

# Nanopartículas Magnéticas: Simulações de Curvas de Magnetização em Função do Campo para o Regime Superparamagnético

(MAGNETIC NANOPARTICLES: SIMULATIONS OF MAGNETIZATION CURVES AS A FUNCTION OF THE FIELD FOR THE SUPERPARAMAGNETIC REGIME)

GUILHERME MOISÉS SAMPAIO\*, ANA LÚCIA BRANDL†, JOÃO PAULO B. FALLEIROS‡

Universidade Federal de São Carlos / UFSCar - (Campus Sorocaba), Sorocaba - SP, Brasil.

## Resumo

*A compreensão dos fenômenos ligados ao magnetismo permitiu avanços nos mais variados campos do conhecimento e diversas aplicações modernas que hoje fazem parte do nosso cotidiano. Especificamente, as nanopartículas (NPs) magnéticas têm despertado um grande interesse por parte dos pesquisadores nas últimas décadas. Esta curiosidade devido às suas propriedades diferenciadas é decorrente de suas dimensões reduzidas e de interações de superfície. Um dos principais fenômenos físicos que surgem ao se reduzir o tamanho de partículas magnéticas é o chamado superparamagnetismo. Neste artigo são apresentados os resultados e a análise das medidas das curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado  $M(H)$ , assim como uma descrição e entendimento do formalismo matemático ligado ao fenômeno magnético em nanoescala por meio da aplicação do modelo proposto por Langevin à NPs magnéticas em regime superparamagnético não-interagente. Neste sentido, utilizamos de simulações teóricas de curvas de magnetização em função do campo aplicado a fim de estudar alguns parâmetros e verificar a sua compatibilidade com dados de caracterização magnética obtidos para amostras de NPs de magnetita. Desta forma,*

---

\*Graduado em Física. Mestre em Ciência dos Materiais pela Universidade Federal de São Carlos / UFSCar - (Campus Sorocaba). Atua como Professor de Física. E-mail: [guilherme.dydx@gmail.com].

†Professora do Departamento de Física, Química e Matemática - (DFQM) da Universidade Federal de São Carlos / (UFSCar - Campus Sorocaba). Doutora em Física pela Unicamp. Atualmente, trabalha com pesquisa na área de Magnetismo e Propriedades Magnéticas de Sistemas Nanoestruturados. E-mail: [albrandl@ufscar.br].

‡Graduado em Engenharia de Produção pela Universidade Federal de São Carlos / (UFSCar - Campus Sorocaba).

*pudemos obter informações relevantes para a análise do comportamento magnético relativo a estes sistemas nanoparticulados.*

**Palavras-chave:** Nanopartículas magnéticas; Superparamagnetismo; Simulações.

### Abstract

*The comprehension of the phenomena related to magnetism allowed advances in the most varied fields of knowledge and several modern applications that are now part of our daily lives. Specifically, the magnetic nanoparticles (NPs) have attracted a great interest from researchers in recent decades. This curiosity comes from its unique properties due to its reduced dimensions and surface interactions. One of the main physical phenomena that appear when we reduce the size of a magnetic particle is called superparamagnetism. This paper presents the results and analysis of the measurements of magnetization curves as a function of the external applied magnetic field  $M(H)$ , as well as a description and understanding of the mathematical formalism attached to the magnetic phenomenon at nanoscale through the application of the Langevin's model proposed to magnetic NPs in superparamagnetic and non-interacting regime. In this sense, we use theoretical simulations of magnetization curves as a function of the applied field to study some parameters and verify its compatibility with magnetic characterization data obtained for samples of magnetite NPs. In this way, we could obtain relevant information to the analysis of the magnetic behavior related to these nanoparticulate systems.*

**Keywords:** Magnetic Nanoparticles; Superparamagnetism; Simulations.

## 1 INTRODUÇÃO

Partículas ferromagnéticas de dimensões nanométricas são fortemente influenciadas pela agitação térmica [1]. Esta agitação térmica que afeta o sistema pode ser descrita como movimentos de agitação que influenciam especialmente objetos nanométricos ou ainda menores, como os átomos e as moléculas. Exemplos destas agitações térmicas podem ser visualizados sem grandes dificuldades em nosso cotidiano como por exemplo, na evaporação de certa quantidade de água quando aquecida até atingir o seu ponto de ebulição.

Quando um material ferromagnético atinge tamanhos nanométricos, os momentos de dipolo magnético de todos os átomos que compõem a nanoestrutura apresentam uma configuração do tipo monodomínio, onde temos todos os momentos magnéticos apontando para uma mesma direção. Dependendo dos tamanhos característicos das nanopartículas (NPs) magnéticas, as flutuações térmicas resultantes da própria temperatura ambiente já tornam-se suficientes para impedir que o vetor momento magnético total ( $\mu_{total}$ ) continue direcionado para uma mesma orientação fixa, fazendo com que haja uma oscilação entre os seus estados de equilíbrio a uma taxa que pode chegar até a 1 trilhão (10) de vezes por segundo! [1].

Com isso, NPs magnéticas que apresentarem uma barreira de energia anisotrópica<sup>1</sup> menor do que a energia térmica do sistema irão sofrer reversões em sua magnetização, a uma taxa temporal que apresenta

<sup>1</sup>A influência da anisotropia magnética é descrita essencialmente como sendo a dependência do comportamento de um material magnético com relação à uma orientação cristalográfica, fazendo-o apresentar uma preferência de se magnetizar em uma determinada direção [2].

um tempo característico de oscilação entre estas duas posições estáveis, chamado de tempo de relaxação magnética [3].

Contudo, é sabido que as propriedades dinâmicas das NPs magnéticas acabam estando vinculadas também ao tempo de medida que é aplicado a cada experimento. Este tempo característico de medida pode variar de cerca de (100 s) (para uma medida magnética convencional utilizando-se magnetômetros VSM ou SQUID) até valores de tempo muito pequenos, da ordem de ( $10^{-8}$ s) (como em medidas de Espectroscopia Mössbauer) [4].

É apenas com a aplicação de um campo magnético externo de elevada intensidade que se torna possível estabelecer que o vetor momento magnético resultante se orientará para uma determinada direção fixa. Neste sentido, o conjunto de NPs ferromagnéticas passa a apresentar agora um comportamento semelhante ao de um material com características paramagnéticas, com a diferença de que estes nanomateriais passam a exibir valores de momentos magnéticos extremamente altos<sup>2</sup>.

Diz-se portanto, que essas NPs encontram-se em um regime superparamagnético, termo introduzido por Bean e Livingston [5].

## 2 Relaxação Magnética

Como mencionado anteriormente, o momento de dipolo magnético de uma NP que se encontra em um regime superparamagnético oscila de um estado de equilíbrio para outro se houver energia térmica suficiente. Neste sentido, torna-se conveniente definir o tempo característico destes "saltos" sobre a barreira energética, ou seja, determinar o tempo característico de relaxação magnética destas NPs.

O tempo de relaxação característico destas mudanças de estado entre os dois mínimos de energia pode ser descrito matematicamente por [3]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right), \quad (1)$$

onde temos que (KV) representa a barreira de energia anisotrópica, sendo (K) a constante de anisotropia, (V) o volume da nanopartícula, ( $k_B T$ ) é a energia térmica associada ao sistema, onde ( $k_B$ ) é a constante de Boltzmann e (T) é a temperatura do sistema. A constante ( $\tau_0$ ) é um valor de ordem de grandeza entre ( $10^{-9}$ s) e ( $10^{-10}$ s) (determinado empiricamente ou estimado teoricamente) para um caso de anisotropia uniaxial e, onde ( $KV \gg k_B T$ ) [6, 7]. Sendo que o inverso de ( $\tau_0$ ) é a chamada frequência de tentativas de salto pela barreira de anisotropia ( $f_0$ ), o que denota portanto um valor de magnitude entre ( $10^9$ Hz) e ( $10^{10}$ Hz). Esta [Eq. (1)] utilizada para se estimar o tempo característico de relaxação de uma NP, juntamente com os seus pressupostos é conhecida dentro do estudo de nanomagnetismo como modelo de Néel-Brown [8].

