

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN BIOINGEGNERIA

Tesi di Laurea

**Caratterizzazione fisica e termica di nanoparticelle per
applicazioni di Magneto Fluido Ipertermia**

RELATORE: CH.MO PROF. MICHELE FORZAN(DIP.DI INGEGNERIA INDUSTRIALE)

CORRELATORE: DOTT. ELISABETTA SIENI(DIP.DI INGEGNERIA INDUSTRIALE)

DOTT. PAOLO SGARBOSSA(DIP.DI INGEGNERIA INDUSTRIALE)

LAUREANDO: SAVARINO FEDERICA

ANNO ACCADEMICO 2013-2014

RINGRAZIAMENTI

Desidero ringraziare il Dott. Federico Caicci del Laboratorio di Microscopia Elettronica (LME) del Dipartimento di Biologia per le immagini TEM, il Dott. Federico Spizzo del Dipartimento di Fisica e Scienze della Terra dell'Università di Ferrara per i dati di magnetizzazione delle nanoparticelle magnetiche.

Un particolare ringraziamento va alla Dott.ssa Elisabetta Sieni, al Prof. Michele Forzan e al Prof. Paolo Sgarbossa per la loro costante disponibilità.

A mia madre

Indice generale

1 INTRODUZIONE.....	9
2 SINTESI DELLE NPs.....	11
2.1 INTRODUZIONE.....	11
2.2 FERROFLUIDI.....	12
2.3 METODI DI SINTESI.....	13
2.3.1 Co-precipitazione.....	13
2.3.2 Decomposizione Termica.....	14
2.3.3 Microemulsione.....	14
2.3.4 Sintesi Idrotermica.....	16
2.3.5 Sintesi Sonochimica.....	16
2.3.6 Pirolisi Laser.....	17
2.3.7 Pirolisi Spray.....	18
2.4 CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE.....	18
2.5 SINTESI DELLE NPs IN LABORATORIO.....	19
2.5.1 SINTESI C8.....	20
2.5.2 SINTESI C10.....	20
2.5.3 SINTESI C11.....	21
2.5.4 SINTESI C12.....	22
2.5.5 SINTESI C14.....	22
3 POTENZIALE ZETA.....	25
3.1 INTRODUZIONE.....	25
3.2 STABILITA' COLLOIDALE.....	27
3.3 L'INTERESSE NELLA MISURA DEL POTENZIALE ZETA.....	27
3.4 IL pH.....	28
3.4.1 4.1 Misure sperimentali del pH.....	29
3.5 MISURA DEL POTENZIALE ZETA MEDIANTE ELETTROFORESI.....	30
4 MAGNETIZZAZIONE.....	35
4.1 INTRODUZIONE ALLA MAGNETIZZAZIONE.....	35
4.2 CLASSIFICAZIONE DEI MATERIALI MAGNETICI.....	37
4.3 ISTERESI MAGNETICA.....	39
4.4 DOMINI MAGNETICI.....	40
4.5 ANISOTROPIA MAGNETO-CRISTALLINA.....	41
4.6 DIMENSIONE DELLE PARTICELLE.....	43
5 RISCALDAMENTO DI MAGNETO FLUIDI.....	49
5.1 VALORE EFFETTIVO DEL τ_0	52
5.2 DAMPING FACTOR.....	54
5.3 SOFTWARE PER IL CALCOLO DEL TEMPO DI RILASSAMENTO.....	55
6 MÖSSBAUER SPECTROSCOPY.....	59
6.1 INTRODUZIONE.....	59
6.2 PRINCIPIO DELLA SPETTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	61
6.3 SPETTRI DI ASSORBIMENTO MÖSSBAUER.....	62
6.3.1 LARGHEZZA DI RIGA.....	62
6.3.2 INTERAZIONI IPERFINI.....	64
6.4 ANALISI MÖSSBAUER DELLE NANOPARTICELLE MAGNETICHE.....	68
7 ANALISI MORFOLOGICA DEI CAMPIONI.....	71
7.1 MICROSCOPIA TEM(Transmission Electron Microscope).....	71
7.2 MICROSCOPIA ESEM(Environmental scanning electron microscope).....	74

8 RISULTATI SPERIMENTALI.....	77
8.1 CARATTERIZZAZIONE FISICO-CHIMICA.....	77
8.2 ANALISI DEI CAMPIONI.....	82
8.2.1 C1.....	82
8.2.2 C5.....	83
8.2.3 C8.....	84
8.2.4 C10.....	84
8.2.5 C11.....	97
8.2.6 C12.....	100
8.2.7 C13.....	103
8.2.8 C14.....	104
8.2.9 C23.....	105
8.2.10 C24.....	105
8.2.11 C26.....	106
8.2.12 C27.....	107
8.3 CALCOLO DELLA DENSITA' DI POTENZA DELLE NPs.....	110
8.3.1 C10_2.....	111
8.3.2 C10_6.....	113
8.3.3 C10_7.....	114
8.3.4 C10_8.....	115
8.3.5 C11.....	116
8.4 C12.....	119
8.5 RISCALDAMENTO.....	121
8.6 CONFRONTO ANALITICO-SPERIMENTALE.....	127
9 CONCLUSIONI.....	129

1 INTRODUZIONE

Negli ultimi decenni si è sviluppato un crescente interesse riguardo l'impegno delle nanoparticelle magnetiche in applicazioni mediche, quali la risonanza magnetica, il trasporto di farmaci e la magneto fluido ipertermia.

La magneto fluido ipertermia(MFH) è un metodo di trattamento sperimentato, presso lo Charité hospital di Berlino, per la cura di alcuni tumori. Tale terapia sfrutta la capacità delle nanoparticelle magnetiche, disperse in opportuno fluido, di generare calore se sottoposte ad un campo magnetico tempo-variante. Le nanoparticelle trasformano l'energia del campo magnetico in calore innalzando la temperatura dei tessuti tumorali a 41-46°C e portando così le cellule all'apoptosi.

Il primo step di questo lavoro di tesi prevede la sintesi delle nanoparticelle, effettuata presso il laboratorio chimico DII-UNIPD, mediante i metodi di co-precipitazione e decomposizione termica. L'obiettivo principale riguarda la caratterizzazione dei campioni di nanoparticelle attraverso l'analisi delle caratteristiche magnetiche e morfologiche dei diversi campioni e della loro capacità di riscaldamento se sottoposti ad un campo magnetico tempo variante.

Nello specifico, per ogni campione di nanoparticelle, verranno esaminate:

- la tipologia di sintesi e la misura del pH;
- la forma e la dimensione ricavate dalle immagini TEM;
- il tipo di cristallo dalle misure Mössbauer o dalle analisi ESEM;
- la magnetizzazione di saturazione e la costante di anisotropia magnetocristallina ricavate rispettivamente dalla curva della magnetizzazione in funzione del campo magnetico applicato e della temperatura;
- il riscaldamento sperimentale ottenuto con un opportuno setup di misura.

In tal modo, si ottengono le informazioni necessarie a stabilire quali siano i metodi di sintesi e i parametri ottimali (diametro NPs, temperatura di sintesi, pH della soluzione, intensità e frequenza del campo magnetico,..) che permettono di ottenere il riscaldamento desiderato.

2 SINTESI DELLE NPs

2.1 INTRODUZIONE

Si definiscono nanoparticelle (NPs) le particelle aventi almeno una delle tre dimensioni compresa fra 1 e 100 nm. A causa delle loro ridotte dimensioni, esse possiedono un'elevata area superficiale per unità di volume, un'alta percentuale di atomi sulla superficie e negli strati superficiali vicini e la capacità di esibire effetti quantici.

Sono note diverse vie sintetiche per la produzione di nanoparticelle, con metodi che possono essere basati su reazioni in fase liquida, solida o gassosa, nella maggior parte dei casi seguite da modifiche superficiali al fine di renderle più stabili, poichè le dimensioni nanometriche le rendono molto reattive chimicamente e l'elevata area superficiale tende a favorire i processi fisici di aggregazione.

La tecnica di sintesi dovrà essere valutata sulla base della natura chimica delle nanoparticelle, permettendo di ottenere NPs di tutti i principali tipi di materiale (metalli, ossidi metallici, semiconduttori, polimeri, ecc.), e sulla base della forma desiderata (che può essere cilindrica, sferica, a disco, a piastrina, sfera cava e tubolare), come mostrato in Figura 1.

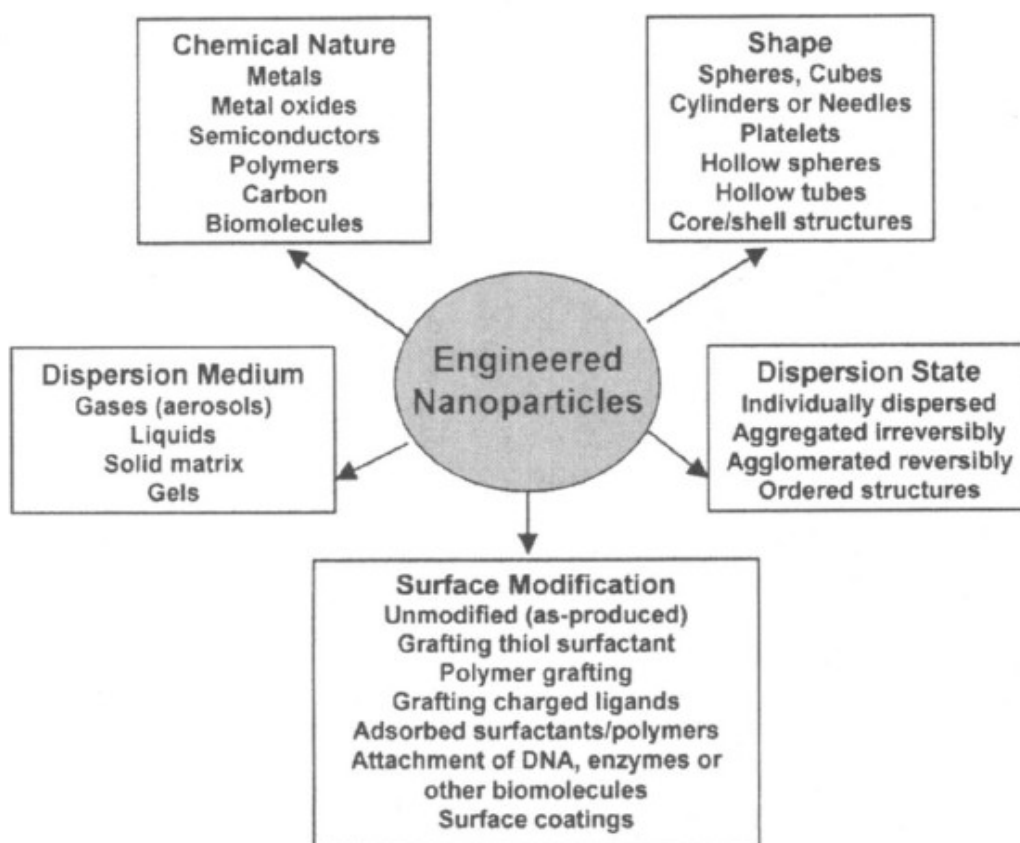


Figura 1: distribuzione di NPs per natura chimica, forma, dispersione e modifica superficiale

Per garantire il monitoraggio della dimensione e della struttura di queste, è necessario un minuzioso controllo sulla durata delle varie fasi del processo, dalla nucleazione (formazione di cristalliti) alle fasi di crescita (ingrandimento dei cristalliti fino a formare le nanoparticelle).

Infine, la possibilità di funzionalizzazione superficiale consente di ottenere proprietà diverse e di soddisfare le esigenze di specifiche applicazioni, come ad esempio, le proprietà ottiche non lineari o l'attività catalitica, ecc.

2.2 FERROFLUIDI

I ferrofluidi (FF), o fluidi magnetici, sono sospensioni di particelle magnetiche colloidali, stabilizzate da tensioattivi in un mezzo liquido e sono costituiti da:

- una fase liquida come acqua o solventi organici;
- nanoparticelle magnetiche: a base di ossidi di Fe ed ossidi misti(Fe/Co,..), magnetite e maghemite sono i materiali più comuni in ambito biomedico con i carburi di Fe del tipo Fe_rC_y . La maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) è ferromagnetica per temperature inferiori ai 950 K ed è spesso ottenuta dopo un processo di ossidazione su NPs di magnetite. La magnetite (Fe_3O_4) è ferromagnetica per temperature sotto gli 858 K.

Per rendere le NPs solubili in soluzioni acquose, quindi fisiologicamente compatibili per applicazioni in campo biomedico, è necessario l'utilizzo di opportuni leganti e tensioattivi;

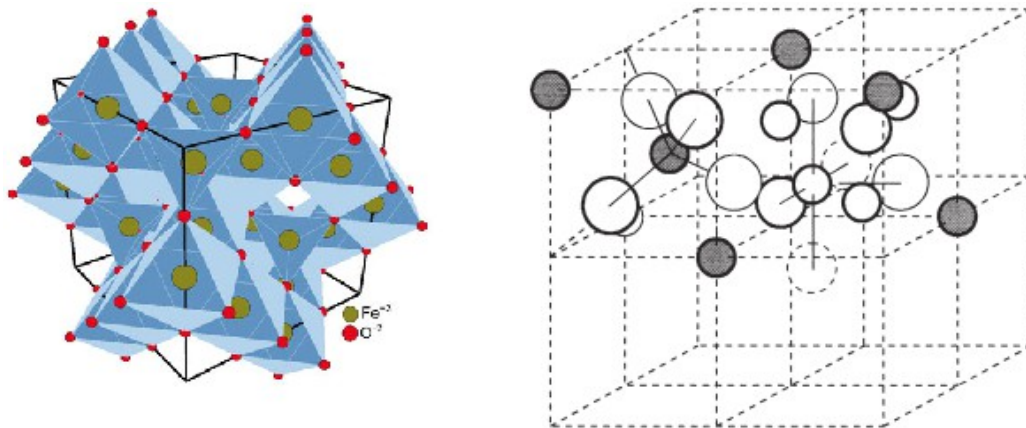


Figura 2: (a) struttura di un cristallo di maghemite; (b) struttura di un cristallo di magnetite

- tensioattivo: rivestimento, per es. oleato, che evita le interazioni fra le Nps, nonché l'agglomerarsi di esse, finalizzato alla minimizzazione della loro energia superficiale.

L'interazione delle particelle magnetiche è il fattore chiave per lo studio delle proprietà reologiche¹ dei FF. Un ruolo importante nelle interazioni è giocato dalla distribuzione dimensionale delle particelle

2.3 METODI DI SINTESI

Le caratteristiche fondamentali che le NPs devono possedere, affinché possano essere impiegate in campo biomedico, sono la biocompatibilità, la stabilità e l'uniformità relativa alla dimensione e alla morfologia delle particelle. Sono stati elaborati una grande varietà di metodi per realizzare NPs in grado di soddisfare tali specifiche e tra questi i processi di tipo chimico permettono di avere un maggior controllo dei vari parametri negli stadi di cristallizzazione, crescita e agglomerazione. I metodi più comuni includono: co-precipitazione, decomposizione termica, microemulsione, sintesi idrotermica, sintesi sonochimica, pirolisi laser e spray.

2.3.1 Co-precipitazione

È un metodo facile e conveniente per sintetizzare gli ossidi di ferro (γ -Fe₂O₃ o Fe₃O₄) da soluzioni acquose di opportuni sali di Fe²⁺/Fe³⁺, aggiungendo una base sotto atmosfera inerte a temperatura ambiente o elevate temperature.

Dimensione, forma e composizione delle NPs dipendono dal tipo di sale usato (es.: solfato, nitrato), dal rapporto Fe²⁺/Fe³⁺ (generalmente 1:2), dalla temperatura in cui avviene la reazione, dal valore del pH e dalla forza ionica della soluzione.

Questo metodo rende possibile una completa riproducibilità nella sintesi delle NPs di magnetite, una volta fissate le condizioni opportune, anche se si tratta di NPs instabili in condizioni ambientali e facilmente ossidabili. Tuttavia, è possibile sfruttare quest'ultima proprietà per convertirle in maghemite, disperdendo le NPs in magnetite in un acido e aggiungendo nitrato di ferro(III). Le Nps in maghemite così ottenute saranno chimicamente stabili in ambiente acido e alcalino.

Un ostacolo da superare, quando si decide di sfruttare questo processo di sintesi, sta nel riuscire a controllare la dimensione delle NPs e ottenere, quindi, una distribuzione dimensionale con minima dispersione. Una distribuzione polidispersa delle particelle porterebbe, infatti, ad un ampio range di temperature di bloccaggio² e un comportamento magnetico non ideale. Per la produzione di particelle monodisperse è cruciale il monitoraggio della breve fase di nucleazione (la formazione dei nuclei di nanoparticelle) e

¹ proprietà reologiche: proprietà relative alla natura del legame intercorrente fra gli sforzi tangenziali nel FF e la risposta del FF a detti sforzi.

² Temperatura di bloccaggio: temperatura al di sotto della quale gli spin delle particelle non fluttuano liberamente.

della lenta fase di crescita. La scelta del giusto tensioattivo risulta inoltre una questione importante per la stabilità di tali particelle.

Recenti studi hanno mostrato che l'acido oleico è un buon candidato per la stabilizzazione delle nanoparticelle di Fe_3O_4 e la loro dispersione in solventi apolari.

2.3.2 Decomposizione Termica

Metodo che permette di sintetizzare prevalentemente nanocristalli magnetici monodispersi di piccole dimensioni, mediante decomposizione di composti organometallici in solventi organici ad elevato punto di ebollizione, in presenza di un tensioattivo stabilizzante.

I precursori organometallici comprendono complessi acetilacetoniati $[\text{M}(\text{acac})_n]$ (dove $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ e $\text{acac} = \text{acetilacetone}$), complessi cupferroniati $[\text{M}^x\text{Cup}_x]$ e carbonili, come il ferro penta/carbonile $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Come tensioattivi, invece, vengono usati acidi grassi come l'acido oleico e l'esadecilammina.

Questi complessi presentano dei leganti che possono decadere permettendo la formazione di nuclei di cristallizzazione di ossido di Ferro. Le quantità dei reagenti dei solventi e dei tensioattivi, il tempo e la temperatura di reazione sono parametri fondamentali per il controllo delle dimensioni e della morfologia delle NPs.

La decomposizione termica mostra molti vantaggi per la produzione di particelle altamente monodisperse con dimensioni ridotte. Generalmente si utilizzano gruppi come l'acido oleico che riducono la dispersione in solventi apolari.

Tuttavia, questa tecnica sta riscuotendo successo grazie al perfetto controllo della dimensione, struttura e forma delle particelle.

2.3.3 Microemulsione

Si definisce microemulsione la dispersione isotropica termodinamicamente stabile di due liquidi immiscibili, dove il microdominio di membrana di uno dei liquidi è stabilizzato da uno strato di interfaccia (ad es. olio-acqua) di molecole di tensioattivo. In una microemulsione di acqua in olio, la fase acquosa è dispersa come microgocciolate circondate da un monostato di molecole di tensioattivo nella fase apolare. Le micelle possono essere sfruttate per confinare nello spazio le specie reattive.

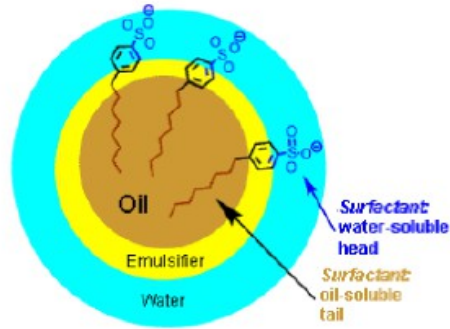


Figura 3: rappresentazione di una microemulsione

Per la sintesi delle NPs si fa uso della micella con struttura inversa (Figura 4), dato che si trova in solventi apolari e l'orientamento del tensioattivo è opposto al caso precedente, in cui la parte idrofobica e lipofila sono dirette verso l'interno della sfera.

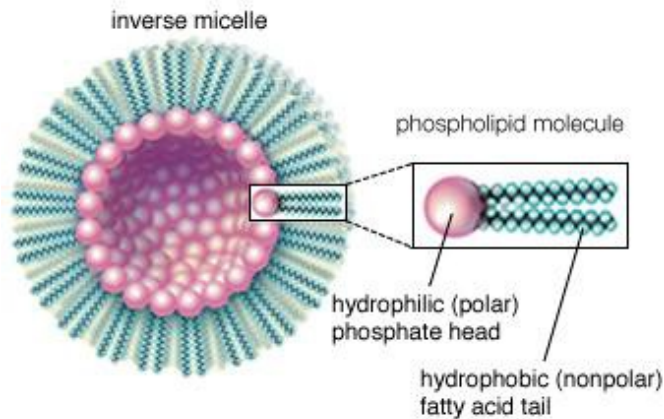


Figura 4: rappresentazione di una micella inversa

La dimensione delle micelle è determinata dal rapporto molare di acqua e tensioattivo. Mescolando due identiche microemulsioni di acqua in olio contenenti i reagenti desiderati, le microgoccioline collidono con continuità, si fondono, si rompono di nuovo e si forma un precipitato nella micella. Con l'aggiunta di solvente, miscibile in entrambi i solventi, come acetone o etanolo, il precipitato può essere estratto e isolato tramite filtrazione o centrifugazione della miscela.

Oltre al necessario impiego di tensioattivi, in fase di sintesi, il metodo della microemulsione richiede anche una serie di processi di lavaggio e un trattamento con stabilizzanti per evitare l'aggregazione delle NPs.

2.3.4 Sintesi Idrotermica

La sintesi idrotermica include tecniche diverse per la cristallizzazione delle NPs partendo da soluzioni acquose alle alte temperature (250°C) ed elevati valori di pressione (0,3-4 Mpa) all'interno di contenitori sigillati.

Il sistema consiste in una soluzione del precursore metallico, in una fase liquida costituita da acido linoleico ed etanolo e una miscela di acqua/etanolo a differenti temperature di reazione, in condizioni idrotermiche.

Questa strategia si basa sul trasferimento di fase e sui meccanismi di separazione, che avvengono all'interfaccia liquido-solido-soluzione durante la sintesi, e porta alla preparazione di NPs che godono di una miglior cristallizzazione rispetto a quelle ottenute con altri metodi. [1]

2.3.5 Sintesi Sonochimica

Ulteriore metodo di sintesi usato per generare nuovi materiali è la sintesi sonochimica.

L'impiego degli ultrasuoni in un liquido causa un fenomeno detto *cavitazione acustica*, ovvero la formazione, la crescita e il rapido collasso implosivo di bolle di vapore in un mezzo liquido. Si tratta di un'evento generalmente indesiderato poiché le rapide implosioni delle bolle generano altissime pressioni e temperature locali, causando così il danneggiamento delle superfici su cui le bolle implodono. Il collasso implosivo genera una zona calda (*hotspot*) localizzata attraverso una compressione adiabatica o la formazione di un'onda d'urto dentro la bolla collassata. Nelle condizioni sperimentali si raggiungono temperature transitorie fino a 5000 K, pressioni fino a 1800 atm e velocità di raffreddamento di circa 10^{10} K/s.

Queste condizioni estreme sono però favorevoli per la formazione della nuova fase e hanno l'effetto di ridurre gli agglomerati, consentendo di preparare NPs altamente monodisperse.

Si tratta di un metodo molto versatile, in cui le NPs di magnetite sono facilmente sintetizzate tramite sonicazione³ di Ferro(II) acetato in acqua sotto atmosfera di argon.

³ Sonicazione: applicazione di energia sotto forma di vibrazioni sonore ad alta frequenza per agitare le particelle in campioni.

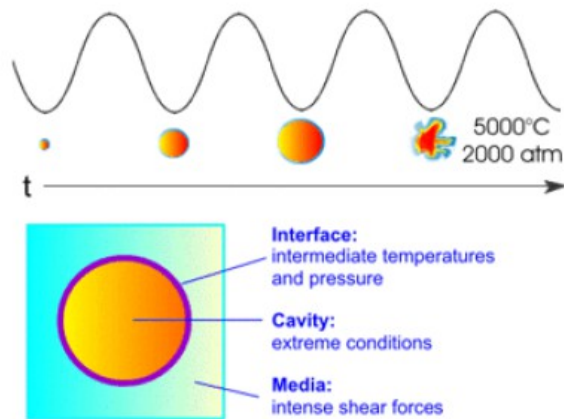


Figura 5: fenomeno di cavitazione acustica in funzione del tempo

2.3.6 Pirolisi Laser

La pirolisi laser è un metodo che prevede il riscaldamento di una miscela di gas con laser ad anidride carbonica ad onda continua, al fine di innescare la reazione. Oltre una certa soglia di pressione e potenza del fascio laser, viene raggiunta una concentrazione critica dei reattivi, nella zona di reazione, comportando una nucleazione omogenea delle particelle, successivamente trasportate in un filtro da un gas inerte.

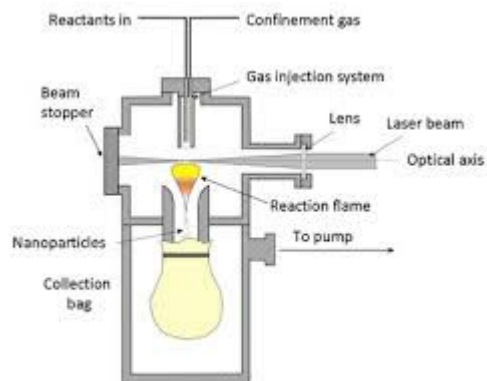


Figura 6: schema per la realizzazione della pirolisi laser

Nello schema rappresentante il dispositivo, mostrato in Figura 6, si può vedere che la

reazione è provocata dalla sovrapposizione del flusso del gas reagente (verticale) e del raggio laser (orizzontale).

La sintesi mediante pirolisi laser presenta tre caratteristiche principali, quali la piccola dimensione delle NPs (3-5nm), la stretta distribuzione della dimensione delle particelle e la quasi trascurabile tendenza di esse ad aggregarsi.

2.3.7 Pirolisi Spray

Processo in cui un solido è ottenuto immettendo una soluzione all'interno di reattori posti in serie, in cui le gocce nebulizzate sono sottoposte all'evaporazione del solvente. Questo processo è seguito dall'essiccazione e termolisi delle particelle precipitate a temperatura più alta.

In tal modo, si ottengono particelle finemente disperse con composizione, dimensioni e forma controllabili. Il diametro finale, infatti, può essere predeterminato dalla regolazione delle dimensioni delle goccioline originali e questa tecnica presenta il vantaggio, rispetto alle precedenti, di essere facile e rapida.

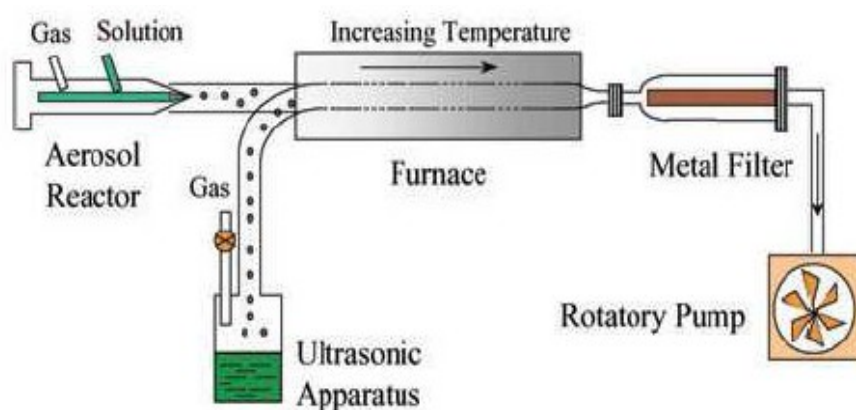


Figura 7: schema del dispositivo usato per la Pirolisi Spray

2.4 CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

Per quanto riguarda il *controllo della forma e delle dimensioni* delle NPs, la decomposizione termica risulta il metodo migliore. La microemulsione viene utilizzata per sintetizzare NPs monodisperse di *varie forme*, con lo svantaggio di richiedere un'elevata quantità di solventi. La sintesi idrotermica, invece, produce NPs di *alta qualità* ma richiede condizioni operative più drastiche.

In Tabella 1 si riassumono le caratteristiche delle tecniche di sintesi analizzate.

Tabella 1: tabella riassuntiva delle caratteristiche dei vari metodi di sintesi

Metodo	Sintesi	T di reazione (°C)	Periodo di reazione	Solvente	Agenti di superficie	dimensione	Quantità prodotte	Controllo della forma
co-precipitazione	Semplice (condizioni ambientali)	20-90 (basse)	Minuti	acqua	Necessari! Aggiunti durante la reazione o dopo	Relativamente ristrette (2-30nm)	Alte	Non buono
Decomposizione Termica	semplice, atmosfera inerte	100-320	ore-giorni	Composti organici	Necessari, Aggiunti durante la reazione	Molto ristrette, omogenee (4-60nm)	Alte	Molto buono
Microemulsione	Complicata, condizioni ambientali	20-50 (molto basse)	Ore	Composti organici	Necessari, Aggiunti durante la reazione	Relativamente ristrette, omogenee (2-5nm)	Basse	buono
Sintesi Idrotermica	Semplice, pressione elevata	220	Ore-giorni (variabile)	acqua-etanolo	Necessari, Aggiunti durante la reazione	Molto ristrette ma omogenee (30-200nm)	Non troppo elevate	Molto buono
Sintesi Sonochimica	Di facile realizzazione	Temperatura ambiente	Qualche ora	-	-	4-12nm	Non troppo elevate	Buono controllo della struttura
Pirolisi Laser	Complessa	320	Minuti (ridotta)	-	-	3-5nm	elevate	Accurato

2.5 SINTESI DELLE NPs IN LABORATORIO

In questo paragrafo verranno analizzate le sintesi delle NPs effettuate in laboratorio, dalle quali sono stati ottenuti i campioni successivamente sottoposti al campo magnetico.

Per l'ottenimento di nanoparticelle ferromagnetiche utili per applicazioni in campo medico, quali la risonanza magnetica e la magneto fluido ipertermia, sono necessarie le seguenti caratteristiche: ridotte dimensioni delle NPs, al fine di garantire le proprietà di superparamagnetismo, e uniformità dimensionale.

Le NPs analizzate in questo lavoro sono state sintetizzate mediante le sintesi per co-precipitazione e decomposizione termica, in quanto permettono un elevato controllo sulla dimensione, forma e stabilità delle NPs.

2.5.1 SINTESI C8

Nella sintesi di queste NPs si fa uso di NPs già prodotte in precedenza e indicate con la sigla C21.

Le NPs C21 sono state ottenute col metodo della co-precipitazione utilizzando i seguenti reagenti: cloruro ferrico esaidrato ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloruro ferroso tetraidrato ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e ammoniaca.

La sintesi delle NPs C8 avviene per co-precipitazione [2] di: NPs C21, (3-amminopropil)-trietiossilano [APTES] ed etanolo.

In un pallone a tre colli da 250 ml (Figura 8), dotato di condensatore, agitatore magnetico, piastra riscaldante e immerso in un bagno ad olio, vengono introdotti 75 ml di acqua, 75 ml di etanolo, 4.4 ml di APTES e 1.00 g di nanoparticelle ferromagnetiche C21.

La soluzione viene riscaldata a 40°C per 2 ore in azoto mantenendo a riflusso. A fine reazione segue il raffreddamento della soluzione a temperatura ambiente, un recupero delle NPs ricoperte con APTES tramite un magnete e un lavaggio con etanolo e con acqua deionizzata (per 3 volte). Infine, dopo l'essiccazione sotto vuoto a 70°C per 4 ore, si ottiene una polvere scura.

2.5.2 SINTESI C10

La sintesi [3] di queste nanoparticelle avviene per decomposizione termica da: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2-pirrolidone ed etanolo.

La procedura di sintesi prevede la dissoluzione di 2.70 g di $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10 mmol) e 20 ml di 2-pirrolidone in un pallone a tre colli da 250 ml. Quest'ultimo è dotato di condensatore e agitatore meccanico e viene riscaldato attraverso un isomantello.

Il sistema viene scaldato a 260°C per 24 ore mediante un riflusso di azoto. Terminata la reazione, si raffredda la soluzione a temperatura ambiente e le NPs vengono recuperate mediante un magnete, lavate ripetutamente con etanolo, acqua ed acetone e infine essiccate sotto vuoto a 80°C per 24 ore, ottenendo una polvere scura.

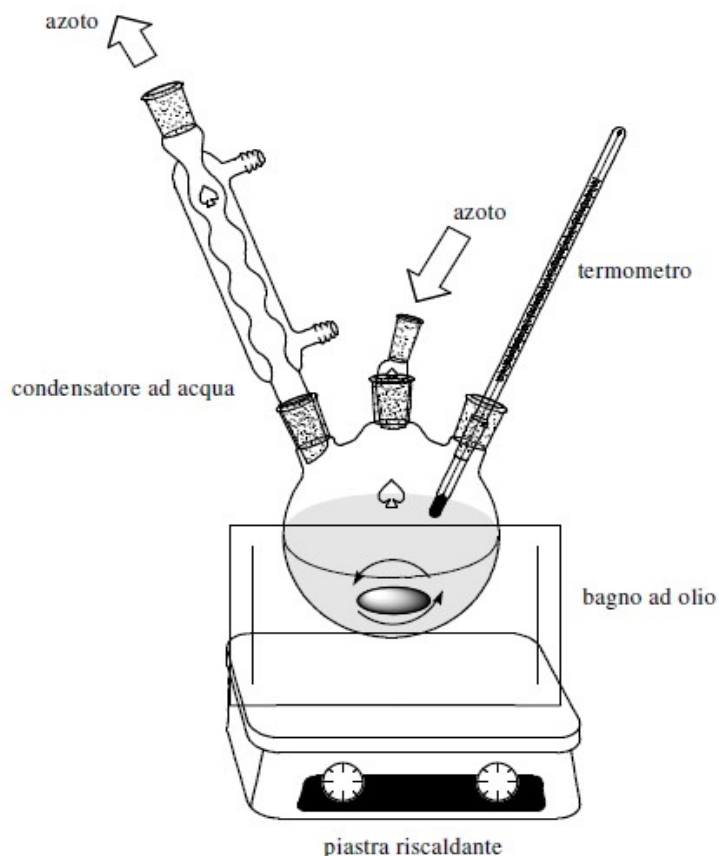


Figura 8: schema della strumentazione di laboratorio utilizzata per la sintesi delle NPs

2.5.3 SINTESI C11

Nella sintesi di queste NPs si fa uso di NPs già prodotte in precedenza e indicate con la sigla C1.

Le NPs C1 sono state ottenute col metodo della decomposizione termica utilizzando i seguenti reagenti: ferro acetilacetato $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$, 1,2-tetradecandiolo, oleilamina, acido oleico ed etere fenilico.

Nella sintesi delle C11 è una sintesi di accrescimento di nanoparticelle di tipo C1 da 4 a 6nm [4]: nanoparticelle C1, 1,2-tetradecandiolo, oleilamina, acido oleico, ferro acetilacetato $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ ed etere benzilico.

La procedura di sintesi prevede che vengano dispersi 80 mg di NPs C1, 2.30 g di 1,2-tetradecandiolo (10 mmol), 0.70 g di $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ (2 mmol), 0.56 g di acido oleico (2 mmol), 0.53 g di oleilamina (2 mmol) in 20 ml di etere benzilico in un pallone a tre colli da 500 ml, dotato di condensatore e agitatore meccanico, scaldato attraverso un isomantello. La soluzione sotto agitazione meccanica in atmosfera di azoto, viene portata alla temperatura di 200 °C per 30 minuti e a riflusso per altri 30 minuti (300 °C). Terminata la reazione, si raffredda la soluzione a temperatura

ambiente e le NPs vengono recuperate mediante un magnete, lavate ripetutamente con etanolo, acqua ed acetone e infine essiccate sotto vuoto a 80°C per 24 ore, ottenendo una polvere scura.

2.5.4 SINTESI C12

La sintesi delle nanoparticelle avviene ancora una volta per decomposizione termica [4] da: 1,2-tetradecandiolo, oleilamina, acido oleico, ferro acetilacetato [$\text{Fe}(\text{acac})_3$] ed etere benzilico.

La procedura di sintesi prevede che vengano disciolti 2.30 g di 1,2-tetradecandiolo (10 mmol), 0.70 g di [$\text{Fe}(\text{acac})_3$] (2 mmol), 0.56 g di acido oleico (2 mmol), 0.53 g di oleilamina (2 mmol) e 20 ml di etere benzilico in un pallone a tre colli da 500 ml, dotato di condensatore e agitatore meccanico, scaldato attraverso un isomantello. La soluzione sotto agitazione meccanica e atmosfera di azoto, viene portata alla temperatura di 200 °C per 30 minuti e a riflusso per altri 30 minuti (300 °C). Terminata la reazione, si raffredda la soluzione a temperatura ambiente e le NPs vengono recuperate mediante un magnete, lavate ripetutamente con etanolo, acqua ed acetone e infine essiccate sotto vuoto a 80°C per 24 ore, ottenendo una polvere scura.



Figura 9: pallone a 3colli usato per la sintesi delle NPs in laboratorio

2.5.5 SINTESI C14

La sintesi delle NPs C14 avviene per co-precipitazione[5] dei seguenti reagenti: nanoparticelle C21, tetraetossi silano (TEOS), glicerina, acido acetico glaciale.

In un matraccio da 100 ml vengono dispersi 4.00 g delle NPs C21 (precedentemente sintetizzate) in

acqua deionizzata. Da questa soluzione si prelevano 25 ml che vengono introdotti all'interno di un pallone da 250 ml dotato di condensatore, ed agitatore magnetico e immerso in un bagno ad olio. Sotto flusso di azoto si introducono nel pallone 100 ml di soluzione acquosa al 10% di TEOS, 60 ml di glicerina e acido acetico glaciale finché la soluzione non raggiunge pH 5 (controllando con la cartina al tornasole). La soluzione viene lasciata sotto agitazione a 85 °C per 2 ore, trascorse le quali si raffredda la soluzione a temperatura ambiente e si procede al recupero delle nanoparticelle come già precedentemente descritto, ottenendo una polvere scura.

In Tabella 2 sono riportati i principali parametri delle sintesi realizzate in laboratorio.

