



Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Centro de Ciências Exatas e da Terra  
Departamento de Física Teórica e Experimental  
Programa de Pós-Graduação em Física

**Caracterizações estruturais e magnéticas de  
nanocompósitos do tipo Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe/Fe<sub>y</sub>O e  
Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>y</sub>O obtidos por moagem de alta energia**

TESE DE DOUTORADO

**Sérgio Orlando de Souza Batista**

Natal, RN, Brasil

2018

**Sérgio Orlando de Souza Batista**

**Caracterizações estruturais e magnéticas de nanocompósitos do tipo Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe/Fe<sub>y</sub>O e Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>y</sub>O obtidos por moagem de alta energia**

Tese apresentada ao Programa de Pós - Graduação em Física da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Física.**

Orientadora: **Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Suzana Nóbrega de Medeiros**

Coorientador: **Prof. Dr. Felipe Bohn**

Natal, RN, Brasil

2018

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN  
Sistema de Bibliotecas - SISBI  
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Batista, Sergio Orlando de Souza.

Caracterizações estruturais e magnéticas de nanocompósitos do tipo Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe/FeyO e Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeyO obtidos por moagem de alta energia / Sergio Orlando de Souza Batista. - 2018.

94f.: il.

Tese (Doutorado)-Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Departamento de Física Teórica e Experimental, Programa de Pós-Graduação em Física, Natal, 2018.

Orientador: Dra. Suzana Nóbrega de Medeiros.

Coorientador: Dr. Felipe Bohn.

1. Moagem de alta energia - Tese. 2. Hipertermia magnética - Tese. 3. Efeito de exchange bias - Tese. I. Medeiros, Suzana Nóbrega de. II. Bohn, Felipe. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 53:54.055

*Dedico a Deus, pois nos momentos mais difíceis dessa  
jornada, foi Ele quem me deu todo o equilíbrio pra  
continuar.*

*À minha esposa por sempre acreditar em mim e  
aguentar todas as dificuldades para que eu pudesse  
continuar em frente, e às minhas filhas por serem a  
alegria e fonte de inspiração.*

# AGRADECIMENTOS

Foram muitos os que me ajudaram a concluir mais essa etapa de minha vida.

À minha esposa pela paciência nos momentos difíceis, que não foram poucos. As minhas filhas pelas orações com minha esposa para que tudo desse certo.

À minha orientadora a professora Dr<sup>a</sup>. Suzana Nóbrega de Medeiros pela orientação e apoio durante toda a execução e conclusão deste trabalho.

Ao meu co-orientador professor Dr. Felipe Bohn por ter aceitado o desafio em uma diferente área de pesquisa, tornando possível a realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Marco Antonio Morales Torres pela imensurável ajuda na pesquisa deste trabalho.

Agradeço ao programa de Pós Graduação em Física da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) pela oportunidade, e ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas e Aplicadas (CBPF) que viabilizou os equipamentos para a realização de algumas caracterizações no início desse trabalho.

Aos colegas e amigos do Grupo de Nanoestruturas Magnéticas e Semicondutoras (GNMS). Em especial aos amigos Kennedy, Ubiratan e Neymar pela ajuda imprescindível nesta minha jornada.

Aos membros da banca examinadora por aceitarem participar da avaliação deste trabalho.

À CAPES pelo financiamento.

## RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados nanocompósitos dos tipos Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe/Fe<sub>y</sub>O e Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>y</sub>O através do método da moagem de alta energia. Foram estudados os efeitos da moagem na formação dos nanocompósitos, nos tempos de moagem de 24 e 40 h com velocidade de 300, 400 e 600 rpm, enquanto para o tempo de 99 h foi utilizada apenas a velocidade de 300 rpm. Os produtos da moagem foram caracterizados estrutural e magneticamente utilizando-se as técnicas experimentais de Difração de Raios X, Espectroscopia Mössbauer, Magnetometria e Hipertermia Magnética. A partir dos dados obtidos da difração de raios X, juntamente com o refinamento Rietveld, foi possível identificar, quantificar e determinar os tamanhos médios dos cristalitos e parâmetros de redes das fases cristalinas dos nanocompósitos. Os resultados do refinamento Rietveld nas amostras moídas a 24 h indicaram uma redução dos tamanhos médios dos cristalitos com o aumento da velocidade de rotação devido ao alto grau de fragmentação das partículas. Para as amostras moídas a 600 rpm durante 40 h, a estrutura cristalina foi alterada de magnetita para a wüstita, que foi confirmada por meio do ajuste do espectro Mössbauer, estando de acordo com os dados de difração de raios X. Essa amostra em particular apresentou propriedades térmicas interessantes para possíveis aplicações de hipertermia na terapia do câncer. Quando os efeitos estudados foram dos tempos de 24, 40 e 99 h com velocidade fixa de 300 rpm, observou-se uma redução significativa na concentração de Fe da amostra. Os dados obtidos das medidas magnéticas, revelaram uma redução da magnetização de saturação, conforme aumentava o tempo e velocidade da moagem, em virtude da redução da concentração de Fe nas amostras. Curvas de magnetização isotérmicas a diferentes temperaturas de 5 a 300 K para as amostras moídas a 40 e 99 h com velocidade de 600 e 300 rpm, respectivamente, revelaram o efeito de *exchange bias*, associado ao acoplamento entre as fases ferromagnéticas e antiferromagnéticas. Para as medidas magnéticas em função da temperatura realizadas na amostra moída por 99 h, observou-se um deslocamento da temperatura de irreversibilidade, sugerindo um provável comportamento de *spin glass* de acordo com Almeida-Thouless.

PALAVRA CHAVE: Moagem de alta energia, hipertermia magnética, efeito de *exchange bias*.

# ABSTRACT

In this work, Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe/Fe<sub>y</sub>O and Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> /Fe<sub>y</sub>O nanocomposites were synthesized using the high energy milling method. The effect of the milling the formation of nanocomposites was investigated considering the following conditions: milling times of 24 and 40 h and rotation speeds of 300, 400 and 600 rpm, as well as for the milling time of 99 h only the velocity of 300 rpm was evaluated. The ground samples were characterized from the structural and magnetic perspective using X-Ray Diffraction, Mössbauer Spectroscopy, Magnetometric techniques and Magnetic Hyperthermia. From X - ray diffraction and Rietveld refinements, it was possible to identify, quantify and determine the average crystallite sizes and lattice parameters of the nanocomposite crystalline phases. The Rietveld refinement for the samples milled at 24 h indicated a reduction of the crystallite average sizes with the increase of the rotation speed due to the higher fragmentation of particles. For the samples produced at 600 rpm during 40 h, the magnetite crystalline structure changed to the wüstite one. Such structural evolution was confirmed by Mössbauer spectroscopy and is in agreement with the X-ray diffraction data. The sample containing wüstite presented interesting thermal properties with potential for hyperthermia applications in cancer therapy. When the effect of the milling time 24, 40 and 99 h was evaluated for a fixed speed 300 rpm, a significant decrease in the Fe concentration of the sample was verified. The data obtained from the magnetic measurements revealed a reduction of the magnetization saturation as the time and speed of milling increased, a fact due to the reduction of iron concentration in the samples. Magnetic measurements as a function of magnetic field at different temperatures from 5 K to 25 K for the samples produced during 40 and 99 h with speeds of 600 and 300 rpm, respectively, revealed the effect of exchange bias, which is associated with the coupling between the ferromagnetic and antiferromagnetic phases. In the magnetization results as a function of the temperature for the sample milling during 99 h, a displacement of the irreversibility temperature was observed, suggesting a spin-glass behavior according to Almeida-Thouless.

**KEYWORD:** High energy milling, Magnetic Hyperthermia, exchange bias effect.

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>ESTADO DA ARTE</b>	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b>	<b>33</b>
3.1	MÉTODO DE SÍNTESE PARA A OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS . . . .	33
3.1.1	Moinho Vibratório . . . . .	34
3.1.2	Moinho Atritor . . . . .	34
3.1.3	Moinho Planetário . . . . .	35
3.2	CARACTERIZAÇÕES . . . . .	38
3.2.1	Difração de Raios X . . . . .	38
3.2.2	Espectroscopia Mössbauer . . . . .	39
3.2.3	Magnetometria . . . . .	42
3.2.4	Hipertermia Magnética . . . . .	44
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>46</b>
4.1	AMOSTRAS F24a, F24b e F24c . . . . .	46
4.1.1	Análise da Influência da Velocidade na Moagem sobre a Estrutura Cristalina . . . . .	46
4.1.2	Análise da Influência da velocidade na moagem sobre as proprieda- des Magnéticas . . . . .	50
4.2	AMOSTRAS F40a, F40b e F40c . . . . .	57
4.2.1	Análise da Influência da Velocidade e do tempo da moagem na Estrutura Cristalina . . . . .	57
4.2.2	Análise na Espectroscopia Mössbauer . . . . .	62



4.2.3	Análise da Influência da velocidade e do tempo da moagem nas propriedades Magnéticas . . . . .	65
4.2.4	Estudo de Aquecimento das Nanopartículas . . . . .	76
4.3	AMOSTRA F99a . . . . .	78
4.3.1	Análise da Influência do tempo da moagem na Estrutura Cristalina	78
4.3.2	Análise da Influência do tempo da moagem nas propriedades Magnéticas . . . . .	80
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS</b>	<b>85</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>94</b>

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, as nanopartículas (NPs) têm sido amplamente estudadas, em particular as nanopartículas magnéticas. O grande interesse neste tema se deve porque as NPs podem ser empregadas em uma ampla gama de aplicações tecnológicas, incluindo armazenamento de dados magnéticos, bem como em usos químicos e biomédicos. Considerando as aplicações biomédicas, o interesse primário reside no potencial terapêutico do calor que as NPs podem gerar através da hipertermia magnética para a terapia de doenças como o câncer. Em particular, o procedimento terapêutico chamado hipertermia corresponde simplesmente no aumento da temperatura de um tumor até  $45^{\circ}\text{C}$ , causando sua necrose sem aquecer ou danificar o tecido normal circundante. Como NPs ferromagnéticas podem gerar calor por diferentes mecanismos (histerese, correntes de Foucault, relaxação de Néel e rotação Browniana) quando submetidos a um campo magnético alternado [1, 2], então faz-se necessário o conhecimento sobre a dinâmica dos momentos magnéticos sob a ação deste campo. Com esse intuito, vários materiais já foram estudados e testados. Em particular, a maioria deles mostra valor de magnetização de saturação moderada. Este é o caso de várias NPs compostas por óxidos ferrimagnéticos e ferromagnéticos [1]. Por outro lado, o aumento de magnetização fornecido por NPs de Fe metálicos puros permite a elevação da geração de calor, se comparado por exemplo, à magnetita ferrimagnética quando submetida a campos magnéticos alternados com frequências de 50 kHz até algumas centenas de kHz.

Nesse sentido, as nanopartículas de Fe são de grande interesse em aplicações tecnológicas devido às propriedades como a alta magnetização de saturação em temperatura ambiente e alta reatividade química. Na verdade, o último pode ser uma desvantagem

para aplicações biomédicas, uma vez que as NPs de Fe são imediatamente oxidadas através de uma reação exotérmica com vestígios de ar ou água. Para reduzir ou evitar problemas relacionados à alta reatividade das partículas de Fe, além de promover a estabilização de tais NPs, a passivação da superfície por uma camada de óxido de ferro surge como uma abordagem promissora, na qual podemos destacar as fases da magnetita ( $Fe_3O_4$ ) e da wüstita ( $FeO$ ). A  $Fe_3O_4$  talvez seja o óxido de ferro mais utilizado, principalmente em bio-aplicações, sistemas de transporte de fármacos, sensores e terapia de câncer [3], devido às suas propriedades magnéticas biocompatíveis com o organismo humano. Em particular, sabe-se que a fase de  $FeO$  é termodinamicamente estável apenas acima de 843 K e sob baixas pressões parciais de oxigênio. Abaixo de 843 K, o óxido de ferro se decompõe em ferro e magnetita. Quando a  $FeO$  é resfriada rapidamente até a temperatura ambiente, o Fe pode sofrer oxidação para  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , resultando na formação de  $Fe_yO + Fe_3O_4$ , em que o  $Fe_yO$  é metaestável por longo período [4].

Os óxidos de ferros podem ser sintetizados por diversas técnicas ou métodos de sínteses tais como método sol gel, coprecipitação, sputtering, solvotérmico, decomposição termal, moagem de alta energia, dentre outros [5, 6, 7, 8, 9, 10]. No entanto, a moagem de alta energia se destaca por ser um método de síntese de baixo custo e com características importantes para preparar fases de liga metaestáveis, fases amorfas e compostos intermetálicos a partir de misturas de pó cristalinos elementares, assim como na produção de nanopartículas a partir de um único pó cristalino elementar em temperatura ambiente [11, 12]. Outros fatores importantes na formação das nanopartículas sintetizadas pela moagem de alta energia são a formação de aglomerados, desordem e frustações na superfície das nanopartículas, propriedades que estão ligadas à manifestação do comportamento *spin glass* [5, 13]. No entanto, o processo de obtenção das nanopartículas é complexo e requer a otimização de alguns parâmetros que estão ligados ao processo da moagem.

Em virtude do que foi descrito, o objetivo deste trabalho foi utilizar a moagem de alta energia para sintetizar compósitos com acoplamentos ferromagnético/ferrimagnético (FM/FI), ferromagnético/antiferromagnético (FM/AFM) e ferrimagnético/antiferromagnético (FI/AFM), em particular ferro/magnetita, ferro/wüstita e ferro/magnetita/wüstita e investigar os efeitos da moagem nas propriedades estruturais e estabilidade dos óxidos no decorrer do tempo. Em um segundo momento visou-se investigar o comportamento magnético dos acoplamentos FM/AFM e FI/AFM por apresentarem propriedades mag-

néticas que estão fortemente ligadas as interações dos momentos magnéticos nas fronteiras de divisão das fases. Em particular espera-se que os compósitos ferro/wüstita e ferro/magnetita/wüstita apresentem deslocamento no ciclo de histerese, pois a wüstita se ordena antiferromagneticamente abaixo da temperatura de Néel, que é de 198 K [14]. Por fim, visou-se analisar a liberação de calor das amostras quando submetida a um campo magnético alternado.

Esta tese está organizada da seguinte forma: O capítulo 2 traz um breve resumo de algumas sínteses utilizadas para a produção dos compósitos, além dos resultados reportados na literatura afim de comparar com os resultados obtidos nesse trabalho de tese. O capítulo 3 trata da apresentação do método de síntese empregado para obtenção das amostras e as técnicas de caracterizações utilizadas. No capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões. O capítulo 5 foi destinado à apresentação das conclusões obtidas com o desenvolvimento da tese e algumas perspectivas que serão desenvolvidas futuramente.

# Capítulo 2

## ESTADO DA ARTE

Sintetizar compósitos dos tipos Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe/Fe<sub>y</sub>O e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>y</sub>O tem despertado bastante interesse dos pesquisadores principalmente devido aos acoplamentos ferromagnético/antiferromagnético (FM/AFM) e ferrimagnético/antiferromagnético (FI/AFM) e a possibilidade da existência de competição entre as interações magnéticas [9, 10, 15]. Os compostos Fe, Fe<sub>y</sub>O e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> apresentam as seguintes características segundo a literatura: Fe é um elemento químico denominado ferro, com grande sensibilidade a oxidação, podendo se tornar divalente Fe<sup>2+</sup> ou trivalente Fe<sup>3+</sup> na presença da umidade no ar. É classificado como ferromagnético com magnetização de 221,9 emu/g [16] na forma *bulk*. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é um composto denominado magnetita formado por íons de Fe<sup>3+</sup> e Fe<sup>2+</sup>, conforme Figura 2.1, sendo oito íons de Fe<sup>3+</sup> em sítios tetraédricos e oito íons de Fe<sup>3+</sup> Fe<sup>2+</sup> nos sítios octaédricos da rede cúbica de estrutura espinélio inversa com parâmetro de rede  $a = 8,396 \text{ \AA}$  [5]. Sua temperatura de Curie ocorre em 850 K, onde deixa de ser paramagnética e se torna ferrimagnética, com magnetização de saturação de 92 emu/g [17] para a magnetita *bulk*. Abaixo da temperatura de 120 K, a magnetita sofre uma transição conhecida como transição de Verwey, onde ela deixa de ser condutora e passa a ser semicondutora [18, 5]. Fe<sub>y</sub>O é um composto denominado wüstita, que é não estequiométrica devido à vacância de ferro na rede cristalina, variando de acordo com o valor de  $y$  que é dado pela fórmula de MacCammon  $a(y) = 0,3856 + 0,0478y$ , onde  $y$  indica a composição de Fe em Fe<sub>y</sub>O e  $a$  é o parâmetro de rede dado em nm [19]. Devido a tendência do Fe ser trivalente o composto tende a ser não estequiométrico [4], íons de Fe<sup>3+</sup> podem ocupar tantos os sítios octaédricos quanto os sítios tetraédricos, sendo que ao ocorrer um desbalanço na estequiometria, dois íons de Fe<sup>3+</sup> passam do sítio octaedral para o sítio tetraedral onde está

ocorrendo a vacância do íon  $\text{Fe}^{2+}$  [20]. Sua temperatura de transição ocorre em 198 K [14] quando deixa de ser paramagnética e se torna antiferromagnética. Podemos observar que cada um dos compostos apresentam propriedades que os caracterizam. Em virtude disso, produzir os nanocompósitos a partir dos compostos citados acima torna-se um campo interessante pois esperam-se propriedades intermediárias com novas características estruturais, magnéticas, térmicas, entre outras. Para isso, o método de síntese tem sido o fator preponderante na obtenção desses óxidos. Portanto, um breve relato dos resultados obtidos de alguns métodos de sínteses se torna necessário para o melhor entendimento deste trabalho.

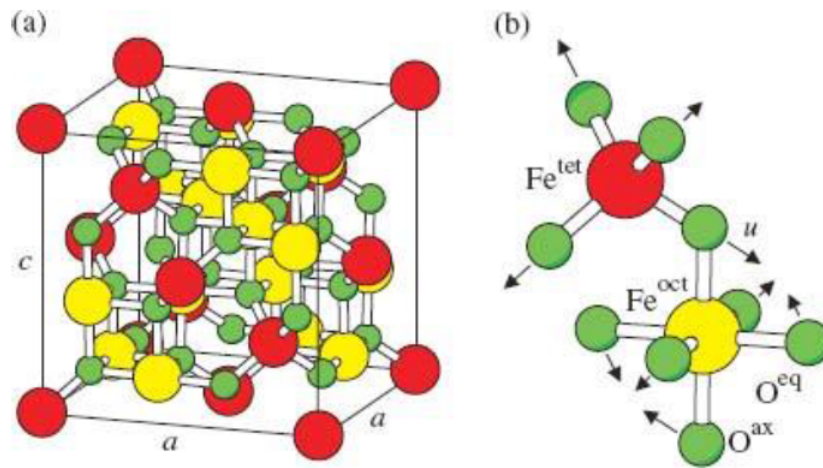


Figura 2.1: Representação dos sítios octaédricos e tetraédricos da estrutura cristalina da magnetita,. Retirado da fonte [5].

Utilizando o método Solvotérmico, Bai Yang e colaboradores [21] conseguiram sintetizar o compósito ferro/magnetita ( $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) com boa estabilidade e tamanho médio de partículas de  $1,2 \mu\text{m}$ . Através dos padrões de DRX na Figura 2.2 podemos observar os picos característicos das fases presentes na amostra. O compósito apresentou uma baixa coercividade, atribuído ao Fe por apresentar formação de multi domínios, devido seu tamanho ser muito maior do que o tamanho crítico para rotação coerente. Porém, a magnetização de saturação teve um acréscimo de  $27,6 \text{ emu/g}$  em comparação com a magnetização da magnetita *bulk* de  $92 \text{ emu/g}$ , devido à fase de ferro presente no compósito, conforme mostra a Figura 2.3.

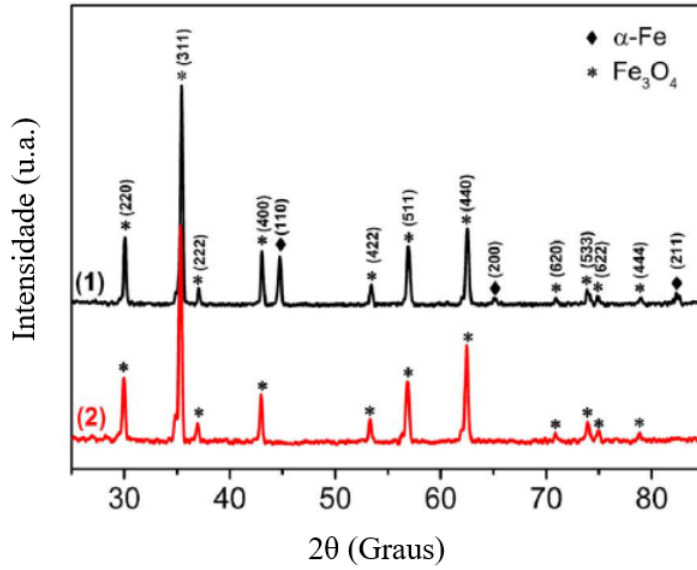


Figura 2.2: Padrão de DRX para o compósito ferro/magnetita (Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). (1) amostra preparada com a adição de hidrato de hidrazina e (2) amostra preparada sem a adição de hidrato de hidrazina. Adaptado da fonte [21].

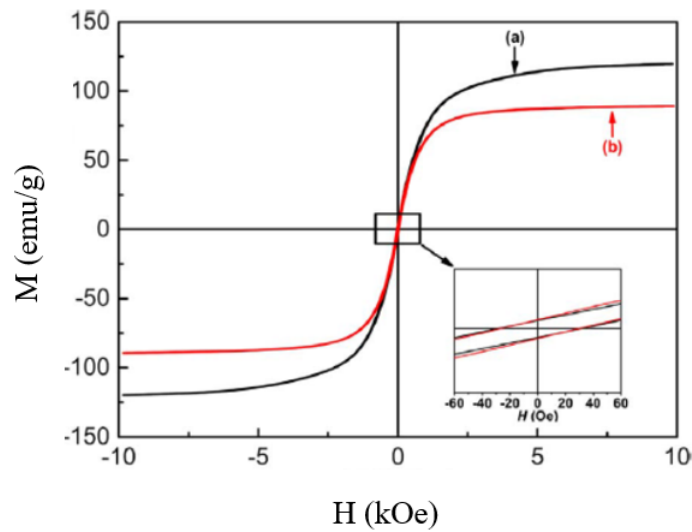


Figura 2.3: Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado para o compósito ferro/magnetita (Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e magnetita pura. (a) compósito Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e (b) magnetita pura. Adaptado da fonte [21].

Em outro trabalho, Sharma e colaboradores [22], utilizando o método da Decomposição Térmica, sintetizaram um sistema do tipo núcleo-casca de wüstita/magnetita (FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) com tamanho de partículas em torno de 25 nm. As fases foram confirmadas através da difração de raios X (DRX), conforme Figura 2.4

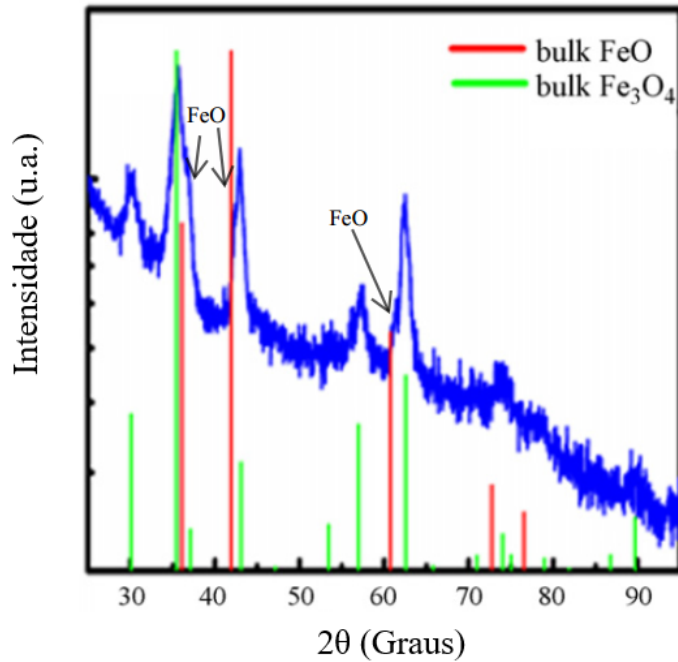


Figura 2.4: Padrão de DRX para a amostra do compósito de Wüstita/Magnetita ( $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Adaptado da fonte [22].

Os autores realizaram a investigação magnética da magnetização em função do campo magnético aplicado à temperatura de 300 K. Os resultados indicaram que não houve saturação até 70 kOe, assim como, não foi observado campo coercivo ( $H_C$ ) e nem magnetização remanente ( $M_r$ ), indicando que as partículas estavam no estado superparamagnético (SPM) conforme mostra a Figura 2.5 (b). À temperatura de 2 K, considerando o procedimento de *zero field cooling* (ZFC), o campo coercivo  $H_C$  foi de aproximadamente  $\sim 2,5$  kOe. Para investigar a interação de troca *Exchange bias* (EB) característico entre as interfaces FI e AFM, realizaram medidas magnéticas em *field cooling* (FC). As curvas exibiram claramente um deslocamento da curva de histerese para esquerda para temperatura abaixo da temperatura de Néel ( $T_N$ ) da wüstita, conforme Figura 2.5 (a), confirmando a interação de troca com valor do  $H_{EB}$  de aproximadamente  $\sim 2,3$  kOe. Porém, essa interação diminui gradualmente com o aumento da temperatura, desaparecendo acima da  $T_N$ , em virtude da amostra antiferromagnética se tornar paramagnética conforme foi observado pelos autores na Figura 2.6 [22]. Nas curvas de magnetização a *zero field cooling* ( $M_{ZFC}$ ) e *field cooling* ( $M_{FC}$ ) os autores observaram uma descontinuidade próximo de 118 K, indicando a transição de Verwey conforme encarte na Figura 2.6 [22].



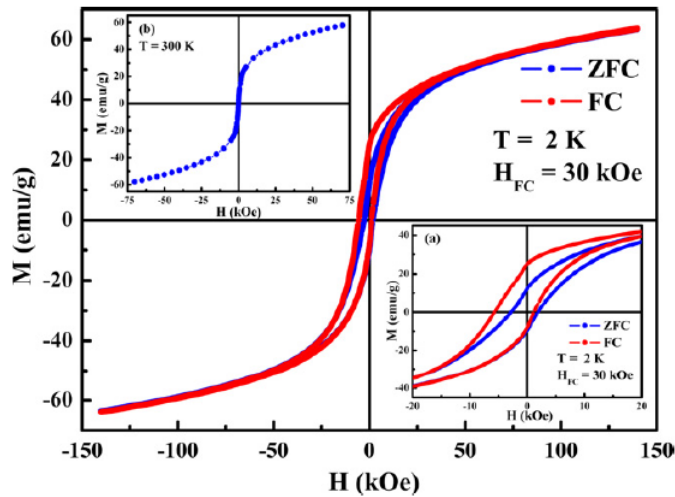


Figura 2.5: Medidas de Magnetização em função do campo magnético aplicado para amostra Wüstita/Magnetita ( $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Retirado da fonte [22].

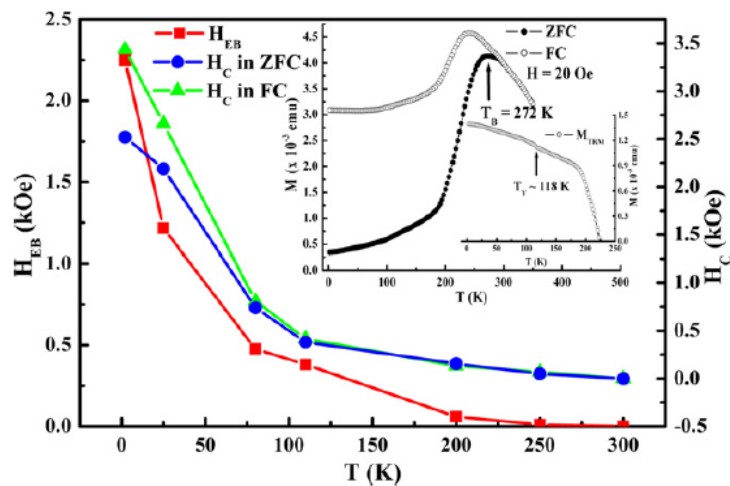


Figura 2.6: Dependência da temperatura para o  $H_{EB}$  e  $H_C$  em ZFC e FC para a amostra Wüstita/Magnetita ( $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Retirado da fonte [22].

Como foi possível observar, existem varios métodos propostos para sintetizar os óxidos de ferro, entre eles, está incluída a moagem de alta energia. Segundo Milheiro [23] o primeiro relato sobre a síntese de material nanoestruturado por moagem foi de Thompson e colaboradores [23, 24], no entanto, a sintetização da estrutura cristalina de ordem nanométrica foi feita por Shingu e colaboradores [23, 24]. Desde então, vários materiais com diferentes parâmetros de moagem foram utilizados para sintetizar os óxidos de ferro. Ding Chen e colaboradores [25] utilizaram o moinho planetário com rotação de 300 rpm com pó de ferro e água destilada e obtiveram o composto ferro/magnetita ( $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) após 20 e 40 horas de moagem, com tamanho de partículas variando de 30

a 80 nm. Após 100 horas de moagem obtiveram apenas a magnetita, mostrando que o tempo de moagem influenciou na formação das fases na amostra, conforme Figura 2.7.

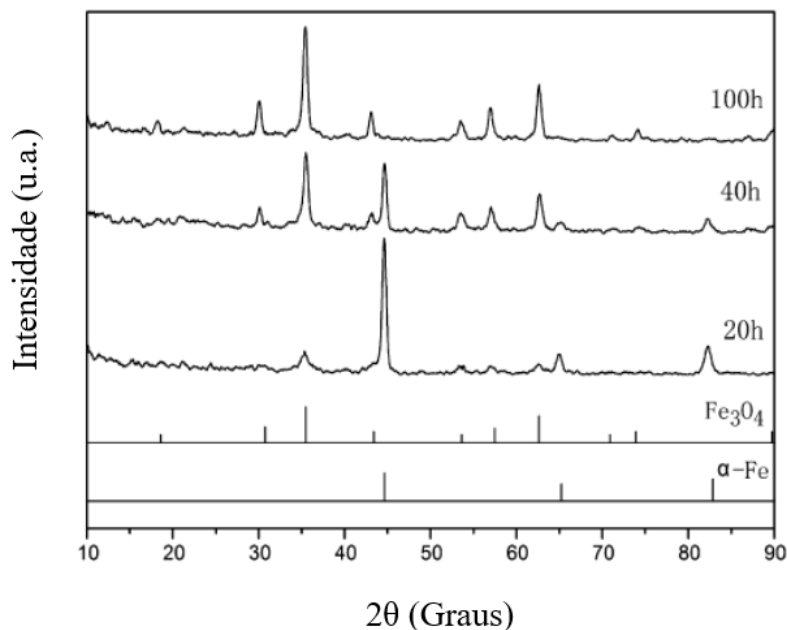


Figura 2.7: Padrão de DRX para amostras obtidas após 20, 40 e 100 h de moagem. Adaptado da fonte [25].

