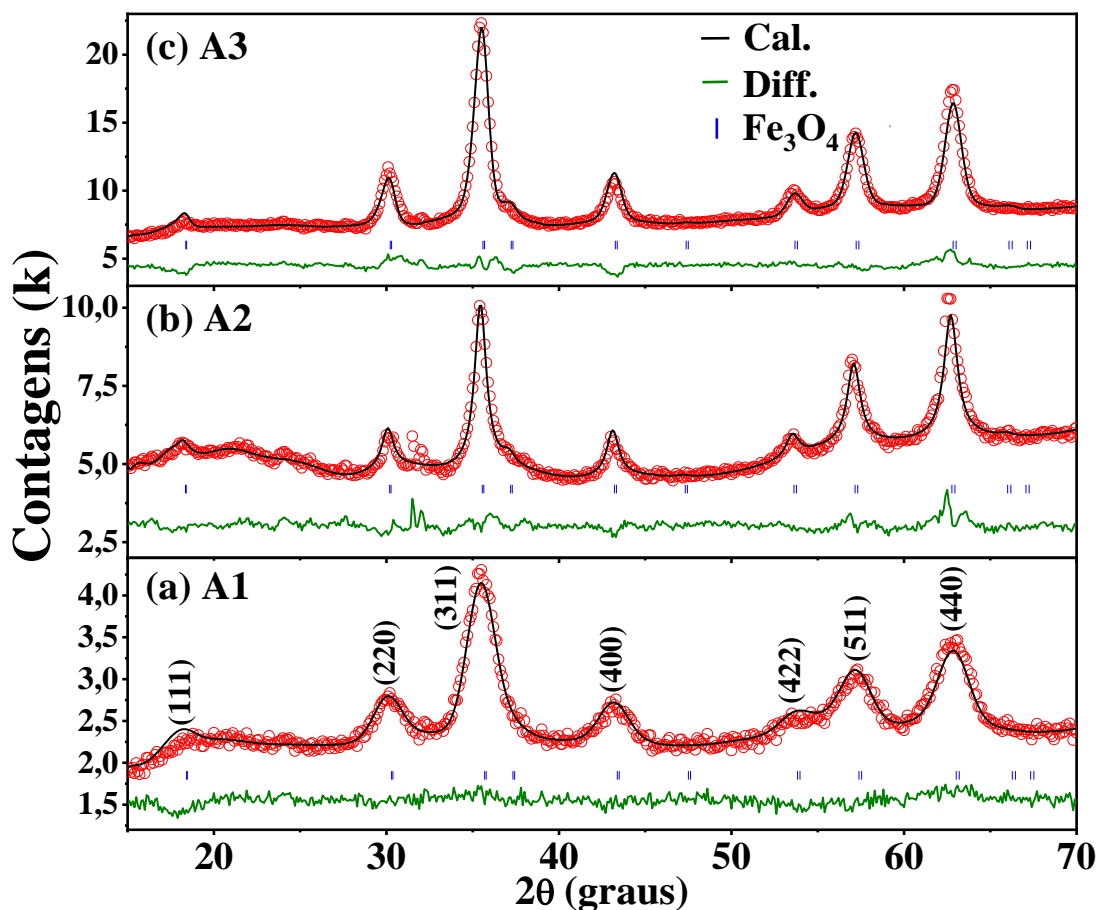


Figura 4.1 Difratomogramas refinados das NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$ para as amostras: A1(a), A2(b) e A3(c).

Analisando os padrões de difração foram identificados picos característicos da fase de magnetita (Fe_3O_4) bem cristalizados, com estrutura cubica e com grupo espacial $Fd-3m$ (Ficha 089-0688 do JC-PDS). A posição dos picos principais estão localizados em $35,39^\circ$; $62,46^\circ$; $30,05^\circ$; $56,88^\circ$ e $43,01^\circ$, correspondendo aos planos (311), (440), (220), (511) e (400), respectivamente. As três amostras não evidenciam outras fases cristalinas, sugerido que a magnetita é a fase cristalina dominante, com alto grau de cristalinidade.

Os gráficos Williamson-Hall baseados nos refinamentos das amostras são mostrados na **Figura 4.2**.

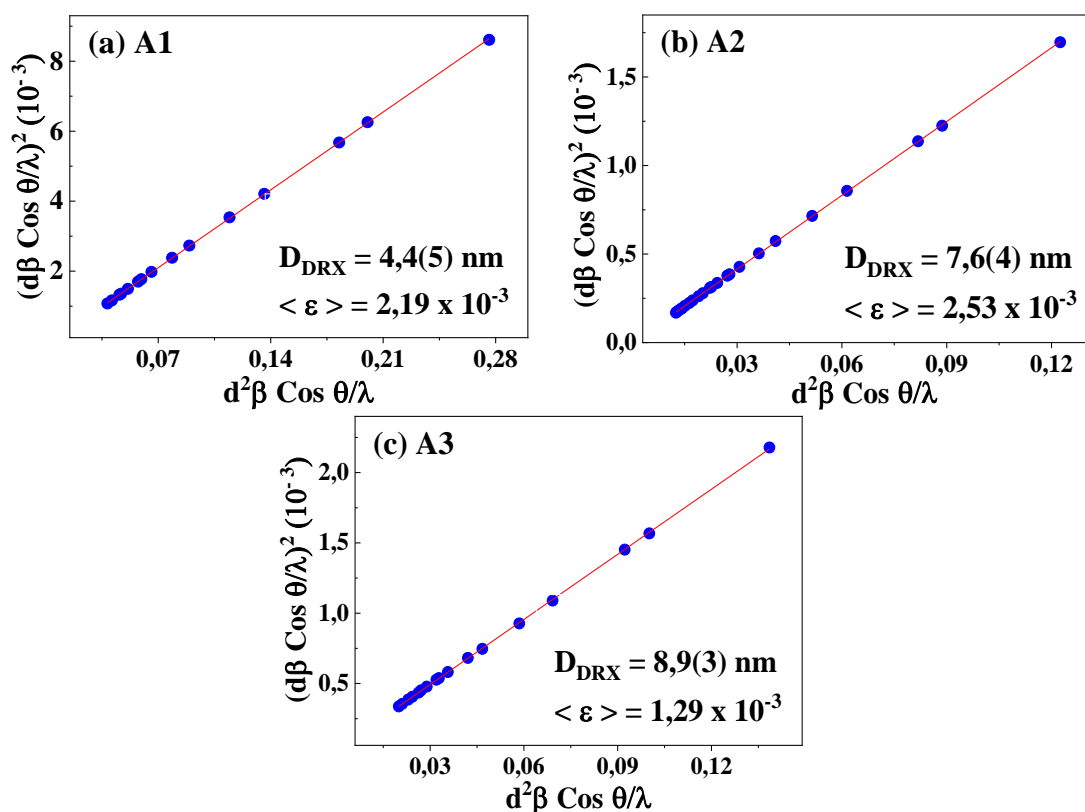


Figura 4.2 Gráficos de Williamson-Hall das NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$ para as amostras: (a) A1, (b) A2 e (c) A3.

A forma retilínea dos gráficos denota que as amostras apresentam boa homogeneidade. Por meio do ajuste linear dos gráficos, é possível obter a microdeformação (ϵ) e o tamanho médio do cristalito D_{DRX} , como mostrado na seção 3.2.1. Na **Tabela 4.2** estão listados os valores dos parâmetros de rede resultantes dos refinamentos.

Tabela 4.2 Parâmetros estruturais refinados das NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$ para as amostras: A1, A2 e A3, obtidos do refinamento dos padrões de difração.

Amostra	D_{DRX} [nm]	ϵ [%]	a [Å]	ρ [g/cm ³]	$R_{\text{wp}}/R_{\text{exp}}$
A1	4.4(5)	0.22	8.337(1)	5.30(8)	1.28
A2	7.6(4)	0.25	8.365(4)	5.25(4)	1.38
A3	8.9(3)	0.13	8.358(1)	5.26(8)	1.43
<i>Bulk</i> [26]	--	--	8.391	5.190	--

Note-se que os parâmetros de rede ajustados das amostras mudaram significativamente nas três amostras. Para amostra A2 observou-se parâmetro de rede mais próximo a magnetita na fase cristalina cubica, $a = 8,3940 \text{ \AA}$ [28], em concordância com o parâmetro reportado na literatura científica para a magnetita *bulk* [26]. As amostras A1 e A3 são mais próximos aos parâmetros de rede da maghemita em fase cubica, $a = 8.346 \text{ \AA}$ [44], [124].

4.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão e de alta resolução

Na **Figura 4.3** apresenta-se as micrografias METAR das nanopartículas de magnetita recobertas com AO: A1, A2 e A3, respetivamente.

Observa-se nas três micrografias, nanopartículas de forma aproximadamente esféricas ou poliédricas e com distribuição de tamanho quase homogênea. Apresentando alguns aglomerados para a amostra A2 e com tamanhos menos regulares na amostra A3. A figura 4.3 na inserção direita apresenta as micrografias MET de alta resolução (METAR) das amostras na qual podem se observar com maior nitidez as linhas dos planos cristalinos. A partir da micrografia, foi estimada a distância interplanar com valor de $\sim 0.297 \text{ nm}$, que corresponderia ao plano cristalográfico (220), no entanto, também se apresentam outros planos cristalográficos, como mostrado na amostra A3, $\sim 0.209 \text{ nm}$, que corresponderia ao plano cristalográfico (400). De acordo com a análise dos padrões de difração de elétrons, nenhuma evidência da presença de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou outra fase parasitária foi determinada [125].

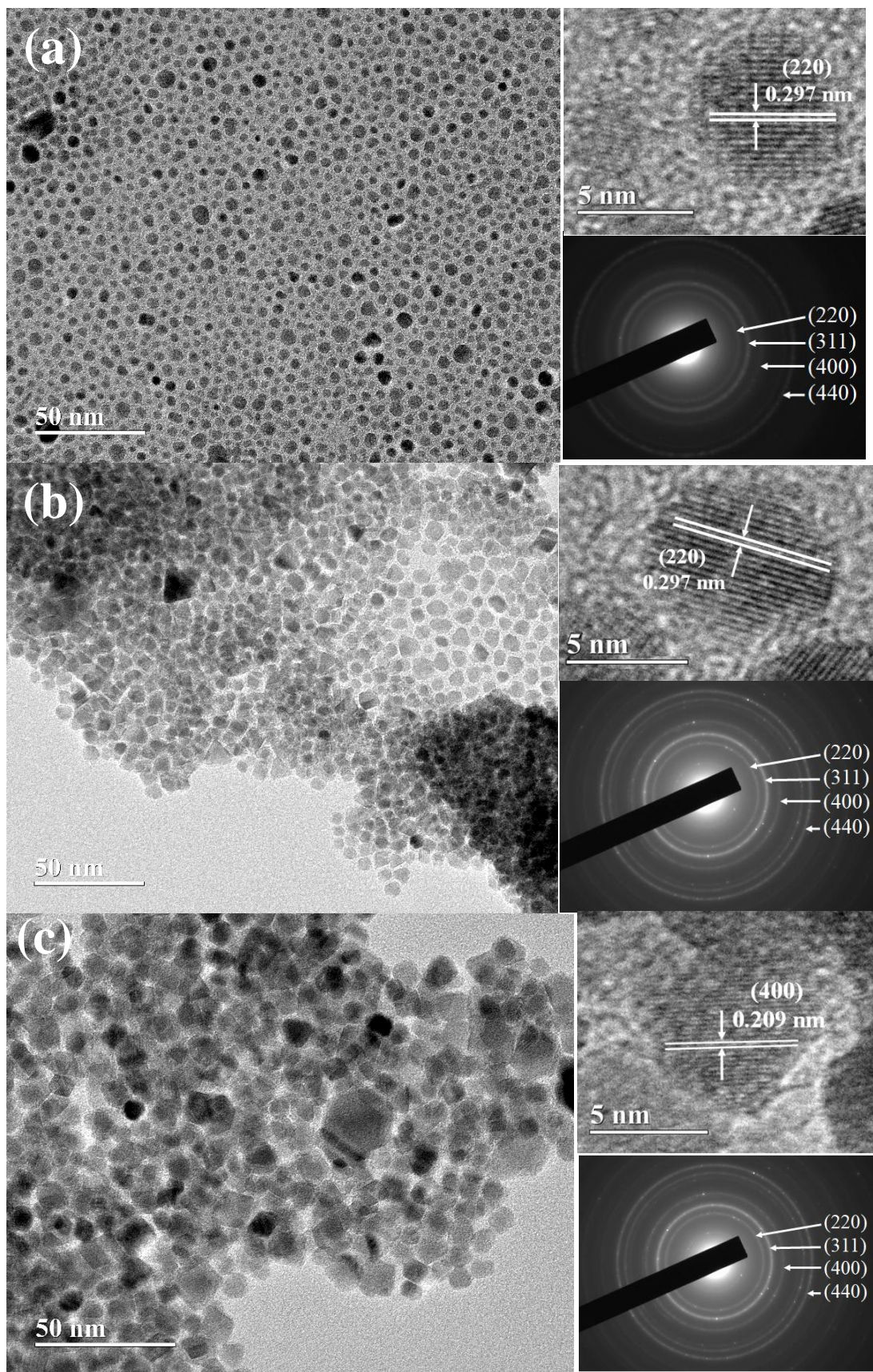


Figura 4.3 Micrografias METAR das NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$ para as amostras: (a) A1, (b) A2 e (c) A3. Padrões de difração eletrônica e imagens HRTEM também são mostrados.

Os tamanhos das nanopartículas nas amostras foram contabilizados e montados num histograma baseados nas micrografias METAR. Para isso, foram contadas ~1500 nanopartículas. O protocolo de Sturges [120], descrito no capítulo 3, foi aplicado para determinar o número de intervalo de classe dos histogramas e o tamanho médio das nanopartículas.

Na **Figura 4.4** são apresentadas as distribuições de tamanhos e o ajuste usando a função lognormal para as amostras A1, A2 e A3.

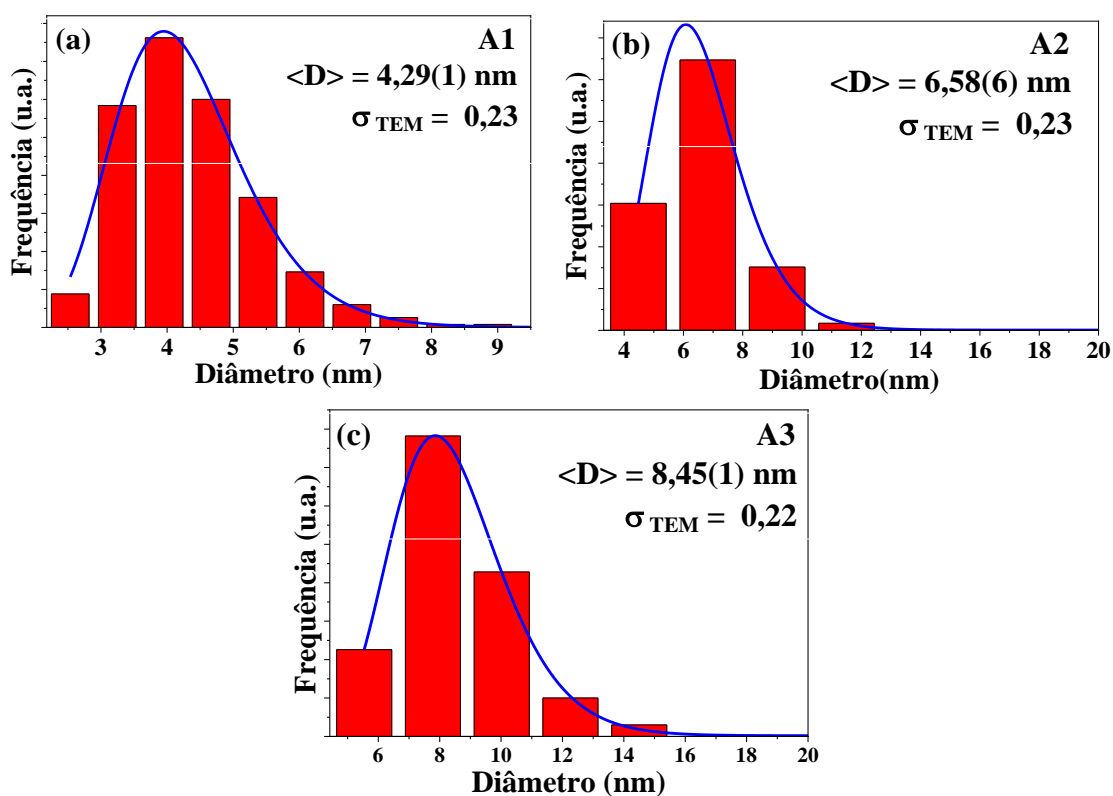


Figura 4.4 Histograma de distribuição de tamanhos das NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$ para as amostras: (a) A1, (b) A2 e (c) A3.

Os tamanhos médios de partícula de acordo aos histogramas são $\langle D_{TEM} \rangle = 4.29(1)$, $6.58(6)$ e $8.45(1)$ nm para as amostras A1, A2 e A3, respectivamente. Esses valores confirmam os tamanhos do cristalito estimados a partir da análise por refinamento

do DRX. O baixo índice de polidispersão (σ_{TEM}) atingiu valores quase semelhantes (de 0,22 a 0,23) para as três amostras. Esses valores são típicos para NPs sintetizadas via processos de decomposição térmica e usando precursores metal-orgânicos [126]. Além disso, as distâncias interpartículas médias (d_{p-p}) foram estimadas em 2.29, 1.50 e 0.90 nm para as amostras S1, S2 e S3, respectivamente.

De acordo com os histogramas da **Figura 4.4**, verificou-se a influência dos parâmetros da síntese na cinética de crescimento das nanopartículas. Sabe-se que o crescimento e polidispersão das nanopartículas, no método de decomposição térmica dependem de parâmetros como tipo de solvente e tempo de tratamento, respectivamente, como descrito no capítulo 2 [127]. Nesta síntese foram fundamentais dois tratamentos térmicos: i) durante o primeiro ocorre a nucleação primária e parte do crescimento das partículas, ii) durante o segundo, o solvente é removido e o crescimento das nanopartículas é concluído, o que explicaria os tamanhos maiores para temperaturas mais altas [108]. Como as temperaturas de ebulição dos solventes benziléter e octadeceno são superiores às do difeniléter, são necessárias temperaturas mais elevadas para a eliminação dos solventes. Isso leva a encontrar nanopartículas de maior tamanho para as amostras A2 e A3 do que a obtida para amostra A1, uma vez que a maior energia térmica induz uma maior quantidade de monômeros [108]. Além disso, os tempos de tratamento durante a remoção do solvente (entre 30 a 60 min) foi essencial para a obtenção de nanopartículas monodispersas [127].

4.1.3 Espectroscopia infravermelha

Na **Figura 4.5** é mostrado os espectros FTIR das nanopartículas de magnetita recobertas com AO: A1, A2 e A3.

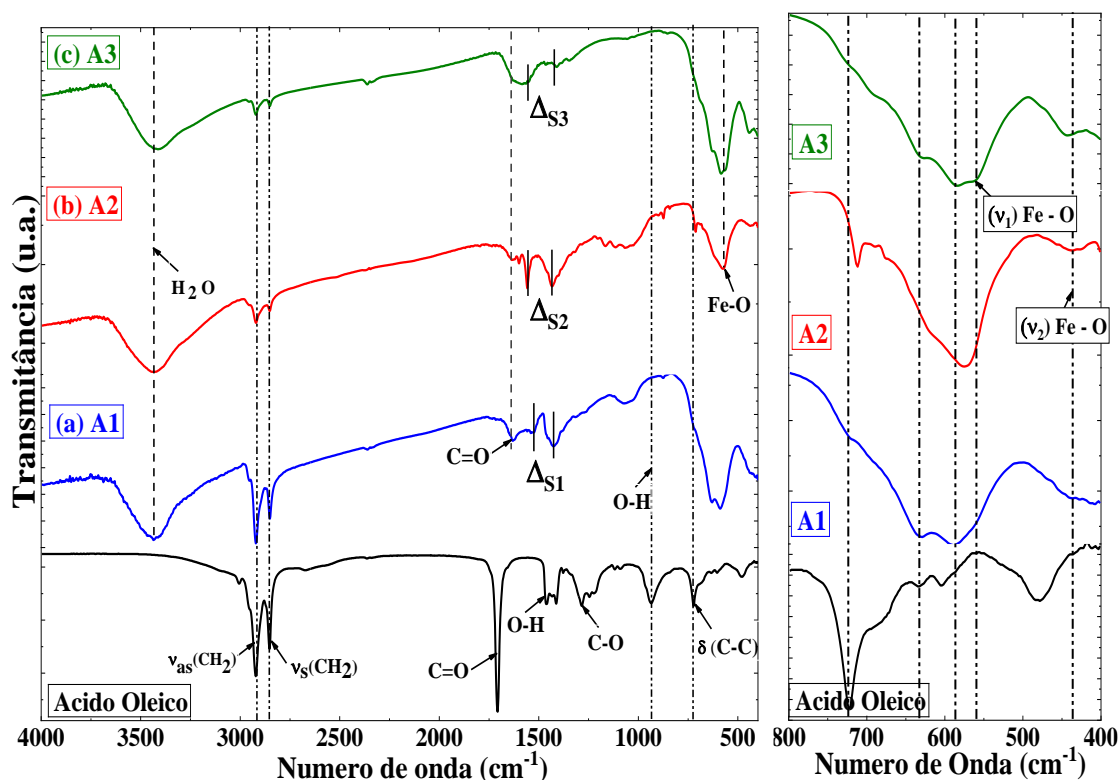


Figura 4.5 Esquerda: espectros FTIR das NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$ para as amostras: (a) A1, (b) A2 e (c) A3. Direita: se mostra a região de 800 a 400 cm^{-1} para uma melhor observação dos modos Fe-O.

A presença de AO foi verificada nas três amostras comparando os espectros de FTIR das nanopartículas e o ácido oleico puro, como mostrado na **Figura 4.5**. Foram observados modos de estiramento simétrico (ν_s) e assimétricos (ν_{as}) dos grupos metileno (CH_2) centrados em ~ 2852 e ~ 2922 cm^{-1} , mais (menos) intensos para a amostra A1 (A2/A3). Essas bandas são características das cadeias de hidrocarbonetos insaturados do AO [128]–[130]. O modo mais intenso observado para o espectro AO puro, centrado a ~ 1707 cm^{-1} foi atribuído ao modo vibracional carbonilo (C=O). Este modo se torna fraco e se desloca em direção ao vermelho (em ~ 1637 cm^{-1}) nas amostras. Isso é esperado

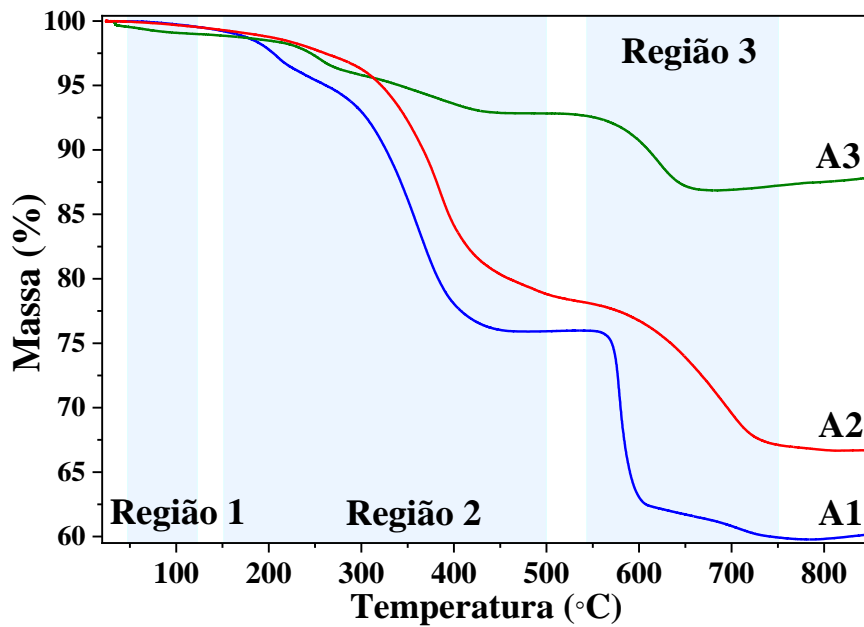
porque os grupos carboxila do AO são quimicamente adsorvidos à superfície das NPs de Fe₃O₄, provavelmente formando ligações com os íons de ferro da superfície das NPs. Gerando um caráter de ligação simples parcial do grupo C=O, enfraquecendo a ligação e, portanto, reduzindo ligeiramente a frequência e intensidade do alongamento [128]–[131].