Tabella 2: tabella che mostra i principali parametri della sintesi delle NPs realizzate in laboratorio

ID	Tipo Sintesi	Solvente	Reagenti	Riferimento
C8	Co-precipitazione	Acqua/etanolo	C21, (3-amminopropil)-trietiossilano[APTES] ed etanolo	[2]
C10	Decomposizione termica	2-pirrolidone	FeCl ₃ ·6H ₂ O, 2-pirrolidone ed etanolo.	[3]
C11	Decomposizione termica	Difenil etere	C1, 1,2-tetradecandiolo, oleilamina, acido oleico, ferro acetilacetato [Fe(acac) ₃] ed etere benzilico.	[4]
C12	Decomposizione termica	Difenil etere	1,2-tetradecandiolo, oleilamina, acido oleico, ferro acetilacetato [Fe(acac) ₃] ed etere benzilico.	[4]
C14	Co-precipitazione	Acqua	C21, tetraetossi silano (TEOS), glicerina, acido acetico glaciale.	[5]

3 POTENZIALE ZETA

3.1 INTRODUZIONE

Una particella dispersa in un liquido può presentare delle cariche elettrostatiche superficiali che generano un campo elettrico, che attrae ioni di segno opposto nello spazio che circonda la particella. Lo strato di liquido con gli ioni che circonda la particella è composto da due zone :

- la regione interna(stern layer o strato stazionario), in cui gli ioni sono fortemente legati alla particella carica;
- la regione esterna(diffuse layer), dove le interazioni sono più deboli.

Facendo riferimento alla Figura 10, queste due regioni costituiscono un doppio strato carico intorno a ciascuna particella. In particolare, all'interno del diffuse layer gli ioni formano delle strutture metastabili⁴ così, quando la particella si muove nel liquido, gli ioni all'interno del confine, detto "slipping plane"(ovvero la superficie esterna del diffuse layer), si muovono con essa agendo come una singola entità. Invece, gli ioni che si trovano all'esterno dello stern layer sono continuamente sostituiti dagli ioni liberi presenti nel liquido.

In Figura 10(in basso) e Figura 11 si può osservare l'andamento del potenziale elettrico a partire dalla superficie della particella: esso assume un certo valore sulla superficie della particella, dipendente dalla carica negativa della particella stessa, e decresce allontanandosi da essa a causa della maggior concentrazione degli ioni positivi.

All'interno del diffuse layer, il potenziale misurato in corrispondenza dello "slipping plane" è il Potenziale Zeta. Esso rappresenta il potenziale attribuito alla particella e dovuto alla carica ad essa legata.

4 Metastabilità :la condizione di equilibrio viene mantenuta fintanto che al sistema non viene fornita energia in grado di perturbarlo.

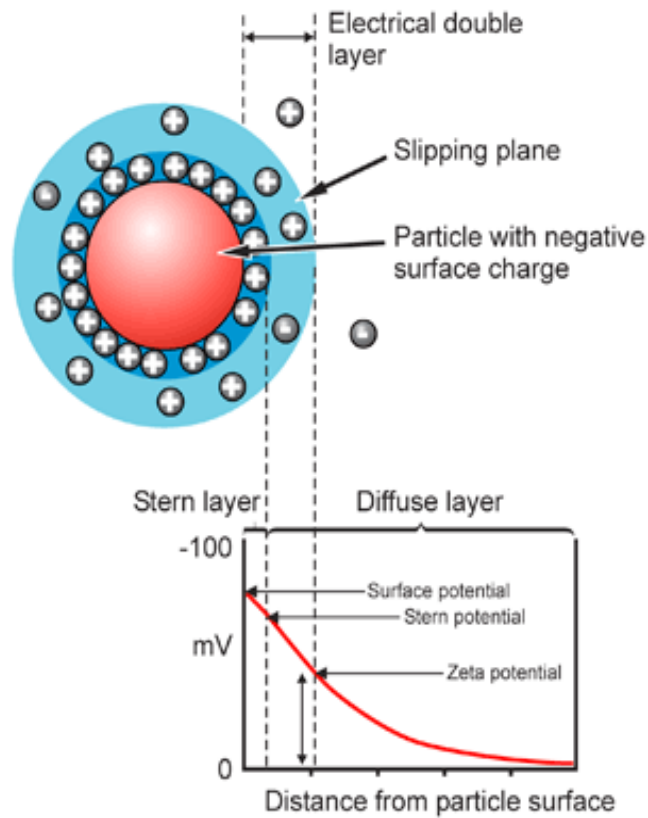


Figura 10: in alto:rappresentazione dell'interazione di una particella con un mezzo; in basso:variazione del potenziale elettrico in funzione della distanza della sua superficie

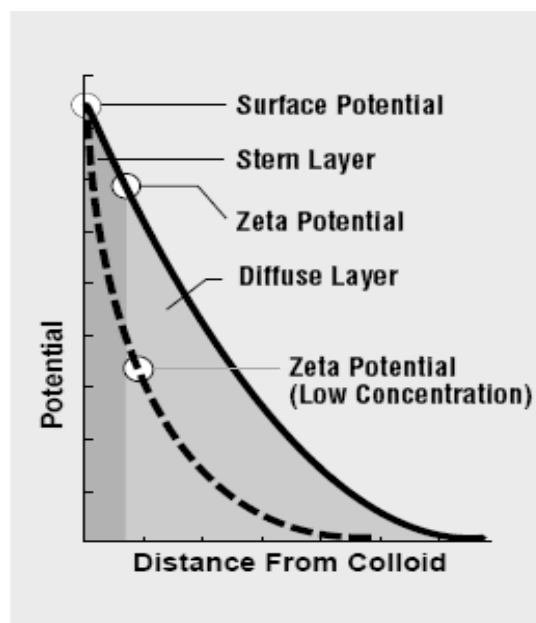


Figura 11: variazione del potenziale elettrico in funzione della distanza della sua superficie

3.2 STABILITA' COLLOIDALE

La stabilità di una soluzione colloidale[6], in accordo con la teoria DLVO⁵, è determinata dal bilancio fra le forze attrattive e repulsive, che agiscono quando le particelle si avvicinano.

Il Potenziale Zeta è funzione del pH della soluzione e può essere usato per valutare la stabilità di una soluzione colloidale perchè permette di quantificare il grado di interazione fra le particelle. Quindi, la stabilità colloidale dipende dal bilancio delle forze repulsive ed attrattive che esistono fra le particelle in sospensione.

Nel mondo delle soluzioni colloidali ci si trova davanti a due problemi opposti:

- ottenere dispersioni stabili nel tempo con le particelle che devono rimanere in sospensione senza fenomeni di sedimentazione;
- ottenere fenomeni di addensamento o flocculazione delle particelle: ovvero innescare un processo chimico-fisico in cui la fase solida tende a separarsi formando dei "fiocchi" in sospensione.

Un valore elevato del potenziale elettrico, in corrispondenza dello stern layer(Figura 10), conferisce una maggiore stabilità ai sistemi colloidali poichè si originano repulsioni elettrostatiche che impediscono l'aggregazione delle particelle. Quando il potenziale elettrico decresce, fuori dallo stern layer, le forze attrattive prevalgono sulle repulsioni e risulta più semplice il verificarsi della flocculazione.

3.3 L'INTERESSE NELLA MISURA DEL POTENZIALE ZETA

L'equilibrio fra le forze attrattive e repulsive delle particelle in soluzione può essere ottenuto in due modi:

1. aggiungendo polimeri che saranno adsorbiti sulla superficie delle particelle, che schermano la carica superficiale;
2. modificando la composizione ionica del sistema, cioè variando la concentrazione delle specie cariche in soluzione si può agire sulla stabilità del sistema .

5 DLVO:prende il nome dalle iniziali degli autori che l'hanno formulata(Derjaguin, Landau, Verwy e Overbeek). Teoria che permette di studiare l'interazione tra due particelle in un liquido e di definire le condizioni di stabilità della sospensione.

È noto che la capacità di una sostanza di penetrare la membrana cellulare è legata al valore del Potenziale Zeta. Quindi per ottimizzare l'uptake cellulare, è necessario valutare il Potenziale Zeta della sostanza che si vuole introdurre nella cellula.

3.4 IL pH

Il più importante fattore che influisce sul Potenziale Zeta è il pH. Il pH è una grandezza che misura l'acidità (pH < 7) o la basicità (pH > 7) di una soluzione, espressa come il logaritmo della concentrazione degli ioni idrogeno H^+ in soluzione:

$$pH = -\log[H^+] \quad (1)$$

Alcune sostanze in acqua possono avere un comportamento acido (rilascio di H^+) o basico (adsorbimento di H^+) a seconda della natura chimica dei gruppi in superficie.

Il Potenziale Zeta dipende dalla densità di carica superficiale attorno alla particella. La densità di carica superficiale, a sua volta, dipende dalla concentrazione degli ioni in soluzione che hanno affinità con la superficie della particella. Se si considerano soluzioni contenenti acqua, il Potenziale Zeta dipende dal pH.

Quando due particelle con carica dello stesso segno si avvicinano, si respingono reciprocamente con una forza elettrostatica la cui intensità dipende dal Potenziale Zeta: se il potenziale è compreso fra ± 25 mV (assume quindi valori bassi), vedi Figura 12, la forza repulsiva non sarà abbastanza forte da superare le forze di attrazione di van der Waals⁶ fra le particelle, che inizieranno ad agglomerarsi e quindi il sistema risulterà instabile. Invece un alto valore di Potenziale Zeta, impedisce l'agglomerazione delle particelle e mantiene la soluzione stabile.

⁶ Forze di van der Waals: forze attrattive e repulsive intermolecolari. Nello specifico sono interazioni fra: dipolo permanente- dipolo permanente, dipolo permanente- dipolo indotto (Debye) e dipolo indotto istantaneo- dipolo indotto istantaneo.

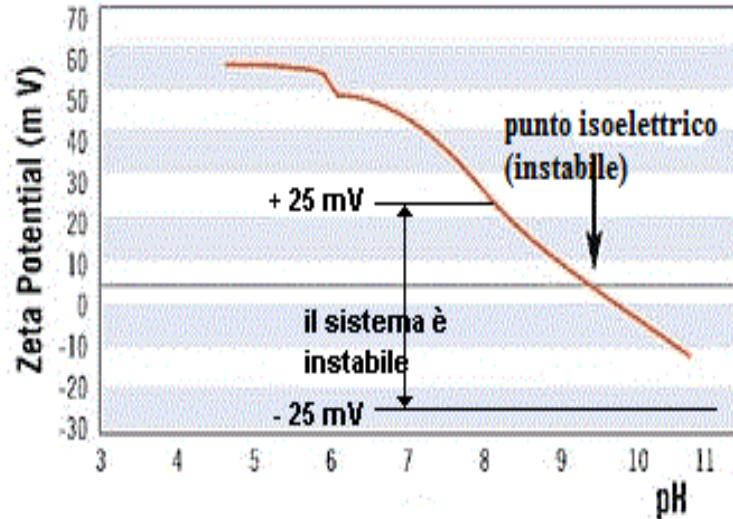


Figura 12: Potenziale Zeta in funzione del pH

Il Potenziale Zeta ottimale delle NPs si può approssimare all'intervallo $[-15, -5]$ mV. Poiché la maggior parte delle cellule presenta un Potenziale Zeta in questo range, sono preferibili sistemi di NPs con un Potenziale Zeta leggermente più negativo, in modo che le NPs si leghino alle cellule in modo non specifico attraverso l'interazione mediata da recettori. Quest'ultima, infatti, permette un legame fra NPs solo quando c'è un legame recettore-ligando abbastanza forte da vincere la repulsione elettrostatica delle particelle.

In sintesi, si elencano le caratteristiche del Potenziale Zeta:

- si tratta del potenziale elettrico in corrispondenza dello slipping plane;
- dipende dalle proprietà della superficie delle particelle (dimensione, carica, chimica di superficie e aggregazione) e dalla natura della soluzione (pH, forza ionica);
- piccoli cambiamenti nel pH possono portare grandi effetti nel Potenziale Zeta;
- il Potenziale Zeta può essere usato per predire l'agglomerazione delle particelle.
- Un Potenziale Zeta elevato (>30 mV e <-30 mV) porta alla monodispersività, mentre un Potenziale Zeta debole (compreso fra ± 25 mV) porta all'agglomerazione;

3.4.1 4.1 Misure sperimentali del pH

In Tabella 3 sono mostrati i valori del pH dei campioni di NPs sintetizzati presso il laboratorio chimico DII-UNIPD. Si nota che le NPs mostrano tutti valori di pH acido (<7), che induce un valore elevato del Potenziale Zeta (>30 mV. Vedi Figura 12) e quindi una sospensione stabile delle NPs.

Tabella 3: valori del pH delle NPs sintetizzate in laboratorio

ID	pH
C8	5
C10_2	6,4
C12	4,6
C13	4,4
C14	4,7
C16	6,7
C20	5,6

3.5 MISURA DEL POTENZIALE ZETA MEDIANTE ELETTROFORESI

L' elettroforesi[7] è un processo elettrocinetico nel quale molecole e particelle cariche, in soluzione acquosa, sotto l'influenza di un campo elettrico, migrano in direzione del polo con carica opposta.

La velocità delle cellule e delle particelle dipende da:

- intensità del campo elettrico
- costante dielettrica del mezzo
- viscosità del mezzo
- Potenziale Zeta

Le forze viscosive agiscono sulle particelle in direzione opposta al loro moto. Solo all'equilibrio le particelle si muoveranno con velocità costante.

É possibile calcolare il Potenziale Zeta dalla misura della velocità delle NPs sottoposte ad un campo elettrico noto, introducendo il concetto di "mobilità elettroforetica" U_E . Si tratta di una grandezza che esprime la tendenza di una particella a muoversi all'interno di un campo elettrico applicato ed è legata al Potenziale Zeta tramite l'**equazione di Henry**:

$$U_E = \frac{2 \varepsilon z f(ka)}{3 \eta} \quad (2)$$

dove z [mV] rappresenta il Potenziale Zeta, ε [Fm⁻¹] la costante dielettrica dell'acqua, η [mPa·s] la viscosità del mezzo e $f(ka)$ la funzione di Henry. $f(ka)$ è rappresentata da una funzione dipendente dal valore assunto dalla lunghezza di Debye, che è la distanza spaziale oltre la quale gli ioni in soluzione schermano il campo elettrico, cioè la distanza per cui si ha la separazione di carica.

In Figura 13 è mostrato l'andamento della funzione di Henry rispetto al prodotto ka , dove a [m]

rappresenta il raggio della particella e k^{-1} [m⁻¹] la lunghezza di Debye.

$f(ka)$ può essere approssimata qualora ci si trovi in queste condizioni (Figura 14):

- se la lunghezza di Debye è piccola rispetto al raggio della particella allora $f(ka)=1.5$ (approssimazione di Smoluchowski);
- se il raggio della particella è piccolo rispetto alla lunghezza di Debye allora $f(ka)=1.0$ (approssimazione di Huckel).

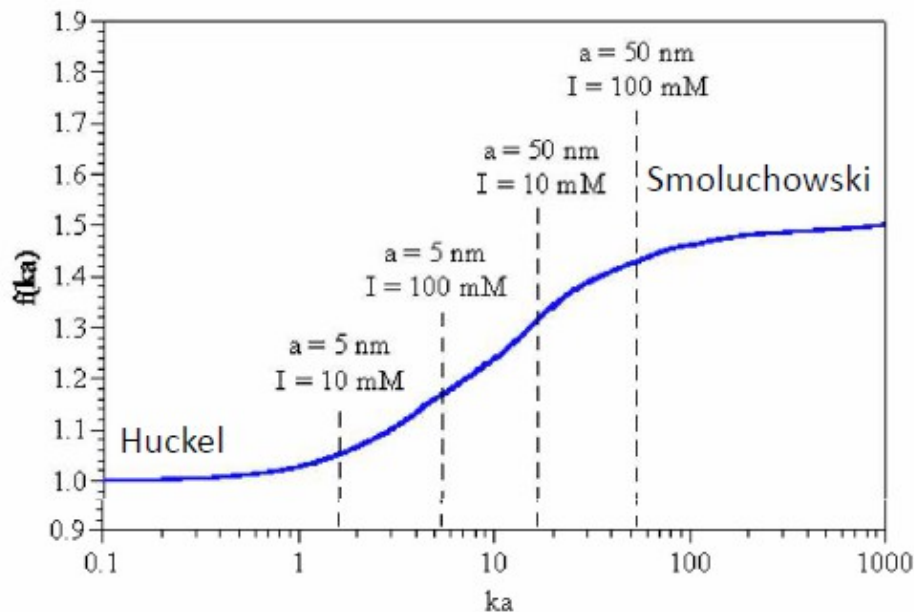


Figura 13: funzione di Henry rispetto alla lunghezza di Debye (I rappresenta la forza ionica [mM])

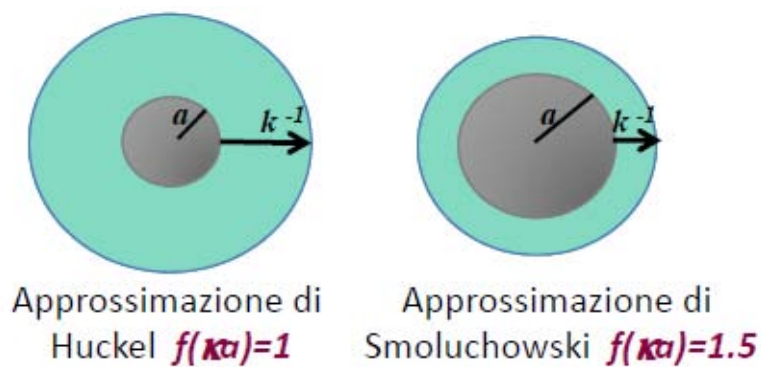


Figura 14: approssimazione della funzione di Henry a seconda del valore di ka

Dunque, per $ka < 1$ la funzione di Henry verrà approssimata mediante l'equazione

$$f(ka) = 1 + \frac{(ka)^2}{16} - \frac{5(ka)^3}{48} + \frac{(ka)^4}{96} + \frac{(ka)^5}{96} - \left[\frac{(ka)^4}{8} - \frac{(ka)^6}{96} \right] e^{ka} \int \frac{e^{-t}}{t} dt \quad (3)$$

mentre se $ka > 1$ con

$$f(ka) = \frac{3}{2} - \frac{9}{2ka} + \frac{75}{2k^2 a^2} - \frac{330}{k^3 a^3} \quad (4)$$

Lo strumento usato per la misura della mobilità elettroforetica è il Laser Doppler Velocimetry (LDV), il cui schema è mostrato in Figura 15. LDV è in grado di misurare la velocità delle particelle che si muovono in un fluido in un esperimento di elettroforesi. Esso, utilizzando una luce laser, valuta la lunghezza d'onda o la frequenza dei fotoni che colpiscono i corpuscoli in movimento.

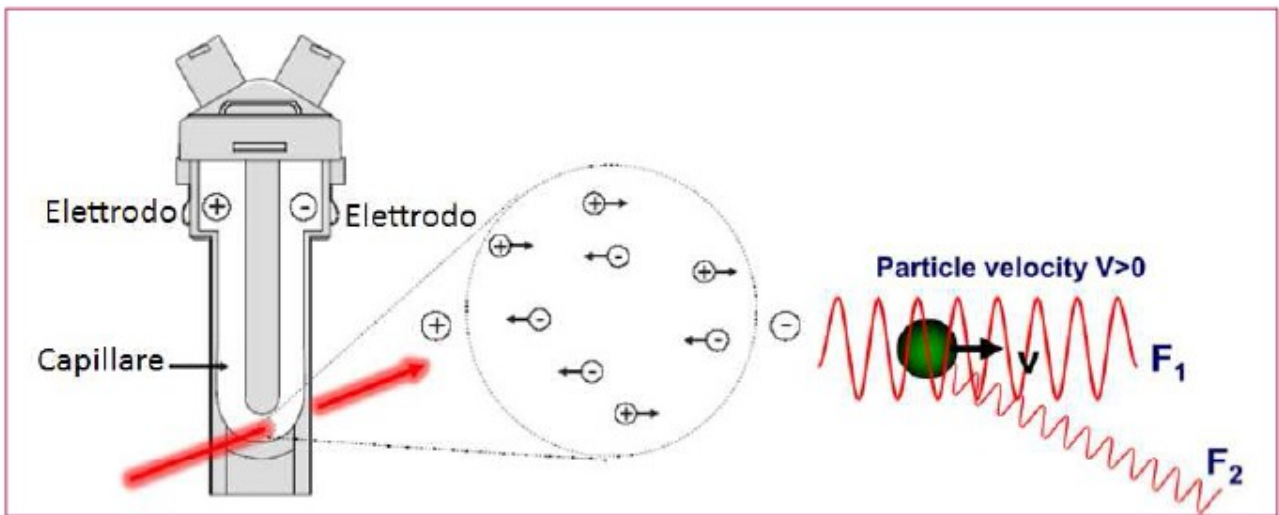


Figura 15: misura della mobilità elettroforetica tramite Laser Doppler Velocimetry(LDV)

La mobilità elettroforetica è misurata tramite uno shift di frequenza ($\Delta\nu$), vedi Figura 16, della luce diffusa dalle particelle attraverso la formula

$$\Delta\nu = 2U_E \frac{\sin(\theta/2)}{\lambda} \quad (5)$$

dove θ è l'angolo di scattering e λ la lunghezza d'onda della luce incidente. Ciò produce un segnale di intensità, il cui tasso di fluttuazione è proporzionale alla velocità delle particelle.

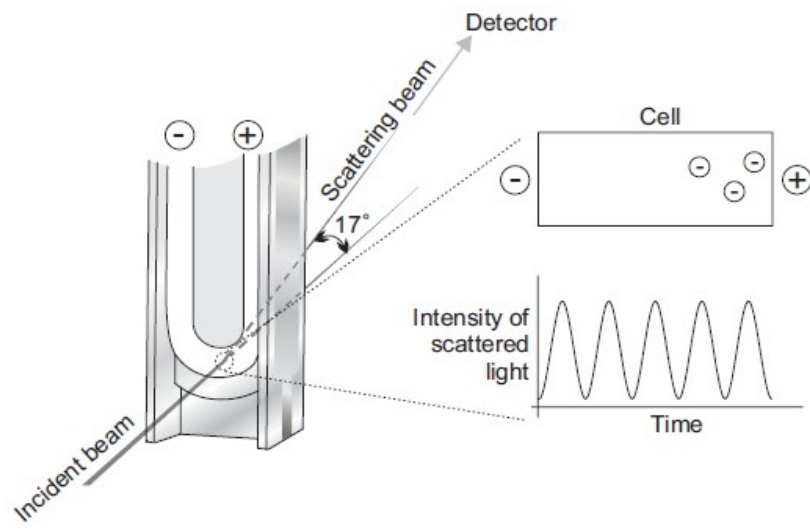


Figura 16: funzionamento LDV

4 MAGNETIZZAZIONE

Lo studio dei materiali magnetici con dimensione dell'ordine del nanometro ha importanza nella ricerca tecnologica. Ad esempio nel campo biomedico le nanoparticelle magnetiche sono utilizzate in applicazioni quali la risonanza magnetica o i trattamenti di ipertermia.

4.1 INTRODUZIONE ALLA MAGNETIZZAZIONE

In natura ci sono materiali magnetici, come la magnetite, in grado di attrarre piccoli pezzi di ferro. È noto che un qualsiasi materiale immerso in un campo magnetico, acquisisce un momento magnetico (m).

Considerando un volume ΔV (Figura 19) abbastanza grande da contenere molti momenti magnetici⁷ m_i [$A \cdot m^2$] e sufficientemente piccolo tale per cui l'induzione magnetica B non vari troppo al suo interno, possiamo definire il vettore Magnetizzazione M [A/m] come

$$M = \frac{\sum m_i}{\Delta V} \quad (6)$$

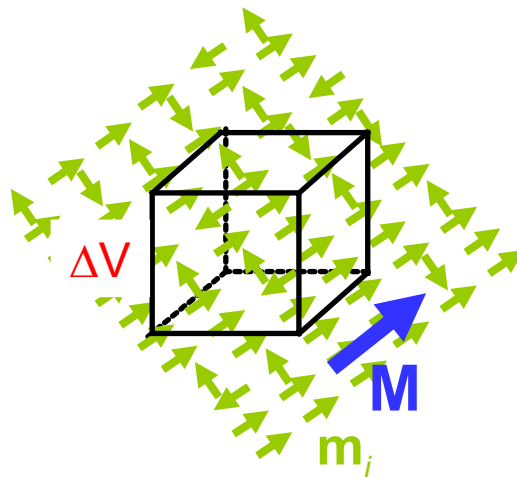


Figura 17: volume immerso in un campo magnetico

Se il sistema contiene molti momenti di dipolo in presenza di un campo magnetico, la magnetizzazione sarà data da

⁷ $m_i = \pm \frac{eh}{4\pi m_e} = 9,27 \cdot 10^{-24}$ [$A \cdot m^2$] dove e ed m_e sono la carica e la massa dell'elettrone, h la costante di Planck.

$$M = \frac{\sum m_i}{\Delta V} = \frac{N \langle m \rangle}{\Delta V} = n \langle m \rangle = n \alpha B = \chi_m \frac{B}{\mu_0} = \chi_m H \quad (7)$$

dove N è il numero di molecole contenute nel volume ΔV , $n=N/\Delta V$ è la densità delle molecole per unità di volume, m è il momento magnetico indotto dal campo B , χ_m rappresenta la suscettibilità magnetica del materiale e μ_0 è la permeabilità magnetica del vuoto.

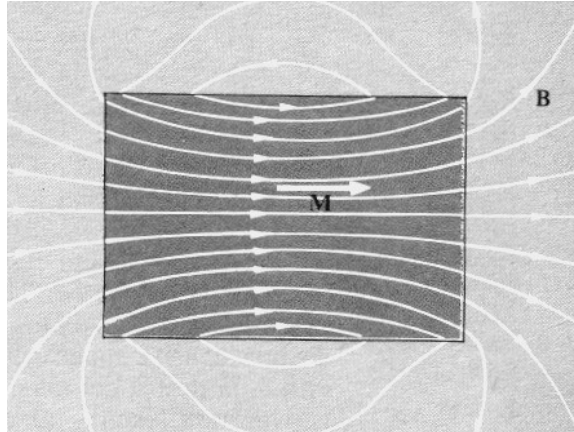


Figura 18: rappresentazione di un campo magnetico all'interno di un materiale magnetizzato

Il campo induzione magnetica all'interno di un materiale dotato di magnetizzazione propria (B_M), Figura 18, è parallelo al vettore magnetizzazione M e vale

$$\vec{B}_M = \mu_0 \vec{M} \quad (8)$$

All'esterno del materiale avremo magnetizzazione nulla. Se consideriamo, inoltre, il materiale immerso in un campo induzione magnetica B_0 , il campo applicato indurrà nel materiale una magnetizzazione pari a

$$M = \chi_m \frac{B_0}{\mu_0} = \chi_m H \quad (9)$$

dove $H = B_0/\mu_0$ rappresenta il campo magnetico nel vuoto. Dunque, il campo induzione magnetica in ogni punto del materiale sarà dato dai contributi del campo applicato dall'esterno e quello interno

$$B = B_0 + B_M = B_0 + \mu_0 M = B_0 + \chi_m B_0 = (1 + \chi_m) B_0 = \mu_r \mu_0 H \quad (10)$$

con μ_r permeabilità magnetica relativa pari a $\mu_r = 1 + \chi_m$, che può assumere valori maggiori o

minori di 1.

4.2 CLASSIFICAZIONE DEI MATERIALI MAGNETICI

La materia può essere suddivisa in categorie sulla base del valore della suscettibilità magnetica χ_m :

1. MATERIALI DIAMAGNETICI: $|\chi_m| \approx 10^{-5}$ e $\mu_r < 1$

Gli atomi che compongono tali sostanze sono magneticamente neutri, non hanno quindi un campo magnetico proprio. Si tratta di sostanze che presentano una forma di magnetismo che tutti i materiali mostrano in presenza di un campo magnetico esterno. È infatti un'interazione molto debole, che si annulla in presenza di altre proprietà magnetiche.

Questi materiali in presenza di un campo magnetico esterno, subiscono una *polarizzazione magnetica per deformazione*: le orbite attorno agli atomi tendono a deformarsi, generando una debole magnetizzazione opposta in verso al campo magnetico esterno e tendono, quindi, ad essere debolmente respinti.

2. MATERIALI PARAMAGNETICI: $|\chi_m| \approx 10^{-5}$ e $\mu_r > 1$

Gli atomi che compongono tali sostanze hanno un campo magnetico proprio e sottoposte ad un campo magnetico esterno subiscono:

polarizzazione per orientamento: ogni atomo può essere considerato come una piccola spira che si orienta se sottoposta ad un campo magnetico esterno;

polarizzazione per deformazione. (più debole della precedente per orientamento)

Questi materiali sono caratterizzati, a livello atomico, da dipoli magnetici che si allineano con il campo magnetico applicato e ne vengono debolmente attratti.

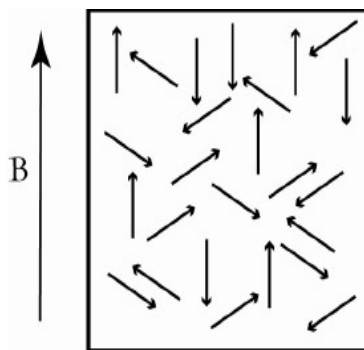


Figura 19: rappresentazione schematica dell'orientazione casuale dei dipoli magnetici nel paramagnetismo. B indica la direzione del campo applicato

3. MATERIALI FERROMAGNETICI: $\chi_m \gg 0 (\approx 10^3 \div 10^5)$ e $\mu_r \gg 1$

In un materiale ferromagnetico i momenti magnetici, in presenza di un campo magnetico esterno, si orientano magnetizzando molto intensamente il materiale. Il materiale resta poi magnetizzato per lungo tempo anche in assenza di campo esterno. L'interazione che agisce fra gli atomi è talmente forte che l'agitazione termica non è in grado di disallineare i momenti magnetici. Tuttavia questo fenomeno dipende ugualmente dalla temperatura, infatti al di sopra di una certa temperatura, detta temperatura di Curie (T_c), avviene una transizione di fase dallo stato ferromagnetico allo stato paramagnetico.

È possibile calcolare questa temperatura dalla *Legge di Curie*:

$$\chi_m = \frac{C\rho}{T - T_c} \quad (11)$$

con C fattore di proporzionalità, ρ [kg/m³] densità del materiale, T temperatura assoluta e χ_m suscettività magnetica. La temperatura di Curie dipende dal tipo di materiale, ma spesso è al di sopra della temperatura ambiente, così che è sempre possibile osservare il ferromagnetismo.

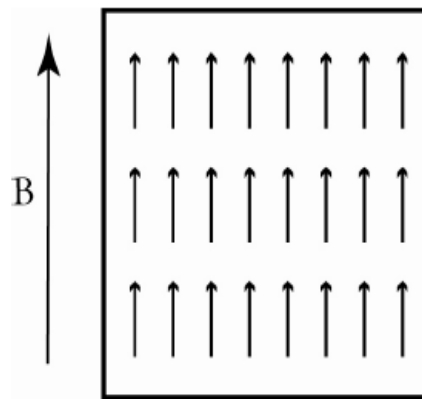


Figura 20: rappresentazione schematica dell'orientazione degli spin nei materiali ferromagnetici. B indica la direzione del campo applicato

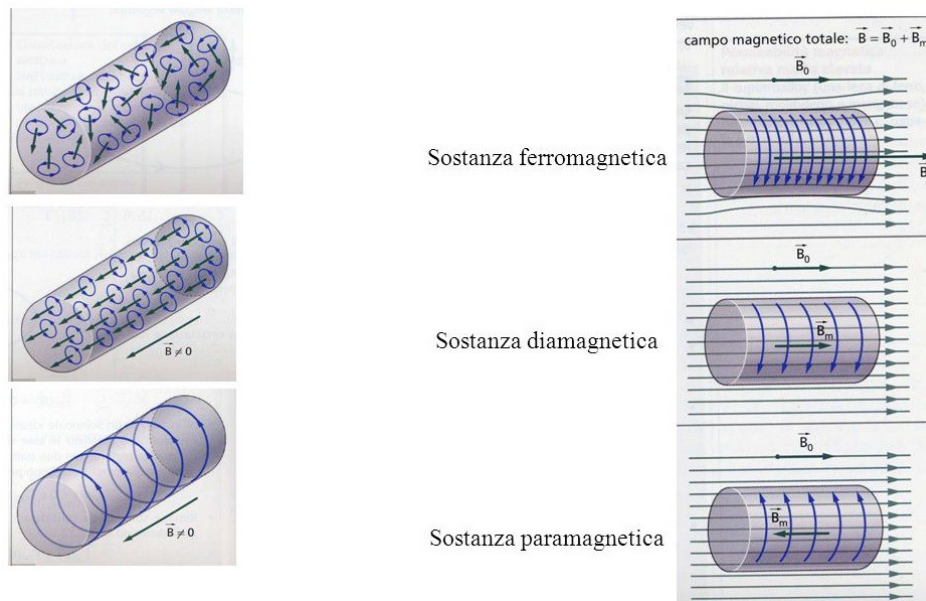


Figura 21: comportamento dei materiali magnetici in presenza di un campo magnetico esterno

4.3 ISTERESI MAGNETICA

Nei materiali ferromagnetici la magnetizzazione(M) in funzione del campo magnetico applicato(H) mostra un ciclo di isteresi, Figura 22, per temperature al di sotto della temperatura di Curie.

All' inizio, se il materiale non è stato magnetizzato in precedenza, si ha $B=0$ in quanto prevale il diamagnetismo e quindi la tendenza ad annullare le perturbazioni esterne.

Quando al materiale ferromagnetico viene applicato un campo magnetico esterno si ha che: aumentando il campo applicato fino ad un valore di saturazione⁸ di H , si porta il materiale ad avere una densità di flusso(B) massima. Riportando gradualmente a 0 la corrente, si ha un valore di B diverso da 0 che rappresenta la magnetizzazione residua del materiale: una frazione di atomi è rimasta orientata nella direzione del campo esterno, anche quando questo si è annullato. Applicando quindi una corrente in senso opposto, il corpo ferromagnetico prima si smagnetizza, in corrispondenza del punto di intersezione con l' asse x , detto campo coercitivo (H_c), e poi si magnetizza in verso opposto al precedente. Quindi, la coercitività è l'intensità del campo magnetico necessaria per annullare la magnetizzazione di un materiale che ha raggiunto la saturazione. Superato questo valore(H_c), il flusso inizia ad aumentare nella direzione del campo applicato fino a saturazione. Percorrendo il ciclo in senso opposto si verifica lo stesso fenomeno.

⁸ La magnetizzazione di saturazione si raggiunge quando tutti gli atomi del corpo ferromagnetico si sono orientati nella direzione del campo esterno.

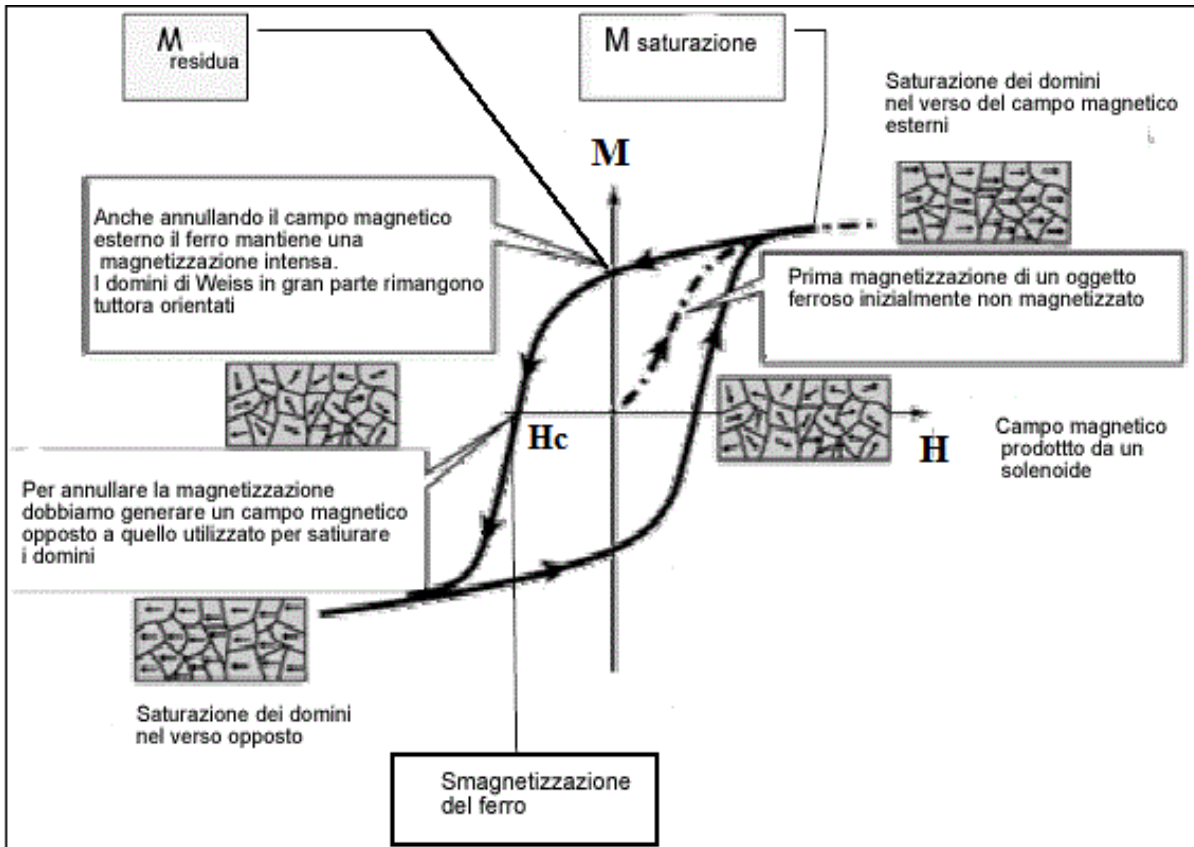


Figura 22: curva di isteresi dei materiali ferromagnetici

4.4 DOMINI MAGNETICI

Nei materiali ferromagnetici, al di sotto di una certa temperatura critica, l'interazione fra gli atomi vicini tende ad allineare i dipoli magnetici. Questi assumono una struttura a domini per minimizzare l'energia totale, suddividendosi in regioni di diversa forma e dimensione all'interno delle quali gli spin sono tutti allineati tra loro (magnetizzazione spontanea). Queste regioni sono chiamate domini magnetici o di Weiss e sono limitate dalle pareti di Bloch. Una parete di Bloch separa domini adiacenti magnetizzati in direzioni diverse.