Analisando-se a [Eq. (1)], podemos verificar que o tempo de relaxação ( $\tau$ ) de uma NP é proporcional ao seu volume, isto é, NPs com diâmetros maiores exibirão um tempo maior para que o seu momento

<sup>2</sup>Sabe-se que para materiais paramagnéticos normais, o valor da intensidade do momento magnético é de apenas alguns poucos magnetons de Böhr, enquanto que, para uma partícula de ferro (Fe) com uma geometria esférica de por exemplo, (50 nm de diâmetro), a intensidade do momento magnético é de aproximadamente ( $12000 \mu_B$ ) [4].

de dipolo magnético possa sofrer uma reversão em seu sentido, evidenciando desta forma o seu perfil exponencial.

Contudo, também é possível observarmos que o tempo de relaxação está ligado à temperatura do sistema, ou seja, quanto maior for a temperatura (mais energia térmica associada ao sistema), mais rápido se dará a reversão no sentido do momento de dipolo magnético de uma NP.

É importante acentuarmos que o comportamento superparamagnético destes sistemas (a uma determinada temperatura) acaba dependendo também de um outro parâmetro, como apontamos brevemente na introdução, que vem a ser a escala de tempo necessária para se efetuar a medida magnética em questão ( $t_m$ ).

Neste sentido, se tivermos um tempo de relaxação magnética associado aos momentos de dipolo que seja muito pequeno quando comparado ao tempo necessário para se realizar a medida ( $\tau \ll t_m$ ), então, dizemos que a NP encontra-se no estado superparamagnético, visto que, no decorrer da medida, os momentos magnéticos irão sofrer várias reversões em seus estados de equilíbrio, resultando desta forma, em uma medida de magnetização remanente ( $M_R$ )<sup>3</sup> que será nula.

Caso contrário, se tivermos um tempo de relaxação magnética muito maior do que o tempo de medida ( $\tau \gg t_m$ ), os momentos de dipolo magnético das NPs não irão conseguir "saltar" a barreira de energia anisotrópica no transcorrer do tempo de medida, logo, podemos afirmar que esta NP encontra-se em um regime de bloqueio ou bloqueada [10].

Igualando-se o tempo característico de relaxação magnética ao tempo necessário para se realizar a medida ( $\tau = t_m$ ), podemos definir a chamada temperatura de bloqueio ( $T_B$ ), que vem a ser a temperatura que delimita a transição destes dois regimes magnéticos (superparamagnético e bloqueado) para uma determinada dimensão de NP. Em vista disto, como esta transição entre os dois regimes magnéticos depende do tempo de medida característico, o comportamento superparamagnético é, as vezes, referido como um comportamento magnético extrínseco.

Manipulando-se a [Eq. (1)], é possível definir respectivamente a temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) e o volume crítico ( $V_{crít.}$ ) para uma NP que se encontra no estado superparamagnético, como descrito abaixo:

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{KV}{k_B T}, \quad (2)$$

$$T_B (\ln \tau - \ln \tau_0) = \frac{KV}{k_B}, \quad (3)$$

$$T_B \cdot \ln \left( \frac{\tau}{\tau_0} \right) = \frac{KV}{k_B}. \quad (4)$$

Para uma medida magnética convencional, temos que o tempo de medida é de aproximadamente (100 segundos), substituindo este valor para ( $\tau$ ), podemos escrever:

<sup>3</sup>A remanência ou magnetização remanente ( $M_R$ ) pode ser descrita como uma defasagem da magnetização (M) em relação ao campo externo aplicado (H), ou seja, para um campo (H) nulo, existiria ainda uma magnetização (M) residual. Desta forma, a remanência pode ser encarada como sendo o máximo valor de campo que um material é capaz de produzir [9].

$$T_B \ln \left( \frac{10^2}{10^{-9}} \right) = \frac{KV}{k_B}, \quad (5)$$

$$T_B \cdot \ln 10^{11} = \frac{KV}{k_B}, \quad (6)$$

$$T_B \cdot 11 \ln(10) = \frac{KV}{k_B}, \quad (7)$$

$$T_B \cdot 25,33 = \frac{KV}{k_B}, \quad (8)$$

$$T_B \approx \frac{KV}{25k_B}. \quad (9)$$

A partir da [Eq. (9)] podemos definir o volume crítico ( $V_{crít.}$ ) abaixo do qual uma NP encontra-se no estado superparamagnético:

$$V_{crít.}^{spm} \approx \frac{25k_B T}{K}. \quad (10)$$

Percebe-se a partir das equações acima que o volume crítico ( $V_{crít.}$ ) está relacionado à temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) de forma diretamente proporcional. Assim, havendo um aumento nas dimensões da NP, haverá também um aumento em sua respectiva temperatura de bloqueio e vice-versa.

Neste contexto, constata-se que para um determinado tempo de medida um sistema pode manifestar uma resposta de regime bloqueado enquanto que, um simples aumento neste parâmetro ( $t_m$ ) resultará na observação de um regime superparamagnético. Portanto, as propriedades destes dois regimes magnéticos em nanoescala acabam estando, de certo modo, relacionadas a este critério.

### 3 FUNÇÃO DE LANGEVIN

Para nosso estudo, consideraremos um sistema de NPs magnéticas monodomínio, idênticas (de mesmo volume e de mesma geometria esférica) e não-interagentes entre si. Adotaremos que tal conjunto magnético esteja em equilíbrio térmico a uma determinada temperatura ( $T$ ) e na presença de um campo magnético externo ( $H$ ), sendo que para esta temperatura todas as NPs encontram-se em um estado superparamagnético, ou seja, temos que nesta situação o valor associado a energia térmica do sistema é maior do que o valor associado a barreira de energia anisotrópica.

Consideraremos ainda que todos os momentos de dipolo magnético em cada NP estejam alinhados mesmo durante uma rotação do momento magnético resultante desta NP pela aplicação de um campo magnético externo (rotação coerente, ou em uníssono).

Nestas circunstâncias, considera-se que o momento magnético total da NP comportase como um vetor clássico ( $\vec{\mu}$ ), isto é, assume-se que a NP seja análoga a um átomo com um momento magnético muito intenso ou um "supermomento".

Para as curvas de magnetização características de NPs superparamagnéticas, a parcela da magnetização alinhada pelo campo externo (H) aplicado pode ser descrita pelo formalismo matemático da função de Langevin [11]:

$$L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) = \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H}. \quad (11)$$

Desta forma, a magnetização de um sistema contendo (N) nanopartículas por unidade de volume pode ser descrita por:

$$M(H, T) = N\mu L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right), \quad (12)$$

sendo que a magnetização de saturação pode ser escrita como ( $M_s = N\mu$ ), o que faz com que a magnetização reduzida seja equivalente a própria função de Langevin:

$$\frac{M}{M_s} = L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right), \quad (13)$$

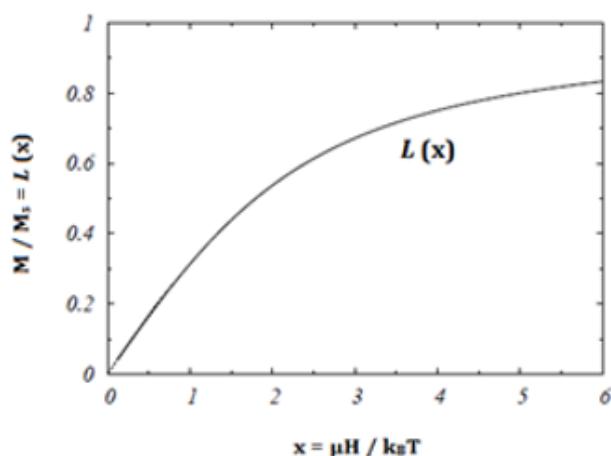
ou, ainda podemos escrever de forma geral, como utilizado neste artigo que:

$$M = M_s \cdot L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right). \quad (14)$$

Caso o sistema de NPs esteja de fato em um estado superparamagnético, as medidas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado, feitas para algumas temperaturas diferentes, acima da temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) do sistema, já faria com que observássemos o comportamento de ( $M/M_s$ ) versus ( $H/T$ ). Neste sentido, a teoria nos aponta que se todas as curvas obtidas convergirem para uma única curva em comum, depois de normalizadas, o conjunto analisado encontra-se de fato em um regime superparamagnético [11].