São observados dois picos centrados em 1539 cm⁻¹ e 1430 cm⁻¹ para a amostra A1, 1558 cm⁻¹ e 1434 cm⁻¹ para a amostra A2, 1569 cm⁻¹ e 1406 cm⁻¹ para a amostra A3, que correspondem aos modos de vibração assimétricos (ν_{as}) e simétricos (ν_s) do grupo carboxilato (COO⁻), respectivamente [132], [133]. A separação do número de onda (Δ) entre estes modos pode ser usada para distinguir o tipo de interação entre o grupo carboxilato e o íon metálico na superfície das NPs [130]. Os valores encontrados foram $\Delta_{A1} \sim 109$ cm⁻¹, $\Delta_{A2} \sim 124$ cm⁻¹ e $\Delta_{A3} \sim 163$ cm⁻¹, indicando a existência de uma interação bidentada quelante para as amostras A1 e A2 e tipo ponte bidentada para a amostra A3 [8].

A magnetita *bulk* mostra modos característicos localizados em $\nu_1 = 570$ e $\nu_2 = 370$ cm⁻¹ [134], [135], correspondente aos modos de vibração de estiramento $\nu_1(\text{Fe-O})$ em sítios tetraédricos e octaédricos e modo de vibração torcional $\nu_2(\text{Fe-O})$ em sítios octaédricos, respectivamente [136]. Para as nanopartículas de Fe₃O₄ revestidas com AO, o modo $\nu_1(\text{Fe-O})$ está deslocado para 584 cm⁻¹, o qual estaria indicando novamente a interação de grupos carboxilatos do AO com íons Fe na superfície das nanopartículas de Fe₃O₄ [137], conforme discutido anteriormente. No entanto, o aparecimento de um pico fraco (ombro) no espectro em ~ 630 cm⁻¹ sugere a presença de modos vibracionais atribuídos à presença da fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ou uma magnetita defeituosa deficiente em íons Fe²⁺ na superfície das nanopartículas, que imita uma fase maghemita [138], [139].

4.1.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A **Figura 4.6(a)** mostra as curvas de análise termogravimétrica (TGA) (curvas de massa (W) vs. temperatura(T)), e a **Figura 4.6(b)** mostra as curvas derivadas (dW/dT) correspondentes para as três amostras. Conforme observado, as faixas de temperatura em que ocorre a perda de massa não são as mesmas para as três amostras, porém, é possível distinguir três regiões principais, que são indicados pelas regiões sombreadas na **Figura 4.6(a)** e pelas setas bidirecionais horizontais na **Figura 4.6(b)**.



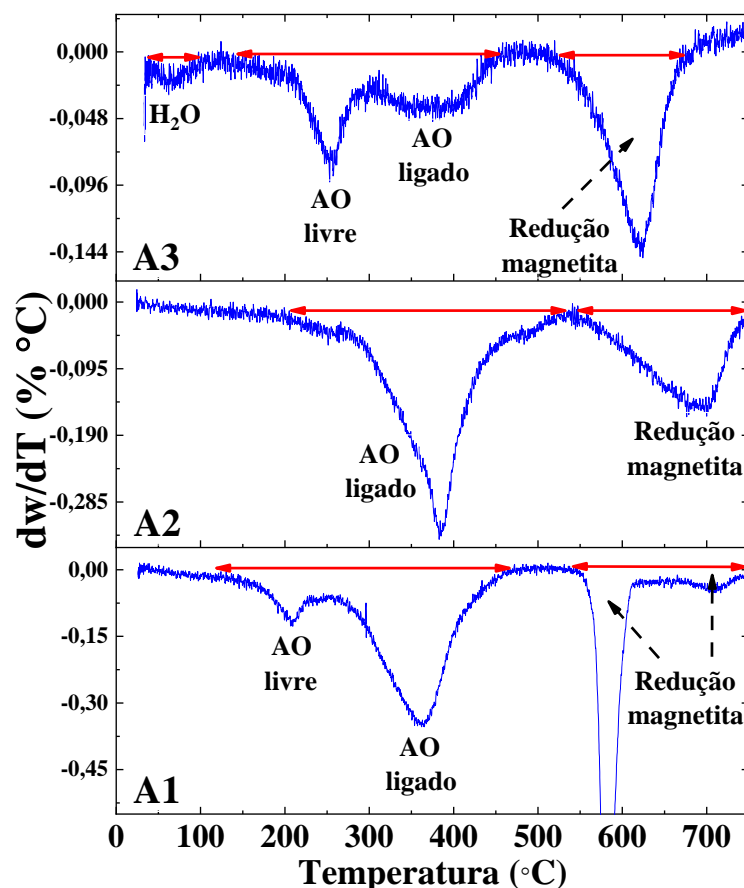


Figura 4.6 (a) Curvas de massa (W) vs. temperatura (T) (curvas TGA) e (b) curvas dW/dT das NPs de $Fe_3O_4@AO$ para as amostras A1, A2 e A3.

A perda de massa observada na região 1, até ~ 120 °C, foi de $\sim 1\%$ para a amostra A3 e de valores praticamente desprezíveis para as amostras A1 e A2. Esta faixa de perda de massa está associada às moléculas de H_2O adsorvidas. A região 2 de perda de massa ocorre em dois intervalos de temperatura. O primeiro intervalo foi marcado por um pico na curva dW/dT que está centrada em ~ 210 °C e ~ 255 °C para as amostras A1 e A3, respectivamente. Na amostra A2 nenhum pico é discernido para esta região. Essa perda de massa foi associada à eliminação de moléculas de AO livres ou fisicamente adsorvidas. O segundo intervalo foi marcado pelo pico localizado na faixa de 270 °C a 465 °C para a amostra A1, de 265 °C a 540 °C para a amostra A2 e de 300 °C a 455 °C para a amostra A3. A qual foi associada à decomposição do AO covalentemente ligado à superfície das NPs [100]. A possível explicação da carência de moléculas de AO livre na amostra A2

pode estar relacionada ao fato que durante o processo de síntese, o benziléter apresenta função antioxidante, que na presença de oxigênio se transforma em benzaldeído e ácido benzoico [140]. Portanto, a amostra A2 sintetizada com benziléter tem um forte ambiente redutor no processo da reação em comparação com difeniléter e 1-octadeceno. Essa condição redutora facilita a decomposição do $\text{Fe}(\text{acac})_3$ em baixas temperaturas, promovendo a transformação do Fe^{3+} em Fe^{2+} , formando monômeros com nucleação mais antecipada e rápida. Nesse caso, as nanopartículas de Fe_3O_4 são formadas mais precocemente, crescendo de acordo com processos termodinâmicos [141]. Esse tipo de reação prematura pode ser a causa da ausência de AO livre, pois o tempo extra de tratamento permite que as moléculas de AO disponíveis se liguem à superfície das NPs.

A perda de massa total na região 2, que corresponde ao percentual da massa de AO, foi de aproximadamente 23.5, 21.0 e 6.1% para as amostras A1, A2 e A3, respectivamente. A partir desses valores de perda de massa e ainda considerando que uma molécula de AO ocupa uma superfície líquida de $0,2 \text{ nm}^2$ [8], foi possível quantificar a fração da superfície de NPs revestidas por moléculas de AO usando a seguinte relação [142]:

$$N = \frac{\pi}{6} D^3 \rho \left(\frac{N_A}{M_{AO}} \right) \left(\frac{W_{AO}}{100 - W_{AO}} \right) \quad (22)$$

onde, N é o número médio de moléculas de ácido oleico por partícula, $D = \langle D_{\text{TEM}} \rangle$ é o diâmetro das NPs, $\rho = 5.1 \text{ g cm}^{-3}$ é a densidade das NPs de magnetita, $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ L mol}^{-1}$ é a constante de Avogadro, $M_{AO} = 282.47 \text{ g mol}^{-1}$ é o massa molecular de AO e W_{AO} é o massa correspondente a AO (em %).

Vale ressaltar que as perdas de massa associadas às moléculas de AO livres e ligadas podem ser estimadas fazendo uma deconvolução dos picos nas curvas dW/dT . A partir dessas análises, foi determinado que a fração da superfície das NPs revestida com

AO ligada covalentemente foi de 38.6, 63.6 e 11.5% para as amostras A1, A2 e A3, respectivamente. Por fim, a perda de massa observada na região 3, foi atribuída à transformação de Fe_3O_4 para $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ provavelmente causada pelos gases de combustão oriundos do ácido oleico [100], [143] e de outros restos orgânicos associados aos reagentes utilizados para a síntese. Conforme observado na **Figura 4.6(b)**, o processo de transformação de fase ocorre em diferentes faixas de temperatura para cada amostra. No caso da amostra A1, ocorre principalmente na faixa de temperatura de 540 a 615 °C. Para a amostra A2, a redução ocorre progressivamente na faixa de temperatura de 540 a 810 °C. Porém, para a amostra A3 essa transformação ocorre de 500 a 685 °C.

4.1.5 Medidas de magnetização

Na **Figura 4.7(a)** e a **Figura 4.8** se mostram as curvas de histerese magnética a 300 K e a 2 K das amostras recobertas com AO ($\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$). Para determinar os valores de magnetização, a massa da amostra foi previamente corrigida a partir da massa dos componentes orgânicos (contribuições não magnéticas) determinada a partir da análise de TGA.

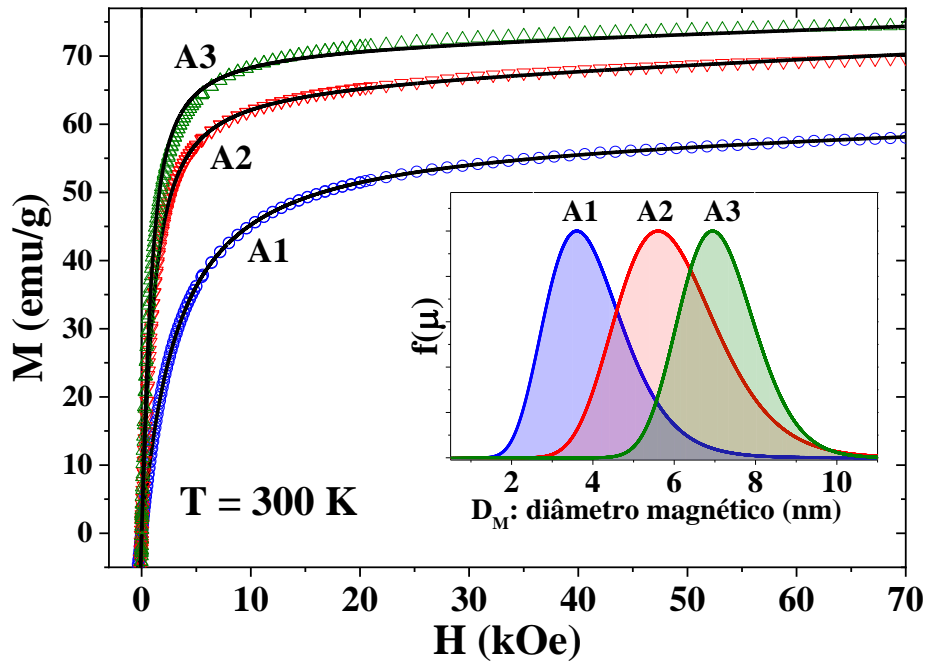


Figura 4.7 Curvas de magnetização das NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@OA}$ obtidas a 300 K. A figura inserida mostra a distribuição dos tamanhos magnéticos obtidos dos ajustes para as três amostras.

Em $T = 300$ K, nem coercividade nem remanência foi detectada para as três amostras, sugerindo um comportamento superparamagnético, como esperado para nanopartículas de tamanhos menores que 30 nm [144]. A magnetização (M) vs. campo magnético (H) pode ser modelado usando a função Langevin $L(x)$, de acordo com a seguinte expressão:

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad (23)$$

onde $x = \frac{\mu H}{k_B T}$, μ , k_B e T são o momento magnético, a constante de Boltzmann e a temperatura, respectivamente. Esta expressão é aplicada em sistemas composto por partículas não interagentes e monodispersas. No entanto, se considerarmos um sistema real tem-se partículas representadas com distribuição de tamanhos e, consequentemente distribuição de momentos magnéticos. Representado pela seguinte relação,

$$f(\mu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\mu s} \exp\left\{-\frac{[\ln(\mu/\mu_0)]^2}{2s^2}\right\} \quad (24)$$

onde s (índice de polidispersidade) e μ_0 (mediana dos momentos magnéticos) são parâmetros de ajuste. O valor médio do momento magnético pode ser determinado usando $\langle\mu\rangle = \mu_0 \exp(s^2/2)$ e a magnetização de saturação de $M_S = N\langle\mu\rangle$. A magnetização (M) em função do campo de um conjunto de partículas pode ser dada por

$$M(H) = N \int_0^\infty \mu L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) f(\mu) d\mu + \chi^* H \quad (25)$$

onde N é o número de momentos magnéticos que contribuem para a magnetização total e χ^* é a contribuição de suscetibilidade de alto campo.

Na **Figura 4.7** é mostrado o ajuste dos dados experimentais da Eq. (9) (linha contínua) e a **Tabela 4.3** lista os parâmetros obtidos. Além disso, assumindo partículas esféricas, usando a distribuição de momento magnético $f(\mu)$ e os valores de M_S , foi possível estimar a distribuição do tamanho magnético $f(D_M)$ (mostrado na inserção da **Figura 4.7**), como o tamanho magnético médio $\langle D_M \rangle$.

Tabela 4.3 Parâmetros obtidos a partir do ajuste das curvas $M(H)$ da Eq. (9). N é o número de momentos magnéticos, s é o índice de polidispersão, $\langle\mu\rangle$ é o momento magnético médio, M_S é a magnetização de saturação, $\langle D_M \rangle$ é o tamanho magnético médio, $\langle D_{TEM} \rangle$ é o tamanho médio do TEM. Os números entre parênteses representam as incertezas do último dígito.

Amostra	N [10^{18} g^{-1}]	s	$\langle\mu\rangle$ [$10^3 \mu_B$]	M_S [emu g $^{-1}$]	$\langle D_M \rangle$ [nm]	$\langle D_{TEM} \rangle$ [nm]	$d_{\text{desorden}}^{300K}$ [nm]	$f_{LS-300K}^{\text{Fe}}$ [%]
A1	3.22(1)	0.78	1.9(4)	57(2)	4.0(3)	4.2(9)	0.1(3)	48.(1)
A2	1.15(1)	0.65	6.3(9)	66(1)	6.0(2)	6.5(8)	0.2(8)	47.(2)
A3	0.88(2)	0.40	8.8(9)	72(1)	7.1(1)	8.4(5)	0.6(7)	41.(1)

Os valores de $\langle D_M \rangle$ (mostrados na **Tabela 4.3**) são menores que os valores de $\langle D_{TEM} \rangle$, o que sugere valores de momentos magnéticos menores do que o esperado. Pode ser interpretado como uma fração de íons de ferro provável na superfície das NPs mostrando estados desordenados com relação aos íons de ferro na região central das partículas. Considerando uma estrutura magnética de núcleo-casca esférica, na qual a casca é magneticamente neutra (camada morta), a espessura da casca ($d_{\text{desorden}}^{300K}$) pode ser

estimada de $d_{\text{desordem}}^{300\text{K}} = [\langle D_{\text{TEM}} \rangle - \langle D_{\text{M}} \rangle] / 2$. Esses valores $d_{\text{desordem}}^{300\text{K}}$ estão listados na **Tabela 4.3**.

No entanto, em vez de ter uma camada não magnética, também é possível ter-se uma casca com um momento magnético menor; ou seja, a região do núcleo é Fe_3O_4 e a região da casca pode ser uma camada fina de magnetita defeituosa (deficiente em íons Fe^{2+}) ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Esta afirmação é reforçada pelos resultados do FTIR. Os resultados de FTIR sugerem a presença de uma fase majoritária de Fe_3O_4 e uma pequena fração de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ provavelmente localizada na superfície das partículas. Devido aos efeitos de tamanho (quebra de simetria, ligações quebradas e menor número de coordenação na superfície) e revestimento AO não homogêneo, é plausível que os íons de ferro da fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ possam estar em um estados de spin alto ($M_{\text{S-HS}}^{\text{maghemite}} = 76.0 \text{ emu/g}$) ou estados de spin baixo ($M_{\text{S-LS}}^{\text{maghemite}} = 15.2 \text{ emu/g}$) [145]. De acordo com a literatura, é relatado que a espessura da camada de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ está na faixa entre 0.3 – 1.3 nm (com um valor médio em torno de 0.8 nm) em sistemas $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e essa espessura não está correlacionada com o tamanho das NPs [146]. Portanto, considerando que a espessura da região da casca das NPs estudadas neste trabalho é de 0.8 nm, pode-se estimar a fração de íons de ferro da magnetita defeituosa (maghemita) nos estados de spin alto e spin baixo. Na **Tabela 4.3**, está listada a fração de íons de ferro no estado de spin baixo ($f_{\text{LS-300K}}^{\text{Fe}}$), o que representam quase a metade da população de íons de Fe na casca.

Na **Figura 4.8** são mostradas as curvas de histerese das amostras obtidas em $T = 2 \text{ K}$. Conforme observado, as curvas apresentam valores de campo coercivo (H_C) e remanência (M_r) diferentes de zero, indicando os estados de bloqueio térmico do momento magnético das NPs. Os campos coercitivos são $H_C = 180.3(5)$, $399.1(5)$ e $449.1(5) \text{ Oe}$ para A1, A2 e A3, respectivamente. Conforme observado, o campo

coercitivo é maior quando maior é o tamanho da partícula. Este resultado é consistente com o esperado para NPs de domínio único na região estável [29].

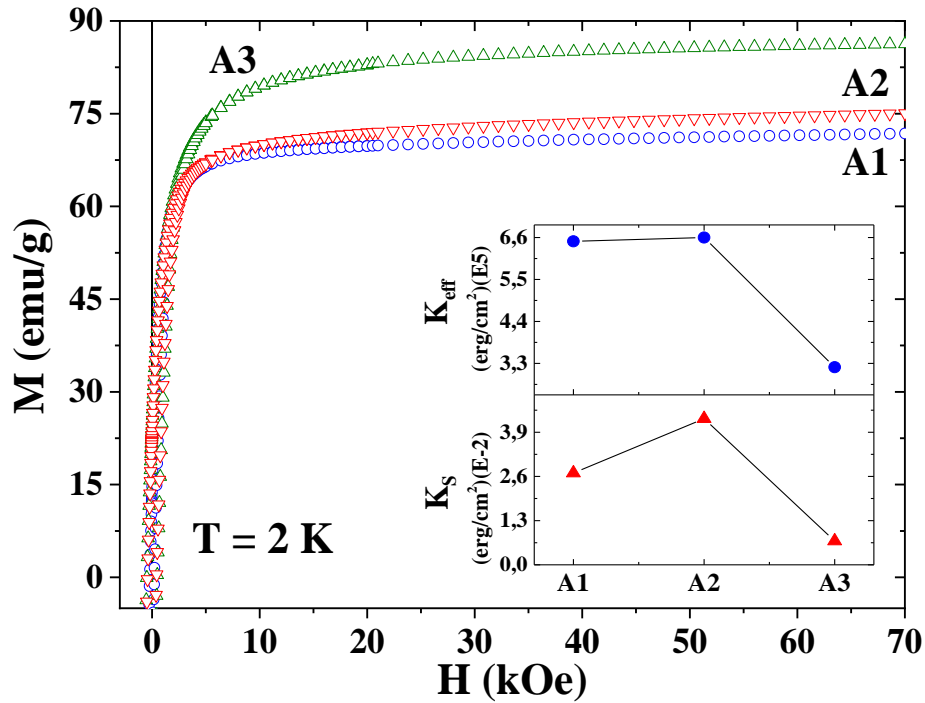


Figura 4.8 Curvas de histerese das NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@AO}$ medidas a 2 K. A inserção mostra os valores calculados de K_{eff} e K_S .

Essas curvas de histerese obtidas em $T = 2$ K foram analisadas quantitativamente usando a Lei de Aproximação à Saturação. Consequentemente, a curva de magnetização pode ser modelada pela expressão

$$M(H) = M_S \left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} \right) + c\sqrt{H} \quad (26)$$

[93], [94], onde M_S (magnetização de saturação), a , b e c são parâmetros de ajuste. A lista de parâmetros obtida do ajuste é apresentada na **Tabela 4.4**.

Tabela 4.4 Parâmetros obtidos da análise das curvas M(H) em T = 2 K usando a Lei de Aproximação à Saturação (LAS). O número entre parênteses representa as incertezas do último dígito.

Amostra	A1	A2	A3
M_S [emu g ⁻¹]	72.8(1)	74.1(1)	84.3(1)
H_C [Oe]	180.3(5)	399.1(5)	449.1(5)
M_r/M_S [%]	17.9(3)	31.2(1)	27.4(1)
d_{desordem}^{2K} [nm]	0.16(0)	0.23(0)	0.12(0)
$f_{\text{LS-2K}}^{\text{Fe}}$ [%]	14.7(2)	24.3(3)	0.0(0)
$a \times 10^2$ [Oe]	1.80(2)	3.26(5)	5.2(1)
$b \times 10^5$ [Oe] ²	2.50(7)	2.34(1)	0.42(5)
$c \times 10^{-2}$ [emu/g Oe ^{-0.5}]	1.36(2)	1.84(4)	0.90(5)
$K_{\text{eff}} \times 10^5$ [erg cm ⁻³]	6.5(0)	6.6(0)	3.2(0)
$K_S \times 10^{-2}$ [erg cm ⁻²]	2.7(0)	4.3(0)	0.7(0)

Como observado, os valores de M_S das três amostras são menores do que os valores de magnetita em massa ($M_{\text{bulk}}^{\text{magnetite}} = 92$ emu/g) [147]. Ao considerar uma estrutura magnética esférica núcleo / casca com o núcleo sendo uma fase de magnetita e a casca sendo uma camada desordenada (camada morta magnética), podem ser estimadas espessuras de $d_{\text{disorder}}^{2K} \approx 0.16, 0.23$ e 0.12 nm para as amostras A1, A2 e A3, respectivamente. No entanto, se considerarmos a formação da estrutura Fe₃O₄/γ-Fe₂O₃ com desordem magnética desprezível na casca e com espessura de ~ 0,8 nm, pode-se estimar a fração de íons de ferro de γ-Fe₂O₃ em um estado de baixo spin ($f_{\text{LS-2K}}^{\text{Fe}}$). Esses valores também estão listados na **Tabela 4.4**. Como pode ser observado, foram obtidos valores menores em relação aos obtidos na análise das curvas M(H) a 300K. Embora valores semelhantes sejam esperados independentemente da temperatura, o relaxamento superparamagnético que ocorre em temperaturas mais altas pode influenciar na determinação precisa da fração de baixo spin dos íons de ferro na camada superficial.

Por outro lado, o parâmetro b nos permite estimar o valor da constante de anisotropia efetiva (K_{eff}) a partir da relação,

$$b = \left(\frac{8}{105} \right) \frac{K_{\text{eff}}^2}{\mu_0^2 M_S^2} \quad (27)$$

válido para sistemas cúbicos [94]. Os valores obtidos estão listados na **Tabela 4.4**. Como observado, os valores de K_{eff} são maiores do que esperado a 2 K para magnetita *bulk* ($|K_b| \approx 2.7 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ [42]). No entanto, é possível determinar a contribuição da constante de anisotropia de superfície de K_S , usando a expressão fenomenológica proposta por Bødker et al. [12],

$$K_{\text{eff}} = K_b + \frac{6K_S}{D} \quad (28),$$

onde $D = \langle D_{\text{TEM}} \rangle$ é o tamanho de partícula assumida como esférica. Os valores de K_S estão listados na **Tabela 4.4** e sua dependência do tamanho é mostrada na inserção da **Figura 4.8**. Os valores de K_{eff} estão na ordem daqueles relatados na literatura científica para NPs de magnetita [148].