Poichè ogni dominio ha una sua magnetizzazione spontanea, la somma vettoriale delle magnetizzazioni dei singoli domini determina la magnetizzazione dell'intero materiale.

Quando si ha un cambiamento nella direzione della magnetizzazione fra i domini adiacenti non si ha un salto discontinuo ma avviene gradualmente, come mostrato in Figura 23(b).

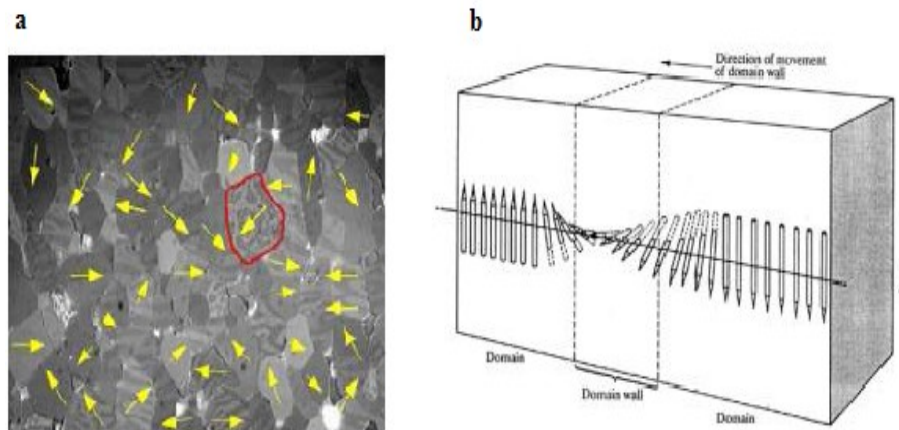


Figura 23: (a) domini di Weiss; (b) cambiamento di orientazione delle pareti di Bloch

4.5 ANISOTROPIA MAGNETO-CRISTALLINA

Un fattore importante da considerare per la comprensione dei meccanismi riguardanti l'energia magnetica nei singoli grani di un magnete, è il concetto di anisotropia magnetocristallina.

La magnetizzazione di un materiale ferromagnetico tende a direzionarsi su alcuni assi cristallografici, detti easy axis, e l'energia necessaria per spostare tale magnetizzazione dall'asse preferenziale è chiamata "Energia di anisotropia magnetica". Questa energia può essere descritta mediante la seguente relazione

$$E = K V (\sin \theta)^2 \quad (12)$$

dove $K[\text{J}/\text{m}^3]$ è la costante di anisotropia magnetocristallina, θ è l'angolo tra il momento magnetico dei dipoli e l'easy axis e $V[\text{m}^3]$ il volume della particella.

In Figura 24 è riportato l'andamento dell' energia in relazione alla posizione del momento magnetico rispetto all'easy axis: il momento magnetico della particella tende a posizionarsi nella stessa direzione dell'asse cristallografico in corrispondenza a $\theta=0^\circ$ (spin up) e $\theta=180^\circ$ (spin down).

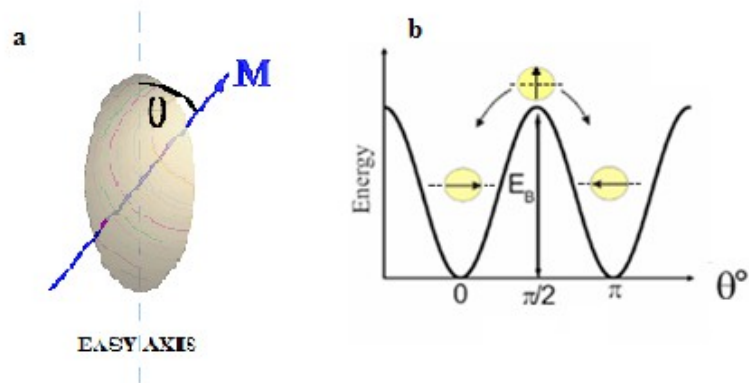


Figura 24: (a)anisotropia magnetocristallina; (b)Energia di anisotropia magnetica

L'energia di anisotropia magnetica consta di diversi contributi, quali:

1. *anisotropia magnetocristallina*

L' anisotropia magnetocristallina favorisce, dal punto di vista energetico, l'allineamento della magnetizzazione lungo l'asse preferenziale(easy axis). A seconda della direzione cristallografica, il materiale ha più o meno difficoltà a magnetizzarsi. Si tratta di una caratteristica intrinseca dei materiali ferromagnetici ed è indipendente dalla dimensione dei grani;

2. *anisotropia di forma*

L'anisotropia di forma è determinata dalla geometria del campione in esame.

Dato che un corpo magnetizzato produce ai suoi estremi dei poli magnetici che creano un campo esterno opposto in verso alla magnetizzazione interna, questo tipo di anisotropia non esiste per le particelle sferiche;

3. *anisotropia da stress meccanico*

Tipo di anisotropia dovuta a deformazioni nel cristallo che causano una modifica della direzione del vettore magnetizzazione;

4. *anisotropia indotta esternamente*

Anisotropia indotta da fasci ionizzanti, pressioni meccaniche esterne o campi magnetici;

5. *anisotropia di scambio*

Si tratta di un fenomeno che si presenta ogni qualvolta un materiale ferromagnetico viene

posto in prossimità di una sostanza ferromagnetica o antiferromagnetica. L'anisotropia di scambio si manifesta con uno spostamento del ciclo isteresi sull'asse H. Il vettore di magnetizzazione invece di avere due configurazioni (spin up-spin down) di facile magnetizzazione in direzioni opposte, come nel caso dell'anisotropia uniassiale (Figura 24(b)), ha solo una direzione di facile magnetizzazione poiché gli spin all'interfaccia si allineano nella stessa direzione. (Figura 25)

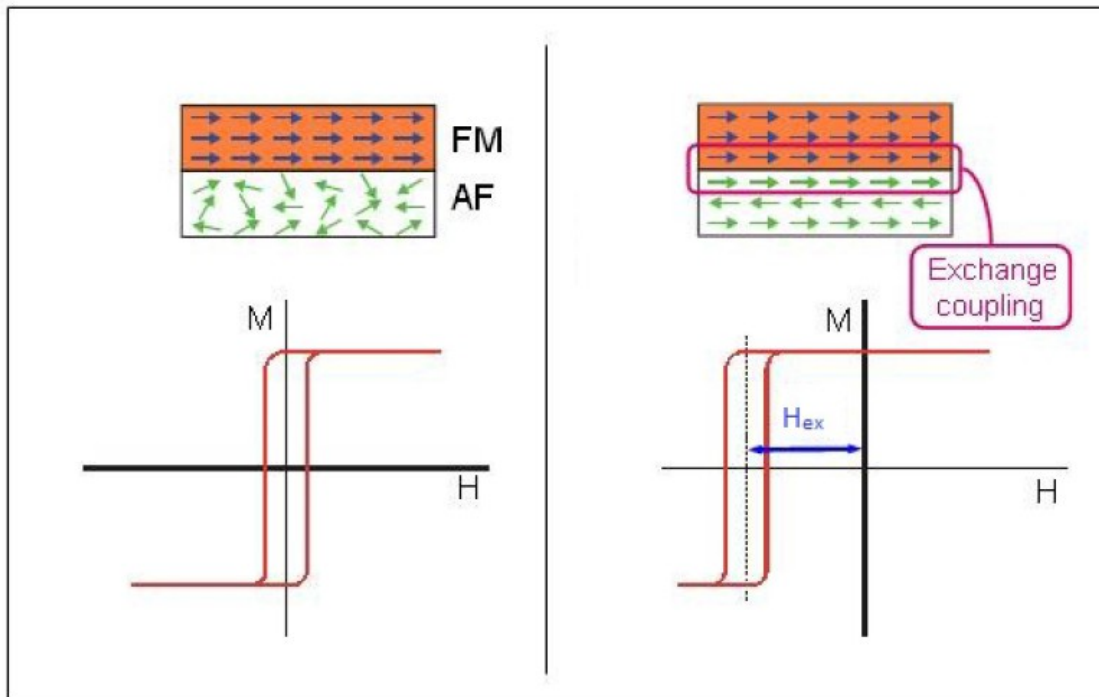


Figura 25: fenomeno dell'exchange bias originato all'interfaccia del bistrato ferromagnetico/antiferromagnetico.

4.6 DIMENSIONE DELLE PARTICELLE

Nello studio delle particelle magnetiche, una proprietà di grande rilevanza sperimentale è la dipendenza della coercitività dalle dimensioni delle particelle. È possibile suddividere le particelle ferromagnetiche in quattro classi in funzione della dimensione dei grani:

- 1) Superparamagnetici (SPM)
- 2) Singolo dominio (SD)
- 3) Pseudo singolo dominio (PSD)
- 4) Multidominio (MD)

In Figura 26, si può osservare come varia l'intensità del campo coercitivo in funzione della dimensione delle particelle: nello specifico essa è massima nell'intervallo SD e diminuisce sia per dimensioni maggiori, a causa dell'aumento del numero dei domini all'interno dei grani, sia per dimensioni minori, per l'effetto di disordine causato dall'energia termica.

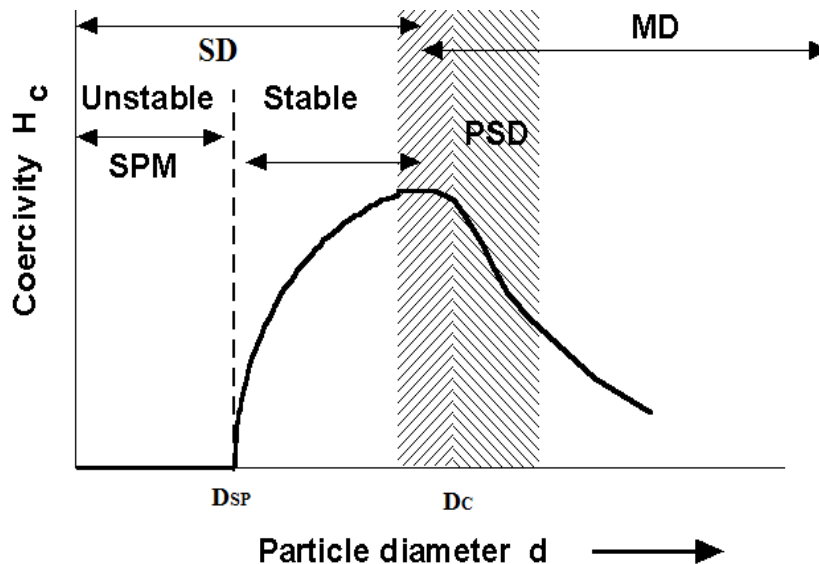


Figura 26: valore del campo coercitivo in funzione della dimensione dei grani. Il massimo valore del campo coercitivo si ha entro l'intervallo SD. Per grani di dimensioni più grandi, il campo coercitivo diminuisce, in relazione all'aumento dei domini all'interno dei grani; per grani più piccoli, H_c diminuisce di nuovo, ma in questo caso per l'effetto di disordine causato dall'energia termica

Esiste una dimensione critica dei grani (D_c) al di sotto della quale una particella si comporta come un singolo dominio (SD). La dimensione critica, è solitamente sotto i 100nm.

L'inversione della magnetizzazione nelle particelle SD è un processo che richiede alti valori di energia. Nelle NPs a singolo dominio l'inversione della magnetizzazione avviene, infatti, tramite la rotazione del momento magnetico. La quantità di energia richiesta per invertire la magnetizzazione delle particelle, oltrepassando la barriera energetica, è proporzionale a

$$E \propto KV/k_B T \quad (13)$$

dove K [J/m³] è la costante di anisotropia, V [m³] il volume delle particelle, k_B [J/K] la costante di Boltzmann e T [K] la temperatura. KV è il termine che rappresenta l'energia di anisotropia

magnetica, cioè la barriera energetica fra due orientazioni, mentre $k_B T$ indica l'energia termica. Ne segue che l'inversione di magnetizzazione dipende dalla competizione di questi due termini energetici: l'anisotropia tende ad allineare il momento magnetico lungo l'asse di facile magnetizzazione, mentre l'energia termica tende a disallinarlo, facendolo oscillare. Se l'anisotropia magnetica domina l'energia termica, $KV \gg k_B T$, il momento magnetico rimane bloccato su un asse di facile magnetizzazione, mentre se l'energia termica è talmente elevata da oltrepassare la barriera anisotropica, $KV \ll k_B T$, la magnetizzazione non è stabile.

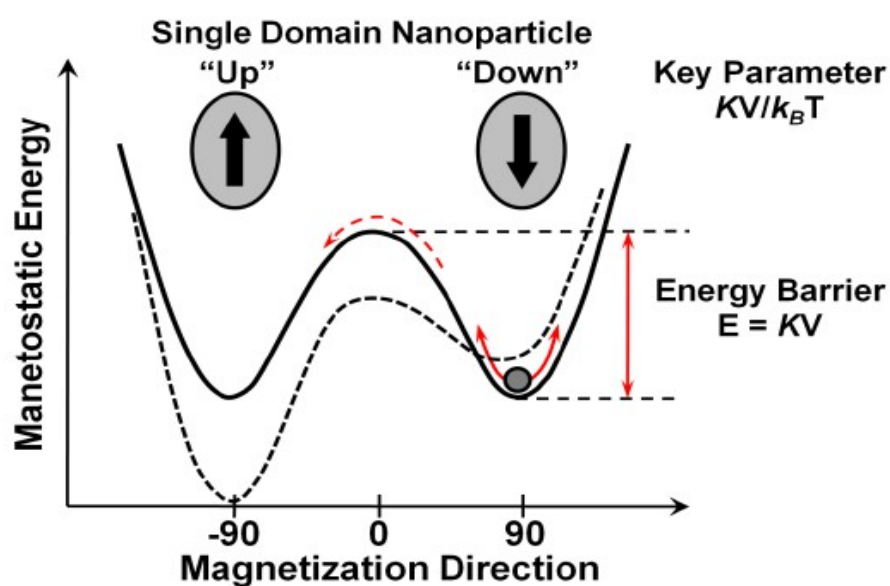


Figura 27: andamento dell'orientazione della magnetizzazione per l'orientazione di NPs magnetiche in assenza(—) e in presenza di campo(--);

Se le particelle sono sufficientemente grandi da supportare una struttura multidominio(MD), i processi di magnetizzazione avvengono attraverso il movimento delle pareti di Bloch. Quindi l'inversione della magnetizzazione richiede meno energia rispetto alle particelle SD.

Considerando particelle con dimensioni minori del diametro critico, al raggiungimento di una certa soglia chiamata diametro di bloccaggio(D_{SP}) lo spin delle particelle oscilla velocemente a causa delle fluttuazioni termiche($KV \ll k_B T$) e il campo coercitivo è quasi nullo.

Quando ciò avviene, le particelle diventano superparamagnetiche (SPM) ed esibiscono, quindi, una curva di magnetizzazione priva di isteresi ($H_c=0$).

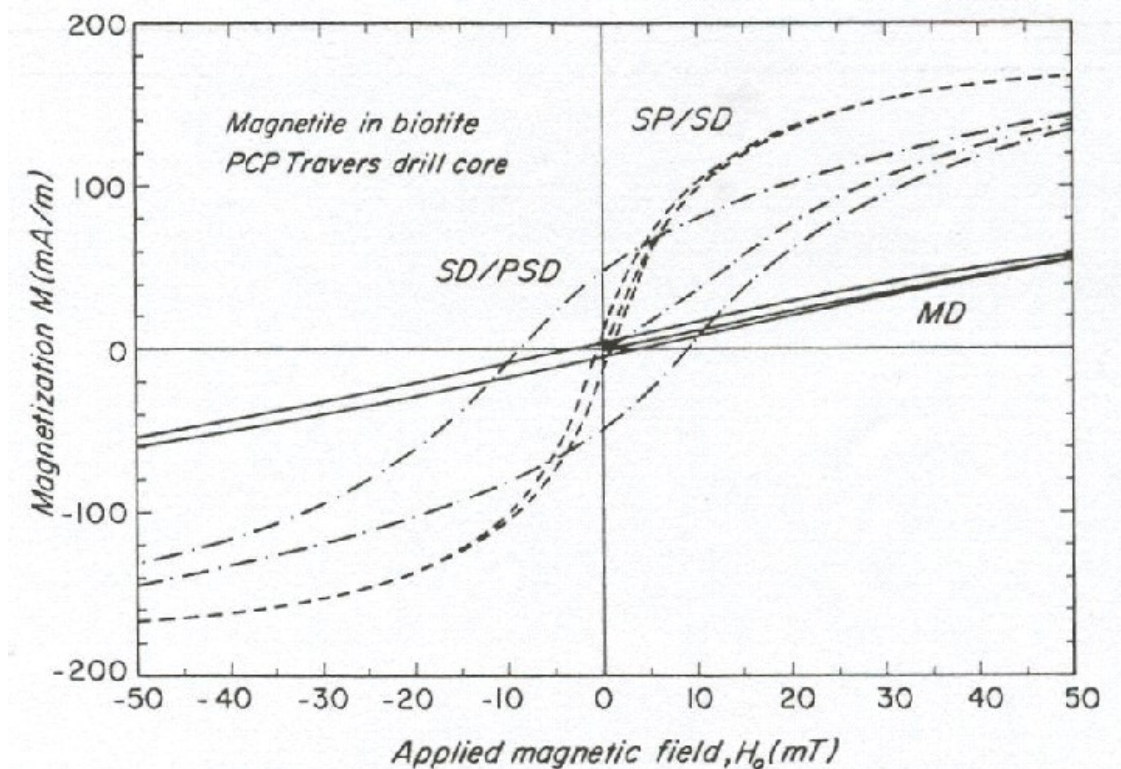


Figura 28: curva di isteresi per cristalli di biotite con inclusioni di magnetite. Le dimensioni di queste variano per i diversi domini magnetici

In Figura 28 si può notare l'andamento del ciclo di isteresi al variare del tipo di dominio magnetico: i cicli per i materiali SD sono più allargati degli MD a causa dei più elevati valori del campo coercitivo dei primi.

Le particelle SPM mostrano inizialmente un rapido aumento della magnetizzazione in funzione del campo applicato; in seguito al crescere del valore del campo, l'aumento della magnetizzazione è più graduale sino alla saturazione.

I parametri del ciclo d'isteresi e, in particolare, il rapporto M_r/M_s e H_r/H_c , sono utilizzati per distinguere il tipo di dominio. Il diagramma in Figura 29 consente di determinare il tipo di dominio delle particelle a partire da questi parametri (M_r/M_s e H_r/H_c).

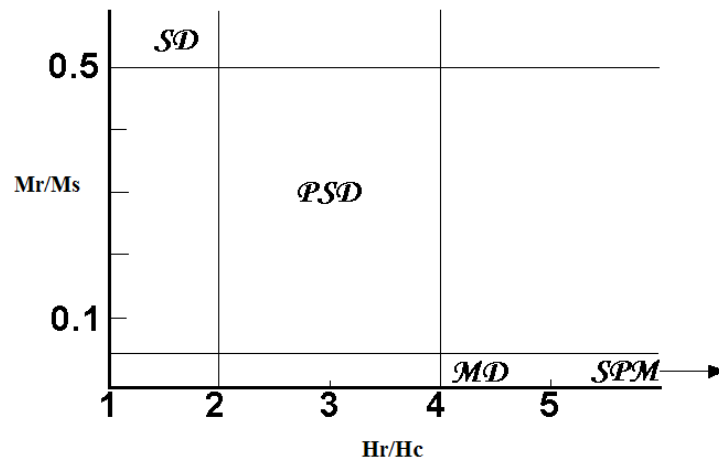


Figura 29: diagramma Mr/Ms vs Hr/Hc

5 RISCALDAMENTO DI MAGNETO FLUIDI

Una caratteristica fondamentale dei fluidi magnetici è la capacità di generare calore in presenza di campo magnetico tempo variante. Il fenomeno di riscaldamento delle NPs superparamagnetiche a singolo dominio, presenti nel fluido e sottoposte al campo magnetico tempo variante, è legato a processi di perdita quali il rilassamento di Néel e di Brown. Il primo riguarda la rotazione del momento magnetico all'interno della particella in direzione dello easy axis, mentre il secondo è legato ai cambiamenti di orientazione dell'intera particella all'interno del liquido.

Poichè il riscaldamento del materiale magnetico dipende sia dalle caratteristiche del campo, quali frequenza e ampiezza, sia dalle proprietà fisiche del materiale, la potenza dissipata deve esser calcolata includendo entrambi i fattori. La potenza generata da un magneto fluido sottoposto a campo magnetico tempo variante è descritta come [8]:

$$P = \pi \mu_0 \chi_0 H_0^2 f \frac{2\pi f \tau}{1 + (2\pi f \tau)^2} \quad (14)$$

dove χ_0 rappresenta la suscettività magnetica all' equilibrio, τ il tempo di rilassamento della particella, μ_0 la permeabilità magnetica del vuoto pari a $4\pi 10^{-7}$ [H/m], H_0 [A/m] l'intensità del campo magnetico e f [Hz] la frequenza.

Il tempo di rilassamento τ è dato dalla sovrapposizione dei due contributi di Brown e Neel. Il meccanismo di Brown genera calore per attrito viscoso fra la particella e il fluido circostante. La costante del tempo di rilassamento di questo contributo è descritta dalla seguente relazione:

$$\tau_B = \frac{3\eta V_H}{k_B T} \quad (15)$$

dove η rappresenta la viscosità, $V_H = \left(1 + \frac{\delta}{R}\right)^3 V$ (con δ spessore del layer e R raggio della NP) il

volume idrodinamico della NP, k_B la costante di Boltzmann e T la temperatura assoluta.

Per quanto riguarda, invece, la costante di rilassamento di Neel in letteratura si sono trovate relazioni matematiche diverse. In questo caso, la fluttuazione della direzione del momento magnetico attraverso una barriera anisotropica è data, nella forma più generica, da

$$\tau_N = \tau_0 \exp \sigma \quad (16)$$

con $\tau_0 \sim [10^{-12}, 10^{-9}]$ s costante di tempo e $\sigma = \frac{KV}{k_B T}$ costante di anisotropia, dove $V[\text{m}^3]$ è il volume magnetico⁹ della NP e $K[\text{J}/\text{m}^3]$ l'anisotropia magnetocristallina. Il prodotto KV rappresenta la barriera energetica che separa due minimi di energia fra due stati di magnetizzazione, up e down, mentre $k_B T$ è l'energia termica.

Le NPs magnetiche mostrano una direzione preferenziale del momento magnetico lungo gli assi di facile magnetizzazione (easy axis). Queste NPs con anisotropia uniassiale invertono in modo casuale la direzione del momento magnetico a causa dell'energia termica. Il tempo medio per ottenere questo flip è dato proprio dal tempo di rilassamento τ_N . L'osservazione delle NPs in uno stato superparamagnetico non dipende solamente dalla temperatura assoluta T e dalla barriera energetica KV , infatti ogni tecnica sperimentale è dotata di un proprio tempo di misura per la magnetizzazione τ_m che può essere osservato attraverso un'opportuna finestra temporale. Possono verificarsi due casi:

- $\tau_N \gg \tau_m$: il tempo medio fra due flip è più grande del tempo di misura per la magnetizzazione. Questa condizione pone le particelle in uno stato solitamente definito come stato di bloccaggio del sistema, come viene mostrato in Figura 30(a).
- $\tau_N \ll \tau_m$: il tempo medio fra due flip è più piccolo del tempo di misura per la magnetizzazione. Ciò implica l'osservazione di uno stato fluttuante e la direzione dello spin di magnetizzazione non è definita. Finché non viene applicato un campo magnetico esterno, la magnetizzazione misurata presenterà una media attorno allo zero. In questa condizione si osserva il superparamagnetismo (Figura 30(b)).

⁹ V è il volume magnetico della NP dato da $V = \frac{4\pi R^3}{3}$

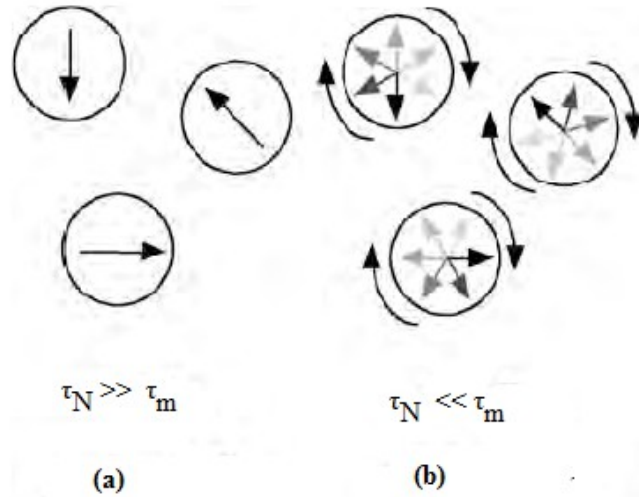


Figura 30: (a) tempo di misura per la magnetizzazione più piccolo del tempo di rilassamento (stato di bloccaggio); (b) tempo di misura più grande del tempo di rilassamento (stato superparamagnetico);

La formulazione (16) fornisce un legame fra il tempo di rilassamento di Néel τ_N e la temperatura assoluta T . La temperatura di confine fra lo stato di bloccaggio e lo stato superparamagnetico, in corrispondenza di $\tau_N = \tau_m$, è definita come temperatura di Bloccaggio T_B

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln(\tau_m/\tau_0)} \quad (17)$$

Fortin(2006)[9] concorda nell'adottare la formula (16) per il tempo di rilassamento di Néel, modificata invece nelle pubblicazioni di Fannin(1993) [10], che introduce una diversa relazione a seconda del valore di σ

$$\tau_N = \begin{cases} \tau_0 \sigma^{-1/2} e^\sigma & \sigma \geq 1 \\ \tau_0 \sigma & \sigma \ll 1 \end{cases} \quad (18)$$

Nei successivi articoli [11] Fannin(2011) riprenderà le relazioni usate apportando qualche modifica, quale il range di validità di τ_N , adeguandosi alla formulazione di Shiliomis (1980)[12] :

$$\tau_N = \begin{cases} \tau_0 \sigma^{-1/2} e^\sigma & \sigma \geq 2 \\ \tau_0 \sigma & \sigma \ll 1 \end{cases} \quad (19)$$

Analizzando invece il lavoro di Rosensweig[8], il tempo di rilassamento di Neel è dato da

$$\tau_N = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sigma^{-1/2} \tau_0 \exp \sigma \quad (20)$$

in cui compare il fattore $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$.

Mettendo in relazione il τ_N di Fortin(16) con quest'ultimo(20), assunto $\tau_0=10^{-9}$ s, si ottiene la seguente dipendenza

$$\tau_{NR} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sigma^{-1/2} \tau_0 \exp \sigma = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sigma^{-1/2} \tau_{NF} \quad (21)$$

in cui τ_{NR} e τ_{NF} indicano le espressioni adottate per il tempo di rilassamento di Neel rispettivamente da Rosensweig e da Fortin. I due modelli differiscono dunque di un fattore $\frac{\sqrt{\pi}}{2} \Gamma^{-1/2} \simeq 0,97$, che può essere approssimato a 1 e ci si riconduce alla formulazione completa di Fannin(19).

Dato che i processi di Brown e di Neel possono coesistere, il rilassamento totale sarà dato da

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_N} \quad (22)$$

5.1 VALORE EFFETTIVO DEL τ_0

Facendo un'analisi della letteratura, si è risaliti ad una relazione che permette di calcolare più accuratamente il valore di τ_0 , quindi non più approssimato a 10^{-9} s. Già nel 1980 Shliomis e Raikher[12] analizzarono τ_0 studiando il comportamento di una sospensione di di Nps a singolo dominio.

In [12] la velocità del processo di rilassamento, τ_0 , delle particelle viene espressa nella forma

$$\tau_0 = \frac{M_s}{2 \alpha \gamma K} \quad (23)$$

dove M_s [A/m] è la magnetizzazione di saturazione delle particelle(nota), α il damping factor [10^{-1} - 10^{-2}], γ il rapporto giromagnetico noto pari a $2 \cdot 10^7$ [1/Oe s] e $K \sim 10^6$ [erg/cm³] (corrispondente a 10^5 J/m³) è l'anisotropia magnetocristallina.

Quindi,usandola 19 e 23, il tempo di rilassamento di Neel può essere approssimato a:

$$\tau_N = \tau_0 \sigma = \frac{M_s V}{2 \alpha \gamma k T} \quad (24)$$

Anche Fannin(1993)[10] fornisce la stessa relazione per calcolare τ_0 approssimando α nell'intorno [0.01;0.1].

Altro autore che quantifica il valore di τ_0 è Branquinho(2013) [13]. in questo caso si studia l'influenza della formazione di catene di Nps sul riscaldamento delle NPs: l'analisi di dati di risonanza magnetica mostra che un'alta concentrazione di particelle del magneto fluido è correlata con l'incremento della lunghezza della catena, che comporta un decremento della SLP. Quindi è necessario ottimizzare la lunghezza della catena e il diametro delle NPs per massimizzare il riscaldamento del magneto fluido.

In questo lavoro, le Nps di ferrite sono scaldate applicando un campo magnetico di 133Oe e viene rilevata la perdita per isteresi. La densità di potenza viene quindi calcolata mediante la (14), in cui però

$$\tau = \tau_0 (e^\sigma - 1) \left(2^{-\sigma} + \frac{2 \sigma^{3/2}}{\sqrt{\pi} (1 + \sigma)} \right) \quad (25)$$

e τ_0 , appartenente all'intervallo $[10^{-10}, 10^{-8}]s$, può essere determinato da

$$\tau_0 = \frac{M_s}{2 \gamma_0 K_{eff}} \frac{(1 + \alpha^2)}{\alpha} \quad (26)$$

dove K_{eff} indica l'anisotropia magnetica uniassiale effettiva.

In questo caso, l'espressione della potenza generata include il fatto che le NPs sono organizzate in strutture lineari(catene), per cui le interazioni dipolari contribuiscono con un termine aggiuntivo all'anisotropia magnetica data da:

$$\sigma_{ef} = \sigma_0 + \sigma_{dip} \quad (27)$$

Ciò mostra uno spostamento dell'anisotropia del materiale verso valori più piccoli.

Valutando l'andamento della perdita di potenza, si è visto che SLP è funzione della dimensione della catena e diminuisce con l'aumento di essa, cioè le interazioni fra i dipoli diminuiscono l'efficienza del riscaldamento(Figura 31).

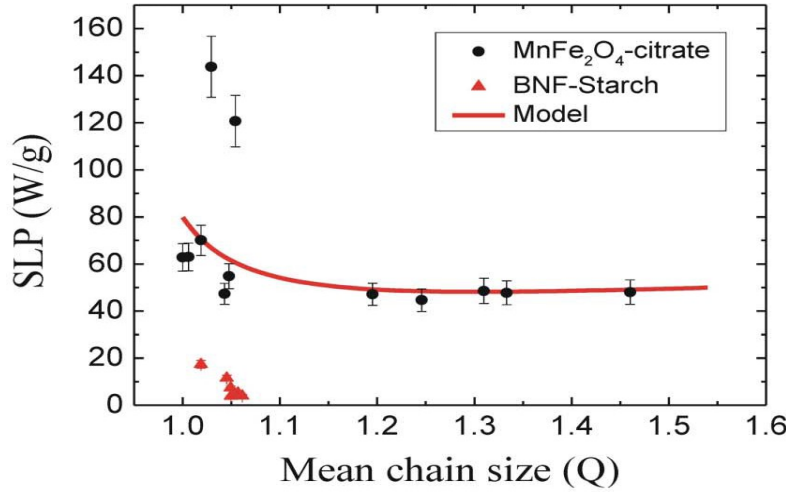


Figura 31: SLP in funzione della dimensione della catena di particelle per diversi campioni.[13]

5.2 DAMPING FACTOR

Fannin[11] fornisce una formulazione per quantificare il damping factor come

$$\alpha = \sqrt{\frac{1 - (f_{max}/f_{res})^2}{1 + (f_{max}/f_{res})^2}} \tag{28}$$

dove f_{max} è la frequenza alla quale la componente immaginaria della suscettività magnetica¹⁰ presenta un massimo e f_{res} è la frequenza di risonanza.

In Figura 32 si può osservare che la risonanza si presenta in corrispondenza di $f_{res}=1.6$ Ghz, anche se il massimo picco di perdita di $\chi''(\omega)$ si verifica ad una frequenza pari a $f_{max}=1.0$ GHz.

¹⁰ La suscettività magnetica complessa è definita dalla relazione $\chi(\omega)=\chi'(\omega)-i\chi''(\omega)$

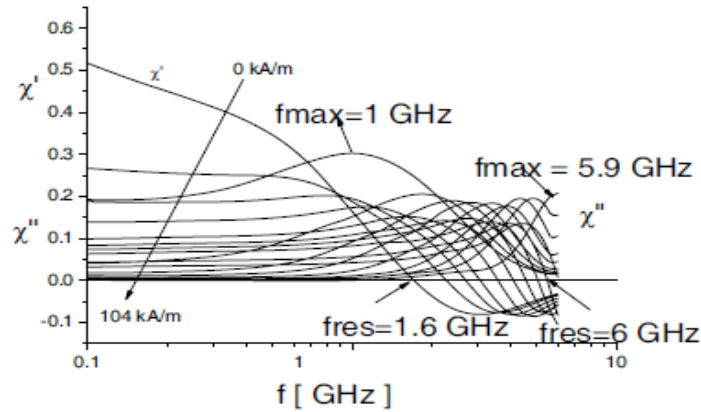


Figura 32: plot delle componenti della suscettività magnetica complessa, $\chi'(\omega)$ e $\chi''(\omega)$, nella frequenza [11]

5.3 SOFTWARE PER IL CALCOLO DEL TEMPO DI RILASSAMENTO

In riferimento alle formulazioni relative a τ_N , si è realizzato un programma, implementato in un foglio di calcolo excell, che calcola il tempo di rilassamento e successivamente la densità di potenza generata da un magneto fluido.

Fortin(2007)[9] studia il contributo del meccanismo di Brown e di Néel alla generazione di calore, legato alla dissipazione di energia per le particelle a singolo dominio sottoposte a campo magnetico tempo variante. Nello specifico, sono stati trattati nanocristalli anionici di maghemite e cobalto ferrite, differenti per anisotropia magnetocristallina. Variando la viscosità del fluido, si è visto che l'attrito Browniano all'interno di esso dà il contributo principale alla potenza generata dal magnetofluido composto da particelle di cobalto ferrite. Diversamente, la rotazione del momento magnetico di Néel spiega la maggior parte della potenza generata dalle particelle di maghemite.

Dalla densità di potenza generata da un magneto fluido è possibile valutare la SLP [W/gr], che esprime la *perdita di potenza specifica* per particelle monodisperse, come:

$$SLP = \frac{P}{\rho \phi} = \frac{\mu_0 \chi_0 H_0^2}{2 \rho \phi} \omega \frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} \quad (29)$$

dove P [W/m³] è la densità di potenza, ρ [kg/m³] la densità del magnetofluido, ϕ la frazione in percentuale del volume di particelle in sospensione, μ_0 [Tm/A] la permeabilità magnetica del vuoto pari a $4\pi 10^{-7}$, χ_0 [adim.] la suscettività all'equilibrio, H_0 [A/m] l'intensità del campo magnetico e

ω [rad/s] la pulsazione. Dall' espressione (29), si può osservare la dipendenza della perdita di potenza dal tempo effettivo di rilassamento τ , ottenuto dal contributo di entrambi i tempi di rilassamento di Brown e Néel (relazione (22)) .

La perdita di potenza specifica è anche misurabile sperimentalmente mediante una semplice misura di temperatura(ΔT) in un intervallo di tempo noto(Δt) da:

$$SLP = \frac{CV_s \Delta T}{m \Delta t} \quad (30)$$

dove C [J/LK] è il calore specifico di tutto il campione, V_s [m³] il volume del campione e $m = \varphi \rho V_s$ la massa del materiale magnetico.

Nel programma realizzato sono stati riprodotti i risultati di riscaldamento ottenuti sperimentalmente da alcuni autori e confrontati con i risultati teorici derivanti dalla (29).

In [9] sono stati valutati diversi campioni di maghemite (γ -Fe₂O₃) e cobalto ferrite (CoFe₂O₄), sottoposti ad un campo magnetico di ampiezza $H=24.8$ kA/m e frequenza $f=700$ kHz, ipotizzando $\tau_0=10^{-9}$ s.

Nel caso della maghemite, variando parametri come l'indice di polidispersività¹¹ σ e il diametro caratteristico d_0 , si sono ottenuti i valori di densità di potenza mostrati in Tabella 4.

Tabella 4: valori del SLP, P e HR al variare di σ e d per la maghemite

quantità						U.M
σ	0	0.1	0.2	0.3	0.4	a.d
d_0	1.50E-08	2.00E-08	2.50E-08	1.00E-08	8.00E-09	m
SLPj	1.00E+003	2.20E+02	1.80E+02	2.00E+02	1.40E+02	W/g
P	2.205E+07	4.851E+06	3.969E+06	4.410E+06	3.087E+06	W/m³
HR	6.254E+03	1.376E+03	1.126E+03	1.251E+03	8.756E+02	°K/s

In Tabella 4 sono mostrati anche i valori dell' Heating rate(HR) ricavati mediante la seguente relazione

$$HR = \frac{SLP \varphi \rho}{C} 1000 \quad (31)$$

Lo stesso procedimento è stato adottato per le nanoparticelle di cobalto ferrite, ottenendo i risultati

¹¹ La polidispersività è un indice che descrive quanto sono variabili le dimensioni delle NPs che compongono un magnetofluido

mostrati in Tabella 5.