Contudo, no caso de sistemas nanoparticulados reais, pequenos desvios podem ser observados nesta curva geral, em virtude da existência de uma distribuição de tamanhos resultante dos métodos de síntese química, anisotropia de superfície e efeitos de interações dipolares existentes entre as próprias NPs do sistema [11].

O gráfico da [Figura 1] representa a curva característica da função de Langevin em função do parâmetro (x). É possível observar que a saturação do conjunto magnético ocorre para um valor de (x) muito grande, fato que de acordo com a [Função (11)] demonstra uma correspondência de temperatura muito baixa ou, a aplicação de um campo magnético externo muito intenso, ou ainda, a combinação destas duas condições físicas.



**Figura 1:** Representação da curva característica da função de Langevin - (Fonte: Ref. [3]).

### 3.1 Sistemas com Distribuição de Tamanhos

A hipótese de que um sistema de NPs magnéticas seja formado por partículas com características monodomínio é apropriada, uma vez que elas geralmente apresentam diâmetros em uma faixa menor do que os diâmetros máximos necessários para que ocorra esta transição de estados de partículas multidomínios para monodomínios [4].

Entretanto, adotar que um sistema magnético seja constituído por NPs com tamanhos idênticos é geralmente uma consideração pouco real. Apenas um pequeno número de métodos de síntese proporcionam um controle rigoroso nas dimensões das nanoestruturas [12]. Sendo que a grande maioria das técnicas de síntese empregadas acabam resultando em amostras que apresentam uma faixa de distribuição de tamanhos [11].

Nesta perspectiva, um sistema real de NPs apresentará uma distribuição de tamanhos e, conseqüentemente, também uma distribuição de momentos magnéticos (Apêndice A)<sup>4</sup>. Diversos processos de síntese de NPs magnéticas produzem normalmente funções de distribuição do tipo log-normal [13], visto que, os histogramas de tamanhos das NPs provenientes das imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) podem ser bem ajustados empregando-se este tipo de função.

A [Função (15)] a seguir expressa uma distribuição de momentos magnéticos  $f(\mu)$  definida como uma distribuição normal (gaussiana) do logaritmo do argumento ( $\mu$ ) [14,

<sup>4</sup>No (Apêndice A), no fim deste artigo, encontra-se descrito com maiores detalhes a relação de conversão entre variáveis de uma transformação  $f(\mu)$  para  $f(D)$  a partir do ajuste de curvas magnéticas.

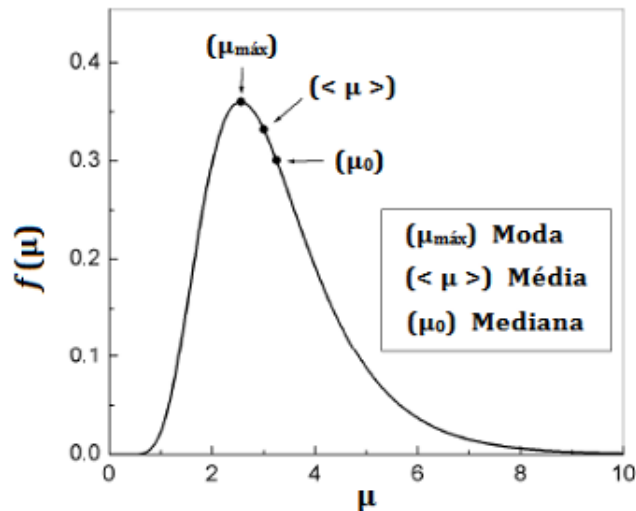
15]:

$$f(\mu) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{1}{\mu} \exp \left[ -\frac{\ln^2 \left( \frac{\mu}{\mu_0} \right)}{2\sigma^2} \right] \quad (15)$$

Uma função de distribuição do tipo log-normal é uma função assimétrica, como ilustrada pela [Figura 2], definida pelos valores medianos ( $\mu_0$ ) de seus momentos magnéticos e da largura de distribuição ( $\sigma$ ) destes momentos. Tanto o valor médio ( $\langle \mu \rangle$ ) dos momentos quanto o valor da moda ( $\mu_{m\acute{a}x}$ ) da curva característica de uma distribuição log-normal podem ser escritos em função do valor mediano ( $\mu_0$ ) e da largura ( $\sigma$ ) da distribuição [4]:

$$\text{Valor m\acute{e}dio: } \langle \mu \rangle = \mu_0 \exp \left( \frac{\sigma^2}{2} \right). \quad (16)$$

$$\text{Valor da moda: } \mu_{m\acute{a}x} = \mu_0 \exp \left( -\sigma^2 \right). \quad (17)$$



**Figura 2:** Representação de uma distribuição log-normal dos momentos magnéticos, destacando as diferenças entre os valores da moda ( $\mu_{m\acute{a}x}$ ), média ( $\langle \mu \rangle$ ) e mediana ( $\mu_0$ ) - (Fonte: Adaptada da Ref. [4]).

A magnetização de um sistema de NPs magnéticas (em regime superparamagnético) com uma distribuição de tamanhos pode ser descrita matematicamente fazendo-se a



convolução da [Eq. (12)] com a distribuição de tamanhos mais adequada. Efetuando-se a integração sobre todos os valores de momentos magnéticos ( $\mu$ ) associados ao conjunto, teremos uma expressão mais adequada para descrever o comportamento de um sistema real de NPs [13]:

$$M = N \int_0^{\infty} \mu f(\mu) L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) d\mu. \quad (18)$$

Para fins de simulações numéricas, pode-se utilizar da seguinte equação [13]:

$$M = N \int_0^{\infty} \mu \left[ \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} \right] \left[ \frac{N}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\mu} \exp\left(-\frac{\ln^2\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)}{2\sigma^2}\right) \right] d\mu. \quad (19)$$

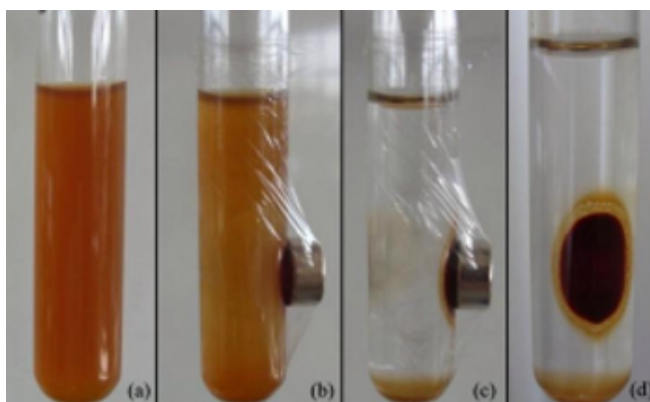
É importante destacarmos, que geralmente a magnetização de saturação ( $M_s$ )<sup>5</sup> associada às NPs magnéticas não apresenta correspondência com a magnetização de saturação dos respectivos materiais em escala macroscópica (materiais massivos ou do tipo bulk). A existência desta desigualdade de valores pode ser explicada pelo fato de as NPs apresentarem em sua superfície uma camada atômica irregular. Neste sentido, quanto menor for a dimensão da NP, mais intenso será este efeito em sua superfície (causando uma maior desorientação cristalina), resultando portanto em um decréscimo de sua magnetização de saturação [17, 18].

