

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

***Síntese e Estudo das Propriedades Físicas de
Grafite Ferromagnético Fluido Nanoestruturado***

Nicolau Silva de Souza

Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós-graduação em Física
da Universidade Federal de São Carlos,
como parte dos requisitos necessários
para a obtenção do título de Doutor em
Física.

Orientador: Prof. Dr. Fernando M. Araujo-Moreira

São Carlos - Fevereiro de 2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S729se

Souza, Nicolau Silva de.

Síntese e estudo das propriedades físicas de grafite ferromagnético fluido nanoestruturado / Nicolau Silva de Souza. -- São Carlos : UFSCar, 2014.

71 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Nanopartículas. 2. Grafite. 3. Nanofluidos. 4. Suspensão aquosa. 5. Raman, Espectroscopia de. I. Título.

CDD: 532 (20ª)

Nicolau Silva de Souza

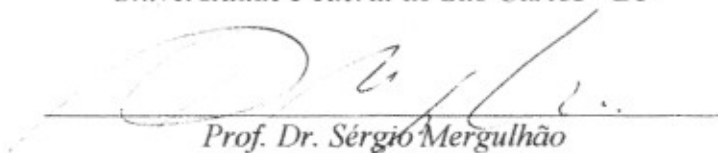
Tese de doutorado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Física, da
Universidade Federal de São
Carlos, como requisito parcial para
a obtenção do título de doutor em
ciências.

Aprovado em: 28 de Março de 2014

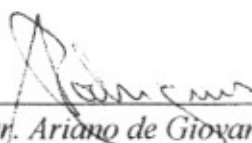
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. *Fernando Manuel Araújo Moreira* (Orientador)
Universidade Federal de São Carlos - DF



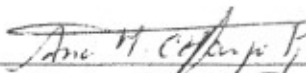
Prof. Dr. *Sérgio Mergulhão*
Universidade Federal de São Carlos - DF



Prof. Dr. *Ariano de Giovanni Rodrigues*
Universidade Federal de São Carlos - DF



Prof. Dr. *Wilson Longo da Silva*
Universidade Estadual Paulista



Prof. Dr. *Ana Melva Champi Farfan*
Universidade Federal do ABC

Este trabalho é dedicado aos meus pais, Luiz Antônio de Souza e Angelina silva de Souza; à minha esposa e companheira Renata da Silva Madeira e ao meu Filho Vinicius da Silva Madeira de Souza; aos meus amigos de sempre.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Fernando M. Araujo-Moreira pela oportunidade, pela paciência e pela maestria na condução deste e de outros trabalhos.

Ao prof. Dr. Claudio Antônio Cardozo pelos ensinamentos e discussões a respeito dos trabalhos presentes.

Ao prof. Dr. Ariano De Giovanni Rodrigues pelos ensinamentos e discussões a respeito dos trabalhos presentes e principalmente pela amizade.

Ao prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani pelos ensinamentos acadêmicos e profissionais.

Aos professores e colegas do departamento de física pelas ajudas e pelo convívio.

À Secretária de Pós-graduação Renata dos Reis auxílio prestado durante o doutorado.

Às agencias de fomento à pesquisa FAPESP, CAPES e CNPq pelo suporte financeiro.

Resumo

Neste trabalho é relatado o processo químico para a obtenção de um material à base de carbono nano estruturado ferromagnético fluido objetivando principalmente futuras aplicações na área de saúde. O grafite ferromagnético fluido nanoestruturado (NFMG) foi obtida através da adsorção de surfactante no grafite magnético a granel previamente sintetizado (MG). O MG foi obtido a partir de uma reação óxido-redução controlada realizada utilizando pó de grafite sintético (Fluka) e óxido de cobre (CuO).

Dessa maneira, neste trabalho de doutorado reportamos esta rota química e as caracterizações estruturais, magnéticas e discussões das propriedades físico-químicas tanto do MG quanto do NFMG. Para correlacionar a topografia das amostras com suas características magnéticas foram realizadas microscopia de força magnética (MFM) e microscopia de força atômica (AFM) simultaneamente. A determinação das suas propriedades magnéticas foi realizada através de curvas de magnetização como função da temperatura ($M \times T$) e magnetização com função do campo magnético externo ($M \times H$) usando magnetometria de S.Q.U.I.D. Esse estudo Mostrou que o comportamento magnético encontrado em nossas amostras (tanto MG quanto NFMG) em temperatura ambiente é ferromagnético.

Os espectros Raman do NFMG foram obtidos usando fótons com energias diferentes como fontes de excitação, a partir do espectro de Raman foi comparado o pico de desordem D com o pico característico do grafite G. Ao comparar as intensidades integrais de D e G, foi possível determinar o tamanho do NFMG, $L_a = 11\text{nm}$, cujo resultado foi confirmado por microscopia eletrônica de transmissão. Além disso, a análise da intensidade relativa da banda a G' (espalhamento de segunda ordem da banda D) permitiu estimar as espessuras dos cristais NFMG (a ordem de empilhamento). Por fim foi comprovada a estabilidade da suspensão do NFMG, através de medidas de potencial Zeta. Estabilidade essa que foi possível devido ao pequeno tamanho das partículas bem como ao pequeno número de lamelas.

Sumário

1 - Introdução	Erro! Indicador não definido.
2 – Fundamentos teóricos	12
2.1 – Breve Histórico.....	12
2.2 – Aplicações Biomédicas.....	13
2.3 – Formas Alotrópicas do Carbono	18
2.4 – A Hibridação sp^2 e sp^3 do Carbono.....	20
2.5 – Grafite.....	23
2.5.1 – Estrutura Cristalina do Grafite	24
2.5.2 – Estrutura Atômica e Eletrônica do Grafite.....	26
2.5.3 –Propriedades Superficiais do Grafite	30
2.6 – Grafite Magnético.....	33
3 – Procedimentos Experimentais	36
3.1 – Síntese das Amostras de Grafite Magnético (GM)	36
2.2 – Síntese de Grafite Ferromagnético Fluido Nanoestruturado (NFGM).....	37
4. Técnicas de Caracterização.....	41
4.1 – Microscopia de Força Atômica e Microscopia de Força Magnética.....	41
4.2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão	42
4.3 – Espectroscopia de infravermelho.....	43
4.4 – Espectroscopia Raman	43
4.5 – Magnetometria de S.Q.U.I.D.	49
4.6 – Potencial Zeta.....	51
5. Resultados e Discussão	51
5.1 – Caracterização Magnética	51
5.2 – Relação entre Magnetismo e Defeitos Estruturais.....	56
5.3 – Interferência do Surfactante no comportamento magnético do NFGM.....	58
5.4 – Análise do Tamanho de Partículas de NFGM por TEM	58
5.5 – Estudo Raman no Grafite	59
5.6 – Estabilidade da suspensão de NFGM – Medidas de Potencial Zeta.....	62
6. Conclusão	62
Bibliografia.....	66
Anexos: Artigos Publicados Durante o Doutorado	71

Índice de Figuras

Figura 1: Equipamento de ressonância magnética nuclear (RNM).....	14
Figura 2: Aplicações terapêuticas de nanopartículas magnéticas.....	16
Figura 3: Esquema da magnetohipertermia, mostrando a seqüência de procedimentos e suas conseqüências.	17
Figura 4: Representação esquemática de estruturas de diferentes formas de carbono elementar: (a) diamante; (b) carbono desordenado (amorfo); (c) grafeno; (d) grafite; (e) fulereno C ₆₀ (f) nanotubo de carbono de parede simples	19
Figura 5: Arranjos de uma folha de grafeno para formar os nanotubos de carbono (NTCs), o grafite, ou o fulereno	19
Figura 6: Diagrama energético das diferentes fases do carbono durante o processo de hibridização sp ²	20
Figura 7: Ilustração da ligação trigonal plana σ do átomo de carbono	21
Figura 8: secção de uma folha de grafeno, mostrando as ligações σ , unindo dois átomos no plano de grafeno e indicando a direção ao longo da qual a carga eletrônica das ligações σ esta concentrada, e os orbitais puros p com elétrons deslocalizados.	21
Figura 9: Diagrama energético das diferentes fases do carbono durante processo de hibridização sp ³	22
Figura 10: Ilustração da ligação tetragonal plana σ do átomo de carbono	22
Figura 11: Diagrama ternário fase de carbonos amorfos. Os três vértices correspondem a grafite (sp ²), diamante (sp ³) e hidrogênio.....	23
Figura 12: Esquema representativo da estrutura hexagonal do grafite.....	25
Figura 13: Esquema representativo da estrutura romboédrica do grafite.....	25
Figura 14: Variação da distancia de intercamadas com a porcentagem grafitica.....	26
Figura 15: Estrutura de bandas de uma camada de grafite (grafeno). A zona de Brillouin é indicada na figura. A banda de condução e a banda de valência se tocam em 6 pontos, produzindo uma forma cônica. Este ponto de contato é chamado ponto de Dirac. Os pontos da mesma cor são pontos equivalentes, ou seja, conectados por um vetor da rede recíproca	27
Figura 16: Zona de Brillouin da grafite mostrando vários pontos de alta simetria e uma versão esquemática das superfícies de Fermi de elétrons e buracos ao longo do eixo HK.....	28
Figura 17: Curvas de dispersão dos elétrons π para os pontos de alta simetria e as linhas das primeiras zonas de Brillouin do grafite bidimensional, onde E_F é a energia no nível de Fermi	28
Figura 18: Modo de vibração para os quatro átomos da cela unitária no grafite 3D.....	29
Figura 19: Dispersão de fônons no grafite 3D para os pontos pertencentes a o plano central na primeira zona de Brillouin.....	29

Figura 20: Possíveis dos grupos funcionais nas arestas de carbono: grupos carboxilas (a) podem resultar em anidridos carboxílicos (b) se esses grupos são adjacentes. Os grupos carbonilas (C=O), numa vizinhança próxima com grupos hidroxila (OH) ou carboxilas (COOH), podem se condensar em grupos lactona (c) ou formar lactóis (d) Grupos hidroxila (e) e carbonila (f) podem estar isolados. Grupos carbonilas também podem estar arranjados como quinomas (g). Finalmente, o oxigênio pode estar substituindo um átomo de carbono da estrutura (h).....	31
Figura 21: Curvas de energia potencial (U) em função da distancia de separação (D) para a interação das partículas de grafite em soluções com diferentes pHs e com forças iônicas.....	32
Figura 22: Defeitos estruturais proposto por Cervenka et al.....	35
Figura 23: Cadinhos utilizados para o processo de magnetização do grafite magnético.....	36
Figura 24: Amostra apresentando áreas de grafite modificada (regiões opacas) ao longo de toda a superfície	37
Figura 25: Foto representativa da solução de grafite magnética fluido	40
Figura 26: O cantiveler sobre deformação ao varrer a amostra e essa deformação é meida por um sensor óptico que faz uso de um feixe de laser	42
Figura 27: Refletância difusa: a = radiação incidente, b = radiação refletida difusamente, c = capa da cela de plástico, d = janela e e = cela de armazenamento da amostra	44
Figura 28: Diagrama de energia para o processo de espalhamento Raman de primeira ordem	46
Figura 29: Movimentos dos modos vibracionais do carbono associados aos picos característicos G e D: (a) Modo G e (b) Modo D. Note-se que o modo G tem um movimento dos átomos de carbono sp^2 e pode ser observado também em cadeias cíclicas	47
Figura 30: Diagrama esquemático de influências nos espectros de Raman, que governa as mudanças das bandas D e G	47
Figura 31: Espectro Raman de a) grafite pirolítica orientada (HOPG) e do grafeno e b) picos 2D do grafeno e do grafite (HOPG).....	48
Figura 32: Evolução do espectro de Raman de grafeno sob a excitação de laser visível $\lambda = 488$ nm como o número de planos atômicos aumenta a partir de $n = 1$ para $n = 5$	49
Figura 33: (a) Curvas de magnetização mostrando o efeito do tratamento químico no HOPG e no GM, e comparando com a fita que serviu de porta amostra; (b) detalhe da curva de magnetização vs. temperatura para a amostra tratada, mostrando a temperatura de Curie em torno de $T \approx 125$ K e 250k.....	53
Figura 34: Magnetização em função do campo magnético nas temperaturas de 5 e 150 K com campos magnéticos de ate 30 kOe	54
Figura 35: Oscilações de na magnetização zfc sensíveis a temperatura no grafite ferromagnético fluido nanoestruturado.	55
Figura 36: Conjunto de imagens bi e tridimensionais de microscopia de força atômica/força magnética simultâneas da mesma região ($10 \mu m \times 10 \mu m$) ao redor de uma das cavidades produzidas pelo ataque químico. Claramente, se observa que não há correlação entre topografia (a) e as trilhas magnéticas (b).....	57

Figura 37: Perfil resultante do corte sobre as linhas amarelas mostradas na figura 37, correspondentes a topografia (direita) e sinal magnético (esquerda). A periodicidade das trilhas magnéticas é claramente observada	57
Figura 38: Espectroscopia na região de infravermelho das amostras GM, CTAB, HOPG e NGFM.....	58
Figura 39: Micrografia TEM da amostra NFGM com resolução de 100 nm em (a) e 50 nm em (b e c)	59
Figura 40: Espectro de Raman do GM e NFMG em comparação com grafite precursor (bulk)	60
Figura 41: Espectro Raman da banda D e G para diferentes níveis de excitação do NFMG.....	60
Figura 42: Relação entre a intensidade da banda D (I_D) e da banda G (I_G) em função da energia de excitação	61
Figura 43: Espectro Raman da banda G' para diferentes níveis de excitação do NFMG	61
Figura 44: Espectro Raman do NFGM com laser visível $\lambda = 488 \text{ nm}$	62

1.Introdução

Os materiais carbonosos constituem hoje uma classe de materiais com alto interesse científico e tecnológico, devido à sua ampla e variada aplicabilidade em diversos ramos da indústria e na medicina. Aplicações em setores como siderurgia, eletroquímica, indústria nuclear, aeronáutica, automobilística, assim como na fabricação de filtros, freios e baterias, entre muitas outras, são comuns na atualidade. Por outro lado, o desenvolvimento de novos materiais, com propriedades físico-químicas até então desconhecidas, como fulerenos, nanotubos, grafenos e grafite magnético, despertam continuamente o interesse de cientistas ligados nas áreas de Física, Química, Engenharia e Medicina.

Um dos aspectos que tornam os materiais carbonosos tão atrativos do ponto de vista de desenvolvimento tecnológico é a existência da possibilidade de manipulação desses materiais com vistas à obtenção de propriedades específicas para determinados tipos de aplicações. Diversos processos físicos e químicos podem ser utilizados nessa preparação, aí incluindo-se os tratamentos térmicos, a modelagem de forma e os processos de dopagem e de ativação, entre muitos outros. Qualquer que seja o objetivo específico de um determinado processo de preparação sobre um material à base de carbono, em grande parte dos casos encontra-se envolvida a realização de tratamentos térmicos, em atmosfera inerte ou oxidante ^[1].

Esta tese de doutorado investiga a fabricação e o comportamento físico de grafite ferromagnético fluido nanoestruturado (NFMG), sintetizada pela técnica de óxido-redução seguido de dispersão em surfactante. Este novo material tem um grande potencial de aplicação na medicina, em especial no tratamento de câncer servindo como veículo para quimioterápicos, substituindo o ferrofluido no mesmo para tratamento por hipertemia magnética. O foco deste trabalho é a correlação entre as propriedades magnéticas e as propriedades estruturais.

Os objetivos deste estudo são: (1) demonstrar a viabilidade e o controle de fabricação de sistemas nanoestruturados de grafite magnético fluido; (2) caracterizar os seus aspectos micromorfológicos e estruturais; (3) compreender

e descrever os fundamentos físicos da resposta magnética desses sistemas visando suas eventuais aplicações; (4) investigar os efeitos da oxirredução sobre a resposta magnética desses sistemas; e (5) propor prospecções de pesquisa futuras que possibilitem o desenvolvimento de novas tecnologias associadas.

No capítulo 2 desta tese relatamos de forma breve algumas das possíveis aplicações para o grafite ferromagnético fluido nanoestruturado (que representamos pela sigla NFMG), bem como uma revisão bibliográfica detalhada dos principais tipos de hibridação do carbono e das propriedades físico químicas do grafite, que permitirá uma boa análise das causas do aparecimento de magnetismo nesse material, bem como compreender a estabilidade da sua dispersão em água.

No capítulo 3 é mostrado de forma detalhada a síntese do grafite magnético (que representamos pela sigla GM) e do NFMG.

No capítulo 4 descrevemos brevemente todas as técnicas de caracterização utilizadas para a caracterização do NFMG, com atenção especial para a técnica de Espectroscopia Raman, pois com a utilização dessa técnica e com base em na fórmula de Tuinstra e Koein, foi possível determinar o número de camadas de grafenos (camadas monoatômicas de grafite) presentes no NFMG.

No capítulo 5 apresentamos os resultados referentes ao estudo das amostras sintetizadas.

Por fim, no capítulo 6 são apresentadas as conclusões desta tese.

Este trabalho de tese foi desenvolvido dentro de um amplo projeto de pesquisa no âmbito de uma cooperação científica. A fabricação das amostras foi realizada no *Grupo de Materiais e Dispositivos* (GMD) do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (DF/UFSCar) e no *Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos* (CMDMC, projeto CEPID/Fapesp), do qual o GMD é um dos grupos de pesquisa associados. Os espectros Raman foram obtidos no grupo de pesquisa de espectroscopia Raman em materiais nanoestruturados do DF/UFSCar. As medidas de microscopia de força atômica, microscopia de força magnética e espectroscopia de infravermelho foram realizadas no CMDMC. A medida de

Potencial Zeta foi realizada na Embrapa de São Carlos. A caracterização magnética por magnetometria de S.Q.U.I.D foi realizada no *Instituto de Física Gleb Wataghin* (IFGW), no *Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas*. A caracterização estrutural através de microscopia eletrônica de transmissão foi realizada no *Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais* (CCDM) da UFSCar.

2. Fundamentos Teóricos

2.1 - Breve Histórico

A *nanotecnologia* vem despertando muito interesse na comunidade científica. Ao longo das últimas décadas muitos esforços têm sendo feitos no sentido de atingir o tão desejado controle em nível atômico e molecular sobre os processos industriais. Fundamentalmente, esta motivação é impulsionada pela necessidade de compreensão e manipulação de propriedades físico-químicas de interesse tecnológico, que normalmente não são encontradas em sistemas materiais em sua forma massiva (*bulk*) ou em estruturas de dimensões micrométricas.

Dentro da enorme variedade de materiais pesquisados no mundo tais como: polímeros, cerâmicas, metais, semicondutores, compósitos e biomateriais, se destaca o papel importantíssimo desempenhado atualmente pelos materiais magnéticos e materiais baseados em carbono (grafite, nanotubos, fulerenos e grafenos). Essa importância é justificada pelas aplicações num grande número de produtos e processos industriais nos mais variados setores que vão desde dispositivos com funções muito simples, como pequenos ímãs permanentes usados para fechaduras de móveis e utensílios até inúmeros componentes sofisticados utilizados nas indústrias eletroeletrônica, computacional e médica.

Como aplicação destaca-se a nanotecnologia biomédica (pertencente à área de *bionanotecnologia*), a qual está assumindo a fronteira deste campo científico que progride rapidamente. Pretende-se com o avanço da nanotecnologia biomédica produzir avanços relevantes no diagnóstico médico, terapêutica, biologia molecular e bioengenharia. Se por um lado ainda está longe a viabilidade de construção de grande parte dos nanodispositivos imaginados (por exemplo, as denominadas *máquinas moleculares*), hoje é bastante plausível o uso de nanossistemas para a veiculação de drogas e tratamento de inúmeras doenças, como os que se baseiam em lipossomos e nanopartículas^[2]. Estes sistemas ficam especialmente interessantes quando são construídos a partir de nanopartículas magnéticas^[3,4].

Além disso, as nanopartículas magnéticas têm um grande potencial para aplicações em diversas vertentes tecnológicas. Podem ser utilizadas para

fabricar nanocompósitos magnéticos, preparar fluídos magnéticos e magnetolipossomas, estando estes na forma de colóides ultra-estáveis^[3,4,5].

O grafite ferromagnético nanoestruturado, material de estudo desta tese, tem o potencial de ser um sistemas modelo para a nanociência e a nanotecnologia. Essas novas estruturas de carbono são bastante versáteis para se integrarem a diferentes áreas do conhecimento e são capazes de promover uma inter/multidisciplinaridade, pois podem ser empregados em nanotecnologia na produção de transistores e diodos, além disso, podem ser incorporados a certos materiais com finalidades biomédicas^[3,4,5].

2.2 - Aplicações Biomédicas

Nesta seção são abordadas algumas das possíveis aplicações para as nanopartículas de grafite magnético fluido.

(a) Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A ressonância magnética nuclear (RMN) tem se tornado o método não invasivo mais poderoso para o diagnóstico e pesquisa médica. Este método é o resultado da diferença na intensidade do sinal que cada tecido produz em resposta ao pulso da radiofrequência^[6,7]. Baseada no comportamento diferente dos prótons de diferentes tecidos, esse método fornece uma imagem das estruturas anatômicas as quais podem ser mais bem destacadas pelo uso de agentes de contraste. As nanopartículas magnéticas representam uma classe alternativa de agentes de contraste para ressonância magnética nuclear, com vantagens do ponto de vista físico, pois destacam o comportamento dos prótons de diferentes tecidos^[8,9] permitindo, assim, obter mais detalhes a respeito de órgãos em seres vivos. Desde que as espécies superparamagnéticas não tenham histerese acima da temperatura de bloqueio, elas podem ser usadas como agentes de aumento para ressonância magnética que não exibem magnetização remanescente quando o campo magnético externo é retirado^[10]. A susceptibilidade magnética da solução está associada ao tamanho das nanopartículas, especialmente daquelas menores do que 10 nm^[11] e tal propriedade esta diretamente relacionada ao grau de contraste promovido pelas nanopartículas magnéticas durante o exame. Na figura 1 mostramos a imagem de um aparelho de ressonância magnética nuclear tradicional. Atualmente os agentes de contraste mais usados são compostos de

nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro, que é utilizado como um meio para detecção de doenças hepáticas.

O uso desses agentes (fluidos magnéticos que ajudam na obtenção de melhores contrastes, ministrados geralmente via intravenosa) é rotineiro, mas existem limitações quanto aos agentes disponíveis, relacionadas à toxicidade, absorção em tecidos e efetividade. No campus da USP em Ribeirão Preto - São Paulo, pesquisadores do Departamento de Física e Matemática e do Departamento de Clínica Médica, propõem a utilização da “*Eutrepe oleracea*” (popularmente conhecida como *açaí*) como agente de contraste alternativo, baseado nos efeitos dos íons paramagnéticos tais como ferro, cobalto e manganês contidos na polpa dessa fruta. Os primeiros estudos *in vivo* apresentaram resultados encorajadores, além das evidentes vantagens da ingestão de uma fruta natural, sem praticamente nenhum efeito de toxicidade no corpo Humano^[12]. Os novos agentes de contraste para *RMN* além de fornecer contraste adequado, são capazes de gerar calor necessário para destruir o tecido maligno quando um campo magnético alternado de baixa frequência é aplicado no local. Isto poderá fazer com que o mesmo material^[13] (composto de nanopartículas magnéticas) e o mesmo equipamento de *RMN* (devidamente modificado para aplicação de campos alternados) sejam utilizados seqüencialmente para diagnóstico e terapia de câncer em uma única sessão.



Figura 1 - Equipamento de ressonância magnética nuclear (RMN) ^[14].

(b) Carregador de Fármacos

Sistemas nanoparticulados são considerados como uma técnica valiosa para aperfeiçoar a liberação controlada de drogas^[15]. A miniaturização de um sistema carreador de drogas até a escala nanométrica permite boa estabilidade,

absorção e transferência tissular quantitativa excelente, e, assim, a esperada atividade farmacodinâmica. Além disso, os efeitos colaterais e as reações por corpo estranho podem ser evitados, simultaneamente à obtenção de tolerância local e sistêmica. Tais propósitos podem ser atingidos ao liberar a dose correta da droga especificamente nos tecidos ou nas células-alvo, sem sobrecarregar o organismo com doses massivas, o que é verdadeiro, sobretudo, para drogas com efeitos colaterais graves, como os quimioterápicos para câncer. Muitos sistemas nanoparticulados estão sendo usados atualmente^[16,17]. Dentre eles, destacam-se os sistemas baseados em nanopartículas magnéticas (representadas pela sigla NPM) os quais assumem um papel importante em virtude de permitir a sua condução e retenção numa região específica do corpo por meio da aplicação de um gradiente de campo magnético externo^[18]. Com o objetivo de aumentar a especificidade, o conjugado *nanopartícula magnética-droga* pode ser associado com uma outra molécula capaz de reconhecer e se ligar especificamente ao sítio alvo. Tais moléculas podem ser anticorpos, proteínas, lectinas, hormônios, dentre outros. No carregamento de drogas, o uso de nanopartículas magnéticas favorece o transporte pelo sistema capilar dos órgãos e tecidos, evitando a embolia dos vasos^[19]. Na figura 2 são mostradas duas aplicações terapêuticas possíveis dos nanoímãs. Carregados pelo corpo com a ajuda de um campo magnético, eles poderiam ser levados até células cancerosas e agitados por alterações sucessivas do campo. Nesta figura destacam-se dois processos possíveis:

- (a) O processo geraria calor e causaria a lise das células doentes.
- (b) Os nanoímãs seriam agregados a um pacote que contém um fármaco e uma capa de polímero biodegradável. O campo magnético serviria para carregá-los até as células doentes, às quais entregariam o fármaco com menor chance de erro^[12].

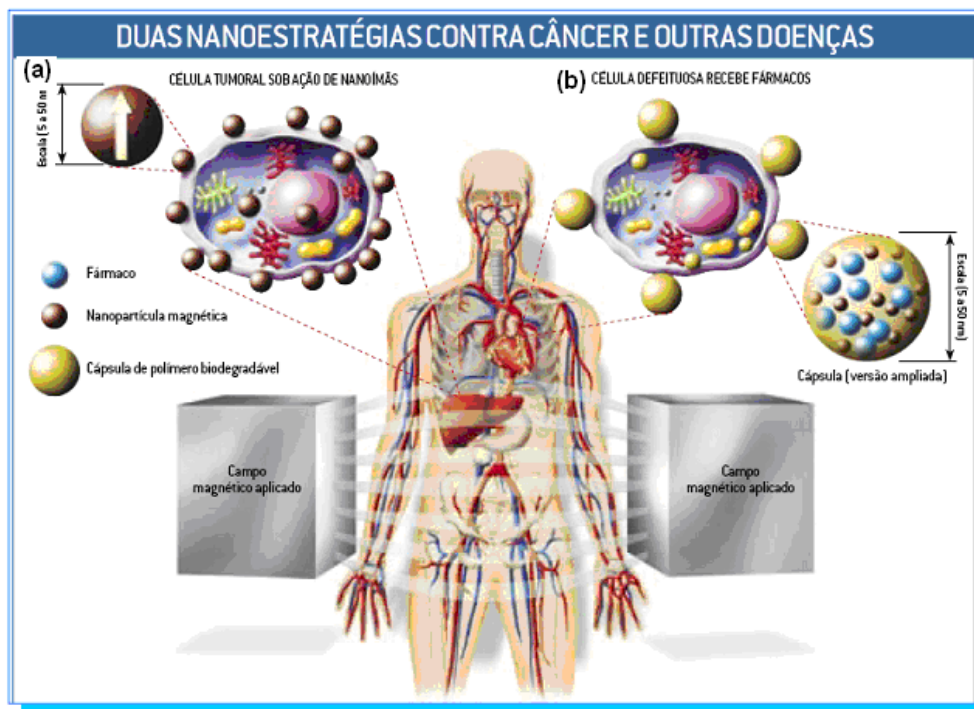


Figura 2 - Aplicações terapêuticas de nanopartículas magnéticas^[14].

(c) Hipertermia Magnética

Este procedimento terapêutico é empregado para proporcionar aumento de temperatura em uma região do corpo que esteja afetada por uma neoplasia, com o objetivo de causar a lise das células, principalmente as cancerosas. Seu funcionamento se baseia no fato de que a temperatura de 41- 46°C tem o efeito de destruir diretamente as células tumorais, uma vez que estas são menos resistentes a aumentos bruscos de temperatura do que as células normais circunvizinhas. O aumento de temperatura requerido pela hipertermia pode ser atingido, entre outros métodos^[20], pelo uso de nanopartículas magnéticas. Quando submetidas à ação de um campo magnético externo de frequência alternada (AC), as nanopartículas magnéticas começam a vibrar dissipando calor nas células tumorais associadas, provocando sua lise e a sua morte^[21]. O uso de nanopartículas magnéticas (monodomínios magnéticos) é preferível às micropartículas (multidomínios magnéticos) já que as nanopartículas magnéticas respondem mais eficientemente a campos externos AC e absorvem mais energia^[22]. O processo de magnetohipertermia, também conhecido como magnetotermocitolise (morte celular por calor gerado magneticamente), é, portanto, uma excelente aplicação dos processos bionanotecnológicos, pois leva à destruição específica de células cancerosas,

sem causar nenhum dano as células sadias dos tecidos vizinhos^[12]. No processo de magnetohipertermia, as NPM biocompatíveis podem ser associadas a anticorpos monoclonais (representados pela sigla AcM) específicos para proteínas da membrana de células tumorais^[19] como mostra a figura 3. O conjugado NPM-AcM, quando administrado, potencializa o contraste de imagens de ressonância magnética, possibilitando que metástases sejam localizadas de forma mais eficiente e precoce. Após absorção pelas células cancerígenas, as nanopartículas magnéticas são submetidas a um campo magnético, o que resulta na elevação local da temperatura e subsequente lise da célula tumoral. Alternativamente, as nanopartículas magnéticas podem ser atraídas e retidas na região do tumor pelo uso de gradientes de campo magnético externo ou ainda serem injetadas diretamente no tumor^[22]. Qualquer que seja a forma de condução das nanopartículas magnéticas ao tumor, é viável a localização e o aquecimento do tecido tumoral, minimizando danos aos tecidos normais circunvizinhos, permitindo o tratamento de cânceres diversos^[23].

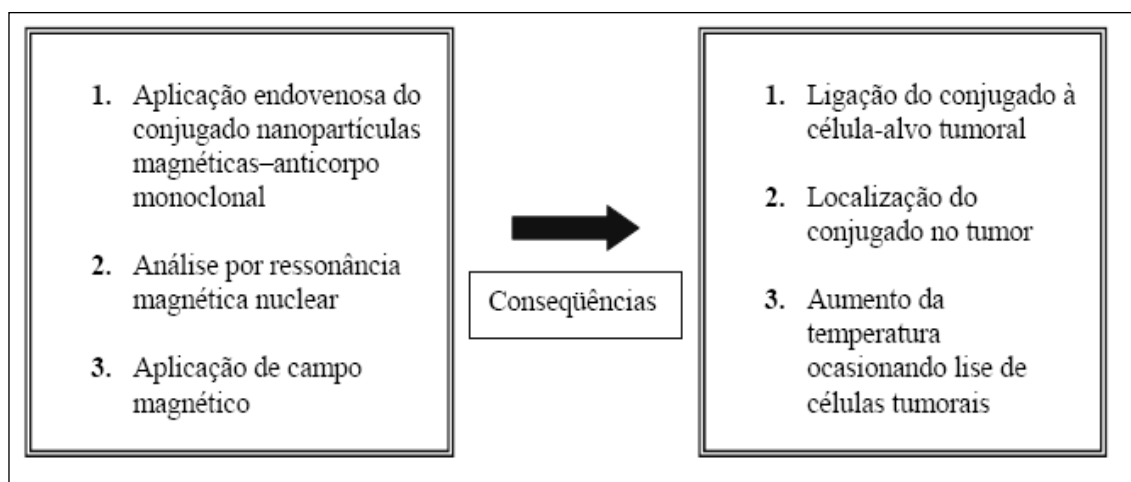


Figura 3 - Esquema da magnetohipertermia, mostrando a seqüência de procedimentos e suas conseqüências.