Tabella 5: valori del SLP, P e HR al variare di σ e d per leNPs di cobalto ferrite

σ	0	0.2	0.4	a.d.
d0	1.00E-08	1.50E-08	2.50E-08	m
SLPj	470	380	180	W/g
P	1.12E+07	9.06E+06	4.29E+06	W/m ³
dT/dt	3.18E+03	2.57E+03	1.22E+03	°K/s

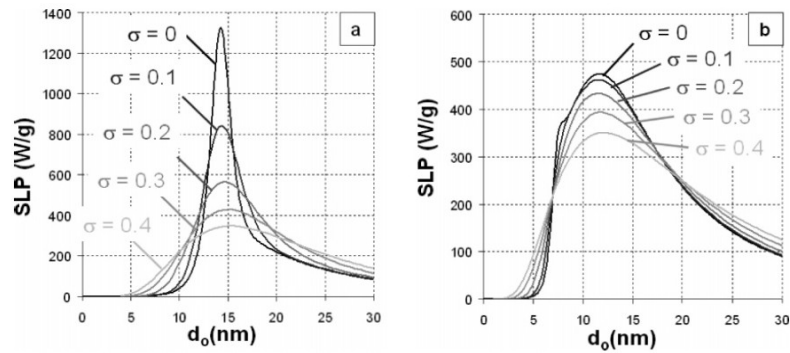


Figura 33: densità di potenza specifica di campioni di maghemite(a) e cobalto ferrite(b) polidispersi in funzione del loro diametro caratteristico.[9],

In Figura 33 è mostrato l'andamento del SLP in funzione del diametro caratteristico delle NPs di maghemite(a) e cobalto ferrite(b), che presenta un andamento a campana.

Rosensweig[8] implementa relazioni riguardanti la densità di potenza basate sul rilassamento di particelle magnetiche a singolo dominio, disperse in una matrice liquida.

La densità di potenza è definita dalla relazione (14), in cui χ_0 è la suscettibilità di equilibrio pari a

$$\chi_0 = \chi_i \frac{3}{\xi} \left(\coth \xi - \frac{1}{\xi} \right) \quad (32)$$

dove $\xi = \frac{\mu_0 M_d H V}{kT}$ con $M_d = M_s / \varphi$ magnetizzazione spontanea della particella in

sospensione e $\chi_i = \frac{\mu_0 \varphi M_d^2 V}{3KT}$.

In questo studio si è valutato l'andamento dell' Heating rate[K/s] in funzione del raggio, al variare dell'indice di polidispersività e del campo magnetico, riscontrando anche qui l' andamento a

campana (Figura 34).

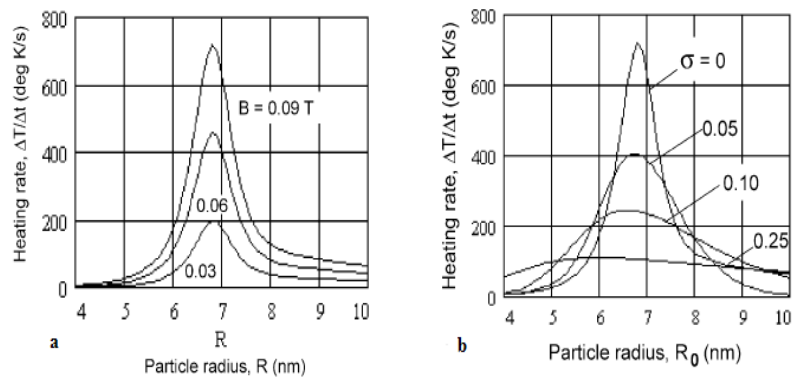


Figura 34: Heating rate di NPs di maghemite in funzione del raggio al variare del campo magnetico(a) e della polidispersività(b)[8]

6 MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

6.1 INTRODUZIONE

L'effetto Mössbauer, scoperto nel 1958 dal fisico R.Mössbauer, consiste nell'emissione senza rinculo di fotoni¹² γ da parte di un nucleo e nel conseguente assorbimento di questi, per risonanza nucleare, da un altro nucleo .

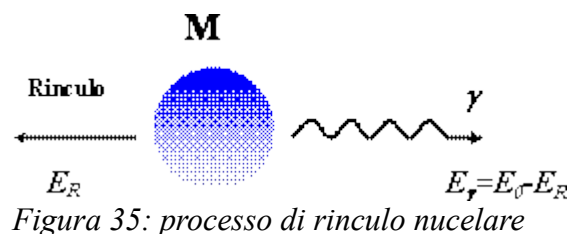
Per osservare l'effetto Mössbauer sono dunque necessari due nuclei:

- come sorgente si utilizza un nucleo che decade da uno stato energetico eccitato ad uno ad energia minore, emettendo il fotone γ ;
- come assorbitore si utilizza un nucleo, uguale al nucleo sorgente, ma allo stato fondamentale, che assorbe il fotone per risonanza.

Prima di analizzare l'effetto Mössbauer, è necessario avere chiari due concetti fondamentali:

il rinculo nucleare e l'effetto Doppler.

- RINCULO: Durante l'emissione e l'assorbimento dei raggi γ ¹³, si ha quasi sempre un fenomeno di rinculo del nucleo. L'atomo che emette il fotone rincula assorbendo una parte di energia dal fotone stesso, il quale conseguentemente non ha più la stessa frequenza di prima e non è in grado di effettuare risonanza con un altro atomo analogo.



Quindi l'energia del fotone emesso E_γ^* sarà data da

$$E_\gamma^* = E_0 - E_r \quad (33)$$

con E_0 rappresentante l'energia coinvolta nel processo, data dalla differenza dei due livelli energetici(quello eccitato e quello stabile), ed E_r l'energia di rinculo dell'atomo pari a

$$E_r = \frac{q^2}{2M} \quad (34)$$

12 Fotone γ : quanto di energia della radiazione elettromagnetica. I quanti sono pacchetti di energia che si comportano come particelle.

13 Raggio γ : forma di radiazione elettromagnetica prodotta dal decadimento gamma, consistente nell'emissione di fotoni a causa del passaggio del nucleo da uno stato energetico eccitato ad uno ad energia minore.

con M massa del fotone e q la quantità di moto del fotone. Quindi, per la conservazione della quantità di moto ($q=mv$), quando il nucleo emette un fotone acquista una quantità di moto uguale e opposta a quella del fotone e quindi anche un'energia cinetica. Questa energia può essere ridotta usando un nucleo sorgente con una massa elevata, poichè, dovendo rimanere costante il prodotto mv , aumentando la massa la velocità diminuisce e di conseguenza anche l'energia diminuisce.

Nei cristalli i nuclei sono legati al reticolo per cui vi è un'elevata probabilità di non avere rinculo nel processo di emissione.[14]

- EFFETTO DOPPLER: è il fenomeno fisico che consiste nella variazione, rispetto al valore effettivo, della frequenza o della lunghezza d'onda percepita da un osservatore raggiunto da un'onda, emessa da una sorgente in movimento rispetto ad esso.

Un nucleo emette un fotone γ con un'energia di 14,4 keV e una quantità di moto pari a

$$q=mv=\frac{hf_0}{c} \quad (35)$$

dove m e v indicano la massa e la velocità del fotone, h la costante di Planck pari a $6,626 \cdot 10^{-34}$ [Js], c [m/s] la velocità della luce e f_0 [Hz] la frequenza del raggio γ emesso.

La variazione di frequenza, dovuta all'agitazione termica delle particelle e percepita come variazione di energia, dipende da quanto velocemente il nucleo si muove rispetto all'osservatore: se il nucleo si muove con velocità v rispetto al campione allora l'osservatore, fermo sul campione, percepirà una frequenza

$$f' = f_0 \left(\frac{v}{v-c} \right) \quad (36)$$

e un'energia

$$E = hf' \quad (37)$$

L'effetto Doppler può essere sfruttato per modificare l'energia dei fotoni emessi e far coincidere i livelli energetici dell'atomo emittente con quelli dell'atomo assorbitore.

6.2 PRINCIPIO DELLA SPETTROSCOPIA MÖSSBAUER

In Figura 36 è mostrato lo schema di un tipico esperimento Mössbauer. Si impiega un campione di ^{57}Co che decade producendo l'isotopo del ferro ^{57}Fe . Il ^{57}Co decade radioattivamente con un tempo di semitrasformazione¹⁴ $t_{1/2}$ pari a 270 giorni producendo l'isotopo del ^{57}Fe in uno stato eccitato chiamato $^{57}\text{Fe}^*$. Il $^{57}\text{Fe}^*$ decade a sua volta nel proprio stato fondamentale, corrispondente all'isotopo stabile ^{57}Fe , in $t_{1/2}=0,2$ ms emettendo raggi γ a 14.4 keV. Quando un fotone γ colpisce un nucleo di ^{57}Fe , nel caso in cui la sua energia corrisponde a quella del salto energetico tra $^{57}\text{Fe}^*$ e ^{57}Fe , si ha un assorbimento di raggi γ per risonanza.

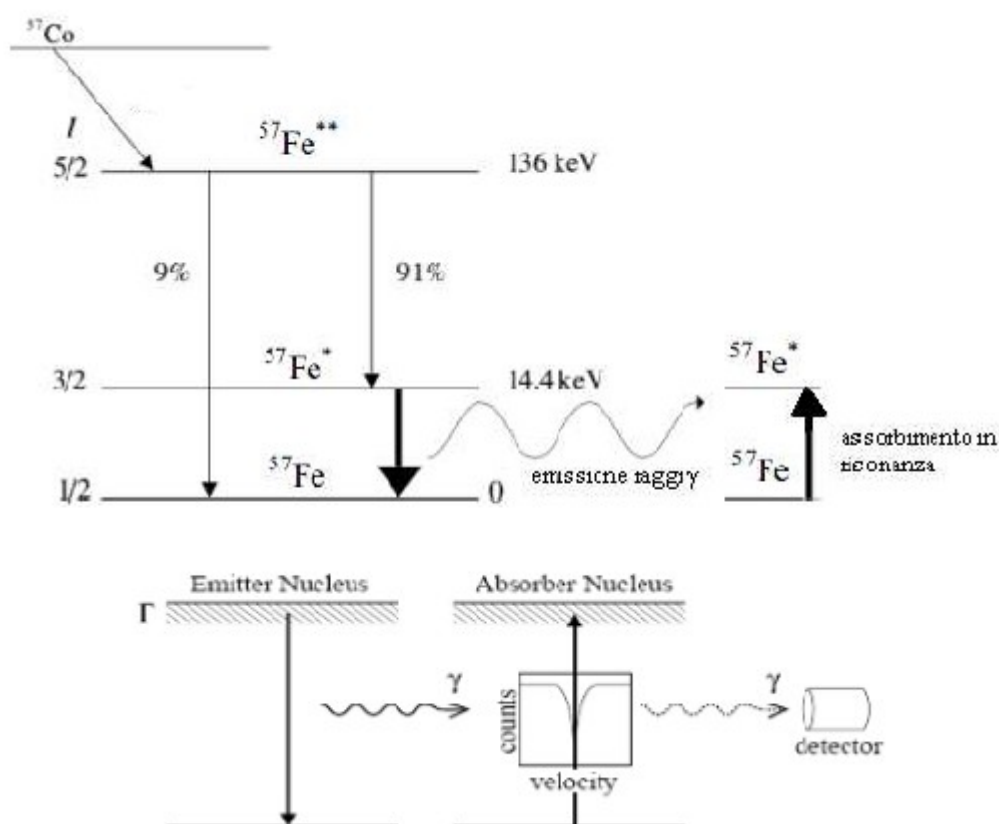


Figura 36: transizioni nucleari per la spettroscopia Mössbauer del ^{57}Co ;

La sorgente dei raggi γ è costituita da un sottile foglio di acciaio contenente ^{57}Co . Il campione, sempre in forma di lamina, è posto di fronte al collimatore, come mostrato in Figura 37.

Per ottenere l'assorbimento risonante, occorre trovare un'energia della sorgente coincidente a quella

¹⁴ Il tempo di semitrasformazione è legato alla vita media τ (=tempo medio delle particelle che esistono prima del decadimento) da $\tau = \frac{1}{\lambda} = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} = 1,44 t_{1/2}$ con λ costante di decadimento. ["Mössbauer Spectroscopy" Yutaka Yoshida, Guido Langouche]

del bersaglio. L'energia del fotone emesso può essere variata sfruttando l'effetto Doppler: la sorgente viene montata su un supporto che si muove a velocità nota.

Si tratta quindi di variare la velocità della sorgente di raggi γ rispetto al campione, fino ad ottenere l'assorbimento. L'assorbimento per risonanza viene osservato a varie velocità e sul rivelatore viene visualizzato il tipico spettro Mössbauer. I dati grezzi dello spettro corrispondono così al numero relativo dei raggi γ , rilevati dopo il passaggio attraverso il campione, in funzione della velocità della sorgente. Ciascun picco coincide con un livello di energia per cui si ha assorbimento.

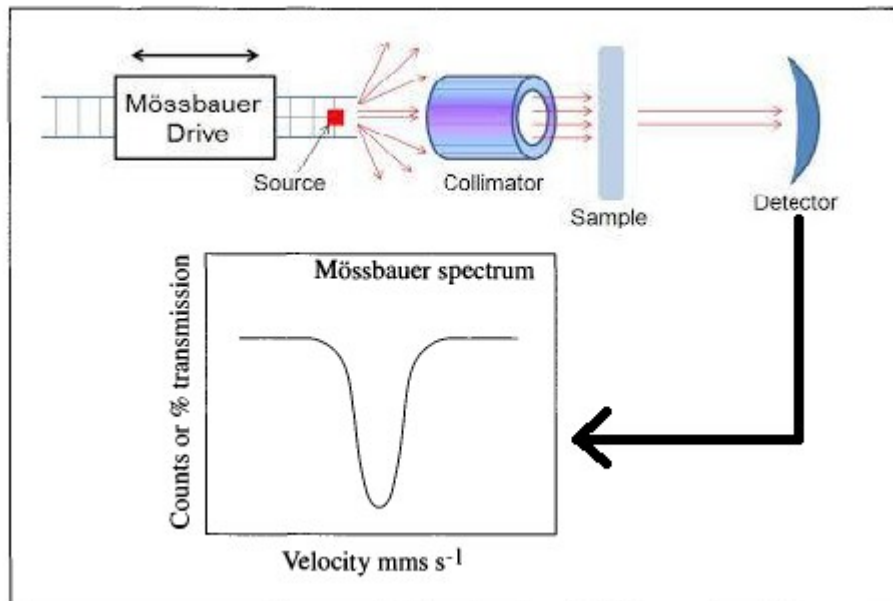


Figura 37: schema sperimentale del setup impiegato nella spettroscopia Mössbauer

6.3 SPETTRI DI ASSORBIMENTO MÖSSBAUER

Negli spettri Mössbauer in ordinata è riportato il numero di fotoni che oltrepassano l'assorbitore in funzione della velocità relativa sorgente-assorbitore.

6.3.1 LARGHEZZA DI RIGA

La spettroscopia Mössbauer si basa sulla capacità di un nucleo di assorbire per risonanza nucleare una radiazione γ emessa dal nucleo eccitato di un uguale isotopo.

La larghezza di una riga dello spettro Mössbauer (Γ), che deriva dall'emissione o dall'assorbimento di un fotone γ , è data dalla seguente relazione di indeterminazione

$$\Delta E = \Gamma = \frac{\hbar}{\tau} = \frac{0.693 \hbar}{t_{1/2}} \quad (38)$$

con $\hbar = h/2\pi$ e τ vita media dello stato eccitato (prima di decadere). È possibile spiegare l'indeterminazione relativa all'energia ΔE , corrispondente alla larghezza di riga, tramite il principio di indeterminazione di Heisenberg¹⁵

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar \tag{39}$$

cioè uno stato eccitato con un tempo di vita media τ presenta un valore di energia distribuita in un intorno di larghezza ΔE , correlata all'indeterminazione della misura del tempo Δt . Lo stato fondamentale può essere considerato come un livello con τ infinito e indeterminazione nulla dell'energia. Le transizioni nucleari da uno stato eccitato ad uno fondamentale comprendono invece tutti i possibili valori di energia nell'intervallo ΔE e la probabilità che esse avvengano sono funzione della distribuzione di energia $I(E)$ che produce una riga spettrale centrata attorno all'energia di transizione più probabile E_0 . (Figura 38)

La larghezza di riga, solitamente indicata con FWHM, può essere definita come la larghezza del picco di distribuzione di energia calcolata a metà dell'altezza del picco stesso.

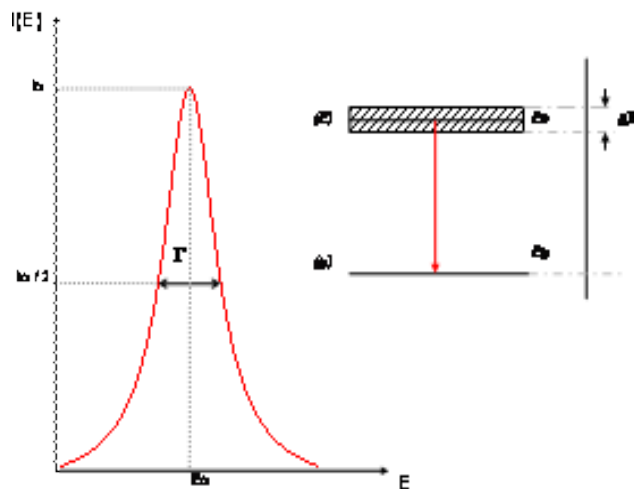


Figura 38: Intensità $I(E)$ in funzione dell'energia di transizione E

Esistono poi delle interazioni, dette iperfini, che determinano la posizione e l'ampiezza della riga di assorbimento.

¹⁵ Questa relazione esprime il concetto secondo cui non è possibile realizzare nessuna misura fra due variabili coniugate contemporaneamente o con la stessa precisione.

6.3.2 INTERAZIONI IPERFINI

Le interazioni iperfini sono interazioni elettromagnetiche fra un nucleo e gli elettroni di un atomo. Queste interazioni provocano variazioni nelle linee di assorbimento dello spettro Mössbauer e possono essere di tre tipi:

1) *Interazioni di monopolo elettrico o shift isomerico(δ)*

Questo tipo di interazione è legata all'interazione Coulombiana¹⁶ fra la carica nucleare che si distribuisce su un volume finito, e la carica elettronica della regione circostante. Nel semplice caso in cui il nucleo della sorgente e il nucleo dell'assorbitore abbiano lo stesso intorno, l'energia di transizione da un livello eccitato al livello fondamentale è la stessa per entrambi. Dunque, l'assorbimento Mössbauer avrà luogo quando la sorgente è stazionaria rispetto all'assorbitore (Figura 39(A)) [15].

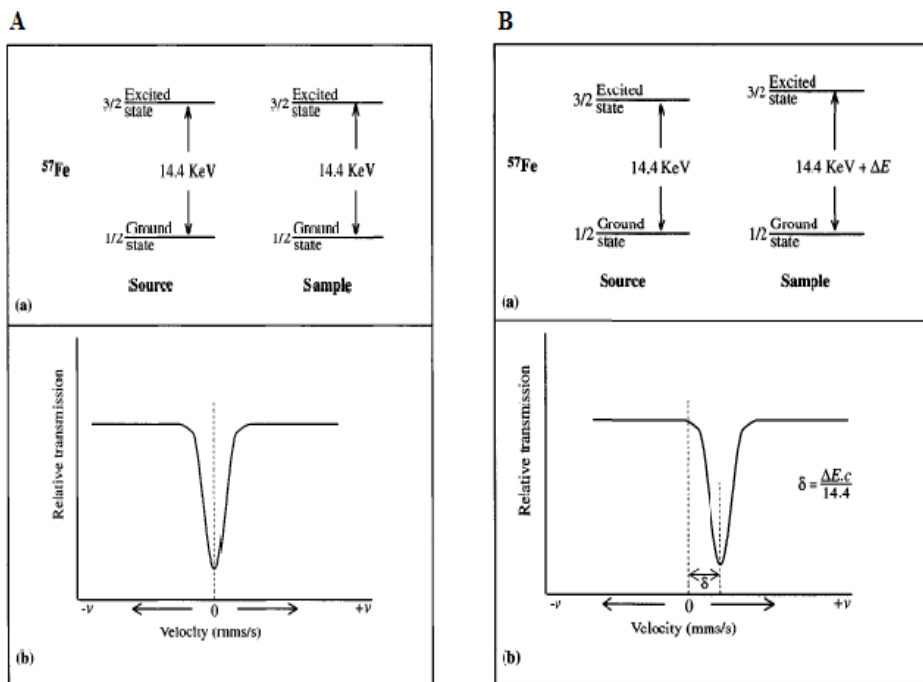


Figura 39: (A)effetto Mössbauer che si ha quando il nucleo ⁵⁷Fe della sorgente ha la stessa energia di transizione del nucleo ⁵⁷Fe dell'assorbitore;(B):(a)effetto Mössbauer per nuclei di sorgente e assorbitore con diversa energia di transizione;(b) spettro Mössbauer corrispondente che presenta uno shift dalla velocità nulla [15]

16 Legge di Coulomb stabilisce l'entità della forza che si esercita tra due cariche, di piccole dimensioni rispetto alla

reciproca distanza, fissate in due punti dello spazio:
$$F = \frac{q_1 * q_2}{r^2}$$

Se la densità elettronica intorno ai nuclei sorgente e assorbitore è diversa, l'energia di transizione sarà differente. Nello spettro Mössbauer, questo fatto coincide con uno "shift" di δ della posizione del picco di assorbimento (Figura 39(B)). Questo shift è lo *shift isomerico* ed è proporzionale alla differenza della densità elettronica dei due nuclidi, che dipende principalmente dalla distribuzione degli elettroni di valenza dell'orbitale *s* poichè sono quelli con la maggiore capacità di penetrare verso il nucleo. Quindi, lo shift isomerico è sensibile al numero degli elettroni di valenza tanto che viene chiamato anche *shift chimico*.

Considerando lo spettro Mössbauer in Figura 39(B) la velocità della sorgente alla quale avviene il massimo assorbimento è δ . La differenza fra i livelli energetici fra la sorgente e l'assorbitore (ΔE) corrisponde allo shift di energia a questa velocità è data da:

$$\Delta E = \frac{E \delta}{c} \quad (40)$$

con E energia del raggio γ della sorgente stazionaria e c la velocità della luce.

Lo spostamento isomerico è utile per la determinazione dello stato di valenza, dell'effetto di schermo degli elettroni e della presenza di leganti. Ad esempio, le configurazioni elettroniche degli ioni Fe^{2+} e Fe^{3+} sono $(3d)_6$ e $(3d)_5$, ciò comporta uno shift diverso dei due spettri Mössbauer.

2) Interazioni di quadrupolo elettrico o *splitting di quadrupolo* (ΔE_Q)

Per spiegare lo shift isomerico è stata considerata una distribuzione di carica nucleare uniforme e a simmetria sferica. Non è sempre detto però che ciò avvenga. Per quanto riguarda gli elettroni, infatti, ciò è evidente considerando le forme degli orbitali *d*: questi orbitali sono quelli maggiormente coinvolti nella formazione dei legami dei composti del ferro e sono altamente direzionali. Ciò riduce la simmetria del campo elettrico intorno al nucleo.

Passando al nucleo, il suo numero quantico di spin¹⁷ I può variare passando dallo stato fondamentale a quello eccitato. Nel caso del ferro, lo stato fondamentale ha un numero quantico di spin $I(^{57}Fe) = \pm 1/2$ mentre lo stato eccitato $I(^{57}Fe^*) = \pm 3/2$. Quando il ferro si trova nello stato $^{57}Fe^*$, la distribuzione di carica non è sferica e l'entità di questa deformazione è definita momento di quadrupolo nucleare Q . L'interazione fra il momento di quadrupolo nucleare e il campo elettrico non omogeneo intorno al nucleo, genera una separazione dello stato di energia nucleare in due sottolivelli. Tale suddivisione è definita *splitting di*

¹⁷ Numero quantico secondario I indica il momento angolare dell'elettrone e definisce la forma dell'orbitale.

quadrupolo ΔE_Q . Sono quindi possibili due transizioni dallo stato fondamentale e nello spettro Mössbauer si avranno due linee corrispondenti a due diverse velocità, come mostrato in Figura 40.

Il ΔE_Q , nello spettro Mössbauer, coincide con l'entità dell'allargamento delle due righe che costituiscono un singolo effetto di assorbimento. Poichè il momento di quadrupolo nucleare è costante per un dato nucleo, ogni variazione dello splitting di quadrupolo è legata alle variazioni del gradiente del campo elettrico ed è sensibile alla distribuzione delle cariche attorno al nucleo di ferro.

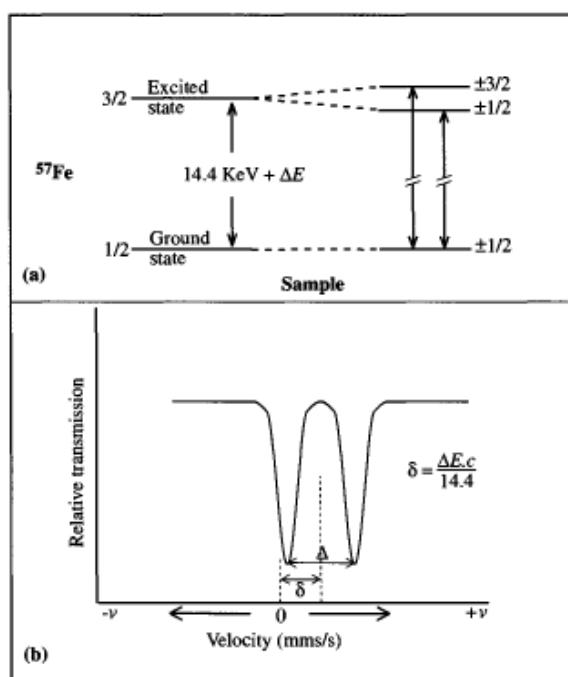


Figura 40: effetto Mössbauer fra nuclei con simmetria non sferica [15]

3) Splitting magnetico (effetto Zeeman nucleare)

Gli elettroni, come tutte le cariche elettriche in movimento, generano un campo magnetico che può interagire con lo spin nucleare. Applicando un campo magnetico esterno si ha la separazione dei livelli energetici nucleari e questo fenomeno viene definito effetto Zeeman. In tal modo, si ottengono $2I+1$ livelli. Nel caso del ferro, saranno 2 livelli per lo stato fondamentale ($I(^{57}\text{Fe})=1/2$) e 4 per lo stato eccitato ($I(^{57}\text{Fe}^*)=3/2$). Questa divisione viene chiamata *splitting magnetico* ΔE_m e comporta una divisione dello spettro Mössbauer in sei linee.

In Figura 41 è mostrato lo spettro Mössbauer del ^{57}Fe quando il nucleo è immerso in un campo magnetico: i livelli energetici sono splittati in $2I+1$ livelli separati. Sono quindi consentite 6 transizioni e conseguentemente 6 picchi nel corrispondente spettro Mössbauer.

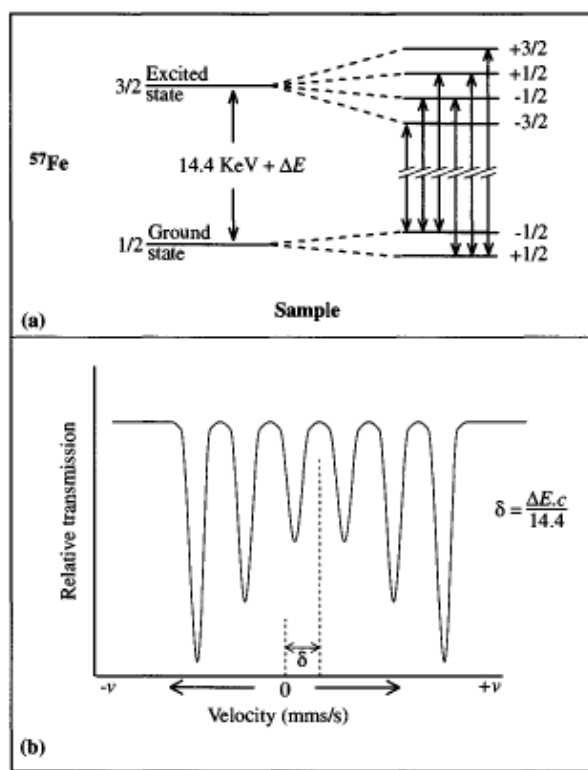


Figura 41: spettro Mössbauer che si presenta quando il nucleo è immerso in un campo magnetico [15]

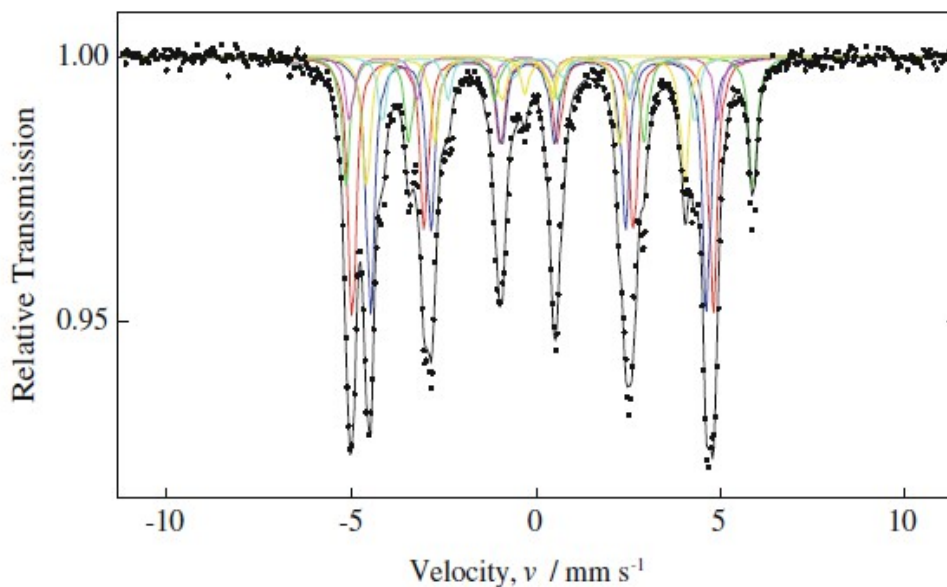


Figura 42: spettro Mössbauer del ^{57}Fe ottenuto a temperatura ambiente: lo spettro consiste di sei differenti sestetti corrispondenti ai sei siti atomici

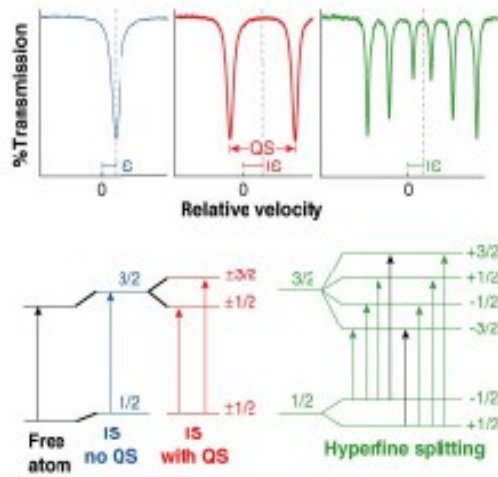


Figura 43: rappresentazione grafica dei parametri iperfini

6.4 ANALISI MÖSSBAUER DELLE NANOPARTICELLE MAGNETICHE

Le misure Mössbauer consentono di ottenere informazioni di natura chimico-fisica sulle specie atomiche analizzate e di determinare le caratteristiche microstrutturali dei cristalli in esame.

L'uso dell'isotopo ^{57}Fe negli esperimenti Mössbauer dà sia informazioni sulla struttura locale che sullo stato di ossidazione, sulla simmetria e sulla distribuzione della carica elettronica.

In Figura 44 è mostrata la struttura del cristallizzato della magnetite.

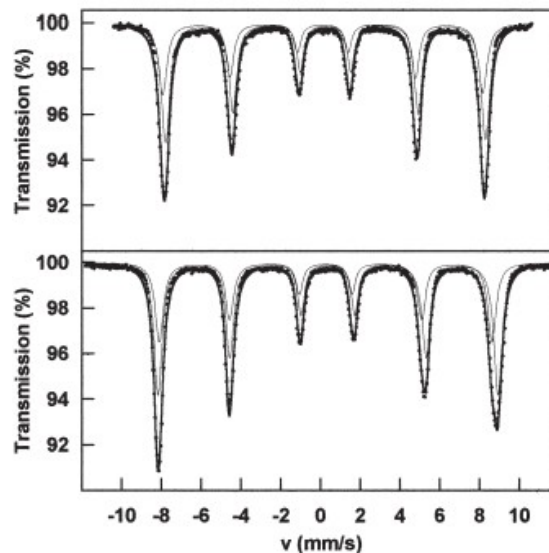


Figura 45: spettro Mössbauer per particelle di magnetite a 300K(sopra) e 8K(sotto): le linee più scure rappresentano le due sestine relative ai siti A e B

In questa struttura cubica sono presenti due siti in cui gli atomi di ferro si trovano negli stati ossidati Fe^{2+} (sito A con simmetria tetraedrica) e Fe^{3+} (sito B con simmetria ottaedrica). Nello spettro Mössbauer sia a temperatura ambiente che alle basse temperature (Figura 45) si rileva uno spettro a sestine.

Per quanto riguarda lo spettro Mössbauer delle particelle di maghemite, invece, si ha un doppietto dominante a temperatura ambiente, ma al diminuire della temperatura prendono gradualmente forma i sei picchi (Figura 46). La presenza dei sestetti, infatti, è una caratteristica tipica di tutti gli ossidi di ferro.

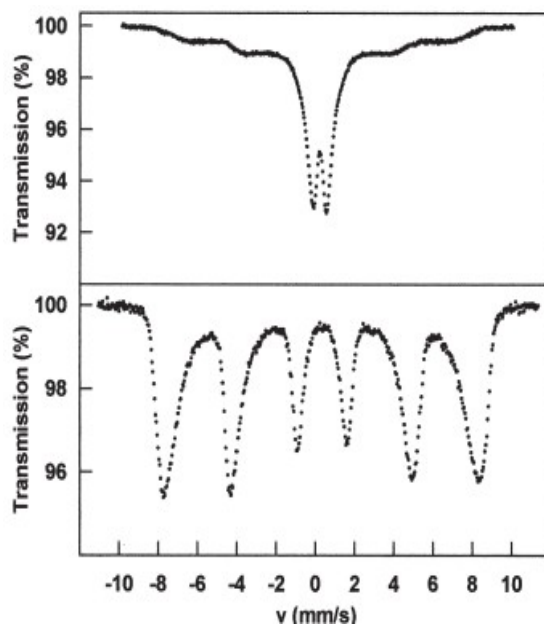


Figura 46: spettri Mössbauer di maghemite a 300K(sopra) e 8K(sotto)

7 ANALISI MORFOLOGICA DEI CAMPIONI

Le nanoparticelle sintetizzate sono stati analizzate dal punto di vista morfologico attraverso la microscopia elettronica a trasmissione(TEM) e a scansione ambientale(ESEM), per determinare dimensione e forma delle NPs. In questo capitolo verrà spiegato il funzionamento di questi dispositivi, i cui risultati saranno mostrati nel capitolo successivo.

7.1 MICROSCOPIA TEM(Trasmission Electron Microscope)

Il microscopio elettronico a trasmissione(Figura 47) si basa sulla collimazione e focalizzazione di un fascio di elettroni su di un provino, nel quale l'immagine viene creata per diffrazione¹⁸. Esso fornisce delle informazioni più specifiche sulla struttura interna del campione analizzato e sulla dimensione delle nanoparticelle rispetto agli altri microscopi elettronici.



Figura 47: microscopio elettronico in trasmissione (TEM) Philips CM200 a 200 kV

¹⁸ Diffrazione: fenomeno associato alla deviazione della traiettoria di propagazione delle onde quando queste incontrano un ostacolo sul loro cammino.

In Figura 48 è mostrato lo schema di un TEM:

partendo dall'alto, è presente un filamento di tungsteno che, una volta scaldato, emette elettroni accelerati che passano attraverso l'anodo forato. Gli elettroni generati dalla sorgente (*electron gun*) per essere opportunamente accelerati richiedono di un elevato potenziale elettrico (100-300KeV).

Le lenti condensatrici focalizzano il fascio sul campione, che deve essere opportunamente dimensionato (~100nm) in modo tale che venga attraversato dagli elettroni. Una volta che il fascio incide sul campione, una parte degli elettroni viene diffratta, mentre l'altra passa indisturbata. Dopo che il fascio ha attraversato il campione, viene focalizzato da una lente obiettivo, fondamentale per la determinazione della risoluzione, che permette la formazione dell'immagine. Seguono l'apertura, posizionata nel piano focale dell'immagine, e il sistema complesso Lente Intermedia-Lente Proiettore in grado di allargare e guidare il fascio verso uno schermo fluorescente. La lente intermedia consente di variare l'ingrandimento e i parametri per la diffrazione mentre la lente proiettore permette la proiezione vera e propria dell'immagine sul sistema di registrazione (CCD) o visualizzazione (schermo fluorescente).