De modo específico, para a magnetita ( $Fe_3O_4$ ) esta diferença é considerável: temos valores que variam entre (30 emu/g) à (60 emu/g), no caso das NPs e, entre (92 emu/g) à (100 emu/g), no caso de materiais do tipo bulk [19].

## 4 MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

O processo utilizado para a síntese das NPs magnéticas, via co-precipitação [20] resultou em um ferrofluido contendo NPs de cor castanho escuro dispersas em meio aquoso. As NPs formadas apresentaram forte resposta magnética sob a aplicação de um campo magnético externo. O recobrimento destas NPs com quitosana (polímero natural) com a finalidade de impedir a formação de aglomerados fez com que a coloração da amostra se alterasse para castanho claro, [Figura 3].

<sup>5</sup>Em termos matemáticos, pode-se dizer que a magnetização de saturação ( $M_s$ ) corresponde ao produto entre o momento magnético resultante de cada átomo e o respectivo número de átomos existentes no material considerado [16].



**Figura 3:** *Ferrofluido obtido pelo método de co-precipitação, recobertas com uma camada polimérica de quitosana. (a) Resposta magnética das NPs sob aplicação de um campo magnético externo (b) após 1 minuto, (c) após 10 minutos e (d) após 20 minutos.*

Para a análise magnética das NPs sintetizadas foram utilizadas medidas de curvas de magnetização em função do campo magnético externo  $M(H)$  sob diferentes temperaturas.

Os magnetômetros empregados e que utilizam o "Superconducting Quantum Interference Device" ou (SQUID) como detectores são atualmente os sistemas mais sensíveis para as medidas de pequenas vibrações de fluxo magnético, da ordem de ( $10^{-9} emu$ ) [21], ideais para sistemas nanoestruturados. O princípio básico de operação do (SQUID) é baseado na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado. As medidas neste magnetômetro são feitas com campos que variam de (zero) à (5,5 T) e a temperaturas que variam de (2 K) à (400 K).

As medidas isotérmicas de magnetização em função do campo magnético  $M(H)$  foram realizadas para as temperaturas de (10 K), (50 K), (100 K) e (300 K), com valores de campo (H) de até (10 kOe), efetuadas no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas (LMBT) do Instituto de Física "Gleb Wataghin" da UNICAMP.

#### 4.1 Método de Simulação das Curvas $M(H)$

As simulações das curvas de  $M(H)$  foram realizadas empregando-se o formalismo matemático da função de Langevin para o superparamagnetismo [Função (11)], e adotando-se condições específicas para o sistema de NPs magnéticas em questão. Reforçamos aqui que para os nossos cálculos, consideramos a presença de um conjunto de

NPs com uma geometria esférica, monodispersas [ou seja, com uma mesma medida de diâmetro ( $D_0$ ) para todas as NPs], com uma configuração monodomínio e apresentando uma rotação coerente entre todos os seus momentos de dipolo magnético. Além disso, desconsideramos os efeitos de interações dipolares existentes entre as próprias NPs do sistema.

Admitimos também que a barreira energética de anisotropia uniaxial efetiva ( $E_A$ ) do conjunto poderia ser ultrapassada, uma vez que, a energia térmica (da ordem de  $k_B T$ ) associada ao sistema já seria o suficiente para fazer com que todos os momentos magnéticos conseguissem rotacionar livremente entre os seus eixos de fácil magnetização (neste contexto, temos que  $k_B T \gg KV$ ). Desta forma, consideramos que todas as NPs estavam acima da temperatura de bloqueio do sistema e, portanto, em um regime superparamagnético.

Foram adotadas três temperaturas diferentes para as simulações: (50 K), (100 K) e (300 K), e um campo magnético limite (H) de (12 kOe), um pouco acima do valor utilizado nas curvas dos dados experimentais, que foi de (10 kOe).

Para que conseguíssemos analisar a correspondência das simulações teóricas com os dados experimentais, tivemos que efetuar, primeiramente, a subtração de uma inclinação de componente paramagnética<sup>6</sup> da curva obtida pelo magnetômetro (SQUID), ou seja, extrair o sinal de contribuição devido a presença da quitosana e/ou impurezas na amostra, a fim de que ficássemos somente com a assinatura magnética das NPs.

O cálculo de retirada desta componente paramagnética ocorreu da seguinte forma:

**[i]** Pegamos os dados brutos obtidos a partir do magnetômetro, respectivamente para as três temperaturas de (50 K), (100 K) e (300 K) e dividimos os valores desta coluna pela massa total da amostra (magnetização / massa);

**[ii]** Então removemos a inclinação da reta (sinal paramagnético associado à quitosana e/ou impurezas);

**[iii]** Calculamos a magnetização de saturação ( $M_s$ ) média (referente tanto ao campo máximo negativo quanto positivo) e, dividimos a curva gerada por esta magnetização de saturação média [magnetização reduzida ( $M/M_s$ )];

---

<sup>6</sup>O comportamento paramagnético tem a sua origem ligada aos átomos que possuem um número ímpar de elétrons e, consequentemente, desemparelhados em razão de um cancelamento incompleto dos momentos magnéticos de spin e/ou orbital [9].

[iv] A curva resultante deste processo estava coerentemente saturando em torno de (1,0) pois foi normalizada por ( $M_s$ ).

Com relação aos parâmetros adotados, foram realizadas simulações de  $M(H)$  para diferentes valores de diâmetro [geralmente de (5 nm) à (10 nm)] dentro de cada temperatura considerada anteriormente.

Com os valores definidos para representar nosso diâmetro ( $D_0$ ), calculamos os respectivos volumes ( $V_0$ ) das NPs (adotando sua geometria como esférica). Com as informações de volume, calculamos suas respectivas massas ( $m$ ) empregando a equação de densidade, na qual utilizamos a densidade da magnetita com valor igual a ( $5,197 \cdot 10^{-9} \text{ g/nm}^3$ ). Com as informações de massa, investigamos três diferentes valores para a magnetização de saturação ( $M_s$ ) das NPs: (40 emu/g), (60 emu/g) e (80 emu/g). O cálculo aconteceu sabendo-se que o valor do momento magnético mediano ( $\mu_0$ ) associado à NP é igual ao produto de sua magnetização de saturação pelo valor de sua respectiva massa: ( $\mu_0 = M_s \cdot m$ ).

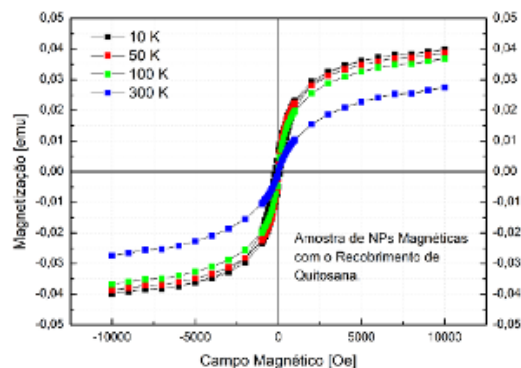
Com os valores de momentos magnéticos calculados para cada diâmetro pré-determinado foi possível utilizar a função de Langevin empregando-se campos magnéticos ( $H$ ) que variavam de (- 12 kOe) à (+ 12 kOe) e assim, assinalar a respectiva curva desta função.

Por fim, com a realização destas simulações foi possível comparar as curvas teóricas e analisar a sua correspondência com os dados experimentais, verificando para qual diâmetro simulado ( $D_0$ ) houve o melhor ajuste com relação a curva real, possibilitando desta forma, realizar uma boa estimativa sobre as dimensões das NPs do sistema.