Conforme observado na **Tabela 4.4**, a razão M_r / M_S obtida a partir das curvas $M(H)$ em 2K é $< 0,32$ para todas as amostras. Embora esperássemos ter NPs de domínio único, o modelo Stoner-Wohlfarth esperado para partículas não interagentes e reversão de spins coerente não se cumpre ($M_r / M_S = 0,5$) [87]. Este resultado leva a acreditar que a reversão dos momentos magnéticos com o campo é do tipo incoerente. De acordo com a literatura científica, NPs suficientemente pequenas podem ter reversão da magnetização que seguem os modos de rotação de tipo *fanning* ou *curling* (*buckling*), quando as partículas apresentam algum tipo de alinhamento [149], [150]. Sabe-se também que as interações partícula-partícula podem originar este alinhamento de partículas [125], [151]. Este cenário adequado para rotações de momento magnético incoerentes foi associado com os valores pequenos de M_r/M_S encontrados em nossas amostras. Os campos coercivos são $H_C = 180.3(5)$, $399.1(5)$ e $449.1(5)$ Oe para as amostras de $\langle D_M \rangle = 4.0(3)$, $6.0(2)$ e $7.1(1)$ nm, respectivamente. A magnetita *bulk* tem valores de campo coercivo de

$H_C = 200\text{--}400$ Oe a temperatura ambiente, dependendo das características estruturais [27]. Para partículas abaixo de um diâmetro crítico D_S (como apresentado nos capítulos de revisão), é esperado o comportamento de domínio único (SD *ou single domain*) [84]. Por sua parte, o H_C diminui com o tamanho devido aos efeitos de relaxação superparamagnética, para nanopartículas de tamanho 6 nm é esperado um valor de $H_C \sim 175$ Oe [152] em temperatura de 5 K, de acordo ao comportamento de nanopartículas não interagentes de domínio único em rotação coerente. Valor efetivo que também pode ser calculado com a expressão $H_C = 2 K_{\text{eff}}/M_s$, com $K^{\text{bulk}} = 1,1 - 1,3 \times 10^5$ erg/cm³, isto assumindo anisotropia magnetocristalina uniaxial de primeira ordem [29], [46], [152]–[154]. Os valores obtidos estão por encima dos valores esperados sugerindo nanopartículas de rotação não coerente.

Na **Figura 4.9** são mostradas as curvas de magnetização Zero Field Cooled (ZFC) e Field Cooled (FC) das amostras A1, A2 e A3.

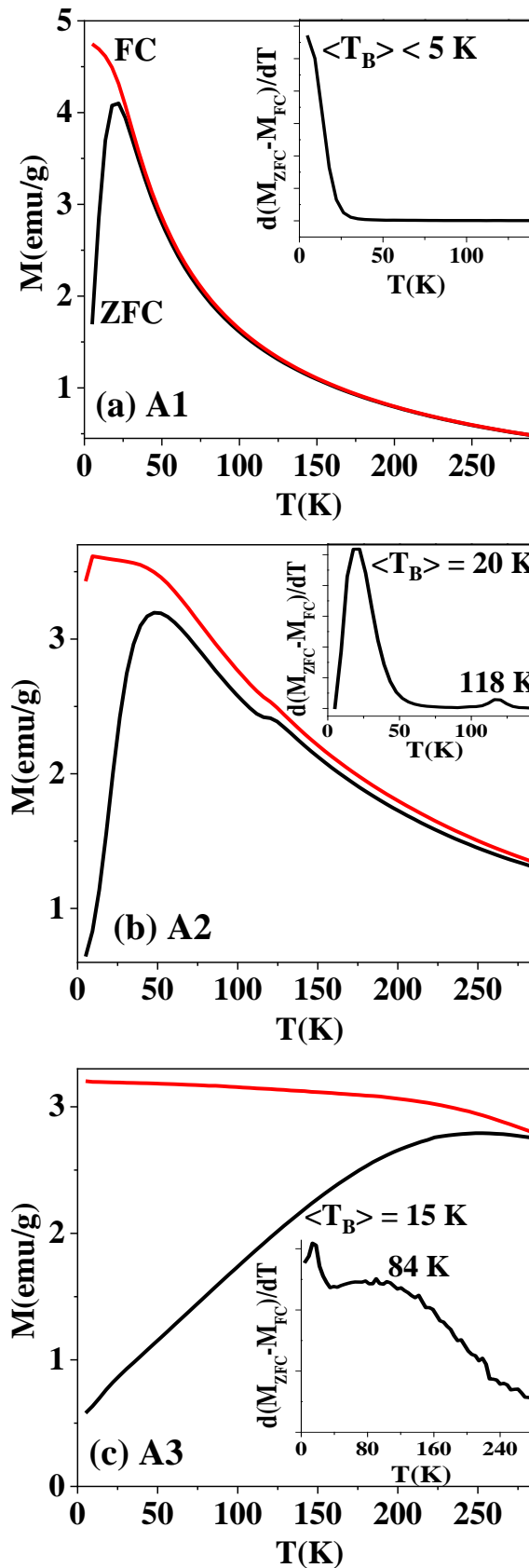


Figura 4.9 Curvas ZFC e FC das NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$, obtidas com $H = 30$ Oe. Os gráficos inseridos mostram as curvas de $-d(\chi_{FC} - \chi_{ZFC})/dT$ vs. temperatura

Como observado na **Figura 4.9**, cada curva revela diferenças na resposta magnética. As curvas ZFC mostram um máximo centrado em $T_{\max} \approx 21, 51$ e 252 K para as amostras A1, A2 e A3, respectivamente. Esses valores estão acima do esperado para os tamanhos das NPs, portanto, não representam a temperatura de bloqueio (T_B) de NPs não interagentes. Sugerindo interações magnéticas entre NPs provavelmente relacionadas à formação de agregados com interação partícula-partícula.

Por outro lado, usando as curvas ZFC-FC, pode ser obtida a distribuição das temperaturas de bloqueio $f(T_B)$ [155]–[159] a partir da relação, $f(T) \propto d(M_{ZFC}-M_{FC})/dT$ [155]. As distribuições resultantes são mostradas nas inserções da **Figura 4.9**. Os resultados indicam que a distribuição T_B mostra uma estimativa do valor médio ($\langle T_B \rangle$) inferior a 5 K para a amostra A1; entretanto, a amostra A2 mostra um pico a 20 K, que foi atribuído a $\langle T_B \rangle$. O pico fraco na $T_V \approx 118$ K foi atribuído à transição de Verwey [40]. Além disso, a amostra A3 mostra dois máximos a 15 K e 84 K. O primeiro foi atribuído ao $\langle T_B \rangle$ e o segundo a 84 K parece não estar diretamente relacionado ao tamanho da partícula, mas pode representar a resposta de aglomerados de partículas ou partículas mais próximas (discernidas das imagens TEM).

Uma estimativa simples da temperatura de bloqueio, $\langle T_B \rangle$, pode ser obtida usando a relação,

$$T_B = K_{\text{eff}}V/25k_B \quad (29),$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, K_{eff} é a constante de anisotropia magnética efetiva e V o volume da partícula. Além disso, espera-se que a constante de anisotropia efetiva mude com a temperatura, por tanto, a fim de estimar T_B , consideramos um valor representativo (valor médio) de K_{eff} (1.8×10^5 erg cm^{-3}) [41], [42]. Assumindo partículas com formato esférico e tamanho obtido a partir de medidas TEM, podemos obter $\langle T_B \rangle \approx 2.2, 7.8$ e 16.5 K para A1, A2 e A3, respectivamente. Esses valores são menores que as

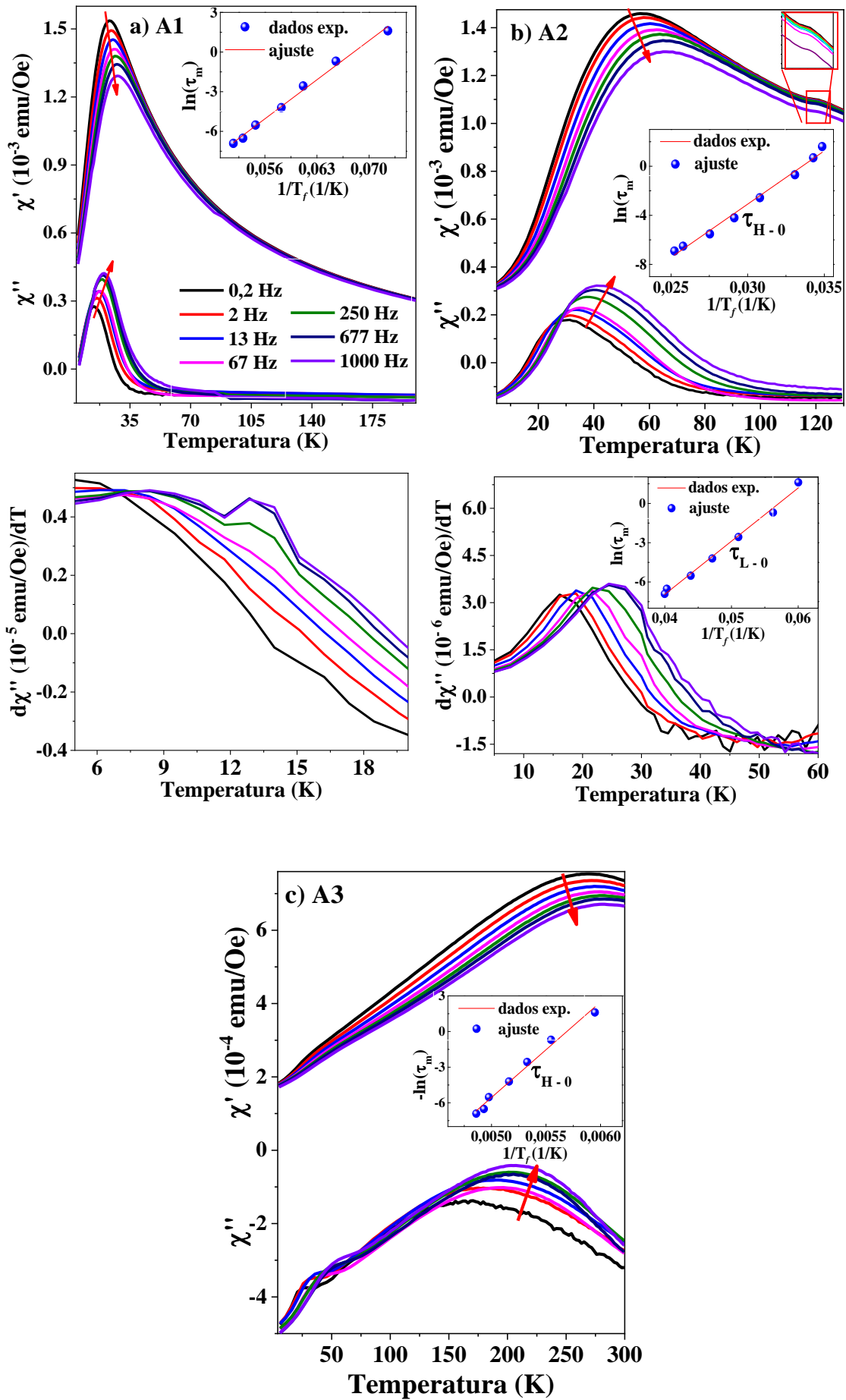
temperaturas de bloqueio experimentais determinadas a partir das curvas ZFC-FC e confirmam a ocorrência de interações partícula-partícula [29], [93], [146]. Vale a pena mencionar que a temperatura de bloqueio ligeiramente superior determinada experimentalmente para a amostra A2 (tamanho médio de 6,6 nm) em relação à amostra A3 (tamanho médio de 8,4 nm) pode ser atribuída à maior contribuição de anisotropia de superfície determinada para a amostra A2 e/ou para as partículas de diferentes formatos, que podem levar a uma maior temperatura de bloqueio de partículas não interativas [12], [160]. Efetivamente a morfologia cubica com proporção de quase 1 é quase isotrópico, por tanto a anisotropia de forma magnética não deveria ter influência nas características magnéticas. No entanto em amostras que tem morfologia distinta da cubica (nanotubos), mesmo com igual volume, existem variações nas características magnéticas, exemplo coercividade [161].

Além disso, observa-se que o ponto de irreversibilidade entre as curvas ZFC e FC inicia em uma temperatura acima da $\langle T_B \rangle$. Para a amostra A1 foi ~ 155 K; entretanto, para as amostras A2 e A3, foi em ~ 300 K. Este comportamento pode ser atribuído a diferenças na energia da anisotropia magnética, conforme determinado na **Tabela 4.4**. Além disso, as curvas FC das amostras A1 e A2 mostram um aumento progressivo conforme a temperatura diminui e se achatam abaixo do T_B , o que é característico em sistemas de interação fraca [162]. A curva acima da T_B descreve um pico alargado, tendo em vista que temos uma distribuição de tamanhos de NPs, diferentemente de uma cúspide aguda como no comportamento *Spin-glass* ou completamente achatado nas interações fortes. O pico na curva ZFC está associado à temperatura de bloqueio superparamagnética que depende da escala de tempo da medição. Em contraste, para a amostra A3, a curva FC apresentam um comportamento constante abaixo de sua temperatura máxima, sugerindo a ocorrência de interações dipolares mais fortes [83], [163].

Sabe-se que a interação dipolar partícula-partícula atua a longas distâncias; enquanto, a interação de troca atua em distâncias curtas e pode ser considerada desprezível devido à separação da partícula governada pela presença do recobrimento de AO. Isso significa que quanto menor a quantidade de revestimento das partículas com ácido oleico, favorece o aumento das interações das partículas. Pode-se estimar a energia de interação dipolar (E_{dip}) de um par de partículas, pela relação $E_{\text{dip}} = \mu^2/r^3$, onde μ é o momento magnético de uma partícula e r é a distância centro a centro entre elas [164], [165]. Levando em consideração o tamanho das partículas e sua separação devido à presença da camada de AO avaliada a partir da análise de dados TEM. A energia de interação partícula-partícula é $E_{\text{dip}}/k_B \approx 4.1, 41.1$ e 134 K para as amostras A1, A2 e A3, respectivamente. Por tanto, indicaria novamente que a energia de interação dipolar é mais fraca na amostra A1 e na amostra A2 do que a obtida para a amostra A3. Essas energias de interação partícula-partícula são maiores do que $\langle T_B \rangle$ determinado experimentalmente a partir das curvas ZFC/FC.

Medições de susceptibilidade AC

A **Figura 4.10** mostra os gráficos da componente real ($\chi'(T)$) e imaginária ($\chi''(T)$) da susceptibilidade AC em função da temperatura, obtidas para diferentes frequências de excitação (de 0,2 a 1000 Hz) e com um campo magnético AC de amplitude 1 Oe.



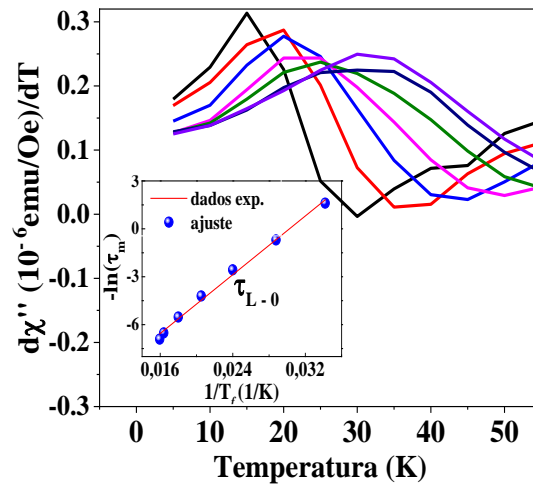


Figura 4.10 Componentes real $\chi'(T)$ e imaginária $\chi''(T)$ e curvas $d\chi''/dT$ da suscetibilidade magnética AC em função da temperatura obtidas em diferentes frequências de excitação para as nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$. Nas inserções são mostrados os tempos de relaxação em função do inverso do máximo na curva (T_m). Os ajustes para a relação Néel-Arrhenius também são mostrados (linha sólida).

Conforme observado na **Figura 4.10** para as curvas $\chi'(T)$, a frequência mais baixa ($f = 0,2$ Hz), mostram um máximo localizado em ~ 23 K, 58 K e 269 K nas amostras A1, A2 e A3, respectivamente. Além disso, um ombro fraco foi observado em ~ 120 K apenas para amostra A2 em consistência como observado nas curvas ZFC e FC. Este ombro pode estar relacionado com a observação da transição de Verwey, o que é corroborado por sua invariância com a frequência [166].

O comportamento observado nos picos das **Figura 4.10b.** e **4.10c.** mudando para altas temperaturas com χ_{ac} , nas amostras A2 e A3 respectivamente (sinalizadas pela seta vermelha) foi utilizado para entender a natureza das interações partícula-partícula. Mesma tendência observada para as curvas $\chi''(T)$ (**Figura 4.10** painel do meio). O comportamento das curvas em teste, pode ser atribuído (i) ao processo de bloqueio do superparamagnetismo decorrente de NPs isoladas, não interativas e de interação fraca [92], [167]; (ii) comportamento de *spin-glass* partícula-partícula devido ao tamanho das NPs e desordem superficial [168]; ou (iii) comportamento global de *spin-glass*, que é

causado por fortes interações dipolares partícula-partícula e aleatoriedade [168]. Para discutir estas possibilidades foi analisada a tendência das curvas.

Conforme observado para a amostra A3, na região de baixa temperatura aparece um outro máximo sugerindo a manifestação de uma contribuição adicional. Para melhor compreensão deste comportamento, foram montadas curvas $d\chi''/dT$ vs. T. Estas curvas apresentam máximos (na frequência $f = 0.2$ Hz) para baixas temperaturas localizados a 5 K, 17 K e 15 K nas amostras A1, A2 e A3, respectivamente. Por tanto, as amostras A2 e A3 apresentam dois máximos. Estes máximos de baixa temperatura foram atribuídas à população não interagente das NPs; e o máximo de alta temperatura foi relacionado com às partículas em interação.

Para verificar isto, analisamos a dependência da frequência do máximo de baixa temperatura observada nas curvas $d\chi''/dT$ vs. T. Sabe-se que a dependência térmica de partículas não interagentes pode ser modelada usando a relação de Néel-Arrhenius,

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (30)$$

onde E_a/k_B é a energia de ativação e τ_0 é tempo de relaxamento característico, com valores esperados no intervalo $\sim 10^{-9} - 10^{-12}$ s. A partir do ajuste (ver inserção na **Figura 4.10**), determinamos $\tau_0 = 3 \times 10^{-13}$ s, $E_a/k_B = 423$ K para a amostra A1. No entanto, nas amostras A2 e A3, precisamos analisar os dois máximos. Para a amostra A2, obtivemos $\tau_{L-0} = 8 \times 10^{-11}$ s, $E_a/k_B = 406$ K para o máximo de baixa temperatura e $\tau_{H-0} = 2 \times 10^{-13}$ s, $E_a/k_B = 869$ K para o máximo de alta temperatura. Já, para a amostra A3, obtivemos $\tau_{L-0} = 1 \times 10^{-12}$ s, $E_a/k_B = 254$ K para o máximo de baixa temperatura e $\tau_{H-0} = 1 \times 10^{-20}$ s, $E_a/k_B = 8038$ K para o máximo de alta temperatura. Podemos concluir que os tempos característicos τ_{L-0} obtidos para os máximos de baixa temperatura das amostras A2 e A3 são consistentes com o esperado para as NPs não interagentes;

entretanto, os tempos característicos $\tau_{H=0}$ determinados para as amostras A2 e A3 e para o único máximo da amostra A1 são consistentes com partículas interagentes [149], [169].

Para quantificar as interações partícula-partícula, podemos usar a expressão de Vogel-Fulcher [167],

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{E_a}{k_B (T_{max} - T_0)} \right], \quad (31)$$

onde T_0 é uma temperatura característica que quantifica a interação das partículas e T_{max} é a temperatura dependente da frequência. A **Figura 4.11** mostra os ajustes dos dados experimentais à relação de Vogel-Fulcher para as amostras A1, A2 e A3.

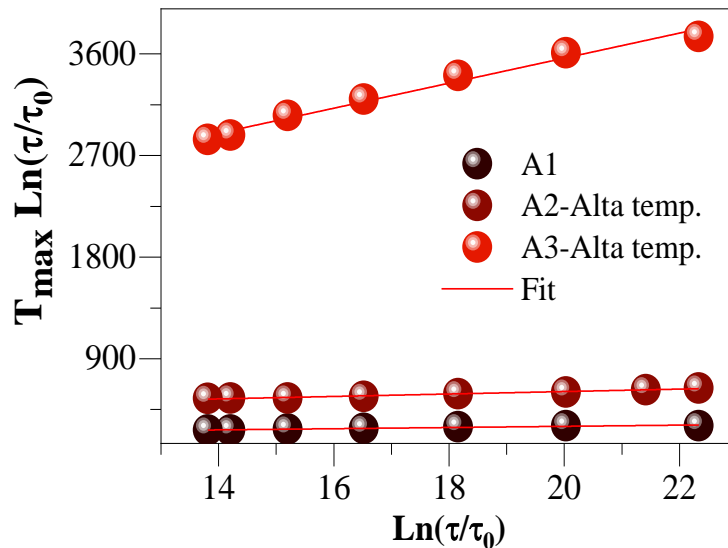


Figura 4.11 Ajustes dos dados experimentais ao modelo de Vogel-Fulcher.

Os parâmetros obtidos são $\tau_0 = 5,2$ K e $E_a/k_B = 196,5$ K para a amostra A1, $\tau_0 = 10,8$ K e $E_a/k_B = 392,8$ K para a amostra A2 e $\tau_0 = 111$ K, $E_a/k_B = 1345$ K para a amostra A3. Os resultados confirmam a ocorrência de interações entre partículas, que se tornam mais fortes à medida que o tamanho das partículas aumenta.

Para determinar a influência da interação das partículas na resposta magnética das NPs, determinamos o parâmetro empírico conhecido como (ϕ) de acordo a equação de Mydosh dado por [170]:

$$\phi = \frac{\Delta T_f}{T_f \Delta(\log_{10} f)}, \quad (32)$$

que é o deslocamento relativo da temperatura de pico (T_f) por mudança da escala logarítmica da frequência AC. Os valores calculados para o pico de baixa temperatura determinado para as amostras A2 e A3 são $\phi \approx 0,1$. Esses valores estão na faixa de valores referido para sistemas não interagentes ($\phi = 0,10 - 0,13$) [46], [171], [172]. No entanto, os valores calculados para o pico de alta temperatura são $\phi = 0,06, 0,08$ e $0,05$ para a amostra A1, A2 e A3, respectivamente. Esses valores estão na faixa de valores referidos para partículas interagentes ($\phi = 0,03 - 0,1$) [156]. Vale ressaltar que os sistemas que apresentam comportamento semelhante ao do *spin-glass* mostram ter valores de ϕ na faixa de $0,005 - 0,05$ [173], [174]. Isso sugere que, dependendo da força da interação, podem-se encaixar os sistemas ao superparamagnetismo (SPM), SPM interativo e até mesmo para o comportamento de *spin-glass*.

Os parâmetros obtidos a partir da análise das curvas de suscetibilidade AC vs. T estão listados na **Tabela 4.5**.

Tabela 4.5 Parâmetros obtidos a partir da análise das curvas de suscetibilidade AC vs. T.

Amostra	Máximo	Relaxação de Néel-Arrhenius		Expressão de Vogel-Fulcher		Parâmetro
		τ_0 [s]	E_a/k_B [K]	T_0 [K]	E_a/k_B [K]	ϕ
A1	T_H	3×10^{-13}	423	5,2	196,5	0,06
A2	T_H	2×10^{-13}	869	10,8	392,8	0,08
	T_L	8×10^{-11}	406	-	-	0,10
A3	T_H	1×10^{-20}	8038	111	1345	0,05
	T_L	1×10^{-12}	254	-	-	0,10

4.1.6 Espectroscopia Mössbauer

Na **Figura 4.12** se mostram os espectros Mössbauer das NPs de $Fe_3O_4@AO$ (amostras A1, A2 e A3) obtidos à temperatura ambiente (300 K). Como pode observar-

se, o espectro da amostra de menor tamanho (A1) mostra um pico central bem alargado, o que sugere que a 300K as NPs encontram-se em estado relaxado com algum grau de colapso de sextetos inesperado para NPs de tamanho médio $\langle D_M \rangle = 4.03$ nm e pelas curvas ZFC/FC das medidas de magnetização (ver seção 4.1.5). Uma situação oposta se observa no espectro da amostra A3, de tamanho médio $\langle D_M \rangle = 7.1(1)$ nm. Neste caso, observa-se um sexteto com picos bem alargados sugerindo que a 300 K as NPs na amostra A3 encontram-se ainda em estados bloqueados, mas com características que assinalam início do colapso de sextetos. Este resultado era esperado, uma vez que as medidas de magnetização variando a temperatura indicam que a temperatura de bloqueio está perto de 300 K, o que levaria a uma temperatura de bloqueio acima de 300 K, considerando a janela de tempo da espectroscopia Mössbauer. Um resultado muito interessante é obtido quando se analisa a amostras de tamanho intermediário ($\langle D_M \rangle = 6.0(2)$ nm), amostra A2. Observa-se no espectro a presença de dois sextetos bem definidos e um dubleto central. O dubleto representa as NPs em estado relaxado, que é esperado para este tamanho de NPs e corroborado pelas curvas ZFC/FC. Já os sextetos sugeririam a presença de NPs fortemente agregadas, o que não foi determinado nas imagens METAR (ver seção 4.1.2) ou a manifestação da transição de Verwey da magnetita, mesmo em NPs de tamanho médio 6.0(2) nm da amostra A2, e que não foi observado na amostra A3.

