

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione
Corso di Laurea Magistrale in Bioingegneria

Tesi di Laurea

Metodi di caratterizzazione di nanoparticelle magnetiche per applicazioni di Magneto Fluido Ipertermia

Relatore: Ch.mo Prof. Michele Forzan (DIP. DI INGEGNERIA INDUSTRIALE)
Correlatore: Dott. Ing. Elisabetta Sieni (DIP. DI INGEGNERIA INDUSTRIALE)
Prof. Roberta Bertani (DIP. DI INGEGNERIA INDUSTRIALE)
Dott. Paolo Sgarbossa (DIP. DI INGEGNERIA INDUSTRIALE)

Laureando: Alberto Sartori

Anno Accademico 2012 – 2013

RINGRAZIAMENTI

Desidero ringraziare il Dott. Federico Caicci (Dipartimento di Biologia, Università di Padova) per le immagini TEM, il Dott. Claudio Furlan (C.U.G.A.S., Università di Padova) per le immagini ESEM ed EDX , il Centro Ricerche Colorobbia per il campione di nanoparticelle.

INDICE

1	INTRODUZIONE	9
2	FERROFLUIDI PER LA MAGNETO FLUIDO IPERtermia	11
2.1	I FERROFLUIDI	11
2.2	PROPRIETA' MAGNETICHE DEI FERROFLUIDI	12
2.2.1	CLASSIFICAZIONE DEL MAGNETISMO	13
2.2.2	I DOMINI MAGNETICI	15
2.2.3	LO STATO SUPERPARAMAGNETICO	17
2.2.4	LE COSTANTI DI RILASSAMENTO	18
2.2.5	LA POLIDISPERSIONE	19
3	METODI DI MISURA	21
3.1	LE FIBRE OTTICHE PER LA MISURA DI TEMPERATURA	21
3.1.1	PRINCIPI DI FUNZIONAMENTO DELLE FIBRE OTTICHE	21
3.1.2	CENNI SULLA SPETTROSCOPIA ELETTRROMAGNETICA	24
3.1.3	SENSORI DI TEMPERATURA A FIBRA OTTICA	24
3.1.3.1	SENSORI DI TEMPERATURA CON SEMICONDUTTORI A GAP DI GIUNZIONE	25
3.1.3.2	SENSORI DI TEMPERATURA CON DECADIMENTO FLUORESCENTE	27
3.1.3.3	SENSORI DI TEMPERATURA CON INTERFEROMETRO DI FABRY-PEROT	28
3.1.3.4	SENSORI DI TEMPERATURA CON RETICOLO DI BRAGG	29
3.2	METODI DI MISURA DELLE PERDITE DI POTENZA NELLE NANOPARTICELLE	30
3.2.1	MISURA DELL'INDUZIONE MAGNETICA	31
3.2.2	MAGNETOMETRO A CAMPIONE VIBRANTE (VSM)	32
3.2.3	LA DISSIPAZIONE DI POTENZA	33
3.2.4	MISURE MAGNETICHE IN FERROFLUIDI	34
3.2.4.1	MISURE DI MAGNETIZZAZIONE CON VSM	36
3.2.4.2	CICLO DI ISTERESI DI FLUIDI MAGNETICI	37
3.2.5	MISURE CALORIMETRICHE DEL TASSO DI ASSORBIMENTO SPECIFICO	39
3.2.5.1	CONTRIBUTI DEI RILASSAMENTI DI NEEL E BROWN SUL SAR	42
3.2.5.2	I PARAMETRI CHE INFLUENZANO LA MISURA CALORIMETRICA	43
3.2.6	CONSIDERAZIONI FINALI	46
3.3	MISURE DELLA VISCOSITA'	46
3.3.1	PRINCIPI DI FLUIDODINAMICA	46

3.3.2	REOMETRI ROTAZIONALI.....	48
3.3.2.1	REOMETRO A PIATTI PARALLELI.....	48
3.3.2.2	REOMETRO ROTAZIONALE	49
3.3.2.3	REOMETRO A CILINDRI COASSIALI	49
3.3.2.4	REOMETRO ROTAZIONALE A CONO PIATTO.....	50
3.3.2.5	REOMETRO DI BROOKFIELD	51
3.3.3	MISURA DELLE VISCOSITA' DI FERROFLUIDI COMMERCIALI	51
3.3.3.1	REOMETRO SPERIMENTALE.....	52
3.3.3.2	PROVE MAGNETOVISCOSE DI FERROFLUIDI.....	53
3.4	MISURE DELLA SUSCETTIVITA'	55
3.4.1	RICHIAMI SULLA SUSCETTIVITA'	55
3.4.2	BILANCIA DI GOUY	55
3.4.3	BILANCIA DI EVANS.....	56
3.4.4	MISURA DELLA SUSCETTIVITA' DI FERROFLUIDI	57
4	METODI DI CARATTERIZZAZIONE DI NANOPARTICELLE MAGNETICHE.....	59
4.1	MICROSCOPIA ELETTRONICA	59
4.1.1	SCANNING ELECTRON MICROSCOPE (SEM)	59
4.1.1.1	ENVIRONMENTAL SCANNING ELECTRON MICROSCOPE (ESEM)	61
4.1.1.2	ENERGY DISPERSIVE X-RAY SPECTROSCOPY (EDX).....	62
4.1.1.3	RISULTATI SPERIMENTALI: SEM ED EDX DI NANOPARTICELLE MAGNETICHE...62	
4.1.2	TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPE (TEM).....	64
4.1.2.1	RISULTATI SPERIMENTALI: TEM DI NANOPARTICELLE MAGNETICHE	65
4.2	X-RAY DIFFRACTION SPECTROSCOPY (XRD).....	68
4.2.1	RISULTATI SPERIMENTALI: XRD DI NANOPARTICELLE MAGNETICHE	70
4.3	FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY (FT-IR)	72
4.3.1	RISULTATI SPERIMENTALI: FT-IR DI NANOPARTICELLE MAGNETICHE.....	75
4.4	MÖSSBAUER SPECTROSCOPY	79
4.4.1	RISULTATI SPERIMENTALI: MÖSSBAUER DI NANOPARTICELLE MAGNETICHE	82
5	RISULTATI SPERIMENTALI	87
5.1	RISULTATI DELLA CARATTERIZZAZIONE DI NANOPARTICELLE MAGNETICHE.....	87
5.1.1	MICROSCOPIA ESEM	87
5.1.2	MICROSCOPIA TEM.....	89
5.1.3	SPETTROMETRIA FT-IR	90
5.1.4	DIFRATTOMETRIA XRD	92
5.2	MISURE CALORIMETRICHE DI MAGNETOFLUIDI	93
5.2.1	PRIMO SISTEMA SPERIMENTALE.....	97

5.2.2	SECONDO SISTEMA SPERIMENTALE	100
5.2.3	TERZO SISTEMA SPERIMENTALE	104
5.2.4	QUARTO SISTEMA SPERIMENTALE.....	106
5.2.5	QUINTO SISTEMA SPERIMENTALE.....	108
5.3	CONSIDERAZIONI FINALI	110
6	CONCLUSIONI.....	113
7	BIBLIOGRAFIA	115

1 INTRODUZIONE

Le nanoparticelle magnetiche (*magnetic nanoparticles*, MNP) sono adottate in numerose applicazioni della medicina, tra cui il trasporto di farmaci, la risonanza magnetica (MRI) e la magneto fluido ipertermia (*magnetic fluid hyperthermia*, MFH).

Negli ultimi decenni c'è stato un crescente interesse per l'ipertermia con nanoparticelle magnetiche per la cura dei tumori, soprattutto in appoggio alla chemioterapia e radioterapia. Questo trattamento consiste nell'inserimento di un ferrofluido magnetico all'interno di un tessuto tumorale sottoposto a un campo magnetico tempo-variante. Le nanoparticelle trasformano l'energia del campo magnetico in calore attraverso vari meccanismi fisici innalzando la temperatura nel tessuto tumorale fino a 41-46°C. Con temperature di questa entità le cellule tumorali vengono distrutte.

La sfida di questa terapia consiste nel limitare gli effetti termici ai soli siti tumorali e di massimizzare la quantità di energia convertita in calore.

L'obiettivo di questo lavoro è l'analisi della letteratura esistente sulla misura dei meccanismi di riscaldamento di ferrofluidi soggetti all'azione di un campo magnetico tempo-variante. Per il raggiungimento di tale obiettivo sono stati approfonditi diversi sistemi di misura:

- della temperatura con la fibra ottica;
- della viscosità con i reometri;
- delle proprietà magnetiche con appositi strumenti.

Queste misure permettono di caratterizzare magneticamente e geometricamente il fluido magnetico e di quantificare la sua perdita di potenza specifica (*specific power loss*, SLP) con due metodi:

- calorimetrico, basato sui suoi meccanismi di riscaldamento;
- magnetico, basato sulla conoscenza del campo magnetico applicato e della magnetizzazione del ferrofluido.

Successivamente sono stati presentati i principali metodi di caratterizzazione (SEM, TEM, XRD, FT-IR, Mössbauer) delle nanoparticelle con i relativi risultati riportati in letteratura.

La parte sperimentale si è suddivisa in due fasi. La prima consiste nella caratterizzazione dei campioni commerciali attraverso SEM, TEM, FT-IR e XRD; la seconda nello sviluppo di cinque set-up per la misura del riscaldamento di altri campioni commerciali soggetti a un campo magnetico tempo-variante.

2 FERROFLUIDI PER LA MAGNETO FLUIDO IPERTERMIA

L'ipertermia è una tecnica minimamente invasiva che sfrutta il riscaldamento delle zone tumorali per la distruzione delle cellule maligne.

La distruzione dei tessuti tumorali poveri di sangue e ossigeno è la priorità delle terapie contro il cancro poiché le cellule tumorali sono inclini a metastizzare e a trasportare il tumore verso altre parti del corpo. I tessuti tumorali sono, infatti, difficili da distruggere sia con le terapie che utilizzano radiazioni ionizzanti, che necessitano di radicali di ossigeno per attaccare il DNA tumorale, sia con la chemioterapia, in cui è richiesto un efficace trasporto di sangue per la consegna del farmaco.

Nell'ipertermia le MNPs vengono inserite all'interno della regione tumorale attraverso un'iniezione diretta oppure facendole legare direttamente alle cellule maligne tramite anticorpi. Successivamente si espone il tumore ad un campo magnetico tempo-variante che consente alle particelle di riscaldare i tessuti bersaglio a temperature tra i 41 e 46 °C.

Il raggiungimento di temperature elevate, ma sicure per i tessuti sani, rende la zona tumorale vulnerabile per l'assenza di efficaci meccanismi (es. vasodilatazione) di raffreddamento.

La magneto fluido ipertermia viene utilizzata nella maggior parte dei casi come supporto ad altri metodi terapeutici. Dato che favorisce il circolo di sangue nella zona tumorale, la presenza di una maggior quantità di ossigeno apporta un miglioramento significativo degli effetti terapeutici della radioterapia. L'ipertermia può essere utilizzata inoltre in combinazione con la chemioterapia poiché, attraverso il calore, facilita l'entrata dei farmaci all'interno della zona tumorale e accelera le loro reazioni chimiche.

2.1 I FERROFLUIDI

I fluidi magnetici (o ferrofluidi) sono composti da tre componenti:

- fase liquida (ad es. acqua o fluidi non acquosi);
- nanoparticelle magnetiche;
- tensioattivo, a rivestimento delle particelle, che impedisce la loro aggregazione.

I composti metallici che costituiscono le nanoparticelle e che vengono utilizzati in applicazioni biomedicali sono gli ossidi di ferro, quali magnetite (Fe_3O_4), maghemite (Fe_2O_3), ferrite di cobalto (CoFe_2O_4).

Lo strato tensioattivo (2-3 nm) evita le aggregazioni che potrebbero nascere da interazioni tra le superfici delle particelle. Dato che, in ambito medico, la biocompatibilità è un aspetto fondamentale, per il rivestimento si utilizzano sostanze come il destrano, il polietilenglicole (PEG), oleato di sodio, silicio organico (3-APTES). Lo strato tensioattivo influenza notevolmente il flusso delle particelle sul liquido portandole ad occupare un volume idrodinamico di circa il 23 vol.%.

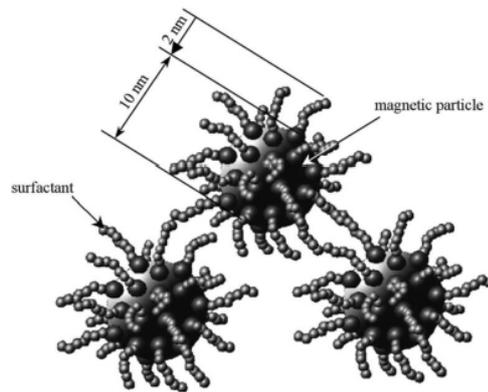


Fig. 2.1 – Rappresentazione schematica delle particelle magnetiche e del tensioattivo. Per ragioni di chiarezza il tensioattivo e le particelle non sono disegnati in scala [22].

Una delle principali caratteristiche dei fluidi magnetici è la capacità di generare calore, in presenza di un campo magnetico tempo-variante, attraverso vari meccanismi di perdita.

In breve, il successo del riscaldamento delle nanoparticelle magnetiche consiste nei processi di rilassamento che avvengono quando i momenti magnetici si allineano progressivamente lungo la direzione del campo magnetico applicato. Questi processi hanno luogo attraverso due meccanismi:

- rilassamento di Neel: dovuto dalla rotazione del momento magnetico all'interno della particella;
- rilassamento di Brown: dovuto alla rotazione dell'intera particella contrastata dall'attrito viscoso del fluido in cui è dispersa.

Esistono inoltre altri due meccanismi di perdita legati alla variabilità nel tempo del campo magnetico:

- perdite per isteresi: sono dovute all'irreversibilità dei processi di magnetizzazione dei materiali ferromagnetici (sono nulle per i materiali superparamagnetici);
- correnti parassite: sono delle correnti indotte nel materiale ferromagnetico che generano un aumento di temperatura.

Dato che le nanoparticelle utilizzate in ambito biomedicale hanno dimensioni inferiori ad alcune decine di nanometri, questi ultimi due meccanismi di perdita possono essere trascurati in quanto il contributo dominante deriva dai fenomeni di rilassamento.

2.2 PROPRIETA' MAGNETICHE DEI FERROFLUIDI

In assenza di un campo magnetico esterno, un volume finito di materiale magnetico è costituito da zone con momenti magnetici di diversa orientazione.

A livello macroscopico, la risposta di un materiale ad un campo magnetico è una grandezza vettoriale specifica, chiamata magnetizzazione M [A/m], che corrisponde al rapporto tra il momento di dipolo magnetico netto m^1 [A·m²] e l'unità di volume dV :

$$M = \frac{\sum_{i=1}^N m_i}{dV} \quad (2.1)$$

con N indicante il numero dei momenti magnetici all'interno del volume finito.

¹ $m_i = \pm \frac{eh}{4\pi m_e} = 9.27 \cdot 10^{-24}$ in cui e ed m_e sono la carica e la massa dell'elettrone, h è la costante di Planck.

La magnetizzazione può scomparire quando cessa il campo inducente oppure può essere permanente e, quindi, non dipendere dalla presenza del campo magnetico.

Il vettore di induzione magnetica B [Tesla] riassume, insieme al vettore dell'intensità del campo magnetico H , tutte le caratteristiche del campo magnetico e delle sue interazioni con la materia. L'induzione magnetica di un materiale immerso in un campo magnetico H risulta essere la somma dei contributi dell'induzione nel vuoto $\mu_0 H$ e della magnetizzazione del materiale $\mu_0 M$:

$$B = \mu_0(H + M) \quad (2.2)$$

dove $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m è la permeabilità del vuoto. Al fine di arrivare ad una relazione "costitutiva" fra B ed H , si osserva che, per la maggior parte dei materiali, la magnetizzazione è proporzionale e parallela al campo magnetico H :

$$M = \chi H \quad (2.3)$$

dove χ (adimensionale) rappresenta la suscettibilità magnetica del materiale e quantifica il grado di magnetizzazione del materiale in seguito all'applicazione del campo magnetico. Sostituendo l'Eq. (2.3) nella (2.2) si ottiene l'espressione generale dell'induzione:

$$B = \mu_0(1 + \chi)H = \mu_0 \mu_r H = \mu H \quad (2.4)$$

dove μ [H/m] è la permeabilità magnetica del mezzo.