Todas as simulações das curvas de  $M(H)$  demonstradas neste trabalho foram realizadas utilizando-se do conjunto de ferramentas e recursos presentes no *software* OriginPro 8.5.

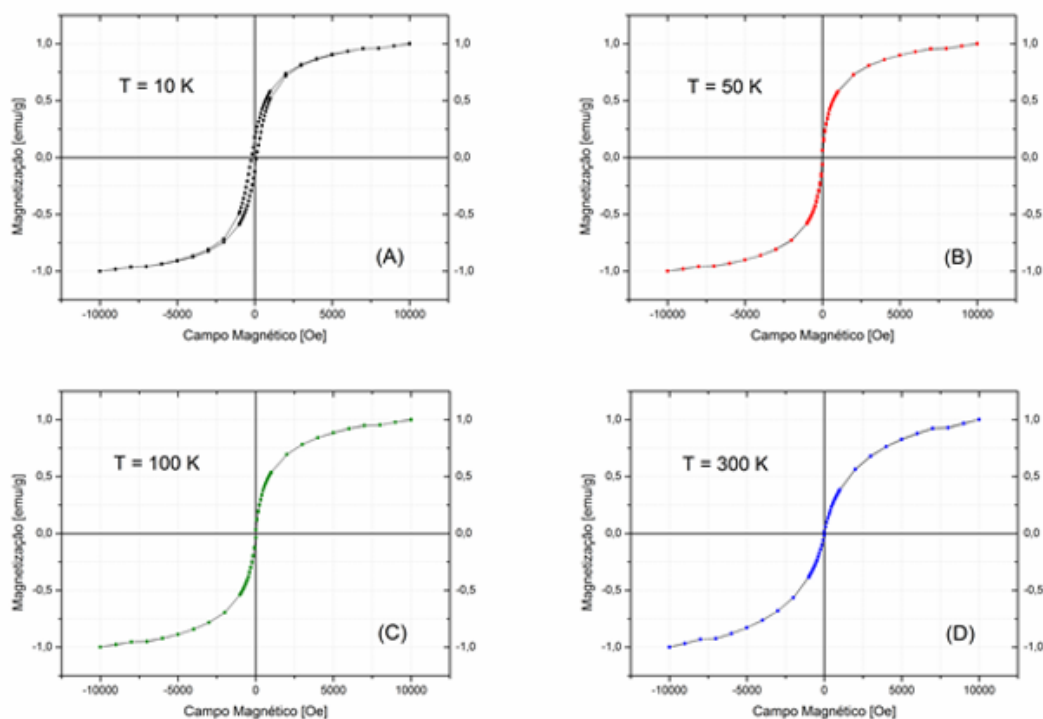
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para as curvas de  $M(H)$  das NPs magnéticas revestidas por quitosana estão expressos pela [Figura 4].



**Figura 4:** Curvas de  $M(H)$  para a amostra de NPs magnéticas sintetizadas com o recobrimento polimérico de quitosana, sob as temperaturas de (10 K), (50 K), (100 K) e (300 K).

Para uma melhor visualização dos dados experimentais são apresentados na [Figura 5 (A), (B), (C) e (D)] a seguir as curvas de  $M(H)$  isoladamente para as quatro temperaturas indicadas na figura anterior, a fim de que possamos observar com mais clareza a ocorrência dos comportamentos bloqueado e superparamagnético do sistema em suas respectivas temperaturas.



**Figura 5:** *Curvas de  $M(H)$  para a amostra de NPs magnéticas recobertas por quitosana, isoladamente para as temperaturas de: (A) 10 K, (B) 50 K, (C) 100 K e (D) 300 K. Regime bloqueado para (10 K) e regime superparamagnético para (50 K), (100 K) e (300 K).*

Com base na análise das curvas apresentadas na [Figura 5 (A), (B), (C) e (D)] pode-se constatar que as amostras de NPs apresentam um comportamento bloqueado (presença de histerese magnética<sup>7</sup>) à temperatura de (10 K), visto que, a magnetização remanente ( $M_R$ ) e o campo coercitivo ( $H_C$ ) mostram-se com valores não nulos a esta temperatura, [Tabela 1].

Temperatura [K]:	$(M_R)$ [emu]:	$(M_R)$ [emu/g]*:	$(H_C)[O_e]$ :	$(H_C)[O_e/g]*$ :
10	$\approx 0,0071$	$\approx 0,78$	$\approx 101,5$	$\approx 11153,8$

**Tabela 1:** *Valores de magnetização remanente ( $M_R$ ) e campo coercitivo ( $H_C$ ) para a amostra de NPs magnéticas recobertas por quitosana, para a respectiva temperatura de (10 K).*

\* Massa total da amostra sintetizada igual a ( $m = 0,0091\text{g}$ )

Por outro lado, para as demais isotermas de (50 K), (100 K) e (300 K), observou-se que ( $M_R = H_C = 0$ ), o que implica em um conjunto de NPs em regime superparamagnético (ausência de histerese magnética) a estas temperaturas.

A partir dos dados experimentais obtidos, fizemos o tratamento destas isotermas através de uma sequência de procedimentos como especificado na [Seção (4.1)]. Inicialmente, foi feita a divisão das respectivas colunas de magnetização ( $M$ ) pela massa total da amostra sintetizada ( $m = 0,0091\text{ g}$ ). Em seguida, identificamos as respectivas magnetizações de saturação ( $M_s$ ), tanto os valores positivos (+  $M_s$ ) quanto os valores negativos (-  $M_s$ ) para as três temperaturas consideradas durante as simulações, sendo possível desta forma calcular uma média aritmética destes valores de ( $M_s$ ), como apresentado na [Tabela 2] a seguir:

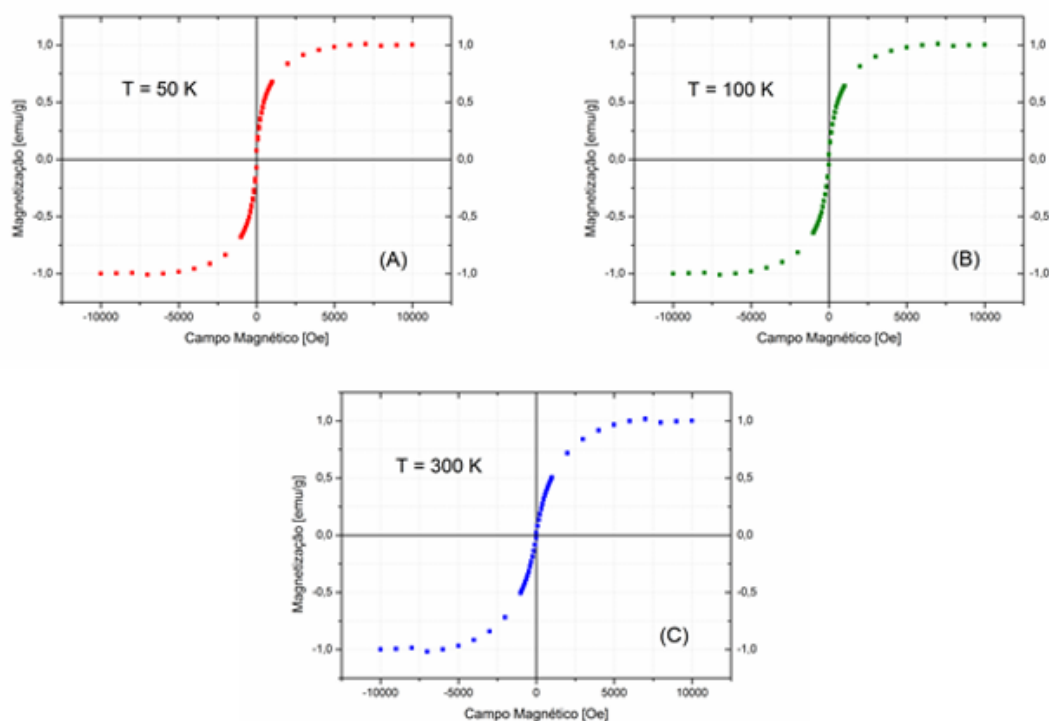
<sup>7</sup>A histerese magnética pode ser descrita como sendo a impossibilidade de um sistema retornar à sua configuração inicial ainda que, o campo externo ( $H$ ) tenha sido removido por completo. Em outras palavras, a curva não retorna seguindo o seu caminho original, produzindo deste modo, o "laço fechado" característico, (abertura da curva), ao qual denominamos de histerese magnética. Para maiores detalhes, (cf. Ref. [22]).