Também foram obtidos espectros Mössbauer variando a temperatura para as amostras A2 e A3.

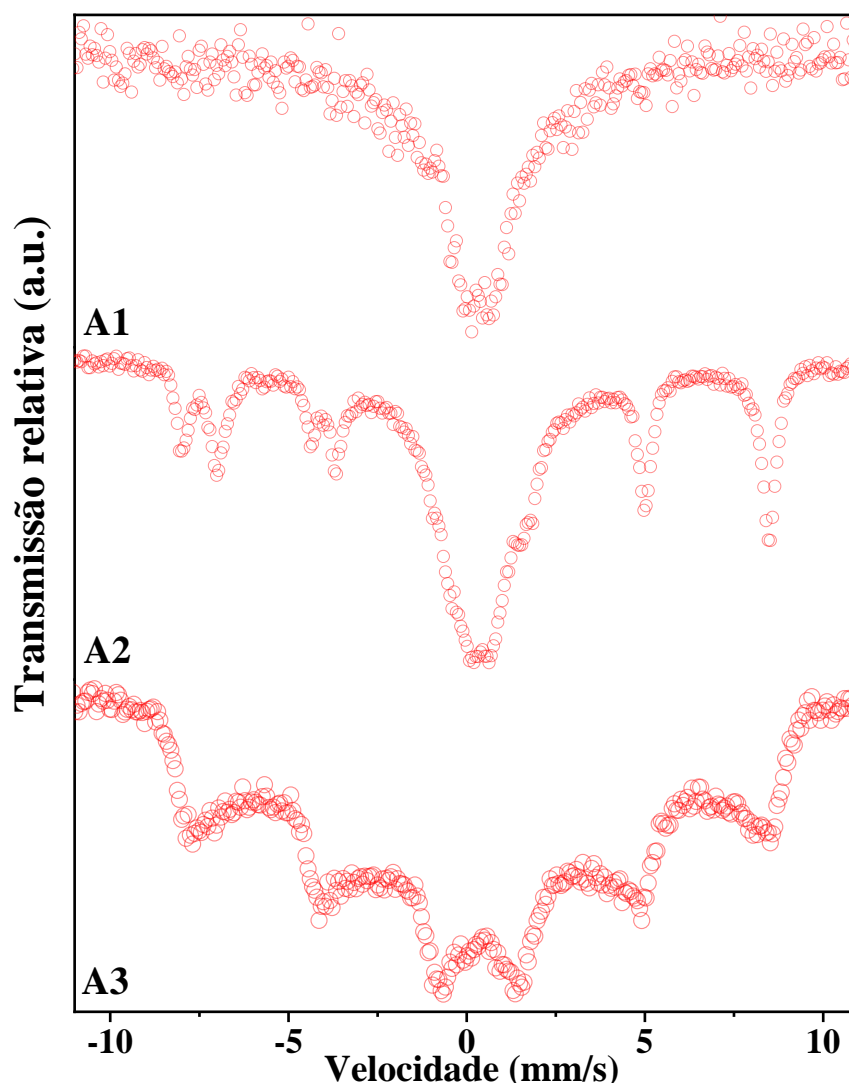


Figura 4.12 Espectros Mössbauer obtidos a 300 K para as amostras A1, A2 e A3.

Na **Figura 4.13** apresentam-se os espectros Mössbauer obtidos a 50, 200 e 300 K para as NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$, amostra A3. Como se observa na Figura 4.13, os espectros obtidos em 200 e 300 K mostram características de relaxação térmica, o que é consistente com a temperatura de bloqueio esperada para esta amostra. A transição ao estado relaxado desta amostra é lenta já que mesmo a 300 K, o espectro Mössbauer é um sexteto ainda não colapsado. Estes dois espectros foram ajustados com distribuição de sextetos magnéticos mostrados como figuras inseridas. Já o espectro Mössbauer obtido a 50 K, foi ajustado com quatro sextetos magnéticos bem definidos, o que indica que nessa

temperatura as NPs encontram-se em estado bloqueado. Os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes são listados na **Tabela 4.6**.

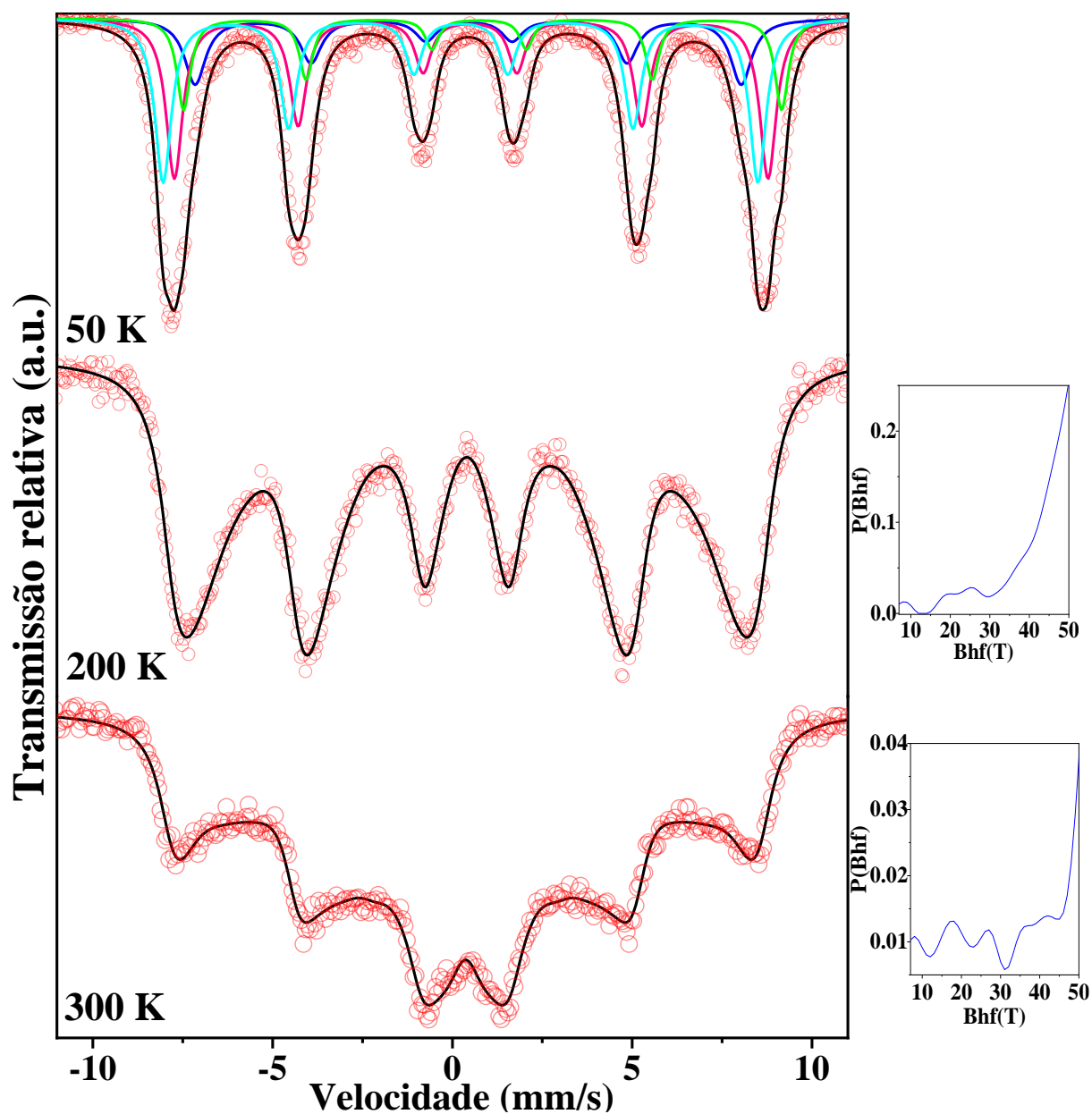


Figura 4. 13 Espectros Mössbauer obtidos nas temperaturas indicadas (50, 200 e 300 K) para a amostra A3. Pontos experimentais (círculos vermelhos), curva calculada total (linha preta), S1 (verde), S2 (azul), S3 (azul) e S4 (roxo).

Tabela 4.6 Parâmetros hiperfinos e áreas espectrais obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer obtidos em 50, 200 e 300 K da amostras A3.

Temperatura	Sítio	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	Area (%)
50 K	S1	0,50 ± 0,02	0,03 ± 0,04	51,4 ± 0,8	0,50 ± 0,31	33 ± 8
	S2	0,77 ± 0,12	0,07 ± 0,16	51,6 ± 0,1	0,46 ± 0,02	16 ± 2
	S4	0,45 ± 0,01	-0,03 ±	47,1 ± 0,2	0,67 ± 0,20	17 ± 5
	S3	0,23 ± 0,00	-0,06 ±	51,3 ± 0,1	0,57 ± 0,06	34 ± 2
				$\langle B_{hf} \rangle$ (T)	Desvio padrão da dist., σ (T)	
200 K	Dist	0,40 ± 0,02	--	41,9 ± 0,1	9,84 ± 0,11	100
300 K	Dist	0,37 ± 0,01	--	31,4 ± 0,7	15,44 ± 0,43	100

Estes resultados são consistentes com os obtidos das curvas de ZFC e FC, evidenciando estado relaxado em altas temperaturas, uma vez que a temperatura de bloqueio estimada para esta amostra é de $\langle T_B \rangle \approx 84$ K. A pesar do ajuste com uma distribuição histogramica de campos magnéticos hiperfinos, o deslocamento isomérico determinado à temperatura ambiente ($\delta \approx 0,37$ mm/s) sugere a presença de sextetos não relaxados principalmente de Fe^{3+} , e não se observa evidencias da transição de Verwey, o que indica a formação da fase maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$) ou magnetita com defeitos [70], [71], o que é consistente com o valor do parâmetro de rede ($a = 8.358(1)$ Å) obtido para esta amostra da análise dos difratogramas de raios X (ver seção 4.1.1). Uma distinção da medida em 300 K é um colapso mais acentuado, comparado com a amostra medida em 200 K, correlacionado ao efeito da temperatura. Em 50 K, os 4 sextetos podem ser associados aos ferros em diferentes sítios e estados de valência. O sexteto S1 e S3 foram associados com íons de Fe^{3+} e o sexteto S2 pode ser associado com íons de Fe^{2+} . Estas três contribuições teriam origem na região central (núcleo) das NPs, em consistência de reportes na literatura [70]. Já o sexteto S4, está relacionado com íons Fe^{3+} localizados na região da superfície (caroço) das NPs, e, devido a ocorrência a defeitos na superfície, este

sexteto tem um campo hiperfino menor e uma largura dos picos maior quando comparado aos outros sextetos.

Na **Figura 4.14** mostram-se os espectros Mössbauer obtidas a 50, 200 e 300 K para amostra A2. O ajuste do espectro obtido a 300 K foi bem ajustado considerando dois sextetos magnéticos e uma distribuição de campos hiperfinos na parte central do espectro. O espectro obtido a 200 K também foi bem ajustado considerando as mesmas componentes, porém com valores dos parâmetros hiperfinos coerentes com a temperatura de medida, com campo magnético hiperfino maior a medida que a temperatura diminui. Os parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste são listados na **Tabela 4.7**. Já no caso do espectro obtido a 50 K, se observou a ausência da distribuição de campos hiperfinos e o espectro foi bem ajustado considerando cinco sextetos.

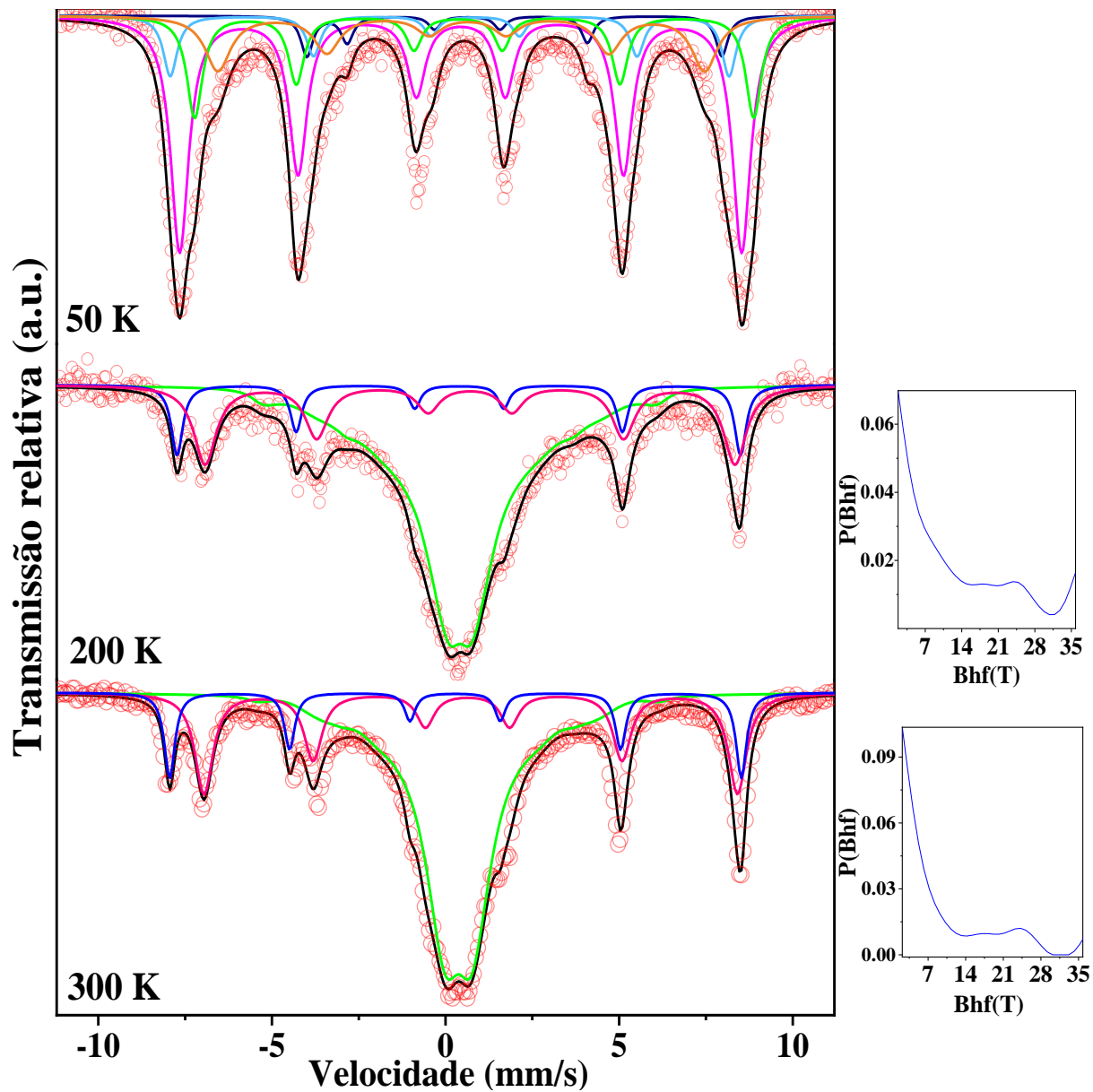


Figura 4.14 Espectros Mössbauer obtidos em 50, 200 e 300 K para a amostra A2. Pontos experimentais (círculos vermelhos), curva calculada total (linha preta). As linhas coloridas representam os sextetos usados nos ajustes.

Tabela 4.7 Parâmetros hiperfinos e áreas espectrais obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer obtidos em 50, 200 e 300 K da amostra A2.

Temperatura	Sítio	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	Área (%)
A2 50 K	S'1	0,44 ± 0,02	-0,01 ± 0,09	50,2 ± 0,0	0,63 ± 0,03	50 ± 1
	S'2	1,31 ± 0,02	1,36 ± 0,04	37,1 ± 0,2	0,42 ± 0,00*	5 ± 0
	S'3	0,49 ± 0,03	-0,75 ± 0,04	49,9 ± 0,3	0,49 ± 0,05	10 ± 1
	S'4	0,59 ± 0,07	0,47 ± 0,07	49,9 ± 0,1	0,56 ± 0,09	19 ± 5
	S'5	0,55 ± 0,01	-0,18 ± 0,10	43,5 ± 0,1	0,87 ± 0,16	16 ± 4
A2 200 K	S1	0,39 ± 0,01	-0,01 ± 0,01	50,3 ± 0,0	0,40 ± 0,02	11 ± 0
	S2	0,71 ± 0,01	-0,002 ± 0,01	47,3 ± 0,05	0,79 ± 0,02	24 ± 0
				< B_{hf} > (T)	Desvio padrão da dist., $\sigma(T)$	
	Distr.	0,42 ± 0,01	--	12,6 ± 0,2	9,99 ± 0,19	65 ± 0
A2 300 K	S1	0,28 ± 0,00	0,01 ± 0,01	51,1 ± 0,0	0,36 ± 0,01	12 ± 0
	S2	0,68 ± 0,01	0,09 ± 0,01	47,6 ± 0,0	0,63 ± 0,01	26 ± 0
				< B_{hf} > (T)	Desvio padrão da dist., $\sigma(T)$	
	Distr.	0,37 ± 0,00	--	9,2 ± 0,2	8,31 ± 0,28	62 ± 0

Os resultados obtidos do ajuste do espectro obtido a 300K indicam que à temperatura ambiente, existem ainda correlações magnéticas representadas pela distribuição central de sextetos. Esta contribuição provavelmente é devido a uma fração das partículas em estado relaxado e outra em estado bloqueado. Já os parâmetros hiperfinos dos dois sextetos bem resolvidos sugerem fortemente a presença de íons de Fe^{3+} localizados no sítio tetraédrico (S1) e íons de Fe^{2+}/Fe^{3+} localizados em sítios octaédricos (S2), que devido à troca muito rápida de um elétron entre estes íons $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$, se manifestam através de um único sexteto. A razão de áreas espectrais (A_{S1}/A_{S2}) é de aproximadamente 1:2 o que está de acordo com o reportado na literatura científica para a magnetita bulk [64], [67]. Este resultado indica a formação de magnetita nesta amostra, o que se reflete num parâmetro de rede ($a = 8.365(4)\text{Å}$) consistente com o reportado para a magnetita bulk (8.391 Å) e a manifestação de transição de Verwey [40] determinada das curvas ZFC/FC em $T_V \sim 118\text{ K}$. Isto sugere, uma amostra com boa estequiometria (ou

baixa densidade de defeitos). Similares características foram obtidas da análise do espectro obtido a 200 K, corroborando que nesta temperatura ainda há frequência de pulso eletrônico, de forma que se observa dois sextetos magnéticos. Por outro lado, a ligeira diminuição da área espectral da contribuição central da temperatura de 300 K a 200 K deve estar relacionada com a incerteza da medida, uma vez que as medidas foram obtidas em aparelhos diferentes. Uma das explicações é que a 200 K todas as partículas pequenas teriam relaxado, por essa razão a área espectral a 300 K deveria ser a mesma. Para confirmar esta hipótese seria necessário realizar medidas em função da temperatura em torno a 200 K. Com relação a contribuição central (distribuição de sextetos), observa-se que o desvio padrão permanece com um valor amplo, uma vez que se espera dubletos bem definidos acima da temperatura de relaxação. Isto leva a acreditar que mesmo nestas partículas pequenas podem existir defeitos na região superficial que levem a uma distribuição de campos hiperfinos, os quais sobrevivem numa faixa de temperatura elevada. Isto reforça a necessidade de realizar medidas adicionais variando a temperatura em torno de 200 K para entender a natureza destes possíveis defeitos.

Já em 50 K, a análise do espectro Mössbauer corrobora a ocorrência de estado bloqueado, uma vez que não se observa mais distribuição de campos hiperfinos nesta temperatura e somente sextetos magnéticos bem definidos. Por outro lado, o surgimento de cinco componentes magnéticas (sextetos S' listados na Tabela 4.7) corrobora que nesta amostra (A2) temos a fase magnetita com estequiometria mais próxima da magnetita ideal e que em temperaturas abaixo da temperatura de Verwey [40], esta fase sofre também uma transição estrutural da fase cúbica em temperaturas altas para uma fase monoclinica em $T < T_V$ [32], [66]. A observação de sextetos bem definidos para cada estado de valência dos íons de Fe, se deve ao fato de que o salto do elétron entre íons $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ ocupando os sítios octaédricos da magnetita que é muito rápido em altas temperaturas ($T > T_V$),

chega a ser muito lento em baixas temperaturas ($T < T_V$), quando comparado com o tempo de medida da técnica Mössbauer, o que ajuda a resolver bem todos os sítios cristalinos de simetria diferente ocupados pelos íons de Fe do material na fase cristalina correspondente. Neste caso, os cinco sextetos que compõem o espectro de Mössbauer obtido a 50 K correspondem a três sítios de simetria dos íons Fe^{3+} e dois sítios de simetria dos íons Fe^{2+} , em concordância com o reportado na literatura científica (ver **Tabela 2.2**) [67].

4.2 NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA RECOBERTAS COM ÁCIDO OLEICO E OLEO ESCENCIAL ($Fe_3O_4@AO/OE$)

4.2.1 Espectroscopia infravermelha FTIR

Na **Figura 4.15** é mostrado os espectros FTIR das nanopartículas de magnetita recobertas com AO/OE: A1R, A2R e A3R.

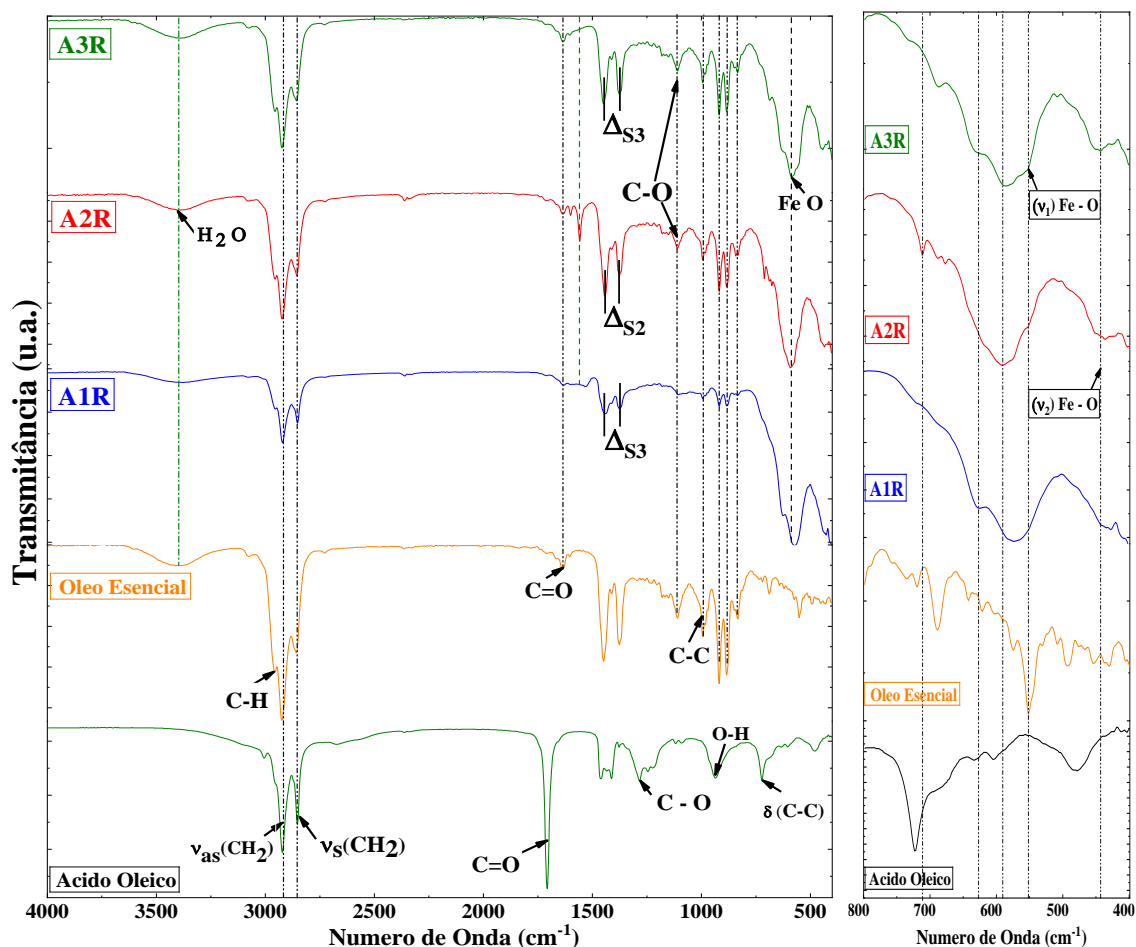


Figura 4.15 Esquerda: espectros FTIR das NPs de Fe₃O₄@AO/OE para as amostras: (a) A1R, (b) A2R e (c) A3R. Direita: se mostra a região de 800 a 400 cm⁻¹ para uma melhor observação dos modos Fe-O.