2.2.1 CLASSIFICAZIONE DEL MAGNETISMO

Per spiegare il diverso comportamento dei materiali in presenza di un campo magnetico è necessario risalire alla loro struttura atomica.

Le particelle elementari, come gli elettroni, hanno un momento magnetico intrinseco (spin) che permette loro di ruotare attorno al proprio asse. Le proprietà magnetiche dei materiali derivano soprattutto dal movimento degli orbitali e dalla variazione degli spin dei loro elettroni mentre gli altri contributi, come quello magnetico del nucleo, sono trascurabili rispetto a questi effetti.

Normalmente gli spin sono appaiati ed i loro momenti magnetici si annullano; se invece non sono bilanciati, l'atomo si comporta come un dipolo permanente [1].

I materiali magnetici possono essere classificati, in base alla loro risposta ad un campo magnetico esterno, in:

- diamagnetici;
- paramagnetici;
- ferromagnetici;
- antiferromagnetici;
- ferrimagnetici.

La tabella (2.1) chiarifica come i materiali appartenenti alle categorie appena esposte presentino diversi intervalli di suscettività (o suscettibilità).

Classificazione	χ
Diamagnetico	$-10^{-6} \div -10^{-1}$
Paramagnetico	$10^{-6} \div 10^{-1}$
Ferromagnetico	10^3
Antiferromagnetico	$0 \div -10^{-2}$

Tab 2.1 – Valori di suscettività per tipo di materiale

I materiali diamagnetici (acqua, sostanze organiche, alcuni metalli) sono sostanze che vengono debolmente respinte da un campo magnetico. Tutti i materiali mostrano un comportamento diamagnetico se sottoposti ad un campo magnetico tuttavia, quando presentano altre proprietà (come ferromagnetismo o paramagnetismo) questo effetto è trascurabile.

I materiali paramagnetici sono formati da atomi che hanno elettroni spaiati e possiedono una magnetizzazione nulla in assenza del campo esterno. L'applicazione di un campo magnetico esterno porta invece ad allineare i momenti elementari lungo la sua direzione dando origine ad una magnetizzazione risultante di verso concorde ed intensità proporzionale al campo stesso.

I materiali ferromagnetici, ferrimagnetici e antiferromagnetici sono anch'essi caratterizzati dalla presenza di elettroni spaiati:

- i materiali ferromagnetici e ferrimagnetici, sotto l'azione di un campo magnetico esterno, hanno la capacità di mantenere la magnetizzazione indotta dal campo, attraverso l'allineamento (parallelo o antiparallelo) dei loro momenti magnetici, anche quando questo viene annullato.
- i materiali antiferromagnetici mostrano un allineamento dei momenti antiparallelo, con magnetizzazione risultante nulla;

La caratteristica tipica dei materiali ferromagnetici è che quando il campo magnetico H viene rimosso, rimane una magnetizzazione residua M_R . La figura 2.2 chiarifica questo concetto mostrando la curva di isteresi tipica per la magnetizzazione e mettendo in evidenza la magnetizzazione di saturazione M_S e il campo coercitivo H_C .

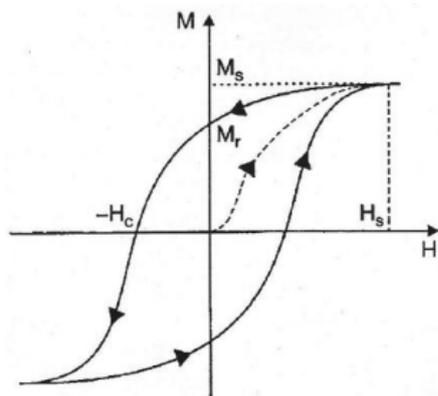


Fig 2.2 – Tipica curva di isteresi dei materiali ferromagnetici

Quando un materiale ferromagnetico è sottoposto ad una temperatura superiore ad un limite, chiamato temperatura di Curie, perde la disposizione ordinata degli elettroni e diventa paramagnetico. Questa temperatura, T_C (K), si può ricavare dalle legge di Curie:

$$\chi = \frac{C\rho}{T - T_c} \quad (2.5)$$

dove χ è la suscettibilità magnetica, C è una costante caratteristica del materiale, ρ è la densità del materiale in $[\text{kg}/\text{m}^3]$. Un campione ferromagnetico sottoposto ad un campo magnetico conserva le sue proprietà magnetiche fino al raggiungimento della temperatura di Curie. Oltre questo limite, il campione diventa paramagnetico. Le conseguenze di questo fenomeno sono che il campione annulla la propria magnetizzazione e diventa insensibile ad una ulteriore azione del campo, non convertendo più l'energia elettromagnetica immagazzinata in calore (Fig. 2.3).

Nelle applicazioni biomedicali potrebbe essere auspicabile utilizzare nanoparticelle con temperatura di Curie coincidente con quella ideale per il trattamento in modo da poter prolungare la loro esposizione al campo magnetico migliorando l'uniformità del riscaldamento dei tessuti.

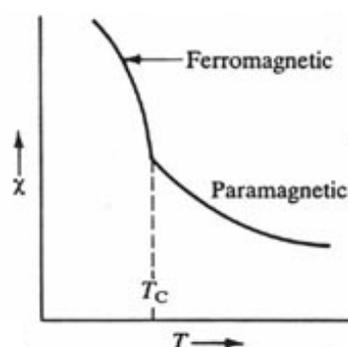


Fig. 2.3 – Andamento della suscettibilità magnetica al variare della temperatura.

2.2.2 I DOMINI MAGNETICI

I materiali ferromagnetici presentano una magnetizzazione spontanea e permanente anche in assenza di campi magnetici applicati. Al fine di minimizzare la loro energia, questi materiali assumono una struttura a domini, vale a dire che si suddividono in regioni di diversa forma e dimensione all'interno delle quali tutti gli spin sono allineati tra loro (Fig. 2.4).

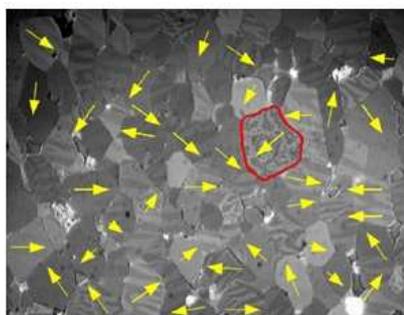


Fig. 2.4 - Domini magnetici e pareti di Bloch.

Queste regioni prendono il nome di domini magnetici o di Weiss e sono separati per mezzo di pareti di Bloch, cioè regioni in cui i momenti magnetici cambiano gradualmente l'orientazione in modo che venga minimizzata l'energia di scambio tra i dipoli magnetici.

La magnetizzazione del materiale in presenza di un campo magnetico può avvenire con due modalità: per rotazione dei momenti magnetici dei domini o per la crescita di un dominio a spese degli adiacenti. In presenza di campi magnetici forti, si ha la graduale rotazione dei

momenti magnetici che costituiscono i singoli domini e il loro allineamento con il campo producendo una magnetizzazione nella medesima direzione (Fig. 2.5).

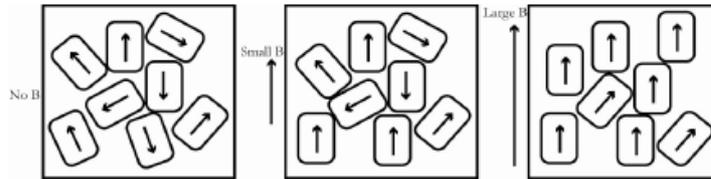


Fig. 2.5 – Rappresentazione schematica della magnetizzazione di una particella per rotazione dei domini.

La Figura 2.6 riporta il campo coercitivo in funzione del diametro di particelle ferromagnetiche, che possono essere classificate in tre gruppi [2]:

1. se le particelle sono sufficientemente grandi (ferromagnetiche) da supportare una struttura multidominio, i processi di magnetizzazione avvengono attraverso il movimento delle pareti dei domini;
2. al diminuire delle dimensioni fino ad un diametro, chiamato diametro critico (D_c), che si trova sotto i 30 nm, la formazione di pareti dei domini risulta energeticamente sfavorevole e le particelle diventano a singolo dominio. In questa condizione, l'unico modo per cambiare la magnetizzazione è invertirla attraverso la rotazione coerente degli spin rispetto a un preciso asse cristallografico, detto easy axis, e non più mediante il movimento delle pareti. L'inversione della magnetizzazione nei grani a singolo dominio è un processo che richiede valori di energia magnetica più alti rispetto a quelli multidominio (campo coercitivo maggiore);
3. se le dimensioni delle particelle diminuiscono ulteriormente, si raggiunge un'altra soglia critica D_{sp} , chiamata diametro di bloccaggio, al di sotto della quale il momento delle particelle oscilla velocemente a causa delle fluttuazioni termiche e sia il campo coercitivo che la magnetizzazione residua sono nulli. Questo stato viene definito come superparamagnetico (SP).

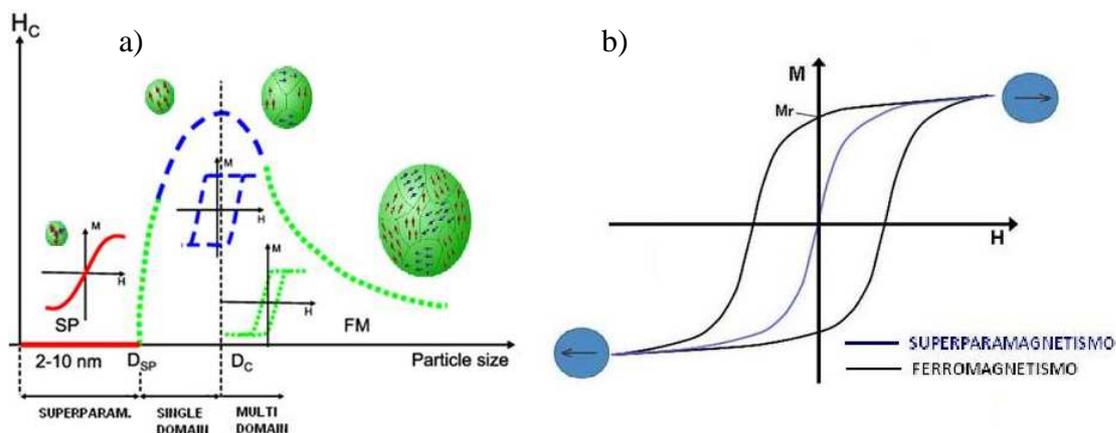


Fig. 2.6 – Rappresentazione schematica del variare del campo coercitivo in funzione delle dimensioni delle particelle. D_c : dimensione critica della transizione tra MD e singolo dominio; D_{sp} : dimensione critica della transizione tra FM e SP (sx). A dx. sono mostrati i cicli di isteresi per particelle superparamagnetiche (SP) e ferromagnetiche (FM)[2].

2.2.3 LO STATO SUPERPARAMAGNETICO

Il comportamento superparamagnetico delle nanoparticelle a singolo dominio può essere descritto mediante considerazioni energetiche. L'anisotropia magnetica dei materiali è definita da una precisa direzione cristallografica (easy axis) lungo la quale i momenti magnetici si allineano al fine di minimizzare l'energia potenziale del sistema.

Molti materiali presentano diversi tipi di anisotropia che possono variare il comportamento della magnetizzazione. I più comuni sono:

- anisotropia cristallina (o magnetocristallina);
- anisotropia di forma;
- anisotropia di stress;
- anisotropia indotta esternamente;
- anisotropia di scambio.

In particolare, le nanoparticelle sono caratterizzate dall'anisotropia cristallina e di forma. Il fenomeno può essere meglio compreso ricorrendo ad un modello semplificato, rappresentato in figura 2.7a, che prende in considerazione una particella sferica a singolo dominio con anisotropia uniassiale e momento magnetico non allineato all'asse di facile magnetizzazione. L'energia potenziale di anisotropia di tale particella può essere espressa dalla relazione:

$$E = KV \sin^2 \theta \quad (2.6)$$

dove K è l'energia di anisotropia effettiva per unità di volume in $[J/m^3]$, θ è l'angolo tra il momento magnetico e l'asse cristallografico di sviluppo preferenziale dell'anisotropia (easy axis), V è il volume della particella in $[m^3]$.

L'energia di anisotropia descrive la barriera energetica da superare per consentire i cambiamenti di direzione della magnetizzazione.

In figura 2.7b è riportato l'andamento dell'energia potenziale in relazione alla posizione del momento magnetico rispetto all'easy axis. Per minimizzarla, il momento magnetico delle particelle tende a posizionarsi nella stessa direzione dell'asse facile in corrispondenza dei valori di $\theta=0^\circ$ (spin up) o $\theta=180^\circ$ (spin down)

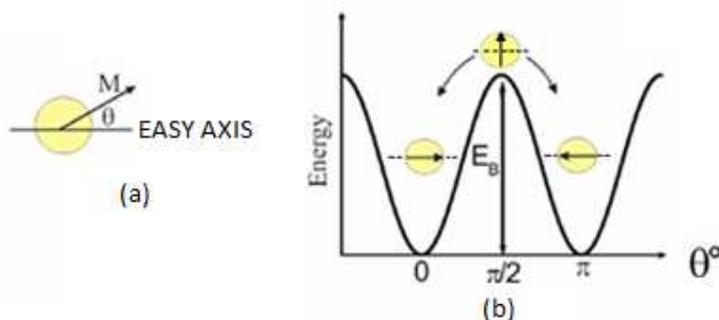


Fig. 2.7– Particella sferica a singolo dominio con momento magnetico non allineato con l'easy axis (a) ed energia potenziale d'anisotropia del momento magnetico vs θ (b). I minimi corrispondono all'allineamento della magnetizzazione lungo l'asse facile rappresentato dalla linea tratteggiata [3].

Il comportamento magnetico delle nanoparticelle si deve alla competizione tra due fenomeni: l'anisotropia tende a far allineare il momento magnetico lungo l'asse di facile magnetizzazione, ossia in uno dei due minimi, mentre l'energia termica tende a

disallinearlo, facendolo oscillare all'interno di un minimo o, se sufficientemente elevata, a farlo ruotare da un minimo all'altro.

Diminuendo le dimensioni delle particelle fino al valore di bloccaggio D_{sp} , la barriera energetica E diventa paragonabile all'energia termica di attivazione E_T :

$$E_T = k_B T \quad (2.7)$$

in cui $k_B = 1.38 \cdot 10^{-16}$ è la costante di Boltzmann e T la temperatura.

La barriera energetica di anisotropia risulterà così piccola che l'applicazione di un campo magnetico e/o l'energia di attivazione termica possono facilmente modificare la direzione della magnetizzazione rispetto l'easy axis.

La temperatura alla quale le nanoparticelle raggiungono la condizione di supermagnetismo è chiamata temperatura di bloccaggio (T_B) e dipende dal loro volume e dalla loro costante di anisotropia.

Nel caso in cui l'energia termica sia inferiore del salto energetico ($E_T < E$) si avrà che il momento magnetico rimane bloccato lungo il suo asse facile.

Quando invece $E_T > E$ le particelle hanno un'energia termica sufficiente a permettere al loro momento magnetico di superare la barriera energetica di anisotropia e oscillare, con ampiezze crescenti all'aumentare della temperatura, intorno a valori $\theta = 0^\circ$ o $\theta = 180^\circ$, mantenendo, nel tempo, una posizione media che coincide con uno dei versi dell'asse facile.

Le particelle superparamagnetiche risultano le candidate ideali per la magneto fluido ipertermia in quanto le loro piccole dimensioni favoriscono l'assorbimento da parte dei tessuti target e presentano coercitività e magnetizzazione residua nulle.

2.2.4 LE COSTANTI DI RILASSAMENTO

Gli effetti di riscaldamento delle nanoparticelle sottoposte a campo magnetico alternato sono legati a diversi processi di perdita, tra cui il rilassamento di Neel e Brown.

Il rilassamento di Neel si riferisce alla rotazione del momento magnetico all'interno della particella in direzione dell'asse facile. Il meccanismo di Brown è legato ai cambiamenti di orientazione dell'intera particella all'interno di un liquido.

Quando il momento magnetico è bloccato in corrispondenza dell'asse facile, l'allineamento di tale asse con la direzione del campo magnetico può avvenire solo attraverso la rotazione dell'intera particella. La costante di tempo di Brown viene definita da:

$$\tau_B = \frac{3\eta V_H}{k_B T} \quad (2.8)$$

dove η è il coefficiente di viscosità della matrice fluida, k_B è la costante di Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$), T è la temperatura assoluta in [K], V_H è il volume idrodinamico² della particella che è superiore a quello magnetico V_M ³

La costante di rilassamento di Neel è data da:

² $V_H = (1 + \frac{\delta}{R})^3 V_M$ dove δ è la dimensione dello spessore del rivestimento

³ $V_M = \frac{4\pi R^3}{3}$ per una particella di raggio R

$$\tau_N = \tau_0 e^{\frac{KV_M}{k_B T}} \quad (2.9)$$

dove τ_0 è una costante di tempo (10^{-9} s) e K è la costante di anisotropia.