2.3 - Formas Alotrópicas do Carbono

O carbono, de símbolo C, é um dos elementos que existe em maior quantidade nos seres vivos, podendo ser encontrado tanto em materiais orgânicos como inorgânicos, e seus átomos podem se ligar de diversas formas, a outros átomos de carbono, ou a outros elementos da tabela periódica. Sendo considerado por muitos um velho, mas novo material e tem sido objeto de várias descobertas científicas em especial na nanociência e nanotecnologia.

Acreditava-se, até um tempo atrás, que havia apenas duas formas cristalinas de carbono elementar: diamante e grafite. Porém, em 1985, químicos demonstraram a existência dos fulerenos^[24], estruturas ocas de carbono com forma de bola de futebol, e em 1991, Sumio Iijima^[25] demonstrou a existência dos nanotubos de carbono (Os nanotubos de carbono são formados por folhas de grafeno enroladas na forma de cilindros), um dos primeiros produtos industriais da nanotecnologia. Mais recentemente.

O átomo de carbono possui 6 prótons e 6 elétrons, ocupando a sexta posição na tabela periódica, e possui configuração eletrônica no estado fundamental $1s^2 2s^2 2p^2$. No orbital $1s^2$ os elétrons estão fortemente ligados (elétrons do caroço), sendo que os 4 elétrons restantes ocupam os orbitais atômicos $2s^2 2p^2$ (elétrons de valência)^[26,27]. O carbono pode realizar hibridizações dos tipos sp , sp^2 e sp^3 , sendo encontrado em diversas formas alotrópicas estáveis. As formas alotrópicas mais conhecidas são: diamante, carbono amorfo, grafite, nanotubos, fulerenos e grafeno (figura 4)^[28].

No diamante (fig.4a), os átomos de carbono estão covalentemente ligados a outros quatro átomos de carbono formando um tetraedro regular, com distância interatômica de 1,54 Å, apresentando hibridização sp^3 . O carbono amorfo é um tipo de carbono desordenado (fig.4b), podendo apresentar alguma ordem cristalina a curta distância. É caracterizado pela mistura de carbonos tipo sp^3 e sp^2 , contendo ligações incompletas^[29]. Historicamente, o termo carbono "*amorfo*" foi usado para descrever materiais carbonosos encontrados na fuligem e no carvão que não poderiam ser categorizados como diamante ou grafite. O grafeno (fig.4c) é o nome dado a uma folha bidimensional formada por hexágonos de átomos de carbono com hibridização sp^2 , gerando uma espécie de colméia^[12].

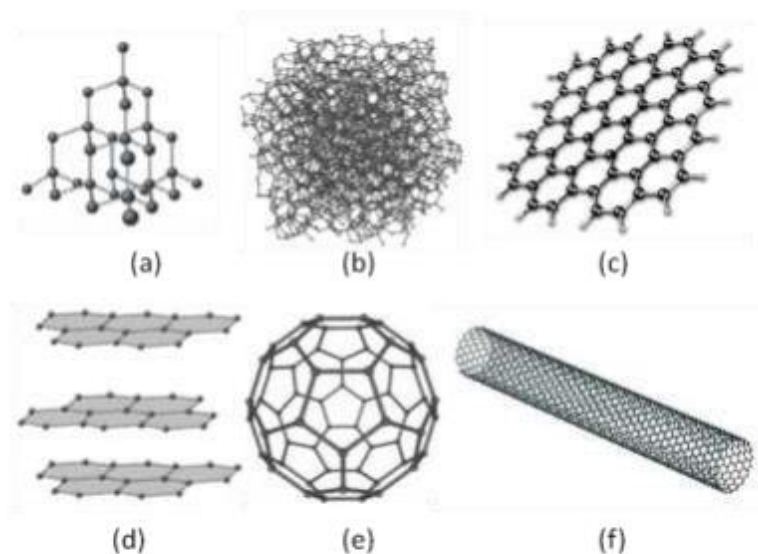


Figura 4 - Representação esquemática de estruturas de diferentes formas de carbono elementar: (a) diamante; (b) carbono desordenado (amorfo); (c) grafeno; (d) grafite; (e) fulereno C_{60} (f) nanotubo de carbono de parede simples (SWNT);

Como mostrado na Figura 5 sua rede estendida é o bloco básico de construção de outros alótropos importantes, como o grafite, os fulerenos e os nanotubos de carbono.

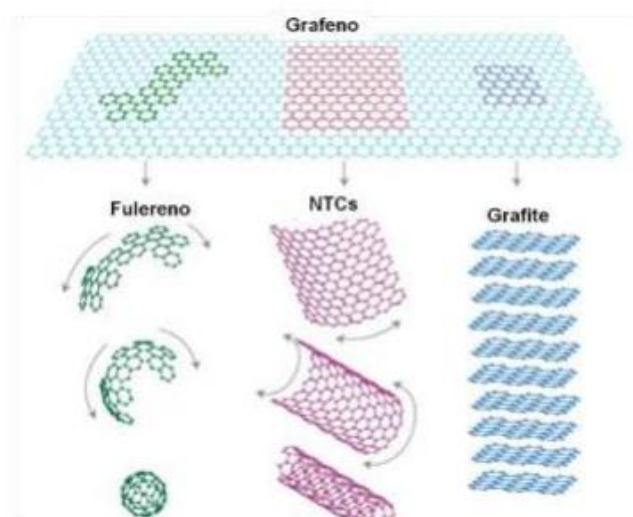


Figura 5 - Arranjos de uma folha de grafeno para formar os nanotubos de carbono (NTCs), o grafite, ou o fulereno^[31].

Além dos alótropos citados anteriormente, existem outras formas de carbono que vêm sendo estudadas, principalmente as diferentes formas conhecidas como carbono desordenado^[32], e que apresentam importantes aplicações tecnológicas.

Dentre as formas alotrópicas do carbono citadas anteriormente será discutida em maior detalhe nas próximas seções o grafite que é o material de interesse desta tese.

2.4 - A Hibridação sp^2 e sp^3 do Carbono

Como visto na sessão anterior o grafite é constituído a partir o empilhamento de folhas de grafeno e suas propriedades eletrônicas estão relacionadas às do grafeno.

Os átomos de carbono apresentam a possibilidade de formar quatro ligações com até quatro elementos diferentes. Isso ocorre devido ao fenômeno da hibridização. Energeticamente, para a formação das formas alotrópicas do carbono, é favorável que os elétrons se reorganizem na camada de valência, que é a mistura dos orbitais s e p (por estarem em níveis energéticos próximos) por meio da promoção de um elétron do orbital s para o orbital p .

A hibridização do carbono justifica as quatro ligações possíveis de serem realizadas pelo mesmo na formação dos inúmeros compostos orgânicos conhecidos atualmente.

Para o carbono sp^2 , 3 elétrons encontram-se igualmente distribuídos em três orbitais híbridos degenerados e simétricos (ligações σ) e o quarto elétron restante no orbital p (puro) é capaz de formar uma ligação π (chamaremos no decorrer desta tese de elétron π) com outro orbital p , que são ligações fracas quando comparadas com as ligações do tipo σ . A figura 6 apresenta um esquema energético do carbono normal ou fundamental ao carbono sp^2 .



Figura 6 - Diagrama energético das diferentes fases do carbono durante o processo de hibridização sp^2 [33].

A configuração estrutural (geometria molecular) apresentada neste caso é do tipo trigonal plana 120° (figura 7). Esta hibridação é a responsável não só pela formação de compostos com estrutura gráfica, mas também de compostos aromáticos.

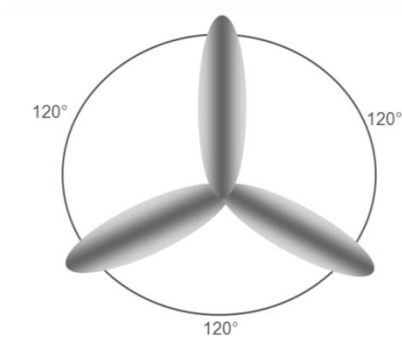


Figura 7 - Ilustração da ligação trigonal plana σ do átomo de carbono.

Na figura 8 é mostrado uma secção de uma folha de grafeno com as ligações σ e orbitais p_z . Os elétrons dos orbitais p_z tendem a formar as ligações π , que são ligações muito mais fracas quando comparadas às ligações σ características das ligações sp^2 .

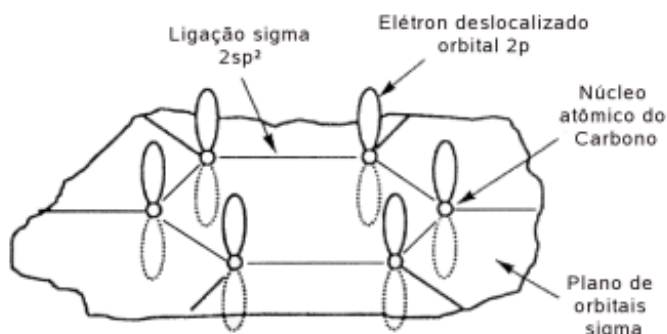


Figura 8 - Secção de uma folha de grafeno, mostrando as ligações σ , unindo dois átomos no plano de grafeno e indicando a direção ao longo da qual a carga eletrônica das ligações σ esta concentrada, e os orbitais puros p com elétrons deslocalizados ^[33].

Na hibridação do tipo sp^3 , o orbital $2s$ interage com os três orbitais $2p$, gerando quatro elétrons de valência igualmente distribuídos em quatro orbitais híbridos degenerados do tipo sp^3 como mostra a figura 9. Nesta configuração, o átomo de carbono central possui seus quatro elétrons localizados nos vértices de um tetraedro regular (estrutura tetragonal). As ligações formadas na estrutura tetragonal são do tipo σ , e o ângulo formado entre estas ligações é de

109° 28' onde cada orbital híbrido pode formar quatro ligações simples do tipo σ como mostrado na figura 10.



Figura 9 - Diagrama energético das diferentes fases do carbono durante processo de hibridização sp^3 ^[33].

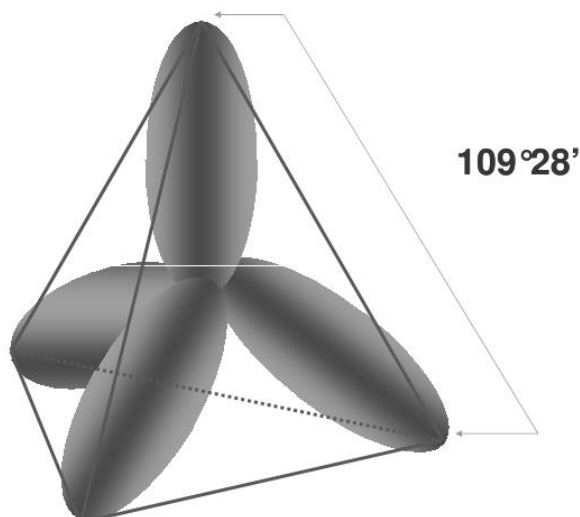


Figura 10 - Ilustração da ligação tetragonal plana σ do átomo de carbono.

A estrutura eletrônica do carbono permite que o elemento forme estruturas amorfas. Os filmes de carbono amorfo têm uma mistura de hibridizações do tipo sp^2 e sp^3 e até mesmo sp .^[34] Eles são produzidos como um sólido fino isotropicamente desordenado. A distribuição das várias formas de misturas amorfas está mostrada na figura 11. As classificações das estruturas amorfas de carbono, em função da composição do material em relação à hibridização e à concentração de hidrogênio. Os vértices do diagrama representam as três formas cristalinas do carbono, grafite (carbono 100% sp^2), diamante (carbono 100% sp^3) e o hidrogênio puro. As possíveis estruturas de

carbono amorfo (a-C) estão representadas na linha que liga o grafite ao diamante e são divididas em três grupos, são eles: a-C tipo diamante (DLC – *Diamond Like Carbon*), a-C tipo gráfico (GLC – *Graphitic Like Carbon*) e a-C tipo tetraédrico (ta-C – *Tetraedral Like Amorphous Carbon*) [34;35].

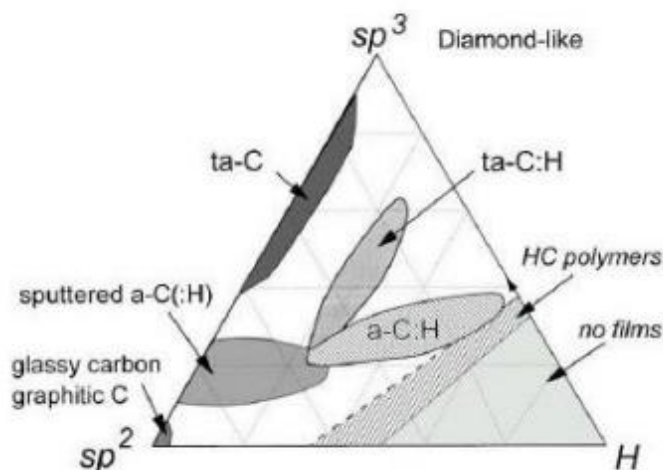


Figura 11 - Diagrama ternário fase de carbonos amorfos. Os três vértices correspondem a grafite (sp^2), diamante (sp^3) e hidrogênio [35].

2.5. Grafite

Em todos os cristais existem planos que são constituídos de íons, átomos ou moléculas de um determinado tipo. Quando a energia de ligação dentro de um dado plano é apreciavelmente maior do que entre os planos, a estrutura é dita lamelar, isto é, mesmo submetido a algum processo físico ou químico a estrutura de cada plano permanece intactas mesmo que as distancias entre eles sejam alteradas.

Existem cinco elementos que formam estruturas lamelares (C, P, As, Tb, Bi), sendo o carbono responsável pela estrutura do grafite. O grafite pode ser natural ou sintético, apresentando estrutura cristalina semelhante, porém com tamanho de cristalitos variados e, conseqüentemente, diferentes propriedades físicas e químicas, que também podem ser relacionadas à presença de impurezas. O grafite é um excelente condutor de calor e eletricidade, exibe resistência ao ataque químico e ao choque térmico e possui baixa molhabilidade por vidros e metais (exceto aço e ferro fundido) a altas

temperaturas. Além disso, é compressível, maleável, altamente refratário em atmosfera inerte, biocompatível, com um ponto de fusão de aproximadamente 3650°C [5], exibindo um brilho semimetálico. Essas características tornam a grafite um material com grande potencial para aplicações em diversas áreas.

2.5.1- Estrutura Cristalina do Grafite

O Grafite tem forte ligação sp^2 no plano de átomos de carbono, sendo que a distancia internuclear de 1,42 Å é intermediária entre a distância de uma ligação simples e a distancia de uma ligação dupla. Estes planos de carbono são interligados por uma fraca interação de Van der Waals, produzida pelo orbital π deslocalizada devido ao fato dos sistemas de elétrons π estarem deslocados sobre os dois lados do plano, a interação entre o sistema de elétrons π é responsável pelo empilhamento planar. A alta mobilidade dos elétrons π deslocalizados confere ao grafite boa condutividade. A seqüência planar forma uma estrutura hexagonal (ABAB....) ou ligeiramente menos estável ABCABC...., romboédrica. As duas formas de grafite conhecidas: hexagonal e romboédrica apresentam as mesmas propriedades físicas^[5;36;37].

O grafite normalmente apresenta uma estrutura cristalina na forma hexagonal, mas, em grafites naturais, pequenas proporções da forma romboédrica também podem ser encontradas. Na estrutura hexagonal as camadas são arranjadas numa seqüência do tipo ABAABA (figura 12), onde três átomos de carbono de cada hexágono do plano A estão sobre átomos do plano adjacente e outros três átomos sobre os centros dos hexágonos adjacentes do plano B, tendo 4 átomos por célula unitária. Enquanto que na estrutura romboédrica uma seqüência do tipo ABCABC é formada (figura 13) com três átomos do plano C coincidentes com átomos do plano A e três do plano B. A transformação estrutural entre a forma hexagonal e a forma romboédrica pode ser realizada por processos mecânicos e térmicos. O processo de moagem aumenta a porcentagem de grafite com estrutura romboédrica, devido provavelmente à aplicação de tensões mecânicas durante esse processo. O aquecimento acima de 2000°C transforma a estrutura romboédrica em estrutura hexagonal, sugerindo que a última seja mais estável^[20]. Em ambas as formas, o cristalito de grafite é constituído por camadas ou planos paralelos de anéis benzênicos (C_6) condensados, com

cada átomo de carbono ligado a três átomos de carbonos vizinhos num ângulo de 120° . A distância C-C no anel benzênico é $\sim 1,4 \text{ \AA}$ e a largura de cada anel benzênico é $\sim 2,4 \text{ \AA}$. A pequena distância entre átomos vizinhos na mesma camada é uma consequência da forte ligação de caráter covalente entre eles. Por outro lado, a ligação entre átomos de camadas paralelas é fraca em virtude da atuação predominante de forças secundárias de Van der Waals^[38].

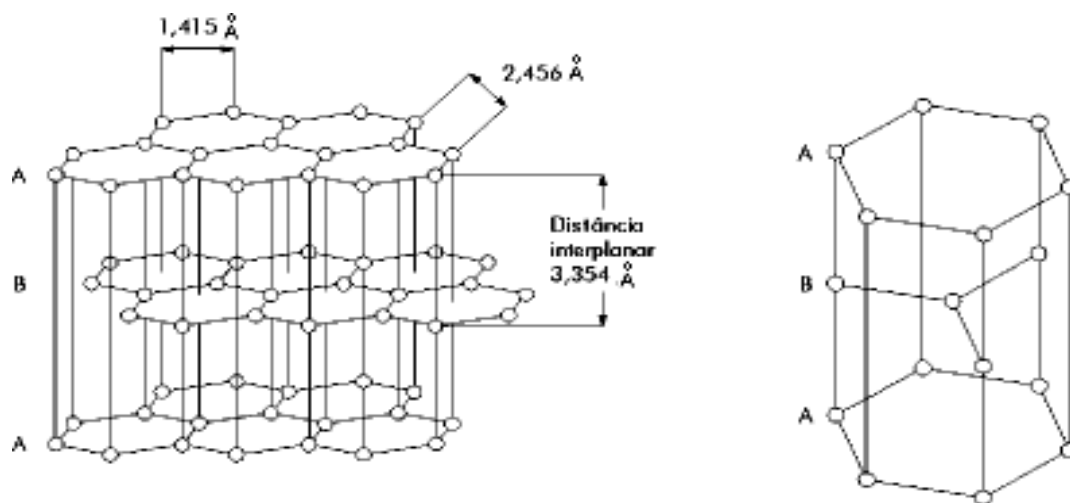


Figura 12 - Esquema representativo da estrutura *hexagonal* do grafite^[38].

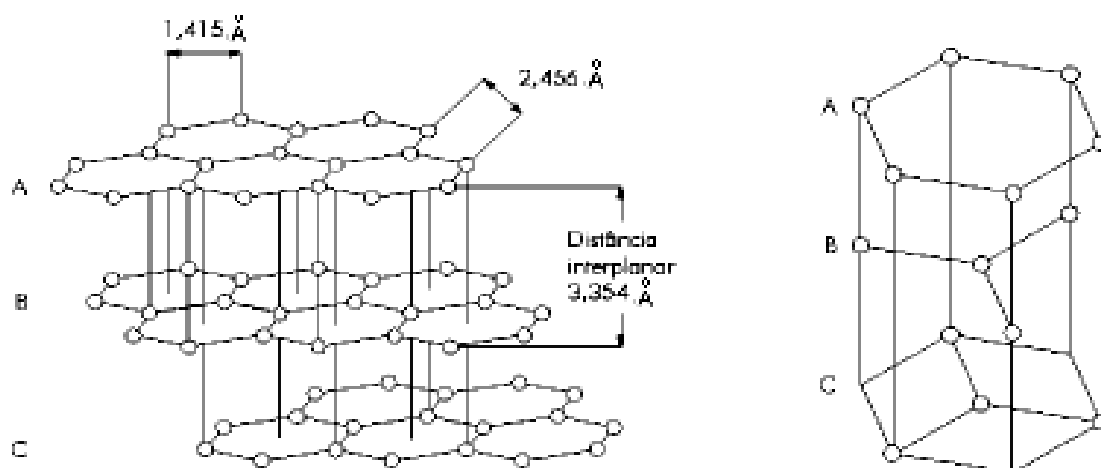


Figura 13: Esquema representativo da estrutura *romboédrica* do grafite^[38].

Uma consequência da clivagem no plano basal, e da ausência de qualquer ligação direcional entre os planos, é a alta flexibilidade do grafite, o que resulta na possibilidade de ser curvado, sem fraturar. A superior condutividade térmica e o menor coeficiente de expansão térmica de refratários contendo grafite também favorecem o aumento da resistência ao choque térmico desses materiais.

Os planos paralelos da estrutura de grafite são empilhados mantendo uma distância de 3,354 Å entre si, a qual aumenta para estruturas “não gráficas”, como mostra a figura 14.

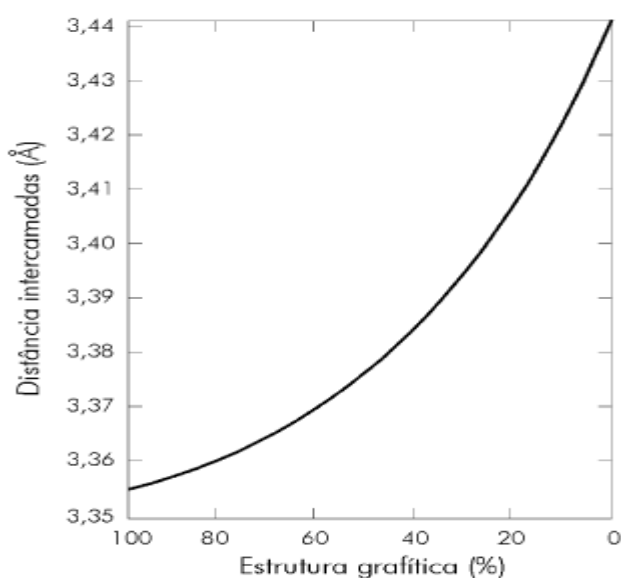


Figura 14: Variação da distancia de intercamadas com a porcentagem gráfica ^[38].

2.5.2- Estrutura Atômica e Eletrônica do Grafite

Um avanço no entendimento das propriedades eletrônicas do grafite foi dado logo depois que a teoria quântica da estrutura de bandas de energia foi desenvolvida. As primeiras tentativas de relacionar os cálculos da estrutura de bandas de energia de um grafite com as suas propriedades eletrônicas foram feitos por Wallace em 1947^[39]. Ele considerou que, devido ao espaçamento entre planos (3.354 Å) do grafite ser grande comparado com o espaçamento entre os átomos dos planos (1.415 Å), uma primeira aproximação consiste em negligenciar as interações entre planos, ou seja, considerar a estrutura da grafite como 2D (ou *quase*-2D). Na aproximação de um plano único, conhecido

hoje como grafeno, a superfície de Fermi é reduzida a dois pontos nos vértices opostos da zona de Brillouin hexagonal 2D como mostrado na figura 15, em que as bandas de valência e condução se tocam, conduzindo, assim, a um espectro cônico de Dirac.

Os portadores de carga são descritos por férmions de Dirac, partículas sem massa, em (2+1) dimensões, que se comportariam da mesma forma que os fótons^[40] e que são descritas pela equação de Dirac, a equação fundamental da Mecânica Quântica para fenômenos relativísticos. Isso resulta em efeitos interessantes, como o efeito Hall quântico semi-inteiro^[41]. A relação de dispersão E_k em torno deste ponto é linear em k para as bandas π ^[42].

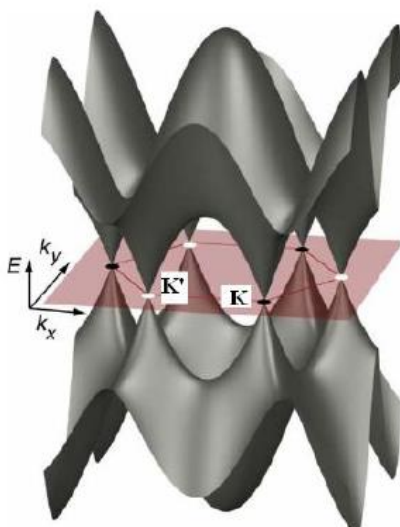


Figura 15 - Estrutura de bandas de uma camada de grafite (grafeno). A zona de Brillouin é indicada na figura. A banda de condução e a banda de valência se tocam em 6 pontos, produzindo uma forma cônica. Este ponto de contato é chamado ponto de Dirac. Os pontos da mesma cor são pontos equivalentes, ou seja, conectados por um vetor da rede recíproca^[42].

Os modelos de bandas 3D predizem as seguintes características:

- (a) A superfície de Fermi está localizada próximo das bordas da zona de Brillouin HKH e H'K'H' (mostrada na figura 16).
- (b) As larguras das bandas π nas vizinhanças das bordas da zona de Brillouin são muito menores que a separação entre as bandas π e as bandas σ .

Embora a interação interplanar seja pequena, ela tem um profundo efeito nas quatro bandas π próximas das bordas da zona de Brillouin. Essa interação ocasiona uma sobreposição (*overlap*) da banda que é responsável

pelas propriedades semimetálicas do grafite, enquanto o modelo bidimensional resulta em um semicondutor de *gap* zero para o plano do grafeno. Um estado de *gap* zero é um estado no qual existe um cone de Dirac com um espectro linear em torno do ponto de Fermi conectando uma banda não ocupada (elétron) com uma banda ocupada (buraco).

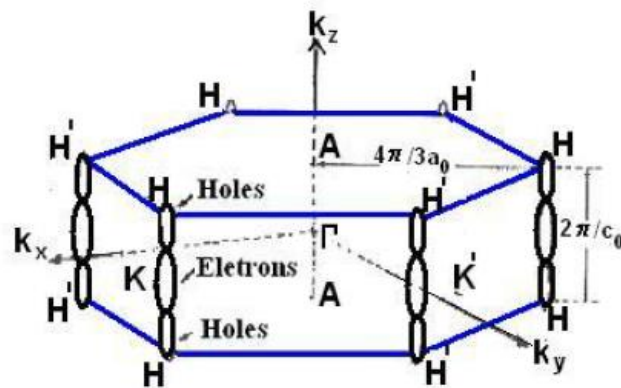


Figura 16 - Zona de Brillouin do grafite mostrando vários pontos de alta simetria e uma versão esquemática das superfícies de Fermi de elétrons e buracos ao longo do eixo HK ^[43].

A figura 17 mostra as curvas e a relação de dispersão dos elétrons π . A curva superior refere-se à a energia de dispersão dos elétrons de condução (π^*), e a curva inferior refere-se à a energia de dispersão dos elétrons da banda de valência (π). Pode ser observado que as curvas de dispersão apenas se tocam nos pontos K e K' . Há dois elétrons π por cela unitária que preenchem a banda de valência. A densidade de estados é nula no nível de Fermi (em $T = 0K$)^[43], e a banda π^* está vazia. Esta configuração fornece ao grafite bidimensional um caráter semicondutor com *gap* zero.

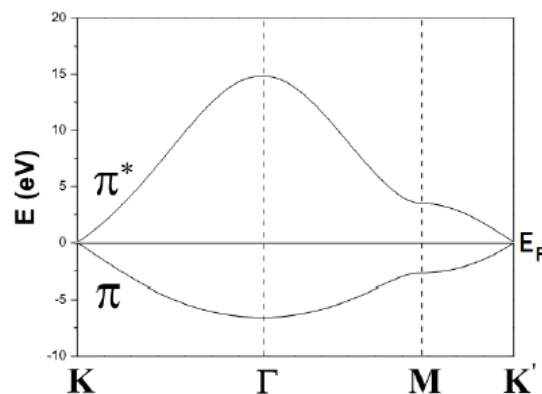


Figura 17 - Curvas de dispersão dos elétrons π para os pontos de alta simetria e as linhas das primeiras zonas de Brillouin do grafite bidimensional, onde E_F é a energia no nível de Fermi.

O grafite monocristalino pertence ao grupo espacial D_{6h}^4 e possui 12 modos vibracionais (em $\vec{q} = 0$). Estes modos estão ilustrados na figura 14 e são classificados como três modos acústicos ($A_{2u} + E_{1u}$), três modos ativos no infravermelho ($A_{2u} + E_{1u}$), quatro modos ativos no Espalhamento Raman (E_{2g}) e dois modos silenciosos (B_{2g}) como mostra a figura 18.

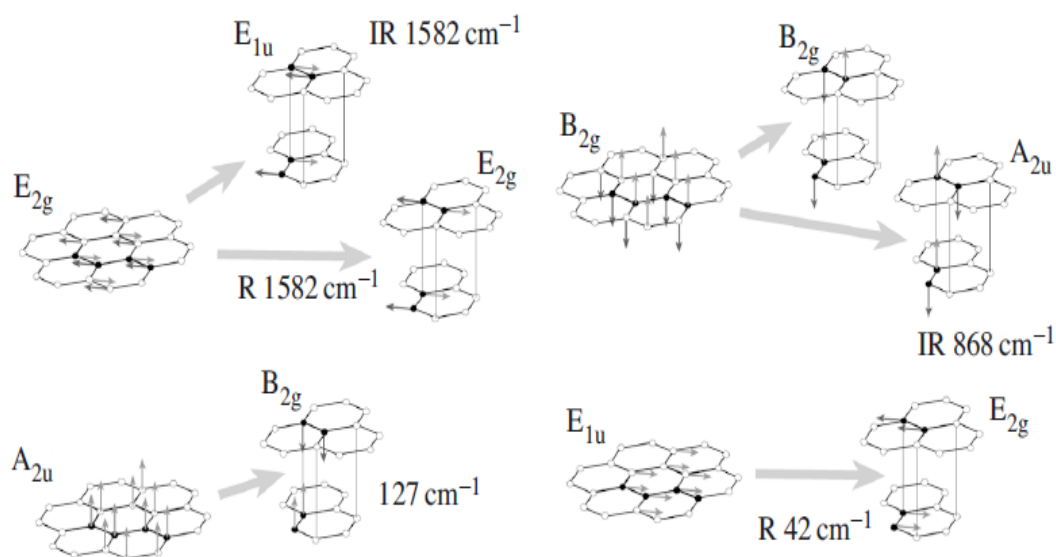


Figura 18 - Modo de vibração para os quatro átomos da cela unitária no grafite 3D^[26].

A simetria das vibrações da rede para os pontos pertencente ao plano central horizontal (Γ KM) na primeira zona de Brillouin do grafite 3D, como se mostra na figura 17, que tem quatro átomos na cela unitária da rede do grafite 3D. Assim, o diagrama de dispersão para o grafite 3D é composto de três ramos acústicos e nove ramos ópticos (figura 19) descritos pelas siglas:

- (a) . iLO Longitudinal ótico no plano.
- (b) . iTO Transversal ótico no plano.
- (c) . iLA Longitudinal acústico no plano.
- (d) . oTO Transversal ótico fora do plano.
- (e) . iTA Transversal acústico no plano.
- (f) . oTA Transversal acústico fora do plano.