A presença de OE foi verificada nas três amostras comparando os espectros de FTIR das nanopartículas recobertas (**Figura 4.15**) e sem recobrimento (**Fig. 4.5**). Foram observados intensificação nos modos de alongamento simétrico (ν_s) e assimétricos (ν_{as}) dos grupos metileno (CH₂) (~2852 e ~2922 cm⁻¹), comparado com as amostras sem recobrimento de OE (A1, A2 e A3). Essas bandas são características das cadeias de hidrocarbonetos insaturados do linalool [175], [176], presente maioritariamente no OE. Igualmente, aparece um modo de vibração do C-C centrado em 993 cm⁻¹, característico do linalool, tendo maior intensidade nas amostras A2R e A3R e menos intenso na amostra A1R. Sugerindo que a ligação C-C predomina nestas amostras e provavelmente é devido a uma maior concentração de OE nas mesmas. O modo mais intenso observado para o

espectro AO puro atribuído ao modo vibracional carbonilo (C=O), também está presente no linalool em 1637 cm^{-1} [175], mas com um deslocamento para menores números de onda. Isto confirma novamente o enfraquecimento da ligação do grupo carboxila que foi quimicamente absorvida na superfície das NPs. Um grupo secundário de álcool (C-O) característico do linalool centrado em 1110 cm^{-1} [177], aparece nas três amostras, o qual é mais intenso nas amostras A2R e A3R e menos intenso na amostra A1R, o que reafirma a presença do OE nas três amostras, no entanto em menor quantidade na amostra A1R. Sugerindo menor concentração de OE na amostra A1R, provavelmente devido ao segundo recobrimento não ter sido bem-sucedido nesta amostra.

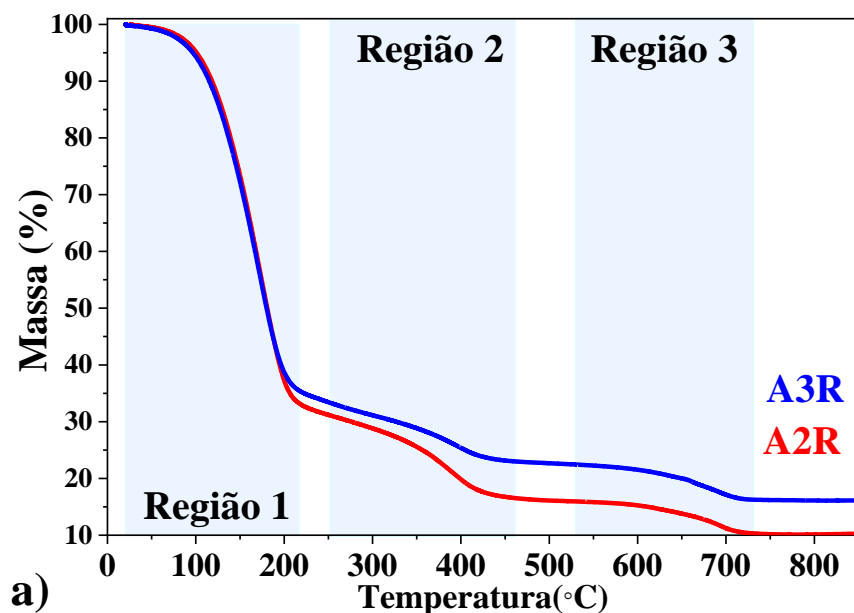
Os picos centrados que correspondem aos modos de vibração assimétricos (ν_{as}) e simétricos (ν_s) do grupo carboxilato (COO^-), cuja separação (Δ) caracteriza o tipo de interação entre o grupo carboxilato e o íon metálico na superfície das NPs, tiveram variação. Os valores encontrados foram $\Delta_{A1} \sim 93\text{ cm}^{-1}$, $\Delta_{A2} \sim 115\text{ cm}^{-1}$ e $\Delta_{A3} \sim 168\text{ cm}^{-1}$, indicando a existência de uma interação bidentada quelante para as amostras A1 e A2 e tipo ponte bidentada para a amostra A3. Por tanto, a ligação com o íon metálico não muda com a presença do OE, sugerindo que o OE não participa nem interfere a ligação do íon metálico, que já estava ligado com o AO antes do recobrimento com OE.

Os modos da vibração de estiramento representativos da magnetita *bulk* $\nu_1(\text{Fe-O})$ em 570 cm^{-1} , vibração torcional $\nu_2(\text{Fe-O})$ em 370 cm^{-1} e o modo de vibração atribuído a maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em 630 cm^{-1} , não mostraram variações quando comparados aos valores determinados para as amostras recobertas somente com AO. Isto reforça que a interação do grupo carboxilato do AO com íons de Fe na superfície das nanopartículas é preservada. Não foram obtidas evidências da ligação direta das camadas orgânicas AO e OE entre suas caudas hidrofóbicas dos grupos carboxílicos, semelhante como acontece em outras coberturas de dupla camada em NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO/4\text{-pentynoic acid}$ [178].

Provavelmente, sendo a temperatura ainda insuficiente para fornecer uma reação entre estes dois compostos orgânicos, permanecendo por tanto dois camadas independentes AO/OE na superfície das NPs.

4.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Na **Figura 4.16(a)** mostram-se as curvas de análise termogravimétrica (TGA) (% massa (W) vs. temperatura(T)), e nas **Figura 4.16 (b) e (c)** mostram-se as curvas da derivada (dW/dT) vs. T das amostras A2R e A3R. Os resultados das amostras A2 e A3, antes do recobrimento com OE, também formam incluídas, para comparação. Conforme observado, as regiões de temperaturas em que ocorrem as perdas de massa não são as mesmas para as duas amostras, porém, é possível distinguir três regiões principais, indicados pelas faixas sombreadas na **Figura 4.16(a)** e pelas setas bidirecionais horizontais nas **Figura 4.16(b) e (c)**.



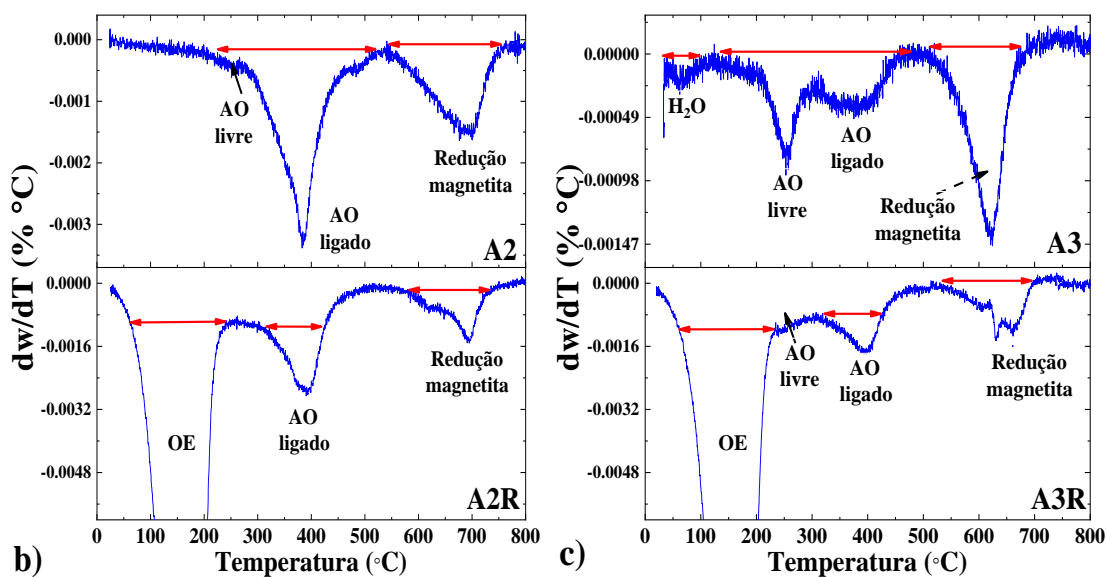


Figura 4.16 (a) Curvas de perda de massa (W) vs. temperatura (T) para as amostras A2R e A3R. Em (b) e (c) se mostram as curvas dW/dT vs. T das amostras A2R e A3R, respectivamente.

Observa-se uma perda de massa para a amostra A2R na região 1 (25 a ~230 °C) foi de ~69% e de ~66% para a amostra A3R. Essas perdas de massa podem estar associadas com a liberação de moléculas de H₂O adsorvidas e ao linalool (maioritariamente presente no OE) e que apresenta decomposição térmica completa na faixa de temperaturas entre 30 e 200 °C [176], [177]. Na região 2, nas amostras recobertas somente AO (A2 e A3), a perda de massa ocorre em dois intervalos de temperatura como se mostra nas curvas dW/dT vs. T, na parte superior nas **Figura 4.16(b)**e (c). Como se observa na Figura, a amostra A2R não mostra pico discernível neste intervalo de temperaturas. Já a amostra A3R, mostra um pico enfraquecido neste intervalo com relação ao observado antes do recobrimento com OE. Essa perda de massa foi associada à eliminação de moléculas de AO livres ou adsorvidas fisicamente. O segundo intervalo da região 2 é marcado por um pico localizado na faixa de 290 °C a 493 °C para a amostra A2R e na faixa de 305 °C a 476 °C para a amostra A3R. Este pico foi associado à liberação das moléculas de AO fortemente ligadas na superfície das NPs.

A perda de massa total na região 2 correspondente à massa total das moléculas de AO fraca e fortemente ligadas foi de 16,1 e 10,0% para as amostras A2R e A3R, respectivamente. Com relação aos resultados obtidos com a primeira monocamada de AO, onde este percentual foi de 63,6 e 11,5% para as amostras A2 e A3 respectivamente, observamos uma diminuição após cobertura de OE, semelhante a estudos prévios [148]. Esta diminuição provavelmente é devido a uma dessorção do ácido oleico livre em temperaturas inferiores a 260 °C [100]. Estudos prévios do ácido oleico mostram que sua estrutura pode mudar em estas temperaturas levando a uma mistura de vários compostos [132], sendo por tanto decomposto parcialmente na região 1 e posteriormente na região 2.

O pico observado na região 3, foi atribuído à redução de Fe_3O_4 causado pelos gases dos materiais orgânicos dos reagentes utilizados para a síntese [100], [143]. Como se observa nas figuras **Figura 4.16(b)** e **(c)**, este processo ocorre em diferentes faixas de temperatura para cada amostra. No caso da amostra A2R, ocorre de 540 a 810 °C, permanecendo na mesma faixa da amostra A2 (sem recobrimento de OE). Porém, para a amostra A3R essa transformação ocorre de 500 a 726 °C, ligeiramente maior que na amostra A3 (sem recobrimento de OE). Esta temperatura pode ter aumentado devido a uma maior concentração de material orgânico nesta amostra (não decomposto na região 2), que poderia reagir em maior proporção com Fe_3O_4 , sendo assim necessária uma maior temperatura para sua completa decomposição. A perda estimada na região 3 para as amostras recobertas com OE, A2R e A3R é de ~ 7%. Esta perda é semelhante para a amostra A3, no entanto inferior a amostra A2 onde esta estimativa foi de 10%. Esta diminuição provavelmente é devido a menor quantidade de material orgânico reagindo com o Fe_3O_4 na amostra A2R (após recobrimento de OE), reafirmando a dessorção do

ácido oleico livre na região 1 nas temperaturas inferiores a 260°C, anteriormente discutido.

4.2.3 Medidas de magnetização

Na **Figura 4.17** e **4.18** se mostram as curvas de histerese magnética obtidas a 300 e 2 K das amostras recobertas com AO e OE ($\text{Fe}_3\text{O}_4@OA/OE$).

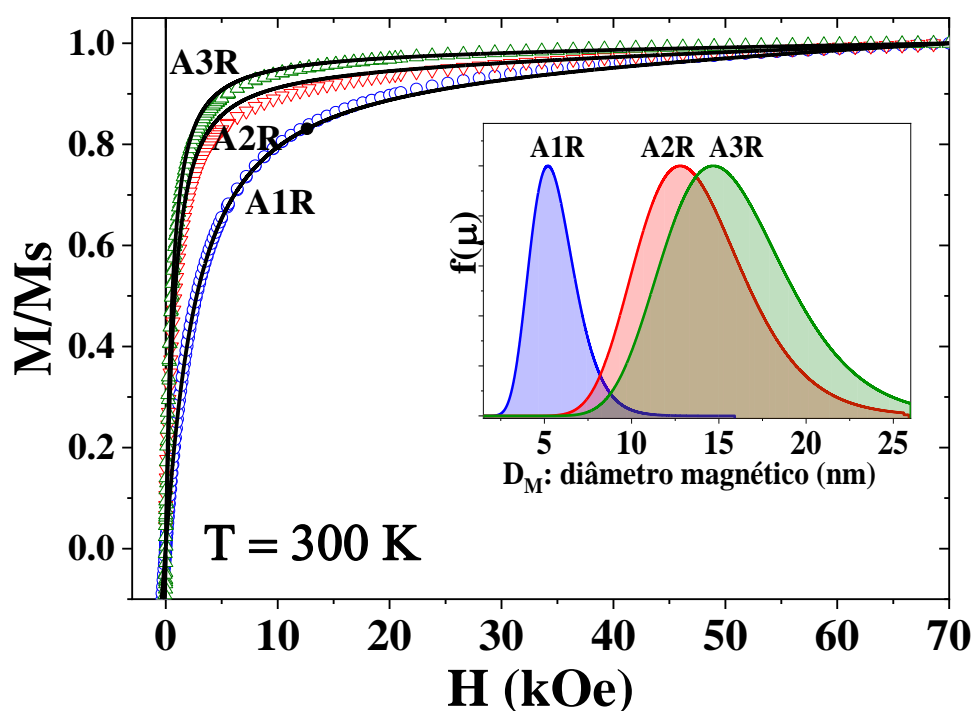


Figura 4.17 Curvas de magnetização das NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@OA/OE$ obtidas a 300 K. A figura inserida mostra a distribuição dos tamanhos magnéticos obtidos dos ajustes para as três amostras.

Similarmente ao observado nas amostras recobertas somente com AO, nem coercividade e nem remanência é observada nas amostras recobertas adicionalmente com óleo essencial (OE), como pode inferir-se na Figura 4.17, sugerindo um comportamento superparamagnético para as três amostras. A magnetização relativa (M/M_s) vs. campo magnético (H) foi modelado usando a função Langevin, ver Figura 4.17. Os parâmetros obtidos dos ajustes proporcionaram valores de polidispersão de $s_{A1R} = 0,72$; $s_{A2R} = 0,70$; $s_{A3R} = 0,70$. Em comparação com os valores obtidos para as amostras recobertas somente

com AO, os valores de polidispersão das amostras recobertas adicionalmente com OE para as amostras A2R e A3R são maiores, como se lista na **Tabela 4.8**. Este resultado sugere que o recobrimento adicional como OE provoca um alargamento na distribuição dos momentos magnéticos efetivos, provavelmente provocada por um enfraquecimento parcial das interação partícula-partícula. Devido à perda em massa no intervalo de tempo entre a realização da medida magnética e análise TGA, não foi possível determinar os valores das massas do material magnético com precisão.

Tabela 4.8 Parâmetros comparativos das amostras com AO e AO/OE obtidos a partir do ajuste das curvas $M(H)$ da função de Langevin. s é o índice de polidispersão e M_s é a magnetização de saturação.

Amostra	s	M_r / M_s (%)	r_a / r_1	H_c (Oe)	T_{max} (K)
A1	0.78	17.9(3)	1.0	180.3(5)	21
A2	0.65	31.2(1)	1.7	399.1(5)	51
A3	0.40	27.4(1)	1.5	449.1(5)	252
A1R	0,72	25.3(8)	1.0	181.2(4)	17
A2R	0,70	37.4(3)	1.5	481.1(6)	36
A3R	0,70	30.7(5)	1.2	365.0(9)	185

Na **Figura 4.18** são mostradas as curvas de M vs. H das amostras obtidas em $T = 2$ K. Conforme observado na Figura inserida, as curvas apresentam valores de campo coercivo (H_c) e remanência (M_r) diferentes de zero, sugerindo estado de bloqueio térmico dos momentos magnéticos nesta temperatura.

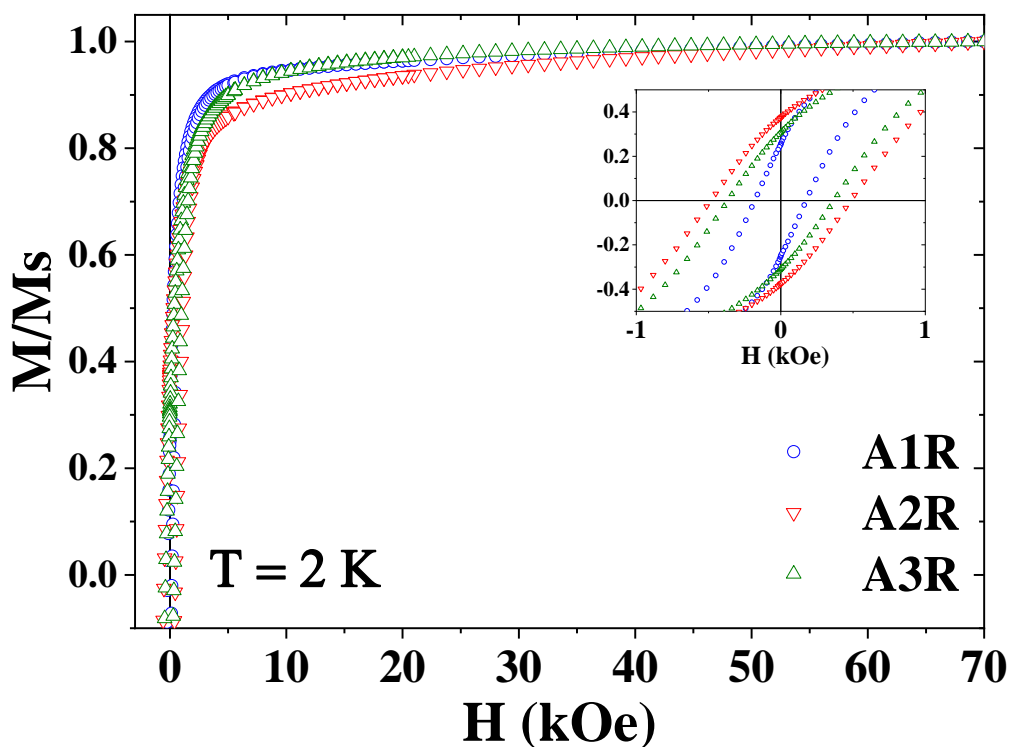


Figura 4.18 Curvas de M vs. H das NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO/OE$ medidas a 2 K. Na figura inserida mostra a região de -1 a 1 kOe para melhor observação da coercividade.

A razão M_r / M_s obtida a partir das curvas $M(H)$ em 2 K é 25.3(8), 37.4(3) e 30.7(5)% para as amostras A1R, A2R e A3R, respetivamente. Conforme observado na Tabela 4.8 observamos um aumento deste percentual em todas as amostras após recobrimento AO/OE em comparação com as amostras recobertas somente com AO (em torno de ~7.5, 6.2, 3.3 para amostra A1R, A2R e A3R respetivamente). No entanto, este valor é ainda menor ao esperado para NPs não interagentes de domínio único e mecanismo de reversão magnética do tipo coerente ($M_r / M_s = 0,5$) [87], o que sugere um outro mecanismo de reversão dos momentos magnéticos, provavelmente do tipo incoerente [149], [150]. Este aumento da razão M_r/M_s nas amostras após recobrimento de OE provavelmente é devido a uma redução da magnetização de saturação, semelhante ao encontrado em estudos prévios [148]. Este comportamento pode ser associado aos íons ferrosos na superfície atuando como uma camada magneticamente morta e/ou a ligação quelante bidentada/ponte bidentada com os grupos carboxílicos presentes na superfície

das NPs, já que como foi mostrado nos resultados FTIR estes picos característicos tiveram uma variação após recobrimento de OE.

Foram comparados os valores relativos (M_r/M_s) de cada amostra também chamado (r_a) com os valores relativos da amostra 1 (r_1) antes e após o recobrimento adicional com OE (ver Tabela 4.8), sendo este valor relativo (r_a/r_1) maior para a amostra A2 em comparação com a amostra A3. A tendência deste comportamento é semelhante após recobrimento, nas amostras A2R e A3R. No entanto, é observado uma diminuição deste valor relativo em torno de $\sim 2\%$, após recobrimento, provavelmente devido à redução da magnetização de saturação, confirmando a afirmação anterior.

Por outro lado, os valores dos campos coercivos determinados a 2 K são $H_C = 181.2(4)$, $481.1(6)$ e $365.0(9)$ Oe para as amostras A1R, A2R e A3R. Conforme observado na **tabela 4.8** o campo coercitivo teve um aumento para as amostras A1R e A2R após recobrimento com OE e uma diminuição na amostra A3R. No caso da amostra A3R era esperado uma diminuição com o tamanho devido aos efeitos de relaxação superparamagnética, no entanto ela apresenta um H_C intermediário, indicando uma mudança no comportamento magnético em relação à amostra sem OE. Como se observa, para amostra A3 após recobrimento o valor tornou-se mais próximo ao valor esperado para nanopartículas não interagentes em rotação coerente (NPs de 6 nm é esperado um valor de $H_C \sim 175$ Oe em temperatura de 5 K) [152].

Na **Figura 4.19** são mostradas as curvas de magnetização Zero Field Cooled (ZFC) e Field Cooled (FC) das amostras A1R, A2R e A3R.