Carvalho e colaboradores [26] relatam em seu trabalho que sintetizaram um composto Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> através do método da moagem mecânica com uma rotação de 300 rpm utilizando apenas o pó de ferro e água. Eles investigaram o tempo de moagem, as propriedades estruturais e magnéticas das amostras. Na síntese, os tempos adotados foram 10, 40, 60 e 96 horas. Na Figura 2.8 do experimento de difração de raios X, foram confirmado as duas fases com tamanho médio de 56 nm para α-Fe e 20 nm para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> moídas em 10 horas, enquanto a 96 horas o tamanho médio foi de 12 nm para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Porém, a magnetita encontrada pelos autores não foi estequiométrica e sim uma magnetita do tipo Fe<sub>2,73</sub>O<sub>4</sub>. Na Figura 2.9 é observado que o parâmetro de rede e o tamanho médio do cristalito diminuiu com o aumento do tempo de moagem.

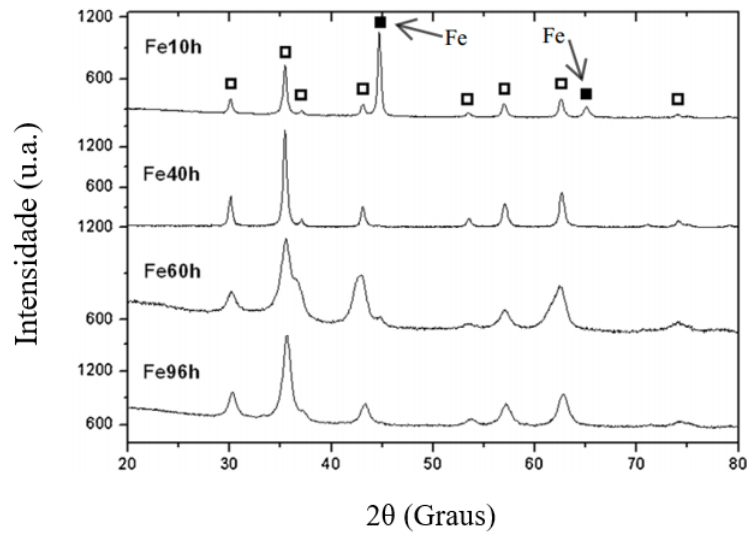


Figura 2.8: Padrão de DRX para amostras de Ferro/Magnetita ( $\text{Fe}/\text{Fe}_{2,73}\text{O}_4$ ). Adaptado da fonte [26].

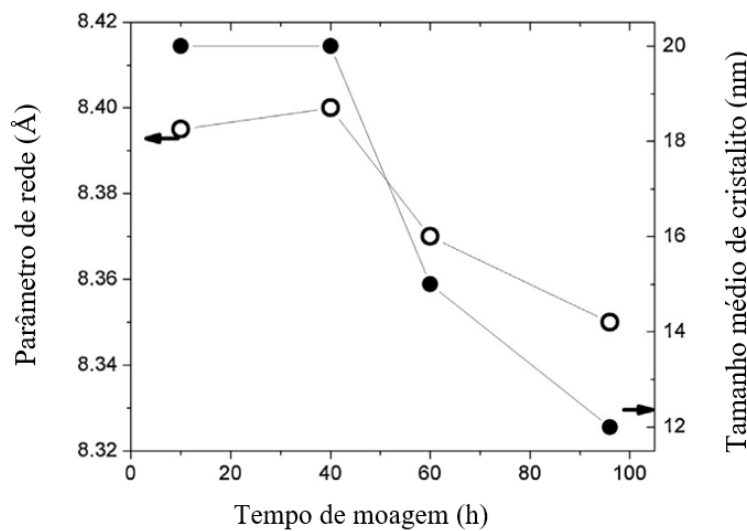


Figura 2.9: Parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito para amostras de Ferro/Magnetita ( $\text{Fe}/\text{Fe}_{2,73}\text{O}_4$ ). Adaptado da fonte [26].

Através da espectroscopia Mössbauer Carvalho e colaboradores evidenciaram um sexteto em todas as amostras, indicando a presença da fase  $\alpha$ -Fe, confirmando os resultados de DRX, Figura 2.10. Nos ajustes feitos, foram constatado íons férricos  $\text{Fe}^{3+}$  distribuídos igualmente nos sítios tetraédricos e octaédricos, sendo nos sítios octaédricos quantidades iguais aos íons ferrosos  $\text{Fe}^{2+}$ . Também foi observado com os dados do ajuste Mössbauer que em 96 h ainda existia a fase do  $\alpha$ -Fe, confirmando a existência do composto  $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , conforme dados na Tabela 2.1 [26].

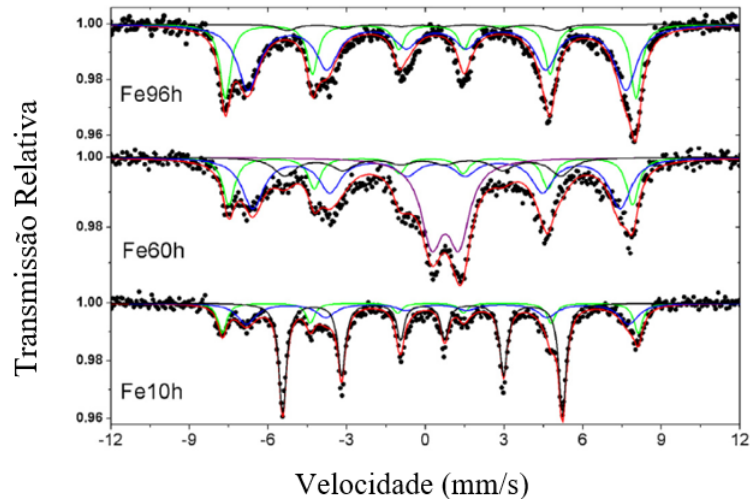


Figura 2.10: Espectro Mössbauer para as amostras de Fe/Fe<sub>2,73</sub>O<sub>4</sub>. Adaptado da fonte [26].

Tabela 2.1: Parâmetros hiperfinos para as amostras a partir do ajuste do espectro Mössbauer, onde IS é o deslocamento isomérico, QS é o desdobramento quadrupolar e B<sub>hf</sub> representa o campo magnético hiperfino. Adaptado da fonte [26].

Amostra	Componentes	Área (%)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	B <sub>hf</sub> (T)
Fe10h	Fe <sup>3+</sup> (Tetra)	15	0,28	-0,015	49
	Fe <sup>3+</sup> Fe <sup>2+</sup> (Octa)	30	0,54	0,04	45
	α - Fe bloqueado	55	0,01	-	33
Fe60h	Fe <sup>3+</sup> (Tetra)	20	0,29	-0,019	48
	Fe <sup>3+</sup> Fe <sup>2+</sup> (Octa)	37	0,52	0,01	44
	Fe <sup>2+</sup> (Paramag.)	29	0,75	1,03	-
	α - Fe bloqueado	14	-0,01	-	33
Fe96h	Fe <sup>3+</sup> (Tetra)	35	0,30	-0,002	49
	Fe <sup>3+</sup> Fe <sup>2+</sup> (Octa)	60	0,53	0,02	45
	α - Fe bloqueado	5	-0,01	-	33

Na análise magnética Carvalho e colaboradores [26] observaram nas curvas da Figura 2.11 que a amostra de 10 h teve uma maior magnetização, atribuída a maior concentração de Fe na amostra, enquanto na amostra 96 h a magnetização ficou muito próximo do valor *bulk* da magnetita, 92 emu/g. Outro fato observado foi que, enquanto a magnetização diminuiu com o passar do tempo, o campo coercivo aumentava de 110 Oe

da amostra moída a 10 h para 220 Oe para a amostra moída a 96 h.

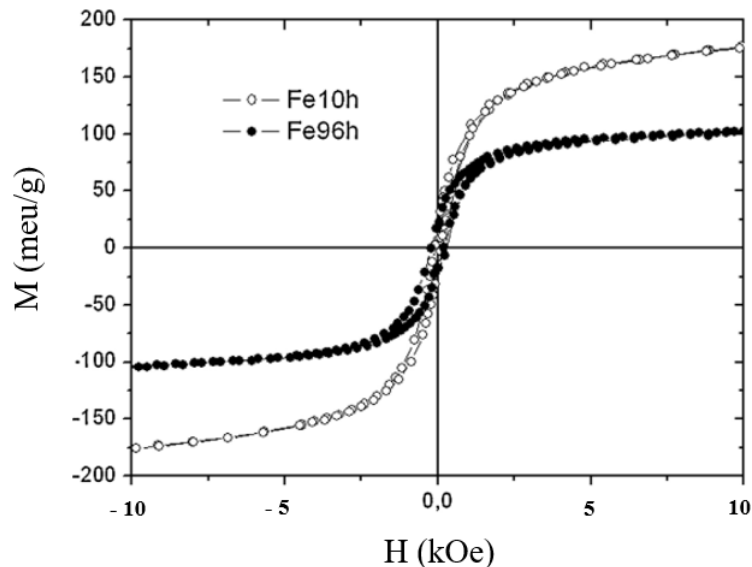


Figura 2.11: Medidas de Magnetização em função do campo magnético aplicado para as amostras de Fe/Fe<sub>2,73</sub>O<sub>4</sub>. Adaptado da fonte [26].

Em outro estudo dos óxidos de ferro, Mozzafari e colaboradores [10] prepararam um composto de Ferro/wüstita (Fe/Fe<sub>y</sub>O) através da moagem a partir da mistura do pó de ferro e hematita a 500 rpm, com razões molares Fe/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 0,6; 0,9; 1,0; 2,3; 4,9 e 13,6. Através da difração de raios X na Figura 2.12, foi observado na razão de 0,6 somente a wüstita, e na razão de 13,6 não identificaram wüstita. O tamanho médio de cristalitos variou em torno de 9 e 7 nm, enquanto que o parâmetro de rede da wüstita reduzia com o aumento da razão Fe/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Figura 2.13, atribuída à deficiência de ferro nas amostras ou pelas partículas serem nanométricas [10]. A deficiência de Fe na composição não-estequiométrica da wüstita foi estimada através da equação  $a(y) = 0,3856 + 0,0478y$  com  $a$  em nm proposta em McCammon [19]. Assim o valor calculado na amostra com razão de 0,6 foi de  $y = 0,93$ , enquanto para as razões de 0,9 e 4,9 os valores de  $y$  foram respectivamente 0,87 e 0,83 [10].

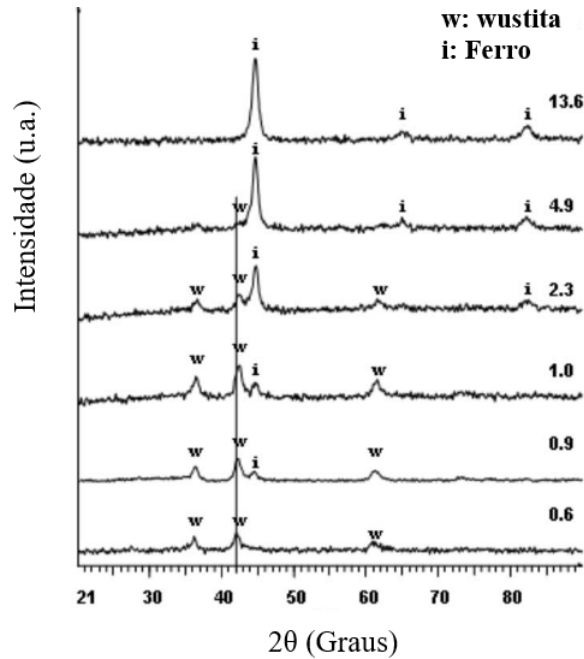


Figura 2.12: Padrão de DRX para amostras de Ferro/Wüstita ( $\text{Fe}/\text{Fe}_y\text{O}$ ). Adaptado da fonte [10].

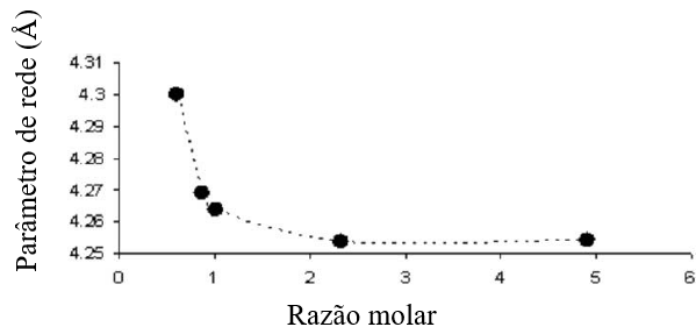


Figura 2.13: Variação do parâmetro de rede com a razão molar de  $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Adaptado da fonte [10].

Nas medidas de Mössbauer realizadas por Mozzafari e colaboradores [10] foi observado uma assimetria para a wüstita monofásica na Figura 2.14, com dois dubletos quadrupolar sobrepostos. Para o dubleto de deslocamento isomérico (IS) igual a 0,95 mm/s e desdobramento quadrupolar (QS) igual a 0,85 mm/s foi atribuído a troca eletrônica entre os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  e a ocupação de ambos nos sítios octaédricos. Já para IS igual a 0,65 mm/s e QS igual a 0,57 mm/s eles atribuíram a interação entre o íon  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios tetraédricos com íons  $\text{Fe}^{2+}$  em sítios octaédricos. Porém, nas razões maiores de  $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  os espectros Mössbauer exibem sextetos, evidenciando a presença da fase de ferro nas amostras de wüstita, sendo estimado os valores relativos de cada fase a partir das áreas dos picos, conforme Tabela 2.2. Por fim, a amostra com razão 13,6 confirmou o resultado

obtido no DRX com a presença única de um sexteto atribuído a fase  $\alpha$ -Fe,

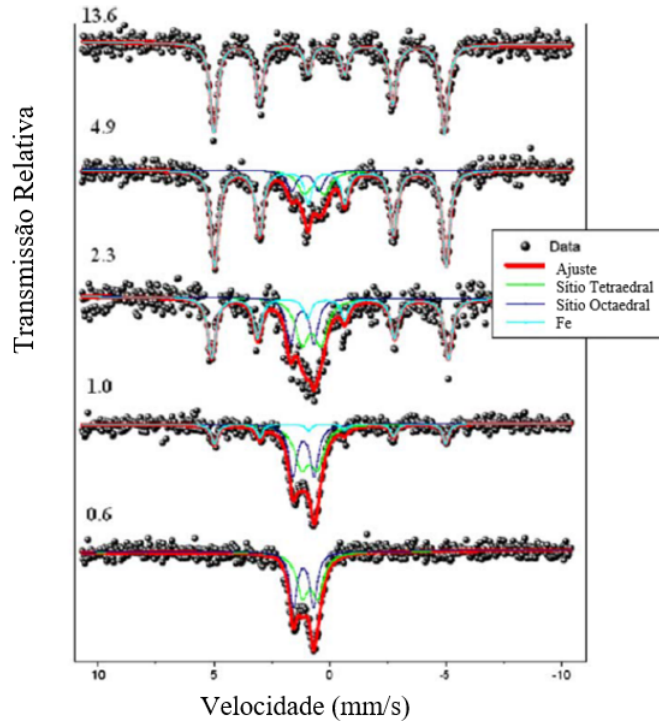


Figura 2.14: Espectro Mössbauer para diferentes razões molares de Fe/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Adaptado da fonte [10].

Tabela 2.2: Parâmetros hiperfinos para as amostras a partir do ajuste do espectro Mössbauer, onde IS é o deslocamento isomérico, QS é o desdobramento quadrupolar e H<sub>hf</sub> representa o campo magnético hiperfino. Adaptado da fonte [10].

Razão Molar	IS (mm/s)		QS (mm/s)			H <sub>hf</sub> (kOe)	(%) Fe <sub>(obs)</sub>	
0,6	A = 0,65	B = 0,95	A = 0,57	B = 0,85		0	0	
1	A = 0,63	B = 0,95	Fe = 0,05	A = 0,68	B = 0,93	Fe = 0,05	306	20
2,3	0,57		0,03	0,78		0,03	305	45
		0,97			0,97			
4,9	0,43		0,03	0,85		0,03	307	75
		0,83			1,1			
13,6	0		0,02	0		0,02	307	100
		0			0			

Nas medidas magnéticas os autores observaram na amostra de razão 0,6 que a magnetização de saturação (Ms) apresenta um valor de 12 emu/g atribuída à wüstita, enquanto para valores maiores de razão Fe/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Ms foi aumentando como era esperado devido o aumento da porcentagem de  $\alpha$ -Fe na amostra, ver Figura 2.15. O campo coercivo H<sub>c</sub> não é zero para a razão de 0,6. No entanto, foi observado um acentuado aumento até

próximo da razão de 2,3 com valor de 480 Oe. A partir daí ele decresceu devido à maior contribuição do  $\alpha$ -Fe nas amostras Figura 2.16.

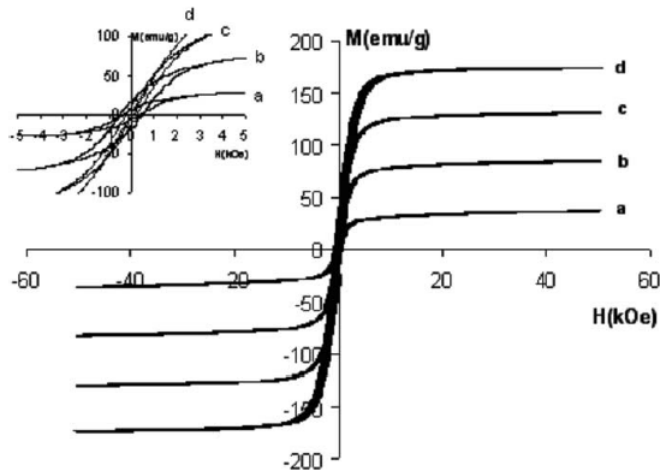


Figura 2.15: Medidas de Magnetização em função do campo magnético aplicado para diferentes razões de Fe/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à temperatura ambiente. (a) 1,0 (b) 2,3 (c) 4,9 e (d) 13,6. Retirado da fonte [10].

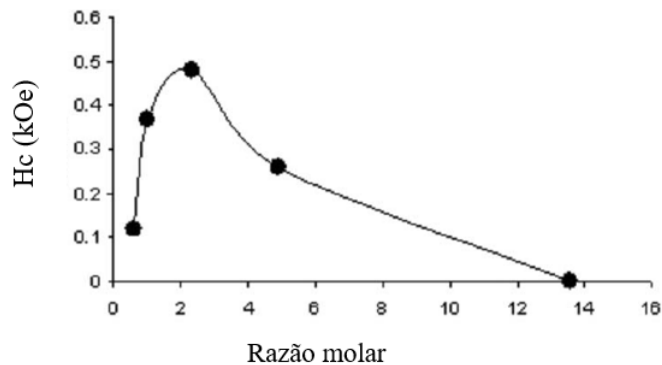


Figura 2.16: Valores do campo coercivo para razões de Fe/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Adaptado da fonte [10].

Recentemente Rodrigues e colaboradores [5], utilizando o moinho de alta energia com velocidade de 400 rpm, sintetizaram um conjunto de amostras em duas etapas utilizando como precursores o pó de ferro e água destilada. Na primeira etapa, uma parte das amostras foram moídas na presença de Argônio nomeada de S1 e a outra parte sem o Argônio nomeada S2. Na segunda etapa, eles moeram por mais 12 horas as amostras da primeira etapa com o intuito de funcionalizá-las com ácido oleico, onde S1 e S2 foram renomeada respectivamente para S3 e S4. Em particular obtiveram os sistemas Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>y</sub>O, confirmado com os padrões de DRX nas Figuras 2.17 e 2.18.



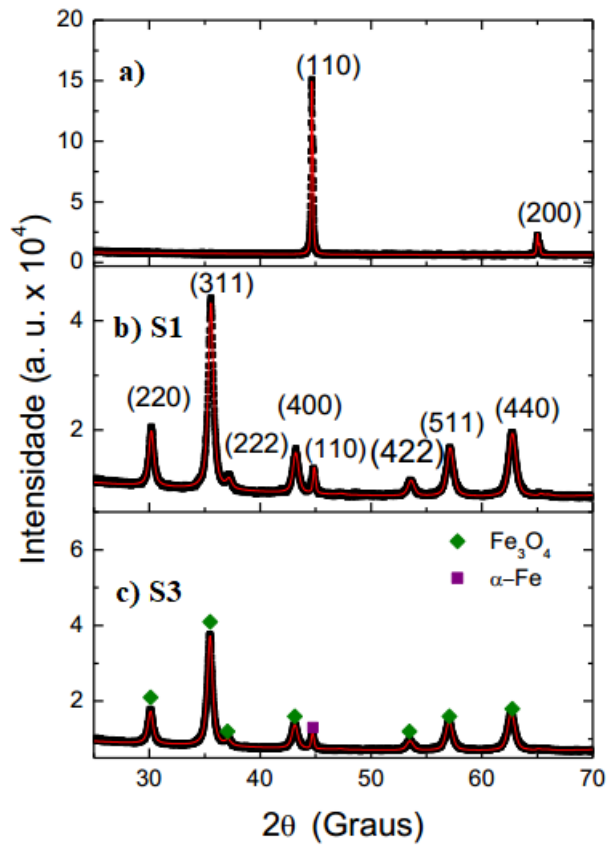


Figura 2.17: Padrão de DRX para as amostras. a) Padrão do Fe. b) S1 ( $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) moída na presença de argônio. c) S3 ( $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) moída na presença de argônio e ácido oleico. Adaptado da fonte [5].

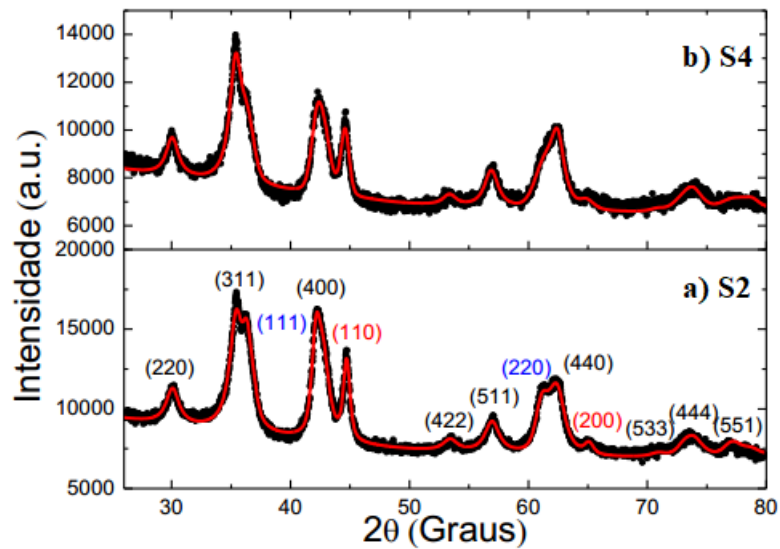


Figura 2.18: Padrão de DRX para as amostras. Em preto magnetita, em vermelho o Fe e em azul a wüstita. a) S2 ( $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_y\text{O}$ ) moída sem argônio. b) S4 ( $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_y\text{O}$ ) moída com ácido oleico sem presença de argônio. Adaptado da fonte [5].

Também é observado na Tabela 2.3 a partir dos resultados Rietveld, que não

houve diferença significativa entre as amostras S1 e S3, e que o parâmetro de rede da magnetita ficou próximo do valor da magnetita *bulk*, indicando uma boa qualidade nessas amostras. Ainda na Tabela 2.3, a wüstita não estequiométrica apresentou tamanho médio de cristalito entre 8 e 7 nm, e desvio estequiométrico  $y = 0,862$ , obtido através da equação de McCammon [19].

Tabela 2.3: Quantificação das fases e demais características estruturais obtidas pelo refinamento Rietveld para as amostras. Adaptado da fonte [5].

Amostra	S1		S3		S2			S4		
Fases	$\alpha$ - Fe	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$\alpha$ - Fe	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$\alpha$ - Fe	Fe <sub>0,862</sub> O	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$\alpha$ - Fe	Fe <sub>0,862</sub> O	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Diâmetro (nm)	25	23	24	21	23	8	8	23	7	8
Parâmetro de rede (Å)	2,867	8,396	2,867	8,395	2,86	4,26	8,41	2,86	4,26	8,39
Porcentagem (massa)	4 %	96 %	4 %	96 %	6 %	34 %	60 %	6 %	18 %	76 %

No estudo de Rodrigues sobre a magnetização em função do campo aplicado, a maior magnetização de saturação foi da amostra S1 observado nas Figura 2.19 e 2.20. À temperatura de 5 K foi exibido o maior valor com 95,2 emu/g, um pouco maior que o da magnetita *bulk*, resultado da contribuição do Fe na amostra [5].

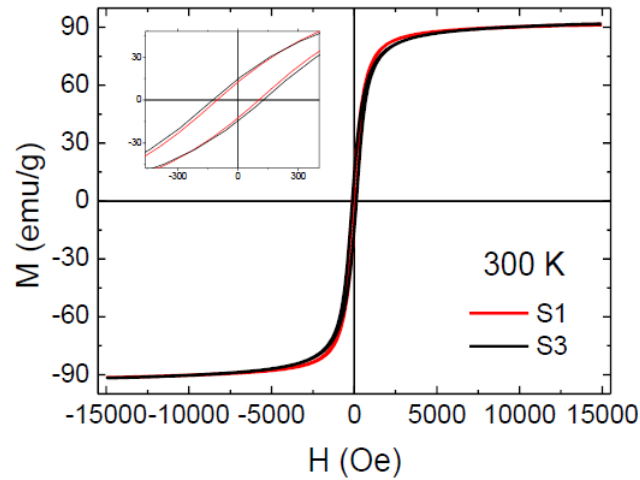


Figura 2.19: Medidas de Magnetização em função do campo magnético aplicado para Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Retirado da fonte [5].

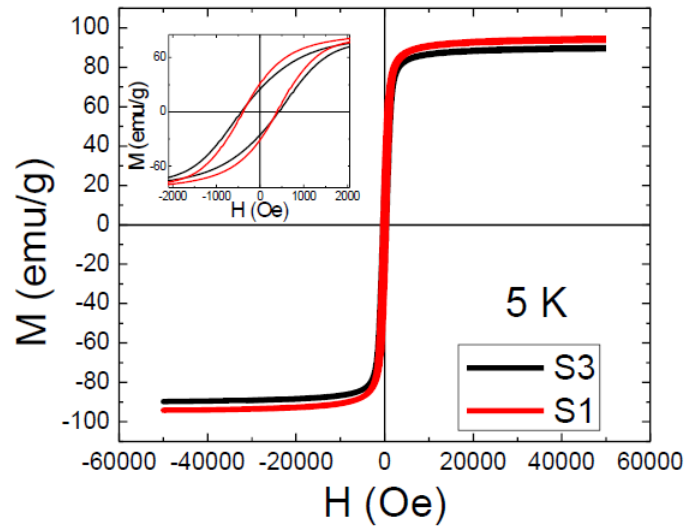


Figura 2.20: Medidas de Magnetização em função do campo magnético aplicado para Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Retirado da fonte [5].

Em estudo complementar da magnetização, Rodrigues e colaboradores [5] resolveram investigar o efeito de *exchange bias*, devido as amostras S2 e S4 apresentarem a fase da wüstita. As medidas foram feitas em varias temperaturas, conforme Figura 2.21 e 2.22. De acordo com os resultado na Tabela 2.4 observou-se que o efeito aumentou com a diminuição da temperatura.

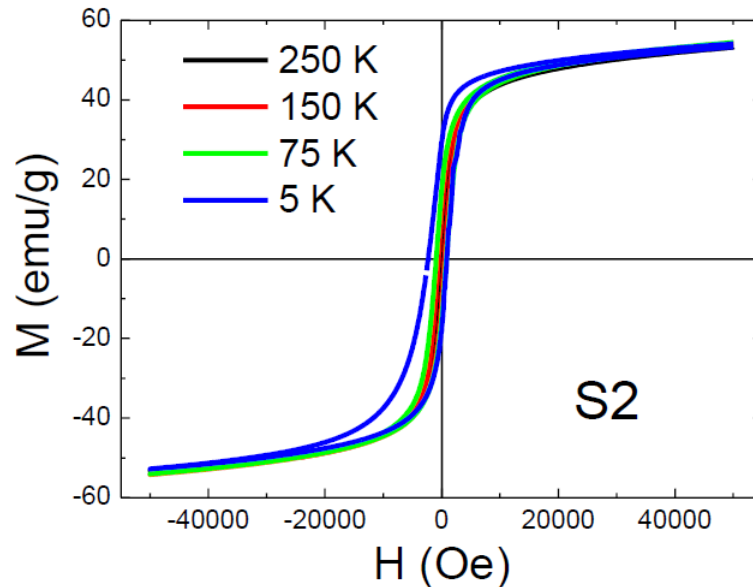


Figura 2.21: Medidas de Magnetização em função do campo magnético aplicado para Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeO. Retirado da fonte [5].

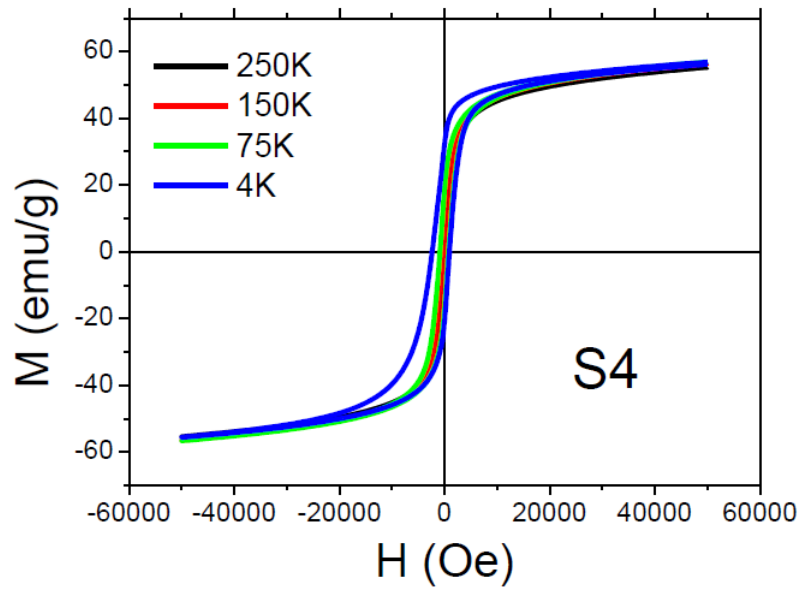


Figura 2.22: Medidas de Magnetização em função do campo magnético aplicado para Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeO. Retirado da fonte [5].