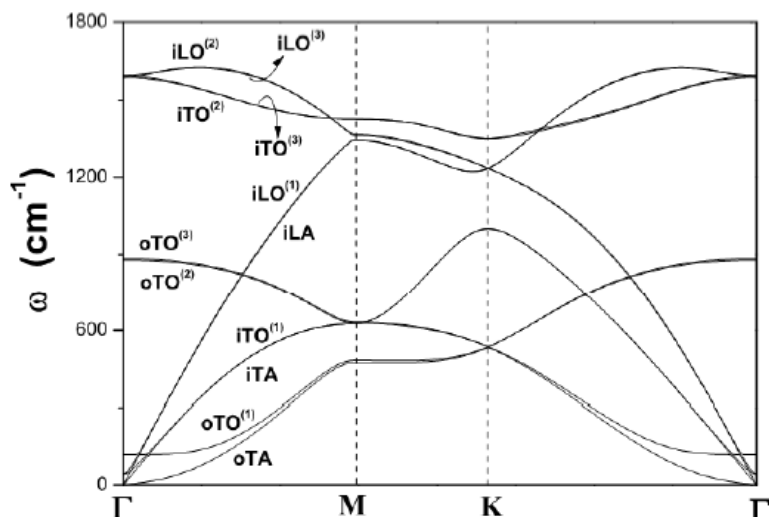


Figura 19 - Dispersão de fônons no grafite 3D para os pontos pertencentes a o plano central na primeira zona de Brillouin^[26].

2.5.3 - Propriedades Superficiais do Grafite

Pelo fato das ligações primárias entre os átomos de carbono do grafite atuarem apenas no plano basal da sua estrutura cristalina, não há geração de ligações insatisfeitas entre os átomos, quando esta estrutura é seccionada em planos paralelos ao plano basal. Como consequência, as lamelas de grafite originadas após a ruptura das forças secundárias entre os planos basais apresentam energia superficial na região das faces significativamente inferior à de outros materiais, em que ligações insatisfeitas são originadas na superfície (como é o caso dos óxidos). Essa característica é o que diferencia o grafite de diversos outros materiais, tornando-o uma matéria-prima singular e de bastante interesse em diversas aplicações.

Como resultado da sua baixa energia superficial, o grafite apresenta reatividade muito baixa e uma difícil molhabilidade por materiais aquosos, orgânicos, ou por escórias de processos metalúrgicos. Então, pode-se dizer que o seu valor reduzido de energia superficial atenua significativamente a necessidade das partículas reagirem ou serem “molhadas” por outros materiais a fim de minimizar a energia livre do sistema.

Embora a reatividade do grafite seja derivada essencialmente das arestas do cristal, defeitos pontuais na região da face, tais como vacâncias, também podem atuar como sítios ativos da estrutura. As ligações incompletas nas arestas das camadas de carbono se assemelham às ligações insatisfeitas

presentes na superfície da maioria dos óxidos e são saturadas principalmente por oxigênio e hidrogênio, resultando em diferentes grupos funcionais, cujas estruturas estão representadas na figura 20. Tais grupos funcionais têm um pronunciado efeito nas propriedades superficiais de carbonos, pois constituem sítios ativos que tem alta afinidade pela água (sítios hidrofílicos) e que aumentam a reatividade do material.

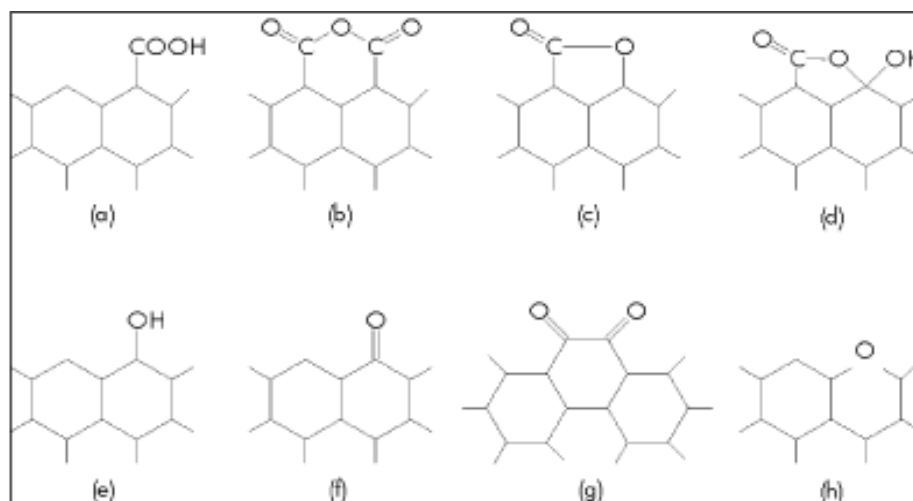
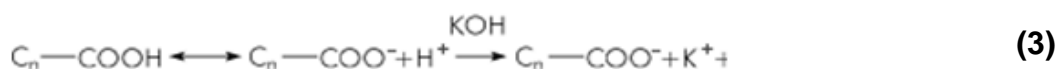
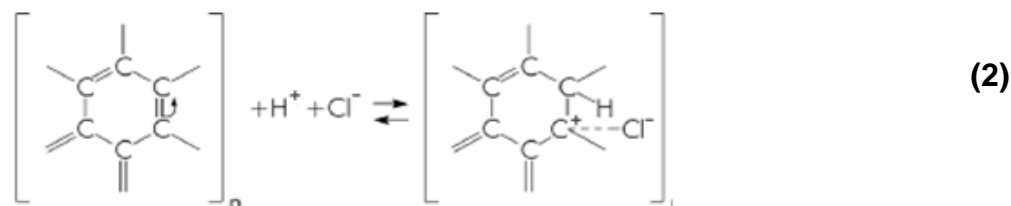
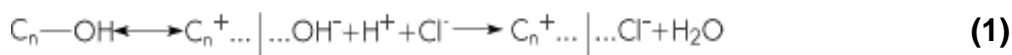


Figura 20 - Possíveis dos grupos funcionais nas arestas de carbono: grupos carboxilas (a) podem resultar em anidridos carboxílicos (b) se esses grupos são adjacentes. Os grupos carbonilas (C=O), numa vizinhança próxima com grupos hidroxila (OH) ou carboxilas (COOH), podem se condensar em grupos lactona (c) ou formar lactóis (d) Grupos hidroxila (e) e carbonila (f) podem estar isolados. Grupos carbonilas também podem estar arranjados como quinomas (g). Finalmente, o oxigênio pode estar substituindo um átomo de carbono da estrutura (h)^[45].

De acordo com Moraru *et al.*^[46], em valores de pH abaixo do ponto isoelétrico podem ocorrer dois mecanismos distintos de geração de cargas positivas nas partículas de grafite:

- (a) Dissociação iônica e troca do íon negativo adsorvido (equação 1).
- (b) Adição de um próton (H^+) ao anel benzênico no plano basal, resultando numa carga positiva em posição *orto* com relação ao sítio de adição (equação 2).

Por outro lado, a ionização dos grupos funcionais como os carboxílicos (equação 3) presentes nas arestas é favorecida em meio básico e as partículas de grafite tornam-se carregadas negativamente nesta condição. Nestas equações $C_n^+ \dots \frac{1}{2} \dots Cl^-$ representa a superfície do grafite carregada positivamente com a presença de contra-íons adsorvidos.



Dessa forma, a estabilidade das suspensões de grafite também varia com o pH da suspensão, como sugerido pelas curvas de energia potencial de interação entre duas partículas de grafite, com pH de ponto isoelétrico igual a 2,5, em função da distância de separação entre elas (Figura 21). Para valores de pH acima de 5,0, a dispersão do sistema é favorecida, devido à barreira de repulsão eletrostática (>10 kT) existente entre as partículas de grafite. Quando o pH é reduzido para valores abaixo de 5,0, a altura da barreira de energia diminui rapidamente, favorecendo a coagulação das partículas.

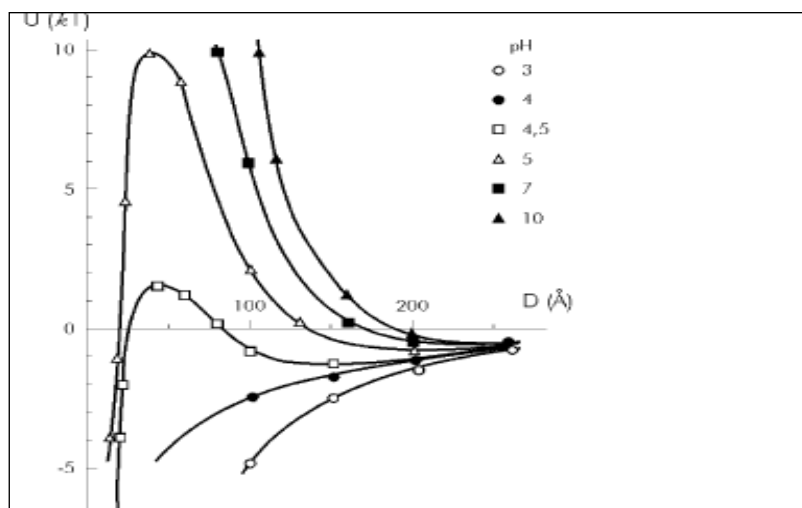


Figura 21 - Curvas de energia potencial (U) em função da distancia de separação (D) para a interação das partículas de grafite em soluções com diferentes pHs e com forças iônicas^[47].

2.6- Grafite Magnético

Apesar de que já foram registrados centenas de artigos na literatura internacional especializada, e mais dezenas de patentes registradas relacionadas com a produção e verificação de comportamento ferromagnético em materiais carbonosos^[46], este é, ainda, um assunto de grande interesse. As razões físicas que fundamentariam a não-ocorrência de ferromagnetismo no carbono são bem conhecidas e podem ser resumidas como^[48]:

- (a) O estado do *singlet* que leva a existência do antiferromagnetismo em pares de radicais orgânicos é energeticamente mais favorável.
- (b) Os “*spins*” não-emparelhados em substâncias orgânicas praticamente não interagem entre eles, pois eles estão separados por enormes fragmentos de material com *spin* total nulo.
- (c) Em geral a tentativa de juntar os spins dos radicais orgânicos resulta numa reação química que cancela esse efeito e que tem como resultado um novo material ainda com “*spin*” total nulo.

Nos últimos anos, este campo de investigação tem sido renovado pelas descobertas de novas formas alotrópicas de carbono, em particular, após a verificação de ferromagnetismo no sal de transferência de carga ^[49] [TDAE]⁺C₆₀ e nos fulerenos polimerizados^[50,51]. Por outro lado, outros trabalhos ^[52;53] têm reportado a existência de “*loops*” de magnetização associados à ferromagnetismo fraco em amostras de grafite pirolítico (representado pela sigla HOPG, *highly-oriented pyrolytic graphite*). Entretanto, dois trabalhos científicos demonstraram que a obtenção de carbono magnético é absolutamente possível. No primeiro desses trabalhos, Esquinazi *et al.*^[54] reportam a indução de ordem magnética através da irradiação de prótons numa amostra de grafite HOPG. Após a irradiação, o material exhibe ordem magnética estável mesmo em temperatura ambiente. No segundo desses dois trabalhos, Rode *et al.*^[55] reporta a síntese, através de um processo de “*laser ablation*” de alta potência, de uma nova forma alotrópica do carbono chamada de nano-espuma, que exhibe comportamento ferromagnético até 90K. Estes dois trabalhos mostram o aparecimento incontestável de ordem magnética (i.e. magnetização espontânea). Em todos os casos, o cuidadoso estudo microscópico indicou que esse ferromagnetismo se origina na forma de ilhas magnéticas espalhadas numa matriz não-magnética. Nesse sentido, têm sido

propostos vários mecanismos como sendo responsáveis pelo aparecimento dessa magnetização espontânea, tais como átomos com hibridização sp^2 - sp^3 alternados, magnetismo induzido, e magnetismo em escala atômica causado por imperfeições estruturais. Essa mudança estrutural reduz significativamente o caráter semi-metálico do grafite.

A viabilidade tecnológica da obtenção de carbono magnético a temperatura ambiente e em quantidades macroscópicas abre, sem nenhuma dúvida, novas e enormes possibilidades tecnológicas em engenharia, medicina e biologia, como sendo o único material magnético biocompatível, já que o carbono é o principal elemento em todos os organismos vivos conhecidos.

Essa viabilidade tecnológica começou a se tornar realidade a partir da descoberta de carbono grafite magnético estável a temperatura ambiente reportada por Pardo *et al.* em 2004^[56,57]. Pesquisadores do DF/UFSCar através de colaboração internacional iniciada em 2000 com a Universidade da República do Uruguay (UDELAR) reportaram uma nova rota química que permite a obtenção de grafite magnético estável, com temperatura de Curie ao redor dos 203 K, evidenciando forte caráter magnético, mesmo à temperatura ambiente. Este processo, livre de qualquer tipo de contaminação, é incomparavelmente mais econômico que aqueles similares até agora utilizados por se tratar de rota química que opera em parâmetros de temperatura e pressão padrão. O processo de obtenção deste material foi registrado no INPI (Instituto Nacional da Propriedade Industrial) e sua patente depositada e reconhecida em mais de vinte países¹.

A observação experimental de magnetismo em matérias de carbono é frequentemente explicada pela presença de impurezas^[58], fronteiras de grão^[59], defeitos ou magnetismo itinerante, resultante da forte interação elétron-elétron^[60,61,62]. Defeitos estruturais, tais como vacâncias^[63], que alteram a coordenação tripla dos átomos de carbono, vacâncias hidrogenadas^[62] e bordas *armchair* e *zigzag* saturadas com hidrogênio, que induzem estados π localizados no nível de Fermi, têm sido apontados em diversos trabalhos como a principal fonte de magnetismo. A irradiação de materiais de carbono com elétrons e íons pode gerar vacâncias em quantidades controladas pela escolha

¹ Protocolo/INPI No. 003025, de 16/06/2004; Titulares: H. Pardo, A. Mombrú, e F. M. Araújo-Moreira.

da energia das partículas e da temperatura de irradiação^[62]. Vacâncias também podem ser artificialmente introduzidas e usadas para controlar a energia e os estados de spin próximos ao nível de Fermi, posicionando-as litograficamente para gerar uma estrutura metaestável de grafeno contendo um arranjo periódico de vacâncias^[64].

Cervenka *et al.*^[59] reportam a observação de ferromagnetismo em HOPG, detectado nos defeitos estruturais, via microscopia de força magnética (MFM) e medidas de magnetização utilizando um sensor S.Q.U.I.D. Segundo esses autores, o ferromagnetismo observado não se deve às impurezas magnéticas, mas aos defeitos estruturais, que são defeitos inevitáveis em HOPG devido ao seu caráter policristalino^[59]. A figura 22 mostra o modelo teórico proposto por Cervenka *et al.* para explicar, qualitativamente, as observações obtidas dos experimentos antes mencionados.

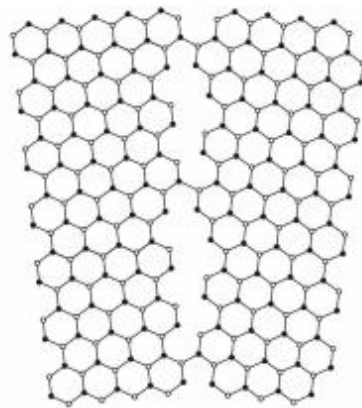


Figura 22 - Defeitos estruturais proposto por Cervenka *et al.*^[59].

3. Procedimentos Experimentais

3.1. Síntese das Amostras de Grafite Magnético (GM)

A magnetização das amostras de grafite foi realizada através de reação de oxidação-redução controlada em fase de vapor, em atmosfera inerte de Argônio (Ar) e com temperatura de 1200 °C. O processo utilizou três barquinhas (cadinhos): uma contendo a grafite em pó (Fluka 50870) e as outras duas contendo o óxido de cobre (CuO). O óxido de cobre foi depositado num cadinho mais alto (15 mm) que o cadinho utilizado para o carbono/grafite (3mm). Os cadinhos utilizados são mostrados na figura 23, onde se observa que o óxido de cobre se transformou em cobre metálico após o processo.



Figura 23 - Cadinhos utilizados para o processo de magnetização do grafite magnético.

O forno designado para a preparação das amostras de grafite magnético é exclusivo para este procedimento, eliminando assim a possibilidade de contaminação por outros experimentos.

Para a preparação das amostras é medido o comprimento do tubo e dos cadinhos e realizado cálculos de forma que eles fiquem posicionados no centro do forno (local onde tem a menor flutuação de temperatura e onde está localizado o termostato do forno, dando mais segurança na medida da temperatura).

Antes de iniciar o aquecimento do forno é feita a limpeza do forno com auxílio de uma bomba de vácuo e da introdução de argônio diversas vezes,

para garantir que a magnetização da grafite não se deve a um catalisador qualquer presente no gás atmosférico e para termos maior controle sobre o processo. Só então é iniciado o processo de aquecimento do forno e monitoramento do processo com o auxílio do computador.

A figura 24 mostra uma amostra obtida da forma descrita. Nota-se a presença de grafite modificada (região opaca) sobre toda a superfície da matriz de grafite original (região brilhante).

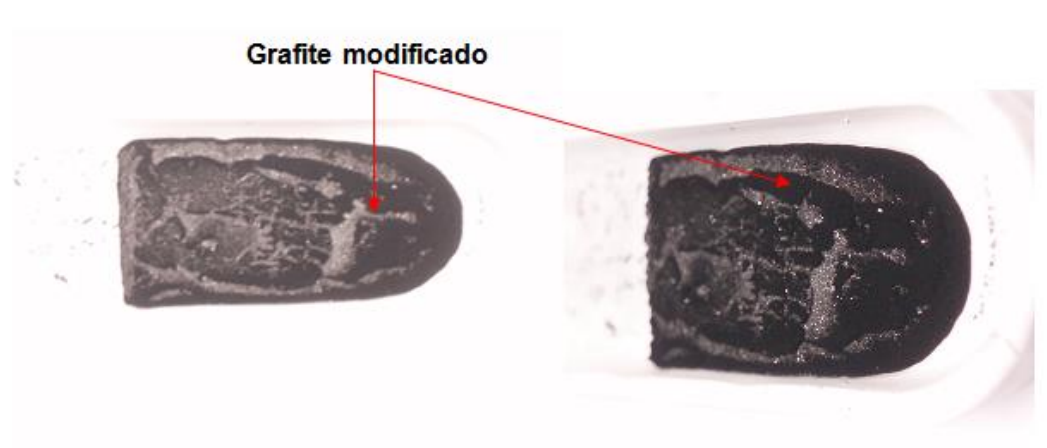


Figura 24 - Amostra apresentando áreas de grafite modificada (regiões opacas) ao longo de toda a superfície.

3.2. Síntese de Grafite Ferromagnético Fluido Nanoestruturado (NFGM)

Em meio aquoso, o grafite apresenta inferior dispersibilidade do que os óxidos, carbetos e outros materiais. No processo de dispersão, a fase líquida deve inicialmente molhar a superfície externa do material e também substituir o ar contido no interior dos aglomerados de partículas. Tais aglomerados são então quebrados com auxílio de agitação mecânica, expondo a superfície de cada partícula ao líquido. Dessa forma, as superfícies tornam-se disponíveis para a atuação dos aditivos e conseqüente estabilização.

A reduzida molhabilidade do grafite impede que haja uma adequada dispersão e homogeneização das partículas do material e pode comprometer o comportamento reológico de suspensões contendo essa matéria-prima.

Diversos métodos de tratamento da superfície têm sido estudados com o objetivo de melhorar a molhabilidade e a dispersão das partículas de grafite em suspensão aquosa. Uma das técnicas utilizadas envolve a adsorção de

agentes ativos na superfície ou a cobertura da superfície por uma espécie hidrofílica.

A adsorção de agentes ativos na superfície resulta das interações energeticamente favoráveis entre as espécies superficiais do sólido e as espécies adsorventes. Várias interações tais como atração eletrostática, ligação covalente, ligação de hidrogênio, interações não polares e interações laterais entre as espécies adsorvidas, podem contribuir para os processos de adsorção^[65].

Os principais agentes ativos na superfície utilizados para melhorar a molhabilidade e a dispersão das partículas de grafite em suspensão aquosa são os surfactantes. O surfactante é um composto orgânico que contém na mesma molécula dois grupos estruturais diferentes, um solúvel em água (grupo polar ou hidrofílico) e o outro insolúvel em água (grupo apolar ou hidrofóbico). O balanço entre o número de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos determina a solubilidade do surfactante em água e a sua capacidade de alterar a molhabilidade dos materiais. Esse balanço é usualmente estimado através do parâmetro HLB (*hydrophilic-hydrophobic balance value*), estabelecido segundo a equação (4). Surfactantes que apresentam valor de HLB entre 12 e 15 são normalmente mais adequados para aumentar a molhabilidade das partículas.

$$\text{HLB} = \Sigma(\text{grupos hidrofílicos}) - \Sigma(\text{grupos hidrofóbicos}) + 7 \quad (4)$$

Os surfactantes são classificados em aniônicos, catiônicos e não-iônicos, de acordo com a ionização do seu grupo polar. Os grupos hidrofílicos em surfactantes aniônicos tornam-se carregados negativamente em solução aquosa, como é o caso dos carboxilatos, sulfonatos, sulfatos e fosfatos. Por outro lado, os grupos hidrofílicos em surfactantes catiônicos tornam-se carregados positivamente em solução aquosa, como por exemplo as aminas. Já um surfactante não-iônico não produz carga quando dissolvido ou disperso em meio aquoso. A solubilidade desse tipo de surfactante deve-se a grupos hidroxilas e cadeias de grupos oxietileno [-CH₂CH₂-O-]. Os grupos apolares dos surfactantes iônicos e não-iônicos são quase sempre hidrocarbonetos^[47].

Um surfactante muda as propriedades de uma suspensão na qual é dissolvido devido à adsorção na interface sólido-líquido, orientação das

moléculas adsorvidas, formação de agregados de moléculas na solução e orientação das moléculas nos agregados. A adsorção do surfactante em uma superfície sólida está associada com o decréscimo da tensão interfacial sólido/meio de dispersão e a redução do ângulo de molhabilidade^[48]. Isso é possível pelo fato dos surfactantes associarem em uma mesma molécula grupos funcionais que apresentam elevada afinidade pelo meio líquido e grupos compatíveis com a superfície do sólido. Essas características possibilitam reduzir a energia interfacial entre sólidos hidrofóbicos (como o grafite) e a água, atenuando a tendência de aglomeração desses materiais em meio aquoso.

A adsorção de surfactantes não-iônicos em superfícies sólidas ocorre basicamente através de ligações de hidrogênio. Neste caso, as interações laterais entre as moléculas adsorvidas são muito fortes devido à ausência de repulsão eletrostática^[65].

A maioria dos estudos referente à atuação de surfactantes sobre a superfície hidrofóbica de carbonos envolve a adsorção superficial da espécie não iônica em solução aquosa. O tipo de surfactante não-iônico mais utilizado tem a estrutura formada por cadeias hidrofílicas de óxido de polietileno (EO) e cadeias hidrofóbicas de grupos alquila, geralmente expressa por: $C_nH_{2n+1}(CH_2CH_2O)_xOH$. A princípio, ambas as cadeias podem se adsorver na superfície do sólido. No caso dos carbonos, devido às características predominantemente apolares da sua superfície, tem sido verificado que a adsorção ocorre via cadeias alquila enquanto a cadeia de EO se projeta para a solução.

Neste trabalho foi realizado a suspensão do grafite magnético, denominado como *grafite ferromagnético fluido nanoestruturado* (que representamos pela sigla NFMG). Tal suspensão foi realizada dissolvendo 5,9 mg de grafite em 5 ml de acetona e adicionado 6,8 mg de CTAB, e levados a uma ponta ultra sônica por 1 minuto com intervalos de pulso de 1seg e frequência de 60 Hz obtendo assim uma solução homogênea. O processo de lavagem foi realizado utilizando uma centrífuga a 6000 RPM.

Após cinco lavagens com acetona para tirar o excesso de surfactante, foi adicionado água ao sólido e a amostra foi levada novamente a uma ponta ultra

sônica por 1 minuto com intervalos de pulso de 1seg e amplitude de 60 Hz obtendo assim uma solução homogênea e estável.

Após deixar essa amostra em observação por algumas semanas e observar que não havia ocorrido precipitação como mostra a figura 25, ela foi seca a temperatura ambiente. Após a secagem observou-se com o auxílio de um ímã que a amostra apresentava uma boa magnetização comparada com a da grafite antes de passar por esse processo. A confirmação desse resultado vai ser discutida na sessão de análise magnética do material.



Figura 25 - Foto representativa da solução de grafite magnético fluido.

4 - Técnicas de Caracterização

As amostras obtidas foram caracterizadas por microscopia de força atômica, microscopia de força magnética, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia Raman. Seu comportamento magnético foi estudado através de magnetometria de S.Q.U.I.D e a estabilidade da suspensão de grafite magnético foi comprovada pela técnica de potencial Zeta.

4.1. Microscopias de Força Atômica e de Força Magnética

Existe uma grande variedade de técnicas que compõe a microscopia de varredura por sonda. Entre elas, a microscopia de força atômica (representada pela sigla AFM, *atomic force microscopy*) possui um destaque em função da larga aplicabilidade e das poucas exigências de operação em relação à natureza da amostra e condições ambientes. Essas aplicações variam desde análises topográficas de amostras diversas, incluindo polímeros, materiais biológicos, evidências criminais até a manipulação de nanopartículas e átomos individuais.

Na técnica AFM o conjunto haste-agulha (Chamado cantilever) é utilizado na varredura e está associado a uma pequena mola. Quando a agulha passa pela amostra, o conjunto sofre uma pequena deformação em função da força entre os átomos da ponta da agulha e os átomos da amostra. Essa deformação pode então ser medida com um sensor óptico que equipa o microscópio (figura 26) e os dados da magnitude da deformação são utilizados pelo computador para construir uma imagem tridimensional da superfície da amostra.

Com utilização de sondas específicas, pode-se estudar outras propriedades da amostra, como a microscopia de força magnética (MFM).

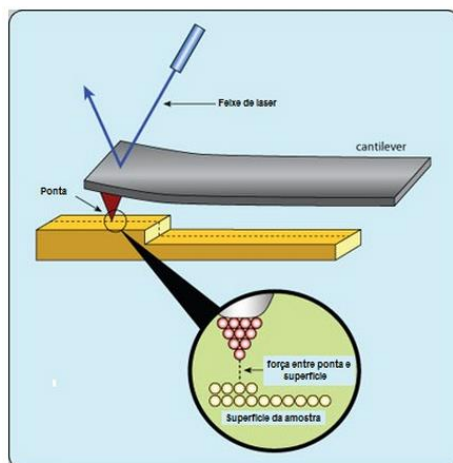


Figura 26 - O cantilever sofre deformação ao varrer a amostra e essa deformação é medida por um sensor óptico que faz uso de um feixe de laser.

A técnica de detecção de força magnética realiza-se com outra variante do microscópio de força atômica. Para amostra e ponteira magnéticas, quando a ponteira se aproxima da superfície da amostra dentro de uma distância de 10 a 500 nm, é possível perceber a interação magnética da ponteira com o campo que emana da amostra. A interação dipolar magnética é de longo alcance. Portanto, também para um MFM (*magnetic force microscopy*) o método operacional é não-contato.

4.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (representada pela sigla TEM, *transmission electronic microscopy*). mostra-se insubstituível no estudo da morfologia dos materiais carbonosos, bem como na detecção de partículas metálicas incorporadas a amostra, esse tipo de microscopia permite a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, defeitos de empilhamento e pequenas partículas de segunda fase.

O TEM possui sistemas de iluminação e vácuo que produz feixes de elétrons de alta energia (energia cinética), que ao incidir sobre uma amostra de tecido ultrafina (na espessura de alguns nanômetros), fornece imagens planas, imensamente ampliadas, possuindo a capacidade de aumento útil de até 2nm. Um microscópio moderno de transmissão possui cinco ou seis lentes magnéticas, além de várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe eletrônico. O sistema de vácuo

remove o ar e outras moléculas de gás da coluna do microscópio, evitando assim que ocorra erosão do filamento e propiciando a formação de uma imagem com excelente qualidade e contraste. A imagem é projetada em um anteparo fluorescente, que poderá ser redirecionada para uma chapa fotográfica para registro, ou ainda a imagem pode ser captada por um sistema computadorizado de captação de imagens.

Grande parte dos átomos das estruturas celulares têm baixo número atômico e muito pouco contribui para a formação da imagem. O emprego de substâncias que contêm átomos pesados, como ósmio, chumbo e urânio permitem obter um contraste entre as estruturas celulares, contribuindo para uma melhor imagem. Então, por fim, a imagem é também uma resultante da absorção diferenciada de elétrons por diversas regiões da amostra, seja por variação de espessura, seja por interação com átomos de maior ou menor número atômico.

Em microscopia eletrônica de transmissão a imagem observada é a projeção de uma determinada espessura do material, havendo uma diferença com relação ao observado numa superfície.

4.3. Espectroscopia de Infravermelho

O estudo da espectroscopia está dividido em espectroscopia de emissão e de absorção. Um espectro é obtido por análise espectroscopia de alguma fonte de luz. Este fenômeno é causado primariamente por excitação de átomos, através de meios térmicos ou elétricos; a absorção de energia provoca a promoção de elétrons do estado normal a um estado de maior energia que apresenta um curto tempo de vida depois, voltam eles ao estado menos excitado ou normal, e a energia absorvida é devolvida em forma de luz.

A radiação infravermelha promove transições na molécula, entre os níveis de energia rotacional e vibracional, a partir do menor estado de energia eletrônica. Numa molécula diatômica tem-se apenas vibração de estiramento podendo-se aplicar a lei de Hook e a frequência vibracional η (cm^{-1}) é dada por:

$$\eta = 1/2\pi c(f / \mu)^{1/2} \quad (5)$$

Neste trabalho utilizou a técnica de refletância difusa (DRIFT), que tem sido utilizada como pratica de rotina na região do infravermelho médio, oferecendo inúmeras vantagens^[66].

A reflexão difusa ocorre em superfícies não totalmente planas, podendo o substrato ser contínuo ou fragmentado (na forma de pó). Neste processo de reflexão o feixe incidente penetra a superfície da amostra interagindo com a matriz, retornando à superfície da mesma, após absorção parcial e múltiplos espalhamentos, conforme ilustrado pela figura 27.

Nesta técnica, a radiação incidente entra em contato com as partículas da amostra, excitando de modo vibracional a molécula a ser analisada, tendo um espalhamento em todas as direções sendo conseqüentemente atenuada. Com isto a radiação que sofre a reflexão difusa fornece informações qualitativas e quantitativas, sobre a natureza química da amostra.

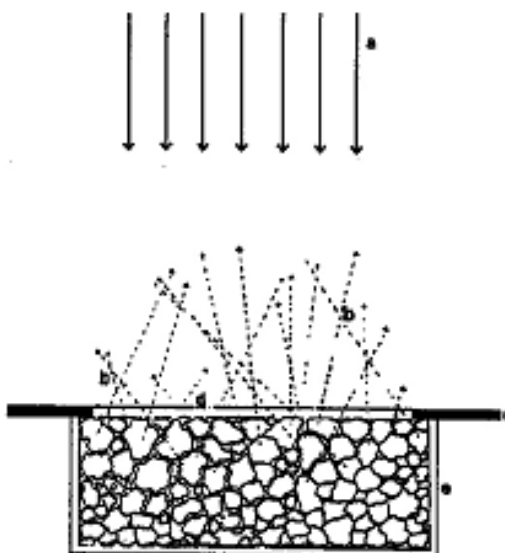


Figura 27 - Refletância difusa: **a** = radiação incidente, **b** = radiação refletida difusamente, **c** = capa da cela de plástico, **d** = janela e **e** = cela de armazenamento da amostra^[67].