Dato che i processi di Brown e Neel si possono verificare in contemporanea, il rilassamento totale è dato da:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_N} \quad (2.10)$$

La figura 2.8 mostra come la costante di tempo minore arrechi il contributo maggiore al rilassamento complessivo τ . Il processo di rilassamento di Brown assume un andamento pressoché lineare e prevale in presenza di particelle più grandi, mentre quello di Neel ha andamento esponenziale ed è caratteristico delle particelle più piccole [4][5].

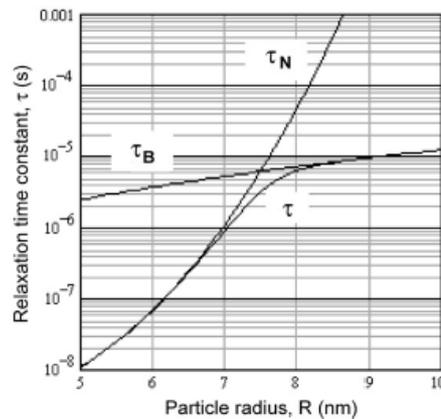


Fig. 2.8 – Costanti di tempo in funzione della dimensione di particelle di magnetite [5].

2.2.5 LA POLIDISPERSIONE

I metodi di sintesi consentono di ottenere nanoparticelle magnetiche di dimensioni variabili entro un certo intervallo. La soluzione colloidale ottenuta viene chiamata polidispersa ed ha una distribuzione lognormale $g(R)$:

$$g(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma R} \exp\left[-\frac{(\ln R/R_0)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (2.11)$$

dove R è il raggio delle particelle, R_0 è il raggio medio, σ è la deviazione standard della distribuzione lognormale

La figura 2.9 mostra la distribuzione lognormale dei diametri delle particelle di magnetite di un ferrofluido ottenuta da un immagine TEM [6].

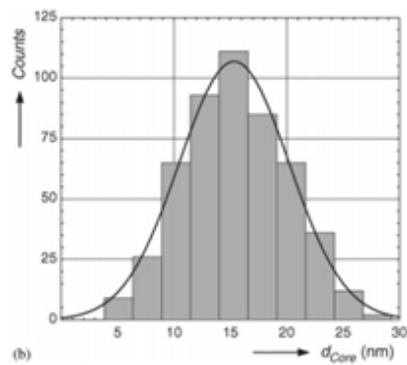


Fig. 2.9 – Distribuzione delle dimensioni c di un ferrofluido di maghemite con approssimazione mediante una distribuzione normale [6]

3 METODI DI MISURA

In questo capitolo si descrivono nel dettaglio alcuni metodi di misura dei parametri che caratterizzano le nanoparticelle.

La misura della temperatura dei ferrofluidi con fibre ottiche è un passo indispensabile per capire la loro risposta a un campo magnetico esterno e la loro interazione con il tessuto tumorale in cui vengono inseriti.

Il riscaldamento di un ferrofluido è essenzialmente dovuto a processi di perdita nelle nanoparticelle che lo costituiscono. Per quantificare questi processi si può ricorrere a misure magnetiche, dalla conoscenza del campo magnetico, a misure calorimetriche, attraverso la misura della temperatura, oppure direttamente alla definizione di potenza dissipata per la quale è necessario calcolare altri parametri quali il volume idrodinamico delle particelle, la viscosità del fluido e la suscettibilità magnetica.

3.1 LE FIBRE OTTICHE PER LA MISURA DI TEMPERATURA

Le fibre ottiche sono costituite da sottili fili di vetro, a volte di plastica, di sezione cilindrica e flessibili che trasportano i segnali luminosi. Possono essere utilizzate sia come supporto fisico (guida d'onda per la trasmissione di segnali luminosi) nelle tecniche diagnostiche, di imaging, e in alcune applicazioni terapeutiche, sia come elemento sensibile per il monitoraggio di importanti parametri fisiologici come la temperatura, la pressione, la saturazione dell'ossigeno, il flusso sanguigno.

Le tradizionali tecniche di misura termoelettrica (termometri resistivi, termistori o termocoppie) non possono essere utilizzate all'interno di un campo elettromagnetico a cause delle loro componenti metalliche. In tali componenti c'è il rischio che si creino correnti indotte che potrebbero riscaldare il dispositivo introducendo misure falsate.

La misura della temperatura con fibra ottica non è influenzata da campi magnetici poiché il sensore è di materiale dielettrico e le fibre ottiche sono di vetro.

3.1.1 PRINCIPI DI FUNZIONAMENTO DELLE FIBRE OTTICHE

Una fibra ottica, nella sua forma più semplice, è una struttura a simmetria cilindrica formata da un nucleo (core) centrale di vetro o plastica, di diametro di 4-600 μm e con indice di rifrazione¹ più elevato rispetto alle altre parti. Il nucleo è circondato da un mantello (cladding) di silice vetrosa con indice di rifrazione⁴ minore che è avvolto da una guaina esterna (jacket) di plastica che ha la funzione di proteggere e conferire le caratteristiche meccaniche desiderate all'intera struttura.

⁴ $\eta = \frac{c}{v}$ l'indice di rifrazione η di un mezzo è un numero adimensionale che indica il rapporto tra la velocità di propagazione della luce nel vuoto ($c=300000 \text{ km/s}$) e quella in un determinato mezzo (v).

Un raggio luminoso, quando attraversa una superficie che separa due mezzi con indici di rifrazione diversi, viene in parte riflesso e in parte rifratto (trasmesso), secondo la legge di Snell (o legge della rifrazione):

$$\eta_1 \sin \alpha = \eta_2 \sin \beta \quad (3.1)$$

in cui α indica l'angolo tra il raggio incidente e la normale alla superficie di incidenza e β è l'angolo tra il raggio rifratto e la medesima normale nel secondo mezzo (Fig. 3.1).

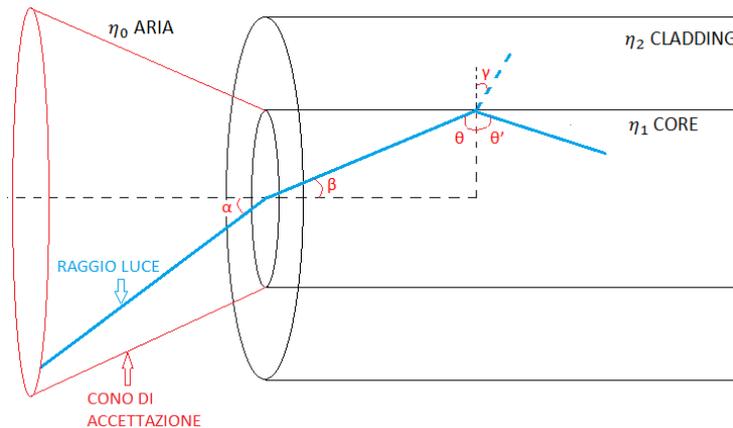


Fig. 3.1 – Rappresentazione schematica di una fibra ottica

In merito all'interfaccia core-cladding, se l'angolo di incidenza θ diventa uguale o maggiore di un angolo θ_c , denominato angolo critico (o limite), si ottiene la completa riflessione, senza rifrazione, del raggio incidente (condizione di riflessione totale)⁵:

$$\theta > \theta_c = \sin^{-1} \frac{\eta_2}{\eta_1} \quad (3.2)$$

Affinché una generico fascio luminoso incida sempre sulla discontinuità tra nucleo e mantello con un angolo maggiore di quello critico, rispettando così la condizione di riflessione totale, è necessario che sia introdotto nella fibra entro un cono di accettazione. Se ciò non accadesse, il fascio verrebbe rifratto dalla superficie di separazione andando a perdersi nel mantello.

Il massimo valore angolare di accettazione della fibra (α_{MAX}) che consente al raggio luminoso proveniente dall'aria di rimanere sempre all'interno della struttura dielettrica si ottiene quando $\theta = \theta_c$. Partendo dall'equazione (3.2), dopo vari passaggi⁶ si definisce l'apertura numerica la quantità di raggi luminosi che entrano nel core della fibra:

$$NA = \eta_1 \cos \theta_c = \eta_1 \sqrt{1 - \sin^2 \theta_c} = \sqrt{\eta_1^2 - \eta_2^2} \quad (3.3)$$

I raggi che si propagano all'interno della fibra ottica possono essere raggruppati in due classi:

⁵ In formule: $\nu = \pi/2$, $\eta_1 \sin \theta_c = \eta_2 \sin \frac{\pi}{2}$, per cui l'angolo critico risulta $\theta = \theta_c = \sin^{-1} \frac{\eta_2}{\eta_1}$.

⁶ Legge di Snell: $\eta_0 \sin \alpha_{MAX} = \eta_1 \sin \beta$, essendo $\beta = \pi/2 - \theta_c$ si ottiene $\eta_0 \sin \alpha_{MAX} = \eta_1 \cos \theta_c$

- modi di basso ordine: coincidono con i raggi inviati nella fibra con un angolo molto piccolo rispetto al massimo angolo di incidenza α_{MAX} ;
- modi di alto ordine: corrispondono a raggi inviati nella fibra con un angolo circa uguale a α_{MAX} .

Ogni percorso dei raggi luminosi nella fibra rappresenta un modo di trasmissione. Di conseguenza, i modi di basso ordine sono quelli che si distinguono per il minimo numero di riflessioni rispetto a quelli di alto ordine. Le fibre che permettono la propagazione di più modi al loro interno sono le multimodali (MMF), quelle invece che consentono la propagazione di solo un modo sono dette monomodali (SMF).

Le fibre monomodali presentano una notevole differenza di indice di rifrazione tra nucleo e mantello (a gradino o step-index), con dimensione del nucleo molto ridotta (tra 8 e 10 μm) e diametro del cladding in genere di 125 μm . In questa tipologia, per le ridotte dimensioni del nucleo, all'interno della fibra si propaga un unico raggio in direzione assiale; questo non produce dispersione e fornisce pertanto un segnale di uscita approssimativamente uguale a quello in entrata.

Le fibre multimodali hanno prima di tutto maggiori dimensioni rispetto alle monomodali: il diametro del core è di 50 μm mentre quello del cladding varia tra i 125 e 150 μm .

Nelle fibre multimodali con indice di rifrazione uniforme nel nucleo (profilo a gradino) l'impulso di luce si può propagare seguendo diversi percorsi: da quello più breve (parallelo all'asse) a quello con angolo prossimo a quello critico. I raggi luminosi propagati arrivano all'estremità in tempi diversi: quelli che si propagano con angoli di incidenza più piccoli (percorsi più brevi) arrivano prima di quelli che seguono percorsi più lunghi. Questo fenomeno di ritardo temporale è chiamato dispersione modale e causa una deformazione dell'impulso originario.

Il numero dei possibili modi di propagazione M si può ricavare attraverso la formula:

$$M = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi d_c NA}{\lambda} \right)^2 \quad (3.4)$$

con λ la lunghezza d'onda della radiazione utilizzata, NA l'ampiezza numerica della fibra e d_c il diametro del nucleo.

Per le fibre ottiche multimodali è possibile calcolare il tempo minimo e massimo di percorrenza dei raggi che si possono propagare all'interno della fibra attraverso le seguenti formule:

$$T_{min} = \frac{L}{v} = L \frac{\eta_1}{c \cdot \sin \frac{\pi}{2}} \quad (3.5)$$

$$T_{max} = \frac{L}{v} = L \frac{\eta_1}{c \cdot \sin x} = L \frac{\eta_1^2}{c \cdot \eta_2} \quad (3.6)$$

definendo L come lunghezza della fibra ottica, v come velocità di propagazione della luce all'interno della fibra e assumendo che x sia uguale all'angolo critico. La dispersione modale, cioè il ritardo tra il tempo minimo e massimo di propagazione di un raggio, sarà definita:

$$\Delta T = T_{max} - T_{min} = \frac{L \cdot \eta_1 \cdot (\eta_1 - \eta_2)}{c \cdot \eta_2} \quad (3.7)$$

3.1.2 CENNI SULLA SPETTROSCOPIA ELETTROMAGNETICA

Per comprendere al meglio il funzionamento delle fibre ottiche è necessario introdurre alcuni concetti di spettroscopia. La spettroscopia si occupa di analizzare la struttura interna di atomi, molecole e solidi mediante lo studio del loro spettro. I sistemi optoelettronici impiegano prevalentemente lunghezze d'onda appartenenti alla regione dello spettro elettromagnetico dell'infrarosso.

Una radiazione elettromagnetica⁷ consiste in pacchetti discreti, chiamati fotoni, la cui energia E è in stretta dipendenza con la sua frequenza f secondo la formula:

$$E = hf \quad (3.8)$$

con h costante di Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ J·s).

Gli spettri luminosi indicano la distribuzione d'intensità della radiazione emessa o assorbita al variare della frequenza (o energia, o lunghezza d'onda) della radiazione incidente.

Quando un campione viene perturbato per mezzo di una sorgente di energia (o calore o elettricità), per tornare alla propria situazione di stabilità rilascia una radiazione elettromagnetica (riga colorata) di lunghezza d'onda tipica degli atomi (o molecole o ioni) del campione stesso (Fig. 3.2a).

Il meccanismo che regola il funzionamento dello spettro di assorbimento è simile a quello di emissione, sebbene sia rovesciato (Fig. 3.2b). Anziché fornire energia al campione, lo si inserisce tra una fonte di emissione di radiazioni elettromagnetiche e una fonte di rilevamento. In questo caso il campione assorbe l'energia tipica dell'elemento di cui è composto (riga nera) lasciando passare tutte le altre lunghezze d'onda.

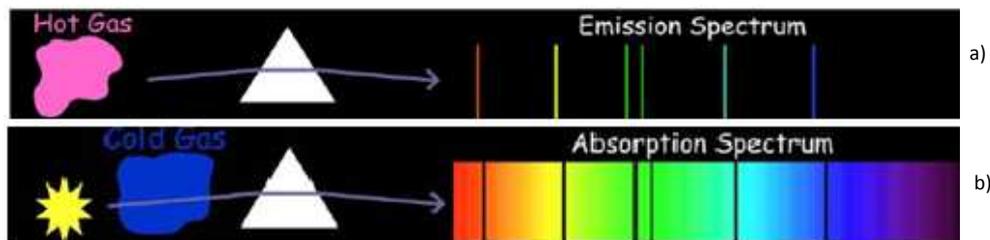


Fig. 3.2 – Spettro di emissione (a) e di assorbimento (b)

3.1.3 SENSORI DI TEMPERATURA A FIBRA OTTICA

I primi esperimenti di trasmissione dei segnali utilizzando fibre ottiche hanno evidenziato che le proprietà della luce venivano notevolmente modificate dall'interazione della fibra con l'ambiente esterno. Da qui è nata l'idea di sfruttare tali effetti per realizzare dei sensori in grado di produrre, a seguito di una variazione della grandezza in ingresso da misurare, una corrispondente variazione del segnale di uscita.

In un sistema a fibra ottica un segnale digitale è trasmesso, attraverso un amplificatore, ad uno strumento optoelettronico che produce il segnale luminoso (generalmente si utilizzano LED per trasmissioni multimodali, LASER a semiconduttore per monomodali) che viene accoppiato alla fibra ottica per mezzo di appositi connettori. Il segnale si propaga all'interno

⁷ I raggi luminosi che si propagano in un mezzo con indice di rifrazione n sono caratterizzati da una velocità $v=c/n$, e una lunghezza d'onda $\lambda=v/f$, con f frequenza della radiazione

della fibra arrivando al sensore e successivamente al rivelatore, che consiste in un secondo dispositivo optoelettronico che esegue la conversione opposta rispetto al precedente: da un segnale ottico viene prodotto un segnale elettrico (si utilizzando solitamente fotodiodi) (Fig. 3.3).

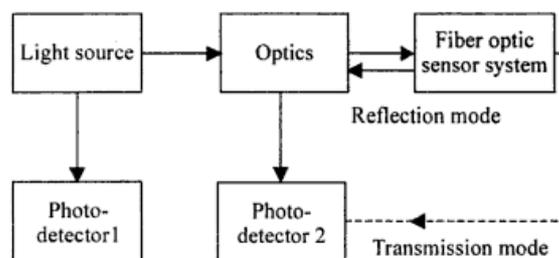


Fig. 3.3 – Set-up di un apparecchiatura di fibra ottica.