Tabela 2.4: Resultados obtidos a partir das curvas de magnetização em função do campo aplicado para as amostras S2 e S4. Adaptado da fonte [5].

Temperatura (K)		5	75	150	250
S2	H <sub>C</sub> (Oe)	1650	830	508	323
	H <sub>EB</sub> (Oe)	717	48	4	4
S4	H <sub>C</sub> (Oe)	1648	830	503	328
	H <sub>EB</sub> (Oe)	703	48	4	4

Nas medidas M<sub>ZFC</sub> e M<sub>FC</sub>, conforme Figura 2.23, os autores observaram um ponto elevado na curva ZFC próximo à temperatura de 120 K, que os autores atribuíram a transição de Verwey característico da magnetita.

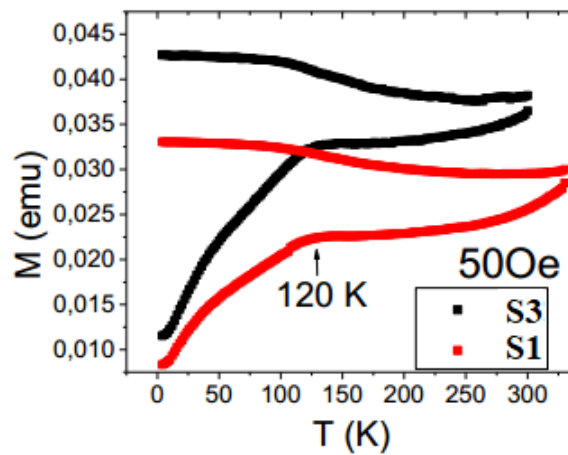


Figura 2.23: Curvas de magnetização  $M_{FC}$  e  $M_{ZFC}$  das amostras S1 e S3. Retirado da fonte [5].

Além das caracterizações estruturais e magnéticas os autores analisaram as amostras através da espectroscopia Mössbauer, onde nas amostras S1 e S3 foram ajustadas por 3 sextetos bem definidos, conforme Figura 2.24 e 2.25, com áreas relativas do  $\alpha$  - Fe de 7 e 6 % respectivamente e campo magnético hiperfino ( $B_{HF}$ ) de 33 T. A razão entre as áreas de 0,37 e 0,61 mostraram que a magnetita não é estequiométrica, pois os valores deram abaixo da razão 2:1 (sítio octahedral : sítio tetrahedral) para magnetita estequiométrica.

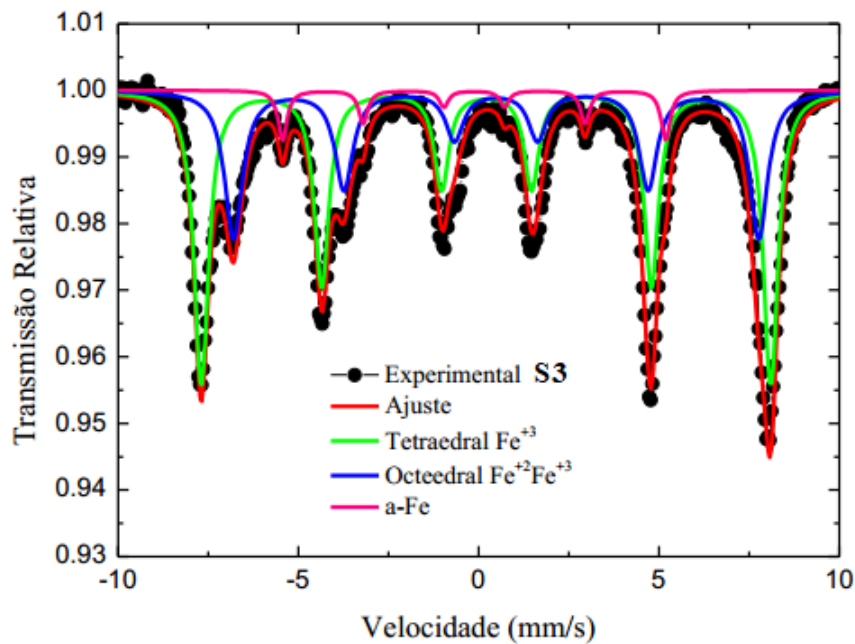


Figura 2.24: Espectro Mössbauer para  $Fe/Fe_3O_4$ . Retirado da fonte [5].

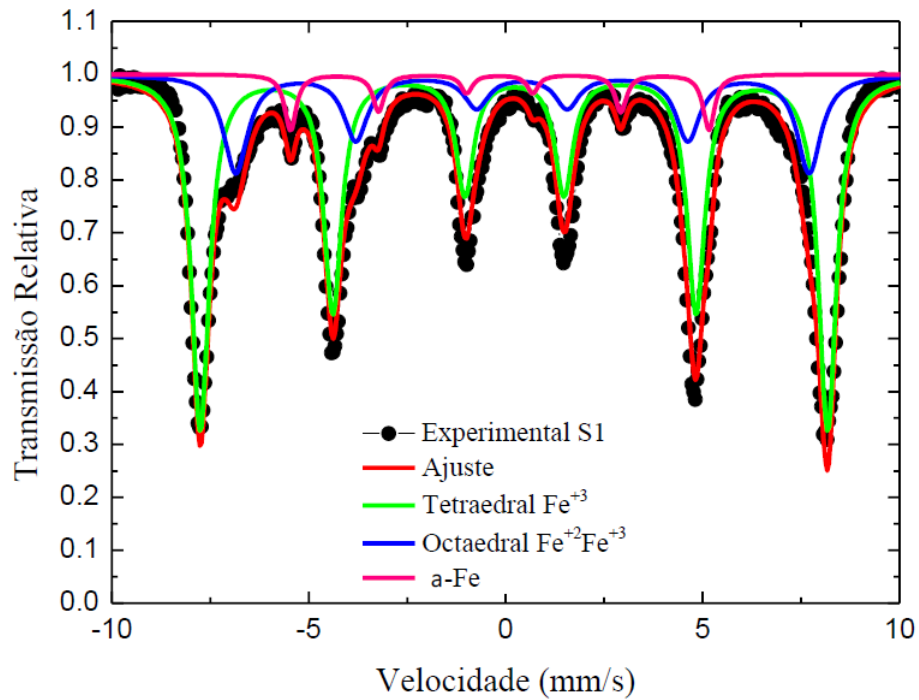


Figura 2.25: Espectro Mössbauer para Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Retirado da fonte [5].

Para as medidas de Mössbauer feitas nas amostras S2 e S4, foram necessários quatro sextetos e três dubletos, conforme Figura 2.26 e 2.27. Os autores atribuíram um dos sextetos ao  $\alpha$ -Fe de  $B_{HF}$  igual a 33 T, com área espectral de 9 % e 6 % respectivamente a S2 e S4, enquanto dois sextetos são atribuídos à magnetita com  $B_{HF}$  de 48 T e 44 T. Para o deslocamento isomérico (IS) desses dois sextetos, foi atribuído o menor aos íons Fe<sup>3+</sup> ocupando os sítios tetraedrais, enquanto ao IS maior foi atribuído aos íons Fe<sup>3+</sup> e Fe<sup>2+</sup> ocupando os sítios octaédricos, em ambas as amostras, conforme Tabelas 2.5 e 2.6. O quarto sexteto, eles atribuíram a uma fase magnética, que segundo eles poderia ser a partículas de magnetita com diâmetros bem pequenos, se aproximando do estado crítico da transição do estado bloqueado para o superparamagnético em temperatura ambiente. Os três dubletos foram atribuídos à wüstita, com íons de Fe<sup>3+</sup> em sítio tetraedral e íons de Fe<sup>2+</sup> em sítios octaédricos, somando áreas de 23 % e 7 % respectivamente a S2 e S4.

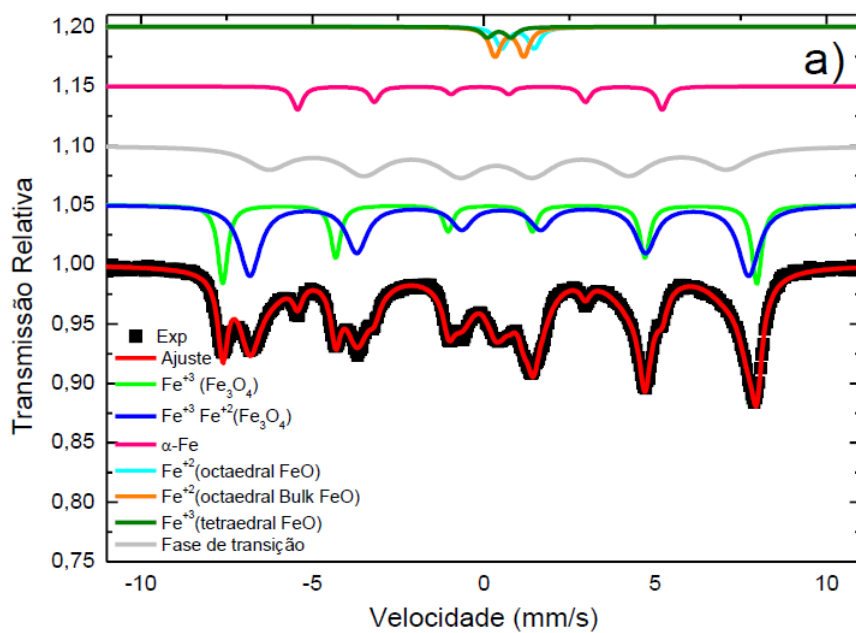


Figura 2.26: Espectro Mössbauer para a amostra S2. Retirado da fonte [5].

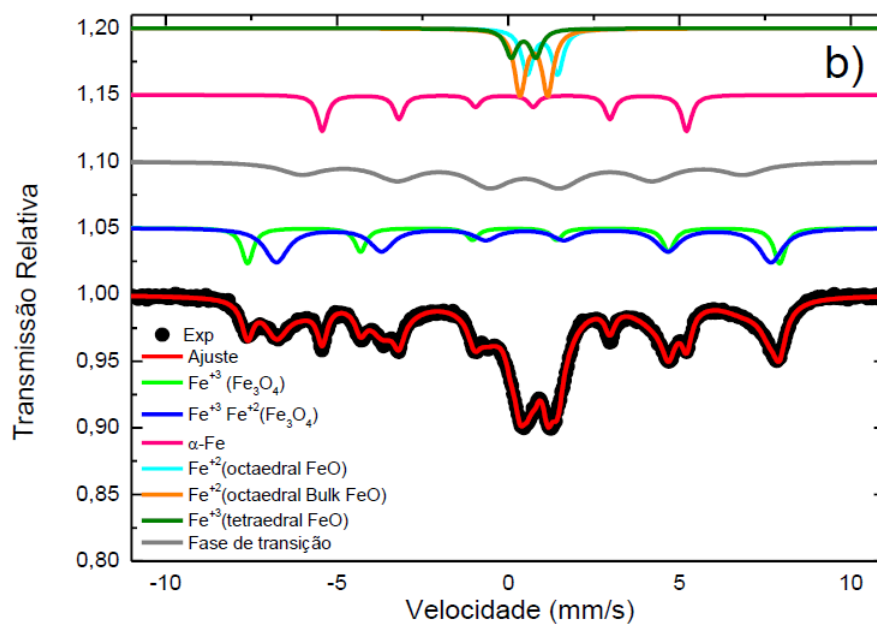


Figura 2.27: Espectro Mössbauer para a amostra S4. Retirado da fonte [5].

Tabela 2.5: Parâmetros hiperfinos para a amostra S2 a partir do ajuste do espectro Mössbauer, onde IS é o deslocamento isomérico, QS é o desdobramento quadrupolar e  $B_{hf}$  representa o campo magnético hiperfino. Adaptado da fonte [5].

	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Área (%)	Área FeO (%)	Área Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (%)	$B_{hf}$ (T)
Tetraedral (Fe <sup>3+</sup> - Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	0,28	-0,014	12	-	34	48,1
Octaedral (Fe <sup>3+</sup> ;Fe <sup>2+</sup> - Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	0,59	-0,076	23	-	66	44,1
$\alpha$ - Fe	0	0	9	-	-	32,9
Bulk Octaedral (Fe <sup>2+</sup> - FeO)	1,11	0,92	7	32,3	-	-
Defeitos Octaedral (Fe <sup>2+</sup> - FeO)	0,86	0,85	11	47,3	-	-
Tetraedral (Fe <sup>3+</sup> - FeO)	0,56	0,90	5	20,3	-	-
Fase transição	0,45	0,02	33			42

Tabela 2.6: Parâmetros hiperfinos para a amostra S4 a partir do ajuste do espectro Mössbauer, onde IS é o deslocamento isomérico, QS é o desdobramento quadrupolar e  $B_{hf}$  representa o campo magnético hiperfino. Adaptado da fonte [5].

	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Área (%)	Área FeO (%)	Área Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (%)	$B_{hf}$ (T)
Tetraedral (Fe <sup>3+</sup> - Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	0,29	-0,008	17	-	33	48,2
Octaedral (Fe <sup>3+</sup> ;Fe <sup>2+</sup> - Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	0,59	-0,034	34	-	67	44,7
$\alpha$ - Fe	0	0	6	-	-	32,9
Bulk Octaedral (Fe <sup>2+</sup> - FeO)	1,11	0,85	3	37	-	-
Defeitos Octaedral (Fe <sup>2+</sup> - FeO)	0,86	0,87	4	50	-	-
Tetraedral (Fe <sup>3+</sup> - FeO)	0,56	0,97	1	13	-	-
Fase transição	0,45	0,02	35			42

Baseado no que foi descrito, é possível observar que existe um grande interesse científico em sintetizar compósitos. Neste sentido, o presente trabalho adotou a moagem de alta energia para sintetizar as amostras, com intuito de relacionar as propriedades estruturais e magnéticas com os parâmetros adotados nas moagens.



# Capítulo 3

## METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo, são descritos as técnicas e procedimentos experimentais empregados na produção e caracterização das amostras estudadas. As amostras foram sintetizadas no Laboratório de Síntese de Materiais em Pó e *Bulk* do Departamento de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. A metodologia empregada é dividida em: Processo de síntese para a obtenção das amostras, onde foi utilizado o método da Moagem de Alta Energia, e Caracterização, onde as amostras obtidas foram caracterizadas por Difração de Raios X, Espectroscopia Mössbauer, Magnetometria e Hipertermia Magnética.

### 3.1 MÉTODO DE SÍNTESE PARA A OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

Conforme mencionado anteriormente, são muitos os métodos de síntese para obtenção de materiais nanoestruturados. Dentre esses métodos destacamos o método da Moagem de Alta Energia, por ser uma técnica de baixo custo e amplamente empregada na preparação de fases de liga metaestável, fases amorfas e compostos intermetálicos a partir de misturas de um único precursor de fase cristalina [12, 11]. O processo do método da Moagem de Alta Energia consiste em repetidos ciclos de soldagens, fraturas e re-soldagens do precursor dentro do vaso de moagem do moinho [27, 28]. Dentre alguns modelos de moinhos empregados para realização do procedimento de moagem podemos

citar: o Moinho Vibratório, o Moinho Atritor e Moinho Planetário.

### 3.1.1 Moinho Vibratório

Como exemplo de moinho vibratório temos o *shakers*, da marca SPEX (Figura 3.1), bastante utilizado nas produções de materiais nanoestruturados para pesquisas científicas. A variedade mais comum apresenta apenas um vaso ou recipiente de moagem com uma capacidade de aproximadamente 10 a 20 g de pó. O vaso é preso por uma braçadeira e colocado a balançar para frente e para trás, com velocidade de rotação de  $\sim 1200$  rpm gerando altas velocidades nas bolas de aço dentro do recipientete devido os choques, da ordem de  $\sim 5$  m/s, conduzindo assim elevados valores de pressão. Devido a essas características podemos classificá-lo como moinho de alta energia [28, 20].

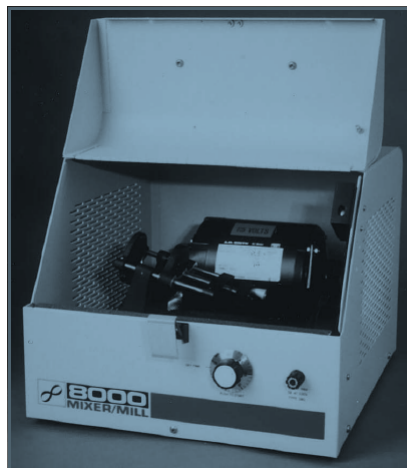


Figura 3.1: Moinho vibratório Spex 8000. Retirado da referência [28].

### 3.1.2 Moinho Atritor

Para moinho Atritor, temos o modelo em que o vaso de moagem fica na horizontal e em repouso, com um tambor horizontal giratório, contendo um agitador e pequenas bolas de aço em seu interior (Figura 3.2). Esse moinho tem capacidade para moer de 0,5 a 40 kg com velocidades mais baixas ( $\sim 0,5$  m/s) que o moinho vibratório. Sua taxa de moagem é proporcional ao aumento da velocidade de rotação, podendo chegar a aproximadamente 250 rpm. Deste modo, o atrito e o cisalhamento são altos, gerando assim, grande energia no processo. Devido a essas características também podemos classificá-lo como moinho de alta energia [20, 28].

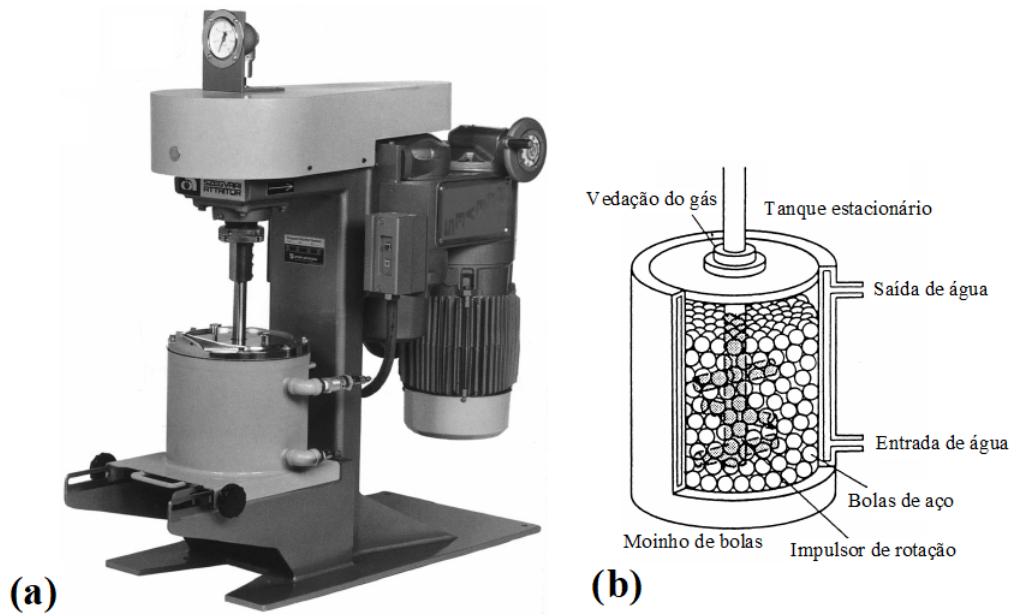


Figura 3.2: (a) Modelo de um moinho atritor.(b) Esquema representativo do interior do vaso de moagem. Adaptado da referência [20].

### 3.1.3 Moinho Planetário

Por fim, temos o moinho planetário, sendo o moinho utilizado para a obtenção das amostras deste trabalho, cujo modelo é o Pulverisette 7 Premium Line da Fritsch (Figura 3.3), com cadinho de aço carbono endurecido de 80 mL e bolas de aço carbono de 10 mm de diâmetro, pertencente ao Laboratório de Síntese de Materiais em Pó e *Bulk* do Departamento de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN.



Figura 3.3: Pulverisette 7 Premium Line da Fritsch.

Esse tipo de moinho tem capacidade de algumas centenas de gramas de pó por moagem. É chamado de planetário em virtude dos vasos de moagem descreverem um

movimento idêntico ao movimento dos planetas durante o processo, onde os vasos são arranjados sobre um suporte rotativo, que através de um mecanismo especial produz a rotação do suporte em torno do seu próprio eixo, com uma velocidade  $\Omega$ , enquanto os vasos de moagem rotacionam com uma velocidade  $\omega$  em torno do seu próprio eixo e em sentido contrário a rotação do suporte [20, 29] (Figura 3.4). A razão entre essas velocidades gera um regime de moagem que podemos classificá-los de acordo com os autores[27, 29] em:

- **Caótico** - quando a razão entre as velocidades é pequena, significando que as bolas são repelidas ao colidirem com a parede do vaso de moagem, predominando o choque frontal;
- **Fricção** - quando a razão entre as velocidades é grande, significando que as bolas permanecem por algum tempo na parede do vaso de moagem, predominando o choque de fricção e cisalhamento;
- **Misto** - onde a razão é intermediária, significando que ocorre tanto a fricção quanto o choque frontal.

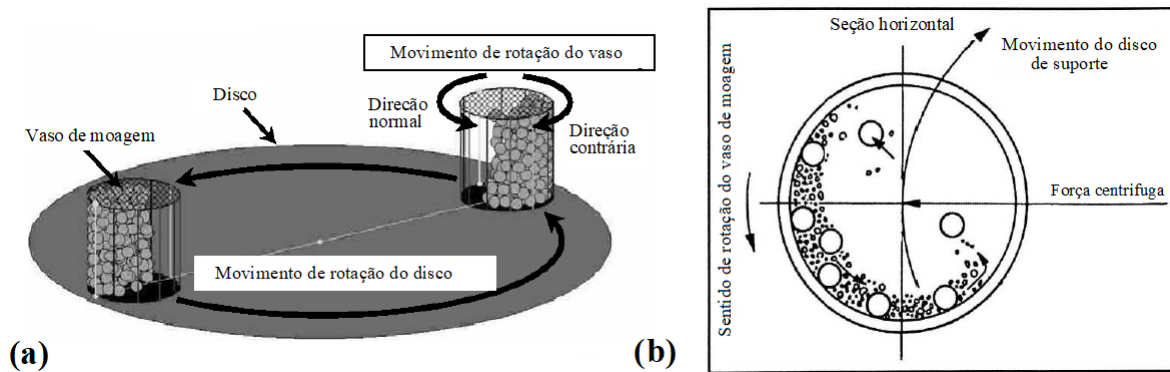


Figura 3.4: (a)Diagrama representativo dos movimentos realizados pelo vaso de moagem durante o processamento.(b)Esquema do movimento das esferas dentro do vaso de moagem. Adaptado da referência [20, 28].

Para a formação da fase desejada das amostras, foram levados em considerações outros parâmetros, onde destacamos: a velocidade de rotação na moagem, o tempo de moagem e a razão entre a massa da amostra pela massa das bolas (RMB), conforme descrição a seguir.

- **Velocidade de rotação:** parâmetro reponsável pela transferência da energia cinética para o precursor. Quanto maior a velocidade, maior será a energia cinética

transferida, e conseqüentemente a temperatura dentro do vaso de moagem, que em alguns casos é fundamental para a difusão e assim formação da fase desejada [30].

- **Tempo de Moagem:** parâmetro dependente da razão massa/bola assim como da natureza da amostra, para que o tempo escolhido seja somente o necessário para a obtenção da fase, caso contrário podem ocorrer fases indesejáveis nas amostras [30].
- **Razão entre a massa da amostra pela massa das bolas (RMB):** parâmetro que está ligado diretamente ao tempo de moagem, sendo que quanto maior for essa razão, maior será a energia cinética transferida ao precursor devido às colisões entre as bolas e o precursor e, conseqüentemente, menor será o tempo para a formação da fase desejada da amostra, assim como a diminuição de uma possível formação de defeitos pontuais na estrutura do material, que podem afetar as propriedades mecânicas, químicas, magnéticas, elétricas, etc [30, 31].

Os tempos adotados na moagem deste trabalho foram de 24, 40 e 99 h, com RMB de 1:20 e velocidade de rotação de 300, 400 e 600 rpm, nos tempos de moagem de 24 e 40 h, sendo que a cada 1 h de moagem deixava-se 10 min de descanso para reduzir o aquecimento dentro do cadinho. Já para a amostra de 99 h, foi utilizada apenas a velocidade de rotação de 300 rpm, mantendo constantes os demais parâmetros (Veja Tabela 3.1 com os parâmetros de todas as amostras). Como precursor foi utilizado pó de Ferro (Fe) da Sigma Aldrich com 99,99% de pureza e água destilada (H<sub>2</sub>O). Após todos esses processos, foi obtido como produto final pós nanoestruturados, os quais foram caracterizados por Difração de Raios X, Espectroscopia Mössbauer, Magnetometria e Hipertermia Magnética.

Tabela 3.1: Parâmetro da moagem adotado para a obtenção das amostras.

Amostra	RMB	Velocidade de Rotação (rpm)	Tempo de Moagem (h)
F24a	1:20	300	24
F24b	1:20	400	24
F24c	1:20	600	24
F40a	1:20	300	40
F40b	1:20	400	40
F40c	1:20	600	40
F99a	1:20	300	99

No esquema da figura 3.5 está apresentada, de forma simplificada, a síntese das amostras obtida pelo método da moagem de alta energia.

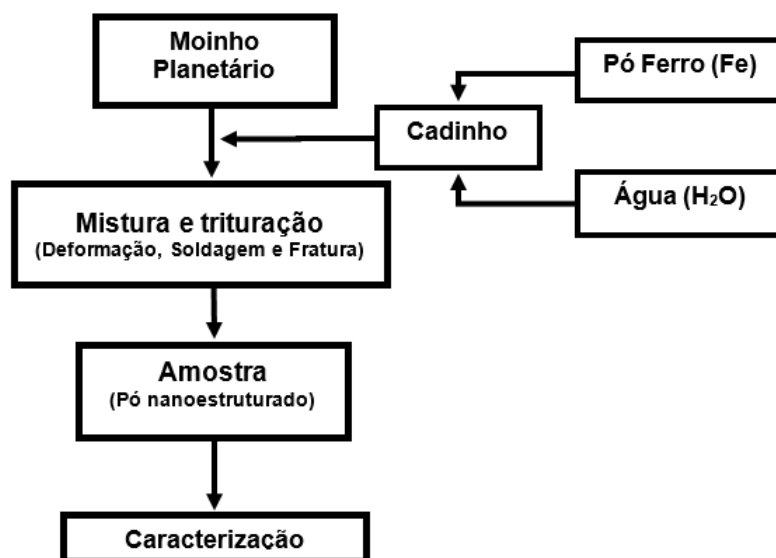


Figura 3.5: Fluxograma da síntese das nanopartículas obtidos pelo método da moagem de alta energia.

## 3.2 CARACTERIZAÇÕES

### 3.2.1 Difração de Raios X

A difração de raios X é uma técnica fundamental para caracterização das propriedades estruturais de materiais cristalinos, permitindo identificar os materiais constituintes

da amostras através de seus picos característicos, além de viabilizar a determinação da microestrutura, parâmetros de rede e desordem estrutural dos materiais, entre outras informações [32]. A formação do gráfico de um padrão de difração está relacionado às intensidades difratadas de raios X correspondentes ao ângulo de Bragg gerando picos característicos para cada material, tornando-se assim uma técnica muito utilizada na determinação da estrutura cristalina [32].

Para determinar a estrutura cristalina das amostras sintetizadas, utilizamos o difratômetro de raios X da marca Rigaku Miniflex II (Figura 3.6) pertencente ao Departamento de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, com radiação  $K_{\alpha}$  do Cobre de comprimento de onda de  $\lambda_{Cu} = 0,154$  nm obtida por 40 kV e corrente de filamento de 40 mA. Na configuração  $\theta - 2\theta$ , a varredura utilizada foi de 20 a 90°, com passo angular de 0,02°.



Figura 3.6: Difratômetro de raios X da marca Rigaku Miniflex II.

Com o objetivo de determinar a estrutura cristalina, célula unitária, microestrutura, tamanho médio dos cristalitos e quantificar as fases das amostras sintetizadas, realizamos o refinamento Rietveld através do programa computacional MAUD (*Analysis Using Diffraction*).

### 3.2.2 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica baseada no chamado efeito Mössbauer, que é o fenômeno da absorção ressonante de raios  $\gamma$  pelos núcleos dos átomos [33, 34]. Esse fenômeno envolve a emissão de um raio  $\gamma$  devido à transição de um núcleo atômico

em estado excitado para o estado fundamental, seguido de absorção desse raio  $\gamma$  por outro núcleo específico que se encontrava no estado fundamental, sofrendo uma transição para o estado excitado igual ao do primeiro núcleo [35]. Embora seja uma técnica importante, ela não pode ser aplicada para caracterizar qualquer amostra, porque não se aplica a qualquer elemento químico. Porém, é de grande importância para caracterização de amostras que contenham ferro. Geralmente utiliza-se como fonte a de  $^{57}\text{Co}$  que decai para  $^{57}\text{Fe}$  emitindo uma radiação com energia de 14,4 keV (Figura 3.7) [36].

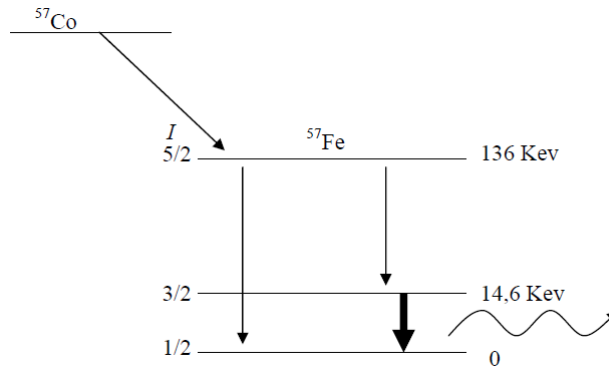


Figura 3.7: Representação esquemática da emissão de radiação gama pelo decaimento do  $^{57}\text{Co}$  para  $^{57}\text{Fe}$ . Retirado da referência [36].

Para que haja uma melhor absorção durante a interação entre os núcleos (emissor/receptor), sem interferências externas de outros núcleos, a fonte deve ser mantida em movimento oscilatório, produzindo o efeito Doppler que causa variação na energia emitida dentro de uma faixa de energia possibilitando a absorção. O espectro Mössbauer resultante dessas interações dos núcleos consiste em um gráfico da contagem dos raios  $\gamma$  absorvidos em função da velocidade da fonte [36, 37]. Essas interações são comumente chamadas de interações hiperfinas, que permitem extrair diversas características de uma amostra, através de três parâmetros hiperfinos: Deslocamento Isomérico (IS), Desdobramento Quadrupolar (QS) e Desdobramento Magnético ou Campo Hiperfino ( $B_{hf}$ ).