É importante salientar que a radiação que retorna de forma difusa de um substrato é geralmente muito inferior em magnitude que a radiação incidente. Em função disso, a maior parte dos acessórios de reflexão difusa apresentam esquemas óticos que visam concentrar a radiação, para posteriormente a mesma ser focada sobre o sistema de detecção dos instrumentos.

Do ponto de vista da análise quantitativa, além das anomalias que podem ser atribuídas à presença do fenômeno da reflexão especular, merece ainda destaque o efeito que os diferentes tamanhos de partículas podem ter sobre o espectro. A refletância é, portanto, obtida comparando-se a quantidade medida com uma referência, tal como brometo de potássio (KBr) e sulfato de magnésio (BaSO_4).

As medidas de espectroscopia na região do infra-vermelho foram realizadas no Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos (CMDMC) da Universidade Federal de São Carlos. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro Blucher.

4.4. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é amplamente utilizada para a caracterização de materiais carbonáceos (carbono amorfo grafite, grafeno, fulerenos, nanotubos de carbono e outros materiais).

A radiação eletromagnética, ao interagir com a matéria, pode ser espalhada de modo elástico ou inelástico. No modo elástico ou espalhamento Rayleigh, a luz emitida pelo material tem a mesma energia da luz incidente. No espalhamento inelástico, como por exemplo, no espalhamento Raman, a luz interage, mais comumente, com os modos normais de vibração, sendo espalhada com energia maior ou menor intensidade que a da luz incidente. A diferença das energias incidente e espalhada está relacionada com a criação (processo Stokes) ou aniquilação (processo anti-Stokes) de modos vibracionais de um material.

Quanticamente, o processo Raman de primeira ordem pode ser explicado da seguinte forma: um elétron é excitado de seu estado fundamental por um fóton incidente de frequência e momento (ω_i, k_i) . O elétron excitado interage com a rede cristalina criando ou aniquilando um fônon (ω_0, \mathbf{q}_0) . Quando o elétron retorna ao seu estado inicial, um fóton (ω_s, k_s) é espalhado, de acordo com o diagrama de energia representado pela figura 28.

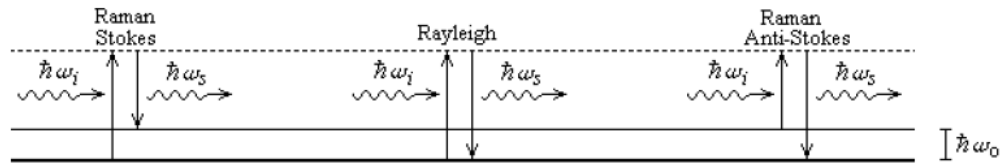


Figura 28 - Diagrama de energia para o processo de espalhamento Raman de primeira ordem

Quanto às conservações de energia e de momento, temos no processo Raman de primeira ordem:

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i \pm \hbar\omega_o \quad k_s = k_i \pm q \quad (6)$$

Onde o sinal positivo corresponde ao processo no qual o fônon envolvido é aniquilado (anti-Stokes) e o negativo refere-se ao processo em que o fônon é criado (Stokes).

O espectro Raman do grafite é conhecido por ser muito sensível a mudanças estruturais, fazendo com que a espectroscopia Raman seja uma ferramenta amplamente utilizada para a caracterização de materiais de grafite nas últimas quatro décadas.

As ligações de tipo sp^2 para o grafite monocristalino apresentam um pico característico, próximo de 1580 cm^{-1} conhecido como pico G. Ele ocorre devido aos modos vibracionais presentes em todas as ligações C=C, gerado pelo espalhamento Raman de primeira ordem envolvendo apenas um fônon^[68]. Um outro modo vibracional próximo de 1350 cm^{-1} , conhecidos na bibliografia como pico D (desordem), surge quando efeitos de borda ou defeitos nos planos hexagonais estão presentes, e sua energia depende do comprimento de onda do laser utilizado devido a efeitos de ressonância^[35,69,70,71].

A intensidade da banda D torna-se fraca com o aumento do tamanho de cristalino do grafite, conseqüentemente com a diminuição da quantidade de defeitos^[72]. Os modos vibracionais do carbono (grafite) estão representados na figura 29.

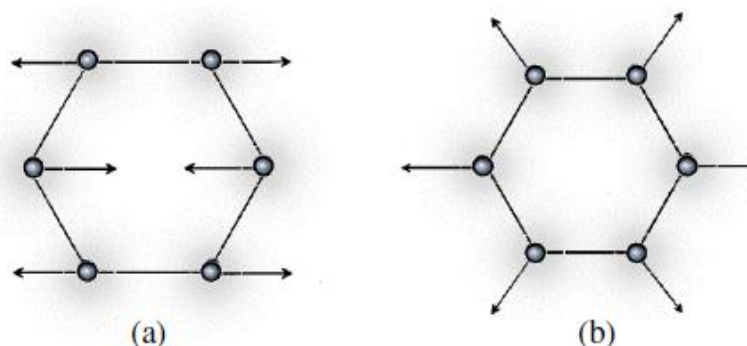


Figura 29 - Movimentos dos modos vibracionais do carbono associados aos picos característicos G e D: (a) Modo G e (b) Modo D. Note-se que o modo G tem um movimento dos átomos de carbono sp^2 e pode ser observado também em cadeias cíclicas^[72].

Em 1970 Tuinstra^[68] sugeriu que as mudanças microestruturais podem ser escritas de acordo com a posição, largura e intensidade dos picos G e D. Portanto, a relação das intensidades da banda G e da banda D é uma boa medida do grau de desordem de materiais grafíticos^[35,68-73]. A figura 30 mostra um esquema dos fatores que afetam a altura e a posição dos picos para carbono amorfo.

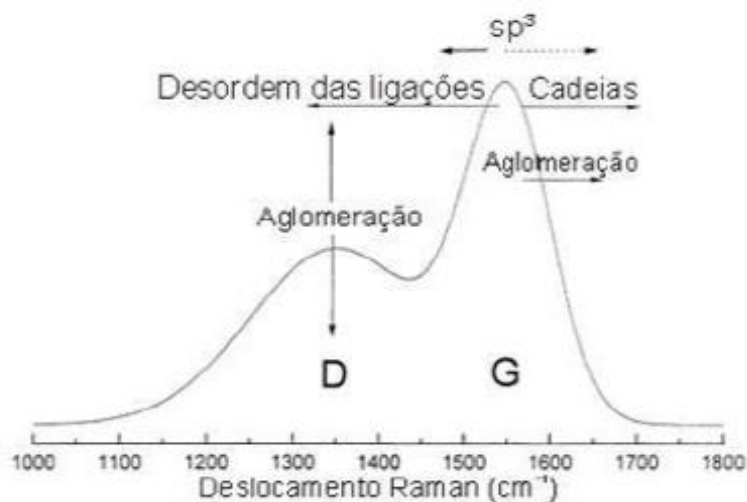


Figura 30 - Diagrama esquemático de influências nos espectros de Raman, que governa as mudanças das bandas D e G.

De acordo com Tuinstra e Koein^[68], a relação de intensidades das bandas D e G para materiais grafíticos está relacionada ao tamanho do cristalito L_a do plano grafítico. Excitando a amostra com um laser de 2,54 eV de energia, a fórmula de Tuinstra pode ser expressa:

$$L_a(2.54eV) = \frac{4.36I_G}{I_D}(nm) \quad (7)$$

Na figura 31 têm-se dois espectros de Raman, um de grafeno e outro de grafite, obtidos através da excitação com um laser de comprimento de onda de 514,5 nm. As duas características principais desses espectros são o pico G a 1580 cm^{-1} e o pico designado por G' a 2700 cm^{-1} , conhecido como sendo um pico característico do grafite. Contudo o pico G' (2D) corresponde ao espalhamento de segunda ordem da banda D ^[74]. Pode-se observar a diferença existente entre os espectros Raman do grafeno e do grafite, onde claramente se pode visualizar uma diversidade na forma e intensidade dos respectivos picos ou bandas. O pico 2D do grafite é substancialmente diferente do pico do grafeno, que para o ultimo é mais estreito e mais intenso que o respectivo pico G.

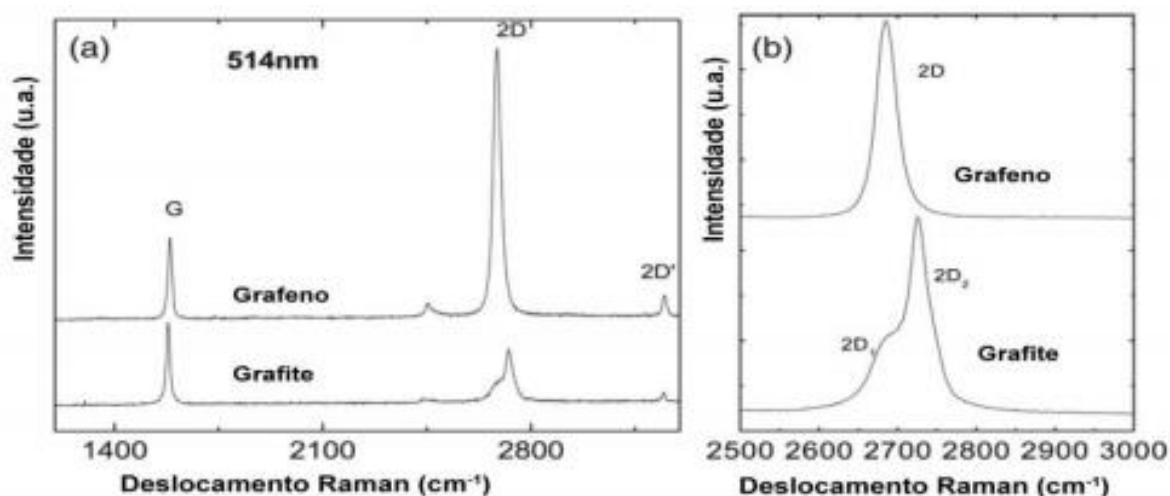


Figura 31: Espectro Raman de (a) grafite pirolítico altamente orientado (HOPG) e do grafeno; (b) picos 2D do grafeno e do grafite (HOPG) ^[74].

Espectros Raman do grafeno excitado por laser de comprimento de onda 488 nm são convencionalmente utilizados para a identificação e contagem folhas de grafeno em grafites de poucas camadas. Calizo *et al.* ^[74] faz uma relação da quantidade de camadas de grafeno relacionado com os modos vibracionais G e 2D, com uma linha de excitação de $\lambda = 488\text{ nm}$ (figura 32). Essa relação será utilizada nas análises dos resultados desta tese.

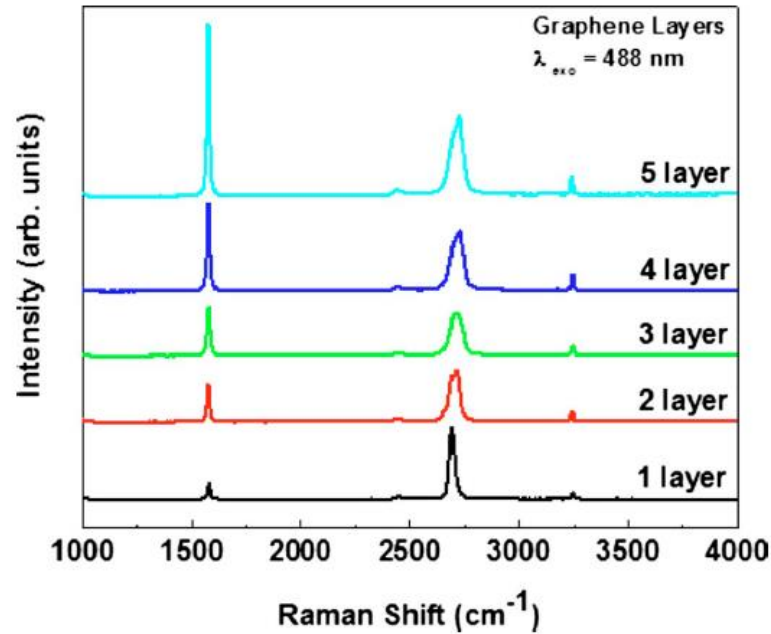


Figura 32 - Evolução do espectro de Raman de grafeno sob a excitação de laser visível $\lambda = 488 \text{ nm}$ como o número de planos atômicos aumenta a partir de $n = 1$ para $n = 5$ [75].

O número de camadas para a excitação de laser visível $\lambda = 488 \text{ nm}$ para o grafite de poucas camadas, pode ser obtido pela razão de intensidade das bandas G e 2D, $I(G)/I(2D)$ [75].

Tabela 1: Número de camadas n obtido pela relação $I(G)/I(2D)$ [75].

Number of layers, n	1	2	3	4	5
VIS ($\lambda=488 \text{ nm}$)	0.24	0.74	1.14	1.49	2.1

4.5. Magnetometria de S.Q.U.I.D

A sigla S.Q.U.I.D significa *Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica* e é o sensor mais sensível disponível para campos magnéticos e gradientes de campos magnéticos. Consiste de dois supercondutores separados por uma pequena camada isolante ou metal (comumente chamada de barreira, com uma espessura menor aos 10 \AA), formando uma junção Josephson (JJ). Esta estrutura, JJ, foi predita por Brian Josephson em 1962 [76], mostrando que para uma voltagem zero a supercorrente² é dada por:

² No estado supercondutor, os portadores são denominados de pares de Cooper, que se encontram num estado quântico macroscópico descrito por $\psi(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)| e^{i\phi(\vec{r}, t)}$

$$I_s = I_c \text{Sen}(\Delta\phi) \quad (8)$$

Onde $\Delta\phi$ é a diferença de fase das funções de onda nos dois supercondutores, e I_c é a corrente crítica, que é a máxima corrente onde o material permanece ainda no estado supercondutor. Josephson prediz também que, se uma voltagem V é mantida no material, essa diferença de fase muda:

$$\frac{d\Delta\phi}{dt} = 2eV/\hbar \quad (9)$$

Daí se obtém como resultado uma corrente alternada de amplitude I_c com uma frequência $\nu = 2eV/\hbar$. Assim, a energia $h\nu$ é igual à energia do par de Cooper que atravessa a barreira através do processo de tunelamento quântico. Existe um terceiro efeito observado em JJ. Verifica-se que, quando um campo magnético constante é aplicado perpendicularmente a um anel supercondutor que contém duas JJ, efeitos de interferência fazem com que a supercorrente total dependa da intensidade do campo magnético. Este efeito, que permite medir pequenos campos magnéticos, é justamente aquele utilizado no dispositivo S.Q.U.I.D. Esse dispositivo pode ser configurado como um magnetômetro o qual serve para medir pequenos campos magnéticos, como por exemplo, medir campos magnéticos de organismos em vivo, devido a sua grande sensibilidade deste sensor (10^{-15} T, campo magnético terrestre 10^{-10} T e campo magnético do cérebro 10^{-13} T)^[77].

Considerando o caso em que a amostra é submetida a um campo magnético. Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado ($MvsH$) e varreduras térmicas da magnetização com resfriamento sem campo aplicado (ZFC) são realizadas no estudo das propriedades magnéticas.

A caracterização magnética por magnetometria de S.Q.U.I.D foi realizada no Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW), no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas.

4.6. Potencial Zeta

Nesta tese foi utilizado utilizando um equipamento Sizer Nano Zeta. O potencial Zeta indica o nível da repulsão entre as partículas carregadas de forma semelhante numa dispersão. Se a fase dispersa é constituída por pequenas partículas ou moléculas, então o valor do potencial Zeta indicará quão estável é a dispersão. Isto significa que quanto mais elevado for o potencial Zeta, tanto mais a dispersão irá resistir à agregação, resultando num período mais longo de estabilidade. Para valores do potencial Zeta entre 0 mV e ± 5 mV a fase dispersa tende fortemente a precipitar. Por outro lado, os valores variando de ± 10 mV a ± 30 mV indicam instabilidade incipiente. De ± 30 mV para ± 40 mV, a estabilidade é moderada. A partir de ± 40 mV até ± 60 mV, tem-se boa estabilidade. Para valores de potencial Zeta maiores do que ± 61 mV levam a uma excelente estabilidade^[39]. De acordo com Moraru^[48], a estabilidade das partículas de grafite é favorecida quando o pH da fase dispersa assume valores entre 6 e 8.

5. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados referentes ao estudo das amostras sintetizadas, onde em um primeiro momento será feita a caracterização das amostras de grafite magnético (GM) e posteriormente das amostras de nano grafite magnético fluido (NFMG).

5.1. Caracterização magnética

Através de magnetometria de S.Q.U.I.D, foram obtidas as curvas da magnetização das amostras de grafite puro do tipo HOPG, do grafite do tipo GM (magnetizado via rota química), bem como da amostra que foi suspensa em água NFMG (nano grafite fluido magnético). Foram realizados experimentos apenas do tipo ZFC (*Zero Field Cooled*). Neste tipo de experimento a amostra é resfriada sem campo magnético externo e, após alcançar certa temperatura (tipicamente, 5K), ela é aquecida de maneira controlada, na presença de um campo magnético externo aplicado, e realizada a medida da magnetização até temperaturas da ordem de 300K. Não foram realizados experimentos do tipo FC (*Field Cooled*), onde, ao contrário dos experimentos ZFC, a amostra é resfriada na presença de campo magnético externo. A figura 32 mostra o resultado ZFC das amostras HOPG, NFMG e GM, bem como a medida magnética da fita adesiva que foi utilizada como porta-amostra, para controle. O intervalo de temperatura foi entre 5K e 300K, aplicando um campo magnético de 1000 Oe em todas as medidas.

Como mostra a figura 33 a fita não apresenta uma magnetização que possa interferir nas medidas. Analisando essa medida concluímos que o grafite puro HOPG não apresenta um comportamento ferromagnético, mas sim diamagnético típico desse material, na sua forma primitiva. Após o tratamento químico, as amostras apresentam curvas de magnetização exibindo um comportamento ferromagnético. Observa-se também que a suspensão do grafite magnético, amostras NFMG, continua com magnetização estável (figura 32, curva a), assim como o detalhe da curva de magnetização vs. temperatura para a amostra tratada, mostrando a temperatura de Curie em $T_C \approx 125K$ e 250K (b). No *inset* mostramos T_C , através da curva de $1/\chi$ vs. temperatura.

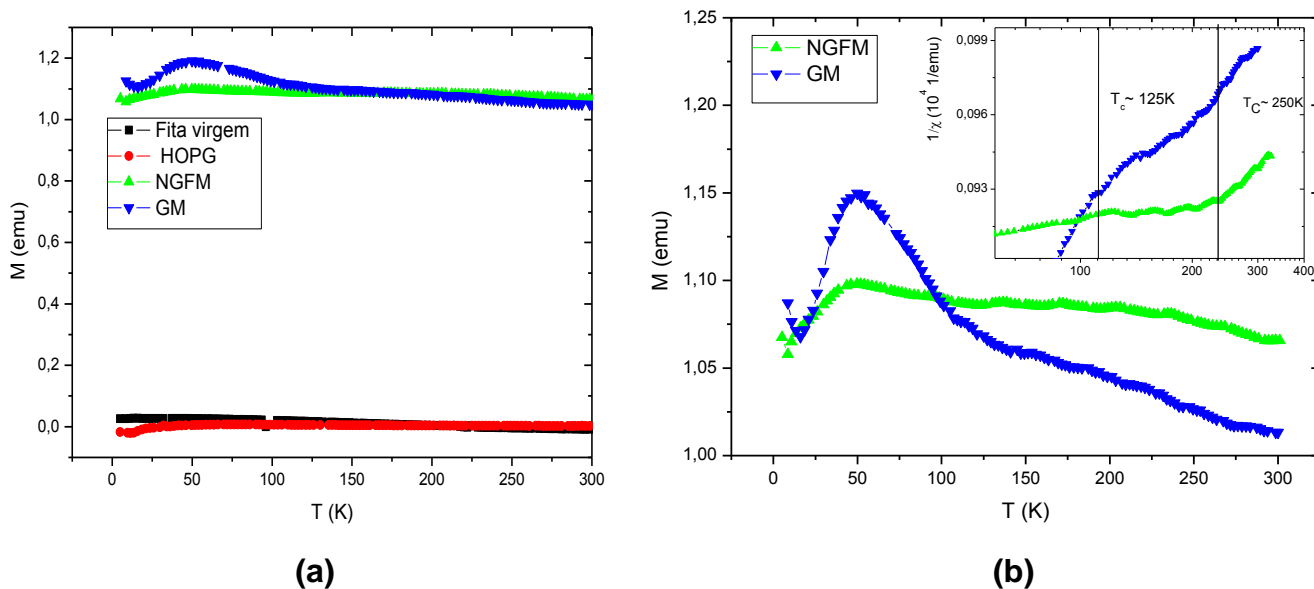


Figura 33 - (a) Curvas de magnetização mostrando o efeito do tratamento químico no HOPG e no GM, e comparando com a fita que serviu de porta amostra; (b) detalhe da curva de magnetização vs. temperatura para a amostra tratada, mostrando a temperatura de Curie em torno de $T \approx 125$ K e 250k.

Portanto, as curvas de magnetização ZFC das amostras GM e NFMG permitem concluir que, após o tratamento químico o grafite apresenta uma magnetização não nula em temperatura ambiente, e que a sua suspensão aquosa não afetou em nada a sua magnetização. O fato da curva da NFMG estar dando a impressão que o material possivelmente ficou mais magnético que a GM, não é verdadeira devido ao erro experimental na determinação de sua massa, visto que as amostras do tipo NGFM são muito leves dificultando a medida de sua massa de forma mais precisa.

Também, o fato do grafite ser muito leve e poder ter se perdido durante o manuseio para colocá-lo no porta amostra, pode ter sido outra fonte de erro. O comportamento da magnetização em função do campo magnético (curvas de histerese magnética do tipo $M \times H$) foi estudado para a amostra NFMG nas temperaturas de 5K e 150K com campos magnéticos de até 30 kOe (figura 34).

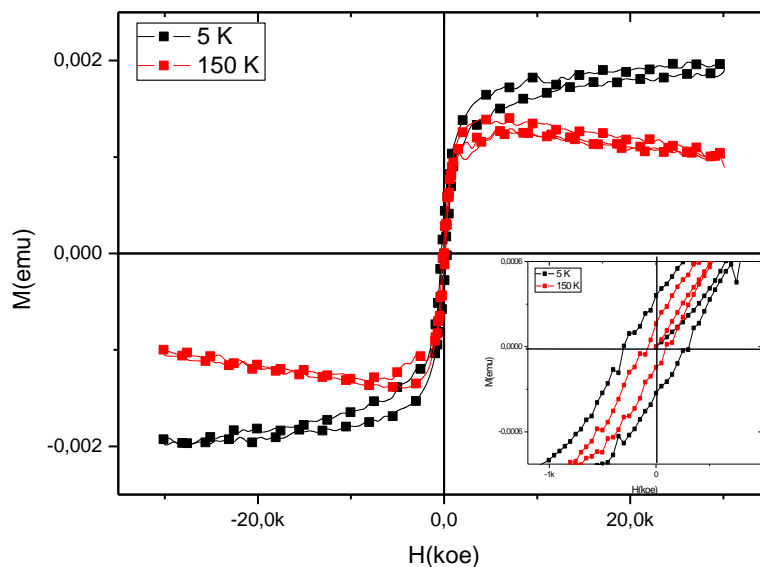


Figura 34 - Magnetização em função do campo magnético nas temperaturas de 5K e 150 K com campos magnéticos de ate 30 kOe.

A figura acima mostra que a histerese não desaparece com o aumento de temperatura restando ainda valores não nulos tanto da magnetização remanente (M_r) quanto da coercividade (H_c). Conseqüentemente, podemos concluir que o material, apesar de apresentar um H_c pequeno ($H_c \approx 338$ e 200 Oe) para as temperaturas de 5 e 150 k respectivamente comprovando que o magnetismo não depende da temperatura, e sim é intrínseco do material.

É importante notar que o NFMG apresenta caráter ferromagnético e não superparamagnético, pois é comum relacionar sistemas muito pequenos ao superparamagnetismo. Obviamente, os sistemas nanoscópicos são muito mais complicados de serem estudados em relação aos sistemas de uma única partícula, já que se deve considerar a contribuição de muitas partículas com diferentes tamanhos e formas, além das possíveis interações entre elas. No caso de partículas suficientemente próximas, o campo magnético gerado por uma delas poderá influenciar as propriedades das partículas vizinhas mais próximas, de modo que se faz necessário considerar todas as possíveis interações. Como o NFMG não apresenta uma temperatura na qual mude significativamente seu comportamento magnético (temperatura de bloqueio)

conclui-se que o NFMG tem um comportamento exclusivamente ferromagnético.

Um estudo mais detalhado da magnetização do NFMG foi realizado. Na figura 35 é apresentada a dependência da temperatura de magnetização ZFC mostrando uma estrutura bem definida com temperatura de Curie de cerca de 300 K.

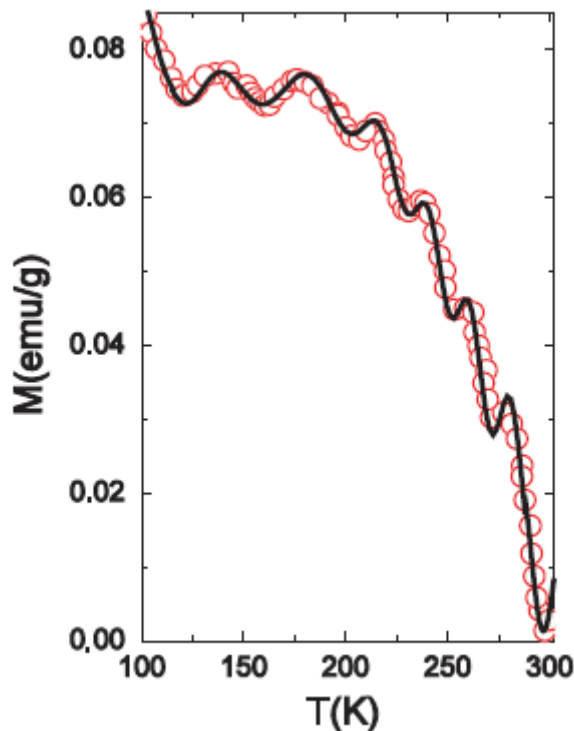


Figura 35 – Oscilações de na magnetização zfc sensíveis a temperatura no grafite ferromagnético fluido nanoestruturado.

Para temperaturas acima 100 K observamos oscilações muito pronunciadas da magnetização (M), que pode ser atribuído à variação local da magnetização definido pela função periódica de distribuição radial $M(r)$ (também conhecido como função de um par de correlação)^[79].

$$M(r) = M_0 g(kr) \quad (10)$$

Definido em termos da distribuição radial função periódica $r^2 g(r) = \text{sen}(kr)$ no modelo de fluido de esfera-rígida^[79; 80]. com vetor de onda dependente da temperatura $k(T) = \pi M_\infty(T) / M_\infty(T_p) l$ em que $M_\infty(T)$ é a magnetização para grandes quantidades da única partícula. Mais

especificamente assumimos $l = M_b(T) / M_b(T_m)$, com $T_m = 100K$ e $M_b(T)$ é a magnetização espontânea granel da única partícula ferromagnética dada pela expressão de Curie-Weiss (válido para temperatura de Curie abaixo $T_C = 300$ K).

$$M_b(T) = M_b(0) \tanh \left\{ \sqrt{\left(\frac{T_C}{T}\right)^2 - 1} \right\} \quad (11)$$

Como resultado, a dependência da temperatura da magnetização observada do grafite ferromagnético fluido nanoestruturado pode ser descrito como:

$$M(T) = \left(\frac{1}{L}\right) \int_0^L r^2 dr M_0 g(kr) \quad (12)$$

onde $L = Nl$ é um tamanho médio de cluster com l sendo um tamanho da partícula única e N o número de partículas formação do cluster. Os melhores ataques (mostrado pela linha sólida na figura 35) dos dados de magnetização utilizando equações. (1) e (2) revelou $N = 15$ para o número de partículas contribuem para o comportamento oscilante observada, levando a um tamanho de aglomerado aproximado de 150 nm.

5.2. Relação entre Magnetismo e Defeitos Estruturais

O magnetismo criado no grafite está relacionado a mudanças estruturais. Essas mudanças podem ser comprovadas analisando a amostra de grafite magnético pelas técnicas de microscopia de força atômica (AFM) e de força magnética (MFM) (figura 36). Nela se observa claramente as trilhas magnéticas de largura aproximada de $1 \mu m$, bem como as vacâncias devido ao ataque químico.

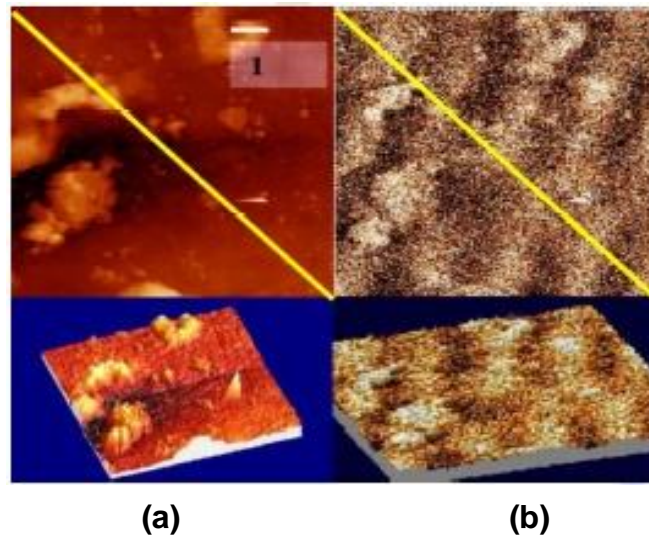


Figura 36 - Conjunto de imagens bi e tridimensionais de microscopia de força atômica/força magnética simultâneas da mesma região ($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$) ao redor de uma das cavidades produzidas pelo ataque químico. Claramente, se observa que não há correlação entre topografia (a) e as trilhas magnéticas (b).

Na figura 37 é mostrado o perfil correspondente à topografia e ao sinal magnético, confirmando a periodicidade das trilhas magnéticas.

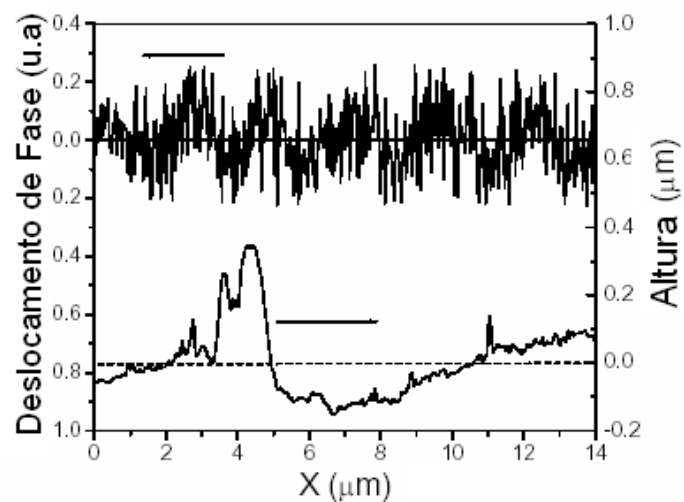


Figura 37 - Perfil resultante do corte sobre as linhas amarelas mostradas na figura 34, correspondentes a topografia (direita) e sinal magnético (esquerda). A periodicidade das trilhas magnéticas é claramente observada.