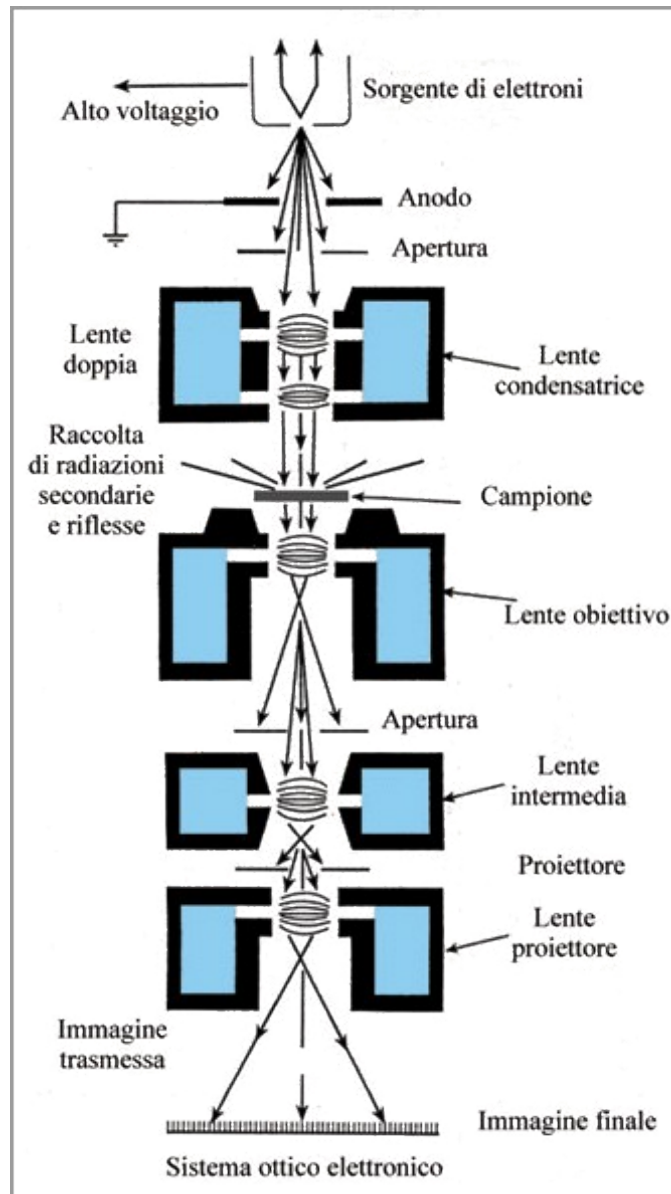


Figura 48: schema di un microscopio elettronico a trasmissione

In Figura 49 è riportata l'immagine TEM delle nanoparticelle C10_2 che mostrano una forma a "fiorellino".

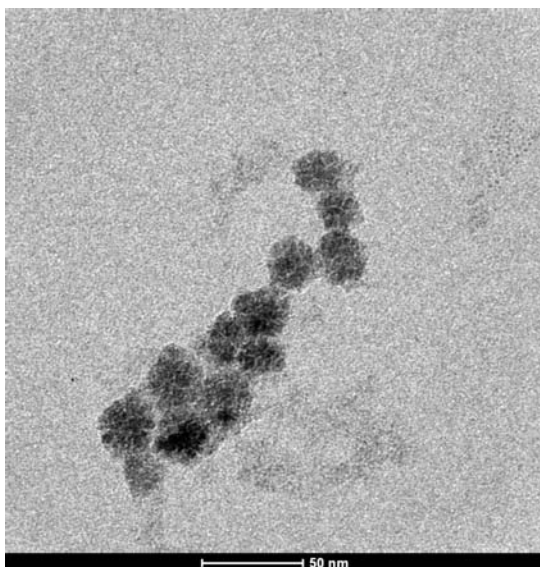


Figura 49: immagine TEM delle NPs C10_2

7.2 MICROSCOPIA ESEM(Environmental scanning electron microscope)

Il microscopio elettronico a scansione ambientale(ESEM), Figura 50, si presenta come una naturale evoluzione della microscopia elettronica a scansione(SEM¹⁹), dal punto di vista elettronico e informatico, e soprattutto come nuovo approccio che consente di superare il vincolo legato alla

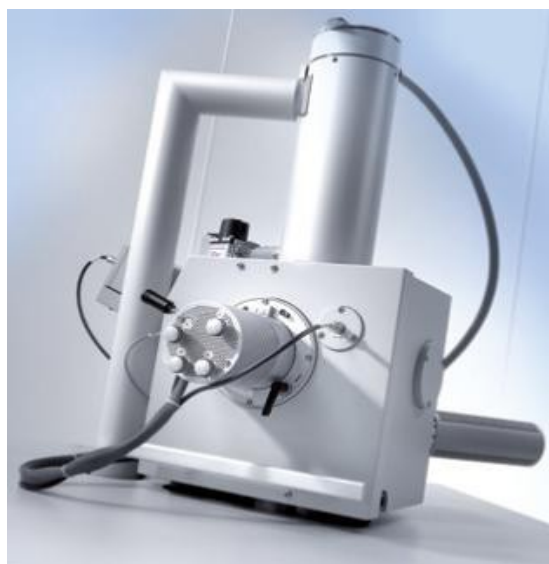


Figura 50: rappresentazione di un microscopio ESEM

¹⁹ SEM: microscopio elettronico a scansione che fornisce informazioni sulle caratteristiche di campioni solitamente solidi, con una risoluzione(riferita al segnale generato dagli elettroni secondari) media di $2 \div 5$ nm.

necessità di operare in condizioni di vuoto elevato(5-10 Torr).

L'analisi al SEM, Figura 51, prevede che il campione d'interesse venga colpito da un fascio di elettroni. Il campione a sua volta emette una serie di particelle, quali elettroni secondari, elettroni retrodiffusi e raggi X. Gli elettroni secondari possiedono un'energia inferiore a 50 eV e provengono dalla profondità di pochi nanometri del campione stesso. Solamente gli elettroni secondari²⁰, in quanto forniscono informazioni ad alta risoluzione sulla morfologia del campione, vengono rivelati da un sensore, convertiti in impulsi elettrici e inviati ad un monitor.

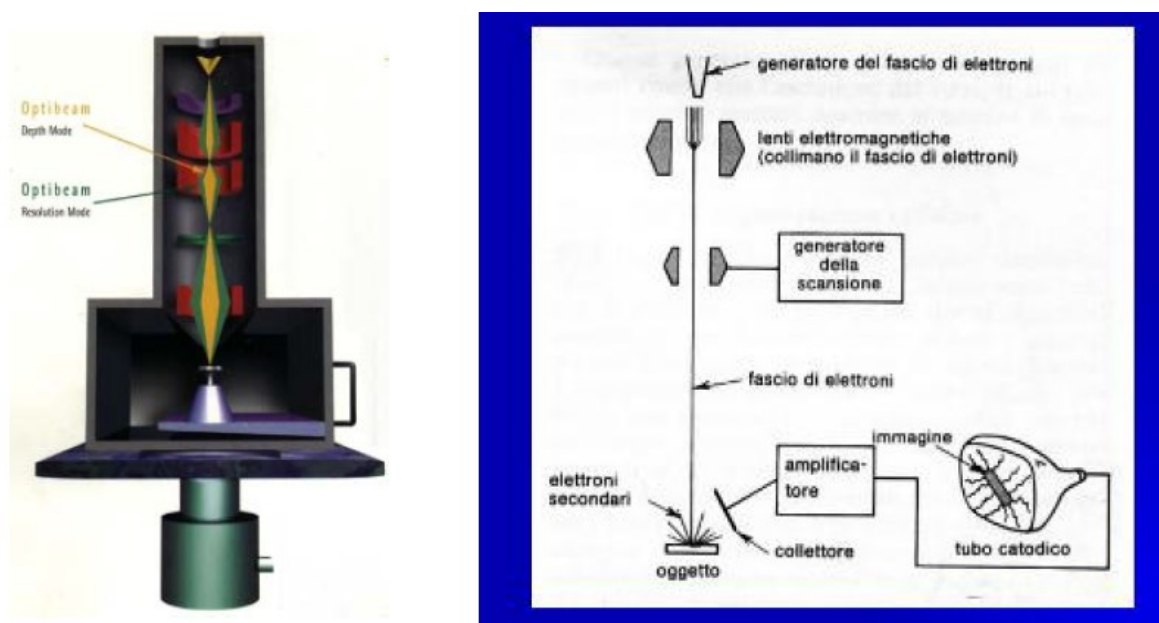


Figura 51: struttura di un microscopio SEM

Il microscopio ESEM mostra un funzionamento diverso rispetto al microscopio SEM. Nel microscopio ESEM, la presenza di una colonna consente di lavorare sia in modalità convenzionale(vuoto elevato in tutta la colonna) sia in modalità controllata di vuoto differenziale: vuoto elevato nella zona filamento-lenti, minore in prossimità del diaframma finale e molto più basso nella camera in cui viene posto il campione. Questo strumento mantiene la stessa risoluzione del SEM (~ 4nm).

La presenza di gas ionizzato all'interno della camera, in cui viene riposto il campione, amplifica per "effetto valanga" il segnale prodotto dal campione investito dal fascio. Infatti le molecole ionizzate del gas neutralizzano le cariche in eccesso sulla superficie del campione consentendo così anche l'analisi dei campioni non conduttori, mentre nel SEM queste cariche in eccesso potrebbero creare un campo elettrostatico sul campione impedendone l'osservazione.

²⁰ Gli elettroni retrodiffusi aumentano il contrasto dell'immagine e i fotoni di fluorescenza X mostrano la composizione chimica della superficie.

L'indagine ESEM con risoluzione di 10µm rivela la morfologia del campione senza alcuna indicazione riguardo la dimensione delle nanoparticelle. In Figura 52 è riportata l'immagine, acquisita con l' ESEM di un campione di nanoparticelle di C10_2. Ad essa viene spesso associata l'analisi EDX(*energy dispersive x-ray spectroscopy*), mostrata in Figura 53, che sfrutta le informazioni dei raggi X emessi dal campione per fornire una determinazione chimica di tutti gli elementi presenti in esso.

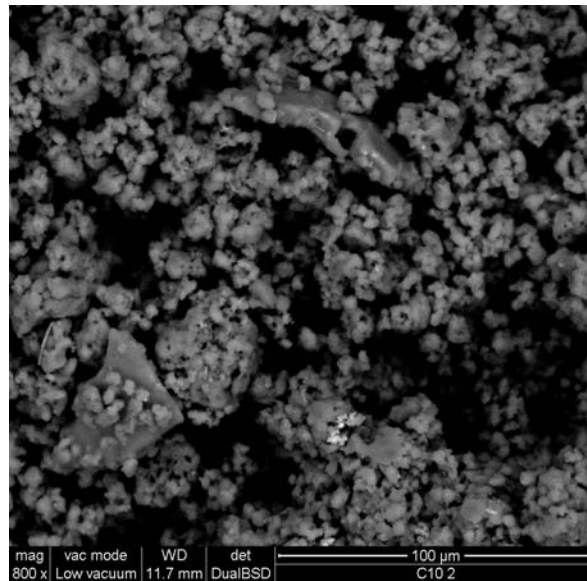


Figura 52: immagine ESEM del campione C10_2

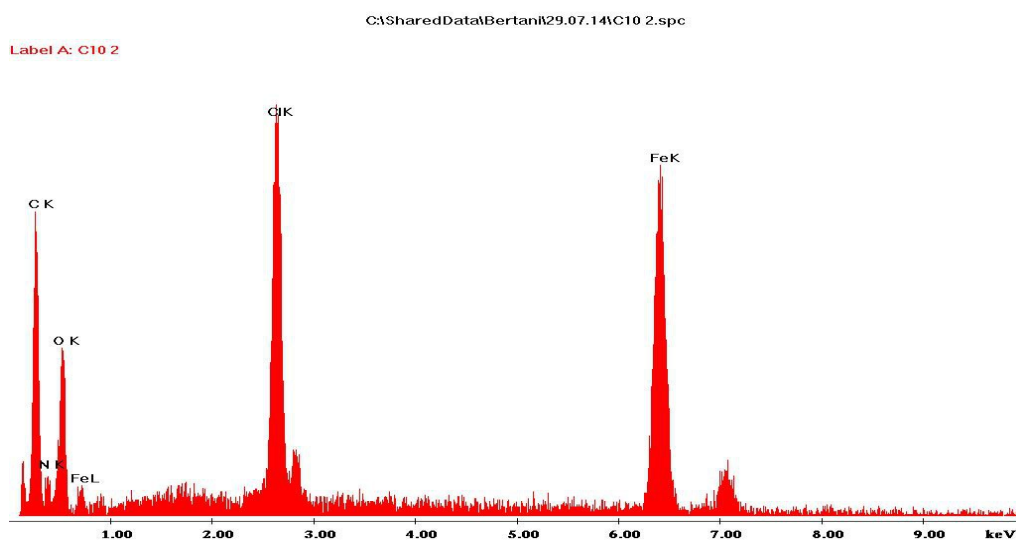


Figura 53: spettro EDX delle C10_2

8 RISULTATI SPERIMENTALI

In questo capitolo sono presentati i risultati della caratterizzazione morfologica e magnetica dei campioni di nanoparticelle magnetiche (NPs) sintetizzati in laboratorio. Successivamente gli stessi sono stati sottoposti ad un campo magnetico, al fine di caratterizzarli dal punto di vista della loro capacità di riscaldamento.

I risultati della caratterizzazione delle NPs sono riportati indicando²¹:

- nome del campione;
- tipo di sintesi;
- forma e dimensione ricavate dalle immagini TEM;
- tipo di cristallo ricavato da misure Mössbauer e/o ESEM;
- magnetizzazione di saturazione e costante di anisotropia magnetocristallina, ricavate dai grafici della magnetizzazione in funzione del campo magnetico e della temperatura rispettivamente;
- riscaldamento sperimentale ottenuto con un opportuno setup di misura;
- infine si è confrontato il riscaldamento ottenuto sperimentalmente con quello calcolabile dai dati ricavati dalla caratterizzazione del nanofluido.

8.1 CARATTERIZZAZIONE FISICO-CHIMICA

Di seguito vengono illustrati gli strumenti e i metodi utilizzati per la caratterizzazione fisica e chimica delle Nps magnetiche sintetizzate dal laboratorio di chimica del dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Padova.

- **TEM**

Il TEM, microscopio elettronico a trasmissione, fornisce informazioni specifiche sulla forma e dimensione delle nanoparticelle grazie all'elevata risoluzione (0.2nm) delle sue immagini. La valutazione della forma e delle dimensioni delle NPs visibili in un'immagine TEM può essere svolta manualmente oppure mediante software automatici.

In ogni caso è possibile ottenere informazioni relative al diametro medio delle NPs e alla variabilità delle dimensioni all'interno di un dato range.

21 **NOTA:** non per tutti i campioni si hanno tutti i dati.

In Figura 54 viene riportata l'immagine TEM di un campione di ferrofluido di ossido di ferro prodotto in laboratorio, dalla quale è possibile ricavare la distribuzione dei raggi delle NPs che lo costituiscono(Figura 55). Un magneto fluido con NPs di diametro variabile all'interno di un certo range è detto polidisperso.

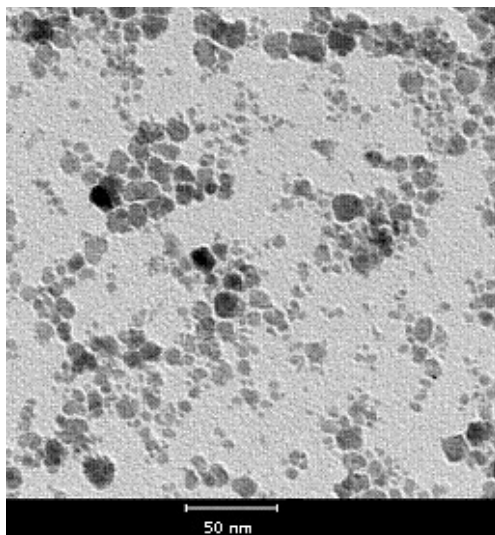


Figura 54: immagine TEM di un ferrofluido con NPs di ossido di ferro

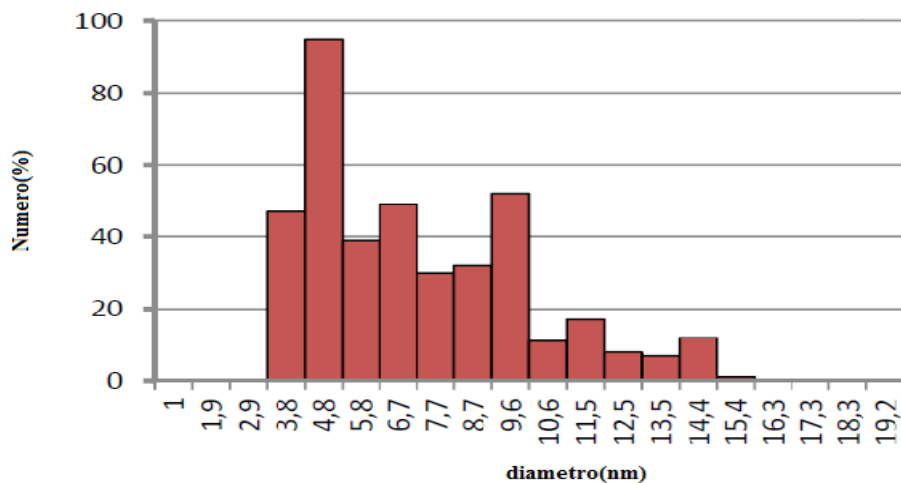


Figura 55: distribuzione dei diametri delle NPs di ossidi di ferro

Da questi dati si ricava il raggio medio e la standard deviation in nanometri. Inoltre si calcola il logaritmo del valore dei singoli raggi delle NPs da cui si valuta una standard deviation adimensionale, relativa ai logaritmi dei raggi, da utilizzare nella valutazione della densità di potenza tenendo conto della polidispersione.

- **ESEM**

L'immagine ESEM mostra la morfologia del campione. Data la minore risoluzione rispetto al microscopio TEM non si riescono a dare indicazioni sulle dimensioni delle NPs.

Nell' ESEM è inoltre integrata la strumentazione EDX(*energy dispersive x-ray spectroscopy*) che sfrutta le informazioni dei raggi X emessi dal campione al fine di quantificare chimicamente gli elementi presenti su di esso e quindi ricavare informazioni sul tipo di composto.

In Figura 56 viene mostrata l'immagine ESEM di un campione di NPs di CoFe_2O_4 inglobate in una matrice cerosa e in Figura 57 il relativo spettro EDX, nel quale si possono notare i picchi caratteristici dei componenti delle NPs.

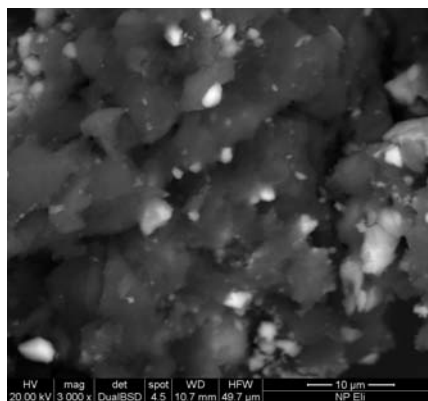


Figura 56: Analisi ESEM di nanoparticelle CoFe_2O_4 inglobate in una matrice idrocarburica di natura cerosa

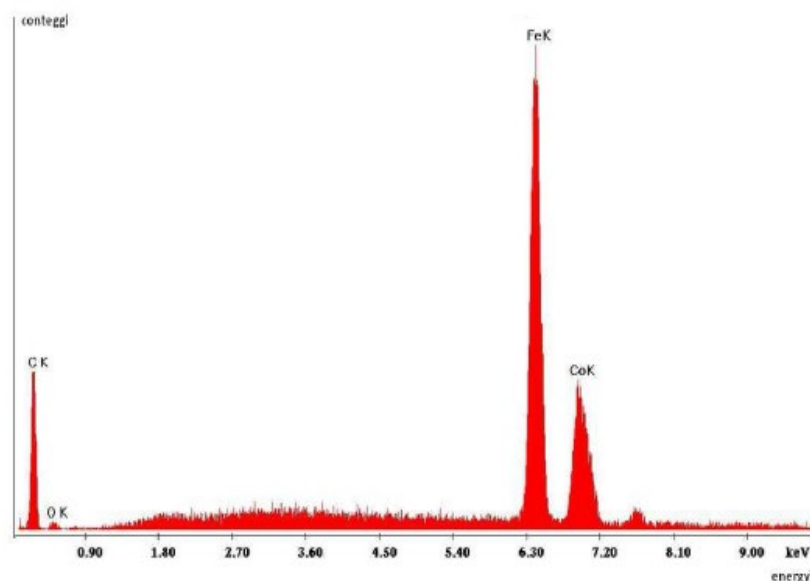


Figura 57: spettro EDX delle NPs CoFe_2O_4

- **MAGNETIZZAZIONE**

Le misure magnetiche, ottenute con un magnetometro SQUID, permettono di ricavare la magnetizzazione di saturazione del materiale e la costante di anisotropia magnetocristallina.

Da queste misure si ottengono due tipi di grafici:

1. Il ciclo di magnetizzazione $M[\text{emu/g}]$ in funzione del campo magnetico applicato $H[\text{A/m}]$, mostrato in Figura 58, dal quale ci si ricava il valore della magnetizzazione di saturazione.

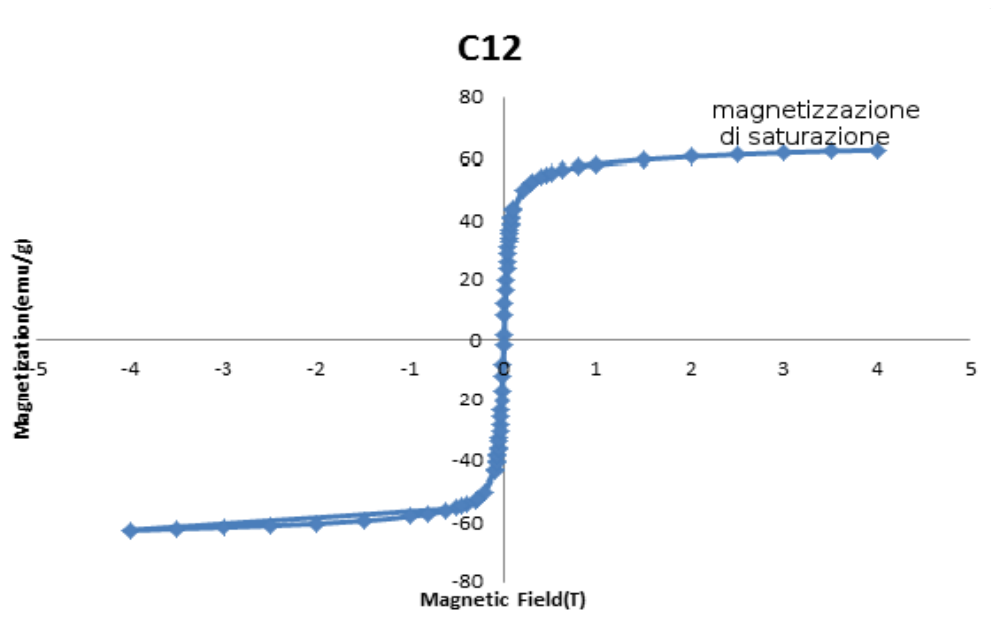


Figura 58: ciclo di magnetizzazione delle NPs C12 a temperatura ambiente(300K)

2. La magnetizzazione $M[\text{emu/g}]$ in funzione della temperatura $T[\text{K}]$, ottenuta in due diverse condizioni:
 - **curva 1**, “zero-field-cooling” (ZFC): la magnetizzazione è misurata nella fase di riscaldamento del campione ottenuta raffreddando inizialmente il campione senza l'applicazione del campo magnetico esterno fino alla temperatura minima possibile e riportando a temperatura ambiente applicando un campo magnetico continuo di intensità 100e (corrispondenti a 796 A/m).
 - **curva 2**, “ field-cooling” (FC): la magnetizzazione è misurata nella fase di riscaldamento del campione ottenuta applicando il campo magnetico sia nella fase di raffreddamento sia di riscaldamento.

Da questo grafico, mostrato in Figura 59, si può ricavare il valore della temperatura di bloccaggio²² T_B che corrisponde al picco rilevabile nella curva ZFC. Dal valore di T_B si può calcolare il valore dell'anisotropia magnetocristallina tramite la seguente relazione:

$$K = \frac{T_B k_B \ln(\tau_m / \tau_0)}{V} \quad (41)$$

dove k_B è la costante di Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K), τ_0 una costante di tempo pari a 10^{-9} s, τ_m il tempo di misura²³ (~10s) e V il volume della particella.

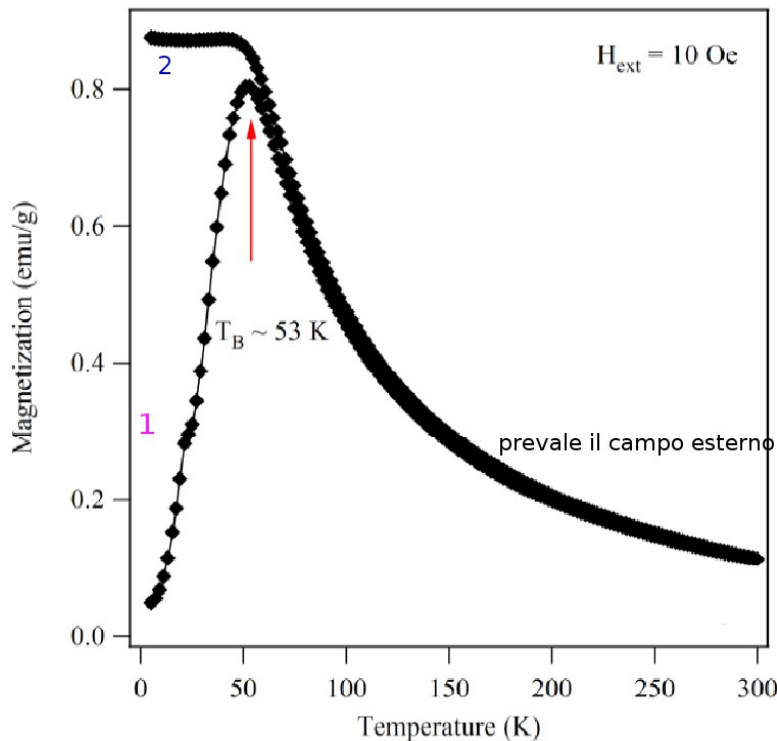


Figura 59: curva di magnetizzazione in funzione della temperatura per il campione C11. (analizzato dopo)

• MÖSSBAUER

Dall'analisi dello spettro Mössbauer, si possono ottenere informazioni riguardanti la struttura atomica di un campione e le interazioni fra le molecole che lo costituiscono:

- Dallo shift isomerico si può rilevare lo stato di ossidazione del nucleo;
- Lo splitting di quadrupolo può rilevare variazioni nella geometria e nella natura

²² T_B : temperatura alla quale le NPs raggiungono la condizione di superparamagnetismo.

²³ La misura per la magnetizzazione è effettuata in un'opportuna finestra temporale.

chimica;

- Lo splitting magnetico (evidenziato dalla presenza del sestetto nello spettro) può rivelare le proprietà magnetiche dei materiali, a seconda che siano paramagnetici, ferromagnetici o antiferromagnetici.

Per quanto riguarda le nanoparticelle di ossidi di ferro (maghemite e magnetite), la tecnica Mössbauer opera su ridotte quantità (10-100 mg) del campione per determinare la presenza di atomi di ferro senza interagire chimicamente con il materiale.

In Figura 60 è mostrato lo spettro Mössbauer di nanoparticelle di maghemite.

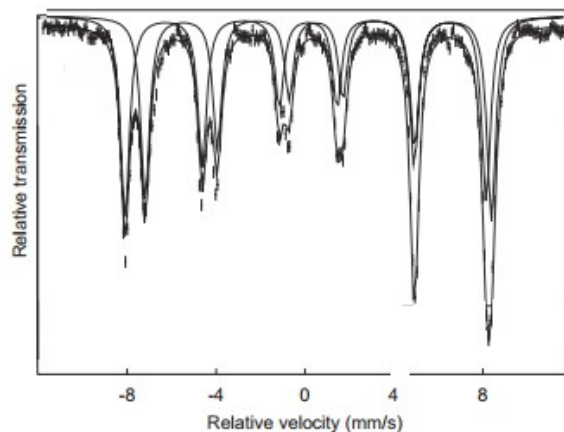


Figura 60: spettro Mossbauer di particelle di maghemite

8.2 ANALISI DEI CAMPIONI

In questo paragrafo si riportano i dati relativi ai campioni di NPs prodotti dal laboratorio di chimica del DII-UNIPD.

8.2.1 C1

Le nanoparticelle C1 sono ottenute per termodecomposizione[16] usando come reagenti : 1,2-tetradecandiolo, oleilamina, acido oleico, ferro acetilacetato ($\text{Fe}(\text{acac})_3$), etere fenilico.

In tal modo si ottengono NPs funzionalizzate con acido oleico solubili in esano.

Dall'analisi delle immagini TEM (vedi Figura 61), mediante il software Pebbles, si è ricavata la forma e la dimensione delle NPs. In questo caso le NPs hanno una forma sferica e un valore medio del raggio di 4.31 nm con una deviazione standard di 0.84 nm.

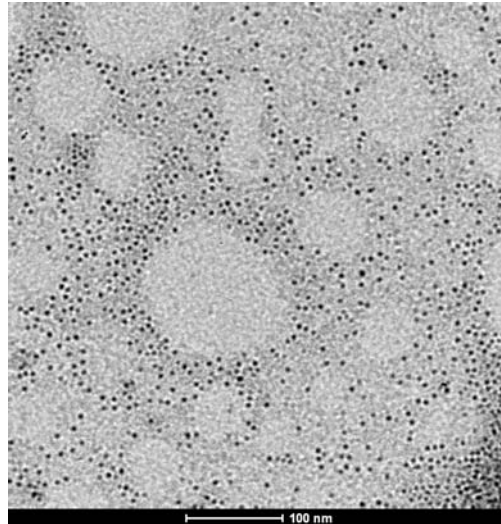


Figura 61: immagine TEM delle NPs C1 a

8.2.2 C5

Le nanoparticelle C5 sono ottenute per co-precipitazione [16], usando come reagenti : $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NH_4OH . In tal modo si ottengono NPs solubili in esano.

Dalle immagini TEM si nota come le NPs non abbiano una forma regolare(Figura 62).

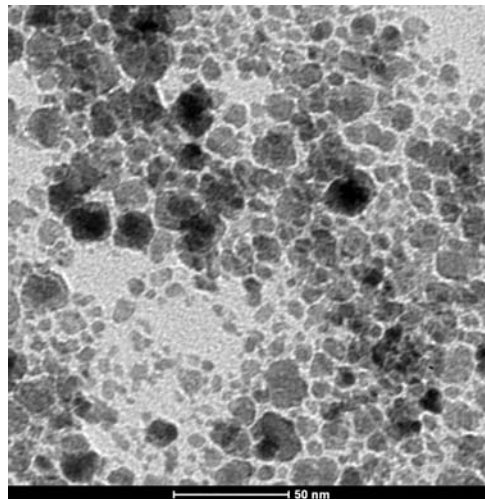


Figura 62: immagine TEM delle NPs C5 a 50nm

In Tabella 6 sono indicate le diverse concentrazioni di polveri disperse per ml di fluido, con cui si sono ottenuti i campioni di NPs C5, C6 e C7.

Tabella 6: concentrazioni delle polveri nei campioni di NPs C5, C6 e C7

ID	Concentrazioni [mg/ml]
C5	37
C6	18,5
C7	9,5

8.2.3 C8

Le nanoparticelle C8 sono ottenute per co-precipitazione [2] usando NPs già formate per co-precipitazione e non ricoperte(C1), trattate con APTES (3-aminopropyl)-triethoxysilane .

In tal modo si ottengono NPs solubili in metanolo.

8.2.4 C10

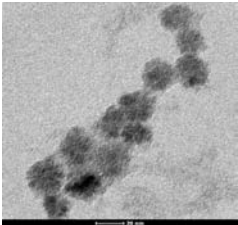
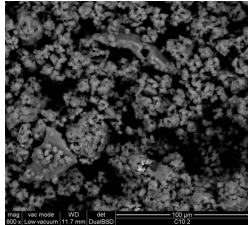
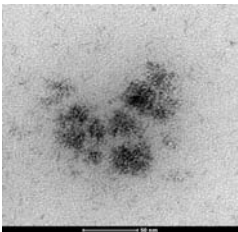
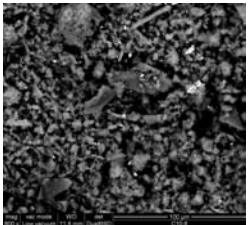
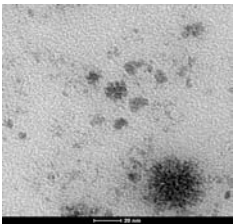
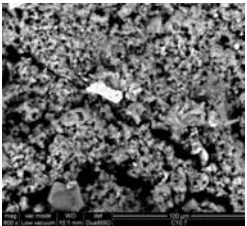
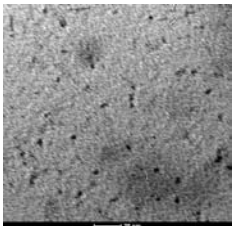

Le nanoparticelle C10 sono ottenute per termodecomposizione[4], usando come reagenti : $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 2-pirrolidone.

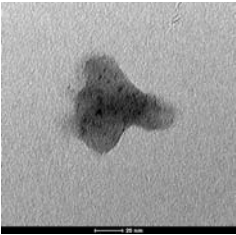
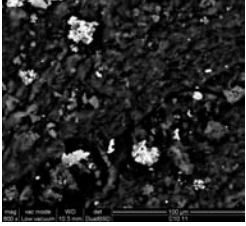
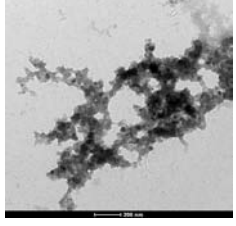
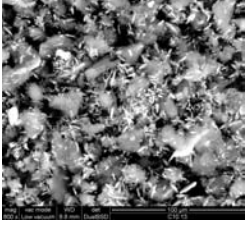
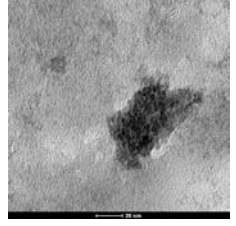
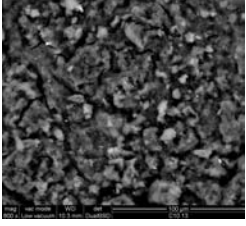
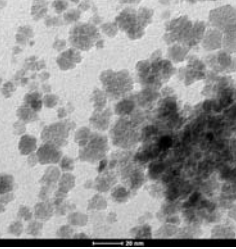
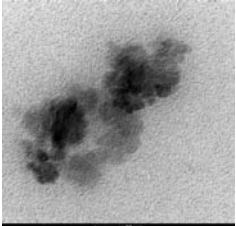
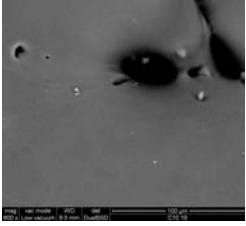
In tal modo si ottengono NPs solubili in solventi polari(PEG, acqua) e ricoperte di 2-pirrolidone.

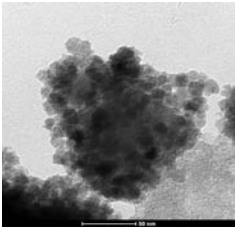
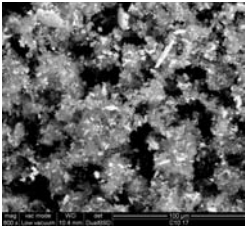
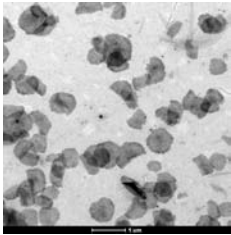
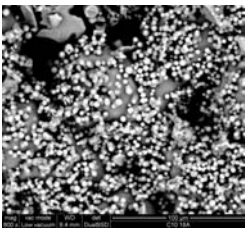
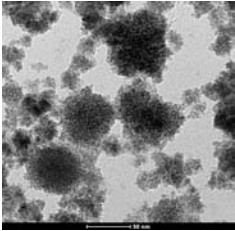
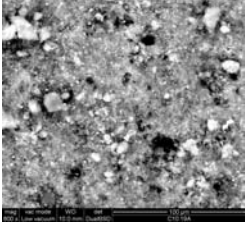
Con questa reazione, variando la concentrazione dei reagenti e le temperature di reazione, sono stati preparati diversi campioni C10_#.

In Tabella 7 vengono mostrate le immagini TEM ed ESEM dei campioni di NPs C10. Inoltre per ciascun campione è riportata la forma delle NPs, il raggio medio e la corrispondente standard deviation in [nm].

Tabella 7 valori di raggio medio e deviazione standard dei campioni di NPs C10. Nelle ultime colonne sono mostrate le corrispondenti immagini TEM ed ESEM

ID	Raggio medio[nm] SD[nm]	TEM	ESEM
C10_2 fiorellino	11.97 ± 3.06		
C10_6	9.36 ± 3.55		
C10_7	8.92 ± 4.12		
C10_9	1.49 ± 0.32		

<p>C10_11</p>	<p>----</p>		
<p>C10_12</p>	<p>9.87 ± 3.63</p>		
<p>C10_13</p>	<p>----</p>		
<p>C10_15 fiorellino</p>	<p>6.04 ± 1.59</p>		<p>---</p>
<p>C10_16</p>	<p>26.04 ± 9.51</p>		

<p>C10_17 fiorellino</p>	<p>----</p>		
<p>C10_18</p>	<p>----</p>		
<p>C10_19 fiorellino</p>	<p>20.42 ± 4.48</p>		

- **C10_2**

Le C10_2 hanno una forma molto irregolare detta a "fiorellino" (Figura 63).

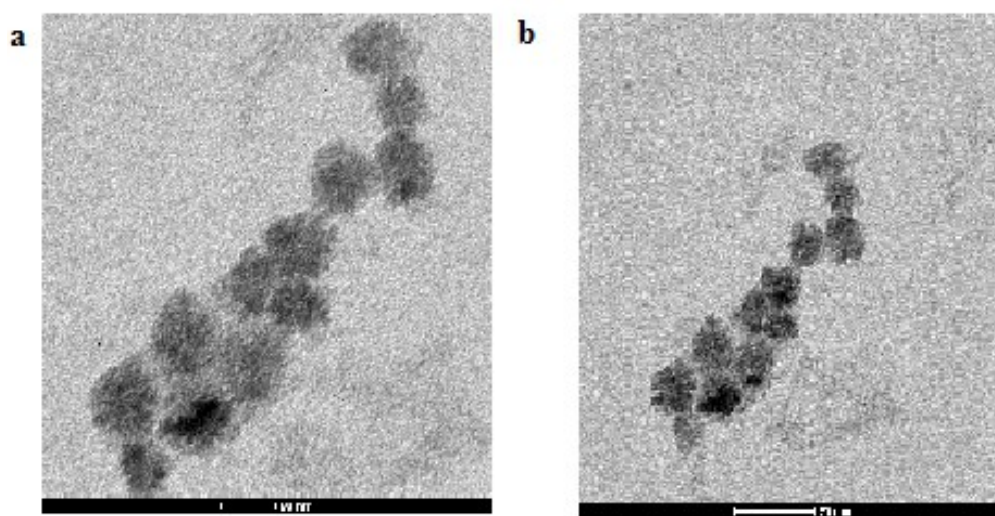


Figura 63 immagini al TEM delle NPs C10_2

Le NPs hanno un raggio medio di 11.97 nm con una deviazione standard di 3.06 nm.