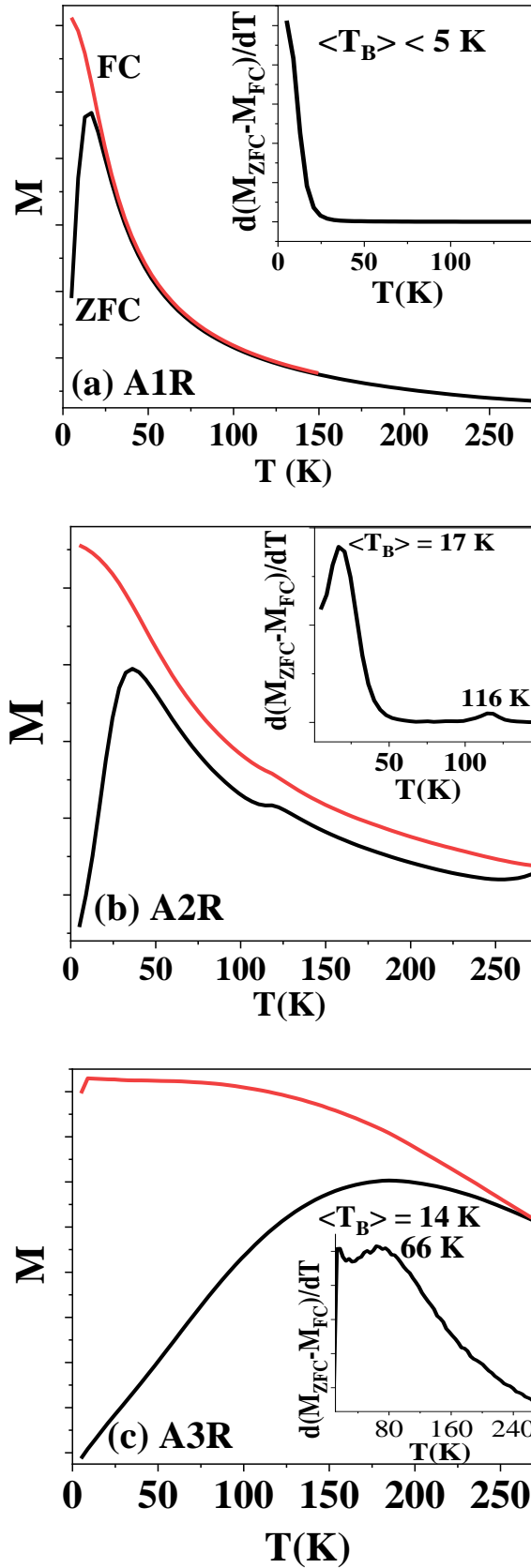


Figura 4.19 Curvas ZFC e FC das NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO/OE$, obtidas com $H = 30\text{ Oe}$. Os gráficos inseridos mostram as curvas de $-\text{d}(\chi_{\text{FC}} - \chi_{\text{ZFC}})/\text{dT}$ vs. temperatura

Como observado na **Figura 4.19**, cada curva revela diferenças na resposta magnética. As curvas ZFC mostram um máximo centrado em $T_{\max} \approx 17, 36$ e 185 K para as amostras A1R, A2R e A3R, respectivamente. Apesar dos valores menores com relação aos valores obtidos para as NPs recobertas somente com AO, estes valores estão acima do esperado para NPs com tamanhos 4.0, 6.0 e 7.1 nm, respectivamente (ver Tabela 4.8). Isto sugere a ocorrência de interações magnéticas entre NPs. Comparativamente, estas temperaturas diminuíram em torno de 25% quando comparadas com as temperaturas das NPs recobertas somente com AO, o que sugere uma diminuição das interações partícula-partícula após o recobrimento adicional com OE.

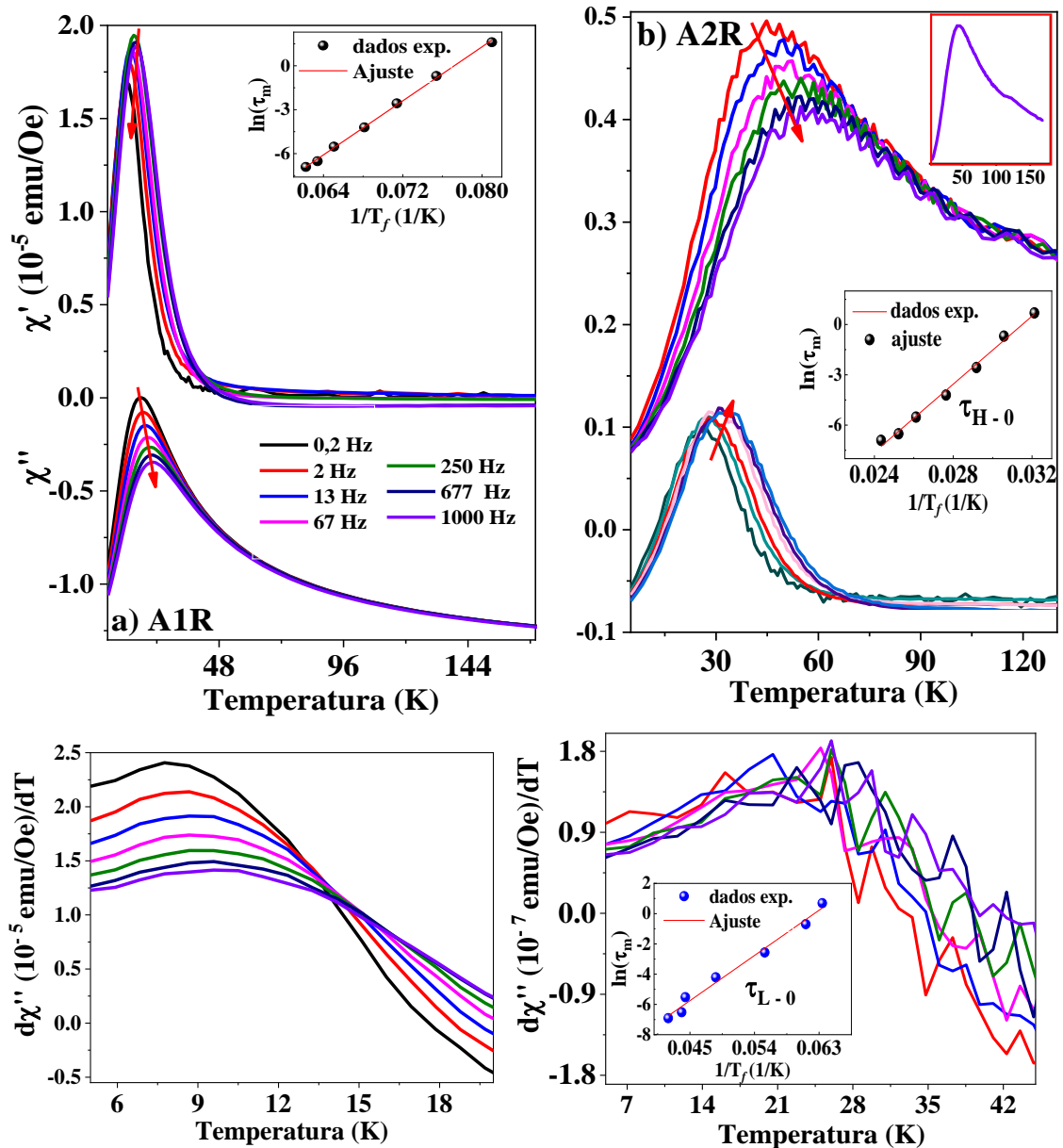
Estas curvas ZFC-FC foram adicionalmente analisadas para obter a distribuição de temperaturas de bloqueio $f(T_B)$ a partir da relação, $f(T) \propto d(M_{ZFC} - M_{FC})/dT$, mostradas nas inserções da **Figura 4.19**. Os resultados indicam que a distribuição T_B mostra uma estimativa do valor médio ($\langle T_B \rangle$), que permanece após recobrimento inferior a 5 K para a amostra A1R. Entretanto, a distribuição de temperaturas de bloqueio da amostra A2R mostra um pico em 17 K, que foi atribuído a $\langle T_B \rangle$. Este valor apresenta uma leve diminuição quando comparado ao obtido na amostra sem recobrimento adicional de OE. O pico fraco em $T_V \approx 116$ K também foi observado na amostra recoberta somente com AO e foi atribuído à transição de Verwey [40]. Já a amostra A3R mostra dois máximos em 14 K e 66 K. O primeiro pico atribuído ao $\langle T_B \rangle$ de NPs fracamente interagentes, o qual não teve grande mudança com relação à amostra recoberta somente com AO e o segundo pico localizado em 66 K, que foi associado com a resposta dos aglomerados de partículas ou partículas próximas. Este pico teve seu valor drasticamente diminuído de 20 K. Isto indica que o segundo recobrimento conduziu ao enfraquecimento da interação partícula-partícula dos aglomerados.

Os valores de $\langle T_B \rangle$ obtidos experimentalmente para as amostras A1R e A3R estão de acordo aos estimados assumindo partículas de formato esférico e com o tamanho obtido das medidas TEM, usando a equação (13) (ver seção 1.1.5). No entanto, esta temperatura de bloqueio $\langle T_B \rangle$ experimental foi maior para a amostra A2R, isto novamente pode ser devido à maior contribuição da anisotropia superficial e/ou ao formato diferente nas nanopartículas [12], [160] levando a este resultado.

Além disso, observa-se que o ponto de irreversibilidade entre as curvas ZFC e FC inicia em uma temperatura acima da $\langle T_B \rangle$. Para a amostra A1R foi ~ 169 K; entretanto, para as amostras A2R e A3R, foi em ~ 275 K. Permanecendo o comportamento atribuído a diferenças na energia da anisotropia magnética, conforme discutido na seção acima. Foi clara a mudança do comportamento da irreversibilidade para a amostra A2R, indicando maior mudança superficial nesta amostra como resultado do recobrimento adicional com OE e, por tanto, uma maior contribuição da energia da anisotropia magnética. Esta característica, pode ser devida ao maior conteúdo de OE nesta amostra (conforme obtido das medidas de TGA) e provavelmente por este recobrimento não ser homogêneo. Por outro lado, as curvas FC evidenciam que a amostra A1R permanece com interações partícula-partícula fracas, já que aumentam progressivamente conforme a temperatura diminui e se achatam abaixo do T_B [162], já na amostra A3R parece ser que as interações partícula-partícula fortes continuam determinando a sua resposta magnética, isto associado com a tendência constante abaixo de sua temperatura máxima [163] e finalmente a amostra A2R apresenta um comportamento misto com interações partícula-partícula fracas e fortes. Isto pode contribuir a tese que existe um revestimento parcialmente efetivo de OE sobre a superfície das NPs, mudando o comportamento dos aglomerados já existentes, e enfraquecendo-se as interações das partículas.

Medições de susceptibilidade AC

A **Figura 4.20** mostra os gráficos da componente real ($\chi'(T)$) e imaginária ($\chi''(T)$) da suscetibilidade AC em função da temperatura, obtidas para diferentes frequências de excitação (de 0,2 a 1000 Hz) e com um campo magnético AC de amplitude 1 Oe..



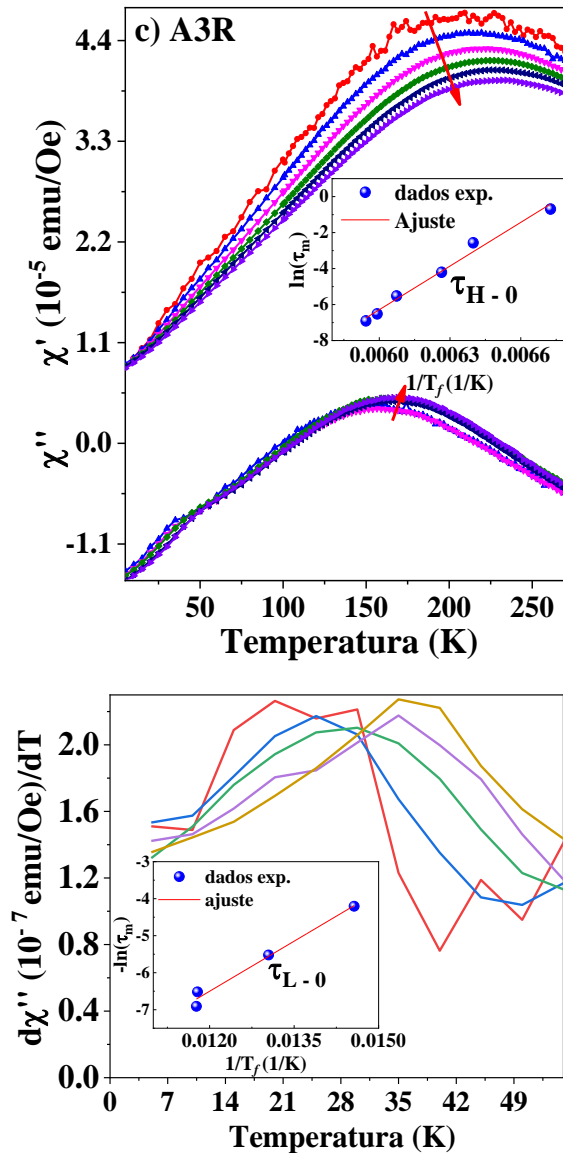


Figura 4.20 Curvas da componente real χ' e imaginária χ'' da suscetibilidade magnética AC em função da temperatura (T) obtidas em diferentes frequências de excitação para as nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO/OE$. As curvas $d\chi''/dT$ vs. T também são mostradas. Nas inserções são mostrados os gráficos $-\ln(\tau)$ vs. $1/T_m$. Os ajustes usando a relação Néel-Arrhenius também são mostrados (linha sólida).

Como se observado na **Figura 4.20**, as curvas χ' vs. T para a frequência mais baixa ($f = 0,2$ Hz), mostram um máximo bem definido localizado em ~ 14 K, 51 K e 219 K para as amostras A1R, A2R e A3R, respectivamente. Além disso, um ombro fraco foi observado em ~ 120 K apenas para amostra A2, o que corrobora a ocorrência de transição de Verwey, determinada somente para esta amostra.

A tendência de deslocamento do pico para maiores temperaturas à medida que se aumenta a frequência é observada nas três amostras. Este comportamento do pico nas curvas χ' vs. T (setas vermelhas) será analisado mais em detalhe para entender a natureza das interações partícula-partícula. A mesma tendência foi observada para as curvas χ'' vs. T (**Figura 4.20 painel do meio**).

Como se observa na Figura 4.20, a amostra A3R mostra um ombro na região de baixas temperaturas, sugerindo a manifestação de uma contribuição adicional. Para uma melhor análise foram montadas curvas $d\chi''/dT$ vs. T para as três amostras. Estas curvas apresentam máximos (para $f = 0,2\text{Hz}$) na região de baixas temperaturas localizados a 8 K, 17 K e 20 K para as amostras A1R, A2R e A3R, respectivamente. Em comparação com as amostras A1 e A3 sem recobrimento onde estas temperaturas foram de 5 K e 15 K, respetivamente, estes máximos tiveram um ligeiro aumento. No entanto a amostra A1 teve uma temperatura de 17 K permanecendo constante. Isto confirma novamente que a amostra A1R mostra unicamente um máximo; já as amostras A2R e A3R apresentam dois máximos (assinalados como L e H), que correspondem à população de partículas não interagentes e interagentes, respectivamente.

Para analisar a dependência da frequência do máximo de baixa temperatura observada nas (curvas $d\chi''/dT$ vs. T) utilizamos a relação de Néel-Arrhenius (equação 30). A partir do ajuste (ver inserção na **Figura 4.20**), determinamos $\tau_0 = 3 \times 10^{-16}$ s, $E_a/k_B = 461$ K para a amostra A1R. Para as amostras A2R e A3R, precisamos analisar os dois máximos. Para a amostra A2R, obtivemos $\tau_{L-0} = 1 \times 10^{-9}$ s, $E_a/k_B = 332$ K para o máximo de baixa temperatura e $\tau_{H-0} = 1 \times 10^{-14}$ s, $E_a/k_B = 1014$ K para o máximo de alta temperatura. Já, para a amostra A3R, obtivemos $\tau_{L-0} = 3 \times 10^{-8}$ s, $E_a/k_B = 902$ K para o máximo de baixa temperatura e $\tau_{H-0} = 1 \times 10^{-24}$ s, $E_a/k_B = 8094$ K para o máximo de alta temperatura. Com relação aos resultados obtidos das amostras sem recobrimento

de OE foi observado variações nos tempos característicos. Podemos concluir que os tempos característicos τ_{L-0} obtidos para os máximos de baixa temperatura das amostras A2R e A3R tiveram um aumento após recobrimento de OE, no entanto ainda são consistentes com NPs não interagentes ou fracamente interagentes, em concordância com o obtido nas amostras monocamada de AO. Por outro lado, os tempos característicos τ_{H-0} , determinados para os máximos de alta temperatura nas amostras A2R e A3R e para o único máximo da amostra A1R, apresentaram diminuição comparadas com as amostras monocamada de AO, no entanto, ainda são consistentes com partículas interagentes [149], [169].

Para quantificar a magnitude das interações partícula-partícula foi utilizada a expressão de Vogel-Fulcher (equação 31). A **Figura 4.21** mostra os ajustes dos dados experimentais usando a relação de Vogel-Fulcher para as amostras A1R, A2R e A3R.

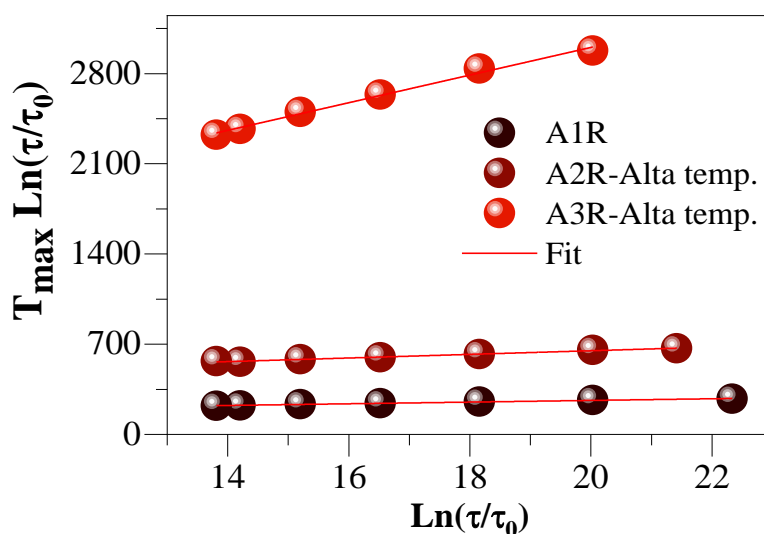


Figura 4.21 Ajustes dos dados experimentais dos máximos das curvas χ' vs T usando a relação de Vogel-Fulcher (Eq. 15).

Os parâmetros obtidos são $T_0 = 6,5$ K e $E_a/k_B = 134$ K para a amostra A1R, $T_0 = 14,1$ K e $E_a/k_B = 368$ K para a amostra A2R e $T_0 = 107$ K, $E_a/k_B = 858$ K para a amostra A3R. Os resultados das amostras recobertas com dupla camada confirmam que as

interações entre partículas são mais fortes à medida que o tamanho das partículas aumenta. Com relação às amostras recobertas somente com camada de AO, os resultados indicam que as amostras A2R e A3R tiveram uma diminuição da energia de ativação, em consonância com o enfraquecimento das interações após o recobrimento adicional com OE.

Para determinar a influência da interação das partículas na resposta magnética das NPs, foi calculado o parâmetro (ϕ) de acordo com a equação de Mydosh (eq. 32) e listados na Tabela 4.8. Os valores encontrados para o pico de baixa temperatura determinado para as amostras A2R e A3R são $\phi \approx 0,1$. Estes valores não mudaram com relação aos valores obtidos para as amostras recobertas somente com AO e sugere se referir à população de partículas não interagentes. No entanto, os valores calculados para o pico de alta temperatura proporcionou valores de $\phi = 0,07, 0,08$ e $0,04$ para a amostra A1R, A2R e A3R, respectivamente. Estes valores são consistentes com os valores obtidos nas amostras recobertas somente com AO e, comparativamente, se encontram na faixa de valores esperadas para partículas interagentes ($\phi = 0,03 - 0,1$) [156]. No entanto, estão no limite da faixa de valores cujo comportamento pode ser descrito como sendo do tipo *spin-glass* ($\phi = 0,005 - 0,05$) [173], [174].

Tabela 4.8 Parâmetros obtidos a partir da análise das curvas de suscetibilidade AC vs T.

Amostra	Máximo	Relaxação de Néel-Arrhenius		Expressão de Vogel-Fulcher		Parametro Φ	
		τ_0 [s]	E_a/k_B [K]	T_0 [K]	E_a/k_B [K]	@AO/OE	@AO
A1R	T_H	3×10^{-16}	461	6,5	134	0,07	0,06
A2R	T_H	1×10^{-14}	1014	14,1	368	0,08	0,08
	T_L	1×10^{-9}	332	-	-	0,12	0,10
A3R	T_H	1×10^{-24}	8094	107	858	0,04	0,05
	T_L	3×10^{-8}	902	-	-	0,10	0,10

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho foram sintetizadas nanopartículas de magnetita de diferentes tamanhos recobertas com ácido oleico ($\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$) e ácido oleico e óleo essencial ($\text{Fe}_3\text{O}_4@AO/OE$). A caracterização estrutural confirma a formação da fase espinélio e tamanhos médios na faixa de 4, 6 e 9 nm para as amostras A1, A2 e A3, respectivamente, as que foram sintetizadas usando difeniléter, benziléter e 1-octadeceno como solventes de síntese, respectivamente. Estes tamanhos são consistentes com o tamanho físico médio determinado a partir de imagens de microscopia eletrônica de transmissão. Adicionalmente, os resultados de espectroscopia FTIR corroboraram a interação entre os grupos carboxilato do AO e os íons de ferro da superfície das nanopartículas e sugeriram a presença da fase de maghemita ou magnetita na superfície das partículas. A análise das curvas de TGA das amostras $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$ mostraram que o AO se liga covalentemente à superfície das NPs revestindo-as parcialmente numa fração de 39, 55 e 12% para as amostras A1, A2 e A3, respectivamente. Os valores de magnetização de saturação para estas amostras são menores que os valores esperados para magnetita *bulk*. Estes resultados sugerem que estes valores baixos de magnetização de saturação estão

relacionados à presença da magnetita defeituosa ou fase maghemita na região superficial do centro das NPs, onde uma fração de íons de ferro poderiam se encontra-se no estado de spin baixo. As medidas magnéticas sugerem que a amostra A2 mostra uma estequiometria mais próxima da magnetita *bulk* ideal, uma vez que se preserva a transição de Verwey, o que está de acordo com o obtido nos resultados estruturais. Estes resultados da amostra A2 em relação às amostras A1 e A3 foram corroborados por espectroscopia Mössbauer. Por outro lado, os resultados de medidas magnéticas evidenciaram a coexistência de NPs não interagentes (ou fracamente interagentes) e interagentes magneticamente, o que foi associado à qualidade do cobrimento com AO. Os resultados das medidas magnéticas AC e DC revelaram manifestações de comportamento superparamagnético (SPM), SPM interagente e/ou comportamento vidro de spin. Portanto, dependendo do grau de recobrimento é possível controlar a resposta magnética do sistema para SPM ou SPM com interações ou até mesmo um comportamento do tipo vidro de spin.

Os espectros FTIR das amostras após o segundo recobrimento ($\text{Fe}_3\text{O}_4@AO/OE$) mostraram presença de OE nas amostras, no entanto não tem evidências da ligação direta do OE com as moléculas de AO ou com os íons metálicos na superfície das nanopartículas. Sendo o OE maioritário nas amostras A2R e A3R comparado com a amostra A1R. Já as análises das curvas de TGA confirmaram a presença de OE nas amostras, estando em maior quantidade na amostra A2. Os resultados de medidas magnéticas indicam que após o recobrimento adicional com OE sobre AO há uma redução da magnetização de saturação, podendo ser indicativo da influência do recobrimento sobre a camada superficial que atua como uma camada magneticamente morta associada com os grupos carboxílicos presentes na superfície das NPs. Neste sentido, também há evidências do melhoramento do recobrimento, uma vez que se observaram mudanças no

grau de aglomeração e o enfraquecimento das interações partícula-partícula. Especificamente, foram observadas diferenças na resposta magnética após recobrimento de OE, pois as temperaturas máximas e temperatura de bloqueio nas curvas ZFC e FC tiveram uma diminuição significativa. Sendo na amostra A2R maior mudança superficial após recobrimento de OE, podendo ser devido a maior quantidade deste composto nesta amostra. Por outro lado, os resultados indicam que a estequiometria mais próxima da magnetita ideal observada para a amostra A2 é preservada após do recobrimento adicional com OE. Isto sugere, que a rota de síntese usando benzilêter como solvente de síntese é a indicada para produzir nanopartículas de magnetita com boa estequiometria (baixa densidade de defeitos).

Como perspectivas, uma melhor compreensão do modelo pode ser encontrada fazendo estudos sistemáticos da amostra A2, devido a sua boa estequiometria e no entanto sua região superficial defeituosa, e possível analisar a natureza destes defeitos por exemplo, com medidas por espectroscopia Mössbauer em função da temperatura. Assim mesmo, uma outra proposta de estudo para esclarecer o comportamento da transição de Verwey pode ser estudada para uma série de amostras produzidas pela rota de síntese usada para produzir a amostra A2. Medidas elétricas seriam importante, pois esta transição é bastante sensível à condução eletrônica no material. Deve-se testar novas rotas de funcionalização para estudar o efeito do recobrimento das nanopartículas com camadas orgânicas de óleo essencial efetivamente ligadas aos íons de ferro ou ligados ao ácido oleico, assim como funcionalizar com outras possíveis camadas orgânicas como outros óleos essenciais, proteínas ou polímeros, caracterizando fisicamente as propriedades e interação interpartícula para este segundo recobrimento.