- **Deslocamento Isomérico (IS):** É o deslocamento do centro do espectro em relação ao valor zero da escala velocidade da fonte (Figura 3.8). Este deslocamento é provocado por pequenas diferenças entre as energias de cada estado nuclear devido uma pequena diferença entre os núcleos emissor e absorvedor. Esse parâmetro fornece informações sobre configurações eletrônicas, valência e estado de spin do ferro na amostra [36, 37].



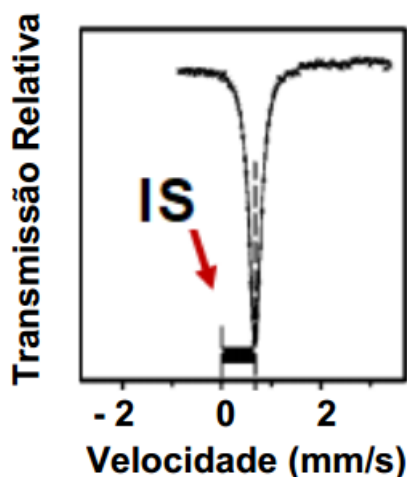


Figura 3.8: Deslocamento Isomérico (IS). Adaptado da referência [38].

- **Desdobramento Quadrupolar (QS):** É o desdobramento do espectro em duas linhas espectrais (dubleto) devido à interação entre o momento quadrupolar nuclear e um gradiente de campo elétrico ao redor do núcleo. O dubleto é centrado em IS e a distância entre eles é chamada de desdobramento quadrupolar (Figura 3.9). O valor da distância entre as duas linhas nos fornece informações sobre o desvio da simetria e estado de spin das cargas ao redor do núcleo [36, 37].

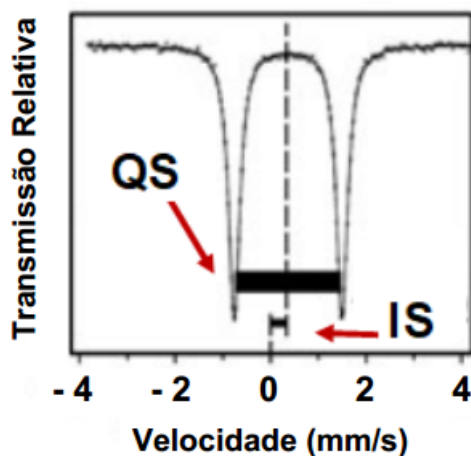


Figura 3.9: Desdobramento Quadrupolar (QS). Adaptado da referência [38].

- **Desdobramento Magnético ou Campo Hiperfino ( $B_{hf}$ ):** É o desdobramento do espectro em várias linhas devido à interação entre o núcleo absorvedor e um campo magnético (no caso do ferro um espectro na forma de um sexteto, como mostra a Figura 3.10). Esse campo magnético pode ser de partículas vizinhas, campos magnéticos externos ou de outros núcleos presente na própria amostra.

A distância entre as linhas 1 e 6 do espectro (no caso do ferro) é chamada de campo hiperfino e fornece informações sobre a valência e propriedades magnéticas da amostras [36, 37].

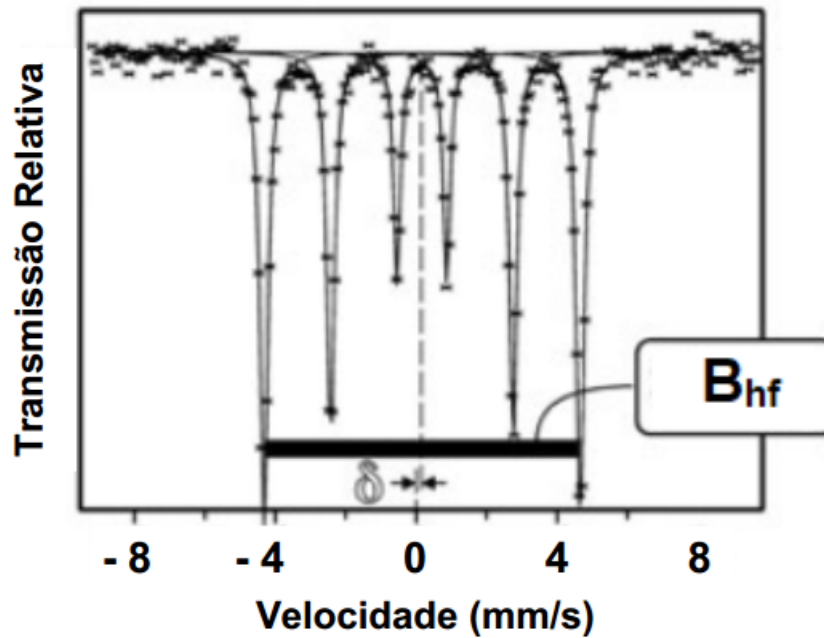


Figura 3.10: Campo Hiperfino ( $B_{hf}$ ). Adaptado da referência [38].

O espectrômetro utilizado para obter os espectros Mössbauer foi o SEECo (*Resonant Gamma-Ray Spectrometer*) com uma fonte de  $^{57}\text{Co}$  de 30 mCi (Figura 3.11), pertencente ao Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Departamento de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

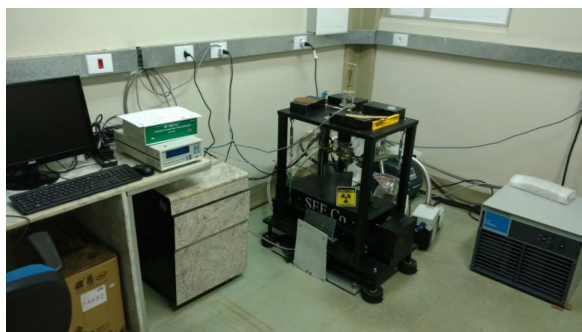


Figura 3.11: Espectrômetro Mössbauer SEECo.

### 3.2.3 Magnetometria

As curvas de magnetização foram obtidas utilizando-se um instrumento chamado PPMS (*physical property measurement system*), que consiste em um sistema de instru-

mentos integrados, podendo realizar medidas magnéticas, elétricas, de calor específico e resistividade em função do campo ou da temperatura, sendo uma ferramenta indispensável na caracterização de materiais [39]. O PPMS utilizado para obter as curvas de magnetização foi o DynaCool da marca Quantum Designs (Figura 3.12), pertencente ao Grupo de Nanoestruturas Magnéticas e Semicondutoras do Departamento de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, assim como o PPMS Quantum Design VersaLab<sup>TM</sup> pertencente ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). As curvas foram realizadas no modo Magnetização em função do Campo Magnético (MxH) e Magnetização em função da Temperatura (MxT) nos processos *zero field cooling* (ZFC) e *field cooling* (FC).

Para a amostra F40c, as medidas foram realizadas no PPMS do CBPF. No modo MxH foram obtidas curvas nas temperaturas de 50, 100, 150, 200, 250 e 300 K com campo magnético máximo de 30 kOe, enquanto para o modo MxT a rotina foi na faixa de temperatura de 50 a 300 K com campo de 100 Oe. Para as demais amostras todas as medidas magnéticas foram realizadas no PPMS do DFTE onde, no modo MxH, as rotinas adotadas consideravam curvas nas temperaturas de 5 e 300 K com campo máximo de 80 kOe, enquanto no modo MxT medidas foram realizadas na faixa de temperatura de 5 a 300 K com campo de aproximadamente 77 Oe. Para a amostra F99a, no modo MxH as temperaturas foram de 5, 125, 150, 175, 200, 250 e 300 K, e no modo MxT a faixa de temperatura foi de 5 a 300 K com campos de 3 a 9 kOe.



Figura 3.12: Magnetômetro PPMS (*physical property measurement system*) DynaCool da marca Quantum Designs do GNMS-UFRN usado para as medidas magnéticas.

### 3.2.4 Hipertermia Magnética

Hipertermia é uma técnica bastante antiga. Hipócrates (460 - 370 A.C.) já acreditava que qualquer doença poderia ser curada quando o corpo do paciente fosse submetido ao aquecimento [40, 41]. Porém, na década de 50, essa técnica ganhou atenção especial na modalidade de tratamento de câncer, onde foi estudado que ao se provocar uma elevação na temperatura entre 41 e 45 °C com uma duração de aproximadamente 30 minutos, existiria uma eficácia clínica, pois as células cancerosas geralmente perecem em torno de 43 °C [42, 43]. Porém alguns pesquisadores sugeriram a aplicação do conceito de hipertermia a nível intracelular. Para isso, seria necessário desenvolver sistemas magnéticos e sintetizar partículas que pudessem gerar calor através da perda por histerese quando submetidas a campo magnético alternado [40]. Com esse intuito, foi desenvolvido pelo GNMS, um sistema de Hipertermia Magnética (Figura 3.13).

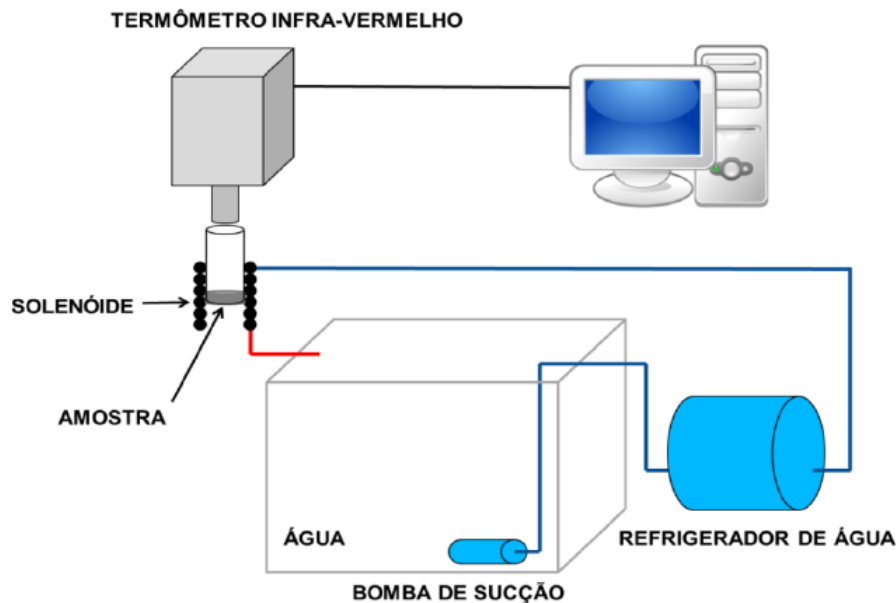


Figura 3.13: Sistema para realização de medidas de Hipertermia Magnética.

O sistema é constituído por um gerador de funções que emite sinais elétricos de baixa intensidade na forma senoidal para um amplificador de potência, o qual fornece uma tensão a um circuito LC ressonante e conseqüentemente uma corrente elétrica começa a circular no solenóide, induzindo assim um campo magnético dentro do porta-amostra. Para evitar o aquecimento no porta-amostra, um sistema de refrigeração produz um fluxo contínuo de água por dentro dos tubos do porta-amostra, e assim evita que haja interferência de aquecimento que não sejam apenas das amostras. Para monitorar o aque-

cimento das amostras, usa-se um termômetro infravermelho ligado a um computador. As medidas foram realizadas com uma frequência de 58 kHz e amplitude variando de 90 a 210 Oe.

# Capítulo 4

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados os resultados e discussões das caracterizações estruturais e magnéticas obtidas através da Difração de Raios X, Espectroscopia Mössbauer, Magnetometria e Hipertermia Magnética das amostras F24a, F24b, F24c, F40a, F40b, F40c e F99a sintetizadas pelo método da moagem de alta energia.

### 4.1 AMOSTRAS F24a, F24b e F24c

#### 4.1.1 Análise da Influência da Velocidade na Moagem sobre a Estrutura Cristalina

Para analisar a influência que a velocidade de moagem exerce sobre a estrutura cristalina das amostras, foram realizados experimentos de difrações de raios X. Na Figura 4.1 temos os padrões de DRX juntamente com o refinamento Rietveld para as amostras F24a, F24b e F24c, obtidas via moagem durante 24 h, com velocidades de 300, 400 e 600 rpm, respectivamente. Através dos padrões de DRX foi possível identificar a presença das fases cristalinas, da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) com simetria cúbica e grupo espacial  $Fd\bar{3}mz$  [44], e do Ferro ( $\alpha\text{-Fe}$ ), com simetria cúbica e grupo espacial  $Im\bar{3}m$  [45]. Com os dados obtidos do refinamento Rietveld foi possível confirmar a presença das duas fases cristalinas nas amostras F24a, F24b e F24c, assim como encontrar os parâmetros de rede e estimar o tamanho médio de cristalito pela fórmula de Scherrer. Ainda na Figura 4.1, podemos observar que o pico referente à família de plano (110) do Ferro ( $\alpha\text{-Fe}$ ) diminui à medida que a velocidade de moagem aumenta, fato que pode estar relacionado à maior energia

e, conseqüentemente, ao maior número de colisões entre as esferas e o pó, facilitando a reação química entre o pó de ferro e a água e favorecendo a formação da magnetita durante a moagem [17].

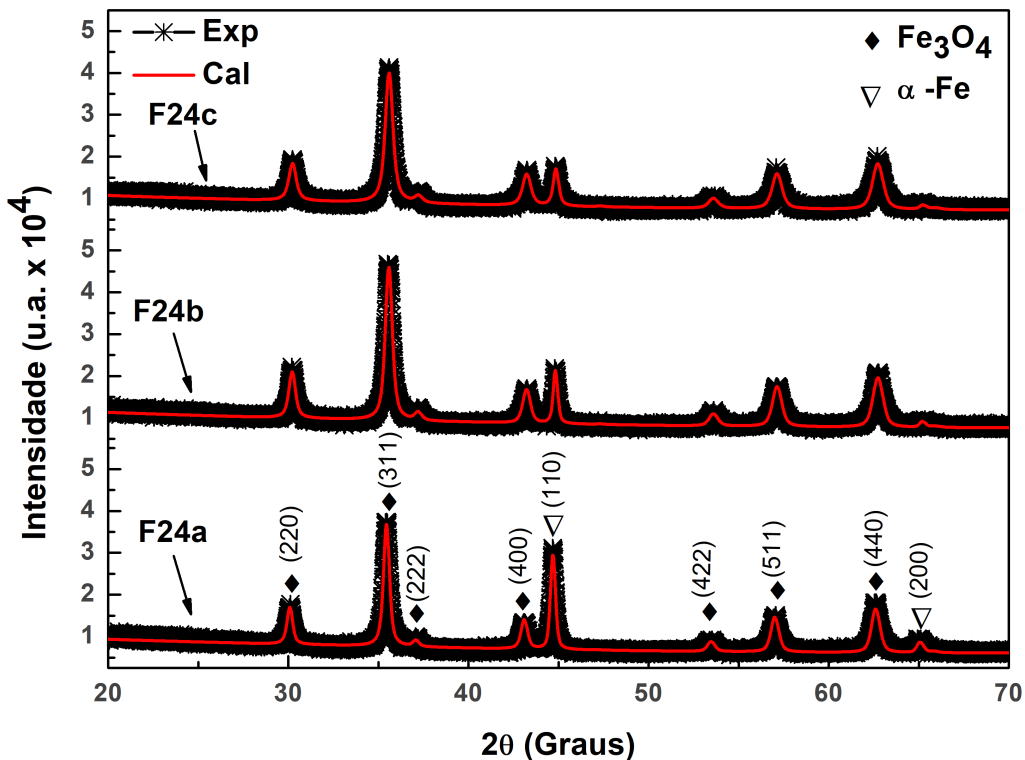


Figura 4.1: Padrões de DRX, refinamento Rietveld e os padrões de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [44] e  $\alpha\text{-Fe}$  [45] para as amostras F24a, F24b e F24c sintetizadas pelo método da moagem de alta energia.

Considerando a Figura 4.1, através da análise do pico de maior intensidade, referente à família de planos (311), podemos observar que ocorreu um pequeno alargamento dos picos para as amostras F24b e F24c em relação a F24a (a Figura 4.2 mostra uma ampliação do pico supracitado). Esse alargamento está ligado ao aumento das colisões entre as esferas e o pó durante a moagem, proporcionando um maior refinamento das partículas, ou seja, diminuição no tamanho dos cristalitos [28, 46, 47]. Os valores de tamanho de cristalito e dos demais parâmetros estruturais estão apresentados na tabela 4.1.

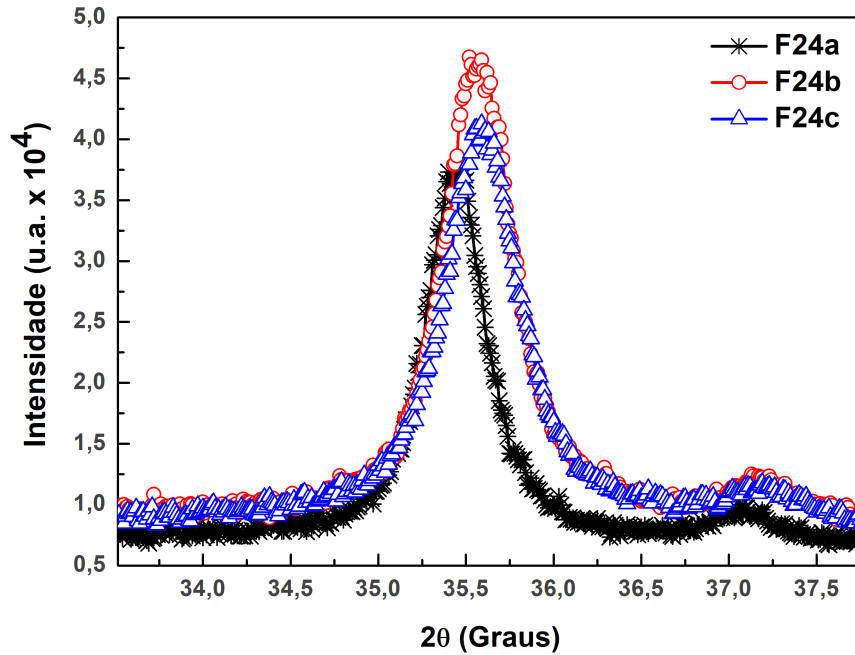


Figura 4.2: Ampliação do pico mais intenso das amostras F24a, F24b e F24c.

Tabela 4.1: Quantificação das fases e demais características estruturais obtidas pelo refinamento Rietveld para as amostras F24a, F24b e F24c.

Tempo de moagem	Amostras	Velocidade (rpm)	Fase	Percentual em massa (% ±)	Parâmetro de rede a=b=c (Å)	Tamanho médio de cristalito (nm)
24 h	F24a	300	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	80	8,3902	41,9
			Fe	20	2,8653	79,3
	F24b	400	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	91	8,3922	34,7
			Fe	9	2,8655	71,8
	F24c	600	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	92	8,3982	28,3
			Fe	8	2,8663	45,6

As Figuras 4.3 e 4.4 mostram a evolução dos parâmetros obtidos pelo refinamento Rietveld para amostras produzidas com diferentes velocidades do moinho de bolas. Observa-se, para as amostras F24a, F24b e F24c que ocorre uma diminuição acentuada nos tamanhos médios de cristalitos com o aumento da velocidade de rotação na moagem, conforme mostra na Figura 4.3. Esta diminuição está ligada ao alto grau de fragmentação das partículas [46]. Ainda sobre os resultados contido na Tabela 4.1, verifica-se que houve um aumento nos parâmetros de rede com o aumento da velocidade de rotação para as amostras, conforme mostra Figura 4.4. Esse aumento pode ser indício que o Fe esteja inicialmente se dissolvendo no contorno de grão de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e depois difundindo para o interior



do grão da  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , fazendo com que a fração volumétrica de contorno de grão aumente e consequentemente o parâmetro de rede [23].

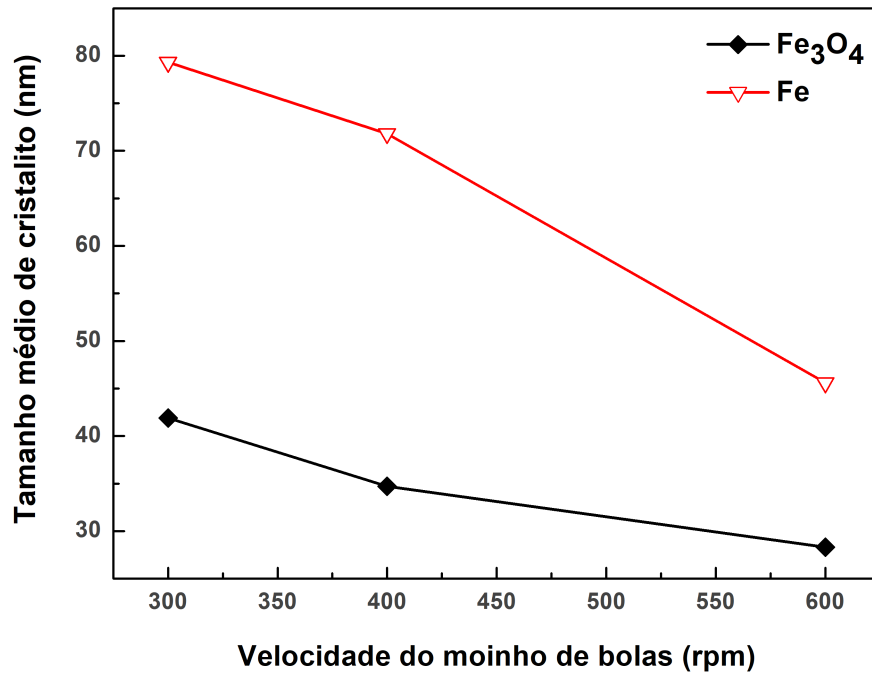


Figura 4.3: Tamanho médio de cristalito obtido pela fórmula de Sherrer em função da velocidade do moinho de bolas para as amostras F24a, F24b e F24c.

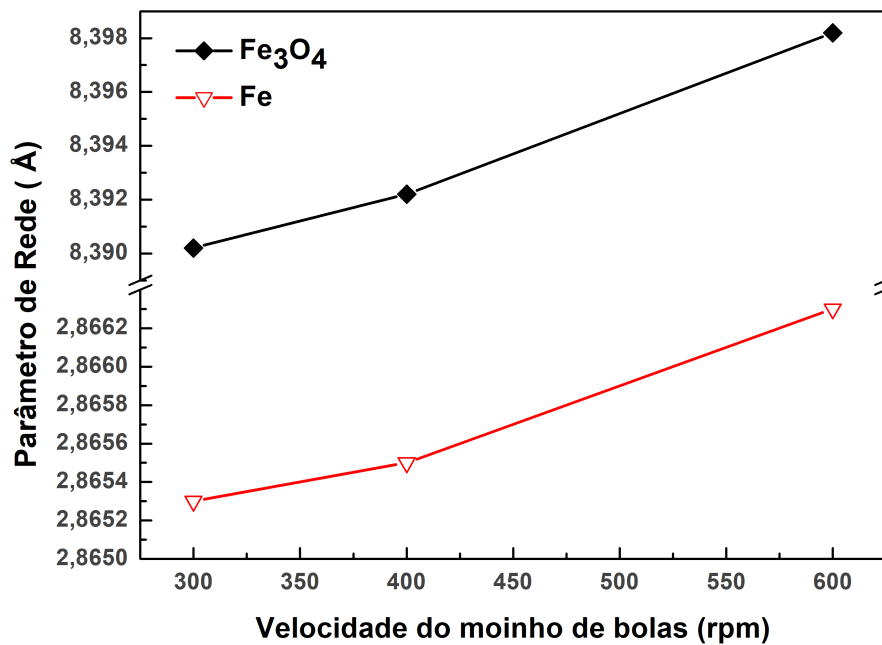


Figura 4.4: Parâmetro de rede em função da velocidade do moinho de bolas para as amostras F24a, F24b e F24c.

### 4.1.2 Análise da Influência da velocidade na moagem sobre as propriedades Magnéticas

As medidas de magnetização em função do campo magnético realizadas nas temperaturas de 300 e 5 K para as amostras F24a e F24b estão apresentadas na Figura 4.5. Elas apresentam um pequeno ciclo de histerese, sugerindo a presença de um ordenamento ferrimagnético. Na Figura 4.5 (a) a magnetização de saturação  $M_S$  da amostra F24a foi de 114 emu/g enquanto na amostra F24b foi de 91 emu/g à temperatura de 300 K. Essa diminuição da magnetização de saturação ocorreu com a redução do tamanho médio de cristalito, estando de acordo com o que é relatado na literatura [48]. Vale ressaltar que a magnetização de saturação da magnetita *bulk* é de 92 emu/g [17], ou seja, a presença da fase de  $\alpha$ -Fe nas amostras teve influência nos valores obtidos nas magnetizações de saturação. A amostra F24a com uma concentração de 20% de  $\alpha$ -Fe teve a maior  $M_S$  frente aos 9% da amostra F24b, de acordo com os dados do refinamento Rietveld da Tabela 4.1. Essa diminuição da  $M_S$  ocorreu com a redução da concentração da fase de  $\alpha$ -Fe presente nas amostras, conforme já relatado na literatura [5]. Vale lembrar que, a amostra F24a foi sintetizada com uma velocidade de 300 rpm, enquanto a amostra F24b foi com velocidade de 400 rpm, ou seja, a menor velocidade não foi suficiente para provocar a reação química entre o pó de ferro e a água na formação da amostra, deixando-a com grande concentração de  $\alpha$ -Fe. Dessa forma, podemos observar que a velocidade na moagem teve grande influência na magnetização, já que com o tamanho do cristalito médio das nanopartículas e a concentração de  $\alpha$ -Fe nas amostras diminuem com o aumento da velocidade.

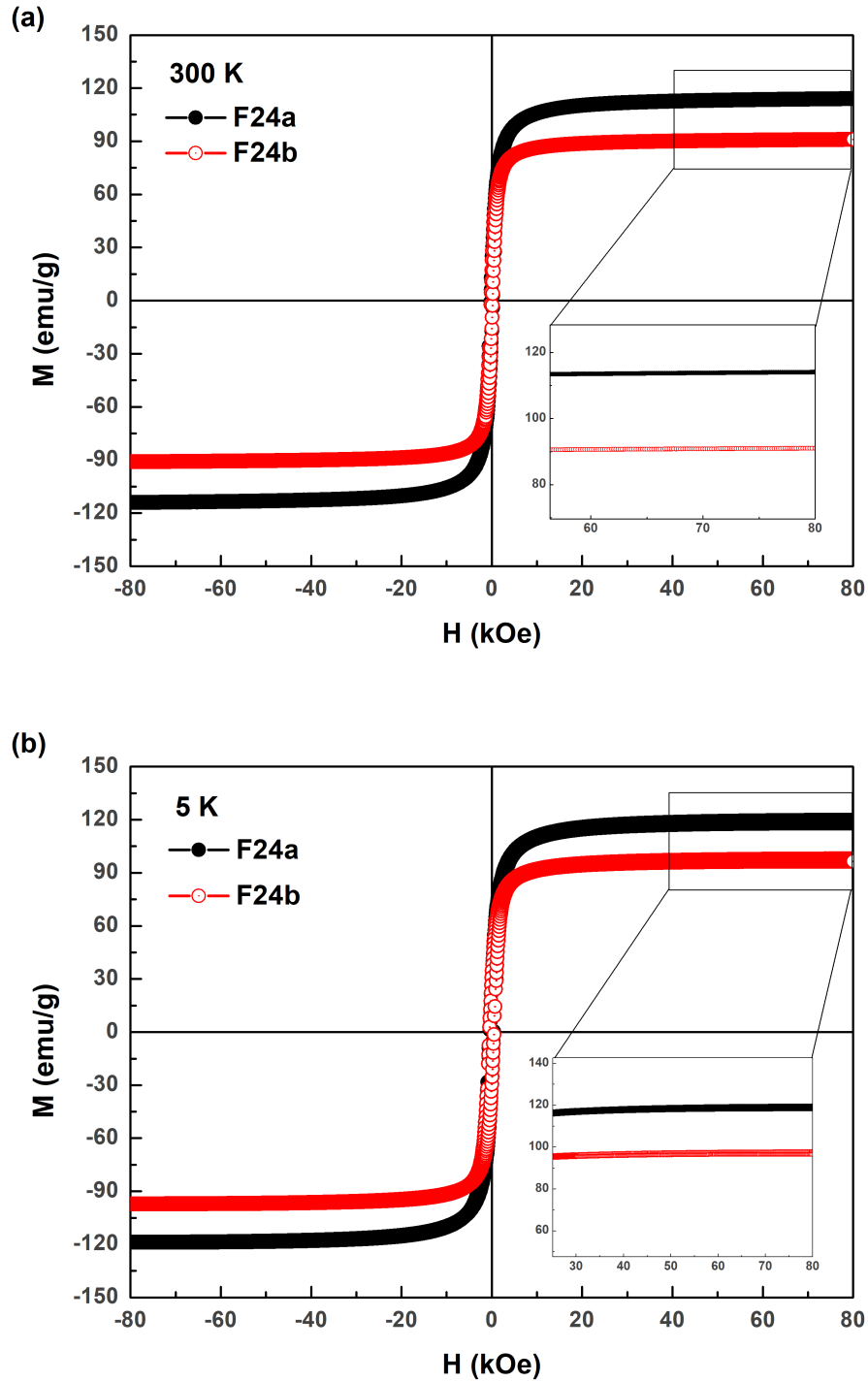


Figura 4.5: Medidas de Magnetização em função do campo magnético aplicado nas temperaturas de 300 e 5 K para as amostras F24a e F24b.

Ainda na Figura 4.5 (b), à temperatura de 5 K temos valores de magnetização maiores do que a 300 K, 119 emu/g e 97 emu/g respectivamente para F24a e F24b. De acordo com a literatura, a temperatura tem grande influência sobre o sistema, pois quanto maior for a temperatura  $T$  (sendo  $T < T_{Curie}$ ), mais excitações coletivas de baixa energia

são geradas num sistema magneticamente ordenado, o qual foi chamado de ondas de spin, e com isso a magnetização de saturação diminui gradualmente [48, 49, 50], confirmando assim o ocorrido com nas amostras F24a e F24b.