La strumentazione può essere più o meno complicata: le scelte della sorgente di luce, delle caratteristiche della fibra ottica, e del sistema di rivelazione sono critiche per determinare la sensibilità e il range dinamico dello strumento.

Nei sensori estrinseci, la fibra ottica guida e trasporta la luce dalla sorgente fino al punto in cui la grandezza da misurare (es. temperatura) interviene per modificare una o più proprietà della radiazione luminosa. In questi sensori la fibra è passiva e non svolge alcun ruolo, serve solo come mezzo di trasmissione. Nei sensori intrinseci invece la fibra ottica diventa parte attiva del sensore poiché lungo di essa avviene la modulazione delle proprietà ottiche dovute al misurando.

Attualmente sono disponibili in commercio un vasto numero di sensori di temperatura a fibra ottica. Essi sono utilizzati per il controllo dei processi industriali, nel campo energetico, civile e medicale. Le tecniche utilizzate per la misura della temperatura possono essere raggruppate in:

- semiconduttori GaAs;
- decadimento per fluorescenza;
- interferometro di Fabry-Perot;
- reticolo di Bragg.

3.1.3.1 SENSORI DI TEMPERATURA CON SEMICONDUTTORI A GAP DI GIUNZIONE

I semiconduttori possiedono un comportamento intermedio tra quello dei conduttori e degli isolanti. Il gap energetico E_g (eV) tra la banda di valenza e quella di conduzione viene chiamato salto energetico, banda proibita o intervallo proibito. Nei semiconduttori questo salto è relativamente piccolo e quindi gli elettroni presenti nella banda di valenza, una volta che acquisiscono l'energia necessaria (ad esempio attraverso il calore), possono passare a quella di conduzione diventando elettroni liberi. Questi ultimi si lasciano dietro un numero corrispondente di lacune che sono riempite da altri elettroni posti nelle vicinanze che vanno a ripristinare il legame covalente iniziale (Fig. 3.4).

Quanto maggiore è il salto energetico tra le due bande tanto più il semiconduttore manterrà intatta la propria struttura anche alle alte temperature (ad es. l'arseniuro di gallio può lavorare fino a 300°C).



Fig. 3.4 – Bande in un semiconduttore

Una sorgente di luce a banda larga, attraverso una fibra ottica multimodale, eccita un semiconduttore a GaAs, posto sulla punta della stessa, che è in diretto contatto con l'ambiente in cui misurare la temperatura. Il sensore GaAs riflette la luce ricevuta, sempre attraverso la fibra ottica, con uno sfasamento in frequenza proporzionale alla temperatura del cristallo. Uno spettrometro in miniatura ed un algoritmo matematico assicurano misure di temperatura veloci e precise (Fig. 3.5).

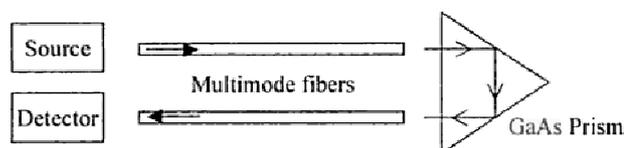


Fig. 3.5 – Rappresentazione schematica della fibra ottica con sensore GaAs [7].

I fotoni di luce che colpiscono il semiconduttore a GaAs con energia sufficiente possono essere assorbiti, attraverso collisione elastiche, dagli elettroni delle banda di valenza facendoli saltare in quella di conduzione. L'entità del salto energetico dipende sia dalla struttura del semiconduttore, sia dalla temperatura secondo la legge:

$$E_g(T) = E_g(T_0) - \frac{\alpha \cdot T^2}{\beta + T} \quad (3.9)$$

dove T è la temperatura in K ($0 K < T < 10^3 K$), T_0 è la temperatura nulla, mentre α e β sono delle costanti. Per il sensore GaAs si ha, a pressione atmosferica, $E_g(T_0) = 1.519$ eV, $\alpha = 0.541 \cdot 10^{-3}$ eV/K e $\beta = 204$ K.

Quando il semiconduttore viene irradiato con luce continua possono interagire con gli elettroni di valenza. L'energia E_γ (in [eV]) di un fotone è espressa dalla formula:

$$E_\gamma(\lambda) = \frac{h \cdot c}{e \cdot \lambda} \approx \frac{1239.84}{\lambda} \quad (3.10)$$

in cui λ è la lunghezza d'onda del fotone in [nm], h è la costante di Planck, c la velocità della luce nel vuoto ed e esprime, in valore assoluto, la carica dell'elettrone.

I fotoni ad alta energia (cioè a minore lunghezza d'onda) sono assorbiti approssimativamente quando $E_\gamma > E_g$, mentre quelli a bassa energia (a maggiore lunghezza d'onda) attraversano indisturbati il semiconduttore ed entrano nuovamente nella fibra ottica dopo esser stati completamente riflessi.

Dal momento in cui il valore del salto energetico è fortemente dipendente dalla temperatura, lo sarà anche la lunghezza d'onda dei fotoni in corrispondenza del loro margine di assorbimento ottico, che si sposta con la temperatura verso valori sempre più grandi. All'aumentare della temperatura, il margine di assorbimento si sposterà verso

lunghezze d'onda maggiori con conseguente assorbimento di una parte più grande dello spettro della sorgente. Le lunghezze d'onda e le intensità della luce che arrivano al sistema di elaborazione vengono analizzate per determinare la reale temperatura dell'ambiente in prossimità del sensore

La figura 3.6 mostra lo spettro della luce riflessa dal sensore GaAs misurato con un analizzatore di spettro ottico (OSA) per temperature da -20°C a +140°C in intervalli di 20°C.

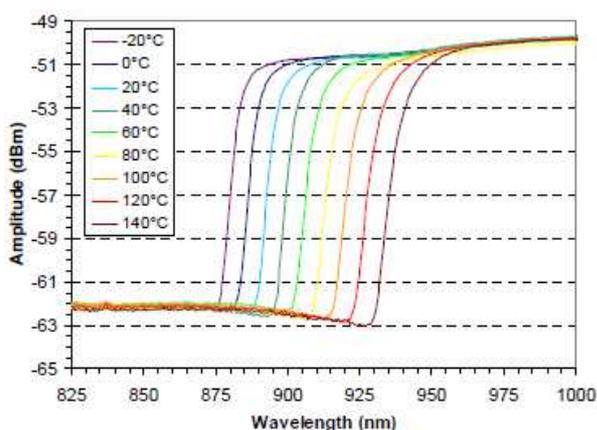


Fig. 3.6 – Spettro riflesso del sensore GaAs per temperature da -20°C a +140°C [8].

Si può notare come le curve che rappresentano il margine di assorbimento siano equispaziate; ciò significa che la loro posizione varia all'incirca in modo lineare con la temperatura.

Se si calcola, utilizzando la (3.9), l'energia del salto energetico a 253.16 K (20 °C) si ottiene $E_g(253.16\text{ K})=1.443\text{ eV}$. Sostituendo questo valore nella (3.10) si ottiene la lunghezza d'onda di taglio che risulta essere $\lambda=859\text{ nm}$. A 25°C invece la lunghezza d'onda risulta essere $\lambda=867\text{ nm}$, a dimostrazione che il margine di assorbimento del GaAs si muove di circa 0.3-0.5 nm/°C.

Uno dei principali vantaggi di questa tecnologia è dovuta al fatto che la misura della temperatura è dipendente dalla lunghezza d'onda del segnale ricevuto, e non dalla sua intensità. Tipicamente la precisione ottenuta con questo sensore è di circa $\pm 1\text{-}2^\circ\text{C}$ [7][8].

3.1.3.2 SENSORI DI TEMPERATURA CON DECADIMENTO FLUORESCENTE

Nella tecnologia a decadimento fluorescente, un composto fluorescente (tipicamente a base di fosforo) è inserito all'estremità di una fibra ottica. Quando i fosfori vengono eccitati da raggi ultravioletti (400-420 nm), emettono una luce fluorescente a più bassa energia e a determinate lunghezze d'onda. Questo perché gli elettroni, una volta che passano dal livello energetico fondamentale a quello eccitato iniziano a cedere energia in seguito ad urti con altri elettroni, emettendo fotoni ad energia minore rispetto a quella di eccitazione (di solito nella regione 500-600 nm).

Questa luce emessa è catturata da una fibra ottica multimodale e analizzata da un rivelatore a banda larga come un fotodiiodo o fototransistor. Al fine di raccogliere la maggior parte della luce riflessa, si utilizzano delle fibre ottiche con nucleo molto grande, come ad esempio le fibre ottiche plastiche (POF) con diametro ϕ di 0.25-1 mm, impiegate principalmente in ambito medicale.

In figura 3.7 è schematizzato il funzionamento del decadimento fluorescente. Dopo il primo intenso impulso di eccitazione (a t_0), avviene il decadimento fluorescente, nel tempo τ , con l'emissione di luce a più bassa energia e a diversa lunghezza d'onda.

Il rapporto tra le intensità delle due linee di emissione, tipiche del fosforo, è indipendente dalle condizioni di eccitazione ma varia in stretta relazione con la temperatura [8].

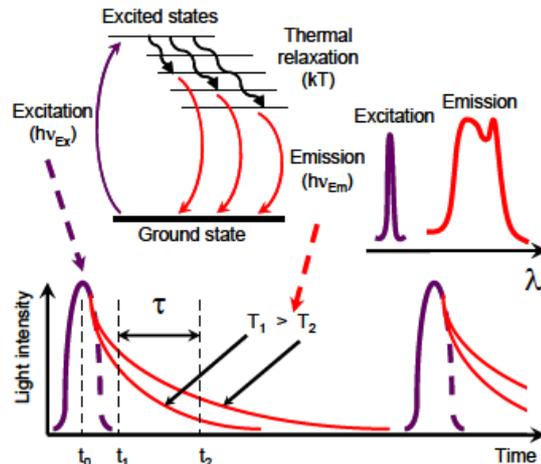


Fig. 3.7 – Rappresentazione schematica della tecnologia di decadimento fluorescente. In alto a sinistra la transizione, in alto a destra lo spettro di eccitazione ed emissione del fosforo, in basso l'intensità della luce riflessa nel tempo [8].

La figura 3.8 mostra lo schema di un sensore di temperatura con decadimento fluorescente. La sorgente spedisce gli ultravioletti all'interno della fibra fino a raggiungere il sensore a fosforo. La luce emessa dal sensore è divisa in due fasci e passa attraverso due filtri che selezionano le frequenze, f_1 e f_2 , tipiche delle due linee di emissione, le cui intensità sono ottenute da diversi rivelatori. Il rapporto delle due intensità fornisce la temperatura a cui è soggetto il sensore. Il sensore opera per intervalli di temperatura tra -50 e $+250^\circ\text{C}$ con un'accuratezza di 0.1°C [7].

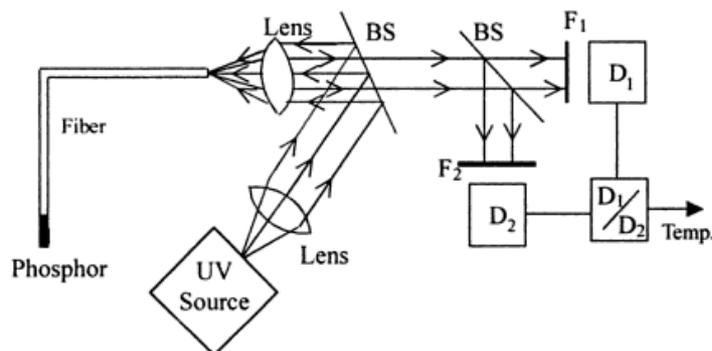


Fig. 3.8 – Rappresentazione schematica del sensore di temperatura con decadimento fluorescente utilizzando il fosforo come elemento sensibile [7].

3.1.3.3 SENSORI DI TEMPERATURA CON INTERFEROMETRO DI FABRY-PEROT

L'interferometro di Fabry-Perot (F-P) è usato per misurare diversi parametri fisici che includono, oltre alla temperatura, la pressione, la deformazione, lo spostamento e l'indice di rifrazione.

La figura 3.9 illustra il principio di questa tecnologia: una sorgente di luce a banda larga entra in una fibra ottica fino ad arrivare ad un suo estremo in cui è assemblato il sensore di Fabry-Perot. Questo elemento sensibile è costituito da due specchi paralleli semiriflettenti, che in parte riflettono e in parte trasmettono la luce, separati da una cavità.

Ad ogni riflessione, sia sul primo che sul secondo specchio, una piccola parte di raggi sfugge dalla cavità creando una serie di raggi trasmessi aventi lo stesso angolo.

La radiazione riflessa in uscita, proveniente da entrambi gli specchi, arriva a uno spettrometro integrato con un sensore CCD che mostra dei picchi di interferenza, cioè uno spettro di intensità della luce rispetto alla lunghezza d'onda.

Una variazione della temperatura può produrre una variazione della dimensione della cavità (sensori di tipo capillare) o dell'angolo formato dal raggio incidente sulla prima superficie riflettente e la normale a tale superficie. Questa variazione sarà direttamente riscontrabile nel numero di picchi di interferenza.

L'accuratezza tipica per questi sensori è di $\pm 0.3^\circ\text{C}$ per l'intervallo di temperatura $20\text{-}85^\circ\text{C}$.

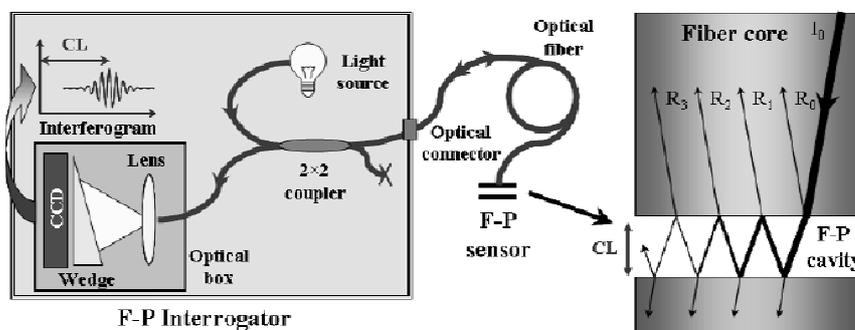


Fig. 3.9 – Descrizione schematica del sensore di F-P [8].

3.1.3.4 SENSORI DI TEMPERATURA CON RETICOLO DI BRAGG

La tecnologia a fibra ottica con reticolo di Bragg per la misura della temperatura è leggermente diversa rispetto alle tre citate in precedenza: invece di usare una fibra multimodale (MMF) si preferisce una fibra monomodale (SMF) a basso costo.

Il nucleo della fibra monomodale è molto più piccolo ($8\text{-}10\ \mu\text{m}$) rispetto la multimodale ($50\text{-}230\ \mu\text{m}$) così da permettere una minima dispersione modale. Un'altra differenza è che il sensore viene inserito direttamente all'interno, e non alla fine, della fibra. L'elemento sensibile consiste in una variazione periodica dell'indice di rifrazione di alcune sezioni del nucleo, che presentano un valore leggermente superiore rispetto al resto. La lunghezza del reticolo è in genere di $1\ \text{cm}$ e il periodo delle variazioni Λ è di circa $0.5\ \mu\text{m}$ così da avere circa 20000 variazioni dell'indice di rifrazione (Fig. 3.10).

La proprietà fondamentale di questa struttura è quella di riflettere la lunghezza d'onda specifica della radiazione infrarossa che illumina il reticolo, chiamata lunghezza d'onda di Bragg, λ_B :

$$\lambda_B = 2\eta_e\Lambda \quad (3.11)$$

dove η_e è l'indice di rifrazione della griglia e Λ è il periodo delle variazioni.

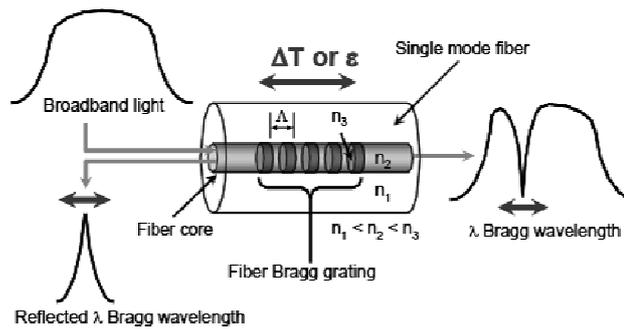


Fig. 3.10 – Descrizione schematica del sensore con reticolo di Bragg. Le variazioni dell'indice di rifrazione vengono simbolicamente rappresentate con delle linee trasversali alla fibra che identificano il massimo del valore dell'indice di rifrazione [8].