Temperatura [K]:	$(+M_s)$ [emu/g]:	$(-M_s)$ [emu/g]:	Média Aritmética ( $M_s$ ) [emu/g]:
50	+ 4,26	- 4,25	4,255
100	+ 4,05	- 4,04	4,045
300	+ 3,01	- 3,01	3,01

**Tabela 2:** Valores de magnetização de saturação ( $M_s$ ) (positivos, negativos e médio) para as temperaturas de (50 K), (100 K) e (300 K) referente as NPs. Os valores de ( $M_s$ ) já estão representados na unidade [emu/g], considerando a massa total da amostra sintetizada igual a ( $m = 0,0091$  g)

Com o cálculo destas médias de ( $M_s$ ) foi possível construir a representação gráfica da magnetização reduzida ( $M/M_s$ ) para cada uma das temperaturas, como demonstramos anteriormente na [Figura 5 (A), (B), (C) e (D)].

Entretanto, para que pudéssemos confrontar as curvas simuladas com os dados experimentais, devemos inicialmente observar que os gráficos da [Figura 5], para as três temperaturas que se mostram em regime superparamagnético (não iremos trabalhar com a curva da [Figura 5 (A)] nesta parte do artigo) apresentam uma inclinação de componente paramagnética. Desta forma, tivemos que efetuar a subtração desta inclinação como representado pela [Figura 6 (A), (B) e (C)], de modo que as curvas mostram-se saturadas para ( $H_{máx.}$ ).



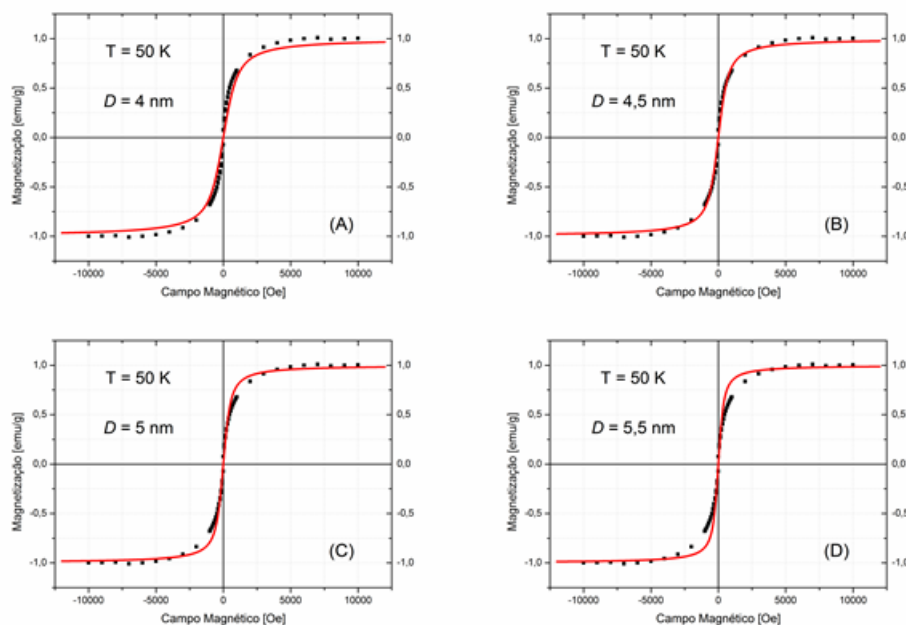
**figura 6:** *Curvas de  $M(H)$  com as respectivas subtrações da componente paramagnética. As curvas estão normalizadas por  $(M_s)$  e, dentro de um intervalo de campo de  $(-12 \text{ kOe})$  à  $(+12 \text{ kOe})$  para as temperaturas de: (A) 50 K, (B) 100 K e (c) 300 K.*

As curvas agora expressas com a extração do sinal paramagnético mostram-se mais próximas da representação real de um material monodomínio magnético e com um comportamento típico de superparamagnetismo, conforme previsto pelo Modelo de Langevin.

### 5.1 Simulações para $(T = 50 \text{ K})$

A seguir são apresentadas algumas simulações e comparações das curvas teóricas com as curvas experimentais para a temperatura de  $(50 \text{ K})$ , a fim de que possamos analisar a sua correspondência e verificar para qual diâmetro simulado  $(D_0)$  houve o melhor ajuste com relação a curva real (lembrando que estamos considerando um sistema nanoestruturado não-interagente).

As curvas da [Figura 7 (A), (B), (C) e (D)] (em vermelho) representam as simulações com valores de magnetização de saturação iguais a  $(M_s = 60 \text{ emu/g})$ . Além disso, para os gráficos experimentais (em preto) estão sendo consideradas as curvas de  $M(H)$  que já foram removidas a reta com o sinal paramagnético.





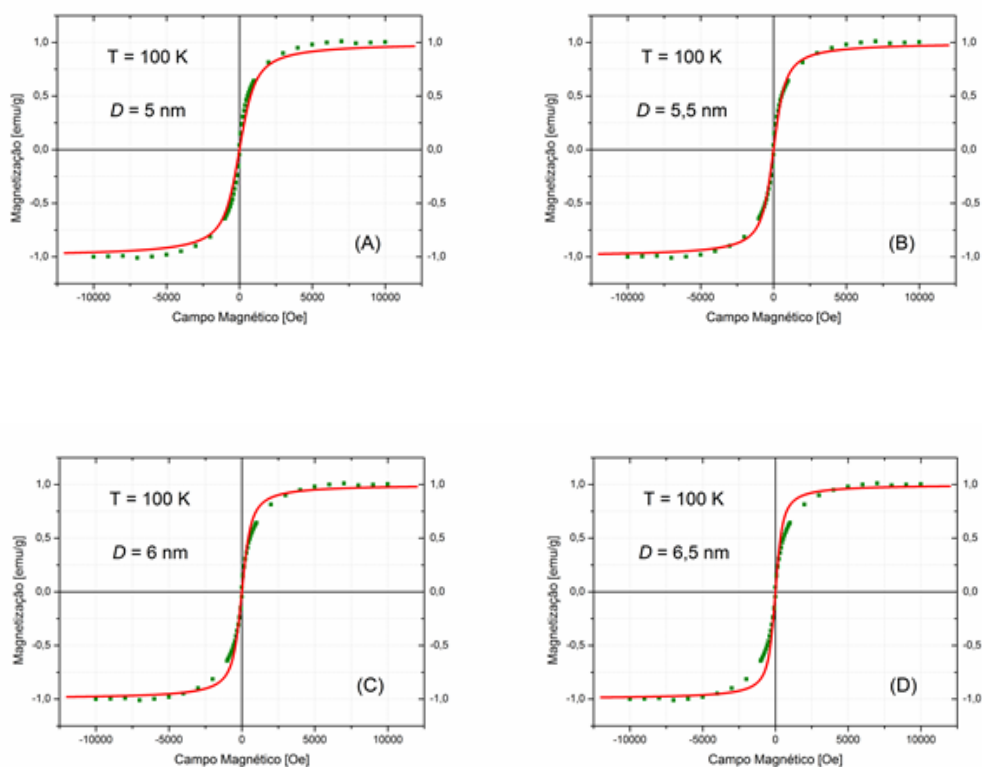
**Figura 7:** Curvas de  $M(H)$  simuladas (em vermelho) para o regime superparamagnético com variações de diâmetros correspondentes a: (A) 4 nm, (B) 4,5 nm, (C) 5 nm e (D) 5,5 nm, sobrepostas às curvas experimentais (em preto) para a respectiva temperatura de (50 K) e magnetização de saturação igual a ( $M_s = 60$  emu/g).