Com intuito de analisar um pouco mais a influência da temperatura sobre o sistema, foram determinadas as constantes de anisotropia efetiva  $K_e$  das amostras. Para determinar as constantes de anisotropia efetiva, foram realizados ajustes nas curvas de magnetização utilizando a lei de aproximação da saturação para altos campos [14],

$$M(H) = M_s \left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2}\right) + \chi H, \quad (4.1)$$

onde  $M(H)$  é a magnetização em função do campo magnético,  $M_s$  é a magnetização de saturação,  $a$  e  $b$  são as constantes que estão associadas respectivamente ao estresse produzidos por impurezas ou distorções na rede e a anisotropia magnetocristalina,  $\chi$  é a susceptibilidade característica do material. Para normalizar a magnetização de saturação pelo volume da amostra foi adotado apenas a densidade da magnetita igual a  $5,1 \text{ g/cm}^3$ , Por ser a fase em maior concentração na amostra [5]. A constante de anisotropia efetiva esta relacionada com a constante  $b$  através da equação [51],

$$b = \frac{4K_e^2}{15M_s^2}, \quad (4.2)$$

Nas Figuras 4.6 e 4.7 temos os ajustes da Lei de aproximação da saturação para as amostras F24a e F24b, onde podemos observar que a constante de anisotropia aumenta com a diminuição da temperatura, conforme já citado na literatura [51]. Os valores das constantes de anisotropia efetiva se encontram na Tabela 4.2.

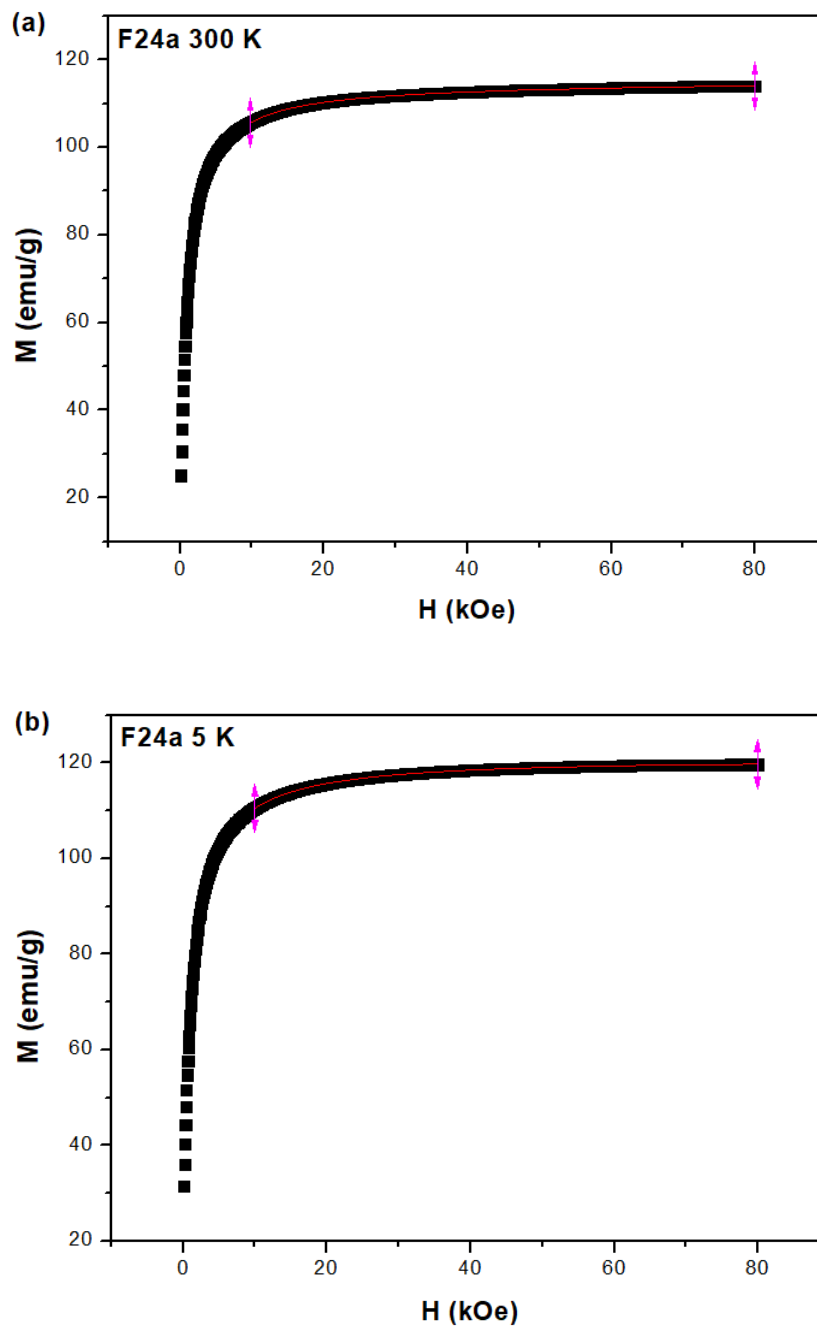


Figura 4.6: Ajuste das curvas de magnetizações em função do campo magnético aplicado nas temperaturas de 300 e 5 K através da Lei de Aproximação da saturação para a amostra F24a. (a) à 300 K e (b) à 5 K.

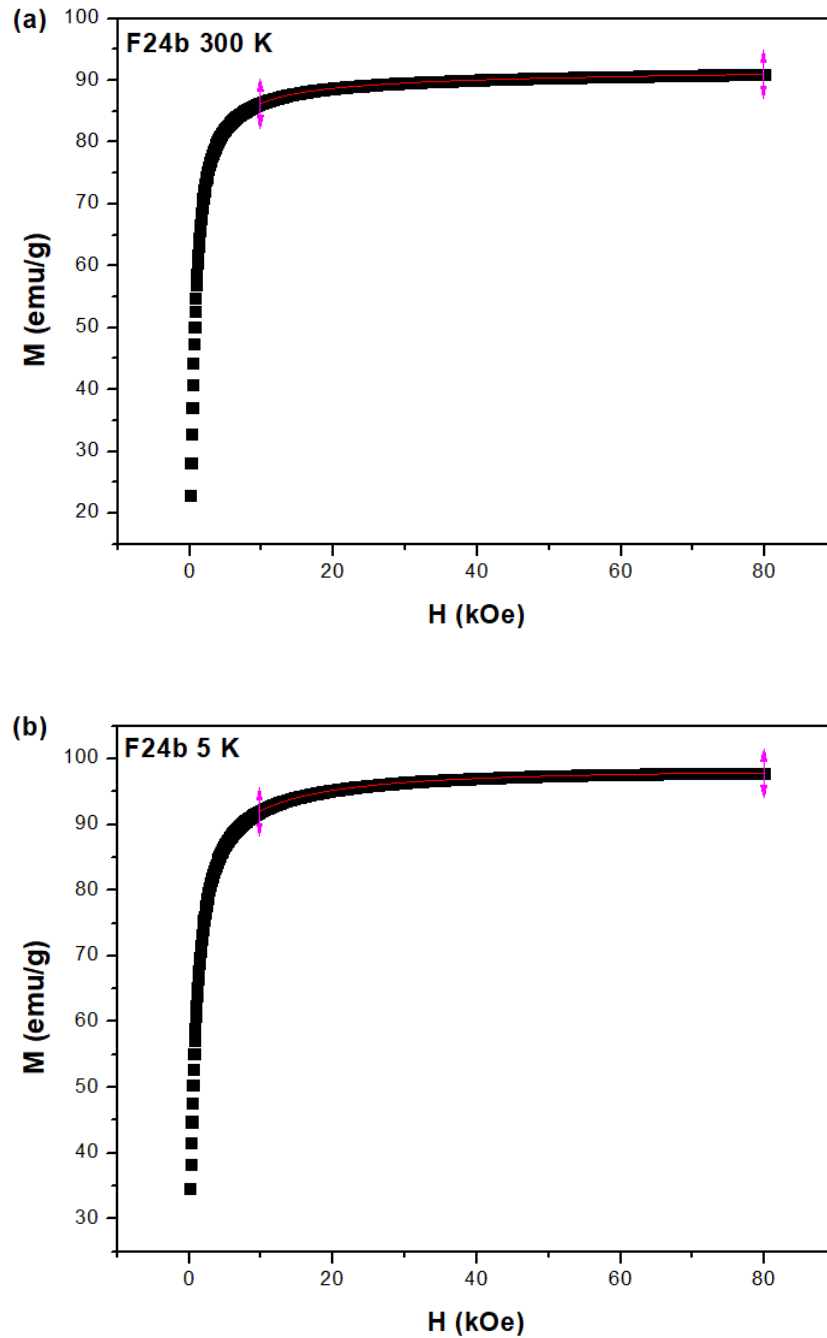


Figura 4.7: Ajuste das curvas de magnetizações em função do campo magnético aplicado nas temperaturas de 300 e 5 K através da Lei de Aproximação da saturação para a amostra F24b. (a) à 300 K e (b) à 5 K.

Para o campo coercivo  $H_C$  e magnetização remanente  $M_r$ , observamos a mesma influência da temperatura, onde os maiores valores foram para 5 K. Os valores da magnetização a 80 kOe, campo coercivo  $H_C$  e magnetização remanente  $M_r$  obtidos das curvas de histerese, estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Resultados obtidos a partir das curvas de magnetização em função do campo aplicado e ajuste da Lei de magnetização para as amostras F24a e F24b.

Amostra	Temperatura T (K)	Coercividade Hc (kOe)	Mag. Remanente Mr (emu/g)	Mag. Saturação Ms (emu/g)	Quadratura Mr/Ms	Anisotropia Efetiva Ke (J/m <sup>3</sup> )
F24a	5	0,4	26	119	0,2	$3,46 \times 10^5$
	300	0,2	18	114	0,2	$1,03 \times 10^5$
F24b	5	0,5	30	97	0,3	$2,92 \times 10^5$
	300	0,2	16	91	0,2	$0,65 \times 10^5$

Na Figura 4.8 (a), temos o comportamento magnético em função da temperatura para a amostra F24b, onde podemos atribuir um típico estado de nanopartículas bloqueadas ou presas por uma dada anisotropia à temperatura ambiente. Ainda na Figura 4.8 (a) podemos visualizar as curvas de magnetização FC e ZFC na faixa de temperatura entre 5 e 300 K. Observa-se na curva ZFC que a magnetização diminui monotonicamente na faixa de temperatura entre 300 e 50 K. No entanto, abaixo de 50 K visualizamos uma inclinação mais acentuada na curva ZFC. Essa inclinação pode está associada ao congelamento das paredes de domínio devido as partículas grandes apresentarem uma estrutura magnética de multidomínio [5], estando de acordo com os dados da Tabela 4.1 para a amostra F24b. Para evidenciar essa inclinação fizemos a derivada da magnetização  $dM_{ZFC}$  em função da temperatura, conforme Figura 4.8 (b), onde observa-se que esse congelamento fica mais perceptível em torno da temperatura de 15 K. Já para a curva FC não observamos mudanças significativas.

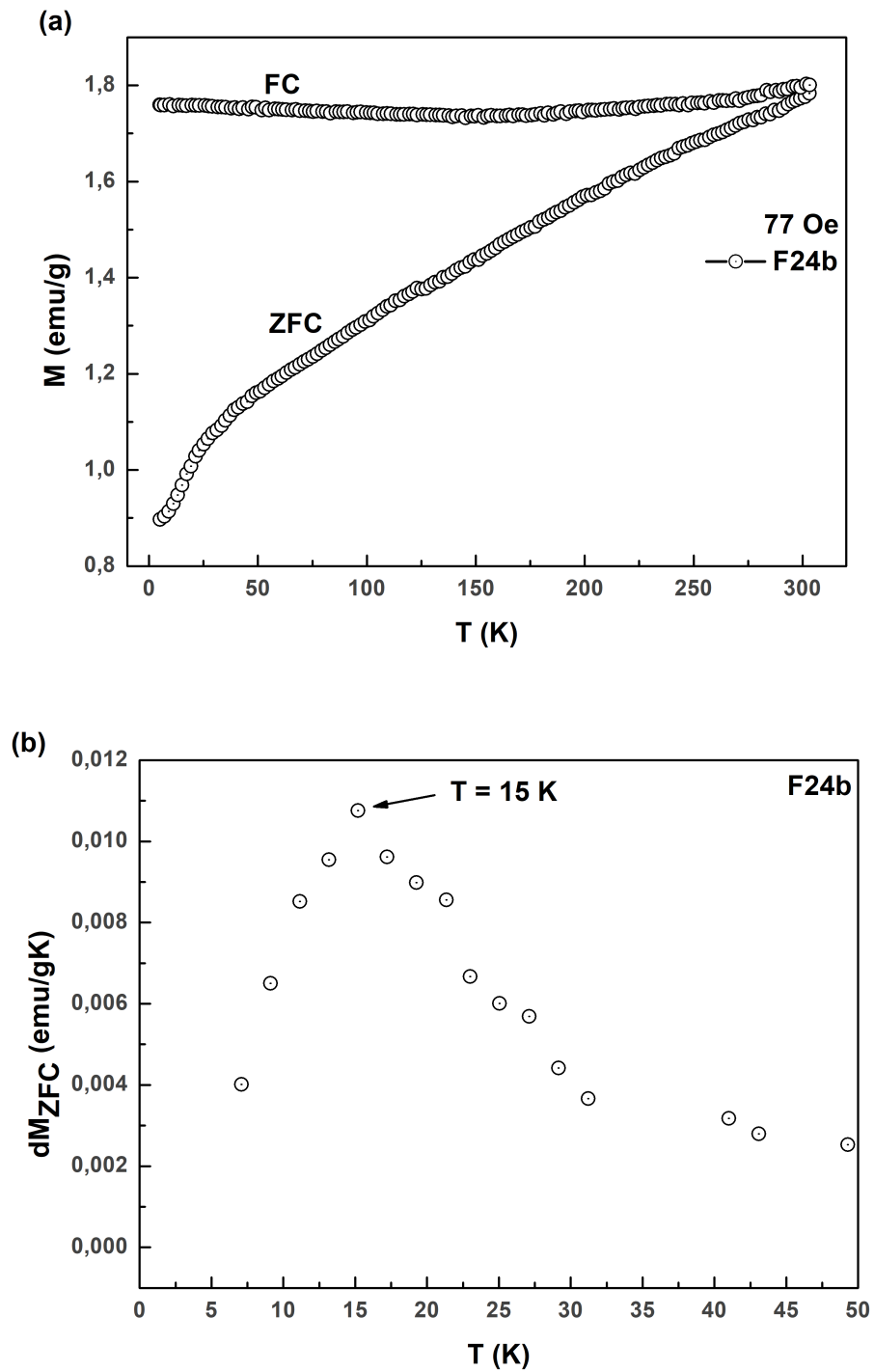


Figura 4.8: (a) Curvas de magnetização FC e ZFC em função da temperatura para a amostra F24b e (b) Derivada da magnetização ZFC em função da temperatura.



## 4.2 AMOSTRAS F40a, F40b e F40c

### 4.2.1 Análise da Influência da Velocidade e do tempo da moagem na Estrutura Cristalina

Para analisar a influência da velocidade e do tempo de moagem sobre a estrutura cristalina das amostras, foram realizados experimentos de DRX e refinamento Rietveld dos resultados obtidos. A Figura 4.9 apresenta os resultados para as amostras F40a e F40b, obtidas pela moagem durante 40 horas, respectivamente a 300 e 400 rpm. Identifica-se a presença das fases cristalinas de Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e do Ferro ( $\alpha\text{-Fe}$ ), com simetria cúbica do grupo espacial  $Fd\bar{3}mz$  [44], e  $Im\bar{3}m$  [45] respectivamente. Além de confirmar a presença dessas fases com o refinamento Rietveld, foi possível verificar a mesma situação da diminuição de Ferro ( $\alpha\text{-Fe}$ ) com o aumento da velocidade de rotação na moagem. Esse mecanismo foi explicado anteriormente para as amostras F24a, F24b e F24c. No entanto, para essas amostras F40a e F40b, não observamos diferença na largura do pico mais intenso referente à família de plano (311), conforme ampliação desse pico na Figura 4.10. Outro fato observado é que não houve diferença também entre as larguras dos picos das amostras F40a e F40b em comparação com as amostras F24b e F24c (ver ampliação dos picos na Figura 4.11), pois segundo relatos na literatura [46], era de se esperar que com o aumento do tempo de moagem ocorresse um alargamento dos picos e conseqüente uma diminuição dos tamanhos dos cristalitos. Porém, para as amostras somente ocorreu uma pequena diminuição nos tamanhos dos cristalitos e não um alargamento. Esse fato pode ser explicado em termos do tempo não ter sido suficiente para ocorrer novas trincas nas fragmentações, devido às partículas já terem chegado a tamanho que dificultam novas nucleações [46].

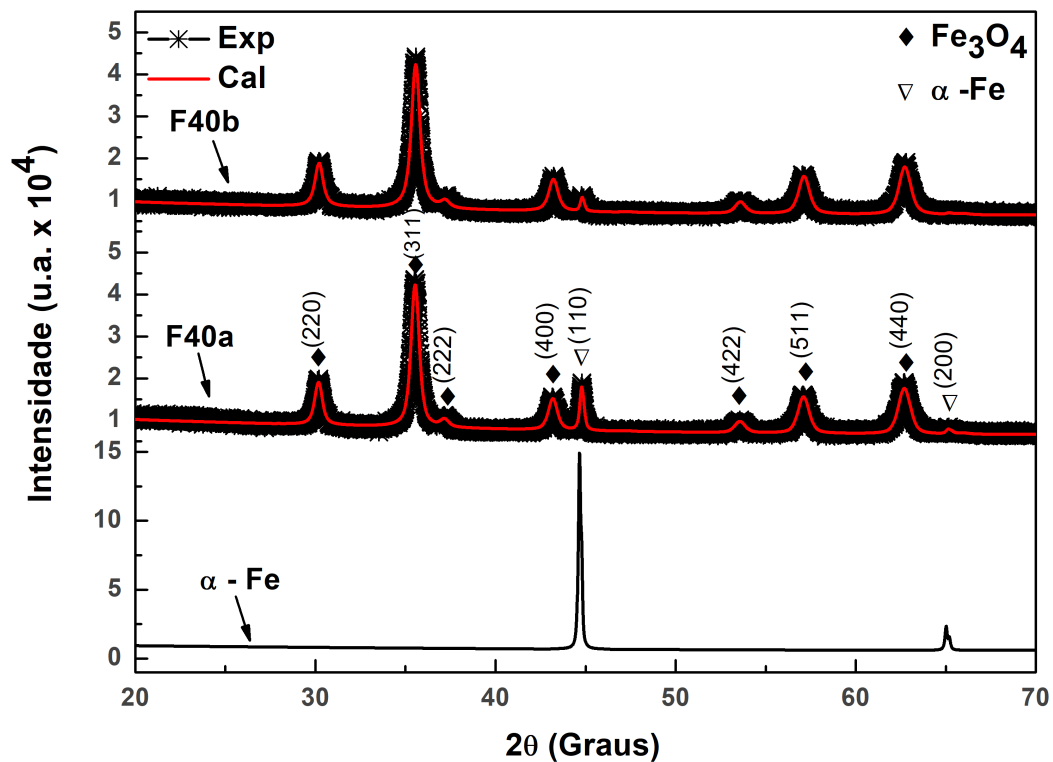


Figura 4.9: Padrões de DRX, refinamento Rietveld e os padrões de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [44],  $\alpha\text{-Fe}$  [45] para as amostras F40a e F40b sintetizadas pelo método da moagem de alta energia.

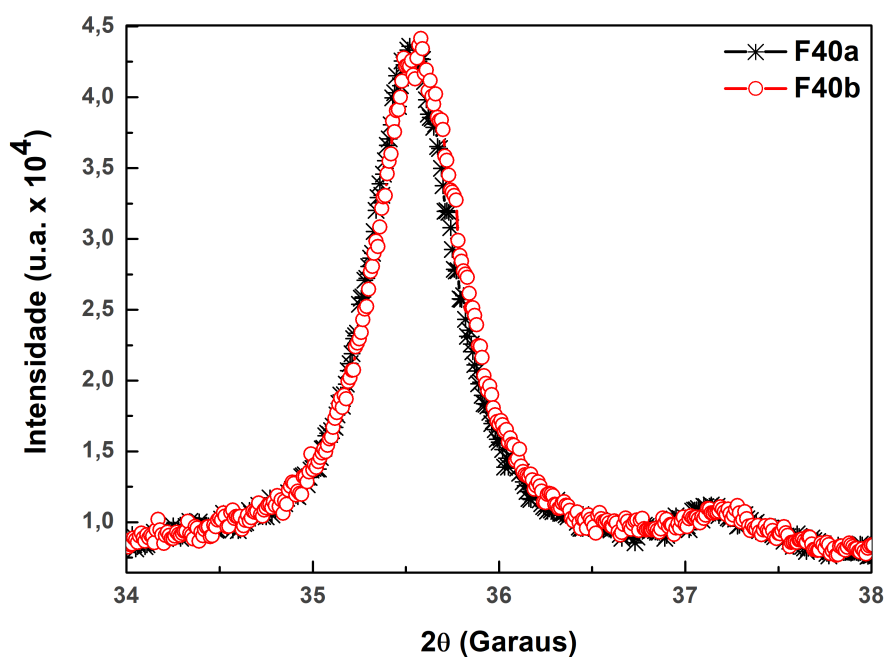


Figura 4.10: Ampliação do pico mais intenso das amostras F40a e F40b.

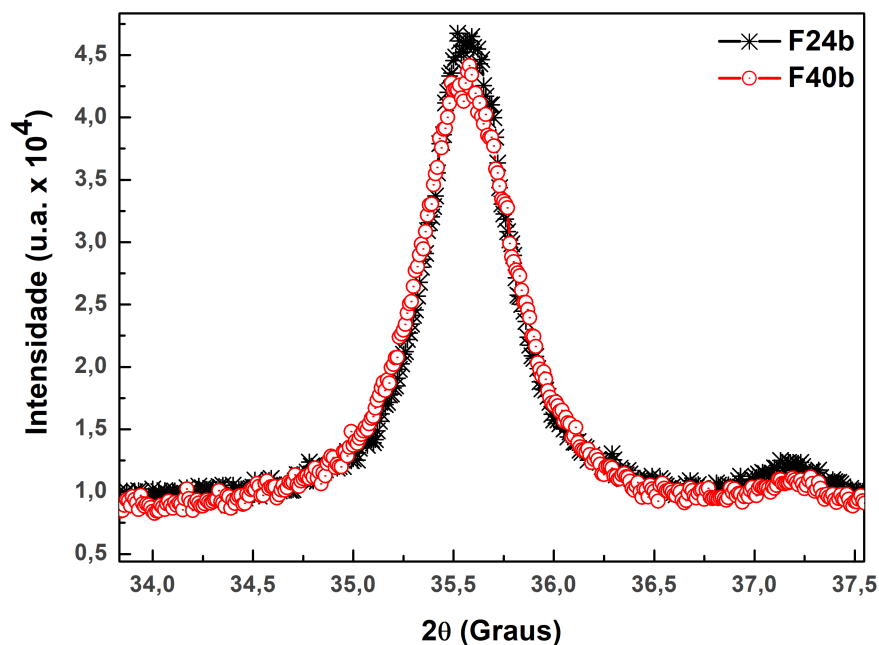


Figura 4.11: Ampliação do pico mais intenso das amostras F24b e F40b.

Na amostra F40c conforme mostra a Figura 4.12, identificamos a presença das fases cristalinas de Wüstita (FeO) com simetria cúbica do grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  [52] e do Ferro ( $\alpha$ -Fe) com simetria cúbica do grupo espacial  $Im\bar{3}m$  [45]. Em virtude dessa amostra apresentar a Wüstita que em condições normais de temperatura e pressão ser de difícil estabilidade, repetimos o DRX após oito semanas para verificar se ocorria alguma alteração em sua estrutura. O novo padrão obtido foi idêntico ao anterior, onde através do refinamento Rietveld foi possível confirmar que não houve alteração na referida fase assim como nas suas concentrações de massa. Isso indica que a fase de Wüstita é estável e pode esta protegendo a fase de  $\alpha$ -Fe da oxidação. A formação dessa fase de wüstita estabilizada pode ser atribuída a um resfriamento rápido desde a região de equilíbrio até a temperatura ambiente [20] (região de equilíbrio da wüstita é a região no diagrama de fase para o qual ocorre a formação da sua fase com temperatura em torno de  $\sim 580$  K). Essa temperatura de equilíbrio pode ser justificada pelo tempo e alta velocidade de rotação imprimida ao vaso de moagem, fazendo com que energia suficiente seja transferida aos reagentes, obtendo, conseqüentemente uma alta temperatura e pressão. Os dados do refinamento das amostras F40a, F40b e F40c estão apresentados na Tabela 4.3.

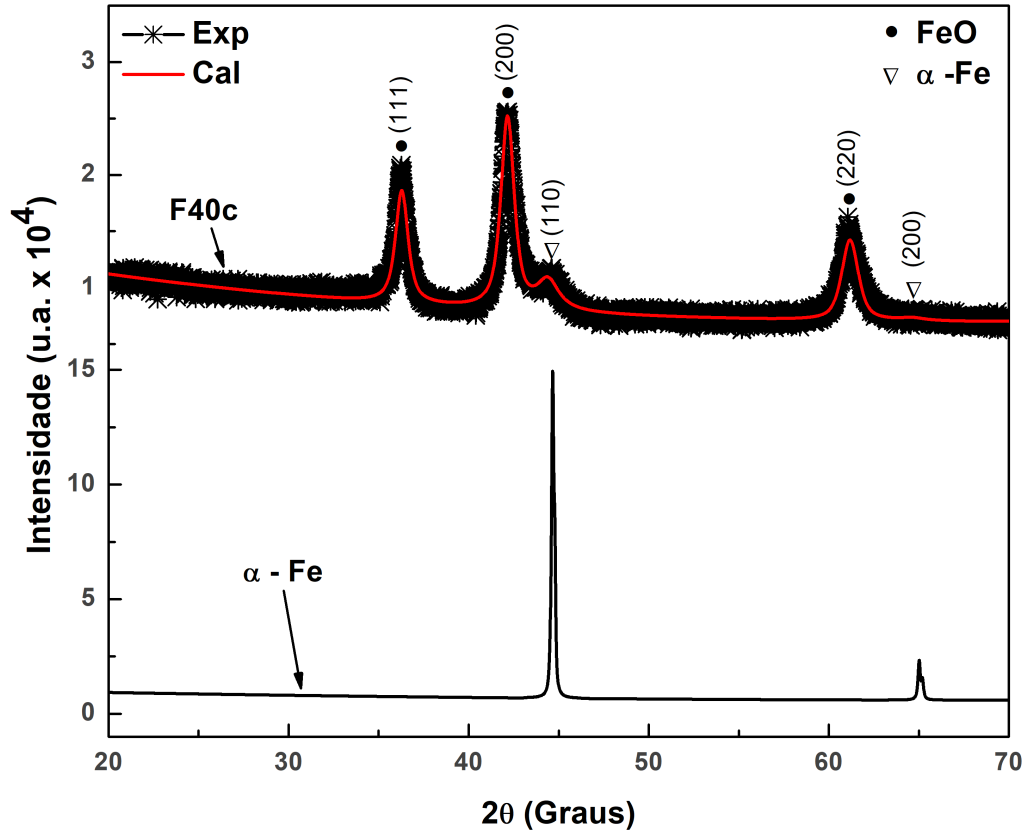


Figura 4.12: Padrões de DRX, refinamento Rietveld e os padrões de FeO [52] e  $\alpha$ -Fe [45] para a amostra F40c sintetizada pelo método da moagem de alta energia.

Tabela 4.3: Quantificação das fases e demais características estruturais obtidas pelo refinamento Rietveld para as amostras F40a, F40b e F40c.

Tempo de moagem	Amostras	Velocidade (rpm)	Fase	Percentual em massa (% $\pm$ )	Parâmetro de rede a=b=c (Å)	Tamanho médio de cristalito (nm)
40 h	F40a	300	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	93	8,3941	26,7
			Fe	7	2,8659	66,6
	F40b	400	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	98	8,3939	23,1
			Fe	2	2,8662	61,9
	F40c	600	FeO	84	4,2833	16
			Fe	16	2,8832	8

De acordo com a tabela 4.3, os dados das amostras F40a e F40b mostram uma diminuição no parâmetro de rede na fase de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e um aumento para a fase de  $\alpha$ -Fe, conforme figura 4.13. Já para a amostra F40c temos um parâmetro de rede de 0,42833 nm.

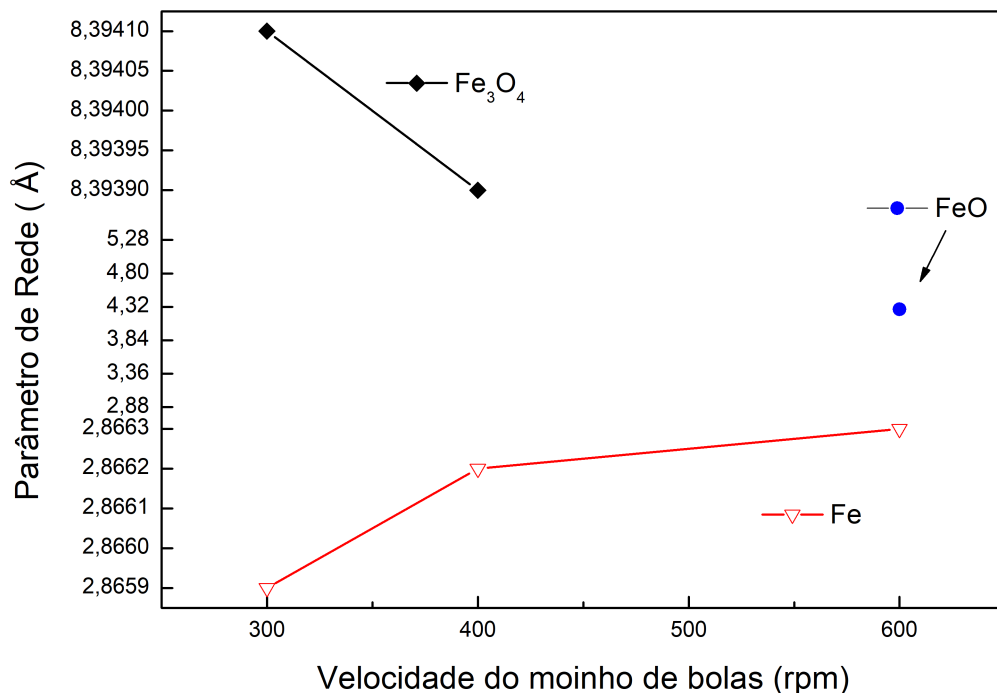


Figura 4.13: Parâmetro de rede em função da velocidade do moinho de bolas para as amostras F40a, F40b e F40c.