Magnetizzazione

Dal grafico in Figura 64 è possibile osservare l'andamento del ciclo di magnetizzazione in funzione del campo magnetico applicato. Le NPs C10_2 hanno un valore di magnetizzazione di saturazione pari a 21.2 Am²/kg (solitamente indicata in emu/g, unità del sistema CGS²⁴).

Dalla curva della magnetizzazione in funzione della temperatura valutata in condizioni ZFC, Figura 65, si ricava la temperatura di bloccaggio, che è pari a 235K. Tramite la (41) è possibile determinare il valore dell'anisotropia magnetocristallina K pari a 1.05 10⁴ J/m³.

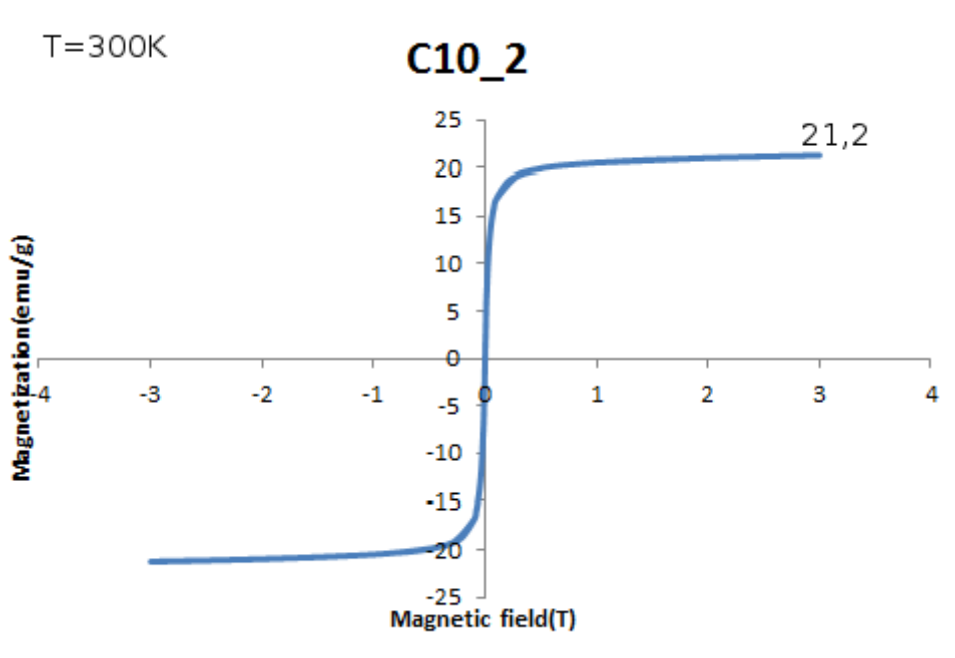


Figura 64 ciclo di magnetizzazione delle NPs C10_2 a temperatura ambiente(300K)

24 Sistema CGS è un sistema di unità di misura che si basa sulle tre unità centrimetro-grammo-secondo.

1 emu/g=1 Am²/kg

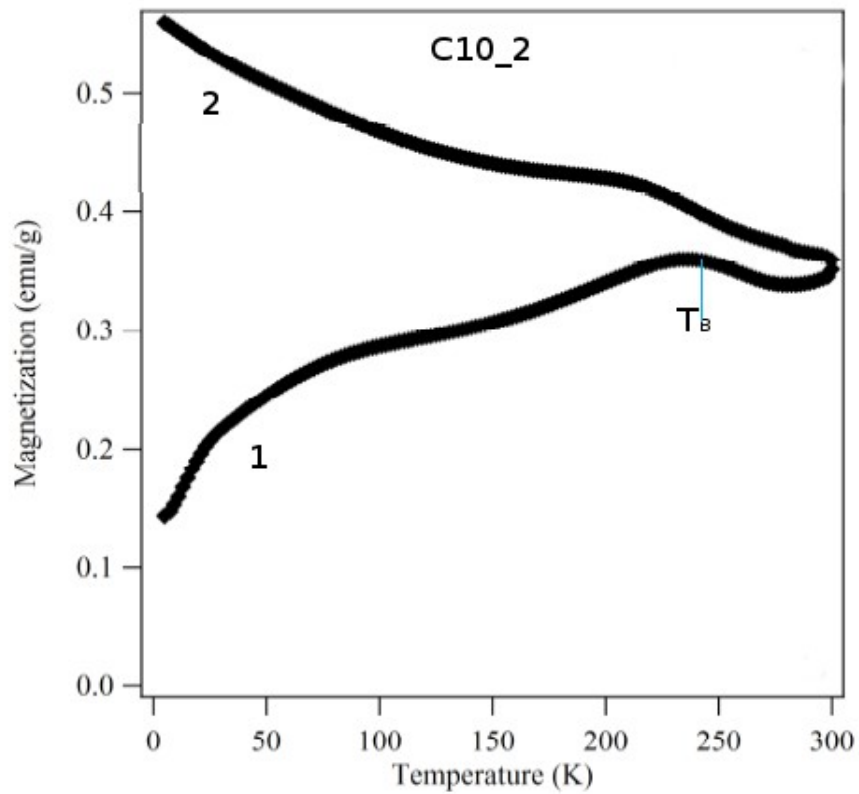


Figura 65: curva di magnetizzazione in funzione della temperatura per il campione C10_2

Mössbauer

Dallo spettro Mössbauer in Figura 66 si può osservare la presenza di un doppietto sia a temperatura ambiente (300K) che a bassa temperatura (30K), quest'ultimo allargato a causa del rilassamento superparamagnetico, compatibile con le dimensioni piccole (11.97nm) delle NPs. Si ricava che si tratta probabilmente di NPs di magnetite.

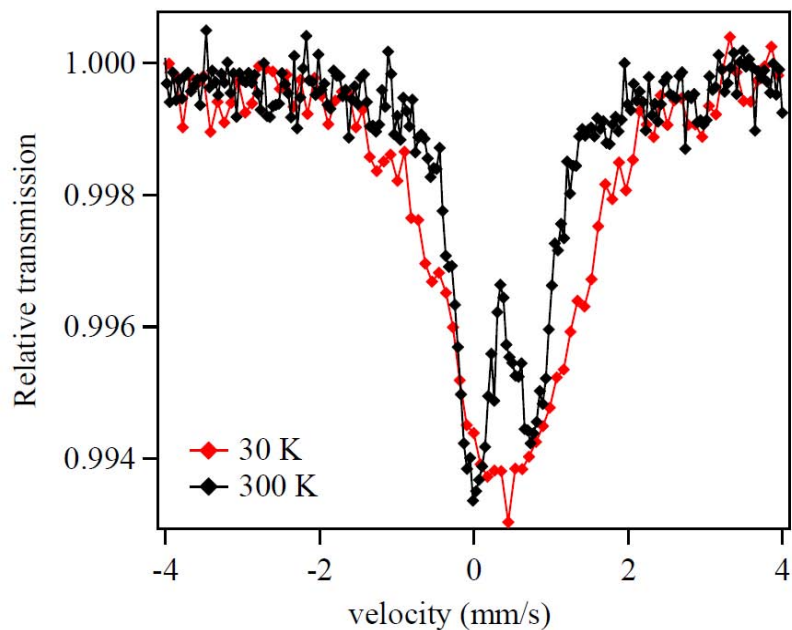


Figura 66: spettro mossbauer delle NPs C10_2

- **C10_6**

La figura 67 mostra le immagini TEM ottenute osservando il campione C10_6.

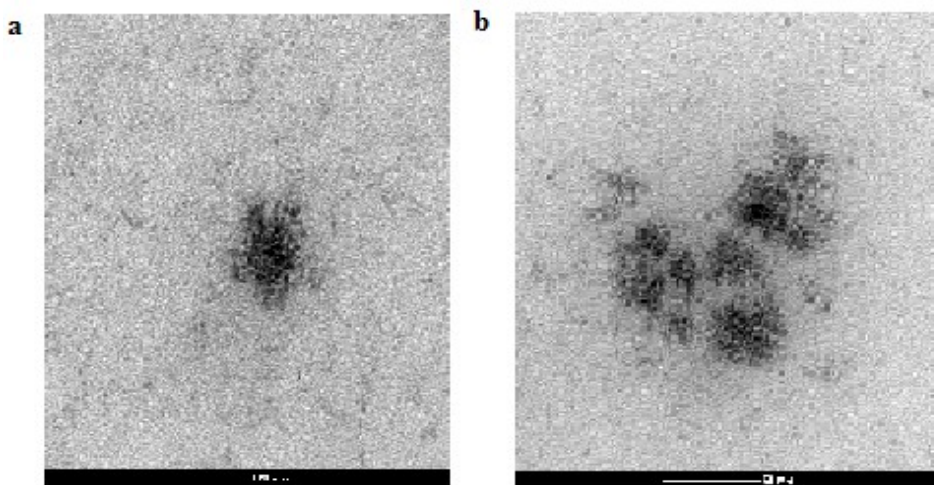


Figura 67: immagine TEM delle NPs C10_6

Queste NPs hanno un raggio medio di 9.36 nm con una deviazione standard pari a 3.55nm. Dal grafico in Figura 68 è possibile osservare l'andamento del ciclo di magnetizzazione delle NPs C10_6 in funzione del campo magnetico applicato, misurato a 6 K e 256K. Dalla curva a 256K si ricava il valore di magnetizzazione di saturazione pari a 1.59 emu/g.

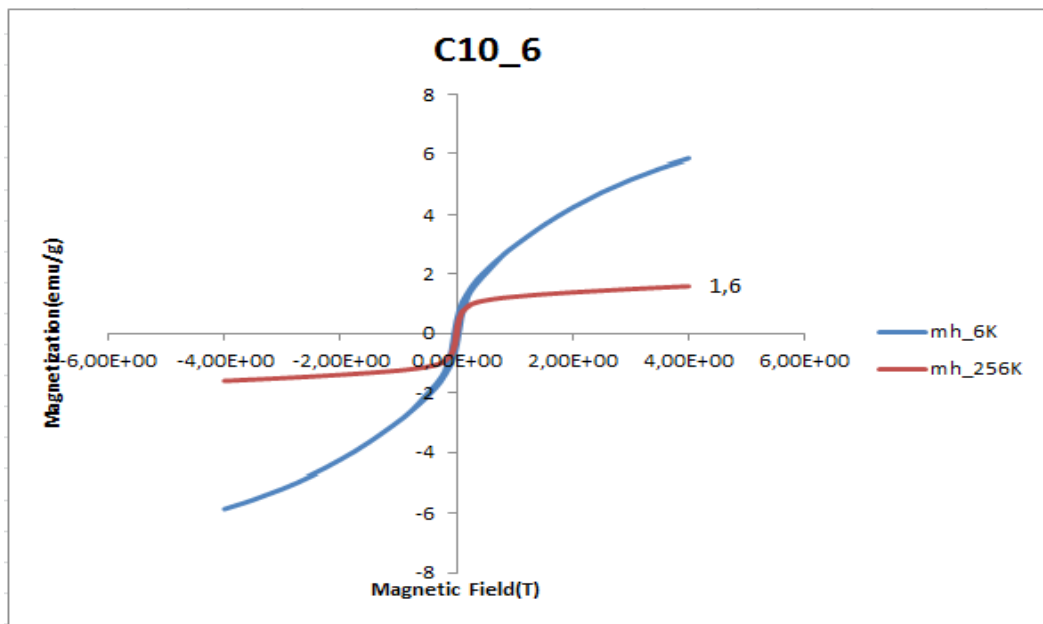


Figura 68: ciclo di magnetizzazione delle NPs C10_6 a 6K e 256K

Si può notare che a 6K la magnetizzazione di saturazione è più alta (>6 emu/g).

Dalla curva della magnetizzazione in funzione della temperatura, Figura 69, si ricava il valore della temperatura di bloccaggio, pari a 40 K, e tramite la (41) è possibile determinare il valore dell'anisotropia magnetocristallina pari a $3.7 \cdot 10^3 \text{ J/m}^3$.

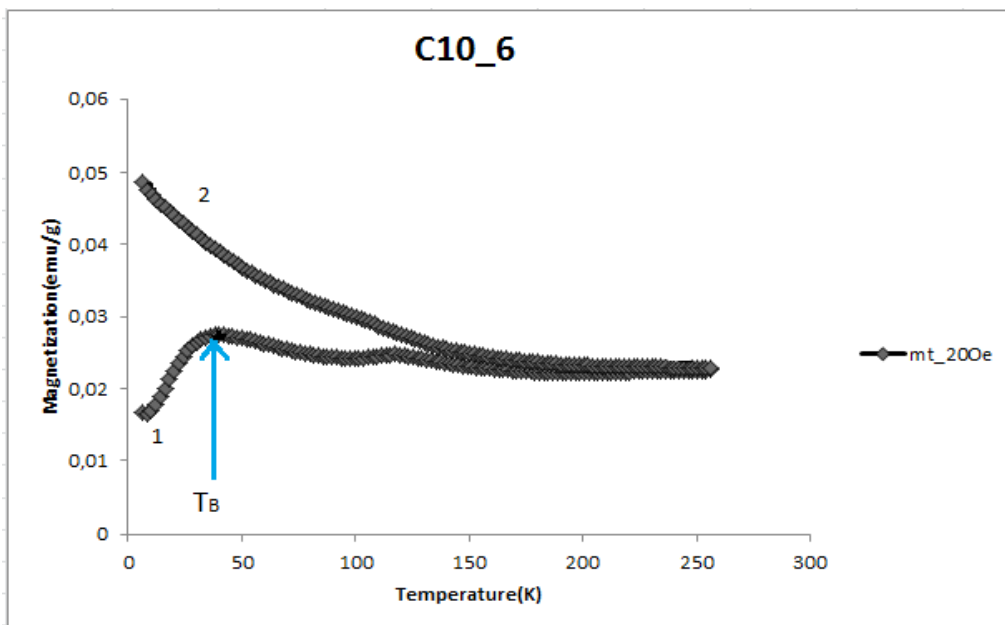


Figura 69: curva di magnetizzazione in funzione della temperatura per il campione C10_6

- **C10_7**

In Figura 70 vengono mostrate le immagini TEM ottenute per le NPs C10_7.

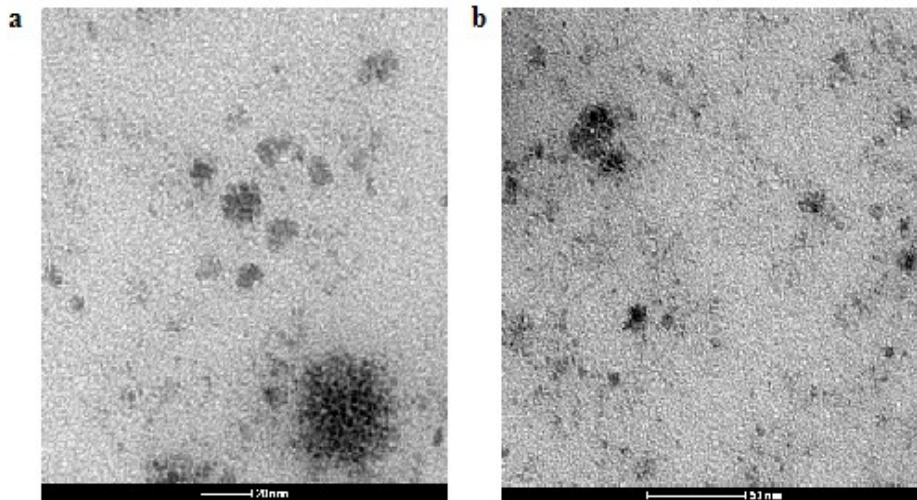


Figura 70: immagine TEM delle C10_7

Le NPs hanno un raggio medio di 8.92 nm con una deviazione standard pari a 4.12 nm.

Magnetizzazione

Dal grafico in Figura 71 è possibile osservare l'andamento del ciclo di magnetizzazione delle NPs C10_7 in funzione del campo magnetico applicato, misurato a temperatura ambiente(300K). Le C10_7 hanno un valore di magnetizzazione di saturazione pari a 4.89 emu/g.

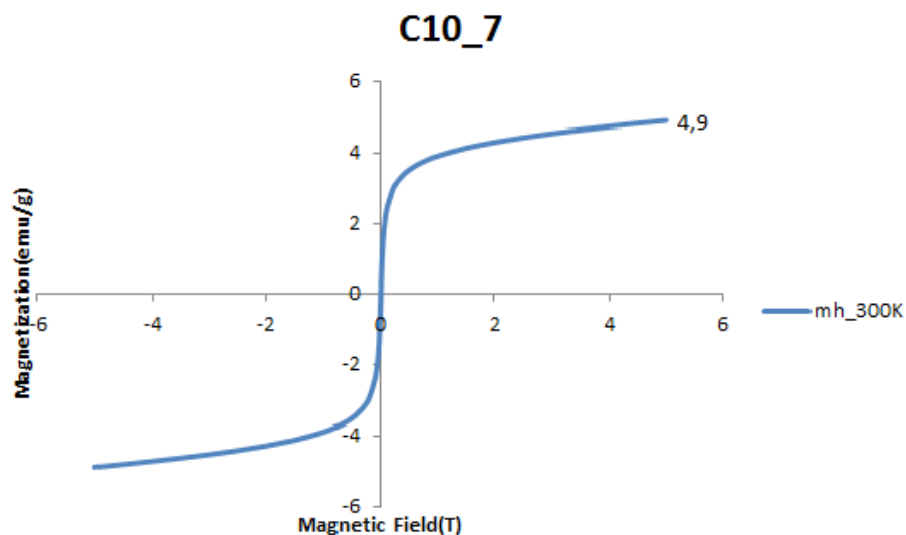


Figura 71: ciclo di magnetizzazione delle NPs C10_7 a temperatura ambiente(300K)

Dalla curva della magnetizzazione in funzione della temperatura in condizioni ZFC, Figura 72, si risale alla temperatura di bloccaggio, pari a 63.9 K, e al valore dell'anisotropia magnetocristallina pari a $8,18 \cdot 10^3 \text{ J/m}^3$.

Le NPs C10_7 hanno un valore di magnetizzazione maggiore rispetto alle C10_6 (4.9emu/g contro 1.6emu/g), ma non comparabile a quello delle C10_2.

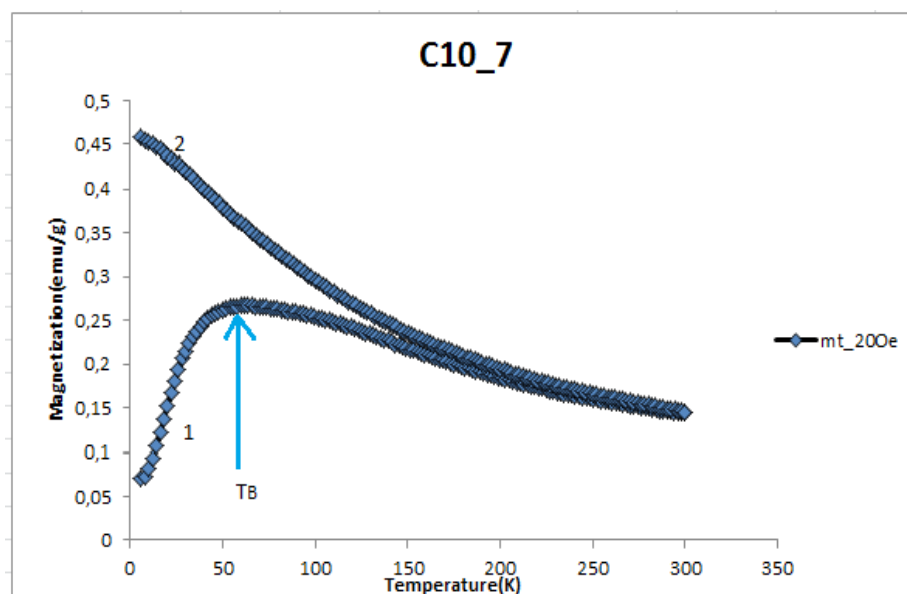


Figura 72: curva di magnetizzazione in funzione della temperatura per il campione C10_7

- C10_8

In Figura 73 sono riportate le immagini TEM delle C10_8.

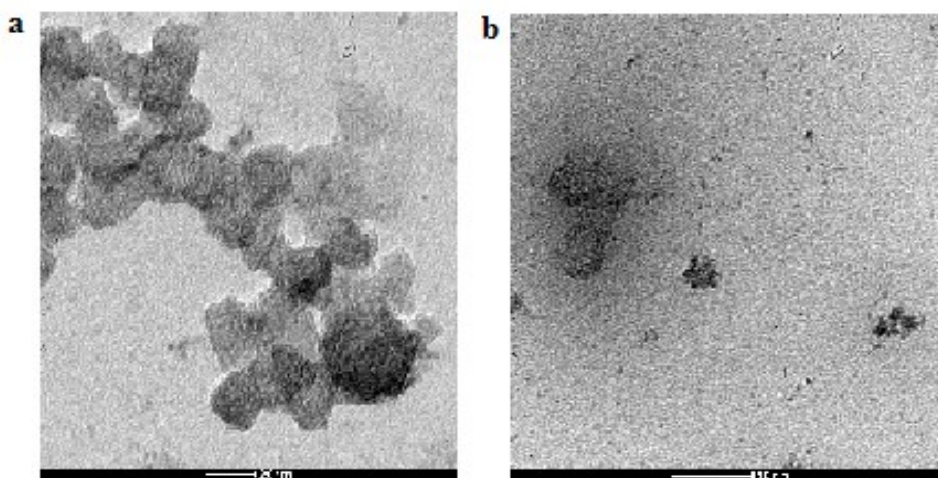


Figura 73: immagini al TEM delle NPs C10_8

Le NPs hanno un raggio medio di 2.52 nm con una deviazione standard pari a 0.73 nm.

Magnetizzazione

Dal grafico in Figura 74 è possibile osservare l'andamento del ciclo di magnetizzazione delle NPs C10_8, in funzione del campo magnetico applicato, misurato a 6K, 50K e 300K. Dalla curva a temperatura ambiente(300K) si ricava il valore della magnetizzazione di saturazione pari a 0.031emu/g. Per temperature minori il valore della magnetizzazione di saturazione aumenta (vedi curva mh_6K e mh_50K in Figura 74).

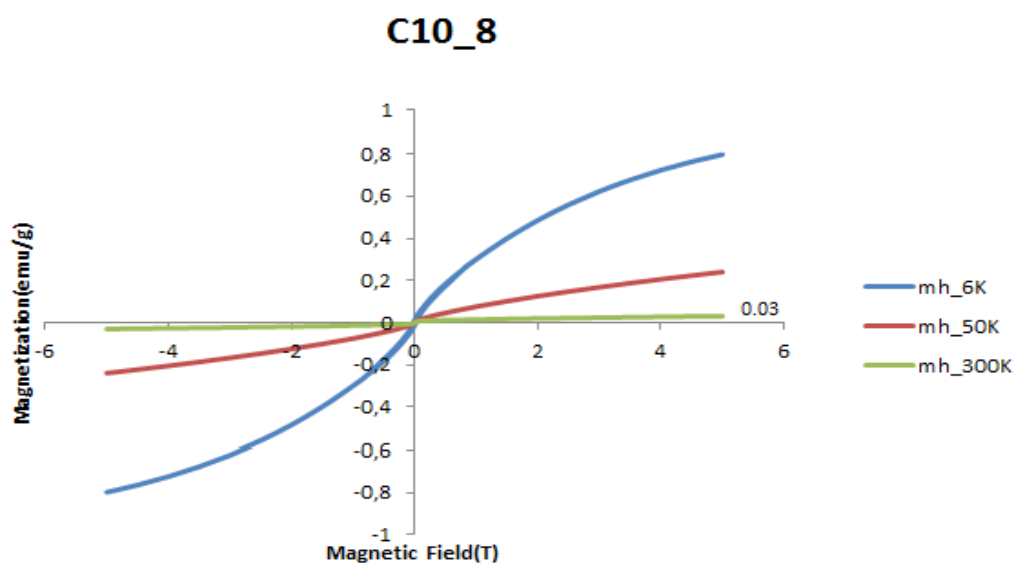


Figura 74: ciclo di magnetizzazione delle NPs C10_8 a 6K, 50K e 300K

Dal valore di magnetizzazione di saturazione, a temperatura ambiente, si può dedurre che queste nanoparticelle sono poco magnetiche.

Dalla curva della magnetizzazione in funzione della temperatura in condizioni ZFC, Figura 75, si ricava la temperatura di bloccaggio, pari a 48 K, e il valore dell'anisotropia magnetocristallina pari a $233.15 \cdot 10^3 \text{ J/m}^3$.

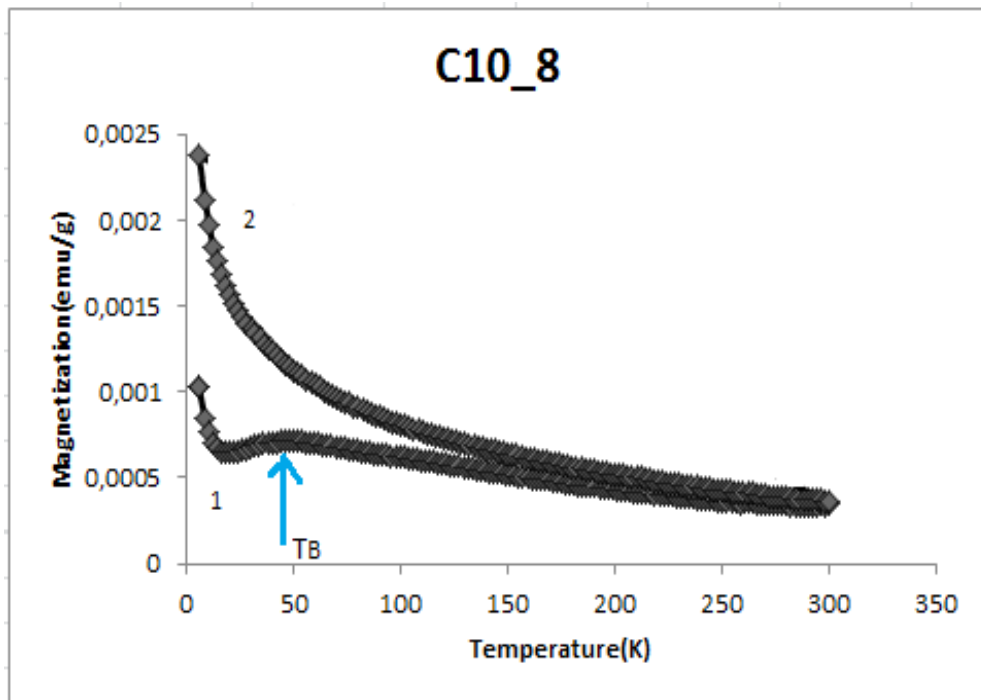


Figura 75: curva di magnetizzazione in funzione della temperatura per il campione C10_8

Mössbauer

La Figura 76 mostra lo spettro Mössbauer delle C10_8 ottenuto per temperature che vanno da 25K fino a temperatura ambiente(300K): si può notare come, all'aumentare della temperatura, il singolo picco tende a diventare un doppietto(corrispondente allo splitting di quadrupolo). A 300K si ha uno spettro molto simile a quello delle C10_2.

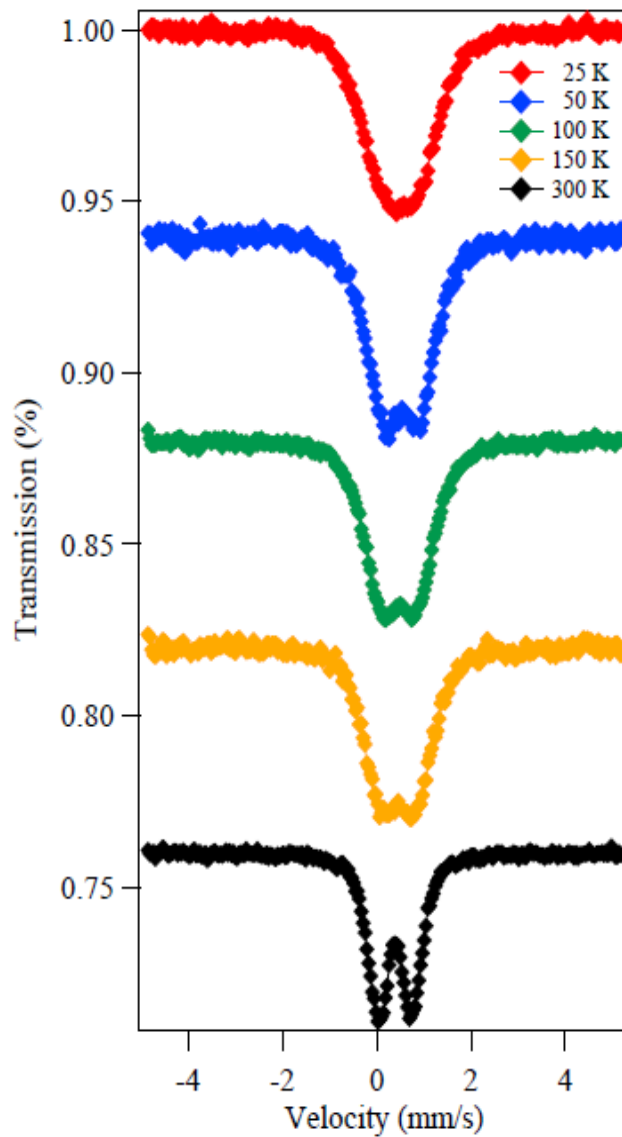


Figura 76: spettro Mossbauer delle C10_8 per diversi valori di temperatura

In Tabella 8 sono riassunti i valori ottenuti per la magnetizzazione di saturazione e l'anisotropia magnetocristallina di alcuni campioni di NPs della serie C10_#.

Tabella 8 valori della magnetizzazione di saturazione e dell'anisotropia magnetocristallina dei campioni C10_#

ID	Md[emu/g]	K[J/m ³]
C10_2	21,2	10,5·10 ³
C10_6	1,59	3,73·10 ³
C10_7	4,89	8,18·10 ³
C10_8	0,03	233,15·10 ³

8.2.5 C11

Sintesi[4] di accrescimento di nanoparticelle di tipo C1 da 4 a 6nm, usando come reagenti : nanoparticelle C1, 1,2-tetradecandiolo, oleilammina , acido oleico, ferro acetilacetato (Fe(acac)₃), etere benzilico.

In tal modo si ottengono NPs funzionalizzate con acido oleico solubili in esano.

Le NPs così ottenute hanno una forma sferica e una dimensione molto regolare(vedi Figura 77). Esse hanno un raggio medio di 3.43 nm e una deviazione standard di 0.66nm.

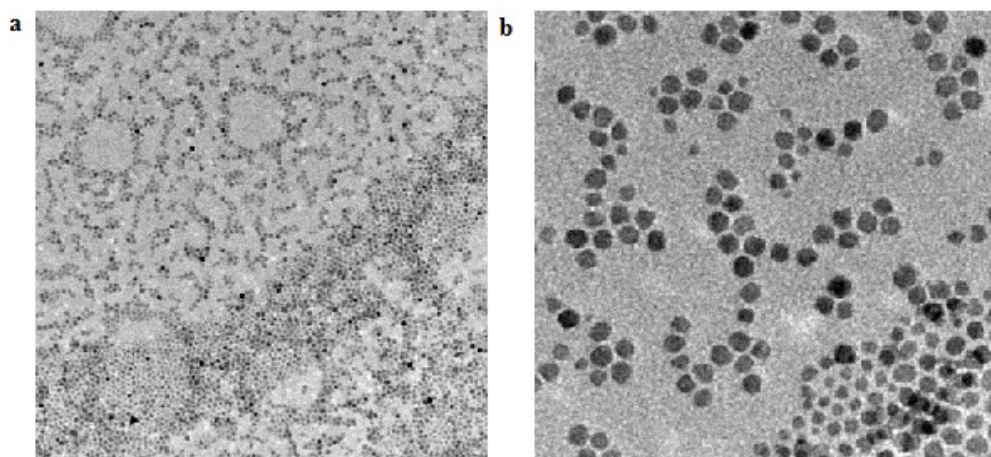


Figura 77: immagini al TEM delle NPs C11

Magnetizzazione

Dal grafico in Figura 78 è possibile osservare l'andamento del ciclo di magnetizzazione in funzione del campo magnetico applicato. Si vede che le NPs C11 sono superparamagnetiche e hanno un valore di magnetizzazione di saturazione pari a 49.4 emu/g.

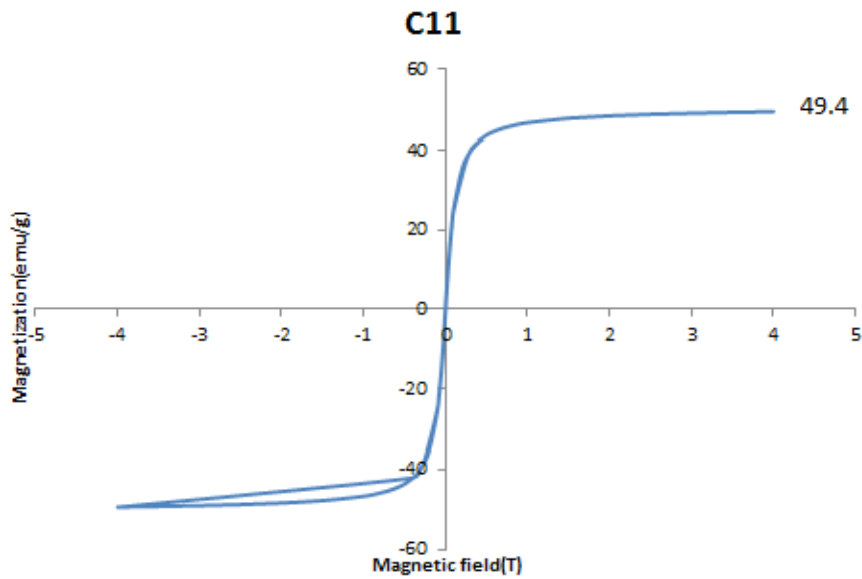


Figura 78: ciclo di magnetizzazione delle NPs C11 a temperatura ambiente(300K)

Dalla curva di magnetizzazione in funzione della temperatura in condizioni ZFC, Figura 79, si ricava la temperatura di bloccaggio, pari a 53K, e il valore dell'anisotropia magnetocristallina pari a $1.5 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$.

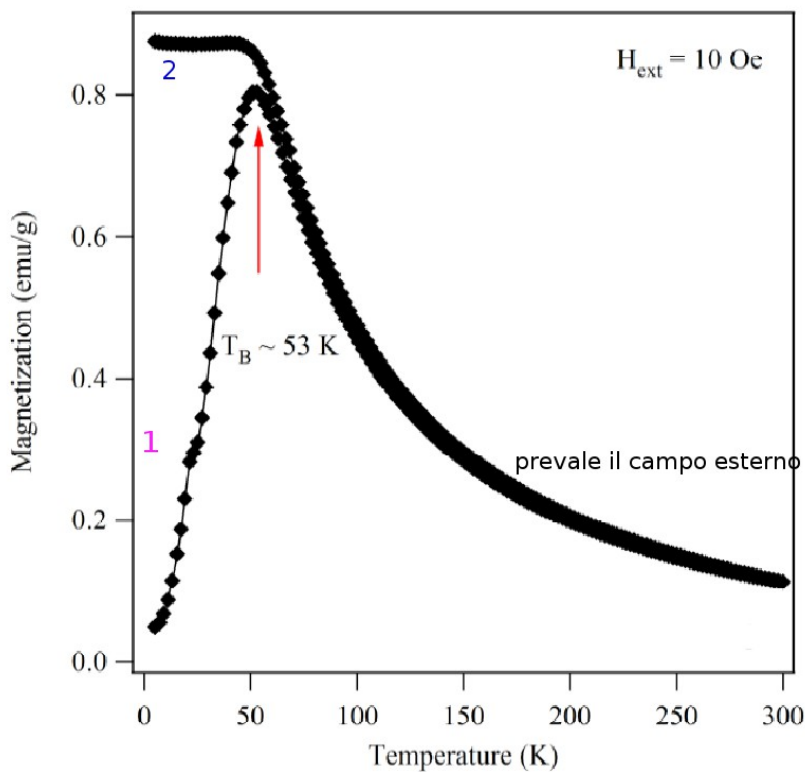


Figura 79: curva di magnetizzazione in funzione della temperatura per il campione C11

In questo caso le due curve(ZFC e FC) si sovrappongono per temperature maggiori alla temperatura di bloccaggio, cioè l'effetto magnetico delle nanoparticelle non si distingue dall'effetto del campo magnetico esterno.

Mössbauer

Lo spettro Mössbauer a 20 K delle NPs C11, Figura 80 , mostra il sestetto, che costituisce la caratteristica tipica degli ossidi di ferro(maghemite e magnetite).