A partir dos cálculos realizados podemos ressaltar que o melhor diâmetro simulado foi o de valor igual a ( $D_0 = 4,5$  nm), [Figura 7 (B)].

## 5.2 Simulações para ( $T = 100$ K)

Aplicando-se os mesmos procedimentos com algumas modificações somente relativas a nova temperatura nos parâmetros de cálculo da função de Langevin, a [Figura 8 (A), (B), (C) e (D)] apresenta as melhores simulações gráficas de  $M(H)$  agora para a temperatura de (100 K).

As curvas simuladas teoricamente estão representadas em vermelho e as curvas reais em verde; também adotamos para os cálculos valores de magnetização de saturação iguais a ( $M_s = 60$  emu/g).



**Figura 8:** *Curvas de  $M(H)$  simuladas (em vermelho) para o regime superparamagnético com variações de diâmetros correspondentes a: (A) 5 nm, (B) 5,5 nm, (C) 6 nm e (D) 6,5 nm, sobrepostas às curvas experimentais (em verde) para a respectiva temperatura de (100 K) e magnetização de saturação igual a ( $M_s = 60$  emu/g).*

A partir das representações das curvas simuladas, pode-se verificar que um bom ajuste com relação à curva real ocorreu para um valor de diâmetro igual a ( $D_0 = 5,5$  nm), [Figura 8 (B)]. Valores de diâmetro atribuídos às simulações um pouco abaixo como o de (5 nm) na [Figura 8 (A)], ou um pouco acima como os de (6 nm) na [Figura 8 (C)] ou (6,5 nm) na [Figura 8 (D)] fizeram com que suas respectivas curvas apresentassem pequenos desvios com relação ao eixo central da nossa curva experimental.

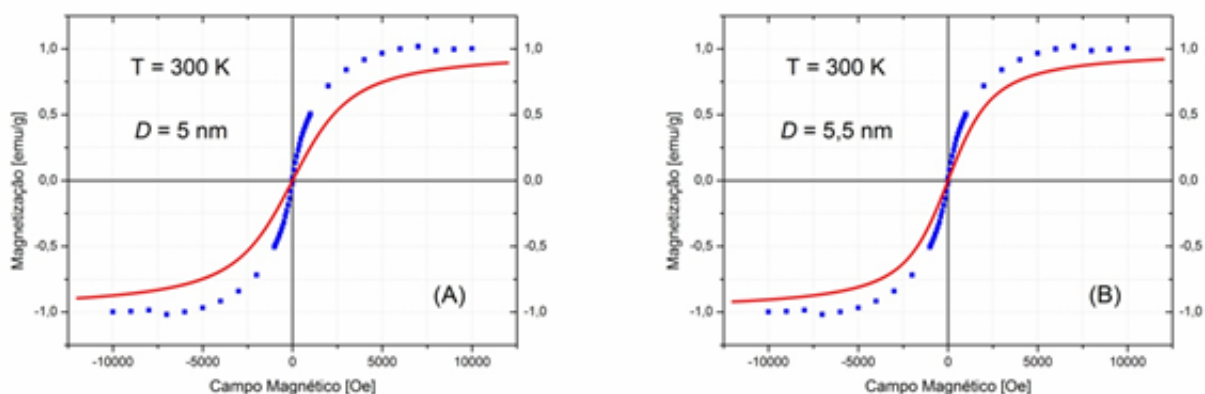
Entretanto, notamos que este valor de (5,5 nm) encontrado como melhor simulação para a isoterma de (100 K) difere do resultado obtido para a curva de temperatura igual a (50 K) do tópico anterior.

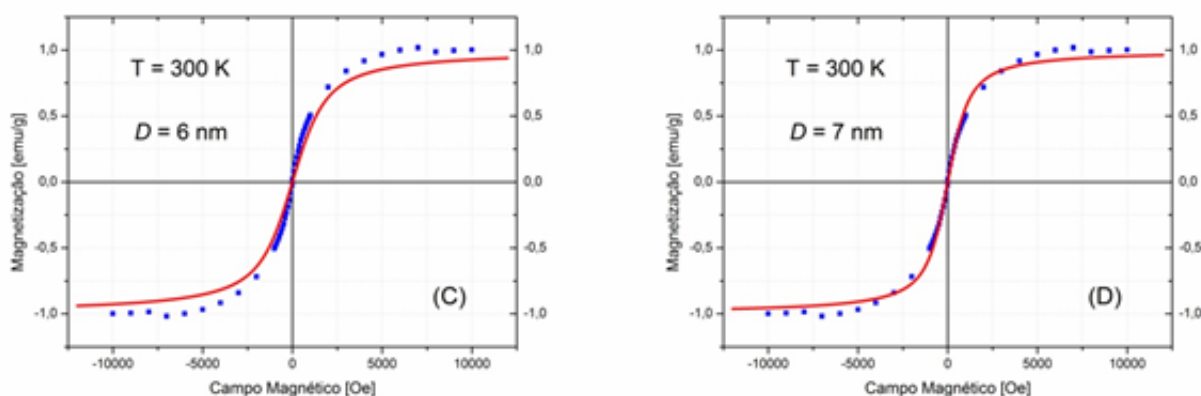
### 5.3 Simulações para ( $T = 300$ K)

A seguir na [Figura 9 (A), (B), (C) e (D)] estão representadas as melhores simulações realizadas para a temperatura de (300 K).

Ressaltamos que foram adotados os mesmos procedimentos de simulação das curvas dos itens anteriores, e com os mesmos valores de parâmetros para a função de Langevin.

Neste tópico temos que as curvas simuladas estão representadas em vermelho enquanto que as curvas reais mostram-se na cor azul.





**Figura 9:** *Curvas de  $M(H)$  simuladas (em vermelho) para o regime superparamagnético com variações de diâmetros correspondentes a: (A) 5 nm, (B) 5,5 nm, (C) 6 nm e (D) 7 nm, sobrepostas às curvas experimentais (em azul) para a respectiva temperatura de (300 K) e magnetização de saturação igual a ( $M_s = 60 \text{ emu/g}$ ).*

Pela análise das curvas de  $M(H)$  simuladas para a temperatura de (300 K), evidencia-se que a melhor simulação para a série de pontos desta curva experimental ocorreu para o valor de diâmetro igual a ( $D_0 = 7 \text{ nm}$ ), [Figura 9 (D)]. Valor este, que também difere dos resultados obtidos para as curvas anteriores de (50 K) e (100 K).

Estas divergências nos resultados nos levam a seguinte interpretação: como o método de síntese via co-precipitação produz, com frequência, sistemas polidispersos [23] (ou seja, com uma variedade de tamanhos de NPs), como de fato abordamos na [Seção(3.1)], podemos estar observando os efeitos desta dispersão de tamanhos em nossas simulações.

Na prática, diversas variáveis são responsáveis por afetar de modo significativo a homogeneidade, dimensão, natureza e o próprio comportamento magnético das NPs resultantes de um sistema [24].

Dentre estas variáveis, pode-se citar como exemplo a temperatura de reação de síntese, o tempo transcorrido durante a síntese, a velocidade de agitação da amostra, dentre outros fatores [24].

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Com base na preparação do conjunto de dados experimentais, para posteriores simulações, identificamos que as curvas de  $M(H)$  para as amostras de NPs magnéticas recobertas por quitosana mostraram-se em regime bloqueado para a temperatura de (10 K), visto que, a curva obtida apresentava o laço característico da histerese magnética, com valores de magnetização remanente e coercividade diferentes de zero. Já, para as demais temperaturas de (50 K), (100 K) e (300 K), verificamos que as curvas de  $M(H)$  apresentavam um comportamento superparamagnético típico, uma vez que, demonstravam ausência do ciclo fechado da histerese magnética.