Questa tecnologia può essere utilizzata come sensore di rilevamento della temperatura. Se il periodo Λ è modificato per effetto di un allungamento termico o di una dilatazione del vetro di cui è costituita la fibra, la lunghezza d'onda di Bragg varia in accordo all'equazione:

$$\frac{\Delta\lambda_B}{\lambda_B} = C_S \varepsilon + C_T \Delta T \quad (3.12)$$

dove $\Delta\lambda_B/\lambda_B$ è la variazione della lunghezza d'onda di Bragg in seguito a una deformazione applicata ε e ad un cambiamento di temperatura ΔT , C_S e C_T sono i coefficienti rispettivamente di deformazione e temperatura.

Il segnale luminoso, una volta giunto nel reticolo di Bragg, può essere riflesso o trasmesso dalla fibra a seconda della sua frequenza. Dallo spettro della radiazione in uscita dal reticolo saranno sottratte le componenti appartenenti alla lunghezza d'onda di Bragg ($\lambda_B=0.2-0.4$ nm) che, come già detto, sono riflesse dal reticolo verso la sorgente e sono strettamente collegate alla temperatura.

In questo modo è possibile realizzare elementi sensibili alla temperatura con una variazione di lunghezza d'onda $d\lambda_B/dt$ di circa $10 \text{ pm}/^\circ\text{C}$ per un'accuratezza di circa $\pm 0.5-1 \text{ }^\circ\text{C}$ e per un intervallo di temperature tra -40 e $+120^\circ\text{C}$.

3.2 METODI DI MISURA DELLE PERDITE DI POTENZA NELLE NANOPARTICELLE

I meccanismi di riscaldamento di un ferrofluido sono il risultato dell'assorbimento di energia del campo magnetico alternato e la sua conversione in calore attraverso processi di rilassamento (Neel e Brown) o di isteresi.

Poiché la MFH è una terapia locale, risulta conveniente ottimizzare questi meccanismi al fine di ridurre il rischio di riscaldamento dei tessuti circostanti migliorando così l'affidabilità della terapia.

Le perdite, ovvero il riscaldamento del materiale magnetico, non dipendono unicamente dall'ampiezza H e dalla frequenza f del campo magnetico tempo-variante, ma anche dalle proprietà fisiche del materiale (ad es. il livello di anisotropia magneto-cristallina, la dimensione e forma della particella, la viscosità del fluido).

La misura del riscaldamento del ferrofluido all'interno di un campo magnetico può essere espressa in termini di calore generato mediante tre grandezze equivalenti:

- la perdita di potenza specifica (SLP, *specific loss power*);

- il tasso di assorbimento specifico (SAR, *specific absorption rate*);
 - la potenza specifica di riscaldamento (SHP, *specific heating power*).
- Esse descrivono la quantità di energia del campo magnetico che viene convertita in calore in relazione al tempo di esposizione e alle proprietà del ferrofluido.
- La quantificazione delle perdite è valutata attraverso due metodi:
- magnetico: si misura la perdita del fluido dalla conoscenza del campo magnetico $H(t)$ e induzione magnetica $B(t)$;
 - calorimetrico: si misura la variazione di temperatura del ferrofluido.
- Gli intervalli di frequenza e H del campo magnetico che possono essere definiti sicuri per le applicazioni mediche sono $f=50-1200$ kHz e $H=5-15$ kA/m.

3.2.1 MISURA DELL'INDUZIONE MAGNETICA

L'induzione magnetica B (Eq. 2.4) può essere misurata con delle bobine di raccolta (*pick-up coils*). Il principio fondamentale che governa queste bobine è basato sulla legge dell'induzione di Faraday: al variare nel tempo del flusso di induzione magnetica concatenato con la bobina, si manifesta nel circuito una forza elettromotrice ε [V] che si oppone alla variazione del flusso stesso:

$$\varepsilon = - \frac{d\phi(B)}{dt} \quad (3.13)$$

Il flusso dell'induzione magnetica $\phi(B)$ attraverso la singola spira di area A è:

$$\phi(B) = \int B \cdot dA = BA \quad (3.14)$$

La forza elettromotrice, ε , indotta dall'intera bobina di N spire risulta:

$$\varepsilon = -N \frac{d\phi(B)}{dt} = -NA \frac{dB}{dt} = -\mu_0 NA \frac{dH}{dt} \quad (3.15)$$

dove μ_0 è la permeabilità magnetica nel vuoto. Riordinando i termini dell'Eq. (3.15) e integrando nel tempo si ricava l'intensità del campo magnetico H :

$$H]_{t_1}^{t_2} = - \frac{1}{\mu_0 NA} \int_{t_1}^{t_2} \varepsilon dt \quad (3.16)$$

dove t_1 e t_2 rappresentano gli estremi di integrazione.

Assumendo che l'induzione magnetica abbia andamento sinusoidale $B=B_0 \sin(\omega t)$, l'equazione (3.16) diventa:

$$\varepsilon(t) = -NA\omega B_0 \cos \omega t \quad (3.17)$$

Il valore massimo della forza elettromotrice indotta V_0 risulta essere:

$$V_0 = \mu_0 N\omega H_0 A \quad (3.18)$$

e, di conseguenza, la conoscenza del segnale di tensione V_0 , tramite oscilloscopio, permette il calcolo dell'intensità del campo magnetico riordinando la (3.18) [9] [10].

3.2.2 MAGNETOMETRO A CAMPIONE VIBRANTE (VSM)

Il magnetometro a campione vibrante (*vibrating sample magnetometer, VSM*) è un semplice strumento di caratterizzazione delle proprietà magnetiche di un materiale. Il campione è posto nel dispositivo illustrato in figura 3.11, ed è fissato mediante sottili strisce di teflon all'estremità inferiore di un'asta rigida. L'asta è guidata da un meccanismo vibrazionale ed è posizionata tra i poli di un elettromagnete ai quali sono state attaccate delle bobine di raccolta.

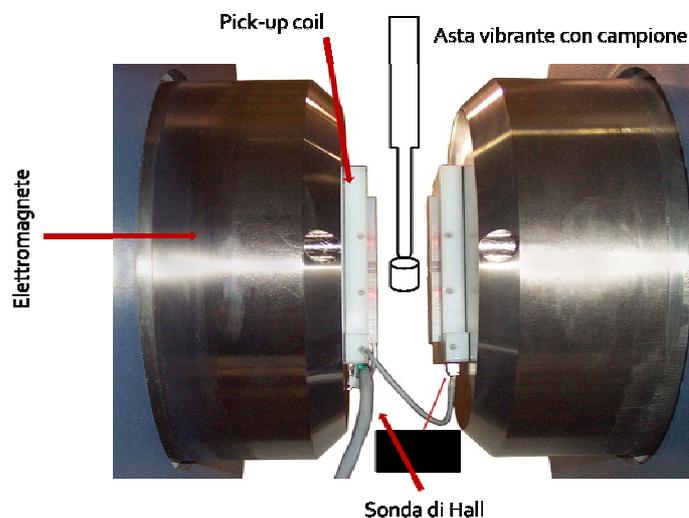


Fig. 3.11- Strumentazione VSM.

La variazione del flusso magnetico nel tempo, dovuta alla vibrazione del campione con una certa frequenza, induce nelle bobine di raccolta una tensione indotta che è proporzionale alla magnetizzazione del campione espressa in emu^8 .

Il campo applicato e la temperatura del provino possono essere controllati mediante un software che registra anche i dati relativi alla magnetizzazione del campione in funzione del campo (curva di isteresi), della temperatura oppure del tempo.

⁸ unità di misura: $1 \text{ emu/cm}^3 = 10^3 \text{ A/m}$.

3.2.3 LA DISSIPAZIONE DI POTENZA

La dissipazione di potenza di un fluido magnetico è valutabile secondo la seguente relazione:

$$P = \mu_0 \pi \chi'' f H_0^2 \quad (3.19)$$

in cui μ_0 è la permeabilità magnetica nel vuoto, χ'' è la parte immaginaria della suscettività del ferrofluido⁹ e f la frequenza ciclica del campo magnetico.

La suscettività χ può essere descritta in funzione della pulsazione del campo magnetico:

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) = \frac{\chi_0}{1 + i\omega\tau} \quad (3.20)$$

dove χ_0 è la suscettività di equilibrio (o a bassa frequenza) e τ il tempo di rilassamento. Le componenti reale (χ') ed immaginaria (χ'') possono essere espresse da:

$$\chi'(\omega) = \frac{\chi_0}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (3.21)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \chi_0 \quad (3.22)$$

La figura 3.12a mostra l'andamento del rapporto tra la suscettività del materiale e quella di equilibrio per particelle monodisperse in funzione della frequenza del campo magnetico. Per confronto è rappresentato in figura 3.12b anche l'andamento della stessa quantità per particelle magnetiche polidisperse con distribuzione log-normale dei raggi e deviazione standard $\sigma=0.1$. Si nota come la componente immaginaria della suscettività presenti un massimo per $\omega\tau=1$ mentre per $\omega\tau \gg 1$ tenda a una condizione di stazionarietà.

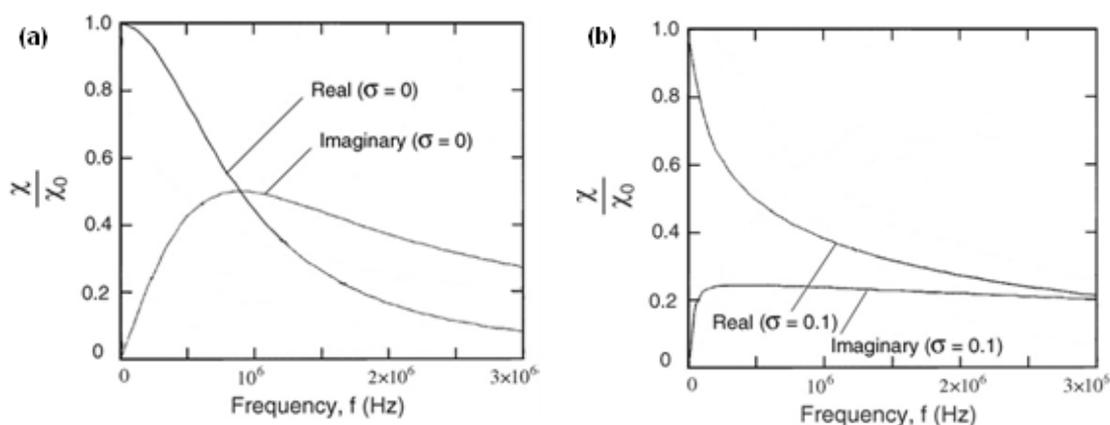


Fig. 3.12 – Relazione tra frequenza e rapporto di suscettività per particelle ferromagnetiche monodisperse di raggio 4.45 nm (a) e polidisperse (b) sottoposte ad un campo magnetico alternato di intensità 0.06T [11].

Combinando le equazioni (3.19) e (3.22) è possibile esprimere la potenza dissipata da nanoparticelle monodisperse attraverso la formula:

⁹ La suscettibilità χ è definita: $\chi = \chi' - i\chi''$ con χ' e χ'' le componenti in fase e in quadratura

$$P = \pi\mu_0\chi_0H_0^2f \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (3.23)$$

Per basse frequenze ($\omega\tau \ll 1$) l'equazione (3.23) diventa:

$$P = 2\pi^2\mu_0\chi_0\tau H_0^2f^2 \quad (3.24)$$

La suscettibilità di equilibrio χ_0 dipende dal campo magnetico e la sua formulazione è in accordo con l'equazione di Langevin:

$$L(\xi) = \coth\xi - \frac{1}{\xi} \quad (3.25)$$

in cui ξ è il parametro di Langevin e ricavabile dal rapporto:

$$\xi = \frac{\mu_0 M_d H V_M}{kT} \quad (3.26)$$

Il termine $M_d = M_s / \phi$ rappresenta la magnetizzazione spontanea delle particelle calcolata dal rapporto tra la magnetizzazione di saturazione del ferrofluido M_s e la frazione di volume delle particelle in sospensione ϕ , k è la costante di Boltzmann e T è la temperatura assoluta. Il termine $V_M = (4\pi R^3)/3$ rappresenta invece il volume magnetico di una particella di raggio R . In accordo con quanto detto, la suscettività di equilibrio χ_0 viene espressa da [11]:

$$\chi_0 = \chi_i \frac{3}{\xi} \left(\coth\xi - \frac{1}{\xi} \right) \quad (3.27)$$

in cui χ_i è la suscettività magnetica iniziale delle nanoparticelle e viene misurata, con un VSM e per bassi valori di campo magnetico H , dalla curva di magnetizzazione utilizzando la seguente formula [6]:

$$\chi_i = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{H \rightarrow 0} = \frac{\mu_0 \phi M_d^2 V_M}{3kT} \quad (3.28)$$

Nel capitolo 3.4 si analizzerà più nel dettaglio la strumentazione utilizzata per la misura della suscettività nei ferrofluidi e i valori ottenuti in determinate condizioni di lavoro.

3.2.4 MISURE MAGNETICHE IN FERROFLUIDI

Le misure magnetiche quantificano le perdite di potenza specifica attraverso la conoscenza dell'intensità del campo magnetico e della magnetizzazione del ferrofluido.

Bekovic et al. [12] hanno messo a punto un sistema sperimentale per le misure magnetiche di ferrofluidi. Un campione di fluido magnetico è posto in una provetta di vetro situata al centro di un avvolgimento di spire la cui lunghezza è doppia rispetto a quella della provetta per assicurare l'uniformità del campo magnetico. Per prevenire eventuali disturbi termici, in prossimità della provetta è posto uno strato isolante in polistirene che impedisce le perdite di calore dal campione verso l'esterno e viceversa. Indagini preliminari hanno evidenziato

comunque la presenza di perdite dell'induttore per effetto Joule che causano un incremento di temperatura che potrebbe invalidare la misura. Per risolvere tale inconveniente e migliorare l'isolamento del sistema un tubo a vuoto è inserito tra il campione e l'induttore che, a sua volta, viene raffreddato con un flusso d'acqua costante a 17°C

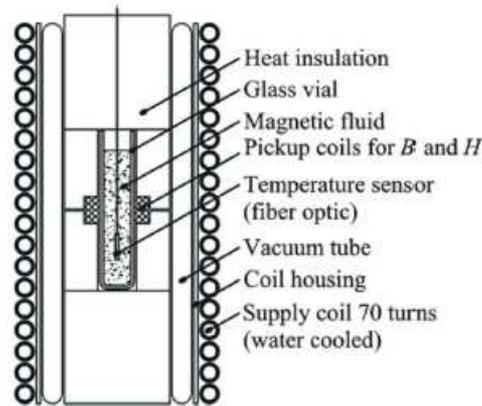


Fig. 3.13 – Sistema sperimentale per la misura di SLP [12].

Le misure di temperatura (dell'acqua e del fluido magnetico) sono effettuate da termometri a fibra ottica. Per le misure di B e H sono utilizzate due bobine di raccolta (pick-up) concentriche, sottili e cilindriche avvolte attorno alla provetta. Queste bobine costituiscono gli elementi essenziali di questo metodo poiché registrano le tensioni indotte in accordo con la legge di Faraday-Maxwell.

Per il calcolo della perdita di potenza specifica per unità di massa si ricorre alla formula:

$$P = \frac{f}{\rho} \oint H dB = \frac{f}{\rho} \int_0^T H(t) \frac{dB(t)}{dt} dt \quad (3.29)$$

in cui ρ è la densità del fluido magnetico, f è la frequenza del campo applicato e l'integrale rappresenta la perdita di energia nel periodo T. Le tensioni ε_1 ed ε_2 indotte rispettivamente dalla bobina più interna ed esterna sono utilizzate per determinare il campo magnetico $H(t)$ e l'induzione $B(t)$:

$$H(t) = \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2 \mu_0} \frac{1}{\rho} \int (\varepsilon_2(t) - \varepsilon_1(t)) dt \quad (3.30)$$

$$B(t) = k_1 \int \varepsilon_1(t) dt \quad (3.31)$$

dove k_1 e k_2 sono le costanti delle bobine di raccolta.

La figura 3.14 mostra la dipendenza quadratica dell'SLP rispetto al campo magnetico per determinate frequenze. Per un dato valore di campo magnetico, all'aumentare della sua frequenza, aumenta la perdita di potenza specifica del campione. Le particelle utilizzate nell'esperimento appena riportato sono di maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ disperse in olio minerale con diametro medio di 10.9 nm [12].