O parâmetro de rede  $a$  da wustita está relacionado com a estequiometria variável devido à vacância de ferro na rede cristalina. Essa estequiometria variável tem a forma  $Fe_yO$ , onde o valor de  $y$  é dado pela fórmula  $a(y) = 0,3856 + 0,0478y$  com  $a$  em nm [19]. Assim, o valor calculado para as amostras F40c é de  $y = 0,893$ . Esse desvio está relacionado a alguns íons de ferro trivalentes ( $Fe^{3+}$ ) que passam da posição octaedro para posição intersticial tetraedral devido as vacâncias catiônicas que surgem do desbalanço da estequiometria da wustita [20, 53, 54]. A wustita apresenta um alto número de defeitos, com fortes interações complexas entre eles, no qual ocasiona a formação de aglomerados de defeitos [14].

Provavelmente após o processo de moagem, alguns  $Fe^{2+}$  do FeO mudam sua carga elétrica para satisfazer a neutralidade da carga, e com isso, íons ferrosos se oxidam para  $Fe^{3+}$ , fazendo com que  $Fe^{3+}$  passe a ocupar os sítios octaédricos (O) e tetraédricos (T) [54]. Assim, podemos escrever a fórmula química da wustita em termos da ocupação de ferro como sendo

$$Fe_{1-x}O = [Fe_O^{2+}]_{1-3x}[Fe_O^{3+}]_{2x-t}[Fe_T^{3+}]_t[\square_O]_{x+t}O^{2-}, \quad (4.3)$$

onde  $\square$  representa a vacância de cátion octaédrico,  $x$  representa a quantidade que falta de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $t$  é a quantidade de  $\text{Fe}^{3+}$  intersticial tetraédrico.

### 4.2.2 Análise na Espectroscopia Mössbauer

Medidas de espectroscopia Mössbauer foram realizadas na amostra F40c com intuito de investigar a presença dos cátions de ferro em diferentes ambientes químicos. A Figura 4.14 mostra o espectro Mössbauer obtido à temperatura ambiente para o pó de ferro e a amostra F40c. Para o pó de ferro, o espectro Mössbauer mostra apenas uma componente com campo hiperfino ( $B_{hf}$ ) de 33 T e deslocamento isomérico ( $IS$ ) de 0,0 mm/s. No caso da amostra F40c, o espectro Mössbauer revela um espectro que pode ser modelado com cinco subespectros: um sexteto relacionado ao ferro, três dubletos e um singleto relacionado a wustita. O sexteto apresenta parâmetro hiperfino semelhante ao material precursor da amostra de pó de ferro, resultado esse que concorda com o verificado para partículas de  $\alpha$  - Fe bloqueadas magneticamente [26]. Por outro lado, a wustita é paramagnética à temperatura ambiente e antiferromagneticamente ordenada em temperatura abaixo de 195 K [14].

Em estudos anteriores sobre amostras de  $\text{Fe}_y\text{O}$ , vários modelos físicos foram propostos para analisar o espectro Mössbauer em amostras com diferentes valores de  $y$  preparadas e sinterizadas com quantidades estequiométricas de pó de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\alpha$ -Fe. Para amostras com  $0,95 < y < 1$  [55]. O modelo para ajustar o espectro consiste de um singleto atribuído a  $\text{Fe}^{3+}$  e dois dubletos relacionados ao  $\text{Fe}^{2+}$  em diferentes ocupações de defeitos no sítio octaédrico (O). Para amostras com  $0,87 < y < 0,95$  [54, 56] o modelo consiste de um singleto devido o  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios octaédricos, dois dubletos associados ao  $\text{Fe}^{2+}$  nos sítios tetraédricos. Para nossos resultados, consideramos o modelo relatado nas referências [54, 56], onde o singleto está associado aos íons ferricos octaédricos, os dois dubletos relacionados aos íons ferrosos octaédricos localizados perto das vacâncias e dos cátions intersticiais. No quarto subespectro, o dubleto está associado aos íons de  $\text{Fe}^{3+}$  ocupando os sítios tetraédricos de maneira intersticiais.

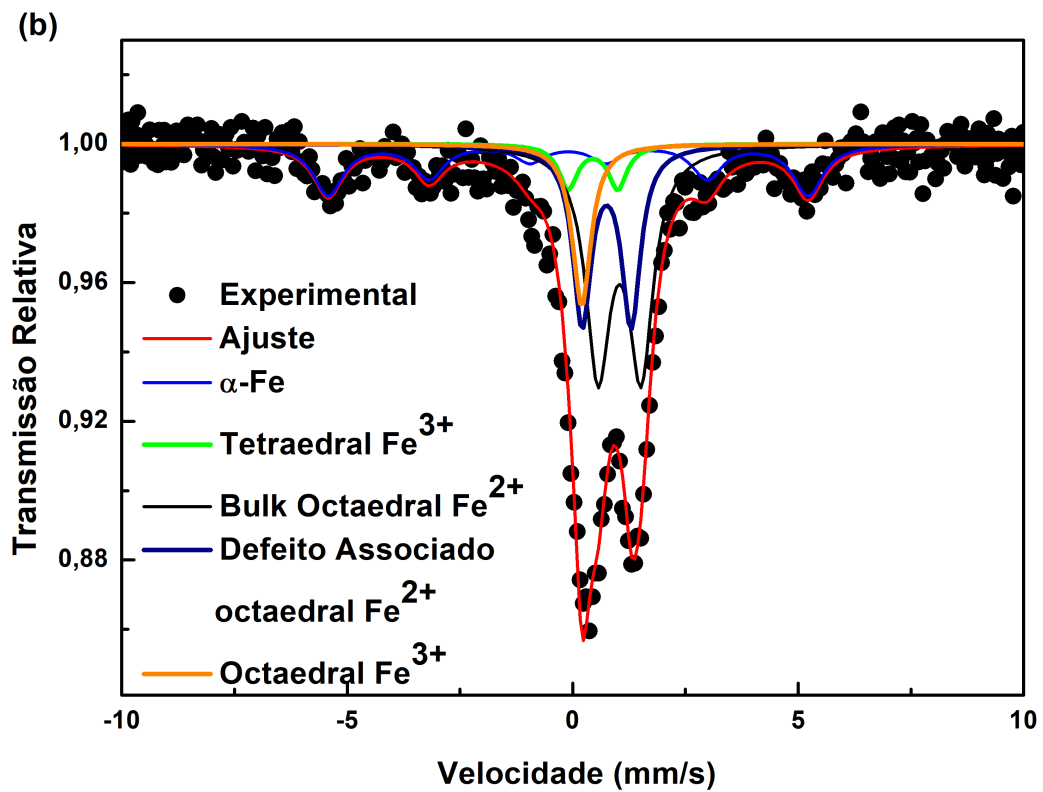
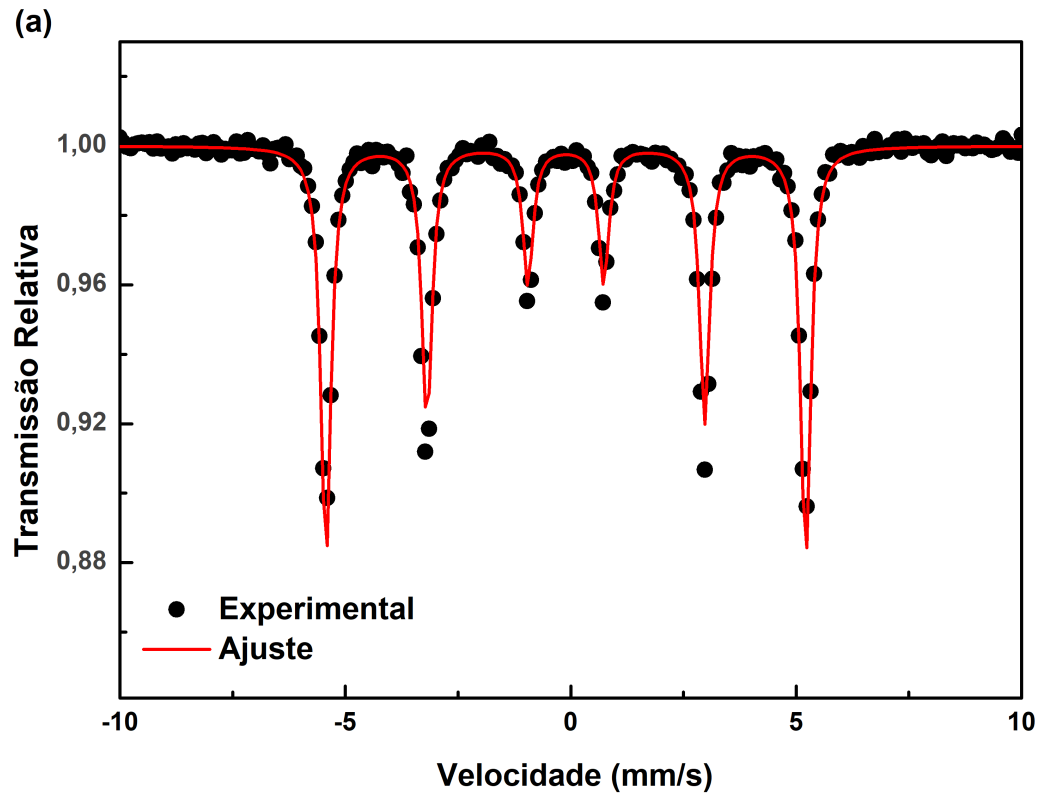


Figura 4.14: Espectro Mössbauer medido à temperatura ambiente para o (a) pó de Fe e (b) para a amostra F40c, juntamente com o ajuste dos dados experimentais.

Os parâmetros hiperfinos obtidos a partir do ajuste do espectro Mössbauer são

apresentados na Tabela 4.4. As áreas calculadas para a fase da wustita mostram o percentual de íons de Fe nos sítios tetraédrico e octaédrico na fase  $\text{Fe}_{0,893}\text{O}$ . Estes valores são calculados a partir das áreas absolutas obtidas dos ajustes. Os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  octaédricos substitutos, que são fornecidos para permitir a neutralidade da carga, são submetidos a um campo cristalino com simetria cúbica e, portanto, o gradiente de campo elétrico é zero no seu núcleo [55]. Uma vez que o raio do  $\text{Fe}^{2+}$  é maior que o dos íons  $\text{Fe}^{3+}$ , alguns dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios octaédrico podem difundir-se para os sítios tetraédricos intersticiais. Nesses sítios, os cátions adjacentes aos defeitos desenvolvem um gradiente de campo elétrico que divide o nível nuclear  $I_{3/2}$ , levando a uma interação quadrupolar. O maior desdobramento de quadrupolar (QS) de  $\text{Fe}^{3+}$  no sítio tetraédrico deve resultar de uma contribuição de rede para o gradiente de campo elétrico. Os íons de  $\text{Fe}^{2+}$  estão localizados nos sítios octaédricos e exibem parâmetros hiperfinos típicos para muitos spin de  $\text{Fe}^{2+}$ . Os parâmetros obtidos são semelhantes aos relatados para cátions de  $\text{Fe}^{2+}$  em regiões não cúbica, provavelmente devido a vacâncias vizinhas aos cátions de  $\text{Fe}^{2+}$  [56]. O desdobramento quadrupolar para o cátion de  $\text{Fe}^{2+}$  é maior do que os relatados anteriormente [55], e essa característica pode ser devido ao alto grau de desordem induzido no processo de moagem. As linhas de largura de todos os subspectros são amplas, indicando que mais de um sítio com parâmetros ligeiramente diferentes são representados por cada componente. As áreas de absorção relativa obtidas para o sexteto e para o subspectro atribuída a wustita são respectivamente de 22% e 78%. Este resultado indica um acordo razoável com a porcentagem em massa obtida na análise de DRX.

Tabela 4.4: Parâmetros hiperfinos para a amostra F40c obtidas a partir do ajuste do espectro Mössbauer medido à temperatura ambiente, onde IS é o deslocamento isomérico, QS é o desdobramento quadrupolar e  $B_{hf}$  representa o campo magnético hiperfino.

Tipo de sítio do Fe	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Área (%)	Área (%) FeO	$B_{hf}$ (T)
Bulk Octaédrico, $\text{Fe}^{2+}$	1,14	0,95	38	49	-
Octaédrico associado ao defeito, $\text{Fe}^{2+}$	0,86	1,08	23	30	-
Octaédrico, $\text{Fe}^{3+}$	0,31	-	11	14	-
Tetraédrico, $\text{Fe}^{3+}$	0,56	1,10	6	7	-
$\alpha$ - Fe	0,0	-	22	-	33,0



### 4.2.3 Análise da Influência da velocidade e do tempo da moagem nas propriedades Magnéticas

A magnetização em função do campo magnético realizada na amostra F40b está apresentada na Figura 4.15 juntamente com as curvas de magnetização das amostras F24a e F24b. Conforme discutido na seção anterior, a magnetização tem forte dependência com o tamanho médio do cristalito [48], com a concentração da fase  $\alpha$ -Fe presente nas amostras [5] e com a temperatura [48, 49, 50]. Dessa forma, é fácil percebermos na Figura 4.15 (a) porque a amostra F40b apresenta a menor magnetização com valor de 80 emu/g frente aos 114 e 91 emu/g das amostras F24a e F24b respectivamente conforme Tabela 4.5. Especificamente, ela é a que têm o menor tamanho médio de cristalito e apenas 2% da fase de  $\alpha$ -Fe de acordo com dados do refinamento Rietveld contidos na Tabela 4.3. Confirmando assim a influência da velocidade e do tempo da moagem sobre a magnetização das amostras. Na Figura 4.15 (b), a amostra F40b apresenta valor de magnetização de 87 emu/g à temperatura de 5 K, sendo este maior do que o valor à 300 K, estando de acordo com explicações anteriormente.

Para o campo coercivo  $H_C$ , os valores permaneceram praticamente os mesmos. Enquanto que para a magnetização remanente  $M_r$ , a 5 K os valores sofreram um acréscimo mostrando-se dependência com a diminuição do tamanho médio de cristalito e da temperatura. Os valores da magnetização a 80 kOe, campo coercivo  $H_C$  e magnetização remanente  $M_r$  obtidos das curvas de histerese, estão apresentados na Tabela 4.5.

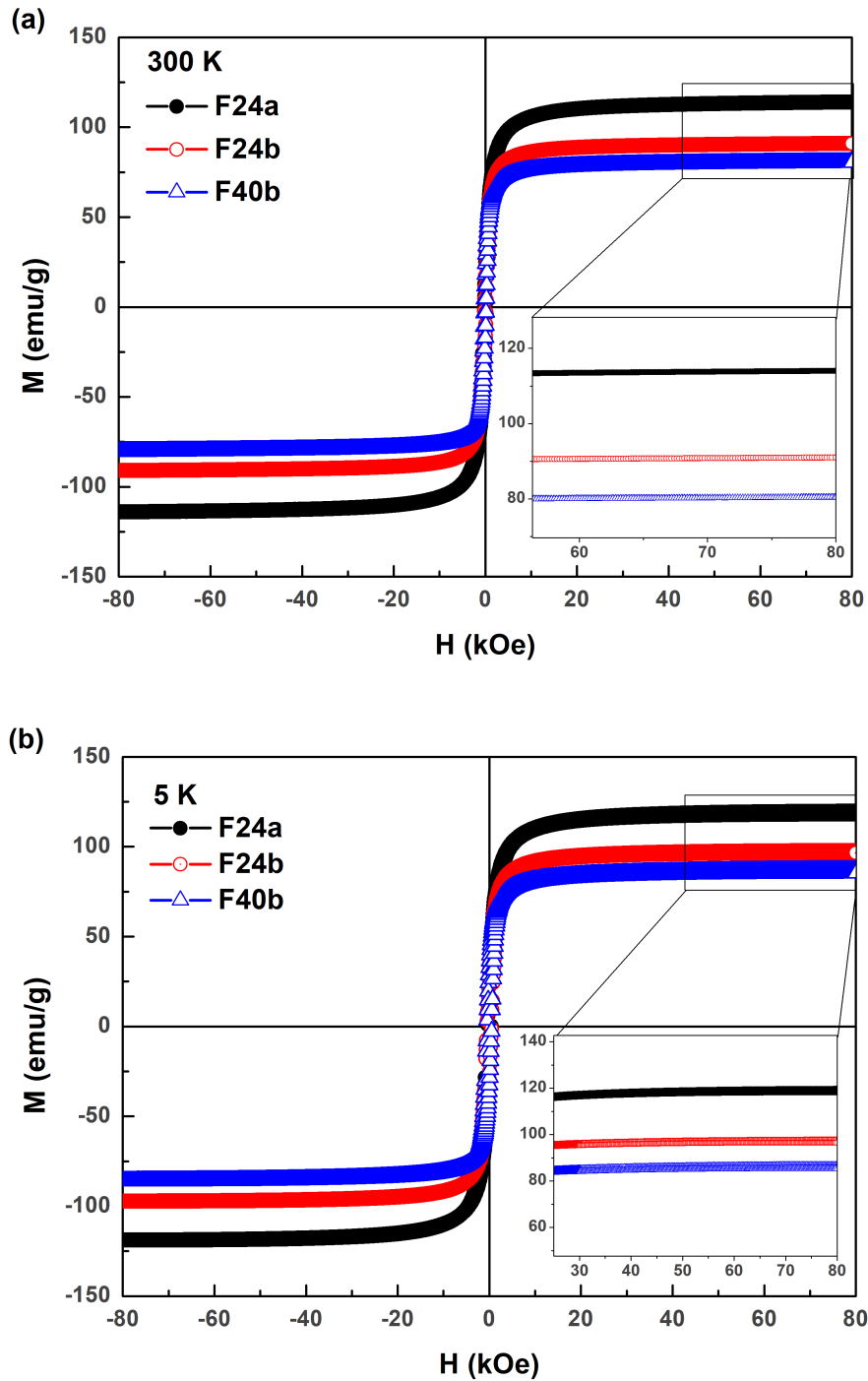


Figura 4.15: Medidas de Magnetização em função do campo magnético aplicado nas temperaturas de 300 e 5 K para as amostras F24a, F24b e F40b.

Na Figura 4.16 temos os ajustes da Lei de magnetização da saturação, onde foi possível encontrar os valores da constante de anisotropia efetiva através da equação 4.1 e 4.2. Podemos observar que ocorreu uma diminuição da constante de anisotropia com a diminuição da temperatura, estando de acordo com a literatura [51]. Os valores das constantes se encontram na Tabela 4.5.

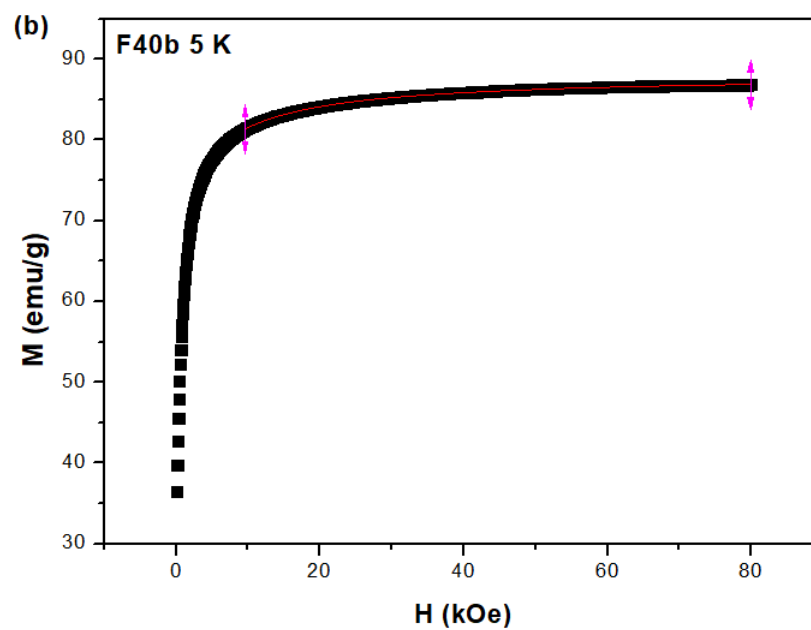
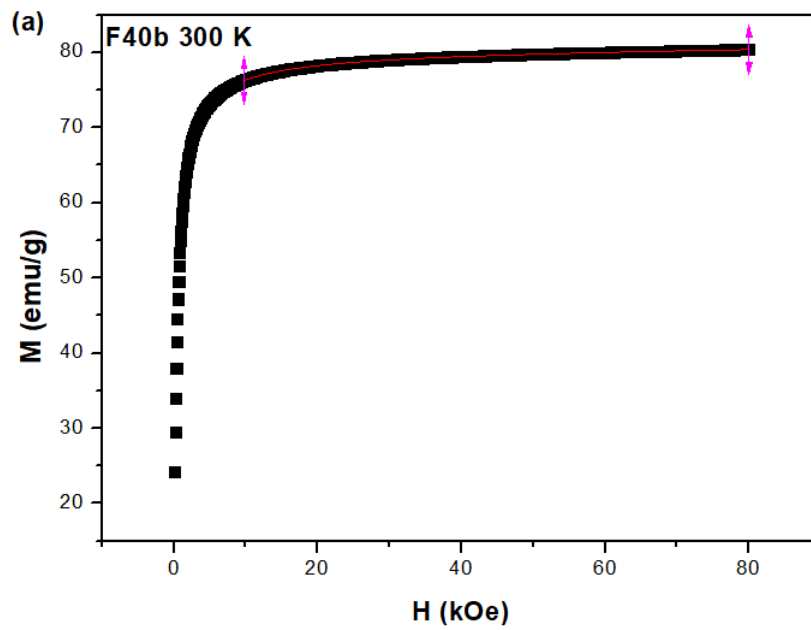


Figura 4.16: Ajuste das curvas de magnetizações em função do campo magnético aplicado nas temperaturas de 300 e 5 K através da Lei de Aproximação da saturação para a amostra F24a. (a) à 300 K e (b) à 5 K.

Tabela 4.5: Resultados obtidos a partir das curvas de magnetização em função do campo aplicado para as amostras F24a, F24b e F40b.

Amostra	Temperatura T (K)	Coercividade $H_c$ (kOe)	Mag. Remanente $M_r$ (emu/g)	Mag. Saturação $M_s$ (emu/g)	Quadratura $M_r/M_s$	Anisotropia Efetiva $K_e$ (J/m <sup>3</sup> )
F24a	5	0,4	26	119	0,2	$3,46 \times 10^5$
	300	0,2	18	114	0,2	$1,03 \times 10^5$
F24b	5	0,5	30	97	0,3	$2,92 \times 10^5$
	300	0,2	16	91	0,2	$0,65 \times 10^5$
F40b	5	0,5	31	87	0,4	$3,19 \times 10^5$
	300	0,2	16	80	0,2	$1,41 \times 10^5$

Com o intuito de investigar um pouco mais a magnetização em função da concentração de  $\alpha$ -Fe presente nas amostras, realizou-se medidas de magnetização resfriando a amostra na presença de um campo magnético de 8 T até alcançar a temperatura de 5 K, e logo em seguida, fazer a varredura da magnetização em função do campo. Para isso consideraram-se apenas a amostra F24a com 20% da fase de  $\alpha$ -Fe e a amostra F40b com 2% da fase de  $\alpha$ -Fe, conforme figura 4.17. Com os dados obtidos da histerese, observamos que o resfriamento na presença do campo não influenciou os valores da magnetização de saturação  $M_S$  nem o campo coercivo  $H_C$  em comparação com os valores obtidos na Tabela 4.5. Também é possível observar que através dos dados obtidos do ajuste da Lei de aproximação da saturação, não houve mudança na constante de anisotropia efetiva. Porém, a magnetização remanente  $M_r$  apresentou um pequeno acréscimo em relação às medidas da Figura 4.15, mostrando a relação do aumento da magnetização remanente com a diminuição do tamanho médio do cristalito. Os valores da magnetização a 80 kOe, campo coercivo  $H_C$  e magnetização remanente  $M_r$  obtidos da curva de histerese estão apresentados na Tabela 4.6.

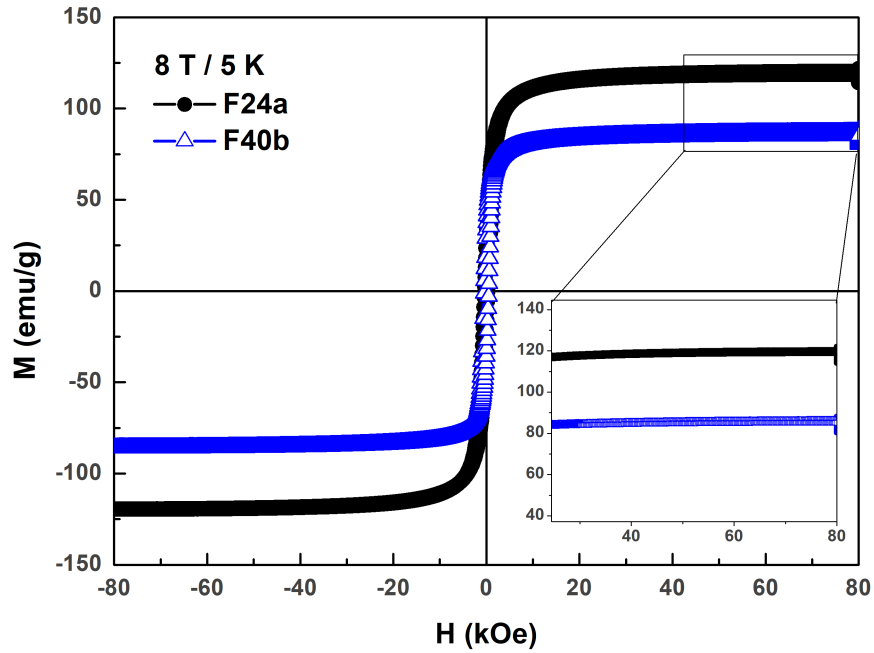


Figura 4.17: Medidas de Magnetização em função do campo magnético aplicado na temperatura de 5 K a partir de um resfriamento com campo para as amostras F24a e F40b.

Tabela 4.6: Resultados obtidos a partir das curvas de magnetização em função do campo aplicado para as amostras F24a e F40b.

Amostra	Temperatura T (K)	Coercividade Hc (kOe)	Mag. Remanente Mr (emu/g)	Mag. Saturação Ms (emu/g)	Quadratura Mr/Ms	Anisotropia Efetiva Ke (J/m <sup>3</sup> )
F24a	5	0,4	26	119	0,2	$3,46 \times 10^5$
	5 / 8 T	0,4	28	120	0,2	$3,45 \times 10^5$
F40b	5	0,5	31	87	0,4	$3,19 \times 10^5$
	5 / 8 T	0,5	36	87	0,4	$3,20 \times 10^5$

Na Figura 4.18 (a), temos o comportamento magnético em função da temperatura para a amostra F40b. O seu comportamento é idêntico ao da amostra F24b, apresentando estado bloqueado das nanopartículas em temperatura ambiente. Outra semelhança é com relação as curvas de magnetização FC e ZFC, com magnetização diminuindo monotonicamente na faixa entre 300 e 50 K e uma inclinação um pouco mais suave na faixa de temperatura abaixo de 50 K em comparação a amostra F24b. Como já foi relatado anteriormente, podemos atribuir essa inclinação ao congelamento das paredes de domínio, já que, ainda temos partículas de diâmetro médio considerável, conforme Tabela 4.3. Na Figura 4.18 (b) temos a derivada da magnetização  $dM_{ZFC}$  em função da temperatura, conforme Figura 4.18, onde observa-se que a temperatura de congelamento fica mais per-

ceptível em torno de 15 K conforme aconteceu com a amostra F24b. Na curva Fc não observamos mudanças significativas.

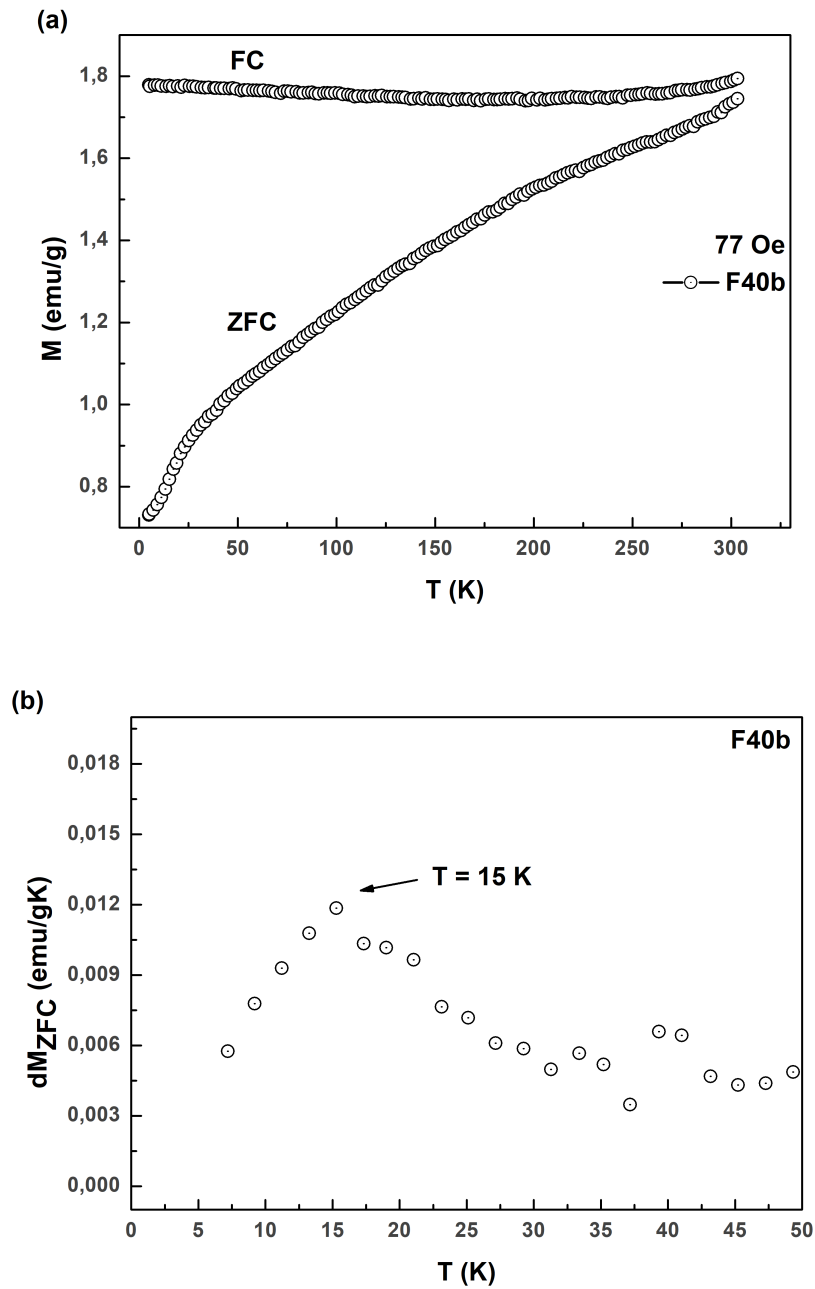


Figura 4.18: (a) Curvas de magnetização FC e ZFC em função da temperatura para a amostra F40b e (b) Derivada da magnetização ZFC em função da temperatura.