5.3. Interferência do Surfactante no comportamento Magnético do NFMG

Para avaliar a presença de moléculas na superfície do nano grafite magnético fluido foi realizada uma espectroscopia na região do infravermelho em um espectrofotômetro Blucher, usando técnica de reflectância difusa (DRIFT). Para esta caracterização, amostras de grafite foram secas a vácuo, em temperatura de 60°C por 6 horas. A figura 38 mostra as bandas características do surfactante utilizado na suspensão (CTAB), do grafite sem tratamento (HOPG), do grafite magnético (GM) e do grafite magnético fluido (NGMF). Pode-se observar que a grafite (NGMF) apresenta modificação na sua banda em relação a GM e HOPG devido à aparição de grupos funcionais do CTAB, principalmente em nas regiões R1, R2 e R3. Analisando o espectro conclui-se que as bandas características do grafite em Infravermelho, não se alteram.

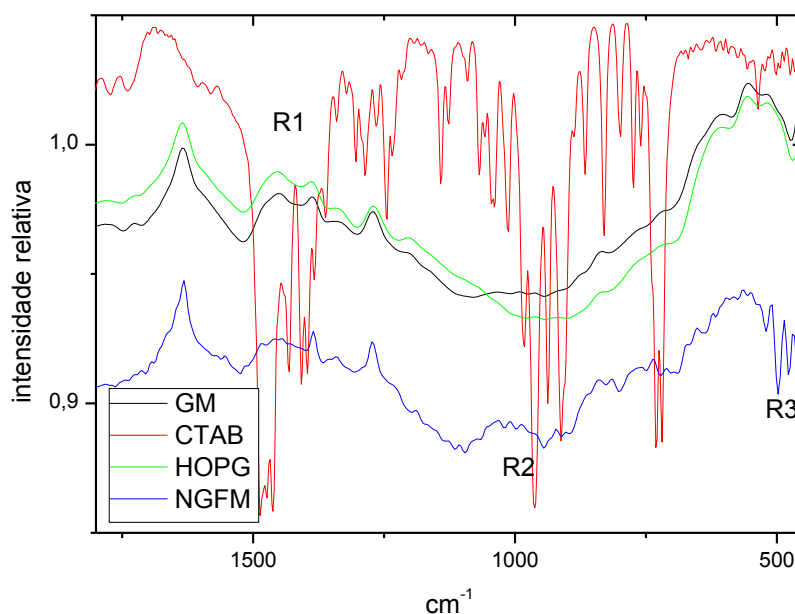


Figura 38 - Espectroscopia na região de infravermelho das amostras dos tipos GM, CTAB, HOPG e NFMG.

5.4. Análise do Tamanho de partículas de NFMG por TEM

As micrografias eletrônicas de transmissão (TEM) obtidas das amostras NFMG (figura 39), revelam que as partículas estão aglomeradas e que o valor médio estimado da distância entre os carbonos no anel benzênico não podem ser calculados por comparação com a escala devido a essa aglomeração. A

análise da TEM mostra também que, apesar do grafite ter sofrido tratamentos químicos, a sua morfologia não foi alterada, e comparando o tamanho da escala em (c) com o tamanho da partícula é possível estimar que a partícula apresenta tamanho de aproximadamente 10 nm. Comparando as imagens com os resultados obtidos na seção 5.1, onde encontramos um tamanho de aglomerado de 150 nm, temos uma ótima podemos concluir que os resultados são concordantes.

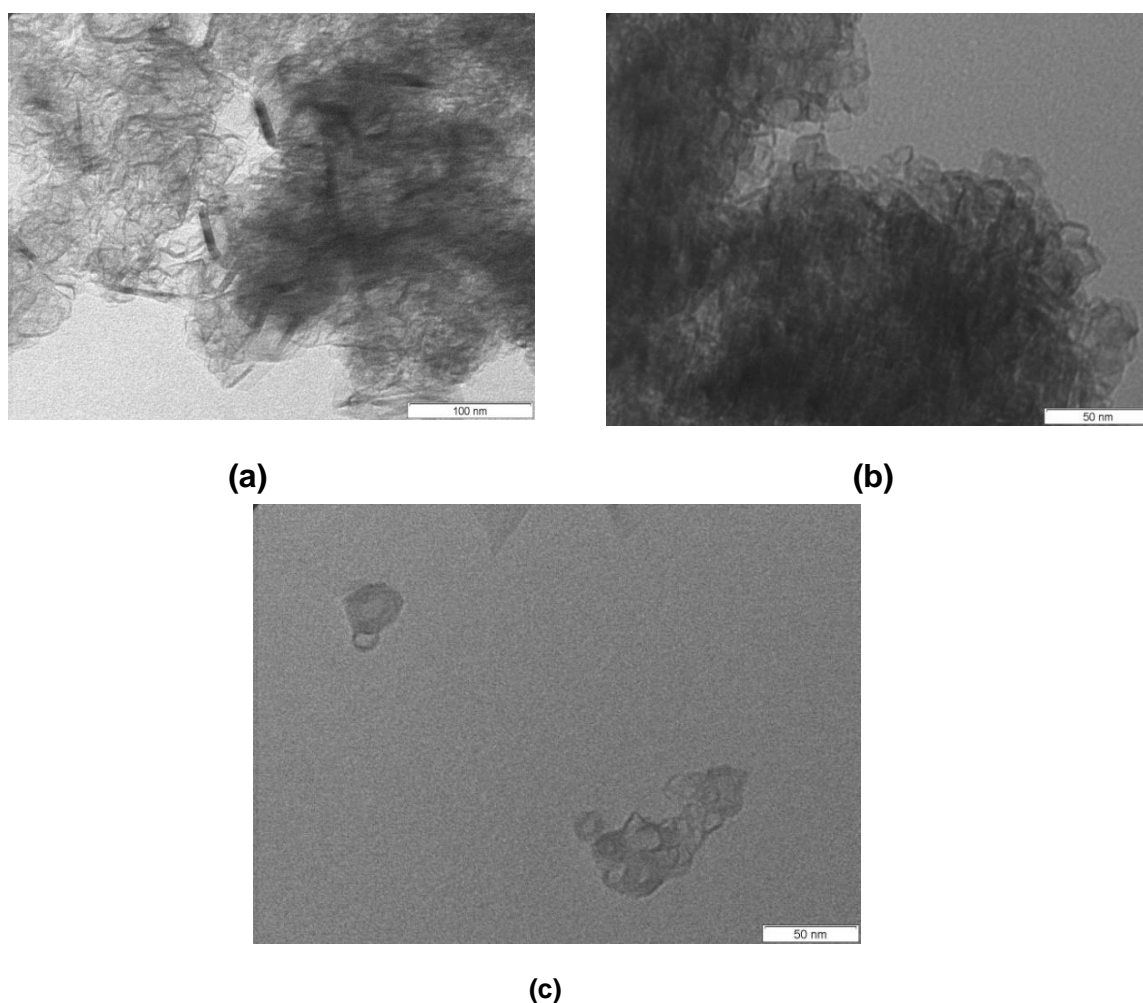


Figura 39 - Micrografia TEM da amostra NFGM com resolução de 100 nm em (a) e 50 nm em (b) e (c).

5.5. Estudo Raman do Grafite

Amostras de grafite nas formas HOPG, GM e NFGM foram estudadas nesta Tese através da técnica de espectroscopia Raman. Na figura 40 tem-se o pico relacionado com E_{2g} fônons (banda G) para as três amostras, o espectro Raman de NFGM e do GM mostra a banda de desordem D. Uma vez que tanto a banda D e conseqüentemente o pico G' não estão presentes no espectro de

tomada a partir da grafite comercial utilizado como precursor, pode-se afirmar que a transição de grafite diamagnético para grafite ferromagnético está relacionada com as modificações estruturais induzidas através do tratamento físico-químico.

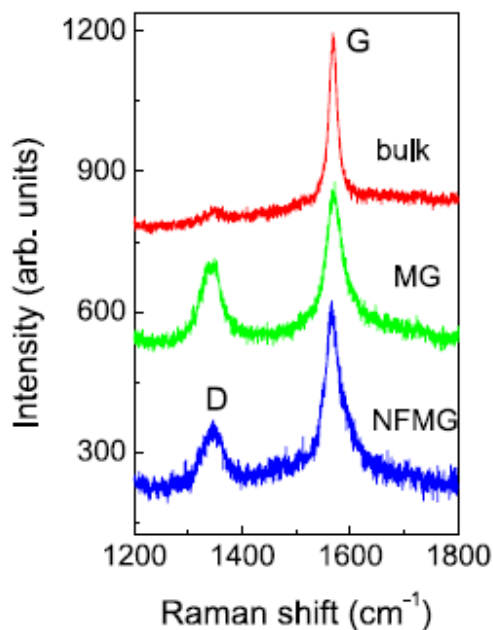


Figura 40 - Espectro de Raman do GM e NFMG e comparação com grafite precursor (bulk).

Os espectros Raman de amostras de grafite do tipo NFMG também foram registrados utilizando fótons com energias diferentes, como fontes de excitação (figura 41), onde se constatou alterações na intensidade e posição nos pico D para diferentes excitações.

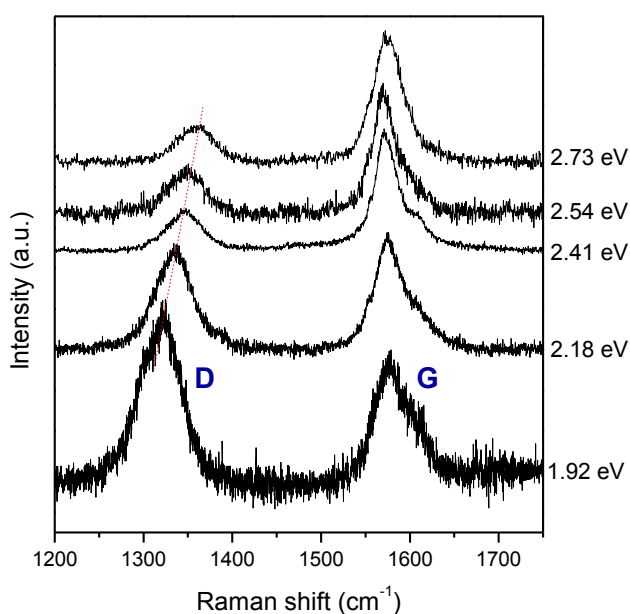


Figura 41 - Espectro Raman das bandas D e G para diferentes níveis de excitação do NFMG.

A figura 42 mostra a intensidade da banda D (I_D) e da banda G (I_G) em função da energia de excitação. Utilizando a fórmula de Tuinstra relatada na seção 3.3.4 foi possível determinar o tamanho no plano-cristalino do NFMG, $L_a=11\text{nm}$, valor que está em concordância com aqueles encontrados a partir da análise de microscopia eletrônica de transmissão.

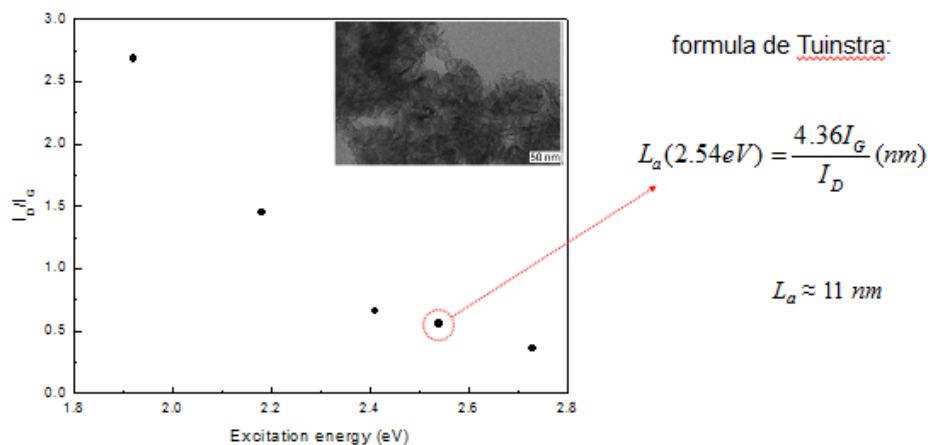


Figura 42 - Relação entre a intensidade da banda D (I_D) e da banda G (I_G) em função da energia de excitação.

Além disso, a análise da intensidade relativa da banda G' permitiu estimar as espessuras dos cristais NFMG (ordem de empilhamento). Os espectros Raman do NFMG também foram registrados utilizando fótons com diferentes energias como fontes de excitação. As alterações nas energias das linhas de Raman G' também foram constatadas (figura 43).

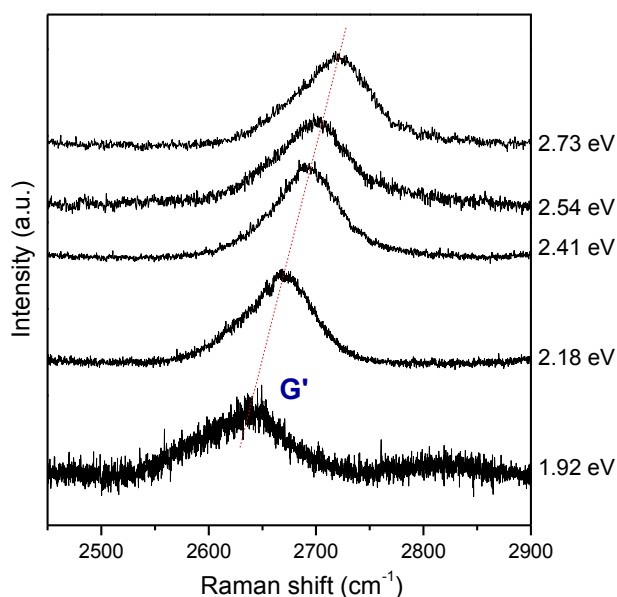


Figura 43 - Espectro Raman da banda G' para diferentes níveis de excitação do NFMG.

O número de camadas para o grafite de poucas camadas pode ser obtido pela relação de $I(G)/I(2D)$ para excitação de laser visível $\lambda = 488 \text{ nm}$. Através da figura 42 essa relação para o NFMG é: $I_G/I_{G'} = 1.07$; por outro lado dos dados teóricos temos que $I_G/I_{G'} = 1.14$ ^[75]. Dessa maneira, concluímos que o grafite estudado possui 3 camadas. Este dado leva à constatação que o tratamento físico-químico realizado no material levou a obtenção de um NFMG de poucas camadas.

Na figura 44 tem-se o espectro do NFMG que, comparado com o espectro da figura 32 temos que o grafite NFMG tem menos de 3 camadas, se comportando portanto como um grafite de poucas camadas.

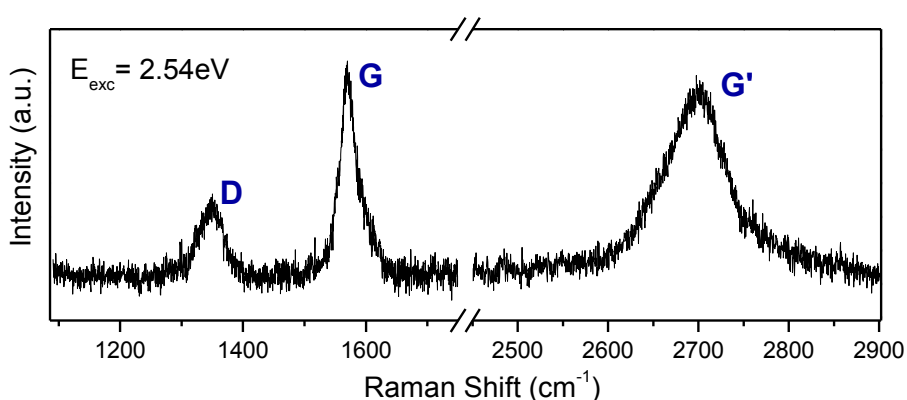


Figura 44 - Espectro Raman do NFMG com laser visível, $\lambda = 488 \text{ nm}$.

5.6. Estabilidade da suspensão de NFMG - Medidas de Potencial Zeta

Para finalizar este estudo sobre o NFMG foi verificada a estabilidade da suspensão em água deste material através de medidas de potencial zeta (ZP), utilizando equipamento Zeta Sizer Nano. O ZP indica o nível da repulsão entre as partículas carregadas de forma semelhante em dispersão. Se a fase dispersa é constituída por pequenas partículas, então o valor ZP indicará quão estável é a dispersão. Isto significa que, quanto maior é o ZP, mais a dispersão irá resistir à agregação, resultando num período mais longo de estabilidade. Para valores de ZP entre 0 mV e $\pm 5 \text{ mV}$, a fase dispersa tende fortemente a precipitar. Por outro lado, os valores variaram de $\pm 10 \text{ mV}$ a $30 \text{ mV} \pm$ indicam instabilidade incipiente, a partir de $\pm 30 \text{ mV}$ a $40 \text{ mV} \pm$ estabilidade moderada, de $\pm 40 \text{ mV}$ a $\pm 60 \text{ mV}$ boa estabilidade, ZP e os valores mais elevados do que $\pm 61 \text{ mV}$ uma excelente estabilidade. Segundo Moraru^[46], a estabilidade das partículas de grafite é favorecida quando o pH da fase dispersa assume valores

entre 6 e 8. As nossas medições ZP de grafite e grafite ferromagnético o nanofluido foram realizadas para pH a um valor de ~ 7 . Para a solução na qual grandes quantidades de grafite é a fase dispersa, descobrimos valor ZP igual a 18,4 mV, indicando, assim, uma dispersão estável instável. Por outro lado, para NFMG a medida ZP determinada foi de cerca de 41,3 mV o que prova que se tenha obtido uma dispersão bastante estável.

6. Conclusões

Neste trabalho de Tese, objetivamos apresentar nossos resultados recentes sobre as propriedades físicas de grafite Ferromagnético Fluido Nanoestruturado

As justificativas para a realização deste trabalho de pesquisa foram as inúmeras perspectivas de aplicação de materiais carbonosos, que surgiram ao longo das últimas décadas.

O processo de magnetização foi realizado através de reação de oxidação-redução controlada em fase de vapor, com rigoroso controle de atmosfera inerte de Argônio (Ar) e com temperatura de 1200 °C. Depois de magnetizado, foi realizado o processo inédito de síntese das amostras do tipo NFMG, inicialmente em uma suspensão de acetona e finalmente em água, de modo que a magnetização obtida não se foi prejudicada.

A caracterização morfológica das amostras do tipo NFMG usando a técnica de TEM, revelaram que as partículas estão aglomeradas, e que o valor médio estimado da distância entre os carbonos no anel benzênico da grafite não podem ser calculados. Através desta técnica também foi possível observar que apesar do grafite ter sofrido tratamentos químicos a sua morfologia não foi alterada. Foi possível estimar que as partículas apresentam diâmetro médio em torno de 10 nm. Este valor obtido surpreendeu, já que não existia na literatura até então nenhum trabalho que mostrava um tamanho tão reduzido para partículas de grafite, quando em 2009 publicamos os primeiros resultados da presente tese (publicados nas revistas *Applied Physics Letters* e *Journal of Applied Physics*, ambos anexados ao final desta Tese).

A caracterização estrutural das amostras do tipo NFMG realizada através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho mostrou a presença de moléculas do surfactante (CTAB) na superfície das mesmas. Se observou também essas amostras apresentam modificação na sua banda estrutural em relação ao grafite na sua forma primitiva e magnética. Comprovando que tal mudança proporciona a sua estabilidade em solução aquosa, reportamos essa constatação em 2011 (publicado na revista *Physics Letters A*, anexado ao final desta Tese).

Através das medidas de magnetização em função do campo realizado nas amostras dos tipos GM e NFGM, observou-se um comportamento ferromagnético típico. Já as medidas de magnetização ZFC das amostras, permitem concluir que, após o tratamento químico, o grafite apresenta uma magnetização a temperatura ambiente, e que a suspensão feita em acetona, CTAB e água, não prejudicou em nada a sua magnetização. Além do seu enorme significado do ponto de vista da física básica, este fato é de enorme importância visando o uso deste material em aplicações em bionanotecnologia.

As curvas de magnetização versus campo magnético aplicado (i.e., as curvas de histerese) comprovam o comportamento ferromagnético das amostras do tipo NFGM.

A presença da banda ativada por desordem, D, no espectro NFGM revela que o processo de síntese introduziu modificações estruturais no precursor de grafite, além de reduzir o tamanho da lamela (L_a) de 2 μm para cerca de 10 nm, determinada pela razão I_D / I_G . Por meio da relação entre a intensidade da banda do G' e G, foi possível também calcular o número de camadas do NFGM, que resultou ser $n = 3$. Esse dado com certeza é o mais expressivo desta tese, pois a partir dele podemos concluir que a magnetização do grafite está relacionada com os defeitos bem como com o seu pequeno tamanho e pequeno número de lamelas, assim como a facilidade para realizar suspensão estável desse material.

Bibliografia

1. MARSH H, HEINTZ EA, RODRÍGUEZ-REINOSO F (editores). *Introduction to carbono technologies*. Universidade de Alicante, Alicante, 1997.
2. DA SILVA, M. F. et al. Quantification of maghemite nanoparticles. In: SHÜTT, W. et al. (Ed.). *Scientific and clinical applications of magnetic carriers: an overview*. New York : Plenum, 1997. p. 171.
3. YANASE, M. et al. Intracellular hyperthermia for cancer using magnetite cationic liposomes: ex vivo study. *Jpn. J. Cancer Res.*, v. 88, p. 630-632, 1997.
4. ALEXIOUL, A. P. et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 225, n. , 187-193, 2001.
5. LÜBBE, A. S. et al. *Cancer Res.*, v. 56 , p. 4686, 1996.
6. PANKHURST, Q. A.; et al. Applications of Magnetic Nanoparticles in Biomedicine, *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 36, p. R167-R181, 2003.
7. TARJAT, P. et al. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 36, p. R182-R197, 2003.
8. DENIZOT, B. et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, p.209, 1999.
9. GRUBNIC, S. et al. Comparative efficacy of and sequence for two oral contrast agents used during MR imaging. *AJR American Journal of Roentgenol*, v. 173, p. 173, 1999.
10. LESLIE-PELECKY, D. L.; RIEKE, R. D. Magnetic properties of nanostructured materials. *Chem. Mater*, v. 8, n. 8, p.1770-1783, 1996.
11. WANG, Y. X.; HUSSAIN, S. M.; KRESTIN, G. P. Superparamagnetic iron contrast agents: physical characteristics and applications in MR imagines. *European Radiology*, v. 11 p. 2319, 2001.
12. KNOBEL, M.; GOYA, G. F. Ferramentas magnéticas na escala do átomo. *Scientific American Brasil*, p. 58-66, 2004.
13. WANG, Y. X.; GU, H.; YANG, Z. The heating effect of magnetic fluids in an alternating magnetic field. *Jornaul of Magnetism and Magnetism Materials*, v. 293, p. 334-340, 2005.
14. BRASIL-NETO, J.. Máquinas de Ressonância Nuclear Magnética Mais Seguras e Baratas à Vista. Disponível em: <<http://sadato.hypermart.net/weblog/2006/05/>> Acesso em: 10 mar. 2008.
15. SPEISER, P. P. Nanoparticles and liposomes: a state of the art. *Methods Find Exp Clin Pharmacol*, v. 13, p. 337-342, 1991.
16. KUMAR, N.; RAVIKUMAR, M. N. V.; DOMB, A. J. Biodegradable block copolymers. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 53, p. 23-44, 2001.

17. KAWAGUCHI, H. Functional polymer microspheres. *Progress in Polymer Science*, v. 25, p. 1171-1210, 2000.
18. LÜBBE, A. S.; ALEXIOU, C.; BERGEMANN, C. Clinical applications of magnetic drug targeting. *Journal of Surgical Research*, v. 95, p. 200-206, 2001.
19. LACAVA, Z. G. M.; MORAIS, P. C. Aplicações Biomédicas de Nanopartículas. *Revista Parcerias Estratégicas*, n. 18, p. 73-86, 2004.
20. YANASE, M. et al. Intracellular hyperthermia for cancer using magnetite cationic liposomes: an in vivo study. *Cancer Science*, v. 89, p. 463-469, 1998.
21. HIERGEIST, R. et al. Application of magnetite ferrofluids for hyperthermia, *Journal of Magnetism and Magnetism Materials*, v. 201, p. 420-422, 1999.
22. SCHÜTT, W. et al. New methods for investigation of blood biomaterial interaction. *Artificial Organs*. v. 19, n. 8, p. 847-851, 1995.
23. GEDES, M. H. A. et al. Proposal of a magnetohyperthermia system: preliminary biological tests. *Journal of Magnetism and Magnetism Materials*, v. 272-276, p. 2406, 2004.
24. KENAN, W. Why graphite. *Ceramic Engineering and Science Proceedings Ceram Eng Sci Pro*, v. 16, n. 1, p. 178-180, 1995.
25. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, "C60: Buckminsterfullerene". *Nature* 318, 162 (1985).
26. S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon". *Nature* 354, 56 (1991).
27. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I. L. Spain e H. A. Goldberg, *Graphite Fibers and Filaments*, Springer-Verlag, Berlin (1998).
28. F. A. Carey, *Organic Chemistry*, McGraw-Hill, Charlottesville (2000).
29. DRESSELHAUS, G., ET AL., UNUSUAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF CARBON NANOTUBES. *Annual Review of Materials Research*, v. 34, p.247, 2004.
30. IUPAC, Amorphous Carbon, Compêndio de IUPAC da terminologia química (pdf), 2ª edição, união internacional do Chemistry puro e aplicado. Disponível em: <http://old.iupac.org/goldbook/A00294.pdf>. v., 2006.
31. ALLEN, M. J., TUNG, V. C., KANER, R. B., Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chemical Reviews*, v. 110, p.132-145, 2009.
32. GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. S., The rise of graphene. *Nat Mater*, v. 6, p.183-191, 2007.
33. DRESSELHAUS, M. S., FUTURE DIRECTIONS IN CARBON SCIENCE. *Annual Review of Materials Science*, v. 27, p.1-34, 1997.
34. SOLOMONS, T.W.G.; FRYHLE, C.B. *Química Orgânica*. Rio de Janeiro: LTC Editora. Vol 1, 7.ed., 2001.
35. J. ROBERTSON, Diamond-like amorphous Carbon, *Mater. Sci. Eng., R Rep.* 37, 129-281, 2002.

36. FERRARI, A.C.; ROBERTSON, J. *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*, Physical Review B, 61, 20, 1999.
37. KEGGIN, J. F., MILES, F. D., Structures and formula of the Prussian Blues and related compounds. *Nature*, v. 137, p.577-578, 1936.
38. ITAYA, K., ATAKA, T., TOSHIMA, S., Spectroelectrochemistry and electrochemical preparation method of Prussian blue modified electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, v. 104, p.4767-4772, 1982.
39. OTHMER, D. F; MCKETTA, J. J. *Encyclopedia of chemical technology*. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1964. p. 304-327.
40. P. R. Wallace. *Physical Review*, 71:622, 1947.
41. K. S. NOVOSELOV, A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, D. JIANG, M. I. KATSNELSON, I. V. GRIGORIEVA, S. V. DUBONOS, AND A. A. FIRSOV. *Nature*, 438:197, 2005.
42. I. A. LUK'YANCHUK AND Y. KOPELEVICH. *Phys. Rev. Letters*, 93:166402, 2004.
43. A. H. CASTRO NETO, F. GUINEA, N. M. R. PERES, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. *ArXiv 0709.1163 V1*, 2007.
44. A. H. CASTRO NETO, F. GUINEA, N. M. R. PERES, K. S. NOVOSELOV, AND A. K. GEIM. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 81(1):109–162, Jan 2009.
45. LUDGER WIRTZ AND ANGEL RUBIO. The phonon dispersion of graphite revisited. *Solid State Communications*, 131(3-4):141 – 152, 2004.
46. BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon*, v. 32, n. 5, p. 759-769, 1994.
47. MORARU, V. N. et al. Effects of pH and ionic strength of electrolyte solutions on the z-potential, stability, and rheological properties of aqueous graphite dispersions *Colloid J. USSR*, v. 42, n. 5, p. 738-743, 1980.
48. MAKAROVA, T. Magnetic Properties of Carbon Structures. *Semiconductors*, v. 38, n. 6, p. 615–638, 2004.
49. MILLER, J. S. (Ed.). *Magnetism: molecules to materials*. New York: 2002. 4 v.
50. ALLEMAND, P. M et al. Organic molecular soft ferromagnetism in a fullerene C₆₀. *Science*, v. 253, p. 301, 1991.
51. MAKAROVA, T. L et al. Magnetic carbon. *Nature*, v.413, 716–718 (2001);corrigendum 436, 1200 (2005).
52. WOOD, R. A. et al. Ferromagnetic fullerene. *J.Phys.: Condens. Matter*, v. 14, p. L385, 2002.
53. KOPELEVICH, Y. et al. Ferromagnetic- and Superconducting-Like Behavior of Graphite, *Journal of Low Temperature Physics*, v. 119, p. 691, 2000.

54. ESQUINAZI, P. et al. Ferromagnetism in oriented graphite samples, *Physical Review B* v. 66, p. 24429, 2002.
55. ESQUINAZI, P. et al. Induced Magnetic Ordering by Proton Irradiation in Graphite. *Physical Review Lett*, v. 91, p. 227201, 2003.
56. RODE, A. V. et al. Unconventional magnetism in all-carbon nanofoam. *Physical Review B*, v. 70, 2004.
57. A. W. MOMBRÚ, H. PARDO, R. FACCIO, O. F. DE LIMA, A. J. C. LANFREDI, C. A. CARDOSO, E. R. LEITE, G. ZANELATTO, AND F. M. ARAÚJO-MOREIRA, *PHYS. Rev. B* 71, 100404, 2005.
58. A. W. MOMBRÚ, F. M. ARAÚJO-MOREIRA, AND O. F. DE LIMA; *Fabrication and physical properties of stable room temperature ferromagnetic graphite*; *Carbon* 44, 565-569 (2006).
59. J. M. D. COEY, M. VENKATESAN, C. B. FITZGERALD, A. P. DOUVALIS E I. S. SANDERS *Nature* 420, 156 (2002).
60. J. CERVENKA, M. I. KATSNELSON E C. F. J. FLIPSE, *Nat. Phys.* 5, 840, (2009).
61. OLEG V. YAZYEV E LOTHAR HELM, *PHYS. REV. B.* 75, 125408-1, (2007); OLEG V. YAZYEV E LOTHAR Helm, *Journal Of Physics: Conference Series* 61, 1294-1298 (2007).
62. L. PISANI, B. MONTANARI E N. M. HARRISON, *New Journal of Phys.* 10, (2008).
63. P. O. LEHTINEN, A. S. FOSTER, YUCHEN MA, A. V. KRASHENINNIKOV E R. M. NIEMINEN, *Phys. Rev. Lett.* 93, 187202, (2004).
64. R. FACCIO, H. PARDO, P. A. DENIS, R. YOSHIKAWA OEIRAS, F. M. ARAÚJO, M. VERÍSSIMO-ALVES E . W. MOMBRÚ, *PHYS. Rev. B.* 77, 035416, (2008).
65. M. W. C. DHARMA-WARDANA E MAREK Z. ZGIERSKI, *Phys. E* 41, 80-83, (2008).
66. SOMASUNDARAN, P.; KRISHNAKUMAR, S. Adsorption of surfactants and polymers at the solid-liquid interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, n. 123-124, p. 491-513, 1997.
67. COLEMAN, P. B. *Practical sampling techniques for infrared analysis*. London: CRC, 1993.
68. OLINGER, J. M.; GRIFFITHS, P. R. Quantitative Effects of an Absorbing Matrix on Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectra *Anal. Chem*, v. 60, p. 2427-2435, 1988.
69. TUINSTRÁ, F. AND KOENING, J. L. *J. Chem. Phys.*, 53, 1126 (1970)
70. TAMULEVICIENE A. et al, *Optical properties of diamond like carbon and diamond like nanocomposite films* *hys. Status Solidi C* 6, 12, 2817–2819, 2009.
71. FERRARI, A.C. ROBERTSON, J.; *Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamond like carbon*, *Physical Review B*, 64, 075414, 2001.
72. LOBO, A.O.; MARTIN , A. A.; ANTUNES, E.F. *Caracterização de Materiais carbonosos por espectroscopia Raman*, *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, 24, 2 , 99-101, 2005.