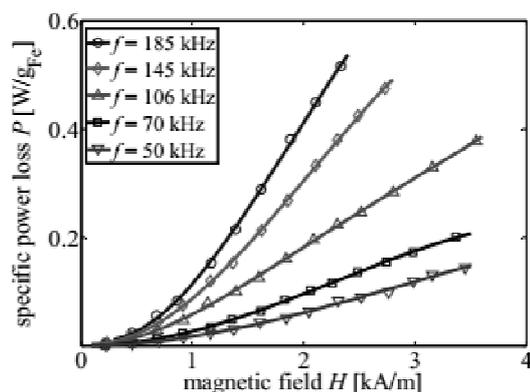


Fig. 3.14 – Curve di SLP di particelle di maghemite disperse in olio minerale con diametro medio di 10.9 nm in dipendenza del campo magnetico H per diverse frequenze e a 17 °C [12].

3.2.4.1 MISURE DI MAGNETIZZAZIONE CON VSM

Il VSM permette di quantificare la magnetizzazione di un ferrofluido attraverso la formula:

$$M = M_S \left(1 - \frac{k_B T}{\mu_0 M_{SB} \pi / 6 d_m^3 H} \right) \quad (3.32)$$

dove M_S e M_{SB} sono le magnetizzazioni di saturazione del ferrofluido e della materia in forma granulare, k_B è la costante di Boltzmann, μ_0 è la permeabilità magnetica del vuoto, d_m è il diametro magnetico delle particelle, T è la temperatura e H il campo magnetico applicato.

In figura 3.15 è riportata la curva di magnetizzazione di nanoparticelle di maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, che presentano $M_S=42.3$ kA/m, in funzione dell'intensità del campo applicato da 0 a 300 kA/m (Fig. 3.26) [12][13].

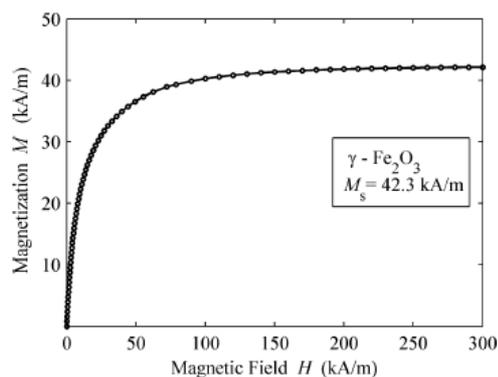


Fig. 3.15 – Magnetizzazione in funzione dell'intensità campo applicato [12].

La magnetizzazione di saturazione M_S , la magnetizzazione residua M_r , il campo coercitivo H_c sono i principali parametri che servono a caratterizzare le nanoparticelle magnetiche.

In figura 3.16 è riportata la curva di magnetizzazione di nanoparticelle di magnetite Fe_3O_4 misurata con un VSM a temperatura ambiente. La mancanza di campo coercitivo H_c e di magnetizzazione residua M_r è la prova delle proprietà superparamagnetiche delle

nanoparticelle. Si può osservare che la magnetizzazione di saturazione M_s incrementa da 41.60 a 49.24 emu/g¹⁰ all'aumentare della dimensione delle particelle da 8 a 20 nm [14].

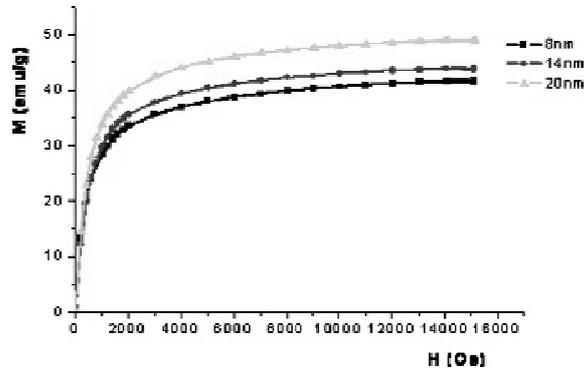


Fig. 3.16 – Curva di isteresi di nanoparticelle di magnetite di relazione al loro diametro per un campo magnetico variabile [14].

3.2.4.2 CICLO DI ISTERESI DI FLUIDI MAGNETICI

Le particelle con comportamento ferromagnetico, in genere di diametro superiore a 10 nm, quando vengono sottoposte ad un campo magnetico tampo-variante di ampiezza H_0 , rilasciano durante un ciclo di magnetizzazione una quantità di calore che è proporzionale all'area del ciclo di isteresi (A) attraverso la relazione:

$$A = \int_{-H_0}^{+H_0} M(H) dH \quad (3.33)$$

dove $M(H)$ è la magnetizzazione delle nanoparticelle.

In linea generale il tasso di assorbimento specifico delle nanoparticelle può essere espresso dall'area moltiplicata per la frequenza f del campo magnetico alternato:

$$SAR = A \cdot f \quad (3.34)$$

L'area del ciclo di isteresi dipende dalle caratteristiche delle nanoparticelle: la loro anisotropia K , il volume V , la temperatura T , la frequenza e ampiezza del campo magnetico [15].

In figura 3.17 sono mostrati i cicli di magnetizzazione di sei ferrofluidi contenenti particelle di magnetite di diversa dimensione. I valori di SAR e di campo coercitivo più rilevanti si hanno in corrispondenza del diametro critico ($D_c=50$ nm); mentre per diametri di molto inferiori a D_c , le particelle hanno un comportamento superparamagnetico con H_c trascurabile.

In figura 3.18 appare chiaro come il campo coercitivo e il SAR siano fortemente dipendenti dalla dimensione delle particelle. E' dimostrato che il campo coercitivo aumenta in modo proporzionale a d^6 per diametri inferiori a quello critico, mentre $H_c \propto d^{-1}$ per diametri superiori.

¹⁰ 1 emu/g = 1 Am²/kg.

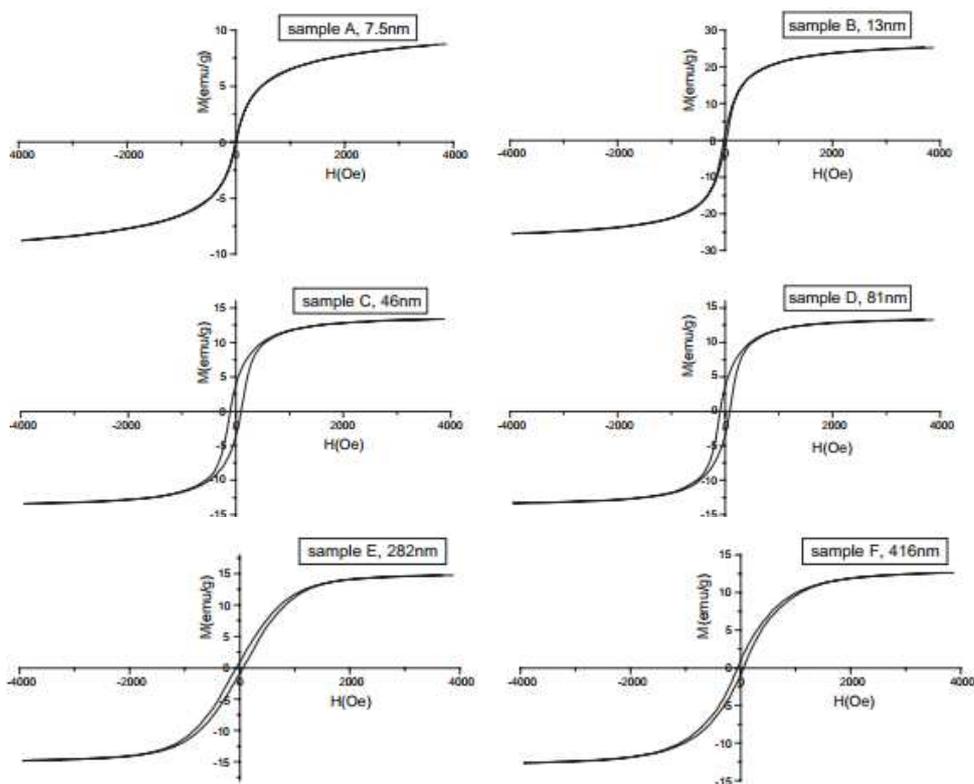


Fig. 3.17 – Cicli di isteresi di campioni di magnetite di diversa dimensione con campo magnetico esterno di 80 kHz, 32.5 kA/m [16].

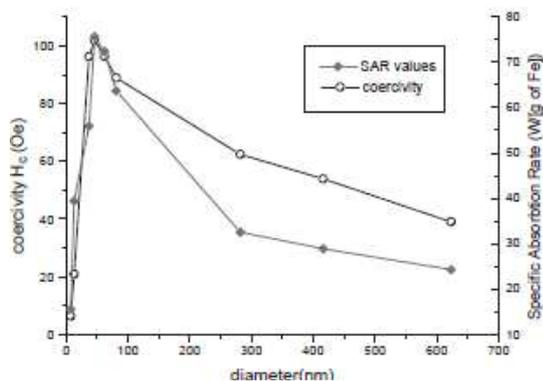


Fig. 3.18 – Campo coercitivo e SAR in funzione dei diametri medi delle particelle di magnetite [16].

Un'importante considerazione può essere fatta per il campione B, il cui valore di campo coercitivo ($H_c=1.6$ kA/m) risulta inferiore a quelli delle particelle (E,F) ma che presenta un valore del SAR superiore (Tab. 3.1). Questo a dimostrare che le perdite non sono più dovute ai processi di isteresi bensì ai principi di rilassamento di Brown e Neel che diventano un importante contributo al valore del SAR delle particelle superparamagnetiche a singolo dominio [16].

Samples	Particle diameters (nm)	SAR values (W/[g of Fe])	Coercivity H_c
A	7.5	15.6	6.4 Oe = 509 A/m
B	13	39.4	20.9 Oe = 1.6 kA/m
C	46	75.6	101.9 Oe = 8.1 kA/m
D	81	63.7	88.9 Oe = 7.1 kA/m
E	282	32.5	62.4 Oe = 5 kA/m
F	416	28.9	53.9 Oe = 4.3 kA/m

Tab. 3.1 – SAR e H_c per campioni di magnetite di diversa dimensione con campo magnetico applicato di 80 kHz e 32.5 kA/m [16].

3.2.5 MISURE CALORIMETRICHE DEL TASSO DI ASSORBIMENTO SPECIFICO

Le misure calorimetriche permettono la quantificazione delle perdite di potenza specifica di un ferrofluido dalla conoscenza del suo incremento di temperatura e di alcune sue proprietà (es. massa, calore specifico). Le misure in genere durano fino a che la temperatura raggiunge uno stato stazionario (Fig. 3.19).

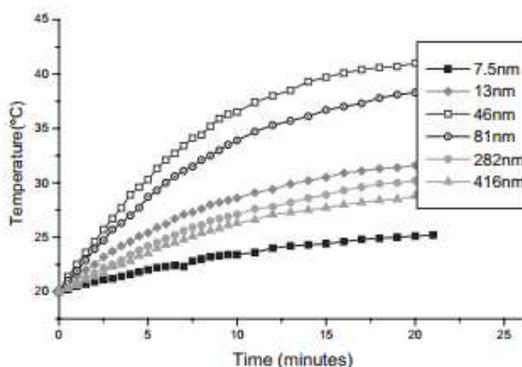


Fig. 3.19 – Curve di temperatura per ferrofluidi di maghemite di varie dimensioni per un campo magnetico di 80 kHz e 32.5 kA/m [12].

In figura 3.20 è schematizzata la strumentazione utilizzata per la misura del SAR con metodo calorimetrico. Essa è composta da:

- generatore che produce corrente alternata ad alta frequenza;
- induttore in rame;
- sensore di temperatura (termometro a fibra ottica o termocoppia);
- provetta con magnetofluido posizionata al centro dell'induttore;
- isolante che può essere l'acqua inserita attorno all'induttore per raffreddare il rame, l'aria e/o la schiuma poliuretana inserite tra la provetta e l'induttore

A differenza della strumentazione utilizzata per la misura magnetica (Fig. 3.13), in questa non si utilizzano bobine di raccolta per la misura del campo magnetico.

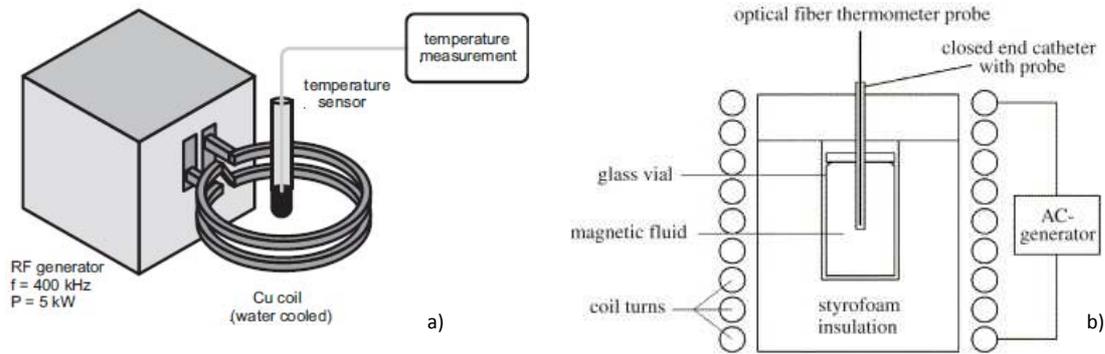


Fig. 3.20 – Esempi di set-up sperimentali per la misura di SAR [17] (a), [18] (b).

La provetta contenente il campione di fluido è posizionata al centro della bobina e la sua temperatura è monitorata da un termometro a fibra ottica o da una termocoppia.

Il SAR è definito:

$$SAR = \frac{cm_{fluid}}{m_{particle}} \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right)_{t=0} \quad (3.35)$$

dove c [$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$] rappresenta il calore specifico del fluido per unità di massa, m è la massa (di fluido e particella) e $(\Delta T/\Delta t)_{t=0}$ è la variazione iniziale di temperatura [17].

A differenza del calore specifico, che dipende solo dalla natura del materiale, la capacità termica di un corpo, C [J/K], dipende sia dalla natura del materiale sia dalla sua massa secondo la relazione:

$$C = m \cdot c \quad (3.36)$$

Di conseguenza, combinando l'Eq. (3.36) con la (3.35) si ottiene [19]:

$$SAR = \frac{C}{m_{particle}} \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right)_{t=0} \quad (3.37)$$

La capacità termica di un ferrofluido può essere calcolata come la media pesata sulle quantità effettive dei materiali che lo costituiscono:

$$C = \frac{m_{mag}c_{mag} + m_l c_l}{m_{mag} + m_l} \quad (3.38)$$

dove c_{mag} , m_{mag} , c_l e m_l indicano i calori specifici e le masse rispettivamente del materiale magnetico e del liquido.

La definizione del SAR (Eq. 3.37) può essere utilizzata solo se l'intensità massima e la frequenza del campo magnetico rimangono costanti durante la misura.

Il processo di variazione della temperatura nel tempo in un campione di ferrofluido è descritto dalla legge:

$$T(t) = T_{initial} + \Delta T_{max} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad (3.39)$$

in cui ΔT_{max} è la differenza di temperatura tra stato iniziale e quello stazionario (quando $t \rightarrow \infty$) e τ è la costante di tempo di riscaldamento.

La figura 3.21 mostra il cambiamento di temperatura di un fluido magnetico (8 ml di γ - Fe_2O_3) soggetto a un campo magnetico tempo-variante di intensità crescenti con frequenza di 100 kHz. Si nota che l'incremento delle temperatura dipende strettamente dall'intensità del campo magnetico e che per raggiungere la temperatura terapeutica per l'ipertermia, l'intensità del campo magnetico deve essere superiore a una determinata soglia che in questo caso è $H > H_{\min} = 1.5 \text{ kA/m}$ [12].

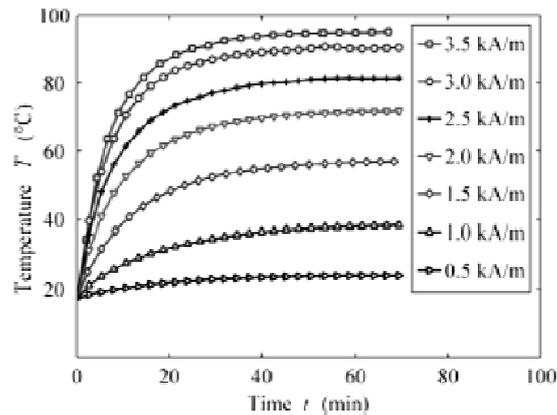


Fig. 3.21 - Crescita di temperatura del campione di fluido magnetico per diversi valori di intensità di campo alla frequenza di 100 kHz [12].