A partir do estudo realizado por meio das simulações, pudemos verificar que as melhores correspondências das curvas teóricas com os dados experimentais ocorreram respectivamente para diâmetros iguais a: [(4,5 nm) para a temperatura de (50 K)], [(5,5 nm) para a temperatura de (100 K)] e [(7 nm) para a temperatura de (300 K)].

A [Tabela 3] expõe de forma resumida a relação dos parâmetros empregados e obtidos através das simulações realizadas.

Temperatura [K]:	Diâmetro [nm]:	$(M_s)$ [emu/g]:	$(\mu_0)$ [emu]:
50	4,5	60	$\approx 1,49 \cdot 10^{-5}$
100	5,5	60	$\approx 2,72 \cdot 10^{-5}$
300	7	60	$\approx 5,60 \cdot 10^{-5}$

**Tabela 3:** Valores de temperatura ( $T$ ), diâmetro ( $D_0$ ), magnetização de saturação ( $M_s$ ) e momentos magnéticos medianos ( $\mu_0$ ) utilizados para as simulações das curvas de  $M(H)$ .

No entanto, estes três resultados encontrados divergem entre si, o que nos leva a considerar que o nosso método de simulação mostra-se ainda limitado, uma vez que, não leva em consideração uma distribuição de tamanhos, e nem a presença de efeitos de interações dipolares existentes entre as próprias NPs, sendo que tais influências são comuns em sistemas nanomagnéticos reais e acabam sendo desconsideradas no modelo superparamagnético convencional de Langevin.

Contudo, as simulações aqui realizadas e a obtenção dos parâmetros iniciais relacionados à correta descrição do comportamento superparamagnético constituem uma etapa intermediária importante que contribuirá para o desenvolvimento de outras simulações, a fim de possibilitar uma compreensão mais sofisticada e abrangente das curvas de  $M(H)$ , o que em última análise, pode ser fundamental para se investigar se uma determinada

aplicação será bem sucedida.

### (APÊNDICE A) - CONVERSÃO DAS DISTRIBUIÇÕES DE MOMENTOS MAGNÉTICOS $f(\mu)$ PARA UMA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS $f(D)$

Conforme mencionado anteriormente, na [Seção(3.1)], funções de distribuição do tipo log-normal caracterizam-se por serem funções assimétricas sendo que, em transformações de variáveis, apenas os valores de momentos magnéticos medianos ( $\mu_0$ ) podem ser convertidos de modo independente. Para análises magnéticas em geral, é importante que haja uma conversão das distribuições de momentos magnéticos  $f(\mu)$  para uma distribuição de tamanhos  $f(D)$ .

Para tal transformação, é possível estabelecer uma correspondência entre os valores medianos de momentos magnéticos ( $\mu_0$ ) e de diâmetro ( $D_0$ ), adotando para isso uma geometria esférica para as NPs.

Neste sentido, sabendo-se que o momento magnético mediano associado a uma NP pode ser dado por ( $\mu_0 = M_{SB}.V_0$ ) e que seu respectivo volume pode ser escrito como sendo ( $V_0 = \pi.D_0^3/6$ ), temos que:

$$\mu_0 = M_{SB}V_0 = M_{SB}\frac{\pi}{6}D_0^3 = \frac{M_{SB}\pi D_0^3}{6}, \quad (20)$$

no qual ( $M_{SB}$ ) corresponde a magnetização de saturação do material massivo e ( $V_0$ ) é o volume mediano de uma nanoesfera com um diâmetro ( $D_0$ ).

## 7 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - (CNPq) pelo apoio financeiro recebido durante o período de desenvolvimento deste trabalho.

## 8 REFERÊNCIAS

- [1] *Knobel, M. e Goya, G. Revista Scientific American Brasil, 58 (2004).*

- [2] *Guimarães, A.P. Revista Brasileira de Ensino de Física* 22, 382 (2000).
- [3] *Cullity, B.D. and Graham, C.D. Introduction to Magnetic Materials. 2nd ed. New Jersey: Wiley-IEEE Press, 2009.*
- [4] *Brandl, A.L. Propriedades Magnéticas de Sistemas Nanocristalinos. Campinas. 122 f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física "Gleb Wataghin". Universidade Estadual de Campinas. 2004.*
- [5] *Bean, C.P. and Livingston, J.D. Journal of Applied Physics* 30, 120S (1959).
- [6] *Guimarães, A.P. Principles of Nanomagnetism. Berlim: Editora Springer Science & Business Media, 2009.*
- [7] *Knobel, M.; Nunes, W.C.; Socolovsky, L.M.; De Biasi, E.; Vargas, J.M. and Denardin, J.C. Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 8, 2836 (2008).
- [8] *Néel, L. and Acad, C.R. Sci., (Paris) 228, 664 (1949); Néel, L. Ann. Geophys. 5, 99 (1949).*
- [9] *Faria, R.N. e Lima, L.F.C.P. Introdução ao Magnetismo dos Materiais. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005.*
- [10] *Alves, T.M.M.T. Síntese e caracterização de nanopartículas de óxidos de ferro para aplicações biomédicas. Campinas. 99 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física "Gleb Wataghin". Universidade Estadual de Campinas. 2007.*
- [11] *Knobel, M. Revista Brasileira de Ensino de Física* 22, 387 (2000).
- [12] *Wonterghem, J.V.; Morup, S.; Charles, S.W. and Wells, S. Journal of Colloid and Interface Science* 121, 558 (1988).
- [13] *Ferrari, E.F.; da Silva, F.C.S. and Knobel, M. Physical Review B (Condensed Matter)* 56, 6086 (1997).
- [14] *Miranda, M.G.M.; Bracho Rodríguez, G.J.; Antunes, A.B.; Baibich, M.N.; Ferrari, E.F.; da Silva, F.C.S. and Knobel, M. Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 185, 331 (1998).

- [15] Denardin, J.C.; Brandl, A.L.; Knobel, M.; Panissod, P.; Pakhomov, A.B.; Liu, H. and Zhang, X.X. *Physical Review B* 65, 064422-1 (2002).
- [16] Callister, W.D.Jr. and Rethwisch, D.G. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 8. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2012.
- [17] Morales, M.P.; Veintemillas, V.S.; Montero, M.I.; Serna, C.J.; Roig, A.; Casas, L.; Martinez, B. and Sandiumenge, F. *Chemistry of Materials* 11, 3058 (1999).
- [18] Batlle, X. and Labarta, A. *Journal of Physics D: Applied Physics* 35, R15 (2002).
- [19] Goya, G.F.; Berquó, T.S.; Fonseca, F.C. and Morales, M.P. *Journal of Applied Physics* 94, 3520 (2003).
- [20] Chieko, Y. *Influência das condições de síntese por precipitação nas características da zircônia estabilizada com MgO e aplicação no sistema ZrO<sub>2</sub> - MgO - Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. São Paulo. 190 f. Tese (Doutorado em Ciências - Área de Tecnologia Nuclear - Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. 2004.
- [21] Sampaio, L.C.; Garcia, F.; Cernicchiaro, G.R.C. e Takeuchi, A.Y. *Revista Brasileira de Ensino de Física* 22, 406 (2000).
- [22] Leite, V.S. e Figueiredo, W. *Revista Brasileira de Ensino de Física* 29, 53 (2007).
- [23] Sun, J.; Zhou, S.; Hou, P.; Yang, Y.; Weng, J.; Li, X. and Li, M. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 80, 333 (2007).
- [24] Aquino, R.; Tourinho, F.A.; Itri, R.; e Lara, M.C.F.L. and Depeyrot, J. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 252, 23 (2002).