73. A. C. FERRARI, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid state commun.*, 145, 47-57, 2007.
74. M. A. PIMENTA et al, Studying disorder in graphite-based systems kv Raman spectroscopy, *Phys. Chem. Chem Phys.* 9, 1276-1291. 2007.
75. FERRARI, A. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications* 2007, 143, 47-57.
76. I. CALIZO, I. BEJENARI, M. RAHMAN, G. LIU, A. A. BALANDIN, *J. Appl. Phys.* 106, 043509 (2009).
77. JOSEPHSON, B. D. Possible new effects in superconductive tunnelling. *Physics Letters*. v. 1, p. 251, 1962.
78. ANDERSON, P. W.; ROWELLI, J. M. Tunneling Between Superconductors. *Physical Review Letters* t, v. 10, p. 230, 1962.
79. SERGEENKOV, S. SOUZA, N. S. SPEGLICH, C. RIVERA, V. A. G. CARDOSO, C. A. PARDO, H. MOMBRÚ, A. W. AND ARAÚJO-MOREIRA, F. M. *J. Phys.: Cond. Mat.* 21, 495303 (2009).
80. HANSEN J. P. AND MCDONALD I. R. (EDS.), *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, London (2006).

Anexos

Em anexo estão os artigos publicados ao longo deste trabalho de Doutorado.

Synthesis, characterization, and magnetic properties of room-temperature nanofluid ferromagnetic graphite

N. S. Souza,¹ S. Sergeenkov,^{1,a)} C. Speglich,¹ V. A. G. Rivera,¹ C. A. Cardoso,¹ H. Pardo,² A. W. Mombrú,² A. D. Rodrigues,¹ O. F. de Lima,³ and F. M. Araújo-Moreira^{1,b)}

¹Department of Physics and Physical Engineering, Materials and Devices Group, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905 São Carlos, SP, Brazil

²Crystallography, Solid State and Materials Laboratory (Cryssmat-Lab), DEQUIFIM, Facultad de Química, Universidad de la República, P.O. Box 1157, CP 11800 Montevideo, Uruguay

³Instituto de Física "Gleb Wataghin," UNICAMP, 13083-970 Campinas, SP, Brazil

(Received 7 August 2009; accepted 28 October 2009; published online 10 December 2009)

We report the chemical synthesis route, structural characterization, and physical properties of nanofluid magnetic graphite (NFMG) obtained from the previously synthesized bulk organic magnetic graphite (MG) by stabilizing the aqueous ferrofluid suspension with an addition of active cationic surfactant. The measured magnetization-field hysteresis curves along with the temperature dependence of magnetization confirmed room-temperature ferromagnetism in both MG and NFMG samples. © 2009 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3265945]

Nanofluids can be defined as fluids containing suspended solid particles with sizes in the nanometers scale. In recent years, substantial progress has been made in developing technologies in the field of magnetic microspheres, nanospheres, and nanofluids.¹⁻⁴ A most recognizable class of magnetically controllable nanofluids (simultaneously exhibiting both *fluid* and *magnetic* properties) are suspended colloids of nanosized iron oxide particles (Fe_3O_4 or $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). At the same time, the important for applications biocompatible ferrofluids normally use water as a vehicle. In order to prevent agglomeration, the magnetic nanoparticles have to be stabilized by ionic interaction using some kind of bioagent (such as, e.g., fatty, aspartic, and glutamic acids or peptides). Alternatively, the coprecipitation of ferrous/ferric ions can be performed in the presence of the appropriate biopolymer (such as polyvinyl alcohol or polyethylen glycol). Several clinically important enzymes and proteins (including, among others, bovine serum albumin, streptokinase, chymotrypsin, and glucose oxidase) have been immobilized based on this method. On the other hand, carbon materials constitute one of the most fascinating classes of structures, exhibiting a wide variety of forms and properties. They have been increasingly attracting the attention of the scientific community mainly because of their potential applications in *high-technology* devices. For these reasons, the availability of macroscopic quantities of bulk room-temperature magnetic carbonlike graphite is of utter importance not only for a wide number of natural sciences, but also for technological applications of this material in engineering (as well as in medicine and biology).⁵⁻¹⁰ We have already reported the method to obtain macroscopic quantities of pure *bulk* ferromagnetic graphite.¹¹⁻¹⁴ The as-obtained modified graphite has a strong magnetic response even at room temperature (which manifests itself through a visible attraction by a commercial magnet).¹²

In this letter, we present the chemical route for synthesizing nanofluid magnetic graphite (NFMG) as well as its

structural and magnetic properties. We emphasize that this NFMG constitutes a unique material at the nanoscale level which is both magnetic and 100% organic. Both characteristics together give the NFMG an enormous plethora of potential uses, ranging from applications in biomedicine (such as imaging, magnetic drug targeting, delivering, hyperthermia, etc.) to applications in paints and inks.

The chemically modified magnetic graphite (MG) reported here was produced by a vapor phase redox reaction in closed nitrogen atmosphere (N_2 , 1 atm.) with copper oxide using synthetic graphite powder (Fluka, granularity <0.1 mm). After obtaining the MG, we have prepared the nanofluid suspension (NFMG) by dissolving graphite in acetone, adding a cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) cationic surfactant, and bringing it to an ultrasonic edge. The resulting homogeneous solution was separated in a centrifuge at 6000 rpm. After five consecutive washes with acetone (to remove an excessive surfactant), de-ionized water was added and the solid sample was brought back to an ultrasonic edge for 1 min. The above procedure provided the necessary homogeneity and stability of the obtained solution. The adsorption of active agents on the surface of the graphite results from the favorable interaction between the surface and species of the solid adsorbents. Various interactions (such as electrostatic attraction, covalent binding, hydrogen binding, nonpolar interactions, and lateral interactions between adsorbed species) can contribute to the adsorption processes, facilitating the aqueous suspension of graphite. Recently, this field of research has been renewed by studies with fluid carbon nanotubes, among other forms.¹⁵⁻¹⁷ To assess the presence of CTAB molecules on the surface of NFMG, we performed micro Raman analysis with samples of graphite dried in vacuum at a temperature of 60 °C for 6 h.

The results (shown in Fig. 1) revealed the presence of the peak at 1650 cm^{-1} corresponding to NFMG, in addition to the peak at 1350 cm^{-1} (known as the "disordered" D band) in the MG sample. For further comparison, Fig. 1 also depicts the Raman spectrum showing characteristic bands of the surfactant used in the suspension (CTAB). Observe that, as expected, the CTAB functional groups, the hydrophobic

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: sergei@df.ufscar.br.

^{b)} Electronic mail: faraujo@df.ufscar.br.

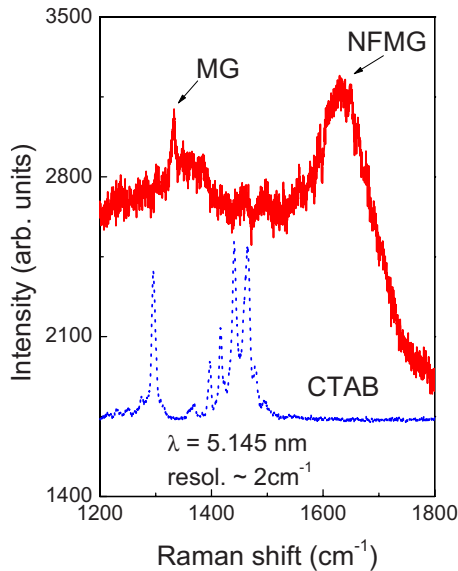


FIG. 1. (Color online) Raman spectra for chemically modified MG, surfactant used in the suspension (CTAB), and the aqueous suspension of the NFMG.

(carbonic chain) and hydrophilic (cationic-active tensions with positive charge) parts of the surfactant correlate with the band structure of the graphite. Since the hydrophilic part tends to bind with the water molecules, its action results in stabilization of the nanofluid suspension. The structural characterization of NFMG was performed by transmission electron microscopy (TEM) using Philips CM-120 microscope. TEM analysis (see Fig. 2) reveals a flakelike morphology of NFMG. Relating the size of the scale in Fig. 2 with the size of the particle in the nanofluid, the latter is estimated to be of the order of 10 nm. To test the magnetic properties of both MG and NFMG samples, we performed the standard zero field cooled (ZFC) measurements using a MPMS-5T superconducting quantum interference device magnetometer from Quantum Design. Figure 3 presents the effective ZFC curves for MG and NFMG samples (taken under the applied magnetic field of 1 kOe) after subtraction of the paramagnetic contributions. Notice that both MG and NFMG samples exhibit magnetization curves typical for ferromagnetic materials with the onset Curie temperatures around 300 K. Thus, we can conclude that the aqueous suspension of graphite (NFMG) does not affect the room-temperature magnetization of the MG sample. Given an average value of 10 nm for particle sizes in both MG and NFMG (deduced from TEM images), the low-temperature anomalies seen in Fig. 3 for both samples are most likely related to the finite size effects.

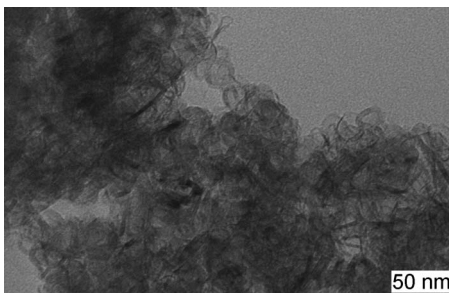


FIG. 2. TEM image of NFMG sample showing a flakelike structure with an average size of the particle of the order of 10 nm.

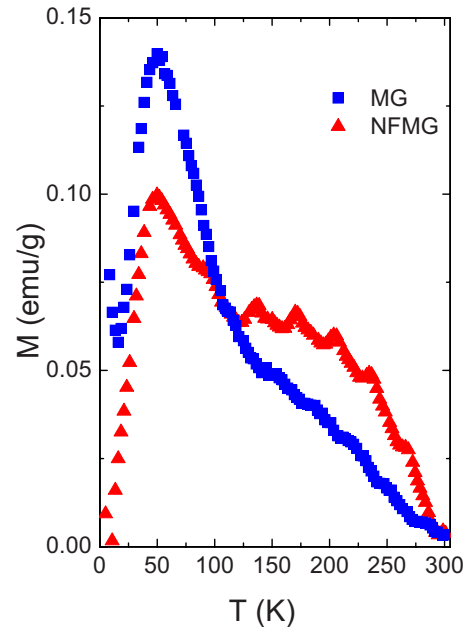


FIG. 3. (Color online) The temperature dependence of the effective ZFC magnetization for MG and NFMG samples (after subtracting the paramagnetic contributions).

Besides, according to Fig. 4 (which shows M-H curves at 2 and 300 K), the hysteresis does not disappear with increasing the temperature and manifests itself in nonzero values of remnant magnetization and coercive magnetic field (H_C). Consequently, we can conclude that, even though the material has a relatively small value of H_C , it does exhibit a true ferromagnetic behavior up to 300 K.

In summary, we have reported the synthesis, structural characterization, and magnetic properties of NFMG. The structural analysis of NFMG confirmed its stability in aqueous solution. By measuring the magnetization as a function of temperature and applied magnetic field in both MG and NFMG samples, we observed the typical ferromagnetic behavior. The comparative study unambiguously demonstrated that, after the chemical treatment, both MG and all its suspensions (prepared with acetone, CTAB, and water) exhibit a stable net magnetization at room temperature.

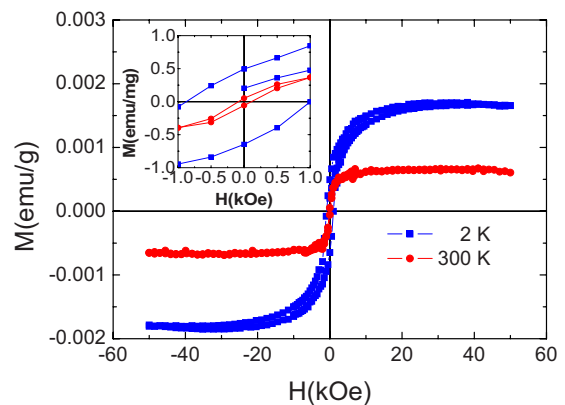


FIG. 4. (Color online) The hysteresis curves for NFMG sample for two temperatures (2 and 300 K) showing a ferromagneticlike behavior of the sample. Inset: low-field M-H curves.

This work has been financially supported by the Brazilian agencies CNPq, CAPES, and FAPESP.

- ¹J. Philip, P. D. Shima, and B. Raj, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 043108 (2008).
- ²D. Wu, H. Zhu, L. Wang, and L. Liu, *Curr. Nanosci.* **5**, 103 (2009).
- ³E. Tombacz, D. Bica, A. Hajdu, E. Illes, A. Majzik, and L. Vekas, and *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 204103 (2008).
- ⁴*Magnetism: Molecules to Materials III*, edited by J. S. Miller and M. Drillon (Wiley, Weinheim, 2002).
- ⁵T.L. Makarova, *Semiconductors* **38**, 615 (2004), and references therein.
- ⁶Y. Kopelevich, P. Esquinazi, J. H. S. Torres, and S. Moehlecke, *J. Low Temp. Phys.* **119**, 691 (2000).
- ⁷P. Esquinazi, A. Setzer, R. Höhne, C. Semmelhack, Y. Kopelevich, D. Spemann, T. Butz, B. Kohlstrunk, and M. Losche, *Phys. Rev. B* **66**, 024429 (2002).
- ⁸P. Esquinazi, D. Spemann, R. Höhne, A. Setzer, K. H. Han, and T. Butz, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 227201 (2003).
- ⁹A. V. Rode, E. G. Gamaly, A. G. Christy, J. G. Fitz Gerald, S. T. Hyde, R. G. Elliman, B. Luther-Davies, A. I. Veinger, J. Androulakis, and J. Giapintzakis, *Phys. Rev. B* **70**, 054407 (2004).
- ¹⁰P. Turek, K. Nozawa, D. Shiomi, K. Awaga, T. Inabe, Y. Maruyama, and M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* **180**, 327 (1991).
- ¹¹F. M. Araújo-Moreira, H. Pardo, and A. W. Mombrú, Patent No. WO/2005/123580 (December 29, 2005).
- ¹²A. W. Mombrú, H. Pardo, R. Faccio, O. F. de Lima, A. J. C. Lanfredi, C. A. Cardoso, E. R. Leite, G. Zanelatto, and F. M. Araújo-Moreira, *Phys. Rev. B* **71**, 100404 (2005), and references therein.
- ¹³R. Faccio, H. Pardo, P. A. Denis, R. Yoshikawa Oeiras, F. M. Araújo-Moreira, M. Veríssimo-Alves, and A. W. Mombrú, *Phys. Rev. B* **77**, 035416 (2008).
- ¹⁴H. Pardo, R. Faccio, A. W. Mombrú, F. M. Araújo-Moreira, and O. F. de Lima, *Carbon* **44**, 565 (2006).
- ¹⁵H. Zhu, C. Zhang, Y. Tang, J. Wang, B. Ren, and Y. Yin, *Carbon* **45**, 226 (2007).
- ¹⁶O. E. Andersson, B. L. V. Prasad, H. Sato, T. Enoki, Y. Hishiyama, Y. Kaburagi, M. Yoshikawa, and S. Bandow, *Phys. Rev. B* **58**, 16387 (1998).
- ¹⁷Y. Yang, E. Grulke, G. Zhang, and W. Gefei, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **5**, 571 (2005).

Manifestation of finite temperature size effects in nanogranular magnetic graphite

S. Sergeenkov, N. S. Souza, C. Speglich, V. A. G. Rivera, C. A. Cardoso et al.

Citation: *J. Appl. Phys.* **106**, 116101 (2009); doi: 10.1063/1.3264571

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3264571>

View Table of Contents: <http://jap.aip.org/resource/1/JAPIAU/v106/i11>

Published by the [American Institute of Physics](#).

Related Articles

Controlling magnetic properties of Fe³⁺ doped indium oxide nanocubes by atmospheric annealing method
J. Appl. Phys. **110**, 083922 (2011)

Mn-Cr intersite independent magnetic behavior and electronic structures of LaMn₃Cr₄O₁₂: Study from first-principles
J. Appl. Phys. **110**, 023711 (2011)

Effects of Cu and Fe doping on Raman spectra and on the structural and magnetic properties of ErMnO₃
J. Appl. Phys. **109**, 07D710 (2011)

Evidence for a possible quantum critical point in a Cr-Si alloy doped with Mo
J. Appl. Phys. **109**, 07E104 (2011)

Magnetic order, aging, and spin frustration in a percolating spin system, LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂
J. Appl. Phys. **108**, 083909 (2010)

Additional information on J. Appl. Phys.

Journal Homepage: <http://jap.aip.org/>

Journal Information: http://jap.aip.org/about/about_the_journal

Top downloads: http://jap.aip.org/features/most_downloaded

Information for Authors: <http://jap.aip.org/authors>

ADVERTISEMENT

**AIP**Advances

Submit Now

**Explore AIP's new
open-access journal**

- **Article-level metrics
now available**
- **Join the conversation!
Rate & comment on articles**

Manifestation of finite temperature size effects in nanogranular magnetic graphite

S. Sergeenkov,^{1,a)} N. S. Souza,¹ C. Speglich,¹ V. A. G. Rivera,¹ C. A. Cardoso,¹
H. Pardo,² A. W. Mombrú,² and F. M. Araújo-Moreira^{1,b)}

¹Department of Physics and Physical Engineering, Materials and Devices Group, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP 13565-905, Brazil

²Crystallography, Solid State and Materials Laboratory (Cryssmat-Lab), DEQUIFIM, Facultad de Química, Universidad de la República, P.O. Box 1157, CP 11800, Montevideo, Uruguay

(Received 17 September 2009; accepted 23 October 2009; published online 7 December 2009)

In addition to the double phase transition (with the Curie temperatures $T_C=300$ K and $T_{C_i}=144$ K), a low-temperature anomaly in the dependence of the magnetization is observed in the bulk magnetic graphite (MG) (with an average granular size of $L \approx 10$ nm), which is attributed to the manifestation of the size effects below the quantum temperature $T_L \propto \hbar^2/L^2$ and is well fitted by the periodic function $M_L(T) \propto \sin[M(T)\Lambda(T)/L]$ with $M(T)$ being the bulk magnetization and $\Lambda(T) \propto \hbar/\sqrt{T}$ the thermal de Broglie wavelength. The best fits of the high-temperature data (using the mean-field Curie–Weiss and Bloch expressions) produced reasonable estimates for the model parameters, such as defects mediated effective spin exchange energy $J \approx 12$ meV (which defines the intragranular Curie temperature T_C) and proximity mediated interactions between neighboring grains (through potential barriers U created by thin layers of nonMG) with energy $J_i = \exp(-d/\xi)J \approx 5.8$ meV (which defines the intergranular Curie temperature T_{C_i}) with $d \approx 1.5$ nm and $\xi \propto \hbar/\sqrt{U} \approx 2$ nm being the intergranular distance and characteristic length, respectively. © 2009 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3264571]

Recent advances in developing nanographitic systems rekindled interest in their nontrivial magnetic and transport properties important for numerous applications (for recent reviews, see, e.g., Refs. 1–3 and further references therein). The existence of sufficiently robust ferromagnetic (FM) like magnetization loops has been successfully proved in highly oriented pyrolytic graphite,⁴ proton-irradiated graphite,⁵ nanographite,⁶ graphite containing topographic defects,⁷ negative curvature Schwarzschild-like carbon nanofoams,⁸ fullerene-related carbons,⁹ microporous carbon,¹⁰ and carbon nanohorns.¹¹ Recently, some interesting results have been reported¹² regarding unusual magnetic properties of Ag nanoparticles encapsulated in carbon nanospheres (with ≈ 10 nm diameter) interconnected in necklacelike structures which have a tremendous potential for applications in electronics, biotechnology, and medicine.

In this paper, we report our latest results on the temperature dependence of the magnetization in bulk room-temperature magnetic graphite (MG) with an average grain size of $L \approx 10$ nm. Several interesting features have been observed in our MG samples, including (i) the double transition with the Curie temperatures $T_C=300$ K and $T_{C_i}=144$ K attributed, respectively, to the manifestation of the intragranular $M_p(T)$ and intergranular $M_i(T)$ contributions to bulk magnetization $M(T)$, and (ii) a low-temperature anomaly in the dependence of $M(T)$, attributed to manifestation of the finite temperature size effects below the quantum temperature $T_L \propto \hbar^2/L^2$. Our MG samples were produced by a vapor phase redox controlled reaction in closed nitrogen atmosphere with addition of copper oxide using synthetic

graphite powder (more details regarding the patented chemical route for synthesis of the discussed here MG can be found in Refs. 13 and 14). The structure of MG samples has been verified by Raman spectroscopy, x-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM). These studies were performed using Seifert Scintag PAD-II powder diffractometer, with Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda=1.5418$ Å) and Jeol JSM 5900 LV microscope, respectively. In addition to the broader (as compared with the pristine nonMG) peak at 1580 cm^{-1} , corresponding to chemically modified MG, our microRaman analysis shows the appearance of a new peak at 1350 cm^{-1} (known as the “disordered” D band) in the MG sample. In turn, the XRD profiles revealed that the peaks of the MG for (002) and (004) reflections are wider and asymmetric, with a visible compression of c -axis (due to chemically induced defects in the MG structure) that facilitates bringing the graphene layers closer to each other (thus, further enhancing FM properties of the sample). To verify the correlation between the microstructural features (topography) and the presence of magnetic regions in MG sample, we also used the atomic force (AFM) and magnetic force (MFM) microscopy. The comparison of the obtained AFM and MFM 3D images (along with the corresponding SEM images) revealed that our MG sample is a rather dense agglomeration of spherical particles (with diameters of $L \approx 10$ nm) coated by thin layers of nonreacted pristine (nonmagnetic) graphite (with thickness of $d \approx 1$ – 2 nm), producing both intra- and intergranular magnetic response. The magnetization measurements were done using a MPMS 5 T Quantum Design magnetometer. Both zero-field cooled (ZFC) and FC M – T cycles were measured. From the M – H hysteresis loop, for MG sample (with mass 0.4 mg) taken at $T=295$ K and after subtracting diamagnetic back-

^{a)}Electronic mail: sergei@df.ufscar.br.

^{b)}Electronic mail: faraujo@df.ufscar.br.

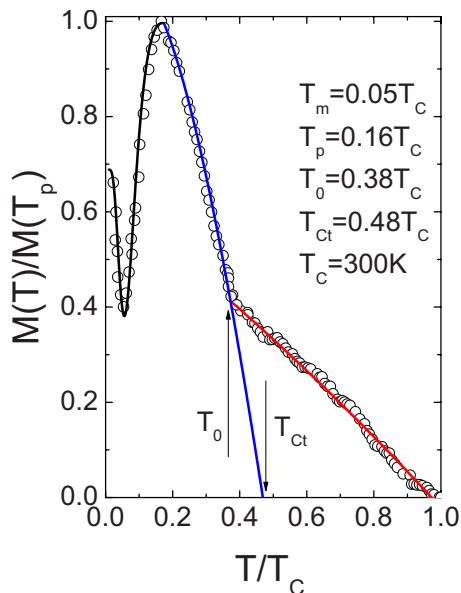


FIG. 1. (Color online) The temperature dependence of the normalized magnetization $M(T)$ of MG. The solid lines are the best fits according to Eqs. (1)–(4).

ground (equivalent to $1.2 \times 10^{-3} \mu_B$ per carbon atom), we deduced $M_s = 0.25$ emu/g, $M_r = 0.04$ emu/g, and $H_C = 350$ Oe for the room-temperature values of saturation magnetization, remnant magnetization, and coercive field, respectively. The temperature behavior of the normalized ZFC magnetization $M(T)/M(T_p)$ in our MG sample (taken at $H = 1$ kOe) is shown in Fig. 1 after subtracting the diamagnetic and paramagnetic contributions [$T_p = 0.16T_C = 48$ K is the temperature where $M(T)$ has a maximum with the absolute value of $M(T_p) = 0.12$ emu/g]. First of all, notice that there are two distinctive regions, below and above the peak temperature T_p . Namely, below T_p there is a well-defined low-temperature minimum (around $T_m = 0.05T_C = 15$ K), while for $T > T_p$ we have a crossover region (near $T_0 = 0.38T_C = 114$ K) indicating the presence of a double phase transition in our sample. More precisely, in addition to the phase with the Curie temperature $T_C = 300$ K, there is a second transition with $T_{Ct} = 0.48T_C = 144$ K. Let us begin our discussion with the high-temperature region (above T_p). By attributing T_C and T_{Ct} to the manifestation of the intrinsic M_p and extrinsic (intergranular) M_i contributions to the observed magnetization $M(T)$, respectively, we were able to successfully fit our data using the following expressions:

$$M(T) = M_p(T) + M_i(T), \quad (1)$$

with

$$M_p(T) = M_{sp} \tanh \sqrt{\left(\frac{T_C}{T}\right)^2 - 1} + M_{mp} \left[1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2} \right] \quad (2)$$

and

$$M_i(T) = M_{st} \tanh \sqrt{\left(\frac{T_{Ct}}{T}\right)^2 - 1} + M_{mt} \left[1 - \left(\frac{T}{T_{Ct}}\right)^{3/2} \right]. \quad (3)$$

The first terms in the rhs of Eqs. (2) and (3) present analytical (approximate) solution of the Curie–Weiss mean-field equation for spontaneous magnetization valid for all temperatures (see, e.g., Refs. 15 and 16), while the second terms account for the Bloch (magnon) contributions.¹⁷ The solid lines in Fig. 1 present the best fits for high-temperature region ($T \geq T_p$), according to Eqs. (1)–(3), with the following set of parameters [in terms of the experimental value of the total magnetization $M(T_p) = 0.12$ emu/g]: $M_{sp} = 0.59M(T_p)$, $M_{mp} = 0.11M(T_p)$, $T_C = 300$ K, $M_{st} = 0.29M(T_p)$, $M_{mt} = 0.05M(T_p)$, and $T_{Ct} = 144$ K. Notice that the above estimates suggest quite a significant contribution from the intergranular interactions ($M_i \approx 0.5M_p$). To better understand the origin of the model parameters, recall that, according to recent theoretical analysis,^{5,12,18} the room-temperature FM in graphite is most likely due to superexchange mediated by the two different sites in the graphite lattice leading to a FM coupling between localized spins S at the defect sites with an effective exchange energy J , related to the intragranular Curie temperature $T_C = S(S+1)zJ/3k_B$ (here, z is the number of nearest neighbors). As is well known, graphite is made of two-dimensional layers in which each carbon is covalently bonded to three other carbons. Atoms in other layers are much further away and are not nearest neighbors, so the coordination number of a carbon atom in graphite is $z = 3$. Using $S = 1/2$ and the experimentally found $T_C = 300$ K, we obtain $J \approx 12$ meV for a reasonable estimate^{5,18} of the defects mediated spin exchange coupling energy [responsible for the intragranular contribution $M_p(T)$]. Besides, within this scenario, the deduced from our $M-H$ hysteresis loops value of the room-temperature saturation magnetization $M_s = 0.25$ emu/g corresponds to defect concentration of ≈ 600 ppm, which is within the range reported for nanographite-based carbon materials¹⁹ and is high enough to account for the observed strong FM like response. At the same time, given the above-discussed chemically modified nanogranular structure in our sample, it is quite reasonable to assume that the second transition with $T_{Ct} = 144$ K [responsible for the intergranular contribution $M_i(T)$] is related to the proximity mediated tunneling of the delocalized spins between neighboring grains (through potential barriers U created by thin layers of pristine nonMG) with the probability $J_t = \exp(-d/\xi)J$. Here, d is the distance between adjacent particles and $\xi = \hbar/\sqrt{2m^*U}$ is a characteristic length with m^* being the effective mass. According to this scenario, the intergranular Curie temperature T_{Ct} is related to its intragranular counterpart as $T_{Ct} = \exp(-d/\xi)T_C$. Furthermore, by correlating the crossover temperature $T_0 = 0.38T_C$ with the value of the intergranular barrier $U \approx k_B T_0$, we obtain $U \approx 8$ meV for its estimate (assuming free electron mass for m^*) which, in turn, brings about $\xi \approx 2$ nm for an estimate of the characteristic length. Moreover, using the found values of the Curie temperatures ($T_C = 300$ K and $T_{Ct} = 144$ K), we obtain $d \approx 1.5$ nm as a reasonable estimate for an average thickness

of nonMG layer between magnetic particles in our MG sample. Let us now turn to the low-temperature region ($T < T_p$) and discuss the origin of the observed minimum of magnetization near $T_m = 0.05T_C$. We will show that this anomaly can be attributed to the quantum size effect. Recall that the finite temperature quantum effects manifest themselves for the size of the system $L < \Lambda(T)$ [where $\Lambda(T) = \sqrt{2\pi\hbar^2/m^*k_B T}$ is the thermal de Broglie wavelength] or, alternatively, for temperatures $T < T_L$ (where $T_L = 2\pi\hbar^2/m^*k_B L^2$ is the quantum temperature). Using $L \approx 10$ nm for an average size of the single particle in our samples (and assuming free electron mass for m^*), we get $T_L = 0.15T_C = 45$ K for the onset temperature below which the manifestation of quantum size effects is expected (notice that T_L is very close to the peak temperature $T_p = 0.16T_C$). To fit the low-temperature experimental data, we assume the following normalized (to the peak temperature T_p) periodic dependence of the finite-size magnetization:

$$\frac{M_L(T)}{M_L(T_p)} = \left[\frac{L}{\Lambda(T)} \right] \sin \left\{ \left[\frac{M(T)}{M(T_p)} \right] \left[\frac{\Lambda(T)}{L} \right] \right\}, \quad (4)$$

where $M(T)$ is the above-considered total bulk magnetization (thus, we assume that quantum effects will influence both intra- and intergrain properties). It can be easily verified that Eq. (4) reduces to $M(T)$ when the quantum effects become negligible. More precisely, $M(T)/M(T_p) = \lim_{L \gg \Lambda(T)} \times [M_L(T)/M_L(T_p)]$. The best fit of the low-temperature region ($T < T_p$) using Eqs. (1)–(4) is shown by a thick solid line in Fig. 1. Notice also that, for a given temperature, the above periodic function $M_L(T)$ has minima at $T = T_m$, where T_m is the solution of the following equation, $M(T_m)\Lambda(T_m) = \pi(n+1)M(T_p)L$ with $n=0, 1, 2, \dots$ being the number of the oscillation minima. Using the explicit temperature dependencies of the total bulk magnetization $M(T)$ [given by Eqs. (1)–(3)] and the previously defined thermal de Broglie wavelength $\Lambda(T)$ in Fig. 2, we depict the solution of the above equation as the dependence of the quantization minima n on reduced temperature T_m/T_C for different values of the particle size L (in terms of the quantum temperature $T_L \propto \hbar^2/L^2$). As it is clearly seen in this picture, the smaller the particle size (hence, the larger the quantization temperature T_L), the more finite size related oscillations (minima) should be observed in the temperature dependence of the magnetization $M_L(T)$. For example, in our particular case (with $L = 10$ nm and $T_L = 0.15T_C$) only “ground state” minimum (corresponding to $n=0$) is expected to be visible at nonzero temperature $T_m = 0.05T_C = 15$ K, in agreement with the observations (see Fig. 1). Finally, it should be mentioned that a similar magnetization peak around 50 K has also been observed in carbon nanohorns²⁰ and carbon nanosphere powder,¹² where its origin was attributed to adsorbed oxygen and first-order spin reorientation transition, respectively.