La pendenza iniziale utilizzata per la determinazione del SAR (Eq. 3.37) è calcolata:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{t=0} = \frac{BC}{AC} = \frac{\Delta T_{max}}{\tau} \quad (3.40)$$

in cui AC viene determinato tracciando la tangente alla curva di temperatura in A che raggiunge l'ordinata della temperatura massima in C. L'ascissa del punto C (AB) corrisponde alla costante di tempo τ , l'ordinata invece (BC) all'incremento massimo di temperatura (Fig. 3.22). La costante τ corrisponde al tempo in cui la temperatura raggiunge il 63% del suo valore finale. Dopo circa 5τ si assume che il sistema abbia raggiunto lo stato stazionario.

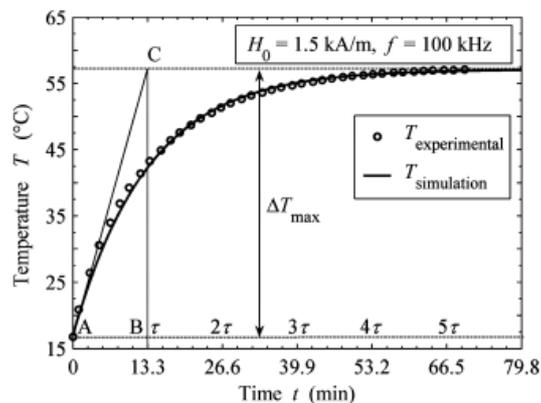


Fig. 3.22 - Incremento di temperatura di un fluido magnetico per misure con $H_0 = 1.5 \text{ kA/m}$ e $f = 100 \text{ kHz}$. I cerchi corrispondono ai valori sperimentali mentre la linea è il fit dei valori che permette la stima di ΔT_{max} e τ [12].

La tabella 3.2 mostra i valori dell'incremento massimo di temperatura (ΔT_{max}) e di τ al variare dell'intensità H_0 del campo magnetico. All'aumentare del campo magnetico applicato, il campione può raggiungere, in un tempo inferiore, una temperatura massima che, a sua volta, cresce in relazione all'intensità del campo stesso [12].

H_0 (kA/m)	ΔT_{\max} (K)	τ (min)
0.5	7.0	14.5
1.0	21.4	15.3
1.5	40.3	13.3
2.0	54.7	10.4
2.5	64.5	8.4
3.0	73.6	7.2
3.5	78.4	5.8

Tab. 3.2 – Parametri ottenuti in relazione all'equazione (3.35) per un campione di fluido magnetico soggetto ad un campo di intensità variabile H_0 e $f=100\text{kHz}$ [12].

3.2.5.1 CONTRIBUTI DEI RILASSAMENTI DI NEEL E BROWN SUL SAR

Il comportamento superparamagnetico delle nanoparticelle di piccole dimensioni dei ferrofluidi esclude la presenza di contributi di isteresi alla loro dissipazione di calore. Di conseguenza, gli unici processi che entrano in gioco sono quelli del rilassamento di Neel e Brown.

Come è già stato spiegato nel capitolo 2.2.4, il rilassamento di Neel avviene nelle particelle di piccole dimensioni per la rotazione del loro momento magnetico mentre nel rilassamento di Brown la produzione di calore è dovuta alle rotazioni di particelle di diametro maggiore, soprattutto quando vengono inserite all'interno di un fluido viscoso.

La figura 3.23 mostra il contributo dei rilassamenti di Neel e Brown al SAR, in relazione alla dimensione delle particelle. Le particelle con diametro medio inferiore a circa 12 nm generano calore attraverso il rilassamento di Neel, mentre quelle con diametro superiore attraverso il rilassamento di Brown. Il contributo del rilassamento di Neel può essere analizzato singolarmente immobilizzando le particelle in un mezzo ad alta viscosità e sopprimendo di conseguenza il contributo di Brown.

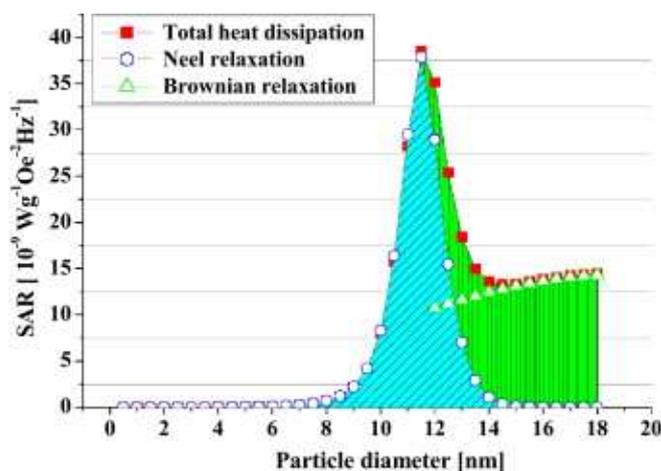


Fig. 3.23 – Stima teorica dei contributi dei rilassamenti di Neel e Brown al SAR in funzione del diametro delle particelle per un campo $H_0= 3 \text{ kA/m}$ e $f = 600 \text{ kHz}$ [20].

In tabella 3.3 sono presentati i risultati dell'SLP di due campioni di nanoparticelle di magnetite di diametro diverso. Entrambi sono dispersi sia in acqua sia in una soluzione di idrogel in presenza di un campo magnetico tempo variante e sinusoidale di intensità 3 kA/m e frequenza 600 kHz. Il valore del SAR del campione A ($\phi=12.5 \text{ nm}$) disperso nell'idrogel è $16.8 \cdot 10^{-9} \text{ Wg}^{-1} \text{Oe}^{-2} \text{Hz}^{-1}$, cioè circa il 27 % in meno rispetto al valore dello stesso campione disperso in acqua ad indicare che il contributo di Brown in queste particelle non è

predominante a causa delle loro dimensioni ridotte. Il valore del SAR per il campione B ($\phi=15.7$ nm) disperso nell'idrogel risulta essere invece circa il 67 % superiore rispetto a quello disperso in acqua a dimostrare nelle particelle più grandi è rilevante il rilassamento di Brown [20].

Sample	Diameter	SLP ($\text{Wg}^{-1}\text{Oe}^{-2}\text{Hz}^{-1}$)	
		Water	Hydrogel
A	12.5 nm	2.29×10^{-8}	1.68×10^{-8}
B	15.7 nm	2.95×10^{-8}	9.69×10^{-9}

Tab 3.3 – Valori del SAR per campioni di magnetite dispersi in acqua e in idrogel in presenza di campo magnetico tempo variante di intensità 3 kA/m e frequenza 600 kHz [20]

3.2.5.2 I PARAMETRI CHE INFLUENZANO LA MISURA CALORIMETRICA

Nelle misure calorimetriche sono state effettuate prove per valutare quali contributi influiscano sui processi di riscaldamento delle nanoparticelle. I più significativi sono:

- intensità e frequenza del campo magnetico;
- distribuzione delle dimensioni delle nanoparticelle;
- grado di agglomerazione delle nanoparticelle;
- rivestimento superficiale delle nanoparticelle;
- concentrazione delle nanoparticelle;
- viscosità del ferrofluido.

Le nanoparticelle con comportamento superparamagnetico presentano, in accordo con l'Eq. (3.19), una dipendenza quadratica del campo magnetico con il tasso di assorbimento specifico (Fig. 3.24) e, di conseguenza, con il massimo incremento di temperatura (Fig. 3.25) [19,21].

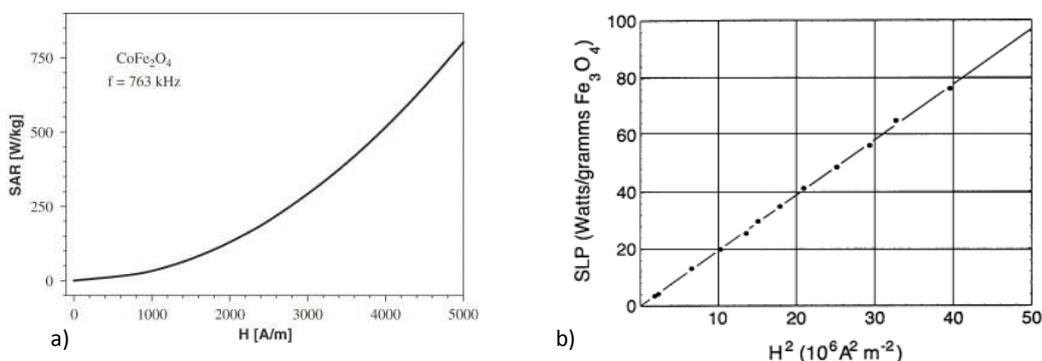


Fig. 3.24 – Dipendenza quadratica del campo magnetico H dal SAR (o SLP) in un fluido di CoFe₂O₄ (f=736 kHz) [19] (a) o di Fe₃O₄ [21] (b).

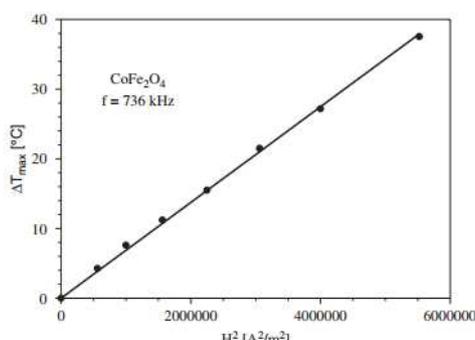


Fig. 3.25 – Andamento di ΔT_{\max} (in stato stazionario) in relazione a H² in un fluido magnetico di CoFe₂O₄ (f=736 kHz) [19].

Il cambiamento di temperatura dipende, fissata l'intensità del campo magnetico, anche dalla frequenza del campo secondo una legge gaussiana. La figura 3.26 mostra infatti che per un ferrofluido di CoFe_2O_4 sottoposto a campo magnetico $H_0=1.5 \text{ kA/m}$, la perdita di energia termica raggiunge i valori massimi per frequenze tra i 600 e 800 kHz [19].

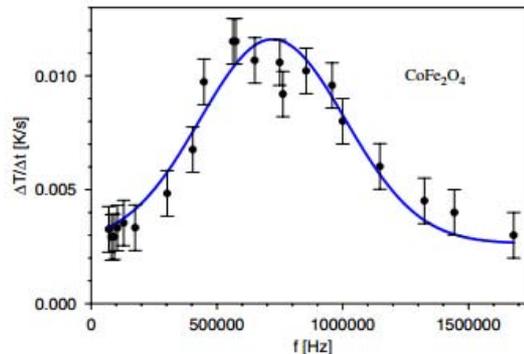


Fig. 3.26 – Dipendenza dalla frequenza di $(\Delta T/\Delta t)_{t=0}$ in un fluido magnetico di CoFe_2O_4 sottoposto a campo magnetico $H_0=1.5 \text{ kA/m}$ [19].

La figura 3.27 mostra la dipendenza dell'SLP dalla frequenza del campo e dalla dimensione di particelle monodisperse di maghemite. Si nota la presenza di un massimo, come trovato per la suscettività (Fig. 3.12), in corrispondenza di $\omega\tau=1$ per particelle di diametro compreso tra i 14 e 16 nm [21].

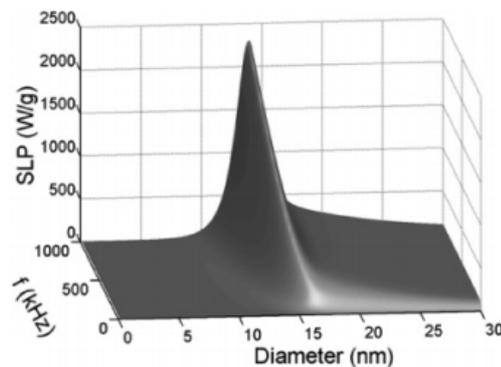


Fig. 3.27 – SLP di particelle monodisperse di maghemite in funzione del loro diametro e della frequenza del campo magnetico. L'ampiezza del campo è $H_0=24.8 \text{ kA/m}$ [21].

La figura 3.28 mostra l'influenza dell'indice di polidispersione σ di nanoparticelle di maghemite e ferrite di cobalto sull'SLP in funzione del loro diametro d_0 . Si nota che al crescere della polidispersione, la perdita di potenza specifica diminuisce rapidamente [22].

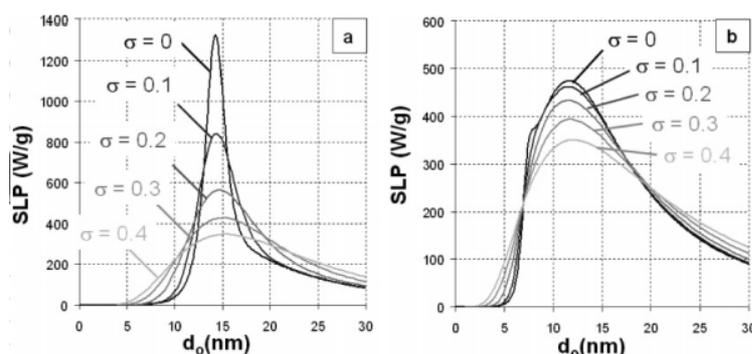


Fig. 3.28 – SLP per nanoparticelle polidisperse in acqua di magnetite (a) e ferrite di cobalto (b) in funzione del loro diametro d_0 e dell'indice di polidispersione σ . Il campo ha $f=700 \text{ kHz}$ e $H_0=24.8 \text{ kA/m}$ [22].

Il confronto tra l'indice di agglomerazione, uguale al rapporto tra il diametro dell'agglomerato di particelle e il diametro medio delle stesse, e il SAR rivela che nelle particelle agglomerate il valore del SAR diminuisce sensibilmente a causa della riduzione dei processi di rilassamento (Tab. 3.4).

Agglomeration factor	3	4.3	6.8	52	80	particelle agglomerate
SAR values (W/g)	198	123	113	97	91	17

Tab. 3.4 - Influenza dell'agglomerazione sui valori del SAR in presenza di campo magnetico di frequenza e intensità pari a 63 kHz e 7 kA/m. I campioni sono particelle di magnetite disperse in ottano con concentrazione di 2 % (w/w) e di diametro 10 nm [18].

I valori del SAR delle nanoparticelle dipendono significativamente anche dal rivestimento superficiale per mezzo di agenti tensioattivi. Rivestendo le nanoparticelle con più strati, le perdite di potenza dipendono unicamente da quello più interno. I risultati in tabella 3.5 mostrano come l'incremento del SAR della magnetite rivestita, rispetto a quella pura, possa essere associato proprio alle interazioni tra le particelle e le molecole organiche.

Surfactants	None	Aminosilane	Oleic acid	Oleic Acid + SDBS
Carrier liquids	Water	Water	Oleic acid	Water
SAR values (W/g)	21	77	126	120

Tab. 3.5 - Influenza del rivestimento con surfattante delle NPs sui valori del SAR in presenza di campo magnetico di frequenza e intensità pari a 63 kHz e 7 kA/m [20]. I campioni sono particelle di magnetite disperse in diversi solventi con concentrazione di 2 % (w/w) e di diametro 10 nm [18].

La figura 3.29 dimostra che la concentrazione di particelle non influenza in modo rilevante il SAR, anche per alti valori (32 % w/w). In linea di principio, l'incremento della concentrazione porta ad una diminuzione della distanza tra particelle adiacenti, che quindi potrebbero interagire tra loro diminuendo i processi di rilassamento. Tuttavia nei ferrofluidi considerati la distanza tra le particelle è tale da escludere questa interazione, che avviene soprattutto per gli stati agglomerati.

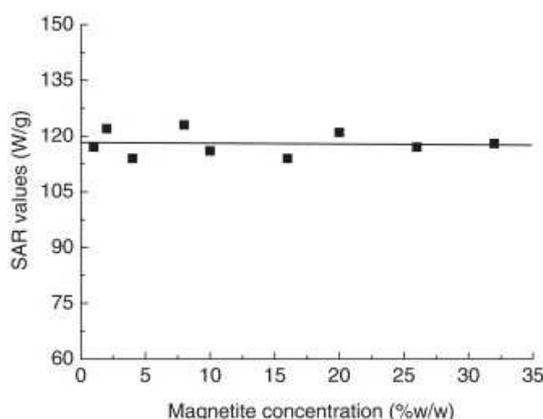


Fig 3.29 – Valori del SAR per diverse concentrazioni di magnetite con diametro medio 10 nm in presenza di campo magnetico di frequenza e intensità pari a 63 kHz e 7 kA/m [18].