Apêndice A

Artigos publicados

Durante o período desta tese de doutorado, trabalhos diretamente ligados ao tema desta tese foram realizados, gerando as seguintes publicações:

1. Y.A. Urian, J.J. Atoche-Medrano, Luis T. Quispe, L. León Félix, J.A.H. Coaquira, Study of the surface properties and particle-particle interactions in oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 525, 2021.



Research articles

Study of the surface properties and particle-particle interactions in oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticlesY.A. Urian^{a,*}, J.J. Atoche-Medrano^a, Luis T. Quispe^b, L. León Félix^b, J.A.H. Coaquira^a^a Laboratory of Magnetic Characterization, Instituto de Física, Universidade de Brasília, DF 70910-900 Brasília, Brazil^b Laboratorio de Películas Delgadas, Departamento de Física, Universidad de San Agustín de Arequipa, Peru

ARTICLE INFO

Keywords:

Oleic acid-coated magnetite nanoparticles
 Thermal decomposition method
 Core/shell structure
 Magnetic anisotropy
 Particle-particle interactions
 Size dependence

ABSTRACT

Magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles coated with organic material are of considerable importance in various areas of engineering, as well as in biomedicine. Several papers show drastic changes in the magnetic properties related to the surface effects and the particle-particle interactions strength. However, there is no consensus about the origin or mechanisms that produce these changes, which could be different depending on the particle size and shape, coating efficiency and particle-particle interaction strength. Aiming to shed light on these issues, oleic acid (OA) coated Fe₃O₄ nanoparticles with different sizes were synthesized by a thermal decomposition method. Structural and microscopic results revealed Fe₃O₄ nanoparticles with good crystallinity and almost-spherical or polyhedral shapes depending on the solvent used for the synthesis. Infrared (FTIR) spectroscopy indicated OA molecules attached to the surface of Fe₃O₄ NPs via bidentate (chelating and/or bridging) bonds; meanwhile, thermogravimetric analysis confirmed the presence of weakly and strongly bonded OA molecules, suggesting a successful coating of Fe₃O₄ NPs. Magnetization (M) vs. magnetic field (H) curves are consistent with a core/shell structure formed by magnetite/defective magnetite (maghemite) phases, in consistency with FTIR spectroscopy. It was determined lower saturation magnetization values than that expected for bulk magnetite, which was assigned to the likely presence of a fraction of iron ions in low-spin (LS) states in the defective magnetite (maghemite) layer at the particles surface. The magnetic results evidence that depending on the amount of OA coating, it is possible to tune the particle-particle separation distance, avoid particles agglomeration and particle-particle interactions. The temperature dependence of magnetization reveals the presence of non-interacting and interacting NPs. Meanwhile, AC magnetic susceptibility measurements are consistent with those results and provide features related to superparamagnetic (SPM) behavior, assigned to the non-interacting NPs, and interacting SPM behavior, assigned to the interacting NPs, whose interaction strength is not enough to lead to a spin-glass like behavior.

1. Introduction

The surface effect in nanoparticulate systems and consequently in the magnetic properties is essential to project possible technological applications. By decreasing the size of the nanoparticles, the surface effect is more significant due to the increase of the fraction of atoms at the surface with respect to the nanoparticle core [1,2]. Nanoparticles applied in medicine, materials science, engineering or environmental protection, requires specific characteristics such as dimensions, geometry, composition, functionality. Thus, magnetic nanoparticles with high saturation magnetization (M_S) values are desired, which are ideal for intensifying resonance signals and are widely used for medical purposes

[3]. However, stable and monodisperse nanoparticles, which are desired for such applications, can be difficult to obtain depending on the synthesis process [4]. In this sense, the thermal decomposition method is a route that allows synthesizing relatively monodisperse nanoparticles, which have been extensively studied structurally and magnetically [5].

Iron oxide NPs, such as magnetite (Fe₃O₄) or maghemite (γ-Fe₂O₃), are the most used for medical purposes. Magnetite is an iron oxide mixed with Fe²⁺ and Fe³⁺, in the ratio 1:2, with an octahedral structure, where each iron atom occupies different crystallographic positions. The tetrahedral site (site A), where the Fe³⁺ ion is surrounded by four O atoms and the octahedral site (site B), where Fe²⁺/Fe³⁺ ions are surrounded by six O atoms [4]. Likewise, maghemite is the oxidized form of magnetite,

* Corresponding author.

E-mail address: yacostau@gmail.com (Y.A. Urian).<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167686>

Received 26 August 2020; Received in revised form 5 November 2020; Accepted 4 December 2020

Available online 4 January 2021

0304-8853/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

Apêndice B

Participação em eventos

Durante o período desta tese de doutorado, foram apresentados trabalhos que estão diretamente ligados ao tema desta tese em eventos de participação,

- 5º Encontro de Física do Centro-Oeste. Síntese e caracterização de nanopartículas de magnetita recobertas por surfactantes orgânicos: ácido oleico e óleo essencial. 2018. (Encontro).
- 2ª Jornada Franco-Brasileira Francisco Tourinho. Síntese e caracterização de nanopartículas de magnetita recobertas por surfactantes orgânicos: ácido oleico e óleo essencial. 2018. (Encontro).
- XVI Latin American Conference on the Applications of the Mossbauer Effect. Synthesis and characterization of Fe₃O₄ nanoparticles coated with organic surfactants: oleic acid and essential oil. 2018. (Congresso).
- First International Conference of Nanoscience and Nanobiotechnology. Synthesis and characterization of Fe₃O₄ nanoparticles coated with organic surfactants: oleic acid and essential oil. 2018. (Congresso)
- XVIII Brazilian MRS Meeting. Synthesis and characterization of Fe₃O₄ nanoparticles coated with organic surfactants: oleic acid and essential oi. 2019. (Congresso).
- 3ª Jornada Franco-Brasileira Francisco Tourinho. Synthesis and characterization of Fe₃O₄ nanoparticles coated with organic surfactants: oleic acid and essential oil extracted. 2019. (Encontro).

Referências Bibliográficas

- [1] A. Akbarzadeh, M. Samiei, and S. Davaran, “Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, pp. 2550–2555, 2012, doi: 10.1109/IROS.2015.7353724.
- [2] R. C. Woodward *et al.*, “A comparison of methods for the measurement of the particle-size distribution of magnetic nanoparticles,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 40, no. s1, pp. s495–s500, Feb. 2007, doi: 10.1107/S002188980700091X.
- [3] K. Petcharoen and A. Sirivat, “Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 177, no. 5, pp. 421–427, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.mseb.2012.01.003.
- [4] S. F. Chin, S. Tan, and T. Ching-Hong, “Green Synthesis of Magnetite Nanoparticles (via Thermal Decomposition Method) with Controllable Size and Shape,” *Chem. Mater.*, 2011.
- [5] H. Iida, K. Takayanagi, T. Nakanishi, and T. Osaka, “Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 314, no. 1, pp. 274–280, Oct. 2007, doi: 10.1016/j.jcis.2007.05.047.
- [6] A. G. Roca, M. P. Morales, K. O’Grady, and C. J. Serna, “Structural and magnetic properties of uniform magnetite nanoparticles prepared by high temperature decomposition of organic precursors,” *Nanotechnology*, vol. 17, no. 11, pp. 2783–2788, Jun. 2006, doi: 10.1088/0957-4484/17/11/010.
- [7] I. O. Perez De Berti *et al.*, “Alternative low-cost approach to the synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles by thermal decomposition of organic precursors,” *Nanotechnology*, vol. 24, no. 17, p. 175601, May 2013, doi: 10.1088/0957-4484/24/17/175601.
- [8] M. A. G. Soler *et al.*, “Study of molecular surface coating on the stability of maghemite nanoparticles,” *Surf. Sci.*, vol. 601, no. 18, pp. 3921–3925, 2007, doi: 10.1016/j.susc.2007.04.029.
- [9] C. R. Vestal and Z. J. Zhang, “Effects of surface coordination chemistry on the magnetic properties of MnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 32,

- pp. 9828–9833, 2003, doi: 10.1021/ja035474n.
- [10] F. Gazeau *et al.*, “Magnetic resonance of ferrite nanoparticles: Evidence of surface effects,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 186, no. 1–2, pp. 175–187, 1998, doi: 10.1016/S0304-8853(98)00080-8.
- [11] R. H. Kodama, “Magnetic nanoparticles,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 200, no. January, pp. 359–372, 1999, doi: 10.1016/S0304-8853(99)00347-9.
- [12] F. Bødker, S. Mørup, and S. Linderøth, “Surface effects in metallic iron nanoparticles,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, no. 2, pp. 282–285, 1994, doi: 10.1103/PhysRevLett.72.282.
- [13] P. M. Paulus, H. Bönemann, A. M. Van Der Kraan, F. Luis, J. Sinzig, and L. J. De Jongh, “Magnetic properties of nanosized transition metal colloids: The influence of noble metal coating,” *Eur. Phys. J. D*, vol. 9, no. 1–4, pp. 501–504, 1999, doi: 10.1007/s100530050487.
- [14] M. Respaud *et al.*, “Surface effects on the magnetic properties of ultrafine cobalt particles,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 57, no. 5, pp. 2925–2935, 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.57.2925.
- [15] S. Laurent *et al.*, “Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations and biological applications,” *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 6, pp. 2064–2110, 2008, doi: 10.1021/cr068445e.
- [16] T. W. Swaddle and P. Oltmann, “Kinetics of the magnetite-maghemite-hematite transformation, with special reference to hydrothermal systems,” *Can. J. Chem.*, vol. 58, pp. 1763–1772, 1980.
- [17] D. J. Dunlop and Ö. Özdemir, *Rock Magnetism*. Cambridge University Press, 1997.
- [18] H. Khurshid *et al.*, “Core/shell structured iron/iron-oxide nanoparticles as excellent MRI contrast enhancement agents,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 331, pp. 17–20, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.jmmm.2012.10.049.
- [19] Z. Zhou *et al.*, “Iron/iron oxide core/shell nanoparticles for magnetic targeting MRI and near-infrared photothermal therapy,” *Biomaterials*, vol. 35, no. 26, pp. 7470–7478, Aug. 2014, doi: 10.1016/j.biomaterials.2014.04.063.
- [20] E. L. Wolf, *Nanophysics and Nanotechnology*. Wiley, 2006.
- [21] S. Bedanta and W. Kleemann, “Supermagnetism,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 1, 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/1/013001.

- [22] K. Araki *et al.*, “Ultrasmall cationic superparamagnetic iron oxide nanoparticles as nontoxic and efficient MRI contrast agent and magnetic-targeting tool,” *Int. J. Nanomedicine*, p. 4731, Jul. 2015, doi: 10.2147/IJN.S83150.
- [23] M. K. Uchiyama *et al.*, “Ultrasmall cationic superparamagnetic iron oxide nanoparticles as nontoxic and efficient MRI contrast agent and magnetic-targeting tool,” *Int. J. Nanomedicine*, vol. 10, pp. 4731–4746, 2015, doi: 10.2147/IJN.S83150.
- [24] T. Sugimoto, *Monodispersed Particles*, Elsevier S. Elsevier Science, 2001.
- [25] R. MAGAYE, J. ZHAO, L. BOWMAN, and M. DING, “Genotoxicity and carcinogenicity of cobalt-, nickel- and copper-based nanoparticles,” *Exp. Ther. Med.*, vol. 4, no. 4, pp. 551–561, Oct. 2012, doi: 10.3892/etm.2012.656.
- [26] M. E. Fleet, “The structure of magnetite,” *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. 37, no. 4, pp. 917–920, 1981, doi: 10.1107/S0567740881004597.
- [27] R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and User*. 2003.
- [28] W. C. Hamilton, “Neutron Diffraction Investigation of the 119°K Transition in Magnetite,” *Phys. Rev.*, vol. 110, no. 5, pp. 1050–1057, Jun. 1958, doi: 10.1103/PhysRev.110.1050.
- [29] C. D. Cullity, B. D.; Graham, *Introduction to magnetic materials*, Wiley-IEEE. New Jersey, 2008.
- [30] B. A. Calhoun, “Magnetic and Electric Properties of Magnetite at Low Temperatures,” *Phys. Rev.*, vol. 94, no. 6, pp. 1577–1585, Jun. 1954, doi: 10.1103/PhysRev.94.1577.
- [31] E. J. W. Verwey and P. W. Haayman, “Electronic conductivity and transition point of magnetite (‘Fe₃O₄’),” *Physica*, vol. 8, no. 9, pp. 979–987, Nov. 1941, doi: 10.1016/S0031-8914(41)80005-6.
- [32] J. Yoshida and S. Iida, “X-Ray Study of the Phase Transition in Magnetite,” *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 47, no. 5, pp. 1627–1633, Nov. 1979, doi: 10.1143/JPSJ.47.1627.
- [33] J. M. Zuo, J. C. H. Spence, and W. Petuskey, “Charge ordering in magnetite at low temperatures,” *Phys. Rev. B*, vol. 42, no. 13, pp. 8451–8464, Nov. 1990, doi: 10.1103/PhysRevB.42.8451.
- [34] C. M. Srivastava, S. N. Shringi, and M. V. Babu, “Mössbauer study of the low-temperature phase of magnetite,” *Phys. Status Solidi*, vol. 65, no. 2, pp. 731–735, Jun. 1981, doi: 10.1002/pssa.2210650241.

- [35] R. Aragón, P. M. Gehring, and S. M. Shapiro, “Stoichiometry, percolation, and Verwey ordering in magnetite,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, no. 11, pp. 1635–1638, Mar. 1993, doi: 10.1103/PhysRevLett.70.1635.
- [36] J. B. Yang *et al.*, “Magnetic and structural studies of the Verwey transition in Fe_{3-δ}O₄ nanoparticles,” *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 11, pp. 7540–7542, Jun. 2004, doi: 10.1063/1.1669344.
- [37] H.-T. Jeng, G. Y. Guo, and D. J. Huang, “Charge-Orbital Ordering and Verwey Transition in Magnetite,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, no. 15, p. 156403, Oct. 2004, doi: 10.1103/PhysRevLett.93.156403.
- [38] E. J. W. VERWEY, “Electronic Conduction of Magnetite (Fe₃O₄) and its Transition Point at Low Temperatures,” *Nature*, vol. 144, no. 3642, pp. 327–328, Aug. 1939, doi: 10.1038/144327b0.
- [39] L. R. Bickford, “The Low Temperature Transformation in Ferrites,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 25, no. 1, pp. 75–79, Jan. 1953, doi: 10.1103/RevModPhys.25.75.
- [40] A. Mitra, J. Mohapatra, S. S. Meena, C. V. Tomy, and M. Aslam, “Verwey Transition in Ultrasmall-Sized Octahedral Fe₃O₄ Nanoparticles,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 33, pp. 19356–19362, Aug. 2014, doi: 10.1021/jp501652e.
- [41] E. Lima, A. L. Brandl, A. D. Arelaro, and G. F. Goya, “Spin disorder and magnetic anisotropy in Fe₃O₄ nanoparticles,” *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 8, 2006, doi: 10.1063/1.2191471.
- [42] R. Řezníček, V. Chlan, H. Štěpánková, P. Novák, and M. Maryško, “Magnetocrystalline anisotropy of magnetite,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 24, no. 5, 2012, doi: 10.1088/0953-8984/24/5/055501.
- [43] Z. Tarnawski *et al.*, “Studies of the Verwey Transition in Magnetite,” *Acta Phys. Pol. A*, vol. 106, no. 5, pp. 771–775, Nov. 2004, doi: 10.12693/APhysPolA.106.771.
- [44] M. Coduri *et al.*, “Local Structure and Magnetism of Fe₂O₃ Maghemite Nanocrystals: The Role of Crystal Dimension,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 5, p. 867, Apr. 2020, doi: 10.3390/nano10050867.
- [45] W. Kim *et al.*, “A new method for the identification and quantification of magnetite–maghemite mixture using conventional X-ray diffraction technique,” *Talanta*, vol. 94, pp. 348–352, May 2012, doi: 10.1016/j.talanta.2012.03.001.
- [46] G. F. Goya, T. S. Berquó, F. C. Fonseca, and M. P. Morales, “Static and dynamic magnetic

- properties of spherical magnetite nanoparticles,” *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 5, pp. 3520–3528, 2003, doi: 10.1063/1.1599959.
- [47] H. Shokrollahi, “A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of maghemite,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 426, pp. 74–81, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.jmmm.2016.11.033.
- [48] K. Haneda and A. H. Morrish, “Oxidation of aerosoled ultrafine iron particles,” *Nature*, vol. 282, no. 5735, pp. 186–188, 1979, doi: 10.1038/282186a0.
- [49] A. Broese van Groenou, P. . Bongers, and A. . Stuyts, “Magnetism, microstructure and crystal chemistry of spinel ferrites,” *Mater. Sci. Eng.*, vol. 3, no. 6, pp. 317–392, Feb. 1969, doi: 10.1016/0025-5416(69)90042-1.
- [50] A. M. Jubb and H. C. Allen, “Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite, and magnetite thin films produced by vapor deposition,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 10, pp. 2804–2812, 2010, doi: 10.1021/am1004943.
- [51] M. I. Dar and S. A. Shivashankar, “Single crystalline magnetite, maghemite, and hematite nanoparticles with rich coercivity,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 8, pp. 4105–4113, 2014, doi: 10.1039/C3RA45457F.
- [52] Y. S. Li, J. S. Church, and A. L. Woodhead, “Infrared and Raman spectroscopic studies on iron oxide magnetic nano-particles and their surface modifications,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 324, no. 8, pp. 1543–1550, 2012, doi: 10.1016/j.jmmm.2011.11.065.
- [53] A. H. Lu, E. L. Salabas, and F. Schüth, “Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 46, no. 8, pp. 1222–1244, 2007, doi: 10.1002/anie.200602866.
- [54] G. Campo *et al.*, “Magneto-optical probe for investigation of multiphase fe oxide nanosystems,” *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 2, pp. 466–473, 2015, doi: 10.1021/cm5034595.
- [55] P. Mohn and E. P. Wohlfarth, “The Curie temperature of the ferromagnetic transition metals and their compounds,” *J. Phys. F Met. Phys.*, vol. 17, no. 12, pp. 2421–2430, Dec. 1987, doi: 10.1088/0305-4608/17/12/016.
- [56] L. J. Neel, “Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d’orientation,” *J. Phys.*, vol. 15, p. 225, 1954.
- [57] Z. Nedelkoski *et al.*, “Origin of reduced magnetization and domain formation in small magnetite nanoparticles,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 45997, Apr. 2017, doi: 10.1038/srep45997.

- [58] J. A. Cuenca *et al.*, “Study of the magnetite to maghemite transition using microwave permittivity and permeability measurements,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 28, no. 10, 2016, doi: 10.1088/0953-8984/28/10/106002.
- [59] J. C. Levi, *Magnetic Structures of 2D and 3D Nanoparticles: Properties and Applications*. Pan Stanford Publishing, 2016.
- [60] P. Panigrahi, C. M. Araujo, T. Hussien, and R. Ahuja, “Crafting ferromagnetism in Mn-doped MgO surfaces with p-type defects,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 15, no. 3, p. 035008, Jun. 2014, doi: 10.1088/1468-6996/15/3/035008.
- [61] K. E. Sickafus, J. M. Wills, and N. W. Grimes, “Structure of Spinel,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 12, pp. 3279–3292, Dec. 2004, doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x.
- [62] D. S. Mathew and R. S. Juang, “An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions,” *Chem. Eng. J.*, vol. 129, no. 1–3, pp. 51–65, 2007, doi: 10.1016/j.cej.2006.11.001.
- [63] L. Haggstrom, H. Annersten, T. Ericsson, R. Woppling, W. Karner, and S. Bjarman, “Magnetic dipolar and electric quadrupolar effects on the Mossbauer spectra of magnetite above the Verwey transition,” *Hyperfine Interact.*, vol. 5, no. 1, pp. 201–214, 1977, doi: 10.1007/BF01021693.
- [64] W. Kündig and R. Steven Hargrove, “Electron hopping in magnetite,” *Solid State Commun.*, vol. 7, no. 1, pp. 223–227, Jan. 1969, doi: 10.1016/0038-1098(69)90729-7.
- [65] M. A. Shipilin, I. N. Zakharova, A. M. Shipilin, and V. I. Bachurin, “Mössbauer studies of magnetite nanoparticles,” *J. Surf. Investig. X-ray, Synchrotron Neutron Tech.*, vol. 8, no. 3, pp. 557–561, May 2014, doi: 10.1134/S1027451014030343.
- [66] M. Sorescu, A. Grabias, R. A. Brand, J. Voss, D. Tarabasanu-Mihaila, and L. Diamandescu, “A Mössbauer study of the Verwey transition in cobalt-doped magnetite,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 246, no. 3, pp. 399–403, May 2002, doi: 10.1016/S0304-8853(02)00112-9.
- [67] R. S. Hargrove and W. Kündig, “Mössbauer measurements of magnetite below the Verwey transition,” *Solid State Commun.*, vol. 8, no. 5, pp. 303–308, Mar. 1970, doi: 10.1016/0038-1098(70)90455-2.
- [68] S. Iida, K. Mizushima, M. Mizoguchi, S. Umemura, and J. Yoshida, “Electronic structure of magnetite at low temperature,” *J. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 3, pp. 1455–1457, Mar. 1978, doi: 10.1063/1.324975.

- [69] G. Galeczki and A. A. Hirsch, "Hyperfine fields and spin densities in magnetite below 20 k," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 7, no. 1–4, pp. 230–233, Jan. 1978, doi: 10.1016/0304-8853(78)90190-7.
- [70] G. M. da Costa, E. De Grave, L. H. Bowen, P. M. A. de Bakker, and R. E. Vandenberghe, "Temperature dependence of the hyperfine parameters of maghemite and al-substituted maghemites," *Phys. Chem. Miner.*, vol. 22, no. 3, pp. 178–185, Apr. 1995, doi: 10.1007/BF00202298.
- [71] R. J. Armstrong, A. H. Morrish, and G. A. Sawatzky, "Mössbauer study of ferric ions in the tetrahedral and octahedral sites of a spinel," *Phys. Lett.*, vol. 23, no. 7, pp. 414–416, Nov. 1966, doi: 10.1016/0031-9163(66)91069-9.
- [72] R. Zboril, M. Mashlan, and D. Petridis, "Iron(III) Oxides from Thermal Processes Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Mössbauer Spectroscopy Characterization, and Applications," *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 3, pp. 969–982, Mar. 2002, doi: 10.1021/cm0111074.
- [73] E. Tronc *et al.*, "Magnetic behaviour of γ -Fe₂O₃ nanoparticles by mössbauer spectroscopy and magnetic measurements," *Hyperfine Interact.*, vol. 95, no. 1, pp. 129–148, Dec. 1995, doi: 10.1007/BF02146310.
- [74] L. H. Bowen, E. De Grave, and R. E. Vandenberghe, "Mössbauer Effect Studies of Magnetic Soils and Sediments," in *Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science*, Boston, MA: Springer US, 1993, pp. 115–159.
- [75] S. G. Grancharov *et al.*, "Bio-functionalization of monodisperse magnetic nanoparticles and their use as biomolecular labels in a magnetic tunnel junction based sensor," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 26, pp. 13030–13035, 2005, doi: 10.1021/jp051098c.
- [76] J. Carrey, B. Mehdaoui, and M. Respaud, "Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: Application to magnetic hyperthermia optimization," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 8, p. 083921, Apr. 2011, doi: 10.1063/1.3551582.
- [77] U. Gradmann, "Surface magnetism," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 100, no. 1–3, pp. 481–496, Nov. 1991, doi: 10.1016/0304-8853(91)90836-Y.
- [78] F. E. Spada, F. T. Parker, C. Y. Nakakura, and A. E. Berkowitz, "Studies of anisotropy mechanisms in polyphosphate-treated magnetic iron oxide particles," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 120, no. 1–3, pp. 129–135, Mar. 1993, doi: 10.1016/0304-8853(93)91304-P.
- [79] E. Lima, A. L. Brandl, A. D. Arelaro, and G. F. Goya, "Spin disorder and magnetic

- anisotropy in Fe₃O₄ nanoparticles,” *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 8, p. 083908, Apr. 2006, doi: 10.1063/1.2191471.
- [80] E. F. Kneller and F. E. Luborsky, “Particle Size Dependence of Coercivity and Remanence of Single-Domain Particles,” *J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 3, pp. 656–658, Mar. 1963, doi: 10.1063/1.1729324.
- [81] M. Andrés Vergés *et al.*, “Uniform and water stable magnetite nanoparticles with diameters around the monodomain–multidomain limit,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, no. 13, p. 134003, Jul. 2008, doi: 10.1088/0022-3727/41/13/134003.
- [82] R. F. Butler and S. K. Banerjee, “Single-domain grain size limits for metallic iron,” *J. Geophys. Res.*, vol. 80, no. 2, pp. 252–259, Jan. 1975, doi: 10.1029/JB080i002p00252.
- [83] X. Batlle *et al.*, “Magnetic nanoparticles with bulklike properties (invited),” *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 7, pp. 1–7, 2011, doi: 10.1063/1.3559504.
- [84] C. Kittel, “Physical Theory of Ferromagnetic Domains,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 21, no. 4, pp. 541–583, Oct. 1949, doi: 10.1103/RevModPhys.21.541.
- [85] J. I. Gittleman, B. S. Abeles, and S. Bozowski, “Superparamagnetism and relaxation effects in granular Ni-SiO₂ and Ni-Al₂O₃ films,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 9, no. 9, pp. 3891–3897, 1974.
- [86] S. Mørup, C. Frandsen, and M. F. Hansen, “Uniform excitations in magnetic nanoparticles,” *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 1, pp. 48–54, Nov. 2010, doi: 10.3762/bjnano.1.6.
- [87] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, “A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys,” *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Math. Phys. Sci.*, vol. 240, no. 826, pp. 599–642, May 1948, doi: 10.1098/rsta.1948.0007.
- [88] K. J. Laidler, “The development of the Arrhenius equation,” *J. Chem. Educ.*, vol. 61, no. 6, p. 494, Jun. 1984, doi: 10.1021/ed061p494.
- [89] L. Néel, “Théorie du traînage magnétique des substances massives dans le domaine de Rayleigh,” *J. Phys. le Radium*, vol. 11, no. 2, pp. 49–61, 1950, doi: 10.1051/jphysrad:0195000110204900.
- [90] C. P. Bean and J. D. Livingston, “Superparamagnetism,” *J. Appl. Phys.*, vol. 30, no. 4, pp. S120–S129, Apr. 1959, doi: 10.1063/1.2185850.
- [91] W. J. Schuele, S. Shtrikman, and D. Treves, “Observation of Superparamagnetism by the Mössbauer Effect,” *J. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 3, pp. 1010–1011, Mar. 1965, doi:

10.1063/1.1714075.