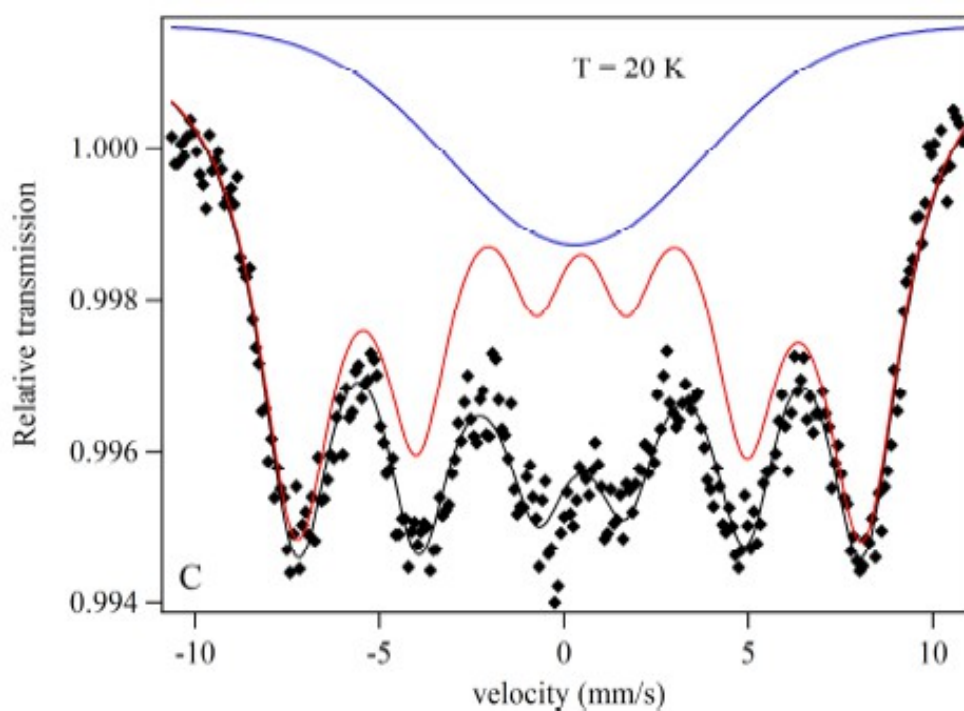


Figura 80: spettro Mössbauer del campione di NPs C11 a 20K

A temperatura ambiente (Figura 81), invece, si ha un solo picco e non i sestetti a causa dell'agitazione termica. Il sestetto molto largo, a 20 K, è compatibile con lo spettro della magnetite a bassa temperatura.

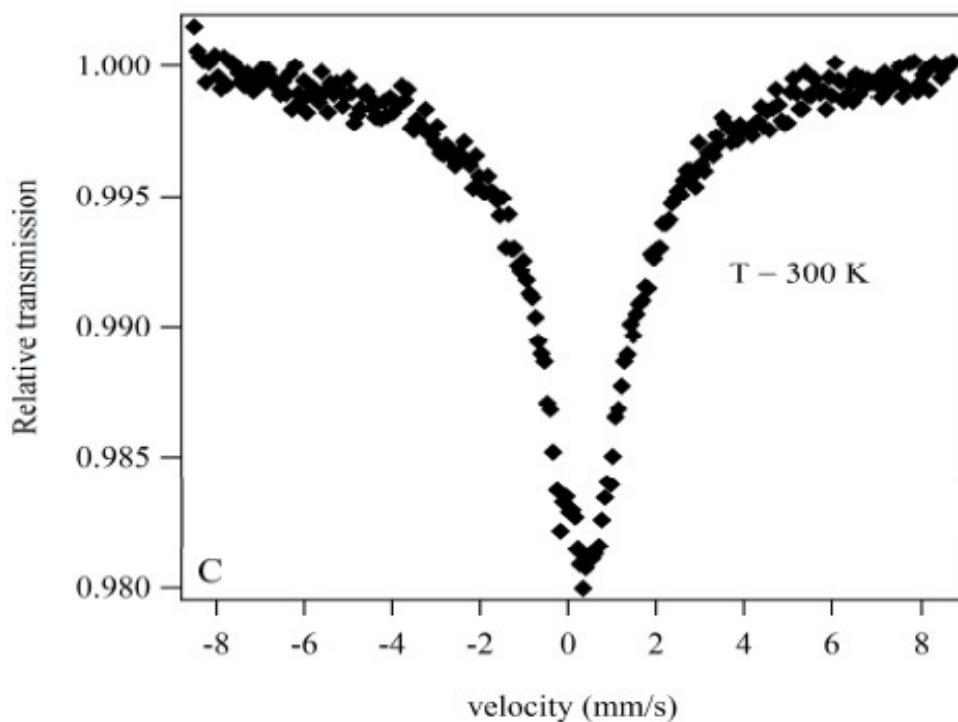


Figura 81: spettro Mössbauer del campione di NPs C11 a 300K

8.2.6 C12

Le nanoparticelle C12 sono ottenute per termodecomposizione[4], usando come reagenti : 1,2-tetradecandiolo, oleilamina, acido oleico, ferro acetilacetato, ($\text{Fe}(\text{acac})_3$), etere benzilico.

In tal modo si ottengono NPs funzionalizzate con acido oleico solubili in esano.

Le immagini al TEM, Figura 82, mostrano le NPs ottenute che hanno una forma variabile: la maggior parte di esse sono circolari, tuttavia si può osservare la presenza di alcune NPs a triangolo o esagono.

Le NPs C12 hanno un raggio medio 3.14 nm e una deviazione standard di 0.66 nm.

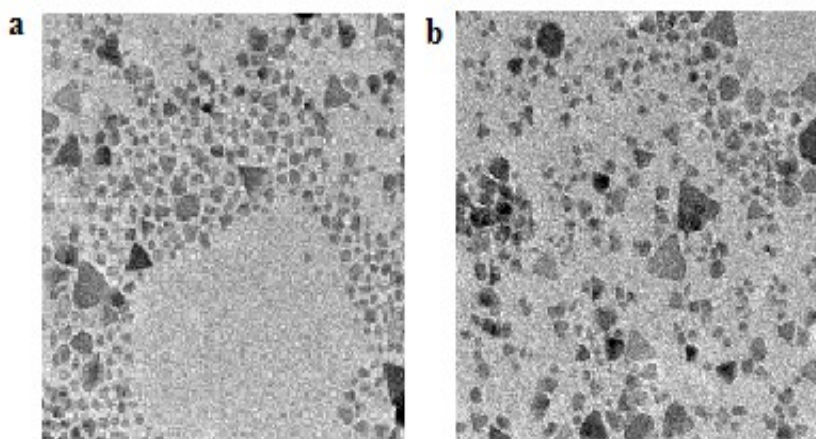


Figura 82: immagine TEM delle NPs C12

Magnetizzazione

Nel grafico in Figura 83 è possibile osservare l'andamento del ciclo di magnetizzazione in funzione del campo magnetico applicato. Le NPs C12 hanno un valore di magnetizzazione di saturazione pari a 62.5 emu/g.

La curva di magnetizzazione non presenta isteresi.

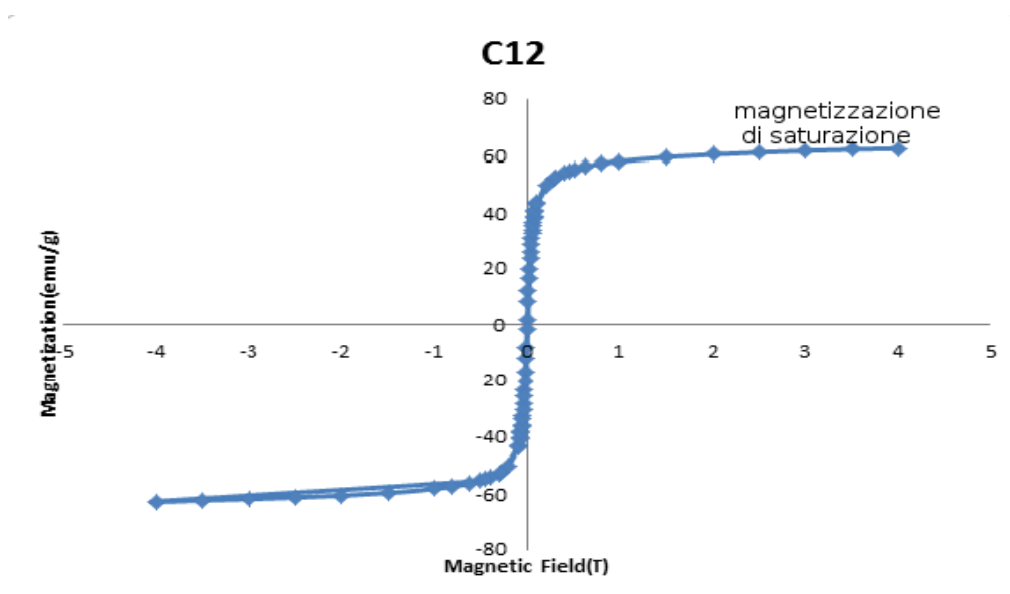


Figura 83: ciclo di magnetizzazione delle NPs C12 a temperatura ambiente(300K)

Dalla curva di magnetizzazione in funzione della temperatura, Figura 84, si ricava il valore della temperatura di bloccaggio, pari a 120K, e dell'anisotropia magnetocristallina pari a

$5,87 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$, mediante la (41).

Dalla curva in basso(ZFC) si può osservare che a 120 K avviene la transizione non reversibile, detta di Verwey²⁵, tipica della magnetite.

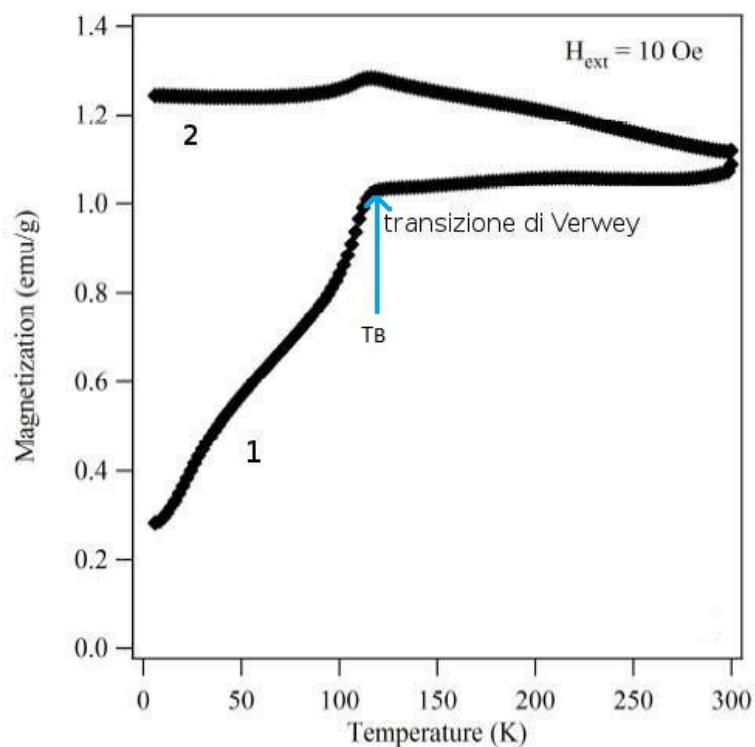


Figura 84: curva di magnetizzazione in funzione della temperatura per il campione C12

Mössbauer

Lo spettro Mössbauer delle NPs C12 a temperatura ambiente, Figura 85, è compatibile con le caratteristiche della magnetite, cioè si vede un sestetto.

²⁵ Transizione di Verwey: variazione strutturale (da reticolo cubico ad ortorombico), tipica di certi cristalli ionici, che è solitamente accompagnata da una drastica variazione dell'anisotropia magnetica e da una repentina diminuzione della conducibilità elettrica.

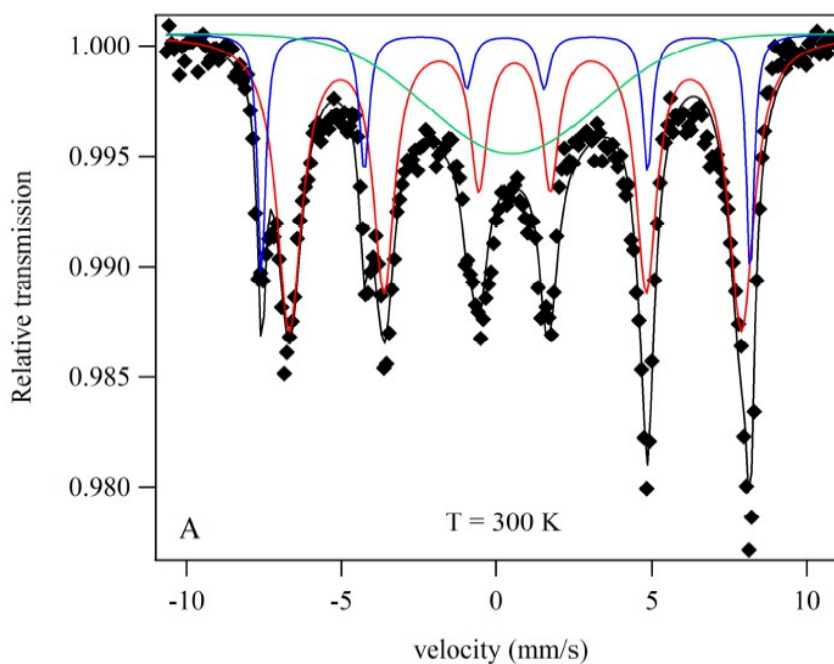


Figura 85: spettro Mössbauer del campione di NPs C12 a temperatura ambiente

8.2.7 C13

Le nanoparticelle C13 sono ottenute per co-precipitazione [17], usando come reagenti NaNO_3 , KOH , $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ e acqua .

In tal modo si ottengono nanoparticelle solubili in acqua o in PEG.

Dall' immagine TEM, mostrata in Figura 86 , è possibile stabilire la forma delle NPs. Esse hanno una forma esagonale ed è, inoltre, evidente la presenza di strutture aghiformi cristalline di dimensioni variabili.

Le dimensioni medie del raggio valutate con il software rientrano nel range (114.49 ± 17.52) nm.

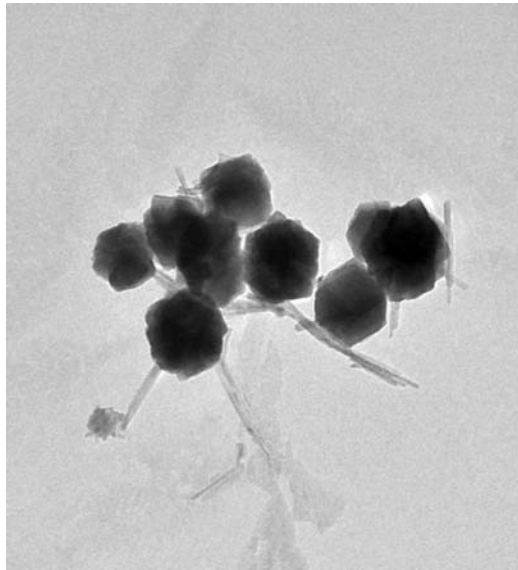


Figura 86: immagine TEM delle C13

8.2.8 C14

Le nanoparticelle C14 sono ottenute per co-precipitazione [5], partendo da NPs sintetizzate per co-precipitazione senza copertura e aggiungendo alla soluzione in acqua del TEOS, della glicerina e dell'acido acetico glaciale.

In tal modo si ottengono NPs funzionalizzate con TEOS e solubili in PEG e acqua.

In Figura 87 è mostrata un'immagini TEM delle C14, da cui si ricava il raggio delle NPs pari a (5.85 ± 1.15) nm.

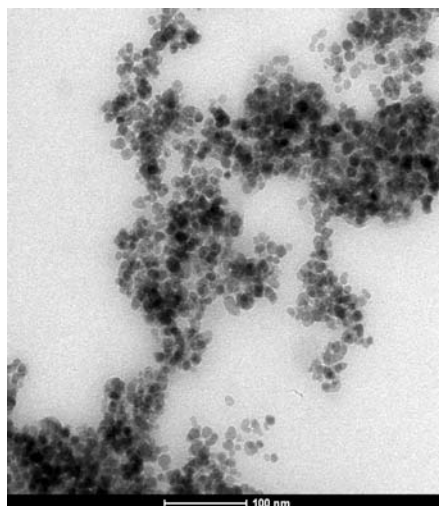


Figura 87: immagine TEM delle C14 prima del campo

8.2.9 C23

Le nanoparticelle C23 sono ottenute per termodecomposizione usando come reagenti : $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ e 2-pyrrolidone.

In tal modo si ottengono NPs solubili in acqua.

In Figura 88 è mostrata una delle immagini delle C23 acquisite al TEM, che permettono di stabilire la dimensione delle NPs. Esse hanno un raggio medio pari a (9 ± 3.02) nm.

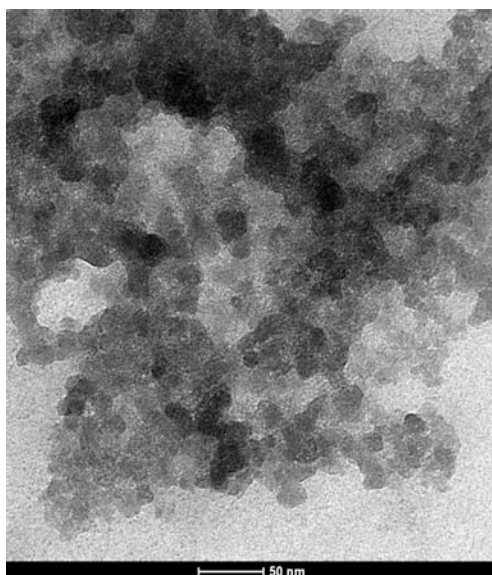


Figura 88: immagine TEM del C23

8.2.10 C24

Le nanoparticelle C24 sono ottenute per termodecomposizione[18] usando come reagenti : $\text{Fe}(\text{acac})_3$ e l' N-vinilpirrolidone (NVP).

In tal modo si ottengono NPs solubili in acqua.

In Figura 89 sono mostrate le immagini TEM delle C24, da cui si ricava il raggio delle NPs pari a (11.95 ± 2.82) nm.

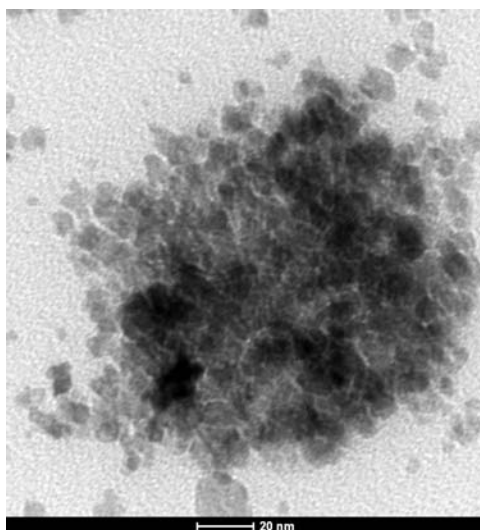


Figura 89: immagine TEM delle C24_2

8.2.11 C26

Le nanoparticelle C26 sono ottenute per termodecomposizione miscelando ferro(III) acetilacetato [$\text{Fe}(\text{acac})_3$], manganese(II) acetilacetato [$\text{Mn}(\text{acac})_2$] e 2-pirrolidone.

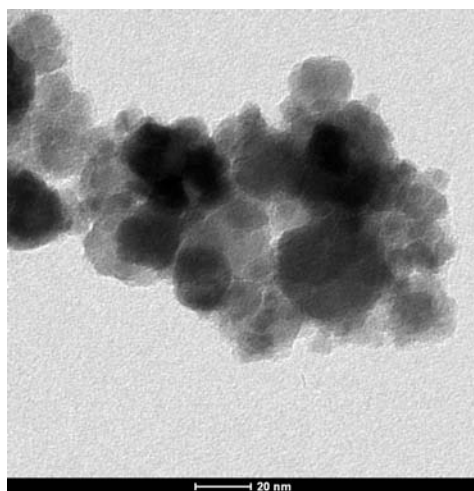


Figura 90: immagini TEM delle C26_1

Dall'analisi delle immagini TEM delle C26_1, Figura 90, si vede una struttura a "fiorellino". Si è inoltre ricavata la dimensione dei raggi di queste NPs pari a 13.9 ± 4.99 nm.

Le C26_2 hanno invece una forma cubica, Figura 91, e una dimensione media nel range (16.56 ± 4.06) nm.

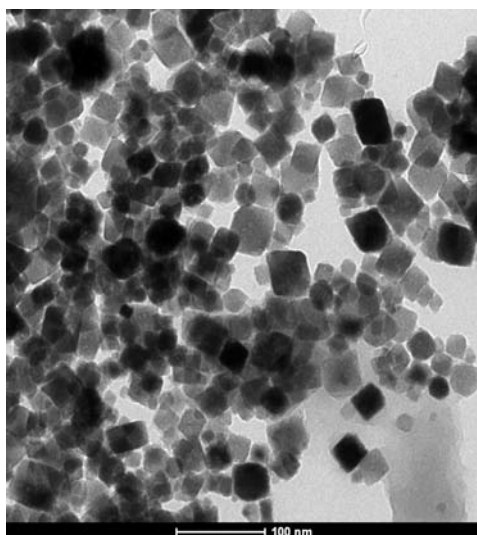


Figura 91: immagini TEM delle C26_2

8.2.12 C27

Le nanoparticelle C27 sono ottenute per termodecomposizione miscelando ferro(III) acetilacetato [$\text{Fe}(\text{acac})_3$], manganese(II) acetilacetato [$\text{Mn}(\text{acac})_2$] e N-vinilpirrolidone. In tal modo si ottengono NPs solubili in acqua.

In Figura 92 è mostrata un'immagine TEM delle C27.

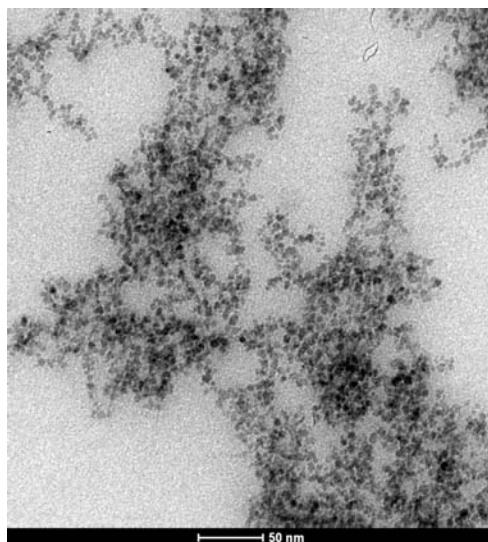


Figura 92: immagine TEM delle C27

Nelle tabelle 9 e 10 sono indicate le caratteristiche magnetiche e morfologiche dei campioni delle NPs analizzate.

Tabella 9: tabella riassuntiva delle caratteristiche morfologiche delle NPs studiate

ID	Md [emu/g]	K [J/m³]	T_B [K]	forma	raggio [nm]	SD[nm] & (SDa²⁶[adim])
C10_2	21,2	$1,04 \cdot 10^4$	235	fiorellino	11,97	3,06 (0,29)
C10_6	1,59	$3,77 \cdot 10^3$	40	-	9,36	3,55 (0,36)
C10_7	4,9	$8,18 \cdot 10^3$	63,9	-	8,92	4,12 (0,41)
C10_8	0,03	$2,33 \cdot 10^5$	48	-	2,52	0,73 (0,29)
C11	49,4	$1,00 \cdot 10^5$	53	sferica	3,43	0,66 (0,21)
C12	62,5	$2,96 \cdot 10^5$	120	Triangolare/ esagonale e sferica	3,14	1,25 (0,34)

²⁶ Sigma è la deviazione standard del logaritmo del valore dei singoli raggi

ID	forma	raggio [nm]	SD[nm] & (SDa[adim])
C1	sferica	4,31	0,84
C4	Difficile da definire	-	-
C5	regolare	-	-
C10_3	sferiche	12,02	3,83 (0,64)
C10_9	-	1,49	0,32 (0,22)
C10_12	-	9,87	3,63 (0,33)
C10_15A	fiorellino	6,04	1,59 (0,27)
C10_16	-	26,04	9,51 (0,35)
C10_19	fiorellino	20,42	4,48 (0,28)
C13	esagonale	114,49	17,52
C14	-	5,85	1,15 (0,19)
C15	-	8,68	2,77 (0,51)

C23	-	9	3,02 (0,71)
C24	-	11,95	2,82 (0,2)
C25	-	7,29	1,449 (0,2)
C26_1	circolare	13,9	4,99 (0,54)
C26_2	cubica	16,56	4,06 (0,26)
C28	-	5,19	1,37 (0,27)
C30	-	3,34	0,78 (0,24)

Tabella 10: tabella riassuntiva delle caratteristiche morfologiche delle NPs studiate

8.3 CALCOLO DELLA DENSITA' DI POTENZA DELLE NPs

Date le dimensioni delle nanoparticelle, le loro caratteristiche fisiche (magnetizzazione e anisotropia), le caratteristiche del fluido di sospensione (viscosità) e l'ampiezza e frequenza del campo magnetico tempo variante applicato, si è implementato un programma, in un foglio di calcolo excell, che valuta l'andamento della densità di potenza generata dal magneto-fluido in funzione del diametro delle NPs e della viscosità del ferrofluido.

Si ricorda che la densità di potenza è definita, nel caso monodisperso, mediante la (14).

Data la densità di potenza, calcolata con la (14), si definisce l' Heating rate [K/s] come

$$HR = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{P}{\rho c} \quad (42)$$

dove ΔT è la variazione di temperatura nel tempo Δt , ρ [kg/m³] e c [J/kg K] rappresentano

rispettivamente la densità e il calore specifico del ferrofluido. La (14) vale per ferrofluidi contenenti NPs dello stesso diametro. In realtà è difficile ottenere NPs tutte uguali e le dimensioni delle nanoparticelle che compongono il ferrofluido variano all'interno di un dato range. In quest'ultimo caso si parla di magnetofluido polidisperso. Includendo nella (14) la variabilità del diametro delle NPs che compongono il magnetofluido, descritta mediante una distribuzione di probabilità log-normale

$$g(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma R} \exp\left[-\frac{(\ln R/R_0)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (43)$$

dove R_0 è il raggio medio e σ la deviazione standard del logaritmo naturale dei diametri delle NPs, la densità di potenza è ricavabile mediante la seguente relazione:

$$P_p = \int_0^{\infty} P g(R) dR \quad (44)$$

8.3.1 C10_2

Caso monodisperso

In Figura 93 e 95 sono mostrati gli andamenti della densità di potenza [W/kg] delle NPs C10_2 in funzione rispettivamente del diametro d [m] e della viscosità η [kg/ms], per i seguenti valori in ingresso: intensità del campo magnetico $H=13600$ [A/m] e frequenza $f=1.77 \cdot 10^5$ [Hz], viscosità dinamica del magneto fluido $\eta=0.001$ [kg/ms], magnetizzazione di saturazione $M=21.2$ [emu/g], densità delle NPs $\rho=5180$ [kg/m³] e calore specifico complessivo 4180 [J/kg K](calore specifico del fluido 2135 [J/kg K]).

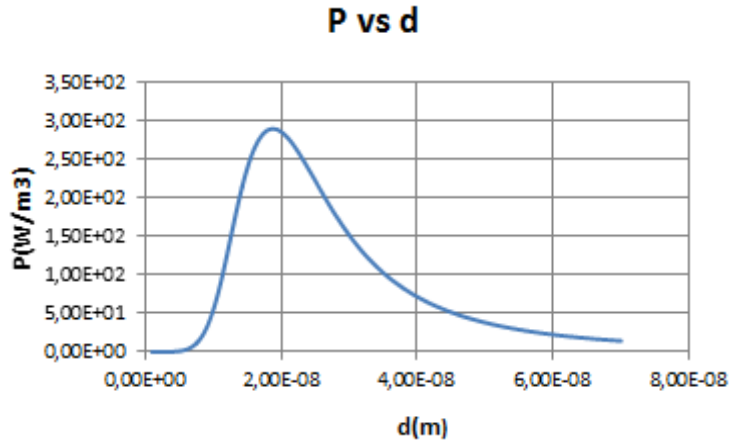


Figura 93: andamento della densità di potenza al variare del diametro delle NPs C10_2

L' andamento dell'Heating rate[K/s] al variare del diametro, Figura 94, è ottenuto dai valori della densità di potenza tramite la (42).

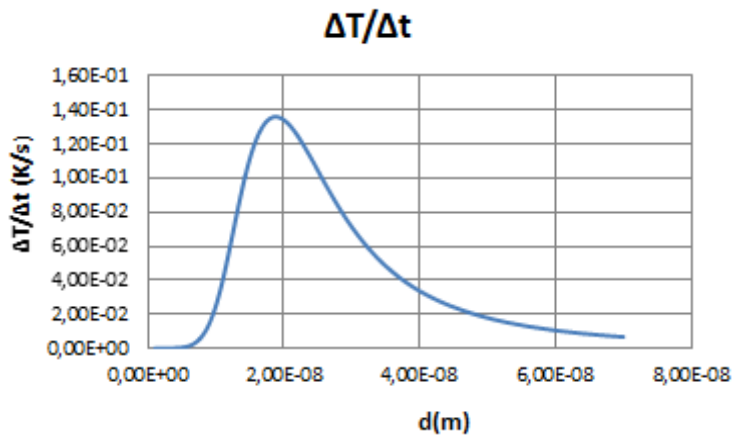


Figura 94: andamento del Heating Rate al variare del diametro delle NPs C10_2

Ricordando che le NPs C10_2 hanno un raggio medio di 11.97 nm, cioè un diametro di 23.9 nm, in corrispondenza di esso si ha un Heating Rate di $1.12 \cdot 10^{-1}$ K/s.

Dal grafico in Figura 94 si può dedurre, inoltre, che il diametro ottimale per ottenere il massimo riscaldamento, con questo tipo di nanoparticelle, è pari a 20nm, valore non molto lontano da quello delle C10_2.

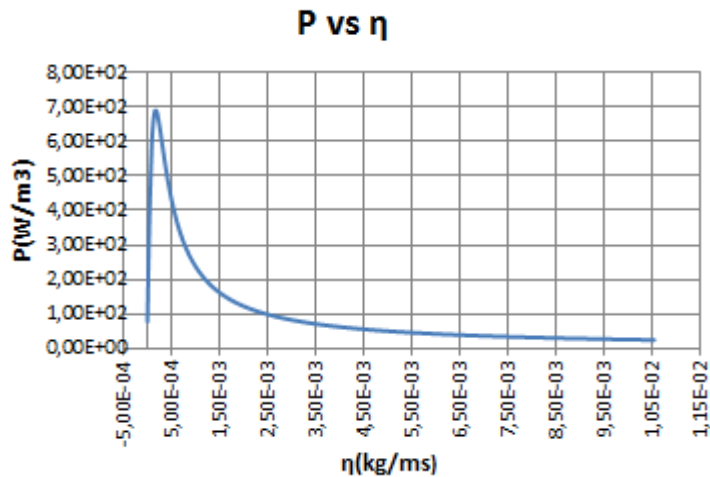


Figura 95 andamento della densità di potenza al variare della viscosità delle C10_2

Caso polidisperso

Nel grafico in Figura 96 viene mostrato l'andamento dell'Heating Rate in funzione del raggio medio delle NPs C10_2, nel caso in cui siano polidisperse. Nel plot è stato segnato il punto sulla curva corrispondente al raggio medio delle NPs polidisperse e il rispettivo valore di Heating Rate, pari a $9.67 \cdot 10^{-2}$ K/s.

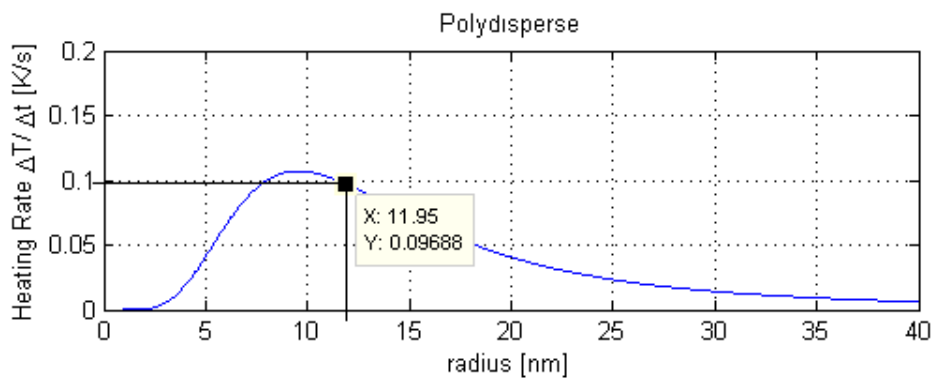


Figura 96: andamento dell'Heating Rate in funzione del raggio delle NPs C10_2

8.3.2 C10_6

Caso polidisperso

Nel grafico in Figura 97 viene mostrato l'andamento dell'Heating Rate in funzione del raggio medio delle nanoparticelle C10_6 sia nel caso monodisperso che polidisperso.

Dall'andamento dell'Heating rate nel caso monodisperso, rappresentato nel plot in alto, si evince che in corrispondenza del raggio medio(9.36nm) si ha un valore di HR circa uguale a $3.37 \cdot 10^{-5}$ K/s.

Nel plot in basso è stato segnato il punto sulla curva corrispondente al raggio medio delle NPs polidisperse e il rispettivo valore di Heating Rate, pari a $5.81 \cdot 10^{-5}$ K/s.

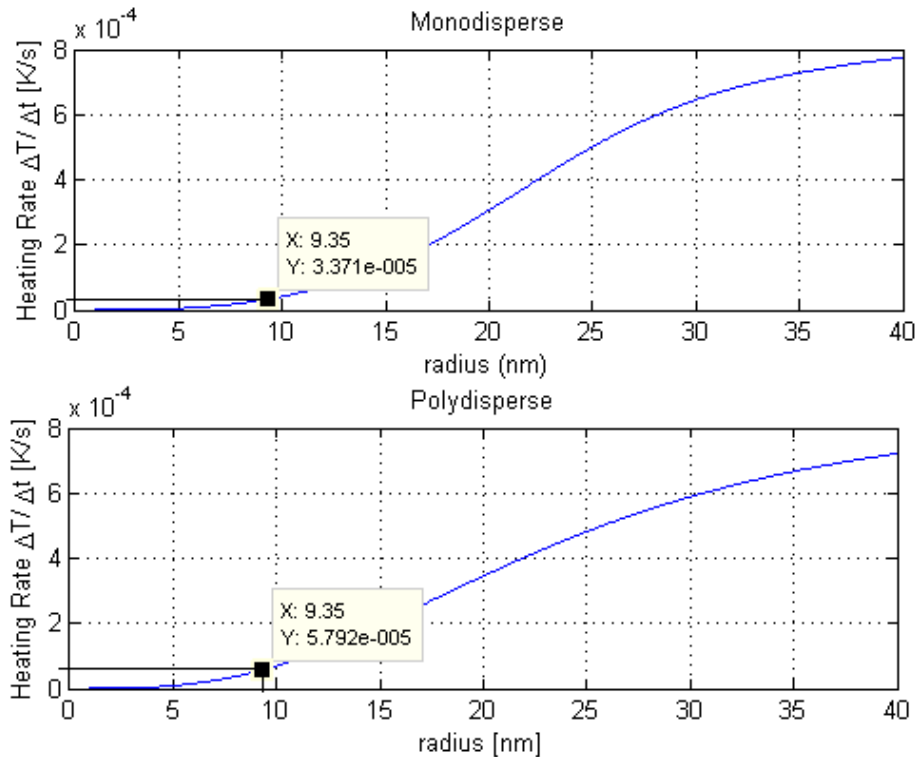


Figura 97: andamento dell'Heating Rate in funzione del raggio delle NPs C10_6

8.3.3 C10_7

Caso polidisperso

Nel grafico in Figura 98 viene mostrato l'andamento dell'Heating Rate in funzione del raggio medio delle nanoparticelle C10_7 sia nel caso monodisperso che polidisperso.

Dall'andamento dell'Heating rate nel caso monodisperso, rappresentato nel plot in alto, si evince che in corrispondenza del raggio medio(8,92nm) si ha un valore di HR circa uguale a $1.34 \cdot 10^{-3}$ K/s.

Nel plot in basso è stato segnato il punto sulla curva corrispondente al raggio medio delle NPs polidisperse e il rispettivo valore di Heating Rate, pari a $2.3 \cdot 10^{-3}$ K/s.

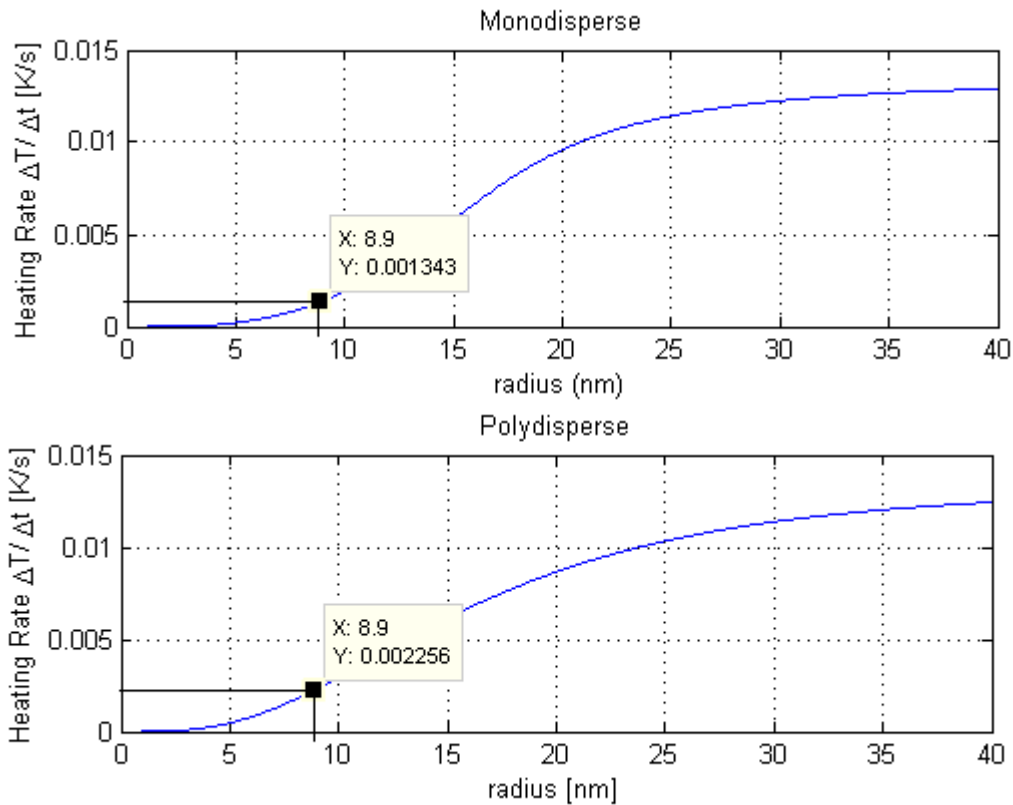


Figura 98: andamento dell'Heating Rate in funzione del raggio delle NPs C10_7

8.3.4 C10_8

Caso polidisperso

Nel grafico in Figura 99 viene mostrato l'andamento dell'Heating Rate in funzione del raggio medio delle nanoparticelle C10_8 sia nel caso monodisperso che polidisperso.