In summary, some interesting experimental results related to low- and high-temperature features of the ZFC magnetization in bulk MG have been presented and discussed. The proposed theoretical interpretation for intragranular and intergranular contributions was based, respectively, on superexchange interaction between defects induced localized spins

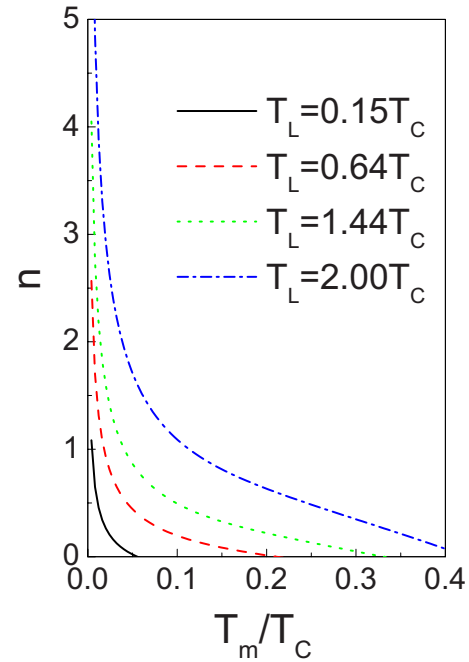


FIG. 2. (Color online) The dependence of the oscillations minima n on reduced temperature T_m/T_C for different values of the particle size L related quantum temperature T_L .

in a single grain and proximity mediated interaction between grains (through the barriers created by thin layers of nonMG).

This work has been financially supported by the Brazilian agencies CNPq, CAPES, and FAPESP.

- ¹T. Makarova and F. Palacio, *Carbon-based Magnetism* (Elsevier, Amsterdam, 2006).
- ²H. Kronmüller and S. Parkin, *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials* (John Wiley, Chichester, 2007).
- ³M. I. Katsnelson, *Mater. Today* **10**, 20 (2007).
- ⁴H. Xia, W. Li, Y. Song, X. Yang, X. Liu, and M. Zhao, *Adv. Mater.* **20**, 4679 (2008).
- ⁵J. Barzola-Quinua, P. Esquinazi, M. Rothermel, D. Spemann, and T. Butz, *J. Nucl. Mater.* **389**, 336 (2009).
- ⁶M. Maruyama, K. Kusakabe, S. Tsuneyuki, K. Akagi, Y. Yoshimoto, and J. Yamauchi, *J. Phys. Chem. Solids* **65**, 119 (2004).
- ⁷A. W. Mombrú, H. Pardo, R. Faccio, O. F. de Lima, E. R. Leite, G. Zanelatto, A. J. C. Lanfredi, C. A. Cardoso, and F. M. Araújo-Moreira, *Phys. Rev. B* **71**, 100404 (2005).
- ⁸A. V. Rode, E. G. Gamaly, A. G. Christy, J. G. Fitz Gerald, S. T. Hyde, R. G. Elliman, B. Luther-Davies, A. I. Veinger, J. Androulakis, and J. Giapintzakis, *Phys. Rev. B* **70**, 054407 (2004).
- ⁹T. L. Makarova, K. H. Han, P. Esquinazi, R. R. da Silva, Y. Kopelevich, I. B. Zakharova, and B. Sundqvist, *Carbon* **41**, 1575 (2003).
- ¹⁰Y. Kopelevich, R. R. da Silva, J. H. S. Torres, A. Penicaud, and T. Kvotani, *Phys. Rev. B* **68**, 092408 (2003).
- ¹¹S. Bandow, F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka, and S. Iijima, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **73**, 281 (2001).
- ¹²R. Caudillo, X. Gao, R. Escudero, M. José-Yacamán, and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **74**, 214418 (2006).
- ¹³F. M. Araújo-Moreira, H. Pardo, and A. W. Mombrú, Patent No. WO/2005/123580 (29 December 2005).
- ¹⁴H. Pardo *et al.*, *Carbon* **44**, 565 (2006).
- ¹⁵S. Sergeenkov *et al.*, *JETP Lett.* **69**, 858 (1999).
- ¹⁶S. Sergeenkov *et al.*, *J. Appl. Phys.* **102**, 083916 (2007).
- ¹⁷C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley, New York, 1996).
- ¹⁸R. Faccio *et al.*, *Phys. Rev. B* **77**, 035416 (2008).
- ¹⁹Y. Shibayama *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1744 (2000).
- ²⁰S. Bandow *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **401**, 380 (2005).

Stability Issues and Structure-Sensitive Magnetic Properties of Nanofluid Ferromagnetic Graphite

N. S. Souza¹, S. Sergeenkov^{1,*}, A. D. Rodrigues², C. A. Cardoso¹, H. Pardo³, R. Faccio³,
A. W. Mombrú³, J. C. Galzerani², O. F. de Lima⁴, and F. M. Araújo-Moreira¹

¹Materials and Devices Group, Department of Physics, Universidade Federal de São Carlos,
13565-905 São Carlos, SP, Brazil

²Raman Spectroscopy in Nanostructured Materials, Department of Physics, Universidade Federal de São Carlos,
13565-905 São Carlos, SP, Brazil

³Facultad de Química, Crystallography, Solid State and Materials Laboratory (Cryssmat-Lab), DEQUIFIM,
Universidad de la República, P.O. Box 1157, CP 11800, Montevideo, Uruguay

⁴Instituto de Física “Gleb Wataghin,” UNICAMP, 13083-970 Campinas, SP, Brazil

We present our recent results on the application oriented properties of nanofluid ferromagnetic graphite (NFMG) with an average particle size of the order of 10 nm. The obtained high values of the Zeta potential (reaching 40.5 mV, 41.7 mV and 42.3 mV for pH levels equal to 6, 7 and 8, respectively) indicate a good stability of the dispersed solution. A rather strong reactivity between nanofluid ingredients and the cationic surfactant was evidenced by using the diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectroscopy. The measured hysteresis curves confirm a robust ferromagnetic behavior of NFMG even at room temperatures. The observed structure sensitive temperature oscillations of magnetization are interpreted as a strongly coherent thermo-magnetic response of the nanofluid important for its biological applications.

KEYWORDS: Nanofluid, Ferromagnetic Graphite, Magnetic Hysteresis, Magnetization, Zeta Potential, Raman and DRIFT Spectroscopy.

1. INTRODUCTION

The suspended colloids of nano sized iron oxide particles (Fe_3O_4 or $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) are probably the most recognizable magnetically controllable nanofluids (simultaneously exhibiting both *fluid* and *magnetic* properties). At the same time, the important for applications bio-compatible ferrofluids normally use water as a vehicle. In order to prevent agglomeration, the magnetic nanoparticles have to be stabilized by ionic interaction using some kind of bioagent (like, e.g., fatty, aspartic and glutamic acids or peptides). Alternatively, the co-precipitation of ferrous/ferric ions can be obtained in the presence of the appropriate biopolymer (such as polyvinyl alcohol or polyethylen glycol). Several clinically important enzymes and proteins (including, among others, bovine serum albumin, streptokinase, chymotrypsin, and glucose oxidase) have been immobilized based on this method. Recently,

quite a substantial progress has been made in developing suspended colloids of nano sized magnetic particles, including carbon, graphite and graphene based nanofluids and biocompatible ferrofluids (see, e.g., Refs. [1–19] and further references therein). In particular, Parkansky et al.¹⁴ successfully separated magnetic carbon particles (including chains of nanospheres with diameters from 30 to 50 nm, and nanorods with lengths from 50 to 250 nm and diameters from 20 to 30 nm) in the obtained solutions by means of the bio-ferrography technique. At the same time, Widenkvist et al.¹⁷ suggested a new method to produce suspensions of graphene sheets (graphite flakes) by combining solution-based bromine intercalation and mild sonochemical exfoliation. Since carbon is the most abundant chemical element in living beings (including humans), its magnetic modifications, undoubtedly, open new and extraordinary possibilities for applications in medicine and biology (especially given its unique biological and physiological compatibilities). Several of these applications are closely related to bionanotechnology, which is at the edge of the fast developing field of nanotechnology. Some of the goals in this field include relevant improvements in such important areas as drug delivery, medical

*Author to whom correspondence should be addressed.

Email: sergei@df.ufscar.br

Received: 17 September 2012

Accepted: 26 September 2012

diagnosis, therapy, molecular biology and bioengineering. The nanosized systems become especially interesting and important when they are constructed via biocompatible magnetic nanoparticles.^{20–23}

Focusing on the possible biological applications of ferromagnetic graphite, we have developed a process for its obtention in the form of a nanofluid ferromagnetic graphite (NFMG). In the present paper, we present our latest results on the structure, stability and some unique magnetic properties of room temperature NFMG.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

2.1. Preparation

The chemically modified magnetic graphite (MG) reported here was produced by a vapor phase redox reaction in closed nitrogen atmosphere (N_2 , 1 atm.) with copper oxide using synthetic graphite powder (Fluka, granularity < 0.1 mm). After obtaining the MG,^{24–26} we have prepared the nanofluid suspension (NFMG)²⁷ by dissolving graphite in acetone, adding a Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) cationic surfactant, and bringing it to an ultra sonic edge. The resulting homogeneous solution was separated in a centrifuge at 6000 rpm. After five consecutive washes with acetone (to remove an excessive surfactant), deionized water was added and the solid sample was brought back to an ultra sonic edge for 1 min. The above procedure provided the necessary homogeneity and stability of the obtained solution. The adsorption of active agents on the surface of the graphite results from the favorable interaction between the surface and species of the solid adsorbents. Various interactions (such as electrostatic attraction, covalent binding, hydrogen binding, non-polar interactions and lateral interactions between adsorbed species) can contribute to the adsorption processes, facilitating the aqueous suspension of graphite.

2.2. Characterization

The structural characterization of NFMG was performed by transmission electron microscopy (TEM) using Philips CM-120 microscope. TEM analysis (see Fig. 1) reveals a flake like morphology of NFMG. Relating the size of the scale in Figure 1 with the size of the particle in the nanofluid, the latter is estimated to be of the order of $l = 10$ nm. To assess the presence of CTAB molecules on the surface of NFMG, we performed micro Raman analysis with samples of graphite dried in vacuum at 60 °C for 6 hours. As expected, the CTAB functional groups, the hydrophobic (carbonic chain) and hydrophilic (cationic-active agents with positive charge) parts of the surfactant are found to correlate with the band structure of the graphite. Since the hydrophilic part tends to bind with the water molecules, its action results in stabilization of

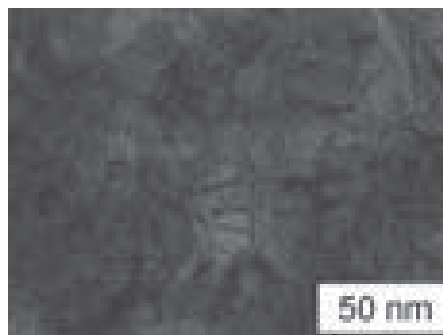


Fig. 1. TEM picture of nanofluid ferromagnetic graphite with resolution of 50 nm, showing a flake-like structure of the aqueous suspension with an average particle size of the order of 10 nm.

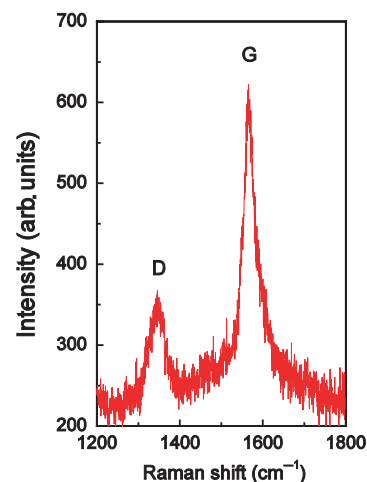


Fig. 2. Raman spectra of the nanofluid ferromagnetic graphite. *G* and *D* peaks are related to the in-plane phonon and the disorder activated modes, respectively.

the nanofluid suspension. As it can be seen in Figure 2, the Raman spectra of the NFMG samples present the traditional phonon-mediated *G*-band (seen also in MG samples) and the disorder activated *D*-band. The relationship between the integral intensity of the *D*-band (I_D) and the *G*-band (I_G) can be used to determine the graphite nanocrystalline size l through a simple equation:²⁸ l (nm) = $(4.36I_G)/I_D$. By applying this idea to the Raman spectra measured in our samples, we have obtained l equal to 11 nm and 10 nm for MG and NFMG, respectively. These values are in good agreement with those determined from the TEM image, shown in Figure 1.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Stability Issues

The important for applications question on stability of NFMG was verified via Zeta potential (ZP) measurements

of the nanoparticles under suspension using Zeta Sizer Nano equipment.²⁹ Recall that ZP indicates the level of the repulsion between particles similarly charged in dispersion and it is directly related to their electrophoretic mobility. If the dispersed phase is formed by small particles, then ZP value will indicate how stable the dispersion is. This means that the higher is the ZP, the more the dispersion will resist aggregation, resulting in a longer period of stability. More specifically,²⁹ ZP values higher than ± 61 mV lead to an excellent stability. Our preliminary results reported earlier³⁰ on ZP measurements for pH level at a fixed value of 7 produced 41.3 mV for NFMG. Some interesting dependencies of ZP on pH level for carbon nanotube (CNT) dispersion have been reported by Xie and Chen³¹ in the context of adjustable thermal conductivity of CNT nanofluids. To test the sensitivity of ZP to pH level in our nanofluids, we measured ZP of NFMG for 3 different values of pH and obtained 40.5 mV, 41.7 mV and 42.3 mV for pH = 6, 7 and 8, respectively. The higher values of ZP in the present nanofluid (even for pH = 7) are achieved by improving the interaction between the graphite particles and the liquid phase. To visualize these improvements, we have performed diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectroscopy using a Blücher spectrophotometer. For this characterization, the NFMG sample was dried under vacuum at 60 °C for 6 hours. Notice that the present DRIFT spectrum of NFMG (shown in Fig. 3) significantly deviates from the one³⁰ obtained for previously measured nanofluid (especially, below 2000 cm^{-1}). These spectral changes are attributed to better functionalization of the CTAB molecules on the edges of the nanographite particles in a more stable solution. Since the primary bonds between the carbon atoms in graphite act only in the basal plane, no dangling bonds are generated when the

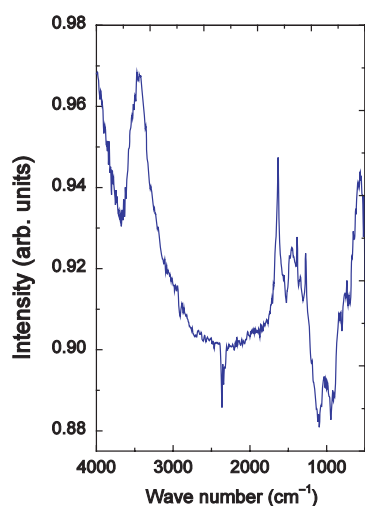


Fig. 3. Diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectrum of nanofluid ferromagnetic graphite.

structure is sectioned parallel to the basal plane. As a result, after the breaking of the secondary forces between the basal planes, the graphite lamellas have superficial energy significantly lower than materials in which dangling bonds are generated on surface, as in the case of the oxides.

3.2. Structure-Sensitive Magnetic Properties

First of all, to prove ferromagnetic nature of our NFMG sample, we have analyzed its magnetization as a function of magnetic field ($M-H$ hysteresis curves) at room temperature (see Fig. 4). The measurements were performed with a Quantum Design MPMS-5T SQUID magnetometer. In addition to the fact that the hysteresis does not vanish even at room temperature, we also observe non-zero values for both the remnant magnetization and the coercive magnetic field. That is why we can safely conclude that the nanofluid does not exhibit a conventional superparamagnetic behavior (as, for example, in the case of iron oxides), but instead it follows a verifiable and well defined ferromagnetic pattern (previously confirmed for another similar sample²⁷).

Furthermore, to test the magnetic properties of NFMG samples, we performed the standard zero field cooled (ZFC) and field cooled (FC) measurements using the same magnetometer. Figure 5 presents the temperature dependence of the ZFC magnetization M showing a well-defined Curie temperature around 300 K. Besides, like in our previous measurements (with another sample),³² above 100 K we observe very pronounced temperature oscillations of M which can be attributed to the local variation of the magnetization $M(r)$ defined by the periodic radial distribution function (also known as a pair correlation function) $g(kr)$ as follows³³ $M(r) = M_0 g(kr)$, and assuming that the wave vector k is temperature dependent (see Ref. [32] for detailed discussion). More specifically, we assume that $k(T) = M_b(T)/M_b(T_m)$ where $T_m = 100$ K and $M_b(T)$ is the bulk spontaneous magnetization of the single ferromagnetic particle given by the

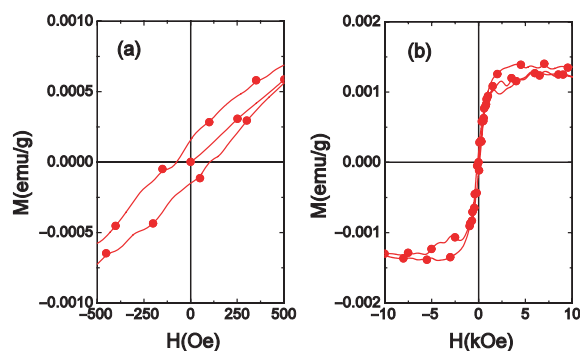


Fig. 4. The room-temperature hysteresis curves of nanofluid ferromagnetic graphite for low (a) and high (b) magnetic fields.

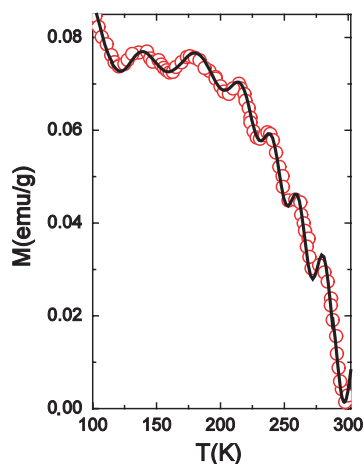


Fig. 5. The structure-sensitive temperature oscillations of the ZFC magnetization observed in nanofluid ferromagnetic graphite.

Curie-Weiss expression (valid below the Curie temperature $T_C = 300$ K)

$$M_b(T) = M_b(0) \tanh \left\{ \sqrt{\left(\frac{T_C}{T}\right)^2 - 1} \right\} \quad (1)$$

As a result, the temperature dependence of the observed magnetization of the magnetic nanofluid can be described as follows^{32,33}

$$M(T) = \left(\frac{1}{L}\right) \int_0^L r^2 dr M_0 g(kr) \quad (2)$$

where $L = Nl$ is an average cluster size with l being a size of the single particle and N the number of particles forming the cluster. The best fits (shown by the solid line in Fig. 5) of the magnetization data using Eqs. (1) and (2) revealed a hard-sphere type pair correlations³³ between graphite particles in the nanofluid with $g(kr) = \sin(kr)/r^2$ and produced $N = L/l = 15$ for the number of particles contributing to the observed oscillating behavior (which is quite close to the number deduced from another sample's data³²).

4. CONCLUSION

We presented our recent results on preparation, characterization, and magnetic properties of a stable dispersed solution of room temperature ferromagnetic graphite which are important for biological applications. The obtained magnetic nanofluid has a flake-like structure of the aqueous suspension with an average particle size of the order of 10 nm. The measured hysteresis curves confirmed a robust ferromagnetic behavior of the nanofluid even at room temperatures. The observed pronounced temperature oscillations of magnetization have been attributed to manifestation of strongly coherent thermo-magnetic response

of the nanofluid (with a hard-sphere type pair correlations between ferromagnetic particles) which could be useful for its potential applications.

Acknowledgments: We acknowledge financial support from the Brazilian agencies CNPq, CAPES, and FAPESP and the Uruguayan agencies CSIC and PEDECIBA.

References and Notes

1. W. Yu and H. Xie, *J. Nanomater.* 2012, 435873 (2012).
2. Y. Ying, E. Gmlke, G. Zhang, and W. Gefei, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 5, 571 (2005).
3. H. Zhu, C. Zhang, Y. Tang, J. Wang, B. Ren, and Y. Yin, *Carbon* 45, 226 (2007).
4. J. M. Laskar, J. Philip, and B. Raj, *Phys. Rev. E* 78, 031404 (2008).
5. J. M. Laskar, J. Philip, and B. Raj, *Phys. Rev. E* 80, 041401 (2009).
6. P. D. Shima, J. Philip, and B. Raj, *Appl. Phys. Lett.* 95, 133112 (2009).
7. P. D. Shima, J. Philip, and B. Raj, *Appl. Phys. Lett.* 97, 153113 (2010).
8. J. M. Laskar, J. Philip, and B. Raj, *Phys. Rev. E* 82, 021402 (2010).
9. P. D. Shima, J. Philip, and B. Raj, *J. Phys. Chem. C* 114, 18825 (2010).
10. J. M. Laskar, B. Raj, and J. Philip, *Phys. Rev. E* 84, 051403 (2011).
11. P. D. Shima and J. Philip, *J. Phys. Chem. C* 115, 20097 (2011).
12. V. Mahendran and J. Philip, *Appl. Phys. Lett.* 100, 073104 (2012).
13. E. Tombácz, D. Bica, A. Hajdú, E. Illés, A. Majzik, and L. Vékás, *J. Phys.: Cond. Mat.* 20, 204103 (2008).
14. N. Parkansky, B. Alterkop, R. L. Boxman, G. Leitius, O. Berk, Z. Barkay, Yu. Rosenberg, and N. Eliaz, *Carbon* 46, 215 (2008).
15. M. Jagodic, S. Gyergyek, Z. Jaglicic, D. Makovec, and Z. Trontelj, *J. Appl. Phys.* 104, 074319 (2008).
16. D. Wu, H. Zhu, L. Wang, and L. Liu, *Current Nanosci.* 5, 103 (2009).
17. E. Widenkvist, D. W. Boukhalov, S. Rubino, S. Akhtar, J. Lu, R. A. Quinlan, M. I. Katsnelson, K. Leifer, H. Grennberg, and U. Jansson, *J. Phys. D* 42, 112003 (2009).
18. M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergy, A. T. Johnson, and A. G. Yodh, *Nano Lett.* 3, 269 (2003).
19. M. Lotya, P. J. King, U. Khan, S. De, and J. N. Coleman, *ACS Nano* 4, 3155 (2010).
20. R. Asmatulu, A. Fakhari, H. L. Wamocha, H. Y. Chu, Y. Y. Chen, M. M. Eltabey, H. H. Hamdeh, and J. C. Ho, *J. Nanotechnol.* 2009, 238536 (2009).
21. P. K. Prabhakar, S. Vijayaraghavan, J. Philip, and M. Doble, *Current Nanosci.* 7, 371 (2011).
22. C. Alexiou, W. Arnold, P. Hulin, R. J. Klein, H. Renz, F. G. Parak, C. Bergemann, and A. S. Lübke, *J. Magn. Magn. Mater.* 225, 187 (2001).
23. A. S. Lübke, C. Bergemann, H. Riess, F. Schriever, P. Reichardt, K. Possinger, M. Matthias, B. Dörken, F. Herrmann, R. Gürtler, P. Hohenberger, N. Haas, R. Sohr, B. Sander, A.-J. Lemke, D. Ohlendorf, W. Huhnt, and D. Huhn, *Cancer Research* 56, 4686 (1996).
24. A. W. Mombrú, H. Pardo, R. Faccio, O. F. de Lima, A. J. C. Lanfredi, C. A. Cardoso, E. R. Leite, G. Zanelatto, and F. M. Araújo-Moreira, *Phys. Rev. B* 71, 100404 (2005).
25. H. Pardo, R. Faccio, A. W. Mombrú, F. M. Araújo-Moreira, and O. F. de Lima, *Carbon* 44, 565 (2006).
26. S. Sergeenkov, N. S. Souza, C. Speglich, V. A. G. Rivera, C. A. Cardoso, H. Pardo, A.W. Mombrú, and F. M. Araújo-Moreira, *J. Appl. Phys.* 106, 116101 (2009).

27. N. S. Souza, S. Sergeenkov, C. Speglich, V. A. G. Rivera, C. A. Cardoso, H. Pardo, A. W. Mombrú, A. D. Rodrigues, O. F. de Lima, and F. M. Araújo-Moreira, *Appl. Phys. Lett.* 95, 233120 (2009).
28. F. Tuinstra and J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.* 53, 1126 (1970).
29. A. S. Dukhin and P. J. Goetz (eds.), *Ultrasound for Characterizing Colloids: Particle Sizing, Zeta Potential and Rheology*, Elsevier, Amsterdam (2002).
30. N. S. Souza, A. D. Rodrigues, C. A. Cardoso, H. Pardo, R. Faccio, A. W. Mombrú, J. C. Galzerani, O. F. de Lima, S. Sergeenkov, and F. M. Araujo-Moreira, *Phys. Lett. A* 376, 544 (2012).
31. H. Xie and L. Chen, *Phys. Lett. A* 373, 1861 (2009).
32. S. Sergeenkov, N. S. Souza, C. Speglich, V. A. G. Rivera, C. A. Cardoso, H. Pardo, A. W. Mombrú, and F. M. Araújo-Moreira, *J. Phys.: Cond. Mat.* 21, 495303 (2009).
33. J. P. Hansen and I. R. McDonald (eds.), *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, London (2006).

Temperature oscillations of magnetization observed in nanofluid ferromagnetic graphite

This article has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text article.

2009 J. Phys.: Condens. Matter 21 495303

(<http://iopscience.iop.org/0953-8984/21/49/495303>)

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 200.136.245.106

The article was downloaded on 05/12/2011 at 12:53

Please note that [terms and conditions apply](#).

Temperature oscillations of magnetization observed in nanofluid ferromagnetic graphite

S Sergeenkov^{1,3}, N S Souza¹, C Speglich¹, V A G Rivera¹,
C A Cardoso¹, H Pardo², A W Mombrú² and F M Araújo-Moreira^{1,4}

¹ Materials and Devices Group, Department of Physics and Physical Engineering, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP 13565-905, Brazil

² Crystallography, Solid State and Materials Laboratory (Cryssmat-Lab), DEQUIFIM, Facultad de Química, Universidad de la República, PO Box 1157, CP 11800, Montevideo, Uruguay

E-mail: sergei@df.ufscar.br and faraujo@df.ufscar.br

Received 22 September 2009

Published 12 November 2009

Online at stacks.iop.org/JPhysCM/21/495303

Abstract

We report on unusual magnetic properties observed for nanofluid room temperature ferromagnetic graphite (with an average particle size of $l \simeq 10$ nm). More precisely, the measured magnetization exhibits a low temperature anomaly (attributed to the manifestation of finite size effects below the quantum temperature $T_l \propto \hbar^2/l^2$) as well as pronounced temperature oscillations above $T = 50$ K (attributed to manifestation of the hard-sphere type of pair correlations between ferromagnetic particles in the nanofluid).

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

Recently, quite substantial progress has been made in developing suspended colloids of nanosized magnetic particles, including carbon, graphite and graphene based nanofluids and biocompatible ferrofluids (see, e.g., [1–9] and further references therein). In particular, Parkansky *et al* [6] successfully separated magnetic carbon particles (including chains of nanospheres with diameters from 30 to 50 nm, and nanorods with lengths from 50 to 250 nm and diameters from 20 to 30 nm) in the solutions obtained, by means of the bio-ferrography technique. At the same time, Widenkvist *et al* [9] suggested a new method for producing suspensions of graphene sheets (graphite flakes) by combining solution based bromine intercalation and mild sonochemical exfoliation.

In this paper, we report on the magnetic properties of nanofluid magnetic graphite (NFMG) obtained from the previously synthesized bulk organic magnetic graphite (MG) by stabilizing the aqueous ferrofluid suspension with the addition of active cationic surfactant. Two interesting phenomena have been observed in the temperature behavior of the magnetization: a low temperature anomaly (attributed to the manifestation of quantum size effects due to an average

particle size of the order of $l \simeq 10$ nm), and pronounced temperature oscillations above $T = 50$ K (attributed to the manifestation of the hard-sphere type of pair correlations between ferromagnetic particles in the nanofluid).

Recall [10–13] that the chemically modified magnetic graphite (MG) was produced by a vapor phase redox controlled reaction in a closed nitrogen atmosphere with the addition of copper oxide using synthetic graphite powder. The modified graphite obtained in such a way has a strong magnetic response even at room temperature (which manifests itself through a visible attraction by a commercial magnet). After obtaining the MG, we have prepared the nanofluid suspension (NFMG) by dissolving graphite in acetone, adding a cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) cationic surfactant, and bringing it to an ultrasonic edge. The structural characterization of NFMG was performed by transmission electron microscopy (TEM) using a Philips CM-120 microscope. The analysis of TEM images (shown in figure 1) reveals clusters (ranging from 100 to 300 nm) with an average size of the ferromagnetic particle in the nanofluid of the order of 10 nm (more details regarding the structure and chemical route for synthesis of the nanofluid magnetic graphite discussed here will be presented elsewhere [14]).

³ Author to whom any correspondence should be addressed.

⁴ Research leader.

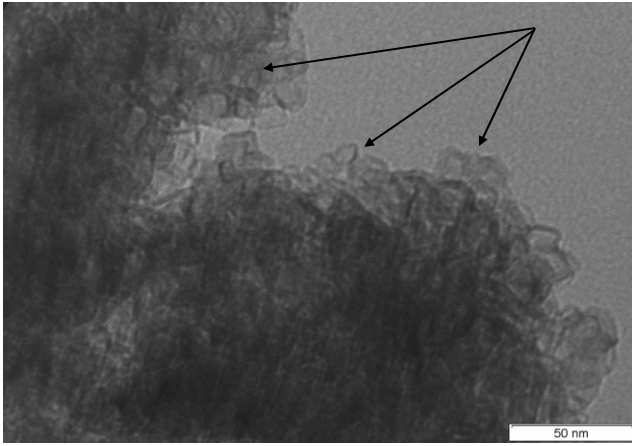


Figure 1. TEM image of the NFMG sample.

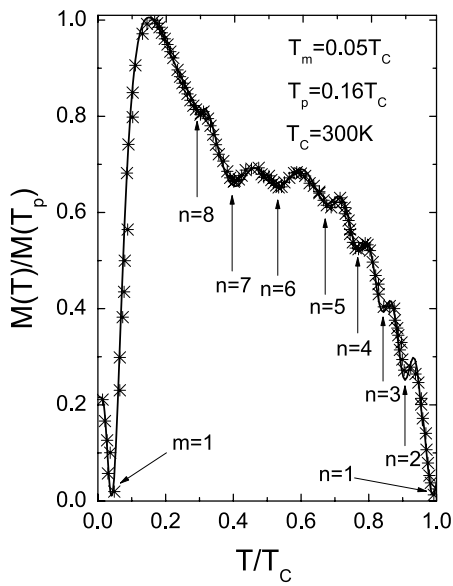


Figure 2. The temperature dependence of the normalized magnetization of NFMG (after subtracting the paramagnetic contribution). The solid line is the best fit according to equations (1)–(3).