A Figura 4.19 (a) apresenta as curvas de magnetização para temperaturas selecionadas no intervalo entre 300 K e 100 K em campos baixo, é possível notar a aparência do efeito *exchange bias* à medida que a temperatura é reduzida conforme ampliação da

curva MxH em torno da origem (encarte da esquerda). Todas as curvas de magnetização atingem a saturação em valores de campo magnético de  $\sim 5$  kOe. Para valores de campo mais elevados, o pequeno aumento na magnetização está de acordo com o comportamento paramagnético ou antiferromagnético da fase da wustita.

A Figura 4.19 (b) mostra as variações do campo coercivo  $H_C$  e do campo de *exchange bias*  $H_{EB}$  em função da temperatura. O campo de *exchange bias* quantifica o efeito de acoplamento magnético entre as fases, e é definido por  $H_{EB} = (H_{direita} + H_{esquerda})/2$ , onde  $H_{direita}$  e  $H_{esquerda}$  são os pontos onde a curva intercepta o eixo do campo aplicado. Já o campo coercivo é calculado de acordo com  $H_C = (H_{direita} - H_{esquerda})/2$ . Note que a partir de  $H_C \sim 310$  Oe há um aumento relevante do campo coercivo conforme a temperatura vai diminuindo até  $H_C \sim 700$  Oe.

Ainda na Figura 4.19 (b), é possível observar que as medidas de magnetização a 250 K e 200 K não mostraram efeito de *exchange bias*, no entanto, abaixo de 200 K, os valores de  $H_{EB}$  aumentam continuamente. Esta é uma evidência clara de que o efeito *exchange bias* é resultado da interação de troca das nanopartículas de Fe com a fase da wustita.

Embora as partículas superparamagnéticas sejam preferidas para as aplicações de hipertermia, as nanopartículas de Fe bloqueadas e incorporadas em uma matriz paramagnética também são valiosas para essa aplicação.

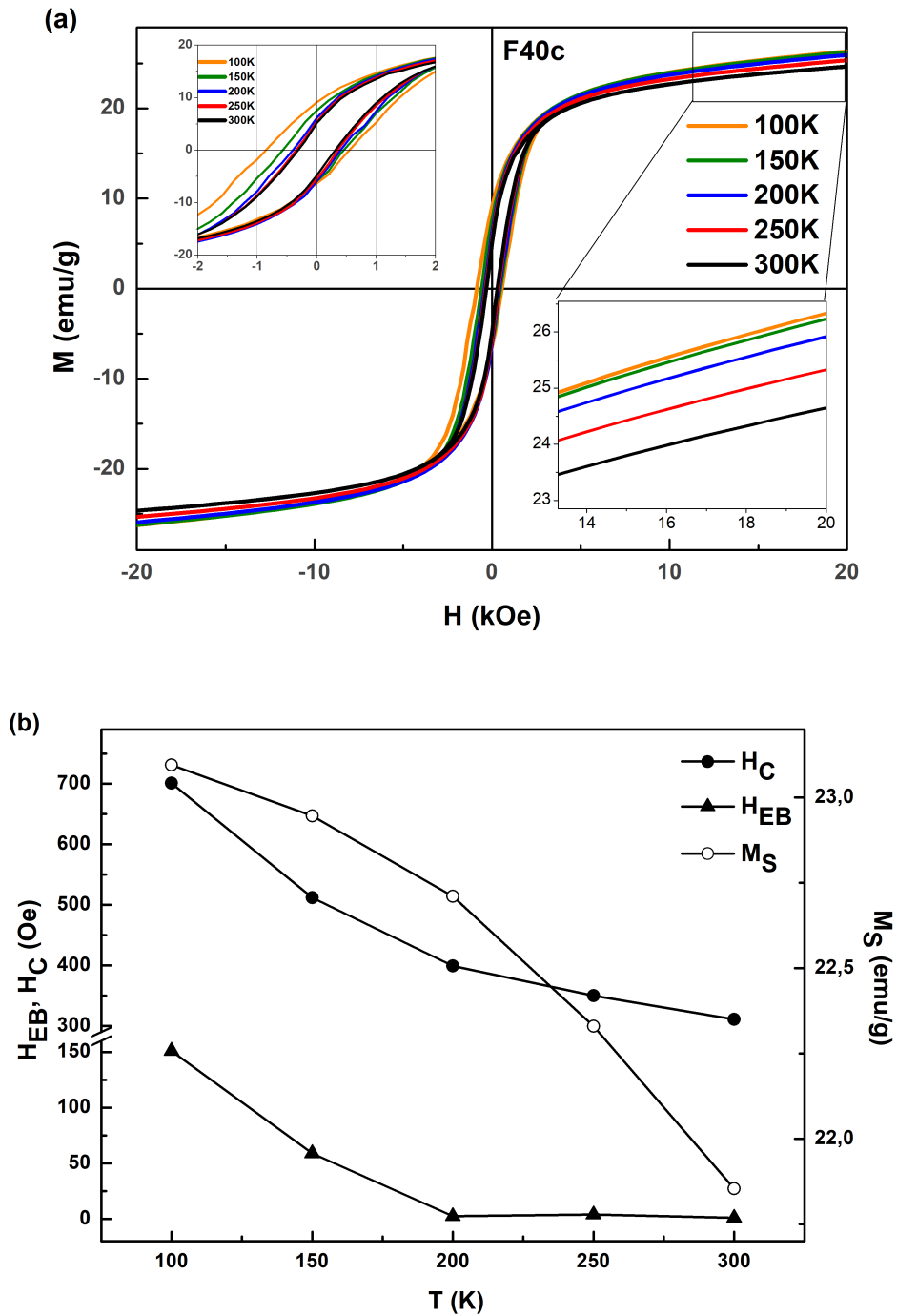


Figura 4.19: (a) Curvas de Magnetização para as temperaturas de 300 K, 250 K, 200 K, 150 K e 100 K. Ampliação da curva  $M \times H$  em torno da origem mostra em detalhes o deslocamento das curvas devido o efeito de *exchange bias*. (b) Campo coercivo, campo de *exchange bias* e magnetização de saturação em função da temperatura.

A energia dipolar magnética para duas partículas semelhantes com o momento magnético  $\mu$  e separadas por uma distância  $r$  (distância de centro a centro entre duas partículas) é dada por [57]



$$E = \frac{\mu_0 \mu^2}{4\pi r^3}, \quad (4.4)$$

onde  $\mu_0$  é a permeabilidade no vácuo. Essa energia é reduzida em 1/27 quando duas partículas de Fe de 8 nm são separadas de 8 a 24 nm. Os grãos de wustita têm um tamanho de 16 nm. Depois de saturar a amostra, a proporção da magnetização remanente com a magnetização de saturação,  $M_r/M_S$ , tem valores de 0,23 e 0,43 nas temperaturas de 300K e 50K respectivamente. Um aumento dessa magnetização remanente reduzida com diluição foi reportado para nanopartículas de  $C_o$  de 7 nm dispersas em parafinas [58]. A 5K os valores de  $M_r/M_S$  aumenta de 0,3 a 0,49 para nanopartículas de  $C_o$  diluídas entre 100% e 2%. Sabe-se que para partículas não - interagentes com orientação aleatória uniaxial de eixo fácil, os valores de  $M_r/M_S$  será 0,5 [59]. Nosso resultado mostra uma alta redução da remanência, indicando uma baixa concentração de Fe, como mostrado no padrão de DRX.

Em campos superiores,  $H > 20$  kOe, a saturação de magnetização  $M_s$  pode ser calculada ajustando os dados de magnetização usando a expressão 4.1. A partir deste ponto, considerando o valor obtido da  $M_s$  e assumindo que a magnetização de saturação para  $\alpha$  - Fe é  $M_{(\alpha-Fe)} = 110$  emu/g [60], é possível calcular a contribuição de massa  $\alpha$  - Fe para o sinal magnético. Assim, a Figura 4.19 (b) também apresenta as mudanças da magnetização de saturação em função da temperatura. Neste caso, um aumento de  $M_s$  também é verificado à medida que a temperatura diminui, atingindo um valor de equilíbrio de  $\sim 23$  emu/g a temperaturas abaixo de 150 K. Em particular, para a temperatura de 100 K, o valor medido  $M_s = (23,09 \pm 0,02)$  emu/g e  $\chi = (1,65 \pm 0,01) \times 10^{-4}$  emu/gOe. Esse valor de  $M_s$  leva a uma contribuição de massa  $\alpha$  - Fe para o sinal magnético de  $\sim 23\%$ , um valor próximo dos encontrados através das medidas de DRX e  $M_s$ .

A Figura 4.20, apresenta o comportamento magnético em função da temperatura para a amostra F40c. Na Figura 4.20(a) temos as curvas de magnetização FC e ZFC na faixa de temperatura entre 50 K e 300 K. Ambas as curvas exibem características peculiares no intervalo de temperatura entre 175 K e 200 K. Observa-se nesse intervalo de temperatura uma mudança clara na inclinação. A curva FC mostra um pico amplo neste intervalo de temperatura. É possível observar que a magnetização aumenta à medida que a temperatura diminui de 300 K, atingindo o valor máximo em  $\sim 185$  K. A curva ZFC

mostra uma magnetização que diminui monotonicamente em toda a faixa de temperatura.

A derivada da curva ZFC, mostrada na Figura 4.20(b), exibe um máximo a uma temperatura de 185 K. Este valor é próximo da temperatura de Néel da fase da wustita, que é de 198 K [14]. Acima da temperatura de Néel, as nanopartículas podem experimentar interação dipolar entre elas, enquanto que abaixo as nanopartículas de ferro são acopladas por interação de troca na fase da wustita. Assim, em torno da temperatura de Néel, o campo efetivo atua na inversão das nanopartículas de ferro. Isso pode ter um impacto relevante no relaxamento térmico e na susceptibilidade magnética. As curvas ZFC e FC se separam em 300 K, isso pode ser atribuído à existência de barreiras de anisotropia magnética na fase  $\alpha$  - Fe. Não podemos esquecer que a wustita não é estequiométrica, então é esperado algum ferro/ferrimagnetismo devido aos seus momentos magnéticos não compensados. O aumento do sinal magnético a 190 K na curva FC pode estar relacionado a esta contribuição.

Nanopartículas de  $\alpha$  - Fe com tamanhos reduzidos apresentaram energia de anisotropia com uma ou duas ordens de grandeza maiores do que as observadas para o ferro bulk cujo valor é  $K_{bulk} = 4,8 \times 10^4 \text{ J/m}^3$  [61, 62]. Assim, usando a equação bem conhecida  $T_B = KV/25k_B$  [16], onde  $K$  é a constante de anisotropia,  $V$  é o volume da partícula e  $k_B$  é a constante de Boltzmann, é possível estimar a temperatura de bloqueio  $T_B$  a partir da anisotropia magnética. Neste caso, considerando nanopartículas de Fe com diâmetro de 8 nm e  $K \sim 5 \times 10^5 \text{ J/m}^3$  [61, 62], obtemos  $T_B \sim 400 \text{ K}$ . A partir desse valor da  $T_B$  calculado, parece indicar que as partículas já possam estar bloqueadas a 300 K.

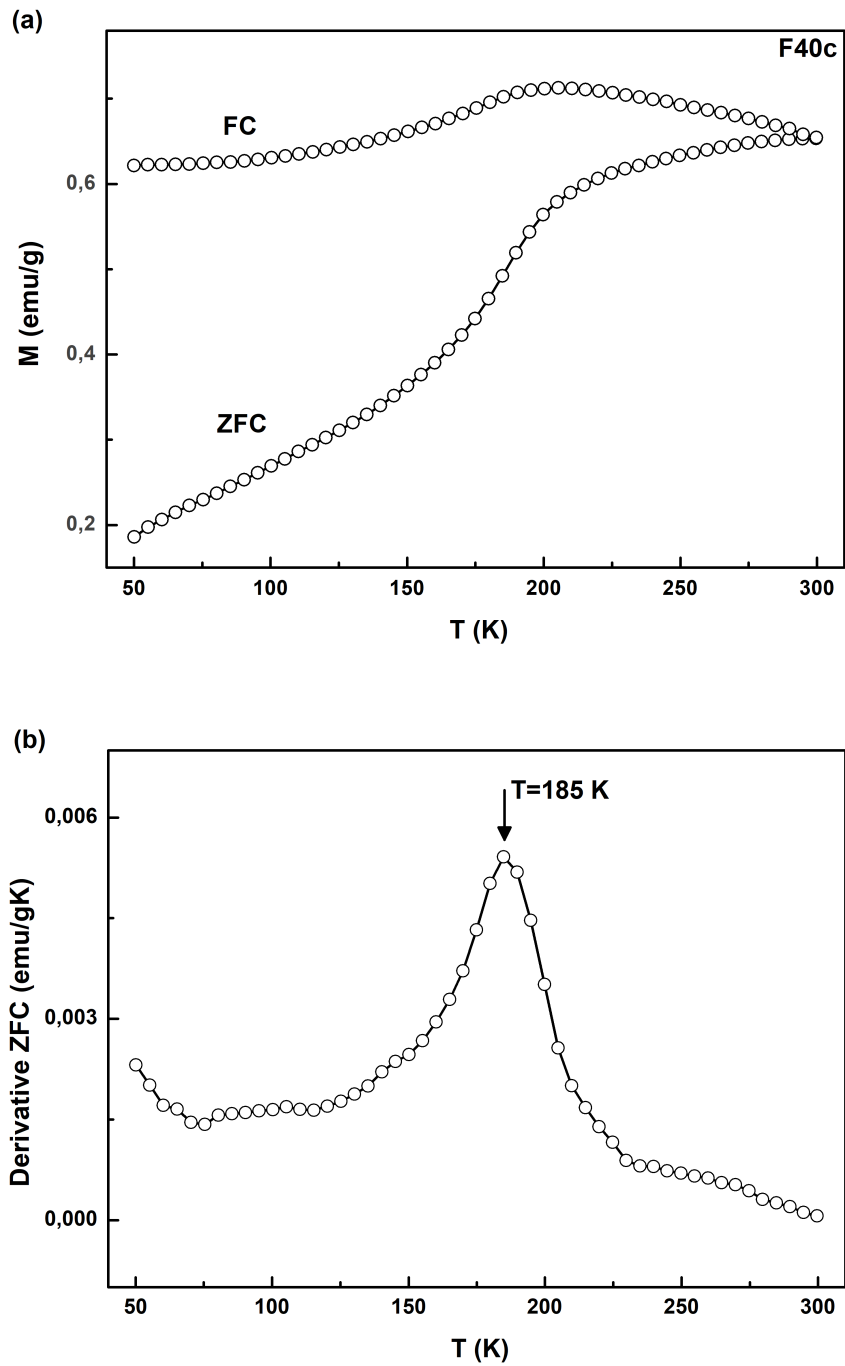


Figura 4.20: (a) Curvas de magnetização FC e ZFC em função da temperatura para a amostra F40c e (b) Derivada da magnetização ZFC em função da temperatura.

## 4.2.4 Estudo de Aquecimento das Nanopartículas

Como citado anteriormente, as nanopartículas de Fe podem ser valiosas para aplicações de hipertermia, pois apresentam propriedades importantes para essas aplicações, podemos citar como propriedades a alta magnetização de saturação, anisotropia magnética para a geração de calor através da relaxação de Néel ou de Brown e a biocompatibilidade com o organismo humano [63, 64]. Outra propriedade levada em conta é o tempo e a temperatura de aplicação, portanto, a geração de calor proporcionada pelas nanopartículas tem que ser capaz de aumentar a temperatura de 42°C - 45°C em um intervalo de tempo curto, para causar a lise das células cancerígenas enquanto as células normais permaneçam intactas por suportarem temperaturas mais elevadas [65, 66]. Por isso, foi realizado um estudo da liberação de calor, onde usamos um campo magnético alternado com uma frequência de 58 kHz e uma amplitude variando entre 90 e 210 Oe. Conforme observado na Figura 4.21 (a), a temperatura da amostra F40c tem uma clara dependência com a amplitude do campo como era de ser esperado, no entanto, a característica mais marcante consiste no valor da temperatura, que aumenta até  $\sim 46^\circ\text{C}$  em um curto intervalo de tempo de  $\sim 600$  s quando a amostra é submetida a um campo com amplitude de 207 Oe.

A taxa de absorção específica (SAR), que é a quantidade de energia absorvida a partir de um campo magnético alternado e convertida em energia interna (calor) por unidade de tempo e massa de Fe, é dada por [67]

$$SAR = C_{Fe} \frac{\Delta T}{\Delta t} \left( \frac{1}{m_{Fe}} \right), \quad (4.5)$$

onde  $C_{Fe}$  é a capacidade calorífica do ferro,  $\Delta T/\Delta t$  é o declive inicial na curva T vs. t, e  $m_{Fe}$  é o teor de ferro por grama de toda a amostra. Assumimos que a absorção de energia é devida à relaxação térmica das nanopartículas de ferro.

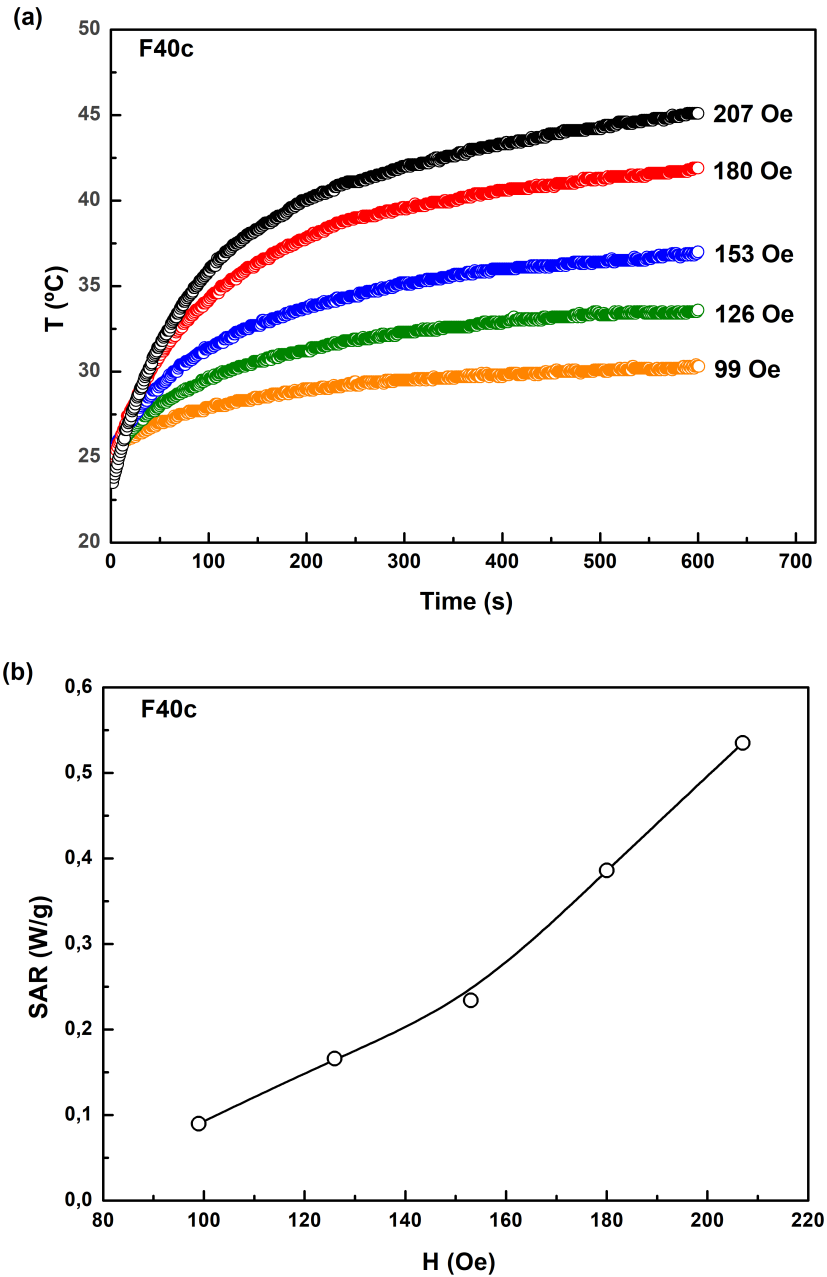


Figura 4.21: (a) Temperatura em função do tempo para a amostra F40c, quando é submetido a um campo magnético alternado com uma frequência de 58 kHz e amplitude de campo selecionados de 99, 126, 153, 180 e 207 Oe. (b) Valores de SAR como função da amplitude do campo, calculado a partir das curvas de temperatura versus tempo.

A Figura 4.21 (b) mostra os valores de SAR em função da amplitude do campo. Os valores de SAR, de 0,1 a 0,5 W/g, estão de acordo os valores obtidos utilizando condições experimentais semelhantes para sistemas de nanopartículas preparadas por evaporação de alvos de Fe e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com estequiometrias diferentes [68].

Os pequenos valores de SAR podem estar relacionados a vários fatores importan-

tes. Em primeiro lugar, a amplitude do campo magnético é menor que do que o campo coercivo das nanopartículas de ferro e, por esse motivo, as perdas de histerese são reduzidas, uma vez que, uma fração considerável de nanopartículas de Fe não contribui para o aquecimento da amostra. Além disso, o mecanismo de relaxamento browniano é considerado irrelevante, já que a amostra é um pó, não imerso em meio aquoso [69]. Dessa forma, o relaxamento de Néel de uma pequena fração de partículas de Fe é provavelmente o principal mecanismo responsável pelos valores do SAR. Apesar dos pequenos valores de SAR, a taxa de aquecimento é semelhante a vários resultados encontrados na literatura [69, 70].

Assim, devido as suas propriedades térmicas visíveis, associadas à alta estabilidade das partículas de Fe, além das boas propriedades magnéticas, as nanopartículas de  $\alpha$  - Fe produzidas em uma matriz de wüstita torna-se uma candidata muito atraente para aplicações biomédicas. Em particular, o valor da temperatura verificada e o curto intervalo de tempo de elevação da temperatura colocam este sistema como um possível agente de hipertermia para a terapia do câncer, uma vez que é, em princípio adequado para a ablação das células cancerosas através do calor, preservando os tecidos saudáveis.

## 4.3 AMOSTRA F99a

### 4.3.1 Análise da Influência do tempo da moagem na Estrutura Cristalina

A Figura 4.22, mostra os padrões de DRX juntamente com o refinamento Rietveld da amostra F99a, moída durante 99 horas a 300 rpm. Através do padrão de DRX foi possível identificar a presença das fases cristalinas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), com simetria cúbica e grupo espacial  $Fd\bar{3}mz$  [44], de wüstita (FeO) com simetria cúbica do grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  [52] e do Ferro ( $\alpha$ -Fe) com simetria cúbica e grupo espacial  $Im\bar{3}m$  [45]. Por ter aparecido a fase de wüstita nessa amostra, adotamos a mesma rota de investigação usada na amostra F40c, repetindo o DRX após oito semanas, com o intuito de verificar se a fase da wüstita continuava estável. O resultado obtido foi o mesmo, mostrando que não houve alteração nos padrões da amostra F99a. A partir dos dados do refinamento Rietveld foi possível confirmar a presença das fases cristalinas na amostra F99a com um percentual de concentração muito pequeno de  $\alpha$ -Fe. Também foi possível encontrar os

parâmetros de rede e estimar o tamanho médio de cristalito pela fórmula de Scherrer. Os valores de tamanho de cristalito e os demais parâmetros estruturais estão apresentados na tabela 4.7.

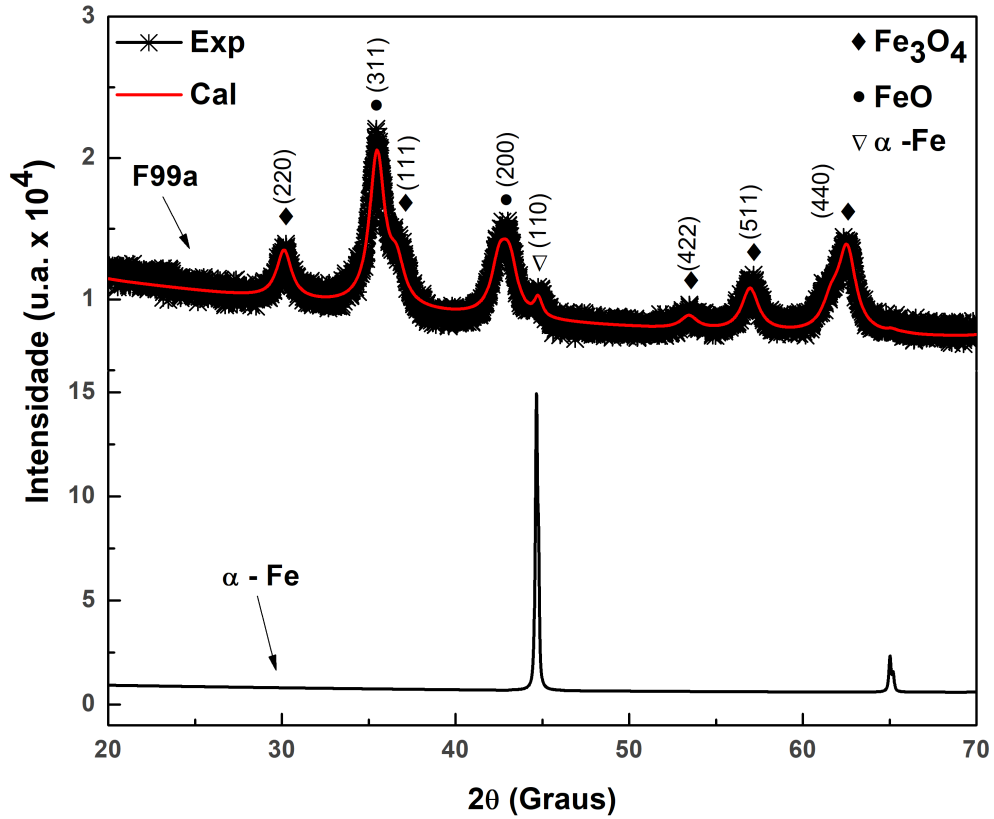


Figura 4.22: Padrões de DRX, refinamento Rietveld e os padrões de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [44],  $\text{FeO}$  [52] e  $\alpha\text{-Fe}$  [45] para a amostra F99a sintetizada pelo método da moagem de alta energia.

Tabela 4.7: Quantificação das fases e demais características estruturais obtidas pelo refinamento de Rietveld para as amostras F99a.

Tempo de moagem	Amostra	Velocidade (rpm)	Fase	Percentual em massa (% $\pm$ )	Parâmetro de rede a=b=c (Å)	Tamanho médio de cristalito (nm)
99 h	F99a	300	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	79	8,4148	10,4
			FeO	20	4,2630	10,6
			Fe	1	2,8693	24,7

A partir dos resultados da Tabela 4.1, 4.3 e 4.7 foi possível criar um gráfico para melhor visualização dos resultados. Podemos observar que mantendo a velocidade de rotação fixa em 300 rpm, o tamanho de cristalito diminui com o tempo de moagem

conforme na Figura 4.23. Conforme já mencionado anteriormente, esta diminuição está ligada ao alto grau de fragmentação das partículas [46].

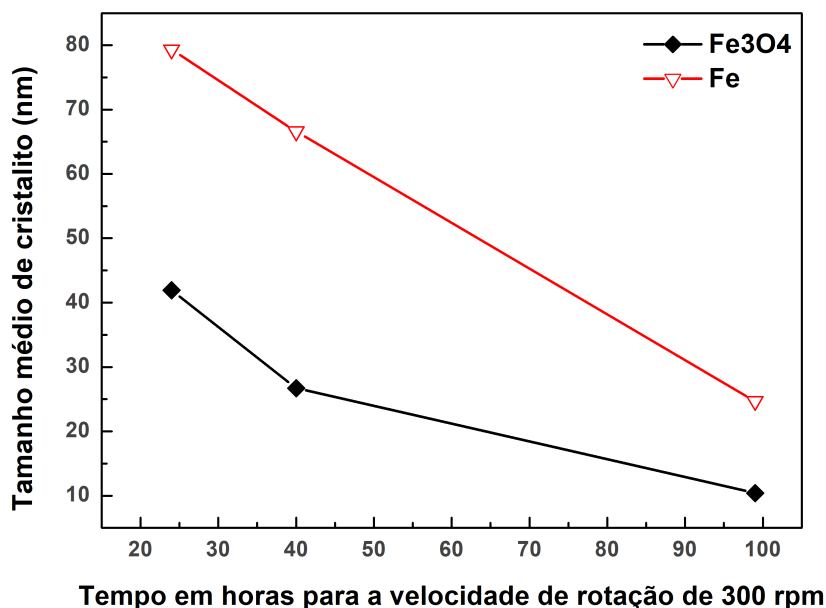


Figura 4.23: Tamanho médio de cristalito em função do tempo para velocidade de 300 rpm para amostras F24a, F40a e F99a.

O parâmetro de rede  $a$  da wustita da amostra F99a é 0,42630 nm. Este parâmetro está relacionado com a estequiometria variável devido a vacância de ferro na rede cristalina, conforme já relatada para a amostra F40c, a estequiometria variável tem a forma  $\text{Fe}_y\text{O}$ . O valor calculado para a amostra F99a é  $y = 0,851$  e o desvio estequiométrico observado para essa amostra é  $\text{Fe}_{0,851}\text{O}$ .

### 4.3.2 Análise da Influência do tempo da moagem nas propriedades Magnéticas

A Figura 4.24 (a) mostra as curvas de magnetização em função do campo magnético para temperaturas selecionadas no intervalo entre 300 e 5 K em campos de até 80 kOe. É possível notar que para as temperaturas entre 300 e 125 K não houve a manifestação do efeito de *exchange bias*. Para a curva de magnetização à temperatura de 5 K, é possível observar a aparência do efeito de *exchange bias* com o deslocamento para a esquerda ao longo do eixo do campo magnético, conforme ampliação da curva  $M \times H$  na origem (encarte da direita). Esse efeito é observado quando ocorre um acoplamento dos momentos magnéticos na interface de separação entre os materiais ferromagnético / anti-ferromagnético, ferrimagnético / antiferromagnético, ou ferrimagnético / ferromagnético



[48, 71]. Como a amostra F99a apresenta as fases de  $\alpha$  - Fe,  $Fe_3O_4$  e  $FeO$  conforme identificação nos padrões de DRX da Figura 4.22, que são ferromagnética, ferrimagnética e antiferromagnética respectivamente, podemos deduzir que está ocorrendo uma interação de troca nas interfaces das três fases presentes na amostra.