- [92] L. Néel, “Some theoretical aspects of rock-magnetism,” *Adv. Phys.*, vol. 4, no. 14, pp. 191–243, Apr. 1955, doi: 10.1080/00018735500101204.
- [93] M. Vazquez, W. Fernengel, and H. Kronmüller, “Approach to magnetic saturation in rapidly quenched amorphous alloys,” *Phys. Status Solidi*, vol. 115, no. 2, pp. 547–553, 1989, doi: 10.1002/pssa.2211150223.
- [94] X. Y. Xiong, T. R. Finlayson, and B. C. Muddle, “The approach to saturation magnetization of nanocrystalline Fe₉₀Zr₇B₃ alloy,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 34, no. 18, pp. 2845–2853, Sep. 2001, doi: 10.1088/0022-3727/34/18/319.
- [95] Y. Ishii and M. Sato, “Magnetic behaviors of elongated single-domain particles by chain-of-spheres model,” *J. Appl. Phys.*, vol. 59, no. 3, pp. 880–887, Feb. 1986, doi: 10.1063/1.336612.
- [96] I. S. Jacobs and C. P. Bean, “An Approach to Elongated Fine-Particle Magnets,” *Phys. Rev.*, vol. 100, no. 4, pp. 1060–1067, Nov. 1955, doi: 10.1103/PhysRev.100.1060.
- [97] E. H. Frei, S. Shtrikman, and D. Treves, “Critical Size and Nucleation Field of Ideal Ferromagnetic Particles,” *Phys. Rev.*, vol. 106, no. 3, pp. 446–455, May 1957, doi: 10.1103/PhysRev.106.446.
- [98] S. V. Canevarolo Jr, “Polymer Science: A Textbook for Engineers and Technologists,” *Hanser Publ.*, vol. 1, 2019.
- [99] H. Margenau, “Van der waals forces,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–35, Jan. 1939, doi: 10.1103/RevModPhys.11.1.
- [100] C. W. Lai, F. W. Low, M. F. Tai, and S. B. Abdul Hamid, “Iron oxide nanoparticles decorated oleic acid for high colloidal stability,” *Adv. Polym. Technol.*, vol. 37, no. 6, pp. 1712–1721, 2018, doi: 10.1002/adv.21829.
- [101] D. Maity, S. N. Kale, R. Kaul-Ghanekar, J.-M. Xue, and J. Ding, “Studies of magnetite nanoparticles synthesized by thermal decomposition of iron (III) acetylacetonate in tri(ethylene glycol),” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, no. 19, pp. 3093–3098, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.jmmm.2009.05.020.
- [102] D. Farrell, S. A. Majetich, and J. P. Wilcoxon, “Preparation and characterization of monodisperse Fe nanoparticles,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 40, pp. 11022–11030, 2003, doi: 10.1021/jp0351831.
- [103] S. Sun and H. Zeng, “Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles,” *J. Am. Chem.*

- Soc.*, vol. 124, no. 28, pp. 8204–8205, 2002, doi: 10.1021/ja026501x.
- [104] S. F. Chin, S. C. Pang, and S. H. Tay, “Size controlled synthesis of starch nanoparticles by a simple nanoprecipitation method,” *Carbohydr. Polym.*, no. 86(4), pp. 1817–1819, 2011, [Online]. Available: <https://spiral.imperial.ac.uk/bitstream/10044/1/18318/2/25-JMES-85-2011-Chin.pdf>.
- [105] S. Asuha, S. Zhao, H. Y. Wu, L. Song, and O. Tegos, “One step synthesis of maghemite nanoparticles by direct thermal decomposition of Fe–urea complex and their properties,” *J. Alloys Compd.*, vol. 472, no. 1–2, pp. L23–L25, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.05.028.
- [106] C.-M. Lee *et al.*, “SPION-loaded chitosan–linoleic acid nanoparticles to target hepatocytes,” *Int. J. Pharm.*, vol. 371, no. 1–2, pp. 163–169, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.ijpharm.2008.12.021.
- [107] V. K. LaMer and R. H. Dinegar, “Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols,” *J Am Chem Soc*, vol. 72, no. 11, pp. 4847–4854, 1950, doi: 10.1024/1422-4917.31.2.111.
- [108] J. Park *et al.*, “Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals,” *Nat. Mater.*, vol. 3, no. 12, pp. 891–895, 2004, doi: 10.1038/nmat1251.
- [109] L. Shouheng, Sun; Hao, Zeng; David, Robinson; Simone, Raoux; Philip, Rice; Shan, Wang; Guanxiong, “Monodisperse MFe₂O₄(M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 1, pp. 273–279, 2004, doi: 10.1021/ja0380852.
- [110] R. Mout, D. F. Moyano, S. Rana, and V. M. Rotello, “Surface functionalization of nanoparticles for nanomedicine,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 7, p. 2539, 2012, doi: 10.1039/c2cs15294k.
- [111] M. A. VAN DEN BERG and M. H. SILVA, “Plantas medicinais do Amazonas,” *An. do Prim. Simpósio do Trópico Umido*, vol. 12, pp. 127–133, 1986.
- [112] A. R. M. S. Brito and D. S. Nunes, “No Title Ethnopharmacology and the sustainable development of new plant-derived drugs,” *Ciênc. cult. (São Paulo)*, vol. 49, pp. 402–50, 1997.
- [113] C. Boutekedjiret, F. Bentahar, R. Belabbes, and J. M. Bessiere, “Extraction of rosemary essential oil by steam distillation and hydrodistillation,” *Flavour Fragr. J.*, vol. 18, no. 6, pp. 481–484, Nov. 2003, doi: 10.1002/ffj.1226.
- [114] M. A. A. Souza *et al.*, “Composição química do óleo fixo de Croton cajucara e

- determinação das suas propriedades fungicidas,” *Rev. Bras. Farmacogn.*, vol. 16, pp. 599–610, Dec. 2006, doi: 10.1590/S0102-695X2006000500004.
- [115] E. J. B. Bighetti, C. A. Hiruma-Lima, J. S. Gracioso, and A. R. M. S. Brito, “Anti-inflammatory and Antinociceptive Effects in Rodents of the Essential Oil of *Croton cajucara* Benth.,” *J. Pharm. Pharmacol.*, vol. 51, no. 12, pp. 1447–1453, Feb. 2010, doi: 10.1211/0022357991777100.
- [116] D. Lopes, H. R. Blzzo, A. F. Sá Sobrinho, and M. V. G. Pereira, “Linalool-Rich Essential Oil from Leaves of *Croton cajucara* Benth.,” *J. Essent. Oil Res.*, vol. 12, no. 6, pp. 705–708, Nov. 2000, doi: 10.1080/10412905.2000.9712196.
- [117] B. H. Toby, “EXPGUI, a graphical user interface for GSAS,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 34, no. 2, pp. 210–213, 2001, doi: 10.1107/S0021889801002242.
- [118] G. K. Williamson and W. H. Hall, “X-ray line broadening from fided aluminium and wolfram,” *Acta Metall.*, vol. 1, no. 1, pp. 22–31, 1953, doi: 10.1016/0001-6160(53)90006-6.
- [119] K. Maniammal, G. Madhu, and V. Biju, “X-ray diffraction line profile analysis of nanostructured nickel oxide: Shape factor and convolution of crystallite size and microstrain contributions,” *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 85, pp. 214–222, 2017, doi: 10.1016/j.physe.2016.08.035.
- [120] H. A. Sturges, “The Choice of a Class Interval,” *J. Am. Stat. Assoc.*, vol. 21, no. 153, pp. 65–66, 1926, doi: 10.1080/01621459.1926.10502161.
- [121] I. M. Mahbubul, “Stability and Dispersion Characterization of Nanofluid,” in *Preparation, Characterization, Properties and Application of Nanofluid*, Elsevier, 2019, pp. 47–112.
- [122] C. A. Schneider, W. S. Rasband, and K. W. Eliceiri, “NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis,” *Nat. Methods*, vol. 9, no. 7, pp. 671–675, 2012, doi: 10.1038/nmeth.2089.
- [123] D. J. Griffiths, “Introduction to Electrodynamics,” *Prentice Hall*, vol. 4, no. ISBN 978-1-108-42041-9, 1981.
- [124] H. S. Shin, “A study on the structure of maghemite (γ -Fe₂O₃): I. Rietveld analysis of powder XRD patterns.,” *J. Korean Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 10, pp. 1113–1119, 1998, [Online]. Available: <https://www.jkcs.or.kr/journal/view.php?number=4752>.
- [125] C. Martinez-Boubeta *et al.*, “Learning from nature to improve the heat generation of iron-oxide nanoparticles for magnetic hyperthermia applications,” *Sci. Rep.*, vol. 3, pp. 1–8, 2013, doi: 10.1038/srep01652.

- [126] V. Patsula, M. Moskvina, S. Dutz, and D. Horák, "Size-dependent magnetic properties of iron oxide nanoparticles," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 88, pp. 24–30, 2016, doi: 10.1016/j.jpcs.2015.09.008.
- [127] J. H. Huang *et al.*, "The Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles via Seed-Mediated Process and its Cytotoxicity Studies," *IFMBE Proc.*, vol. 23, pp. 802–805, 2009, doi: 10.1007/978-3-540-92841-6_197.
- [128] Q. Lan, C. Liu, F. Yang, S. Liu, J. Xu, and D. Sun, "Synthesis of bilayer oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles and their application in pH-responsive Pickering emulsions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 310, no. 1, pp. 260–269, 2007, doi: 10.1016/j.jcis.2007.01.081.
- [129] M. Bloemen, W. Brullot, T. T. Luong, N. Geukens, A. Gils, and T. Verbiest, "Improved functionalization of oleic acid-coated iron oxide nanoparticles for biomedical applications," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 14, no. 9, 2012, doi: 10.1007/s11051-012-1100-5.
- [130] L. Zhang, R. He, and H. C. Gu, "Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 5, pp. 2611–2617, 2006, doi: 10.1016/j.apsusc.2006.05.023.
- [131] N. V. Jadhav *et al.*, "Synthesis of oleic acid functionalized Fe₃O₄ magnetic nanoparticles and studying their interaction with tumor cells for potential hyperthermia applications," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 108, pp. 158–168, 2013, doi: 10.1016/j.colsurfb.2013.02.035.
- [132] A. L. Willis, N. J. Turro, and S. O'Brien, "Spectroscopic characterization of the surface of iron oxide nanocrystals," *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 24, pp. 5970–5975, 2005, doi: 10.1021/cm051370v.
- [133] Y. Ren, K. I. Iimura, and T. Kato, "Structure of barium stearate films at the air/water interface investigated by polarization modulation infrared spectroscopy and π -A isotherms," *Langmuir*, vol. 17, no. 9, pp. 2688–2693, 2001, doi: 10.1021/la000872e.
- [134] R. . Waldron, "Infrared Spectra of Ferrites," *Phys. Rev.*, vol. 99, no. 6, pp. 1727–1729, 1955.
- [135] F. Zhao, B. Zhang, and L. Feng, "Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles," *Mater. Lett.*, vol. 68, no. 01, pp. 112–114, 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2011.09.116.
- [136] M. Ishii, M. Nakahira, and T. Yamanaka, "Infrared absorption spectra and cation distributions in (Mn, Fe)₃O₄," *Solid State Commun.*, vol. 11, no. 1, pp. 209–212, 1972,

doi: 10.1016/0038-1098(72)91162-3.

- [137] D. Li *et al.*, “An easy fabrication of monodisperse oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles,” *Mater. Lett.*, vol. 64, no. 22, pp. 2462–2464, 2010, doi: 10.1016/j.matlet.2010.08.025.
- [138] L. Slavov *et al.*, “Raman spectroscopy investigation of magnetite nanoparticles in ferrofluids,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, no. 14, pp. 1904–1911, 2010, doi: 10.1016/j.jmmm.2010.01.005.
- [139] M. Ma, Y. Zhang, W. Yu, H. Shen, H. Zhang, and N. Gu, “Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 212, pp. 219–226, 2003, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.618.24.
- [140] F. G. Eichel and D. F. Othmer, “Benzaldehyde by Autoxidation by Dibenzyl Ether,” *Ind. Eng. Chem.*, vol. 41, no. 11, pp. 2623–2626, 1949, doi: 10.1021/ie50479a054.
- [141] L. Song *et al.*, “Influence of Reaction Solvent on Crystallinity and Magnetic Properties of MnFe₂O₄ Nanoparticles Synthesized by Thermal Decomposition,” *J. Nanomater.*, vol. 2016, 2016, doi: 10.1155/2016/4878935.
- [142] S. Jovanović, M. Spreitzer, M. Tramšek, Z. Trontelj, and D. Suvorov, “Effect of oleic acid concentration on the physicochemical properties of cobalt ferrite nanoparticles,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 25, pp. 13844–13856, 2014, doi: 10.1021/jp500578f.
- [143] S. García-Jimeno and J. Estelrich, “Ferrofluid based on polyethylene glycol-coated iron oxide nanoparticles: Characterization and properties,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 420, pp. 74–81, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.colsurfa.2012.12.022.
- [144] D. J. Dunlop, “Superparamagnetic and single-domain threshold sizes in magnetite,” *J. Geophys. Res.*, vol. 78, no. 11, pp. 1780–1793, 1973, doi: 10.1029/jb078i011p01780.
- [145] D. Cao *et al.*, “High saturation magnetization of γ -Fe₂O₃ nano-particles by a facile one-step synthesis approach,” *Sci. Rep.*, vol. 6, pp. 1–9, 2016, doi: 10.1038/srep32360.
- [146] H. Sharifi Dehsari, V. Ksenofontov, A. Möller, G. Jakob, and K. Asadi, “Determining Magnetite/Maghemite Composition and Core–Shell Nanostructure from Magnetization Curve for Iron Oxide Nanoparticles,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 49, pp. 28292–28301, Dec. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b06927.
- [147] P. Dutta, S. Pal, M. S. Seehra, N. Shah, and G. P. Huffman, “Size dependence of magnetic parameters and surface disorder in magnetite nanoparticles,” *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no.

- 7, pp. 10–13, 2009, doi: 10.1063/1.3055272.
- [148] J. J. Atoche-Medrano *et al.*, “Magnetite-based nanobioplatform for site delivering Croton cajucara Benth essential oil,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 207, pp. 243–252, 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.12.058.
- [149] S. Arajs, N. Amin, and E. E. Anderson, “Magnetic behavior of layered films of submicronic Fe₃O₄ particles,” *J. Appl. Phys.*, vol. 67, no. 9, pp. 5899–5900, 1990, doi: 10.1063/1.346008.
- [150] G. A. Milne and D. J. Dunlop, “Angular variation of the magnetic properties and reversal mode of aligned single-domain iron nanoparticles,” *J. Geophys. Res. Solid Earth*, vol. 111, no. 12, pp. 1–10, 2006, doi: 10.1029/2006JB004530.
- [151] S. Van Berkum *et al.*, “Swelling enhanced remanent magnetization of hydrogels cross-linked with magnetic nanoparticles,” *Langmuir*, vol. 31, no. 1, pp. 442–450, 2015, doi: 10.1021/la503390w.
- [152] P. Guardia *et al.*, “Surfactant effects in magnetite nanoparticles of controlled size,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 316, no. 2, pp. e756–e759, Sep. 2007, doi: 10.1016/j.jmmm.2007.03.085.
- [153] X. Batlle, M. García del Muro, J. Tejada, H. Pfeiffer, P. Gönert, and E. Sinn, “Magnetic study of M²⁺-type doped barium ferrite nanocrystalline powders,” *J. Appl. Phys.*, vol. 74, no. 5, pp. 3333–3340, Sep. 1993, doi: 10.1063/1.354558.
- [154] R. W. Chantrell and K. O’Grady, “The Magnetic Properties of Fine Particles,” in *Applied Magnetism*, Dordrecht: Springer Netherlands, 1994, pp. 113–164.
- [155] G. C. Lavorato *et al.*, “Magnetic Interactions and Energy Barrier Enhancement in Core/Shell Bimagnetic Nanoparticles,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 27, pp. 15755–15762, 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b04448.
- [156] O. Moscoso-Londoño *et al.*, “Different approaches to analyze the dipolar interaction effects on diluted and concentrated granular superparamagnetic systems,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 428, no. August 2016, pp. 105–118, 2017, doi: 10.1016/j.jmmm.2016.12.019.
- [157] L. A. S. De Oliveira, A. Pentón-Madrugal, A. P. Guimarães, and J. P. Sinnecker, “Thermally activated processes and superparamagnetism in Bi₁₂MnO₂₀ nanoparticles: A comparative study,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 401, pp. 890–896, 2016, doi: 10.1016/j.jmmm.2015.11.013.
- [158] D. Peddis *et al.*, “Beyond the effect of particle size: Influence of CoFe₂O₄ nanoparticle

- arrangements on magnetic properties,” *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 10, pp. 2005–2013, 2013, doi: 10.1021/cm303352r.
- [159] G. Muscas *et al.*, “The interplay between single particle anisotropy and interparticle interactions in ensembles of magnetic nanoparticles,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 45, pp. 28634–28643, 2018, doi: 10.1039/c8cp03934h.
- [160] S. Sun and H. Zeng, “Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 28, pp. 8204–8205, Jul. 2002, doi: 10.1021/ja026501x.
- [161] Q. Song and Z. J. Zhang, “Shape Control and Associated Magnetic Properties of Spinel Cobalt Ferrite Nanocrystals,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 19, pp. 6164–6168, May 2004, doi: 10.1021/ja049931r.
- [162] W. Luo, S. R. Nagel, T. F. Rosenbaum, and R. E. Rosensweig, “Dipole interactions with random anisotropy in a frozen ferrofluid,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 67, no. 19, pp. 2721–2724, 1991, doi: 10.1103/PhysRevLett.67.2721.
- [163] J. M. Vargas, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, M. Knobel, and D. Zanchet, “Effect of dipolar interaction observed in iron-based nanoparticles,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 72, no. 18, pp. 2–7, 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.72.184428.
- [164] L. León Félix *et al.*, “Structural and magnetic properties of core-shell Au/Fe₃O₄ nanoparticles,” *Sci. Rep.*, vol. 7, pp. 1–8, 2017, doi: 10.1038/srep41732.
- [165] K. Hiroi, K. Komatsu, and T. Sato, “Superspin glass originating from dipolar interaction with controlled interparticle distance among γ -Fe₂O₃ nanoparticles with silica shells,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 83, no. 22, pp. 1–9, 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.83.224423.
- [166] K. L. López Maldonado *et al.*, “Magnetic susceptibility studies of the spin-glass and Verwey transitions in magnetite nanoparticles,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 17, pp. 4–7, 2013, doi: 10.1063/1.4797628.
- [167] J. L. Dormann, L. Bessais, and D. Fiorani, “A dynamic study of small interacting particles: Superparamagnetic model and spin-glass laws,” *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 21, no. 10, pp. 2015–2034, 1988, doi: 10.1088/0022-3719/21/10/019.
- [168] J. A. Mydosh, *Spin Glasses: An experimental Introduction*. London: CRC Press, 1993.
- [169] J. J. A. Medrano *et al.*, “Evidence of particle-particle interaction quenching in nanocomposite based on oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles after over-coating with essential oil extracted from Croton cajucara Benth,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 466, no.

February, pp. 359–367, 2018, doi: 10.1016/j.jmmm.2018.07.036.

- [170] J. A. Mydosh, “Disordered magnetism and spin glasses,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 157–158, pp. 606–610, 1996, doi: 10.1016/0304-8853(95)01272-9.
- [171] J. Vejpravová, V. Sechovsky, J. Plocek, D. Nižňansky, A. Hutlová, and J. L. Rehspringer, “Magnetism of sol-gel fabricated Co Fe₂ O₄ Si O₂ nanocomposites,” *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 12, 2005, doi: 10.1063/1.1929849.
- [172] S. H. Masunaga, R. F. Jardim, P. F. P. Fichtner, and J. Rivas, “Role of dipolar interactions in a system of Ni nanoparticles studied by magnetic susceptibility measurements,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 80, no. 18, pp. 1–7, 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.80.184428.
- [173] S. Mohammad Yasin, R. Saha, V. Srinivas, S. Kasiviswanathan, and A. K. Nigam, “Evolution of ferromagnetic interactions from cluster spin glass state in Co–Ga alloy,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 418, pp. 158–162, 2016, doi: 10.1016/j.jmmm.2016.03.048.
- [174] H. Khurshid *et al.*, “Spin-glass-like freezing of inner and outer surface layers in hollow γ -Fe₂O₃ nanoparticles,” *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 500, pp. 1–13, 2015, doi: 10.1038/srep15054.
- [175] T. Erkoç, L. M. Sevgili, and S. Çavuş, “Liquid–Liquid Extraction of Linalool from Methyl Eugenol with 1-Ethyl-3-methylimidazolium Hydrogen Sulfate [EMIM][HSO₄] Ionic Liquid,” *Open Chem.*, vol. 17, no. 1, pp. 564–570, Aug. 2019, doi: 10.1515/chem-2019-0067.
- [176] Z. XIAO, Z. XU, and G. ZHU, “Production and characterization of nanocapsules encapsulated linalool by ionic gelation method using chitosan as wall material,” *Food Sci. Technol.*, vol. 37, no. 4, pp. 613–619, May 2017, doi: 10.1590/1678-457x.27616.
- [177] P. P. Menezes *et al.*, “Inclusion complex of (–)-linalool and β -cyclodextrin,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 115, no. 3, pp. 2429–2437, Mar. 2014, doi: 10.1007/s10973-013-3367-x.
- [178] A. A. Baharuddin, B. C. Ang, N. A. Abu Hussein, A. Andriyana, and Y. H. Wong, “Mechanisms of highly stabilized ex-situ oleic acid-modified iron oxide nanoparticles functionalized with 4-pentynoic acid,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 203, pp. 212–222, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.09.051.