To test the magnetic properties of the NFMG samples, we performed the standard zero-field cooled (ZFC) and field cooled (FC) measurements using an MPMS-5T SQUID magnetometer from Quantum Design. Figure 2 presents the temperature dependence of the normalized magnetization $M(T)/M(T_p)$ (taken under the applied magnetic field of 1 kOe) after subtraction of paramagnetic contributions ($T_p = 0.16T_c = 48$ K is the temperature where $M(T)$ has a maximum with the absolute value of $M(T_p) = 0.1$ emu g^{-1}). Notice that there are two distinctive regions, below and above the peak temperature T_p . Namely, below T_p there is a well-defined low temperature minimum (around $T_m = 0.05T_c = 15$ K), while for $T > T_p$ we have pronounced temperature oscillations. To verify that the observed peak originates from true quantum effects in a ferromagnetic sample (rather than from superparamagnetic behavior due to the thermal energy

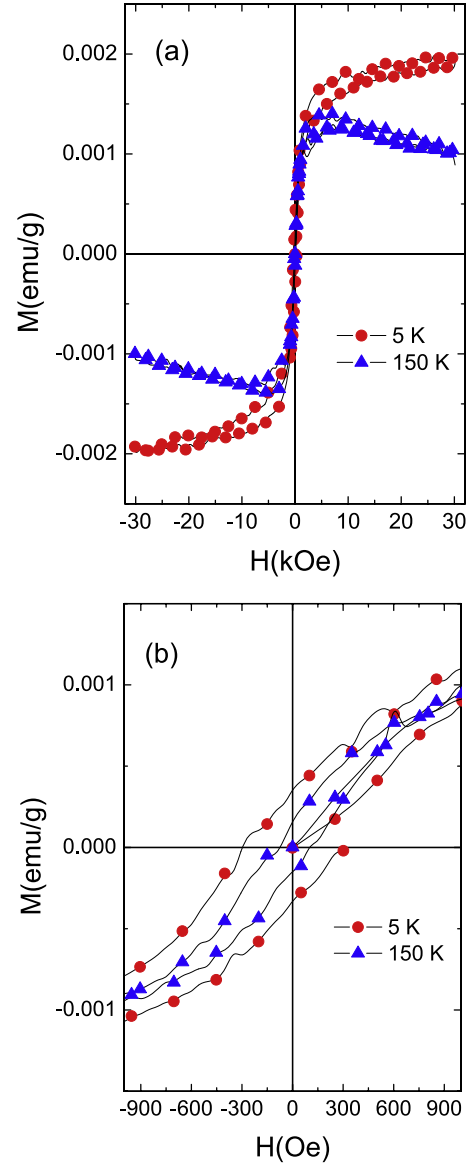


Figure 3. The hysteresis curves (taken at two temperatures, 5 and 150 K) for high (a) and low (b) applied magnetic field regions, showing a ferromagnetic like behavior of the NFMG sample.

domination over the anisotropy energy), we also measured the hysteretic $M-H$ curves for two characteristic temperatures, $T = 5$ K $< T_m$ (in the region of fully fledged quantum effects) and $T = 150$ K $= 0.5T_c$ (in the middle of the oscillations pattern). According to figure 3, the low temperature hysteresis is quite strong (with coercive magnetic field $H_c = 338$ Oe) and it does not disappear with increasing temperature ($H_c = 200$ Oe for $T = 150$ K). Thus, we can safely assume that the temperature features observed for our sample do originate from a true ferromagnetic behavior.

Turning to the analysis of the results obtained, let us begin with the low temperature region ($T < T_p$) and discuss the origin of the observed minimum of magnetization near $T_m = 0.05T_c$. Recall that the finite temperature quantum effects manifest themselves for the size of the particle $l < \Lambda(T)$ (where $\Lambda(T) = \sqrt{2\pi\hbar^2/m^*k_B T}$ is the thermal de Broglie

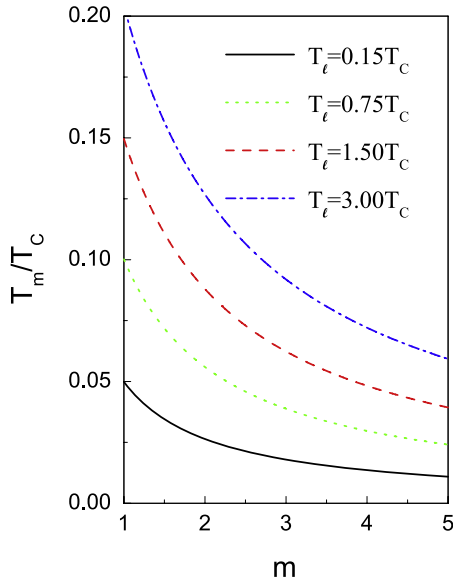


Figure 4. The predicted dependence of the reduced temperature T_m/T_C on the oscillations minima m for different values of the particle size l related quantum temperature T_l .

wavelength) or, alternatively, for temperatures $T < T_l$ (where $T_l = 2\pi\hbar^2/m^*k_B l^2$ is the quantum temperature). Using $l \simeq 10$ nm for an average size of the single particle in our samples (and assuming the free electron mass for m^*), we get $T_l = 0.15T_C = 45$ K for the onset temperature below which the manifestation of quantum size effects is expected (notice that T_l is very close to the peak temperature $T_p = 0.16T_C$). To fit the low temperature experimental data, we assume the following normalized (to the peak temperature T_p) periodic dependence of the finite size magnetization:

$$\frac{M_l(T)}{M_l(T_p)} = \left[\frac{l}{\Lambda(T)} \right] \sin \left\{ \left[\frac{M_\infty(T)}{M_\infty(T_p)} \right] \left[\frac{\Lambda(T)}{l} \right] \right\} \quad (1)$$

where $M_\infty(T)$ is the bulk magnetization of a single magnetic particle.

It can be easily verified that equation (1) reduces to $M_\infty(T)$ when the quantum effects become negligible. More precisely, $M_\infty(T)/M_\infty(T_p) = \lim_{l \gg \Lambda(T)} [M_l(T)/M_l(T_p)]$.

We were able to successfully fit the low temperature data using the following explicit expression for the single-particle bulk magnetization:

$$M_\infty(T) = M_s \tanh \sqrt{\left(\frac{T_C}{T} \right)^2 - 1} \quad (2)$$

which presents an analytical (approximate) solution of the Curie–Weiss mean-field equation for spontaneous magnetization valid for all temperatures [15, 16]. The solid line in figure 2 presents the best fits for the low temperature region ($T \leq T_p$) according to equations (1) and (2) with $M_s = 0.95M(T_p)$, $M(T_p) = 0.1$ emu g^{-1} , $T_C = 300$ K and $l = 10$ nm.

Notice also that, for a given temperature, the above periodic function $M_l(T)$ has minima m at $T = T_m$ where T_m is the solution of the implicit equation $M_\infty(T_m)\Lambda(T_m) = \pi m M_\infty(T_p)l$ with $m = 1, 2, \dots$, being the number of

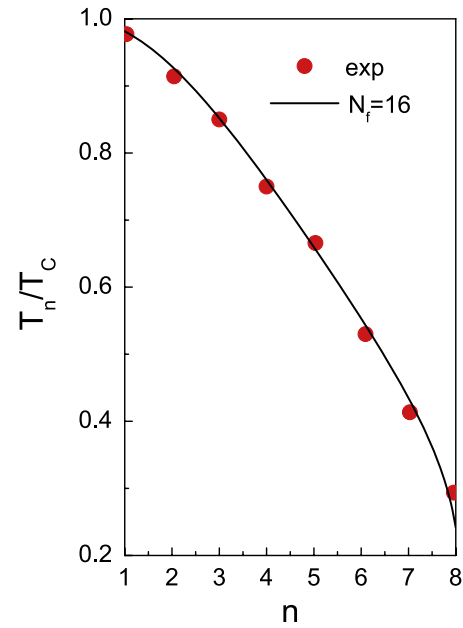


Figure 5. The predicted dependence (solid line) of the reduced temperature T_n/T_C on the number of oscillations minima n for $N_f = 16$ (according to equation (4)) along with the extracted (from figure 2) experimental points.

oscillation minima. Using the Curie–Weiss expression for bulk magnetization $M_\infty(T)$ and the previously defined thermal de Broglie wavelength $\Lambda(T)$, in figure 4 we depict the solution of the above equation as the dependence of the reduced temperature T_m/T_C on m for different values of the particle size l (in terms of the quantum temperature $T_l \propto \hbar^2/l^2$). According to this picture, the smaller the particle size (and hence, the larger the quantization temperature T_l), the greater the number of finite size related oscillations (minima) that should be observed in the temperature dependence of the magnetization $M_l(T)$. For example, in our particular case (with $l = 10$ nm and $T_l = 0.15T_C$) only the first minimum ($m = 1$) is expected to be visible at the non-zero temperature $T_m = 0.05T_C = 15$ K, in agreement with the observations (see figure 2).

Turning to the discussion of the high temperature region (above T_p), it is quite natural to assume that the observed oscillations can be attributed to the local variation of the magnetization $\tilde{M}_f(r) = M_0 g(r)$ defined in terms of the periodic radial distribution function $r^2 g(r) = \sin kr$ in the hard-sphere fluid model [17, 18] with $k(T) = \pi M_\infty(T)/M_\infty(T_p)l$ where $M_\infty(T)$ is the above-introduced bulk magnetization of the single particle. Within this scenario, the temperature dependence of the fluid contribution to the magnetization reads

$$M_f(T) = \frac{1}{L} \int_0^L r^2 dr \tilde{M}_f(r) = M_0 \left[\frac{1 - \cos k(T)L}{k(T)L} \right] \quad (3)$$

where $L = N_f l$ and $M_0 = [\pi N_f / (1 - \cos \pi N_f)] M_f(T_p)$.

The best fits of the high temperature data, using equations (2) and (3), produced $N_f = L/l = 16$ for the number of particles contributing to the observed oscillating behavior

of nanofluid magnetization (which correlates reasonably well with an average cluster size of $L = 160$ nm, revealed by the TEM images of the nanofluid; see figure 1).

Notice also that, according to equation (3), the number of oscillation minima n of the magnetization (observed at $T = T_n$) is given by the solution of the implicit equation $k(T_n)L = 2\pi n$ where $n = 1, 2, 3, \dots$. Using the Curie–Weiss expression for bulk magnetization $M_\infty(T)$, the above equation results in the following explicit dependence of T_n on n and N_f :

$$T_n = \frac{T_C}{\sqrt{1 + \{\tanh^{-1}(2n/N_f)\}^2}}. \quad (4)$$

Figure 5 demonstrates very good agreement between the predicted n dependence of T_n/T_C (given by equation (4) with $N_f = 16$) and the experimental points extracted from figure 2.

In summary, we reported the magnetic properties of recently synthesized nanofluid room temperature ferromagnetic graphite (with the single-particle size of $l \simeq 10$ nm). We observed, in addition to a low temperature magnetic anomaly (attributed to the manifestation of quantum size effects below 50 K), strong temperature oscillations of the spontaneous magnetization (attributed to the manifestation of the hard-sphere type of pair correlations between ferromagnetic particles in the nanofluid above 50 K).

Acknowledgments

This work was financially supported by the Brazilian agencies CNPq, CAPES and FAPESP.

References

- [1] Miller J S and Drillon M (ed) 2002 *Magnetism: Molecules to Materials III* (Weinheim: Wiley–VCH)
- [2] Ying Y, Grulke E, Zhang G and Gefei W 2005 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **5** 571
- [3] Zhu H, Zhang C, Tang Y, Wang J, Ren B and Yin Y 2007 *Carbon* **45** 226
- [4] Phillip J, Shima P D and Raj B 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 043108
- [5] Tombacz E, Bica D, Hajdu A, Illes E, Majzik A and Vekas L 2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 204103
- [6] Parkansky N, Alterkop B, Boxman R L, Leitus G, Berkh O, Barkay Z, Rosenberg Yu and Eliaz N 2008 *Carbon* **46** 215
- [7] Jagodie M, Gyergyek S, Jaglicic Z, Makovec D and Trontelj Z 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 074319
- [8] Wu D, Zhu H, Wang L and Liu L 2009 *Curr. Nanosci.* **5** 103
- [9] Widenkvist E, Boukhvalov D W, Rubino S, Akhtar S, Lu J, Quinlan R A, Katsnelson M I, Leifer K, Grennberg H and Jansson U 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 112003
- [10] Araújo-Moreira F M, Pardo H and Mombrú A W 2005 *Patent Specification* WO/2005/123580 World Intellectual Property Organization, Singapore
- [11] Mombrú A W, Pardo H, Faccio R, de Lima O F, Lanfredi A J C, Cardoso C A, Leite E R, Zanelatto G and Araújo-Moreira F M 2005 *Phys. Rev. B* **71** R100404
- [12] Pardo H, Faccio R, Mombrú A W, Araújo-Moreira F M and de Lima O F 2006 *Carbon* **44** 565
- [13] Faccio R, Pardo H, Denis P A, Yoshikawa Oeiras R, Araújo-Moreira F M, Veríssimo-Alves M and Mombrú A W 2008 *Phys. Rev. B* **77** 035416
- [14] Souza N S, Sergeenkov S, Speglich C, Rivera V A G, Cardoso C A, Pardo H, Mombrú A W, Rodrigues A D, de Lima O F and Araújo-Moreira F M 2009 *Appl. Phys. Lett.* at press
- [15] Sergeenkov S, Bougrine H, Ausloos M and Cloots R 1999 *JETP Lett.* **69** 858
- [16] Sergeenkov S, Mucha J, Pekala M, Drozd V and Ausloos M 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 083916
- [17] Hansen J P and McDonald I R 2006 *The Theory of Simple Liquids* (London: Academic)
- [18] Scheffold F and Mason T G 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 332102

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Physics Letters A

www.elsevier.com/locate/pla

Physical properties of nanofluid suspension of ferromagnetic graphite with high Zeta potential

N.S. Souza^a, A.D. Rodrigues^b, C.A. Cardoso^a, H. Pardo^c, R. Faccio^c, A.W. Mombru^c, J.C. Galzerani^b, O.F. de Lima^d, S. Sergeenkov^{a,*}, F.M. Araujo-Moreira^a

^a Materials and Devices Group, Department of Physics, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905 São Carlos, SP, Brazil

^b Raman Spectroscopy in Nanostructured Materials, Department of Physics, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905 São Carlos, SP, Brazil

^c Crystallography, Solid State and Materials Laboratory (Cryssmat-Lab), DEQUIFIM, Facultad de Química, Universidad de la República, P.O. Box 1157, CP 11800, Montevideo, Uruguay

^d Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP, 13083-970 Campinas, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 October 2011

Accepted 22 November 2011

Available online xxxx

Communicated by R. Wu

Keywords:

Nanofluid

Ferromagnetic graphite

Magnetization

Zeta potential

Raman spectroscopy

ABSTRACT

We report on the magnetic properties and stability of nanofluid ferromagnetic graphite (NFMG) studied through the measurements of its magnetization hysteresis curves, Raman spectrum and the so-called Zeta potential. The obtained results suggest a robust ferromagnetic behavior of NFMG even at room temperature along with a good stability of the dispersed solution (with Zeta potential around 41.3 mV) and a good reactivity between magnetic graphite and CTAB type cationic surfactant.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

Carbon-based materials such as graphite [1] and diamond [2] always attracted the interest of the scientific community. More recently, scientists have focused their attention on stabilized nanofluid dispersions [3–8] as well as on the ferromagnetic properties present in some kinds of graphite [9], including the so-called pyrolytic graphite (HOPG) [10–13]. On the other hand, both theoretical and experimental results related to the physico-chemical mechanisms and new routes have shown that they also lead to the presence of stable ferromagnetism in different powders (from both natural and synthetic materials) of pure graphite [14–18]. Strikingly, a similar magnetic effect has been reported by J. Cervenka et al. [19] in graphene. Moreover, Ugeda et al. [20] have recently demonstrated that vacancies introduced in a carbon structure strongly modify its physical properties, eventually turning the material magnetic. All these studies have undoubtedly proved the existence of stable magnetic graphite (MG). Since graphite is the most abundant chemical element in living beings (including humans), its magnetic modifications, undoubtedly, open new and extraordinary possibilities for applications in medicine and biology (especially given its unique biological and physiological compatibilities). Some of the goals of bionanotechnology are to produce relevant improvements in such important areas

as drug delivery, medical diagnosis, therapy, molecular biology and bioengineering. Nanosystems become especially interesting when they are constructed via biocompatible magnetic nanoparticles [21–23].

The method to obtain MG through a specific chemical route was reported by H. Pardo et al. [15] and consists of an etching of the graphite structure due to a redox reaction in vapor phase under a controlled Argon atmosphere. This reaction occurs in a closed reactor under specific thermal conditions and in the presence of copper oxide [14–16]. Also, some ab initio numerical simulations have been reported [18] to show that spontaneous magnetism in graphite rises from the induced defects in the periodic honeycomb structure. These theoretical results confirm and validate our experimental analysis, which show that the defects generated by oxygen (coming from the decomposition of CuO into metallic Cu and oxygen itself), produce magnetism in this material. Focusing on the possible biological applications of ferromagnetic graphite, we have developed a process for its obtaining in the form of a nanofluid magnetic graphite (NFMG) by dissolving graphite in acetone, adding a Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) cationic surfactant, and bringing it to an ultra sonic edge (for more details, see Ref. [24]). The produced NFMG samples have already demonstrated some unusual behavior (like, e.g., temperature oscillations of their spontaneous magnetization [25]). In the present Letter we concentrate on important stability issues of the obtained nanodispersed solution through measuring its Zeta potential [26].

* Corresponding author. Tel.: +55 16 260 8205; fax: +55 16 260 4835.
E-mail address: sergei@df.ufscar (S. Sergeenkov).

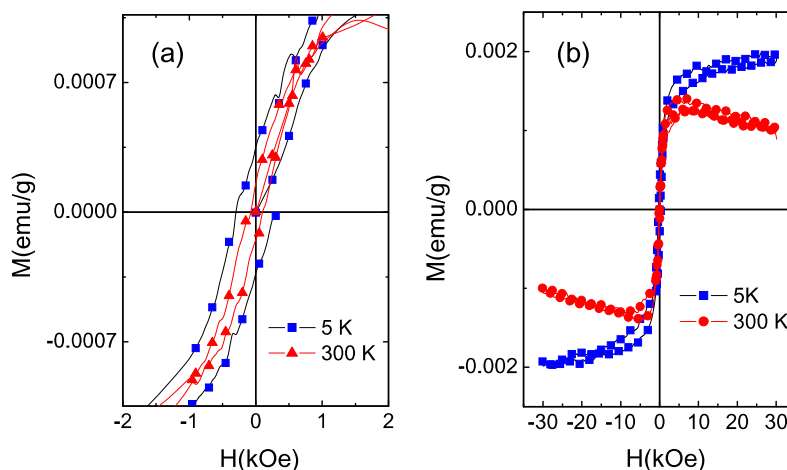


Fig. 1. (Color online.) M - H hysteresis curves for low (a) and high (b) magnetic fields. The measurements were carried out for magnetic fields up to 30 kOe and two characteristic temperatures, 5 K and 300 K.

First of all, to prove ferromagnetic nature of our NFMG sample, we have analyzed its magnetization as a function of magnetic field (M - H hysteresis curves) for two distinctive temperatures, 5 K and 300 K (see Fig. 1). The measurements were performed with a Quantum Design MPMS-5T SQUID magnetometer. In addition to the fact that the hysteresis does not vanish with the temperature increasing, we also observe non-zero values for both the remnant magnetization and the coercive magnetic field. As a consequence, we can safely conclude that the material does not exhibit a superparamagnetic behavior (as in the case of iron oxides), but instead it follows a well defined ferromagnetic route. The important question on stability of NFMG was checked via Zeta potential (ZP) measurements of the nanoparticles under suspension, using Zeta Sizer Nano equipment. Recall that ZP indicates the level of the repulsion between particles similarly charged in dispersion. If the dispersed phase is formed by small particles, then ZP value will indicate how stable the dispersion is. This means that the higher is the ZP, the more the dispersion will resist aggregation, resulting in a longer period of stability. More precisely [26], for values of ZP between 0 mV and ± 5 mV, the dispersed phase strongly tends to precipitate; values varying from ± 10 mV to ± 30 mV indicate an incipient instability; from ± 30 mV to ± 40 mV a moderate stability; from ± 40 mV to ± 60 mV a good stability, and ZP values higher than ± 61 mV lead to an excellent stability. According to Moraru et al. [27], the stability of the graphite particles is favored when the pH level of the dispersed phase assumes values between 6 and 8. An interesting dependence of ZP on pH for carbon nanotube (CNT) dispersion was reported by Huaqing Xie and Lifei Chen [6] in the context of adjustable thermal conductivity of CNT nanofluids. Our ZP measurements of both the bulk graphite and the nanofluid ferromagnetic graphite were performed for pH level at a fixed value of 7. For the solution in which bulk graphite was the dispersed phase, we have found ZP value equal to 18.4 mV, indicating thus a rather unstable dispersion (according to the above classification). On the other hand, ZP determined for NFMG was around 41.3 mV which proves that we have obtained quite a stable dispersion. The impossibility of producing a stable suspension using commercial graphite suggests that, in addition to changing the magnetic properties of the material, the applied chemical route had also modified the structural properties of the graphite particles. In order to study these changes, we have performed Raman spectroscopy analysis of our samples. Remind that in the Raman spectrum of a single-crystal of graphite, only one peak with frequency of about 1575 cm^{-1} is expected. The so-called G band is attributed to the zone center phonons of E_{2g} symmetry, related to

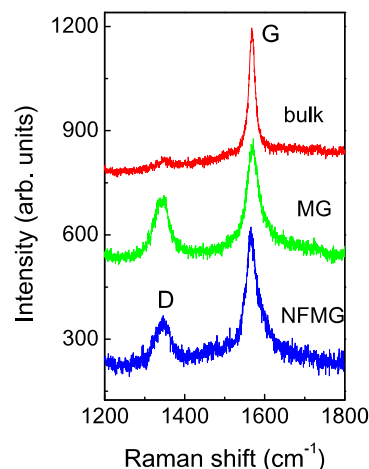


Fig. 2. (Color online.) Raman spectra of the precursor graphite (bulk), the sample after submission to the chemical route (magnetic graphite, MG), and the dispersion (nanofluid magnetic graphite, NFMG). G and D peaks are related to the in-plane phonon and the disorder activated modes, respectively.

an in-plane vibration. However, in graphitic materials without long range order, it is common to find another intense peak with maximum centered around 1355 cm^{-1} , known as D band. As it can be seen in Fig. 2, the Raman spectra of the bulk sample presents only the peak related to the G band. On the other hand, besides the G band, the Raman spectra of both MG and NFMG samples present the disorder activated D band, indicating that these materials have lost their translational symmetry character after being submitted to the chemical route. According to Tuinstra and Koenig [28], the relationship between the integral intensity of the D band (I_D) and the G band (I_G) can be used to determine the graphite nanocrystalline size L_a through a simple equation, $L_a(\text{nm}) = (4.36I_G)/I_D$. By applying this idea to the Raman spectra measured in our samples, we have obtained L_a equal to 12 nm and 11 nm for MG and NFMG, respectively. These values are in good agreement with those determined in the transmission electronic microscopy (TEM) images, shown in Ref. [15]. According to the industrial specification of the used pristine graphite (by FLUKA), the D_{50} average particle diameter of the bulk graphite is estimated to be around $20\text{ }\mu\text{m}$. This means that the redox reaction led to a reduction in the graphite particles in a ratio of 1/2000. Hence, the lower is the lamella size, the larger is the boundary of the crystals. Since the reactivity in graphite is mainly due to the dangling bonds on the

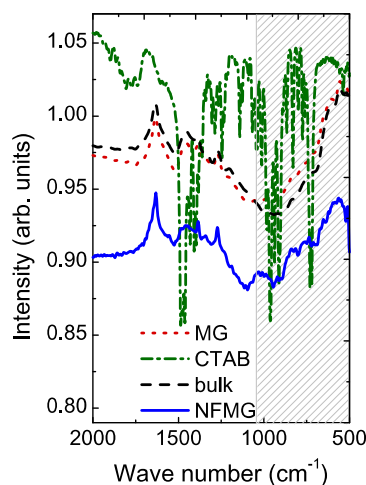


Fig. 3. (Color online.) DRIFTS spectra of CTAB surfactant (dot-dashed line), bulk graphite (dashed line), MG (dotted line) and NFMG (solid line).

crystal edge, the size reduction of the graphite particles has produced a significant improvement in the interaction between the graphite particles and the liquid phase. In order to confirm these assertions, we have performed diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) using a Blucher spectrophotometer. For this characterization, the NFMG sample was dried under vacuum at 60 °C for 6 hours. Fig. 3 shows the spectra measured in CTAB surfactant, bulk graphite (used as precursor), MG and NFMG. No significant modifications can be noticed between the spectra of bulk and magnetic graphite. At the same time, the spectrum of NFMG presents some bands in the shaded areas that do not occur in the first two spectra. These spectral features are attributed to the functionalization of the CTAB molecules on the edges of the nanographite particles. Since the primary bonds between the carbon atoms in graphite act only in the basal plane, no dangling bonds are generated when the structure is sectioned parallel to the basal plane. As a result, after the breaking of the secondary forces between the basal planes, the graphite lamellas have superficial energy significantly lower than materials in which dangling bonds are generated on surface (as in the case of the oxides). Due to small surface energy, the graphite shows low reactivity and hydrophobic behavior for several aqueous organic and inorganic materials. The graphite reactivity essentially comes from the crystal edges [29]. The uncompleted bonds in the edge of the carbon layers are similar to those dangling bonds present on the surface of most of the oxides and are saturated mainly by oxygen and hydrogen [12].

In summary, we have obtained and characterized a stable dispersed solution of magnetic graphite, required for biological applications. Our magnetization analysis showed that, even after the magnetic graphite has been solubilized, it still preserved its robust room-temperature ferromagnetic behavior. The accurately performed Zeta potential measurements confirmed that we have produced quite a stable magnetic solution (due to significant modification in the graphite structure checked via the Raman measure-

ments). In addition, a significant enhancement of the crystal edge was found to produce an improvement in the reactivity between the graphite and a cationic surfactant, whose functionalization was independently verified by the infrared spectroscopy measurements.

Acknowledgements

We acknowledge financial support from the Brazilian agencies CNPq, CAPES, and FAPESP and the Uruguayan agencies CSIC and PEDECIBA.

References

- [1] D.D.L. Chung, *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 1475.
- [2] J. Robertson, *Mater. Sci. Eng. Res.* 37 (2002) 129.
- [3] E. Widenkvist, D.W. Boukhvalov, S. Rubino, S. Akhtar, J. Lu, R.A. Quinlan, M.I. Katsnelson, K. Leifer, H. Grennberg, U. Jansson, *J. Phys. D* 42 (2002) 112003.
- [4] P.D. Shima, J. Philip, B. Raj, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 18825.
- [5] M.F. Islam, E. Rojas, D.M. Bergey, A.T. Johnson, A.G. Yodh, *Nano Lett.* 3 (2003) 269.
- [6] Huaqing Xie, Lifei Chen, *Phys. Lett. A* 373 (2009) 1861.
- [7] Wei Yu, Huaqing Xie, *J. Nanomater.* 2012 (2012) 435873.
- [8] M. Lotya, P.J. King, U. Khan, S. De, J.N. Coleman, *ACS Nano* 4 (2010) 3155.
- [9] P. Esquinazi, A. Setzer, R. Höhne, C. Semmelhack, Y. Kopelevich, D. Spemann, T. Butz, B. Kohlstrunk, M. Losche, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 24429.
- [10] Y. Kopelevich, P. Esquinazi, J.H.S. Torres, S. Moehlecke, *J. Low Temp. Phys.* 119 (2000) 691.
- [11] P. Esquinazi, D. Spemann, R. Höhne, A. Setzer, K.H. Han, T. Butz, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 227201.
- [12] K. Kusabe, M. Maruyama, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 092406.
- [13] K.H. Han, D. Spemann, P. Esquinazi, R. Hohne, V. Riede, T. Butz, *Adv. Mater.* 15 (2003) 1719.
- [14] A.W. Mombru, H. Pardo, R. Faccio, O.F. de Lima, A.J.C. Lanfredi, C.A. Cardoso, E.R. Leite, G. Zanelatto, F.M. Araujo-Moreira, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 100404.
- [15] H. Pardo, R. Faccio, A.W. Mombru, F.M. Araujo-Moreira, O.F. de Lima, *Carbon* 44 (2006) 565.
- [16] F.M. Araujo-Moreira, H. Pardo, A.W. Mombru, Patent WO/2005/123580, World Intellectual Property Organization, Singapore, 2005.
- [17] S. Sergeenkov, N.S. Souza, C. Speglich, V.A.G. Rivera, C.A. Cardoso, H. Pardo, A.W. Mombru, F.M. Araujo-Moreira, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 116101.
- [18] R. Faccio, H. Pardo, P.A. Denis, R. Yoshikawa Oeiras, F.M. Araujo-Moreira, M. Verissimo-Alves, A.W. Mombru, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 35416.
- [19] J. Cervenká, M.I. Katsnelson, C.F.J. Flipse, *Nature Phys.* 5 (2009) 840.
- [20] M.M. Ugeda, I. Brihuega, F. Guinea, J.M. Gomez-Rodriguez, *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010) 096804.
- [21] E. Tombacz, D. Bica, A. Hajdu, E. Illes, A. Majzik, L. Vekas, *J. Phys.: Condensed Matter* 20 (2008) 204103.
- [22] C. Alexiou, W. Arnold, P. Hulin, R.J. Klein, H. Renz, F.G. Parak, C. Bergemann, A.S. Lubbe, *J. Magn. Magn. Mater.* 225 (2001) 187.
- [23] A.S. Lubbe, C. Bergemann, H. Riess, F. Schriever, P. Reichardt, K. Possinger, M. Matthias, B. Dorken, F. Herrmann, R. Gurtler, P. Hohenberger, N. Haas, R. Sohr, B. Sander, A.-J. Lemke, D. Ohlendorf, W. Huhnt, D. Huhn, *Cancer Res.* 56 (1996) 4686.
- [24] N.S. Souza, S. Sergeenkov, C. Speglich, V.A.G. Rivera, C.A. Cardoso, H. Pardo, A.W. Mombru, A.D. Rodrigues, O.F. de Lima, F. Araujo-Moreira, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 233120.
- [25] S. Sergeenkov, N.S. Souza, C. Speglich, V.A.G. Rivera, C.A. Cardoso, H. Pardo, A.W. Mombru, F.M. Araujo-Moreira, *J. Phys.: Condensed Matter* 21 (2009) 495303.
- [26] A.S. Dukhin, P.J. Goetz, *Ultrasound for Characterizing Colloids: Particle Sizing, Zeta Potential and Rheology*, Elsevier, Amsterdam, 2002.
- [27] V.N. Moraru, F.D. Ovcharenko, Z.M. Yaremko, L.E. Moraru, *Colloid J. USSR* 42 (1980) 738.
- [28] F. Tuinstra, J.L. Koenig, *J. Chem. Phys.* 35 (1970) 1126.
- [29] H.P. Boehm, *Carbon* 32 (1994) 759.