Dall'andamento dell'Heating rate nel caso monodisperso, rappresentato nel plot in alto, si evince che in corrispondenza del raggio medio(2,52nm) si ha un valore di HR circa uguale a $3.02 \cdot 10^{-10}$ K/s.

Nel plot in basso è stato segnato il punto sulla curva corrispondente al raggio medio delle NPs polidisperse e il rispettivo valore di Heating Rate, pari a $4.84 \cdot 10^{-10}$ K/s.

Queste NPs presentano un valore molto basso dell'Heating Rate rispetto alle altre.

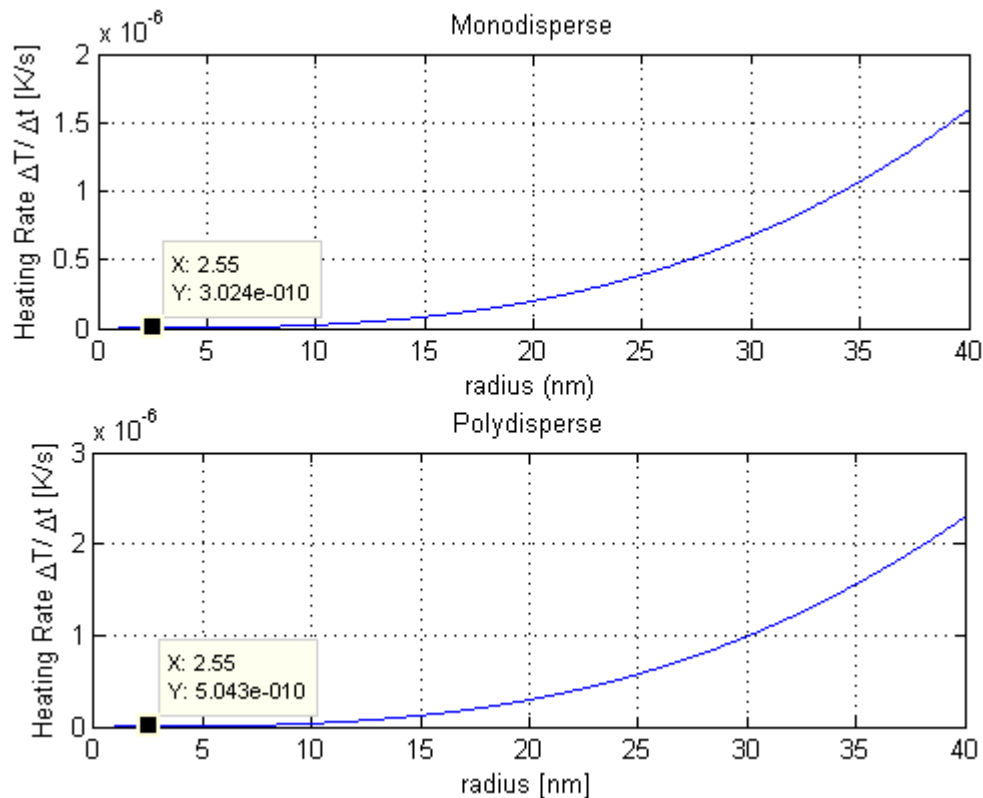


Figura 99: andamento dell'Heating Rate in funzione del raggio delle NPs C10_8

8.3.5 C11

Caso monodisperso

In Figura 100 e Figura 102 sono mostrati gli andamenti della densità di potenza [W/kg] delle NPs C11 in funzione rispettivamente del diametro d [m] e della viscosità η [kg/ms], per i seguenti valori in ingresso: intensità del campo magnetico $H = 13600$ [A/m] e frequenza $f = 1.77 \cdot 10^5$ [Hz], viscosità dinamica del magneto fluido $\eta = 0.001$ [kg/ms], magnetizzazione di saturazione $M = 49.4$ [emu/g], densità delle NPs $\rho = 5180$ [kg/m³] e calore specifico complessivo 4186 [J/kg K].

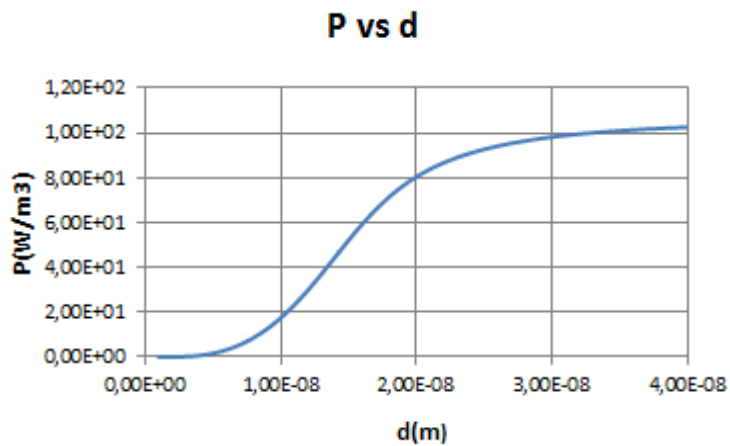


Figura 100: andamento della densità di potenza in funzione del diametro delle NPs C11

In Figura 101 si può osservare l'andamento dell' Heating Rate delle C11 al variare del diametro.

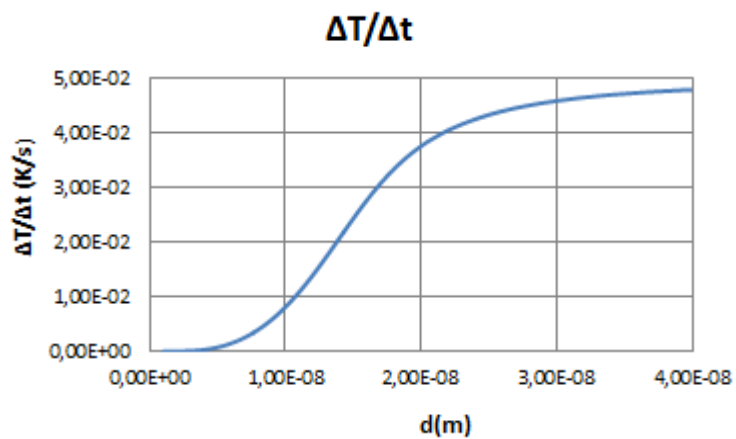


Figura 101: andamento del Heating Rate al variare del diametro delle NPs C11

Poichè le NPs C11 hanno un raggio medio di 3.43 nm, cioè un diametro di 6.85 nm, in corrispondenza di esso si ha un Heating Rate di $2.39 \cdot 10^{-3}$ K/s.

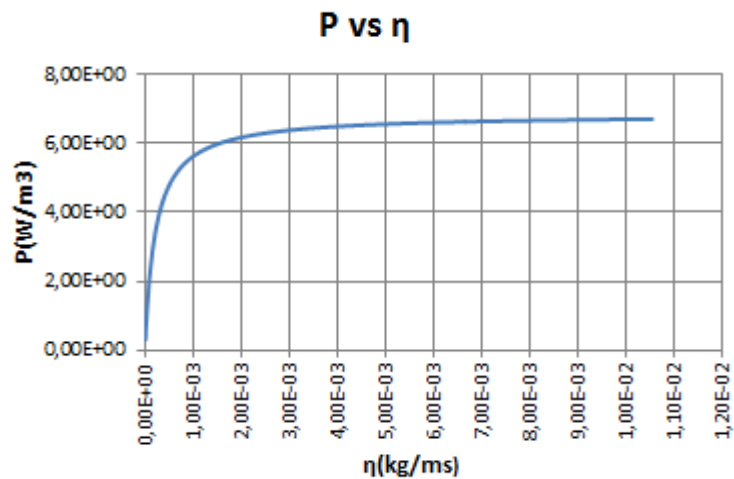


Figura 102: andamento della densità di potenza al variare della viscosità delle C11

Caso polidisperso

Nel grafico in Figura 103 viene mostrato l'andamento dell'Heating Rate in funzione del raggio medio per le nanoparticelle C11, nel caso in cui siano polidisperse.

Nel plot è stato segnato il punto sulla curva corrispondente al raggio medio delle NPs polidisperse e il rispettivo valore di Heating Rate, pari a $3.5 \cdot 10^{-3}$ K/s.

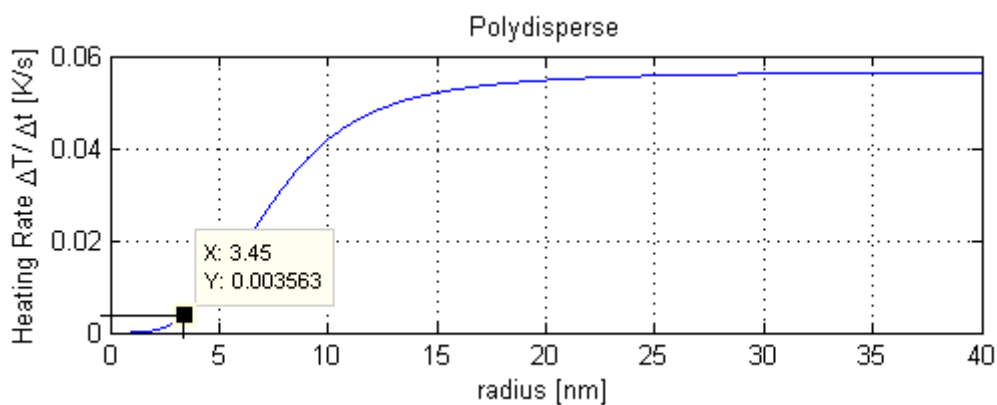


Figura 103: andamento dell'Heating Rate in funzione del raggio delle NPs C11

8.4 C12

Caso monodisperso

In Figura 104 e Figura 106 sono mostrati gli andamenti della densità di potenza [W/kg] delle NPs C12 in funzione rispettivamente del diametro d [m] e della viscosità η [kg/ms], per i seguenti valori in ingresso: intensità del campo magnetico $H=13600$ [A/m] e frequenza $f=1.77 \cdot 10^5$ [Hz], viscosità dinamica del magneto fluido $\eta=0.09$ [kg/ms], magnetizzazione di saturazione $M=62.5$ [emu/g], densità delle NPs $\rho=5180$ [kg/m³] e calore specifico complessivo 4186 [J/kg K].

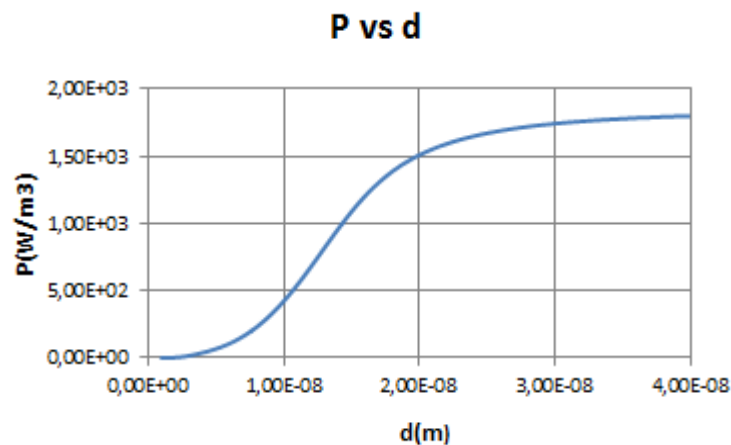


Figura 104: andamento della densità di potenza al variare del diametro delle C12

In Figura 105 si può osservare l'andamento dell' Heating Rate delle C12 al variare del diametro.

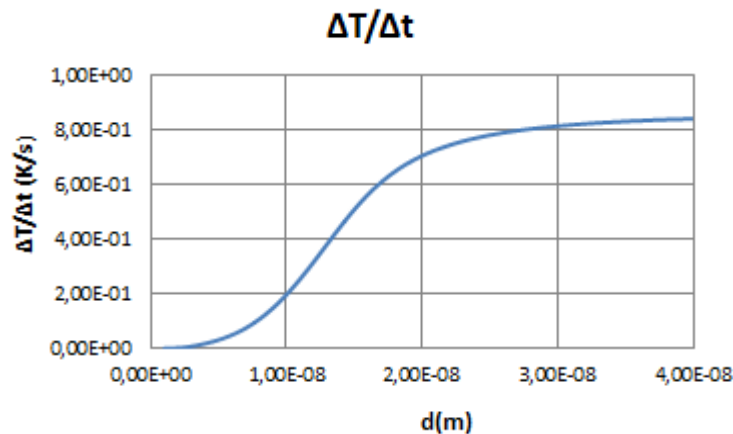


Figura 105: andamento del Heating Rate al variare del diametro delle NPs C12

Poichè le NPs C12 hanno un raggio medio di 3.14 nm, cioè un diametro di 6.29 nm, in corrispondenza di esso si ha un Heating Rate di $5.62 \cdot 10^{-2}$ K/s.

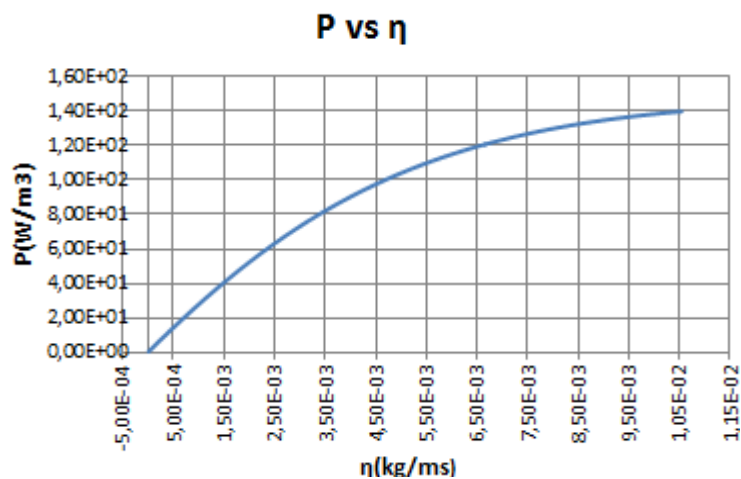


Figura 106: andamento della perdita di potenza al variare della viscosità delle C12

Caso polidisperso

Nel grafico Figura 107 in viene mostrato l'andamento dell'Heating Rate in funzione del raggio medio per le nanoparticelle C12, nel caso in cui siano polidisperse.

Nel plot è stato segnato il punto sulla curva corrispondente al raggio medio delle NPs polidisperse e il rispettivo valore di Heating Rate, pari a $8.82 \cdot 10^{-2}$ K/s.

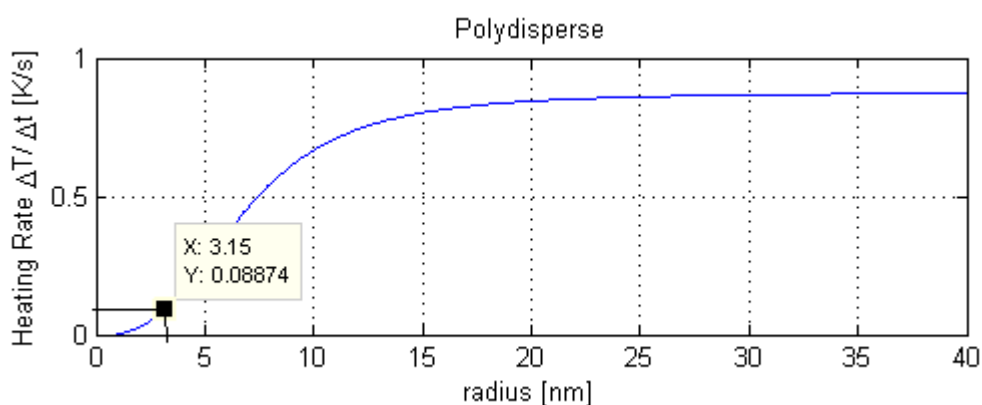


Figura 107: andamento dell'Heating Rate in funzione del raggio delle NPs C12

In Tabella 11 sono riportati i valori dell'Heating rate delle NPs finora analizzate.

Tabella 11: valori dell'heating rate delle NPs analizzate

ID	Raggio medio [nm]	HR_mono. (excell)[K/s]	HR_mono. (matlab)[K/s]	HR_poli. [K/s]
C10_2	11,97	$1,12 \cdot 10^{-1}$	$9,7 \cdot 10^{-2}$	$1,09 \cdot 10^{-1}$
C10_6	9,36	-	$3,37 \cdot 10^{-5}$	$5,81 \cdot 10^{-5}$
C10_7	8,92	-	$1,34 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
C10_8	2,52	-	$3,02 \cdot 10^{-10}$	$4,84 \cdot 10^{-10}$
C11	3,43	$2,39 \cdot 10^{-3}$	$2,85 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$
C12	3,14	$5,62 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$	$8,82 \cdot 10^{-2}$

8.5 RISCALDAMENTO

Il riscaldamento dei nanofluidi preparati in laboratorio è stato fatto con il setup di misura schematizzato dal diagramma a blocchi in Figura 108.

Il sistema è composto dai seguenti elementi :

- chiller ;
- un generatore;
- un induttore;
- cilindro isolato termicamente;
- provetta contenente le NPs ;
- computer per l'acquisizione dei dati;
- termometro digitale a fibra ottica per l'acquisizione della temperatura;

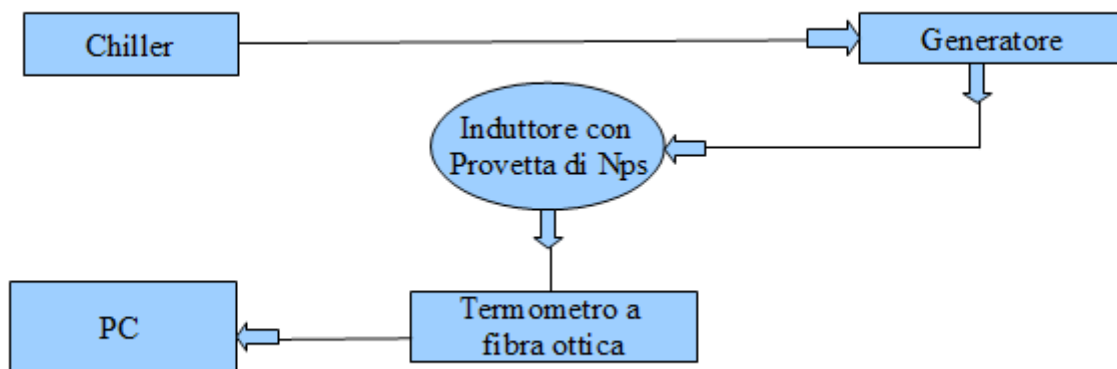


Figura 108: diagramma a blocchi del setup di riscaldamento

In Figura 109 è mostrata la foto dell'intero sistema di misura. In particolare è possibile osservare che all'interno dell'induttore si trova un cilindro cavo, di plastica riempito di poliuretano, al cui interno può essere posizionata la provetta contenente le nanoparticelle.

Il generatore, Figura 110(a), è provvisto di un sistema di raffreddamento. Esso è collegato ad un chiller, mostrato in Figura 110(b), che è fondamentale per il raffreddamento dell'induttore e agisce facendo scorrere al suo interno un liquido mantenuto a 20°C.

Le prove sono state effettuate impostando il generatore ad una frequenza di 177 kHz, un campo di 13.6 kA/m e una intensità di corrente di 300 A, per 5 minuti.

Le misure di temperatura sono effettuate grazie alla termocoppia inserita nella provetta e collegata al pc tramite il termometro digitale. Infine, mediante un software, vengono acquisiti i valori di temperatura del campione.

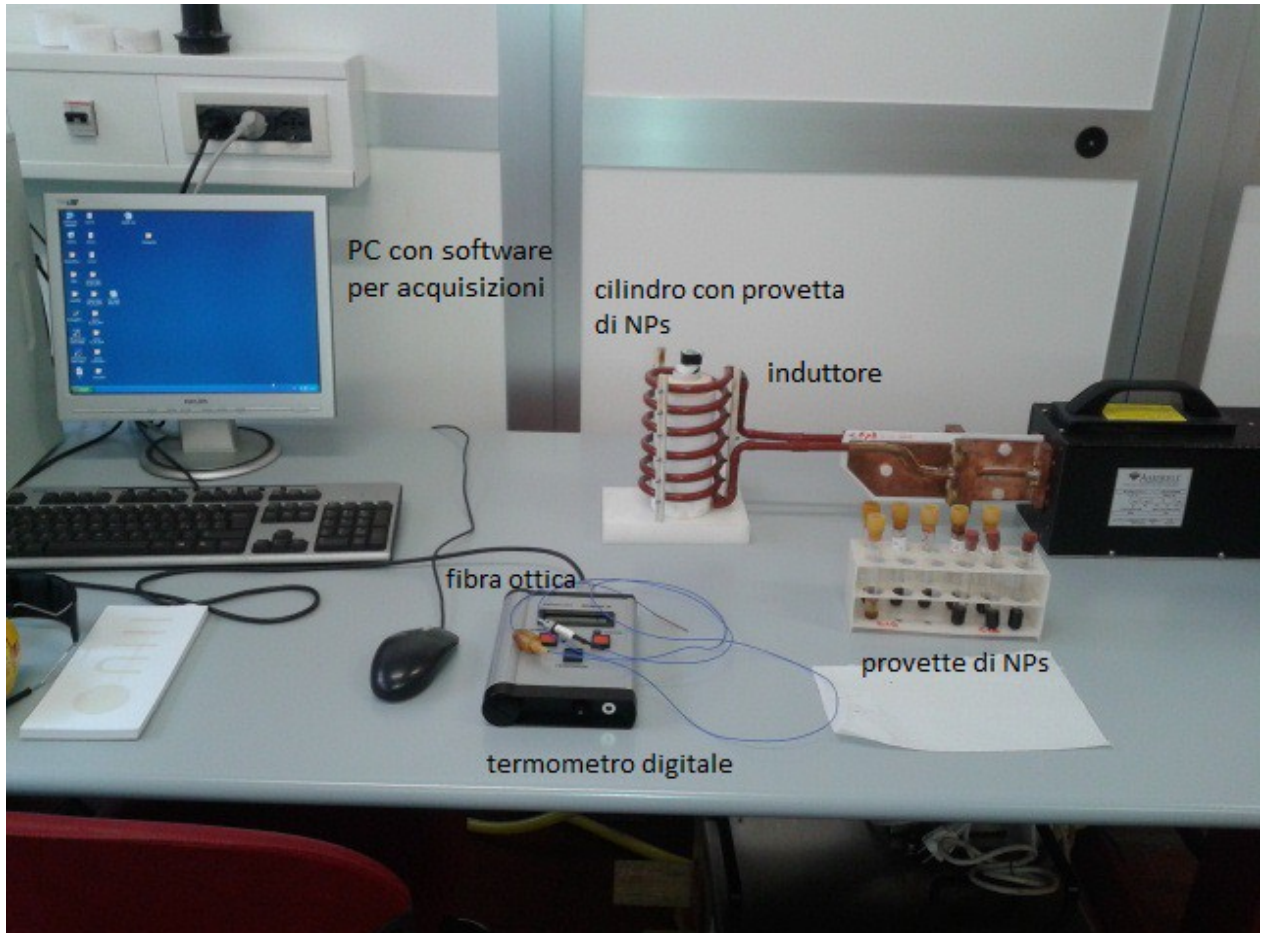


Figura 109: componenti del setup sperimentale: induttore, termometro digitale a fibra ottica, pc per acquisizione dati

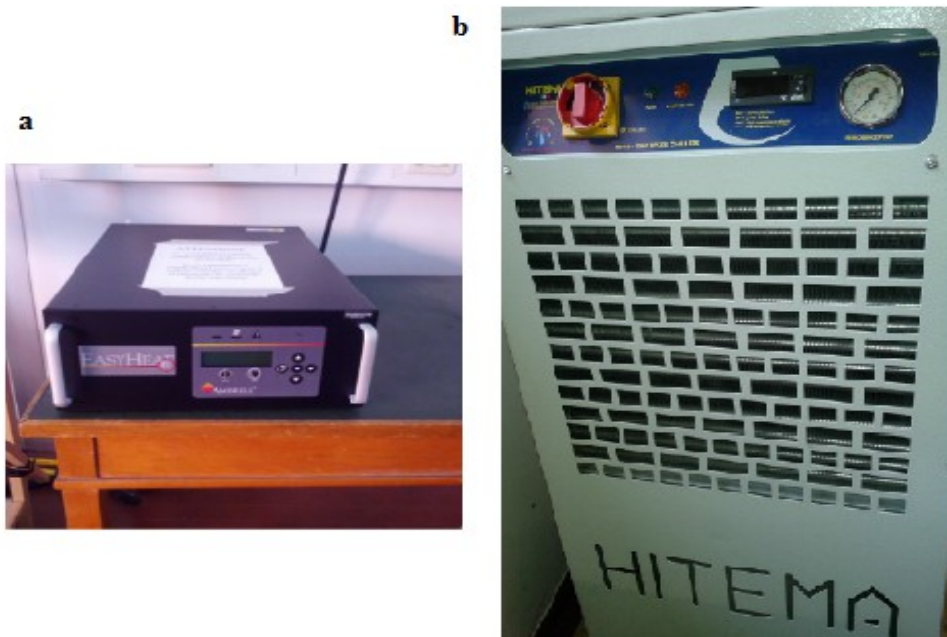


Figura 110: (a)generatore di campo; (b) chiller.

Nelle tabelle 12 e 13 sono mostrati i dati delle misure di riscaldamento delle prove effettuate in laboratorio.

Tabella 12: tabella riassuntiva dei dati di riscaldamento delle NPs ²⁷

ID	T0[°C]	Tf[°C]	ΔT[°C]
C1	23,7	23,9	0,2
C4	20,5	23,4	2,9
C5	22,5	52,7	30,2
C6	21,8	32,2	10,4
C7	21,8	27,8	6
C8	21,6	44,7	23,1
C12	22,8	35,7	12,9
C13	25,5	36,3	10,8
C14	18,5	20,5	2
C15	20,7	22	1,3
C23	20,2	22,3	2,1
C24	22	23,6	1,6
C25	19	19,8	0,8
C26_1	23,6	64,2	40,6
C26_1A	19,4	69,8	50,4
C26_1A4	18,7	52,1	33,4
C26_1B	18,6	47,9	29,3
C26_2A	25,3	40,3	15
C28	24,5	26,2	1,7
C29	25,3	25,7	0,4

²⁷ Le prove di riscaldamento sono state effettuate con le seguenti specifiche:
 I=330A, H=9600 A/m, f=177kHz e t=300sec.

Tabella 13: tabella riassuntiva delle prove di riscaldamento per le NPs C10

ID	T0[°C]	Tf[°C]	ΔT[°C]
C10_1	18,6	22,4	3,8
C10_2	19,1	30	10,9
C10_3A	18,5	22,3	3,8
C10_3B	18,7	21,4	2,7
C10_3C	18,2	18,7	0,5
C10_4A	19,1	19,5	0,4
C10_4B	19,2	19,3	0,1
C10_5A	19	19,1	0,1
C10_6	22	22,1	0,1
C10_7	22,6	24,1	1,5
C10_8	22	22,1	0,1
C10_11	24,9	25,8	0,9
C10_11B	25,5	26	0,5
C10_14B	23,5	24,2	0,7
C10_15A	25,5	38,3	12,8
C10_17	25,6	27	1,4
C10_19	25,4	26	0,6

Nei grafici in Figura 111 e 112 viene mostrato l'andamento della temperatura in funzione del tempo di diversi campioni delle nanoparticelle C10, C12, C26, C5, C6 e C7, sottoposte a riscaldamento mediante il setup di misura in Figura 109.

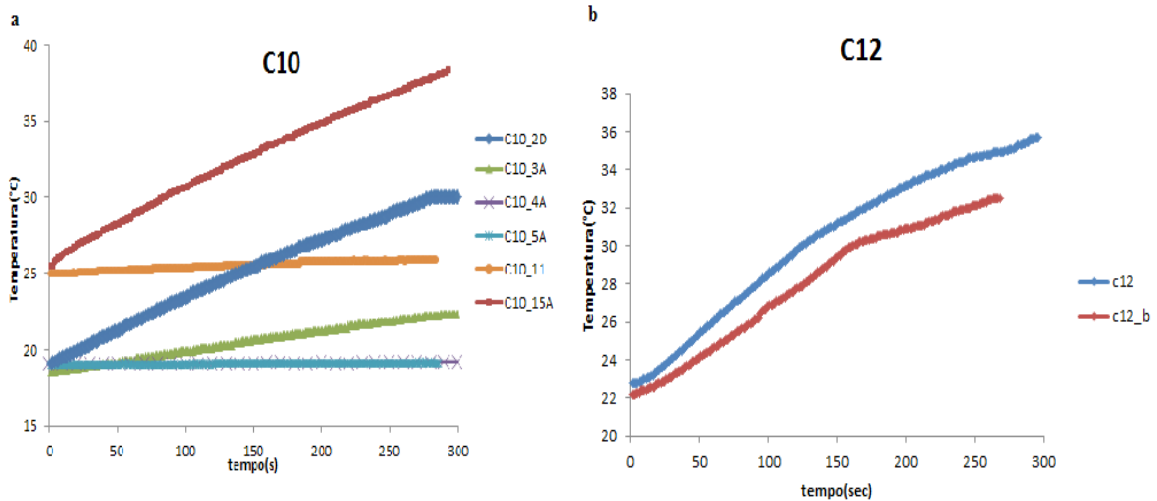


Figura 111: andamento della temperatura nel tempo delle NPs C10(a) e C12(b)

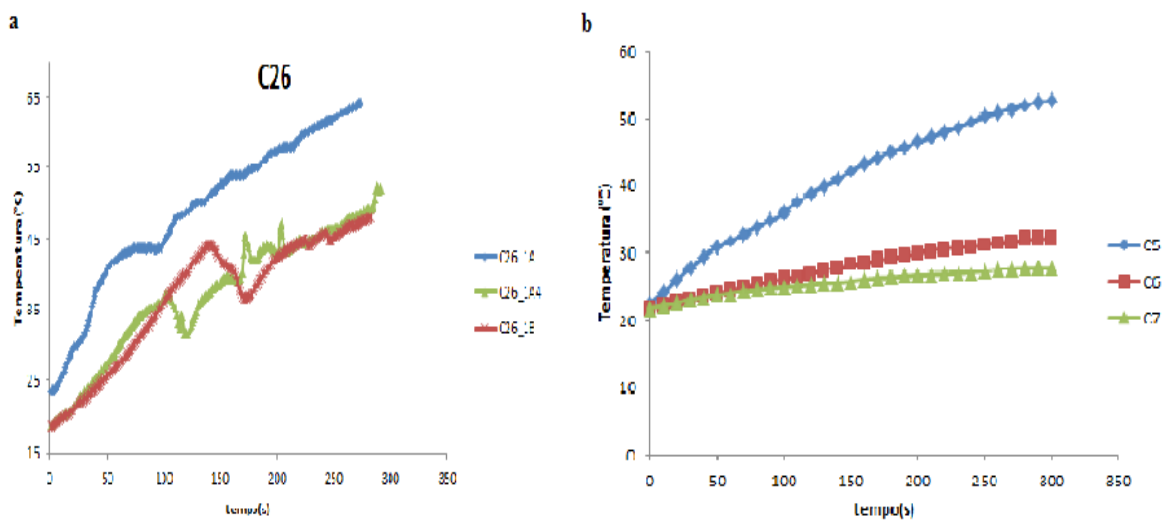


Figura 112: (a) andamento della temperatura nel tempo delle C26; (b) andamento della temperatura nel tempo delle C5 (blu), C6 (rosso) e C7 (verde).

In Figura 112(a) si vedono i picchi di temperatura delle C26 che probabilmente corrispondono alla precipitazione delle NPs sul fondo della provetta.

8.6 CONFRONTO ANALITICO-SPERIMENTALE

In Tabella 13 sono riportati i valori dell' Heating Rate dei campioni di NPs ottenuti col software in MATLAB e quelli ricavati sperimentalmente.

Tabella 14: confronto dei valori dell' Heating rate dei campioni di NPs ottenuti col software e sperimentalmente

ID	HR_sw [K/s]	HR_sperim. [K/s]
C10_2	$1,09 \cdot 10^{-1}$	$3.6 \cdot 10^{-2}$
C10_6	$5,81 \cdot 10^{-5}$	$3.33 \cdot 10^{-4}$
C10_7	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
C10_8	$4,84 \cdot 10^{-10}$	$3.3 \cdot 10^{-4}$
C11	$3,5 \cdot 10^{-3}$	-
C12	$8,82 \cdot 10^{-2}$	$4.3 \cdot 10^{-2}$

Si può vedere che per la maggior parte delle NPs i due valori dell' Heating rate ottenuti con il software e quelli sperimentali sono comparabili.

9 CONCLUSIONI

Nel presente elaborato è stato effettuato uno studio della letteratura per valutare i fattori che influenzano i processi di riscaldamento delle nanoparticelle magnetiche, quali l'intensità e la frequenza del campo magnetico applicato, la temperatura di sintesi, il tipo di NPs (maghemite, magnetite), le dimensioni delle NPs e il pH della soluzione. Quest'ultimo fattore ha una notevole importanza, perchè può dare un'indicazione della stabilità delle soluzioni e della eventuale agglomerazione delle NPs.

Si sono valutati i tempi di rilassamento di Neel e di Brown, al fine di calcolare il valore effettivo di τ_N e la densità di potenza generata da un magneto fluido al variare della intensità e della frequenza del campo magnetico, del diametro e delle proprietà magnetiche delle Nps.

La fase sperimentale prevede inizialmente l'analisi dei campioni di NPs, precedentemente sintetizzate per co-precipitazione o decomposizione termica, attraverso il SEM e il TEM in modo da valutare la morfologia, la dimensione, la composizione chimica e la struttura cristallina. Successivamente sono state eseguite le misure magnetiche, per ricavare la magnetizzazione di saturazione del materiale e la costante di anisotropia. Infine le misure Mössbauer consentono di ottenere informazioni sulla natura chimico-fisica delle NPs.

Infine, dopo aver misurato il riscaldamento delle NPs sottoposte a campo magnetico con un opportuno setup di prova, si è stimato l'andamento dell' Heating Rate in funzione del raggio delle NPs. Dall'osservazione di questa curva si può ricavare il valore del diametro ottimale per ottenere il massimo riscaldamento.

I valori di HR sono stati poi confrontati con i valori ricavati sperimentalmente dal riscaldamento:

- Le NPs C10_2 mostrano un andamento dell' Heating Rate in funzione del raggio a campana (Figura 96) sia per una distribuzione monodispersa che polidispersa delle dimensioni. Il valore di HR di queste NPs è compatibile con quello ottenuto sperimentalmente.
- Le NPs C12 presentano un buon riscaldamento(12.9°C) e un valore di HR compatibile con quello ottenuto col software.
- Le C11, nonostante mostrino un buon valore di HR($3,5 \cdot 10^{-3}$) col software, una volta sottoposte al campo magnetico con il setup in Figura 109 non scaldano.

Bibliografia

- 1: An-Hui Lu, E.L. Salabas e Ferdi Schuth, Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization and Application, 2007
- 2: Ozmen, M.; Can, K.; Arslan, G.; Tor, A.; Cengeloglu, Y.; Ersoz, M., Adsorption of Cu(II) from aqueous solution by using modified Fe₃O₄ magnetic nanoparticles, 2010
- 3: Li, Z.; Sun, Q.; Gao, M. *Angewandte*, Preparation of Water-Soluble Magnetite Nanocrystals from Hydrated Ferric Salts in 2-Pyrrolidone: Mechanism Leading to Fe₃O₄, 2005
- 4: Sun, S.; Zeng, H.; Robinson, D. B.; Raoux, S.; Rice, P. M.; Wang, S. X.; Li, G., , 2004
- 5: Huang, C.; Hu, B. *Spectrochimica*, Silica-coated magnetic nanoparticles", 2008
- 6: Robert J. Hunter, R. H. Ottewill and R. L. Rowell, *Zeta Potential in Colloid Science. Principles and Applications*, 1981
- 7: , Zetasizer Nano Series,
- 8: R.E. Rosensweig, Heating magnetic fluid with alternating magnetic field, 2002
- 9: Jean-Paul Fortin,† Claire Wilhelm,† Jacques Servais,† Christine Me´nager,‡ Jean-Claude Bacri,† and Florence Gazeau, Size-Sorted Anion Iron Oxide Nanomagnets as Colloidal Mediators for Magnetic Hyperthermia, 2006
- 10: P.C.Fannin and S W Charles, On the calculation of the Neel relaxation time in uniaxial single domain ferromagnetic particles, 1993
- 11: P.C.Fannin and C.N.Marin, The Use of Magnetic Spectroscopy in the Investigation of the Magnetic Viscosity of Nanoparticles at Microwave Frequencies, 2011
- 12: Shliomis, Raikher, Experimental investigations of magnetic fluids, 1980
- 13: Luis C. Branquinho¹, Marcus S. Carrião¹, Anderson S. Costa¹, Nicholas Zufelato¹, Marcelo H. Sousa², Ronei Miotto³, Robert Ivkov⁴ & Andris F. Bakuzis¹, Effect of magnetic dipolar interactions on nanoparticle heating efficiency: implications for cancer hyperthermia, 2013
- 14: Yutaka Yoshida, Guido Langouche, *Mossbauer Spectroscopy*,
- 15: Andrew Putnis, *Introduction to mineral sciences*, 1992
- 16: E. Ghasemi a,b,, A. Mirhabibi c, M. Edrissi, Synthesis and rheological properties of an iron oxide ferrofluid, 2008
- 17: [Humphrey et al., *Langmuir* 29, ,
- 18: Xianyong Lu, Mu Niu, Ruirui Qiao, and Mingyuan Gao, Superdispersible PVP-Coated Fe₃O₄ Nanocrystals Prepared by a “One-Pot” Reaction, 2008