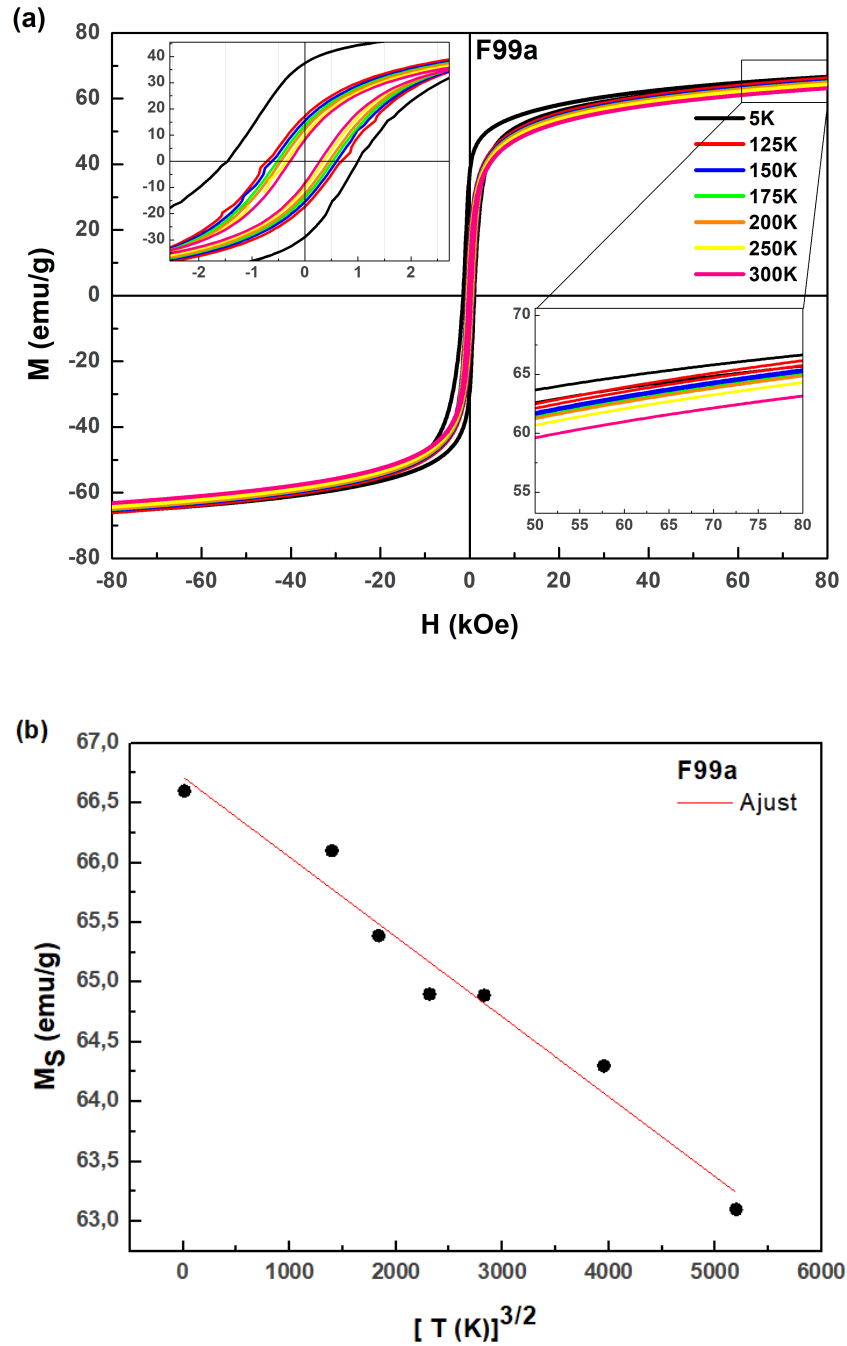


Figura 4.24: (a) Curvas de magnetização para as temperaturas de 300, 250, 200, 175, 150, 125 e 5 K para a amostra F99a. Ampliação da curva  $M \times H$  em torno da origem mostra em detalhes o deslocamento da curva a 5 K devido o efeito de *exchange bias*. (b) Medidas de Magnetização em função da temperaturas à Lei de Bloch  $T^{3/2}$ .

Na Figura 4.24 (b) temos o comportamento magnético em função da temperatura. Podemos observar que a magnetização aumenta com a redução da temperatura, onde em 5K temos a maior magnetização, estando de acordo com a lei de  $T^{3/2}$ , ou lei de Bloch.

Ainda na Figura 4.24 (a) observa-se claramente que existe uma dependência do aumento da magnetização remanente  $M_r$  e do campo coercivo  $H_C$  com a redução da temperatura nas medidas. Provavelmente esse aumento do campo coercivo está ligado ao ordenamento magnético que ocorre em baixas temperaturas [48]. Como dito anteriormente, a amostra é composta por uma fase antiferromagnética  $FeO$ , e em baixas temperaturas ela se ordena antiferromagneticamente, fazendo com que o campo coercivo  $H_C$  aumente consideravelmente, conforme podemos observar na Figura 4.25. Os valores da magnetização a 80 kOe, campo coercivo  $H_C$  e magnetização remanente  $M_r$  obtidos das curvas de histerese estão apresentados na Tabela 4.8.

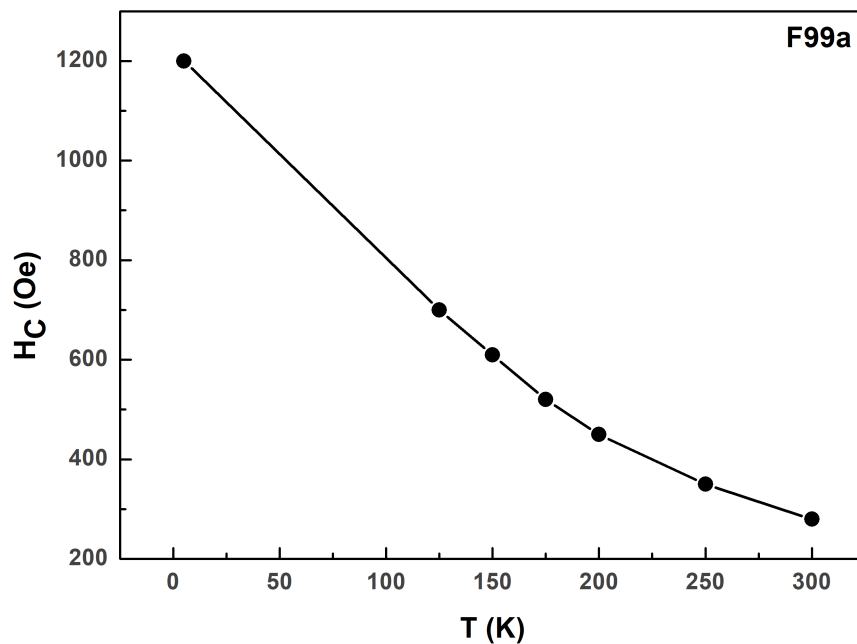


Figura 4.25: (a) Curva do campo coercivo  $H_C$  em função da temperatura.

Tabela 4.8: Resultados obtidos a partir das curvas de magnetização em função do campo aplicado para a amostras F99a.

Amostra	Temperatura T (K)	Coercividade Hc (kOe)	Exchange bias $H_{EB}$ (kOe)	Mag. Remanente Mr (emu/g)	Mag. Saturação Ms (emu/g)	Quadratura Mr/Ms	Anisotropia Efetiva $K_e$ (J/m <sup>3</sup> )
F99a	300	0,28	-	8,2	63,1	0,1	$4,72 \times 10^5$
	250	0,35	-	9,7	64,3	0,2	$4,74 \times 10^5$
	200	0,45	-	12,2	64,8	0,2	$4,69 \times 10^5$
	175	0,52	-	13,7	64,9	0,2	$4,77 \times 10^5$
	150	0,61	-	15,3	65,4	0,2	$4,80 \times 10^5$
	125	0,7	-	17,2	66,1	0,3	$4,76 \times 10^5$
	5	-	0,225	37,7	66,6	0,6	$4,68 \times 10^5$

A Figura 4.26 (a), apresenta o comportamento magnético em função da temperatura para a amostra F99a, com campo que variam de 3 kOe até 9 kOe. As curvas de magnetização FC e ZFC foram realizadas na faixa de temperatura entre 5 e 300 K. Podemos observar que a temperatura que separa as curvas FC e ZFC a qual é chamada de Temperatura de irreversibilidade ( $T_{irr}$ ) se desloca para valores menores conforme aumenta o valor do campo aplicado. Provavelmente esse deslocamento seja em virtude dos campos gerarem energia magnética capaz de superar as barreiras de anisotropia magnética entre as prováveis orientações dos momentos magnéticos em equilíbrio, sugerido uma reorientação dos spins no plano de fácil magnetização, conforme relatado na literatura [72]. Essa reorientação dos spins provocando o deslocamento da temperatura de irreversibilidade pode ser interpretada como sendo um índice do comportamento *spin-glass*. O *spin-glass* é um tipo de magnetismo que surge devido os conflitos nas interações entre os momentos magnéticos da amostra congelados em direções aleatórias abaixo de certa temperatura  $T_f$  (temperatura de congelamento), impossibilitando acoplamento do tipo ferromagnético (FM) e antiferromagnético (AFM) [73].

Para verificar se a amostra F99a apresenta o comportamento de *spin-glass* fizemos uma investigação da evolução da temperatura de irreversibilidade em função do campo aplicado através da equação de Almeida - Thouless  $H^{2/3} \sim (1 - T_{irr}/T_0)$ , onde  $T_0$  representa a temperatura no campo igual a zero. Com os dados obtidos da investigação do comportamento da  $T_{irr}$  pelo campo  $H^{2/3}$  foi possível construir a Figura 4.26 (b), e após o ajuste podemos observar a linha de Almeida - Thouless com boa linearidade, além da temperatura do possível congelamento  $T_f$  que é de 185 K. Segundo [72], essa temperatura não deve estar distante da temperatura de Néel, confirmando assim com a amostra que tem a fase de wustita e temperatura de Néel de 198 K. Vale ressaltar que essa amostra

apresentou bom comportamento comparado ao estado de *spin-glass*. Porém, somente a dependência da temperatura de irreversibilidade com o campo não seria informação suficiente para confirmar o estado de *spin-glass*, pois a linha de Almeida - Thouless pode ocorrer em materiais superparamagnéticos, materiais que contenham ferro com domínio fixo e envelhecimento magnético [72]. Por isso, precisamos investigar mais a amostra utilizando outras técnicas para que possamos comprovar o estado de *spin-glass*.

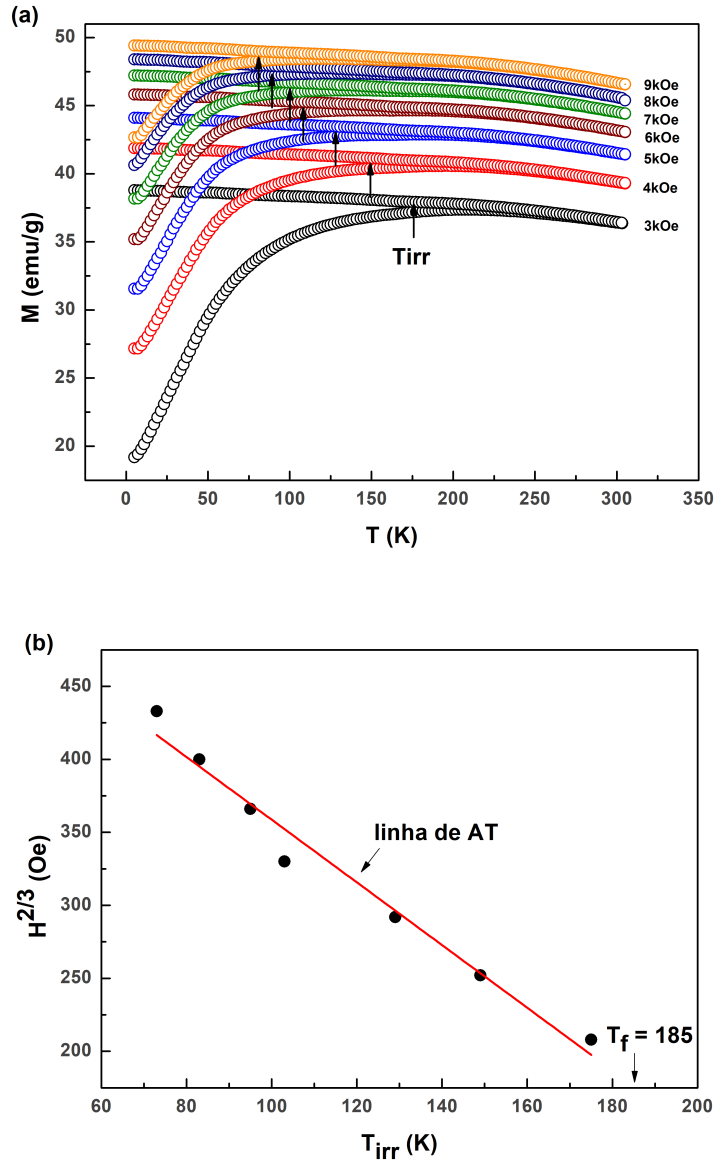


Figura 4.26: (a) Medidas de magnetização ZFC/FC em função da temperatura de 5 a 300 K para valores de campo de 3 kOe a 9 kOe. (b) Valores observados experimentalmente para temperatura de irreversibilidade ( $T_{irr}$ ) com ajuste da linha de Almeida - Thouless (AT).

## Capítulo 5

# CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foram sintetizados nanocompósitos dos tipos Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe/Fe<sub>y</sub>O e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>y</sub>O através do método da moagem de alta energia. Para entender o efeito da moagem na formação dos nanocompósitos foram adotados os tempos de moagem de 24 e 40 h com velocidade de 300, 400 e 600 rpm e 99 h com velocidade de 300 rpm. Os produtos da moagem foram caracterizados estrutural e magneticamente utilizando-se as técnicas experimentais de Difração de Raios X, Espectroscopia Mössbauer, Magnetometria e Hipertermia Magnética.

Através dos dados obtidos na difração de raios X juntamente com o refinamento Rietveld, foi possível identificar, quantificar e determinar os tamanhos médios dos cristallitos e parâmetros de redes das fases cristalinas dos nanocompósitos citados acima. Para as amostras moídas a 24 h, os dados sugerem que a moagem de alta energia promove uma redução nos tamanho médio dos cristallitos com o aumento da velocidade de rotação devido ao alto grau de fragmentação das partículas e um aumento nos parâmetros de redes associado ao Fe que inicialmente esteja se dissolvendo no contorno de grão da magnetita, provocando um aumento na fração volumétrica. Já para as amostras moídas a 40 h, foi observado que, ao aumentar a velocidade da moagem de alta energia para 600 rpm, a amostra sofreu uma mudança na estrutura cristalina, surgindo a fase da wüstita, devido altas temperaturas no vaso da moagem, justificada pelo tempo que o vaso ficou submetido a velocidade de 600 rpm, fornecendo assim energia e pressão suficiente para os reagentes. Por fim, para amostra moída a 99 h, o tempo de moagem teve influência significativa na diminuição da concentração de Fe na amostra, assim como na mudança de parte da estrutura cristalina, formando a fase de wüstita juntamente com magnetita. Os dados

da espectroscopia Mössbauer para a amostra F40c confirmaram a fase de ferro e wüstita estando de acordo com os dados de DRX.

Para as medidas magnéticas, os dados revelaram que houve uma redução na magnetização de saturação nas amostras conforme aumentava a velocidade e o tempo da moagem, em virtude da redução da concentração de ferro. Porém, essa diminuição não se deve apenas a concentração de ferro, mas também à diminuição da temperatura, obedecendo a lei de Bloch. A temperatura também foi objeto de estudo nas medidas magnéticas da amostra F40c e F99a, por apresentar o efeito de *exchange bias*, comportamento associado ao acoplamento entre as fases ferromagnéticas e antiferromagnética. Medidas de hipertermia realizadas na amostra F40c mostram-se atraentes para aplicações biomédicas, devido à alta estabilidade das nanopartículas de ferro produzidas em matriz de wüstita.

Medidas magnéticas em função da temperatura realizadas na amostra F99a sugerem um deslocamento da temperatura de irreversibilidade, indicando um provável comportamento de *spin glass* de acordo com Almeida - Thouless. Porém, não há informação suficiente para confirmar o estado de *spin glass*.

Como perspectivas, daremos continuidade na investigação do estado de *spin glass* para a amostra F99a, pois a confirmação requer novas caracterizações utilizando outras técnicas como susceptibilidade em função da temperatura.

Além dos resultados apresentados aqui, estão sendo analisadas as medidas de espectroscopia Mössbauer realizadas em várias temperaturas abaixo da temperatura de Néel para a amostra F99a, com intuito de confirmar e caracterizar as fases presentes na amostra. De posse dos resultados, pretende-se entender o comportamento do estado *spin glass*.

# Referências Bibliográficas

- [1] HILGER, I.; KAISER, W. A. Iron oxide-based nanostructures for mri and magnetic hyperthermia. *Nanomedicine, Future Medicine*, v. 7, n. 9, p. 1443–1459, 2012.
- [2] BAÑOBRE-LÓPEZ, M.; TEIJEIRO, A.; RIVAS, J. Magnetic nanoparticle-based hyperthermia for cancer treatment. *Reports of Practical Oncology & Radiotherapy*, Elsevier, v. 18, n. 6, p. 397–400, 2013.
- [3] IWASAKI, T. et al. Mechanochemical preparation of magnetite nanoparticles by coprecipitation. *Materials Letters*, Elsevier, v. 62, n. 25, p. 4155–4157, 2008.
- [4] SHECHTER, H.; HILLMAN, P.; RON, M. Mössbauer study of the structure and decomposition of wüstite. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 37, n. 8, p. 3043–3047, 1966.
- [5] GARCIA, E. C. de S. R. *Síntese e Caracterização de Nanocompósitos de Partículas de  $\alpha$ -Fe, Wüstita e Magnetita para Aplicações Biomédicas*. Tese (Física) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.
- [6] LU, Z. et al. Large low-field magnetoresistance in nanocrystalline magnetite prepared by sol-gel method. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 110, n. 47, p. 23817–23820, 2006.
- [7] AHN, T. et al. Formation pathways of magnetite nanoparticles by coprecipitation method. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 116, n. 10, p. 6069–6076, 2012.
- [8] CHIN, S. F.; PANG, S. C.; TAN, C. H. Green synthesis of magnetite nanoparticles (via thermal decomposition method) with controllable size and shape. 2011.

- [9] MAUVERNAY, B. et al. Nanocomposite  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}/\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  thin films prepared by rf sputtering and revealed by magnetic coupling effects. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 320, n. 1, p. 58–62, 2008.
- [10] MOZAFFARI, M. et al. Magnetic properties of mechanochemically prepared iron-wüstite ( $\text{Fe}-\text{Fe}_x\text{O}$ ) nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 321, n. 19, p. 2981–2984, 2009.
- [11] G.F.GOYA. Magnetic interactions in ball-milled spinel ferrites. *Journal of Materials Science*, v. 39, p. 5045–5049, 2004.
- [12] BERGER, S.; PORAT, R.; ROSEN, R. Nanocrystalline materials :a study of wc-based hard metals. *Progress in Materials Science*, v. 42, p. 311–320, 1997.
- [13] JONSSON, T. et al. Aging in a magnetic particle system. *Physical review letters*, APS, v. 75, n. 22, p. 4138, 1995.
- [14] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to magnetic materials*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1972.
- [15] BONETTI, E. et al. Synthesis by ball milling and characterization of nanocrystalline  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  composite system. *Journal of applied physics*, AIP, v. 89, n. 3, p. 1806–1815, 2001.
- [16] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to magnetic materials*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2009.
- [17] CAN, M. M. et al. Effect of milling time on the synthesis of magnetite nanoparticles by wet milling. *Materials Science and Engineering: B*, Elsevier, v. 172, n. 1, p. 72–75, 2010.
- [18] YU, Q. et al. Verwey transition in single magnetite nanoparticles. *Physical Review B*, APS, v. 90, n. 7, p. 075122, 2014.
- [19] MCCAMMON, C.; LIU, L.-g. The effects of pressure and temperature on nonstoichiometric wüstite,  $\text{Fe}_x\text{O}$ : The iron-rich phase boundary. *Physics and Chemistry of Minerals*, Springer, v. 10, n. 3, p. 106–113, 1984.



- [20] LUCIANO, A. *Síntese e Caracterização de Compostos Obtidos por Moagem de Alta Energia do Sistema Fe-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Dissertação (Física) — Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2004.
- [21] YANG, B. et al. Chemical synthesis of fe/fe<sub>3</sub>o<sub>4</sub> core-shell composites with enhanced soft magnetic performances. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 428, p. 6–11, 2017.
- [22] SHARMA, S. et al. Synthesis and ageing effect in feo nanoparticles: Transformation to core-shell feo/fe<sub>3</sub>o<sub>4</sub> and their magnetic characterization. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 509, n. 22, p. 6414–6417, 2011.
- [23] MILHEIRO, F. A. C. Produção e caracterização de pós compósitos nanoestruturados do metal duro wc-10co por moagem de alta energia. *Universidade Estadual do Norte Fluminense, Dissertação de Mestrado, Campos dos Goytacases, RJ*, 2006.
- [24] MATTEAZZI, P.; CAËR, G. L.; MOCELLIN, A. Synthesis of nanostructured materials by mechanical alloying. *Ceramics International*, Elsevier, v. 23, n. 1, p. 39–44, 1997.
- [25] CHEN, D.; NI, S.; CHEN, Z. Synthesis of fe<sub>3</sub>o<sub>4</sub> nanoparticles by wet milling iron powder in a planetary ball mill. *China Particuology*, Elsevier, v. 5, n. 5, p. 357–358, 2007.
- [26] CARVALHO, J. D. et al. Synthesis of magnetite nanoparticles by high energy ball milling. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 275, p. 84–87, 2013.
- [27] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, v. 46, p. 1–184, 2001.
- [28] ROCHA, R. de A. *Síntese e Caracterização de Nano-Pós de Hexaferrita de Estrôncio Produzidos por Moagem de Alta Energia*. Dissertação (Física) — Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.
- [29] OLIVEIRA, T. P. *Efeito de Moagem de Alta Energia na Densificação e Microestrutura do Compósito Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cu*. Dissertação (Engenharia Mecânica) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

- [30] BARBOSA, G. F. *Sínteses e Caracterizações Estruturais, Magnéticas e Estabilidade Térmica das ligas  $Fe_{64}Co_7Nd_3Zr_6B_{20}$  e  $Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_{10}B_{20}$* . Tese (Ciência de Materiais) — Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.
- [31] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. *Marcel Dekker*, 2004.
- [32] MOURA, K. O. *Efeito do dopante nas propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de  $Ni_{1-x}A_x$  ( $A=Fe$  e  $Cr$ )*. Dissertação (Física) — Universidade Federal de Sergipe, são cristovão, 2012.
- [33] FABRIS, J. D.; COEY, J. M. D. Espectroscopia mössbauer do 57fe e medidas magnéticas na análise de geomateriais. UFMG, Belo Horizonte, 2002.
- [34] MARGULIES, S.; DEBRUNNER, P.; FRAUENFELDER, H. Transmission and line broadening in the mossbauer effect. *Nuclear Instrumens and Methods*, v. 21, p. 217–231, 1963.
- [35] CARDOSO, L. H. G. *Nanopartículas de Magnesioferrita produzidas pelo método sol-gel/combustão*. Dissertação (Ciências dos Materiais) — Instituto Militar de Engenharia(IME), Rio de Janeiro, 2008.
- [36] MAGALHÃES, F. *Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento Redox de Efluentes Aquosos*. Tese (Química) — Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- [37] HANNICKEL, A. *Estudo de nanopartículas de magnetita obtidas pelos Métodos de coprecipitação, biossíntese e moagem*. Dissertação (Mestrado) — Instituto Militar de Engenharia(IME), Rio de Janeiro, 2011.
- [38] GÜTLICH, P.; BILL, E.; TRAUTWEIN, A. X. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Applications*. [S.l.]: Springer, 2010.
- [39] LIMA, R. J. da S. *Efeitos de agentes quelantes no processo de crescimento de nanopartículas de  $\alpha-Fe_2O_3$* . Tese (Física) — Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, 2013.
- [40] SOUZA, K. C. de. *síntese e caracterização de nanopartículas e nanocompósitos magnéticos para aplicações biomédicas*. Tese (química) — Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

- [41] ITO, A. et al. Medical application of functionalized magnetic nanoparticles. *Journal of bioscience and bioengineering*, Elsevier, v. 100, n. 1, p. 1–11, 2005.
- [42] KAWACHITA, M. et al. preparation of ferrimagnetic magnetite microspheres for in situ hyperthermic treatment of cancer. *Biomaterials*, v. 26, p. 2231–2238, 2005.
- [43] BAE, S. et al. Ac magnetic-field-induced heating and physical properties of ferrite nanoparticles for a hyperthermia agent in medicine. *IEEE Transactions on nanotechnology*, IEEE, v. 8, n. 1, p. 86–94, 2009.
- [44] OKUDERA, H. Single crystal x-ray studies of cation-deficient magnetite. *Zeitschrift fur Kristallographie*, ROLDENBOURG VERLAG LEKTORAT M/N, K BERBERNERLINGER, POSTFACH 80 13 60, D-81613 MUNCHEN, GERMANY, v. 212, n. 6, p. 458–461, 1997.
- [45] OWEN, E.; YATES, E. Xli. precision measurements of crystal parameters. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, Taylor & Francis, v. 15, n. 98, p. 472–488, 1933.
- [46] PINTO, G. B. *Análise do efeito do tempo da moagem de alta energia no tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina do WC-Co*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.
- [47] TAKIMI, A. S. Obtenção de superligas nicraiy nanoestruturadas por moagem de alta energia e sua aplicação por aspensão térmica hipersônica (hvof). 2004.
- [48] HERNÁNDEZ, E. P. *Propriedades Estruturais e Magnéticas de Pós Nanocristalinos de MnO/FeCo Obtidos por Mecano-Síntese*. Dissertação (Ciências de Materiais) — Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2003.
- [49] KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. [S.l.]: Wiley, 1996.
- [50] KAUL, S. Detailed magnetization study of an amorphous ferromagnet. *Physical Review B*, APS, v. 24, n. 11, p. 6550, 1981.
- [51] HOU, D.-L.; NIE, X.-F.; LUO, H.-L. Magnetic anisotropy and coercivity of ultrafine iron particles. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 188, n. 1-2, p. 169–172, 1998.

- [52] JAY, A.; ANDREWS, K. Note on oxide systems pertaining to steel-making furnace slags- $\text{feo-mno}$ ,  $\text{feo-mgo}$ ,  $\text{cao-mno}$ ,  $\text{mgo-mno}$ . *Journal of the Iron and Steel Institute*, INST MATERIALS 1 CARLTON HOUSE TERRACE, LONDON SW1Y 5DB, ENGLAND, v. 152, n. 2, p. 15–18, 1945.
- [53] ROTH, W. Defects in the crystal and magnetic structures of ferrous oxide. *Acta Crystallographica*, International Union of Crystallography, v. 13, n. 2, p. 140–149, 1960.
- [54] WILKINSON, C. et al. Polarized neutron diffraction and moessbauer effect study of the magnetic ordering in wustite,  $\text{feyo}$ . *Inorganic Chemistry*, ACS Publications, v. 23, n. 20, p. 3136–3141, 1984.
- [55] MCCAMMON, C.; PRICE, D. Mössbauer spectra of  $\text{fe}_x\text{o}$  ( $x > 0.95$ ). *Physics and chemistry of minerals*, Springer, v. 11, n. 6, p. 250–254, 1985.
- [56] HOPE, D. A.; CHEETHAM, A. K.; LONG, G. J. A neutron diffraction, magnetic susceptibility, and moessbauer-effect study of the (manganese iron) oxide ( $(\text{mnxfel-x})\text{yo}$ ) solid solutions. *Inorganic Chemistry*, ACS Publications, v. 21, n. 7, p. 2804–2809, 1982.
- [57] HANSEN, M. F.; MØRUP, S. Models for the dynamics of interacting magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 184, n. 3, p. L262–274, 1998.
- [58] HELD, G. et al. Competing interactions in dispersions of superparamagnetic nanoparticles. *Physical Review B*, APS, v. 64, n. 1, p. 012408, 2001.
- [59] STONER, E. C.; WOHLFARTH, E. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, JSTOR, p. 599–642, 1948.
- [60] JOSEYPHUS, R. J. et al. Size controlled  $\text{fe}$  nanoparticles through polyol process and their magnetic properties. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 123, n. 2, p. 487–493, 2010.
- [61] LACROIX, L.-M. et al. Ultrasmall iron nanoparticles: Effect of size reduction on anisotropy and magnetization. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 103, n. 7, p. 07D521, 2008.

- [62] MONSON, T. C. et al. Large enhancements of magnetic anisotropy in oxide-free iron nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 331, p. 156–161, 2013.
- [63] HABIB, A. et al. Evaluation of iron-cobalt/ferrite core-shell nanoparticles for cancer thermotherapy. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 103, n. 7, p. 07A307, 2008.
- [64] LEE, J.-H. et al. Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction. *Nature nanotechnology*, Nature Research, v. 6, n. 7, p. 418–422, 2011.
- [65] HERGT, R. et al. Magnetic particle hyperthermia: nanoparticle magnetism and materials development for cancer therapy. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 18, n. 38, p. S2919, 2006.
- [66] WUST, P. et al. Hyperthermia in combined treatment of cancer. *The lancet oncology*, Elsevier, v. 3, n. 8, p. 487–497, 2002.
- [67] MA, M. et al. Size dependence of specific power absorption of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles in ac magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 268, n. 1, p. 33–39, 2004.
- [68] SIMEONIDIS, K. et al. Fe-based nanoparticles as tunable magnetic particle hyperthermia agents. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 114, n. 10, p. 103904, 2013.
- [69] DEATSCH, A. E.; EVANS, B. A. Heating efficiency in magnetic nanoparticle hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 354, p. 163–172, 2014.
- [70] BURNHAM, P. et al. Magnetization and specific absorption rate studies of ball-milled iron oxide nanoparticles for biomedicine. *Journal of Nanoparticles*, Hindawi Publishing Corporation, v. 2013, 2013.
- [71] MEIKLEJOHN, W. Exchange anisotropy - a review. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 33, n. 3, p. 1328–1335, 1962.
- [72] SINGH, M. K. et al. The almeida-thouless line in bifeo<sub>3</sub>: is bismuth ferrite a mean field spin glass? *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 21, n. 4, p. 042202, 2008.

- [73] GURGEL, T. T. *Caracterização estrutural e magnética de cromitas produzidas pelo método de coprecipitação*. Dissertação (Física) — Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2016.