Inserendo inoltre piccole particelle di magnetite ($\phi=10$ nm) all'interno di fluidi con crescenti valori di viscosità si evidenzia come le perdite di potenza siano indipendenti dal liquido utilizzato (Tab. 3.6). Questo dimostra ciò che è stato detto in precedenza, cioè che il rilassamento di Brown, per particelle di piccole dimensioni, non è la causa dominante nei processi di perdita [18].

Carrier liquids	Octane	Toluene	Benzene	Styrene	Oleic acid
Viscosity of carrier liquids (mPa·s)	0.545	0.586	0.601	0.696	32.8
SAR values (W/g)	123	127	135	124	126

Tab. 3.6 – Valori del SAR per particelle di magnetite disperse in vettori fluidi di diversa viscosità con concentrazione di 2 % (w/w) e di diametro 10 nm. Il campo magnetico applicato ha frequenza e intensità pari a 63 kHz e 7 kA/m [18].

3.2.6 CONSIDERAZIONI FINALI

Risulta quindi evidente che, sia con il metodo calorimetrico sia con quello magnetico, sia possibile ottenere una caratterizzazione delle perdite specifiche del fluido magnetico. In figura 3.30 sono rappresentate le perdite di potenza calcolate con metodo calorimetrico e magnetico in presenza di un campo magnetico di frequenza 100 kHz. I due metodi offrono risultati molto simili tra loro e si nota come le misure calorimetriche abbiano una deviazione standard maggiore a causa dell'incertezza nei metodi di determinazione della pendenza iniziale della temperatura [12].

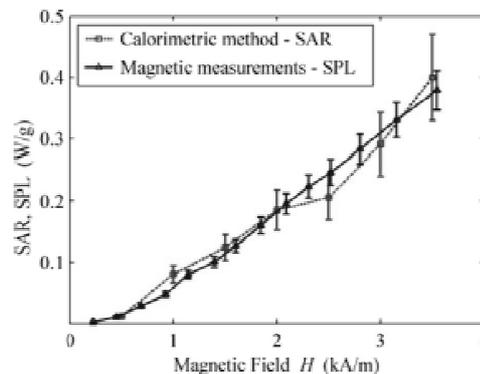


Fig. 3.30 – Confronto delle perdite del fluido magnetico misurate con metodo calorimetri e magnetico per un campo con $f=100\text{kHz}$ [12].

3.3 MISURE DELLA VISCOSITA'

Per il calcolo della perdita di potenza specifica (Eq. 3.23) di un ferrofluido superparamagnetico, è necessario conoscere i contributi delle costanti di rilassamento di Neel e Brown (τ).

In particolare la costante di Brown, τ_b , dipende sia dal volume idrodinamico della particella, sia dalla viscosità della matrice fluida in cui sono immerse le nanoparticelle.

In questo capitolo si analizzano gli strumenti classici di misura della viscosità e il loro utilizzo nei ferrofluidi per le misure di magnetoviscosità.

3.3.1 PRINCIPI DI FLUIDODINAMICA

Si consideri una superficie elementare δA appartenente ad un generico fluido, e sia n il versore normale alla superficie, considerato positivo se uscente.

Sulla superficie δA agisce la forza δF e siano δF_t e δF_n le componenti rispettivamente normale e tangente di tale forza alla superficie stessa. P è il punto con cui δA tende a

coincidere per $\delta A \rightarrow 0$. Lo sforzo normale σ [Pa] a cui è sottoposto il flusso nel punto P è definito:

$$\sigma = \lim_{\delta A \rightarrow 0} \frac{\delta F_n}{\delta A} \quad (3.41)$$

e si definisce lo sforzo tangenziale τ [Pa] nel punto P la grandezza:

$$\tau = \lim_{\delta A \rightarrow 0} \frac{\delta F_t}{\delta A} \quad (3.42)$$

Un fluido si definisce perfetto (o ideale) quando la sua viscosità è nulla e, di conseguenza, saranno nulli anche gli sforzi tangenziali.

In un fluido reale è fondamentale stabilire il tipo di risposta reologica, cioè definire con che velocità si deforma un elemento di fluido soggetto ad una sollecitazione tangenziale.

Per un'ampia categoria di fluidi, cosiddetti newtoniani (tra i quali in particolare l'acqua, l'aria, gli olii, il plasma sanguigno ma non, il sangue), la relazione tra lo sforzo tangenziale e la velocità di deformazione tangenziale è lineare.

In figura 3.31 è schematizzato un fluido newtoniano che scorre con velocità relative (rispetto al piano fisso) diverse $v(y)$ tra due piani paralleli in virtù del movimento del piano superiore. Quando il piano superiore si sposta, si spostano anche gli strati interposti tra i due piani che distano tra loro di δy . Il piano superiore si muoverà con maggiore velocità, quello inferiori con velocità minore (zero), e gli strati intermedi con velocità intermedie.

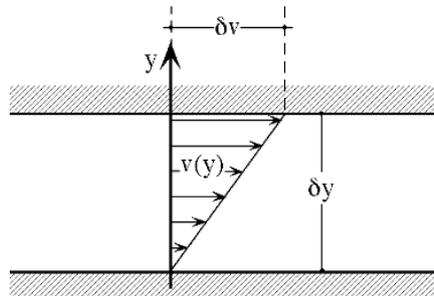


Fig. 3.31 – Profilo di velocità $v(y)$ in un flusso tra due piani in virtù del movimento del piano superiore.

Il gradiente di velocità, o velocità di deformazione tangenziale, ($\dot{\gamma}$ [s^{-1}]) è costante per ogni sezione δy di fluido ed è pari a:

$$\dot{\gamma} = \frac{\delta v}{\delta y} \quad (3.43)$$

Avendo determinato il valore del gradiente di velocità $\dot{\gamma}$ e dello sforzo di taglio τ , si può definire la viscosità dinamica, η [Pa·s], come la resistenza che si oppone al moto del fluido:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3.44)$$

Questo permette di affermare che, a parità di sforzo applicato, la viscosità è inversamente proporzionale al gradiente di velocità che si sviluppa nel fluido.

Nel caso di fluidi non newtoniani, le misure sono molto più difficili a causa della dipendenza della viscosità dal movimento imposto al fluido e, in alcuni casi, non è possibile ottenere un valore preciso di η . Per i fluidi non newtoniani è comunque possibile esprimere il legame tra sforzo tangenziale e velocità di deformazione nella forma:

$$\tau = k \left(\frac{\delta v}{\delta y} \right)^n \quad (3.45)$$

dove k e n assumono valori caratteristici per lo specifico fluido e sono funzioni della temperatura e della pressione.

3.3.2 REOMETRI ROTAZIONALI

La reologia studia il legame esistente tra lo sforzo di taglio applicato e il gradiente di velocità prodotto e, per mezzo di essa, è possibile valutare il comportamento dei fluidi in diversi stati. La misura della viscosità viene effettuata mediante particolari strumenti, i reometri (o viscosimetri), che permettono di ricavarne il valore attraverso un bilancio di grandezze dinamiche (forze, coppie), grandezze cinematiche (portata, spostamento, velocità) e grandezze geometriche. I principali reometri utilizzati per le misure di viscosità dei fluidi sono:

- a piatti paralleli;
- rotazionali;
- a cilindri coassiali;
- rotazionali a cono piatto;
- di Brookfield.

3.3.2.1 REOMETRO A PIATTI PARALLELI

Nell'esperimento con flusso di un fluido tra due piatti (Fig. 3.31), le grandezze misurate sono la forza F applicata al piatto mobile superiore, l'area A di interfaccia tra il piatto superiore e il liquido sottostante, l'altezza h tra i due piatti e la velocità di scorrimento v . Dato che lo sforzo tangenziale è uguale a F/A e che il gradiente di velocità è v/h , l'equazione della viscosità di questo semplice reometro è:

$$\eta = \frac{F h}{A v} \quad (3.46)$$

Oltre alla viscosità dinamica, si definisce la viscosità cinematica ν [m^2/s] dividendo la viscosità dinamica del fluido η per la sua densità ρ :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (3.47)$$

La misura della viscosità può dipendere da alcune variabili come la temperatura, la pressione, il tempo, la velocità di deformazione tangenziale e soprattutto dal tipo di fluido.

Questo reometro è inutilizzabile nella maggior parte delle applicazioni poiché i due piatti, una volta che traslano l'uno rispetto all'altro, si possono separare completamente rendendo impossibile la misura.

3.3.2.2 REOMETRO ROTAZIONALE

Una soluzione per eliminare gli effetti indesiderati del reometro a piatti paralleli è di consentire al fluido di muoversi secondo percorsi chiusi e ripetuti nel tempo attraverso l'uso di reometri rotazionali basati sullo scorrimento relativo di due superfici.

Il reometro rotazionale è costituito da due piatti, uno fisso e l'altro mobile, tra i quali è interposto il fluido di viscosità incognita. Un motore impone un'assegnata velocità di rotazione al piatto, che crea un flusso di scorrimento all'interno del fluido in esame. Un secondo dispositivo misura la coppia necessaria a mantenere in movimento il piatto. Dalla misura della coppia (grandezza dinamica) è possibile risalire allo sforzo applicato al fluido, mentre da quella della velocità di rotazione (grandezza cinematica) al gradiente di scorrimento. Ciò permette il calcolo della viscosità del fluido.

Nei reometri a sforzo controllato il motore impone la coppia M al piatto e si misura la velocità di rotazione, in quelli a gradiente di scorrimento controllato invece si impone la velocità di rotazione e si misura la coppia.

I reometri rotazionali sono uno strumento efficace per la misura della viscosità ma presentano alcuni limiti. Un inconveniente comune deriva dal loro principio di funzionamento: a elevate velocità del flusso rotazionale possono instaurarsi nel fluido effetti di che pregiudicano la misura di viscosità.

Sono disponibili reometri rotazionali di diverse geometrie, ognuno dei quali va scelto in relazione delle caratteristiche del fluido e dell'intervallo di gradiente di velocità.

3.3.2.3 REOMETRO A CILINDRI COASSIALI

Il reometro a cilindri coassiali (reometro di Couette) è costituito da un recipiente cilindrico contenente un secondo cilindro coassiale (Fig. 3.32). Uno dei due cilindri viene fatto ruotare con velocità angolare Ω mentre l'altro viene tenuto fermo attraverso l'applicazione di una coppia M . Nel caso in cui lo spessore dell'intercapedine, h , tra i due cilindri sia molto più piccola rispetto al raggio dei medesimi ($h \ll R_1, R_2$), si ha $R_1 \approx R_2 = R$.

Se si immagina di aprire i cilindri concentrici effettuando un taglio lungo una generatrice, si può approssimare la geometria del flusso che si instaura a quella presente nei piatti paralleli di lunghezza pari alla circonferenza dei due cilindri $2\pi R$ e larghezza pari alla loro intercapedine h . In queste condizioni, il gradiente di velocità $\dot{\gamma}$ è uniforme in tutto il campo di moto e risulta pari a:

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega R}{R_2 - R_1} = \frac{\Omega R}{h} \quad (3.48)$$

Sul cilindro fermo agisce una coppia torcente M proporzionale allo sforzo tangenziale uniforme τ :

$$M = \tau R(2\pi RL) \quad (3.49)$$

dove L è l'altezza del cilindro (braccio). Infine dalle Eq. (3.48) e (3.49) si ottiene la viscosità:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{Mh}{2\pi R^3 L \Omega} \quad (3.50)$$

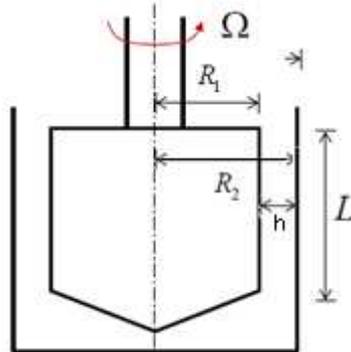


Fig. 3.32 – Rappresentazione schematica di un reometro a cilindri coassiali.

I fluidi altamente viscosi sono difficilmente utilizzabili nei reometri di Couette a causa delle difficoltà di caricamento del materiale: non è semplice inserire un fluido molto viscoso nell'intercapedine tra due cilindri e successivamente ripulire il tutto dopo la misura.

3.3.2.4 REOMETRO ROTAZIONALE A CONO PIATTO

I reometri rotazionali a cono piatto risolvono questi problemi: riescono infatti a misurare le proprietà reologiche di flussi non newtoniani ad alta viscosità, a bassi gradienti di velocità, o in piccole quantità (Fig. 3.33).

Il materiale viene inserito nella cavità formata tra due elementi, il cono ed un piatto circolare, uno dei quali viene messo in rotazione misurando poi la coppia che il fluido trasmette all'altro elemento.

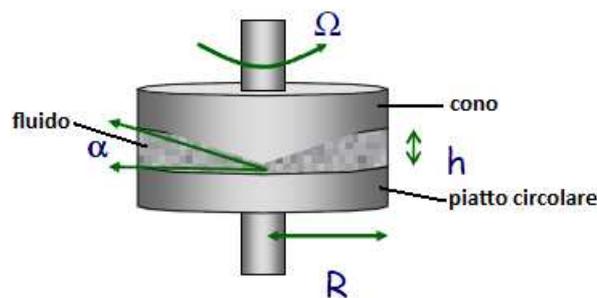


Fig. 3.33 – Rappresentazione schematica di un reometro cono piatto.

Il gradiente delle velocità di scorrimento $\dot{\gamma}$ può essere calcolato dal rapporto tra la velocità del cono in movimento e la distanza tra i piatti. Nel caso di angoli del cono α piccoli si ha:

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega R}{h} = \frac{\Omega R}{R \tan \alpha} \cong \frac{\Omega}{\alpha} = \text{cost} \quad (3.51)$$

La coppia complessiva agente sul piatto inferiore è:

$$M = \int_0^R \tau r (2\pi r) dr = \frac{2}{3} \pi R^3 \tau \quad (3.52)$$

da cui è possibile determinare lo sforzo tangenziale uniforme:

$$\tau = \frac{3M}{2\pi R^3} \quad (3.53)$$

da cui, in definitiva, si ottiene l'equazione del reometro a cono piatto:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{3M\alpha}{2\pi R^3 \Omega} \quad (3.54)$$

3.3.2.5 REOMETRO DI BROOKFIELD

Il reometro di Brookfield è dotato di un girante costituito da dischi di vario diametro: i dischi più grandi, ad esempio, permettono la misurazione di viscosità più piccole. Il girante è collegato ad un motore che gli conferisce una velocità di rotazione e, calcolando il valore della coppia resistente generata dal fluido sul motore stesso, si determina la sua viscosità. La geometria è tale da causare condizioni di flusso non uniformi (cioè con velocità di deformazione costante lungo una traiettoria ma che cambia da una traiettoria all'altra), non rendendo possibile la misura dell'effettiva viscosità per fluidi non newtoniani. Dopo aver imposto una velocità angolare e aver misurato la coppia resistente M , si stima la viscosità newtoniana:

$$\eta = C \frac{M}{\Omega} \quad (3.55)$$

dove C è una costante che contiene le informazioni sulla geometria del rotore e che è determinata attraverso una taratura dello strumento con fluido a viscosità costante, Ω è la velocità di rotazione.

3.3.3 MISURA DELLE VISCOSITA' DI FERROFLUIDI COMMERCIALI

Si possono effettuare due considerazioni sull'analisi della viscosità di ferrofluidi commerciali contenenti nanoparticelle con concentrazione media di 7-10 vol.%:

- gli effetti viscosi sono presenti unicamente per le particelle con diametro superiore a circa 10 nm;
- i fenomeni di agglomerazione delle nanoparticelle possono influire sulla viscosità del fluido.

La conoscenza dell'interazione delle particelle e degli effetti magnetoviscosi nei ferrofluidi ha contribuito allo sviluppo di uno specifico strumento sperimentale che consente di ricavare il loro comportamento in presenza di sforzi di taglio e campo magnetico.

3.3.3.1 REOMETRO SPERIMENTALE

In figura 3.34 è schematizzato il reometro per la misura della viscosità di un ferrofluido. La parte centrale è costituita dalla cella a cono-piatto modificata contenente il fluido da analizzare. Mentre il piatto inferiore della cella è libero di muoversi, il cono è attaccato ad un sensore che permette di misurare la coppia che il fluido gli trasmette. La modifica consiste in una regione cilindrica (di Couette) attaccata sopra al piatto conico in modo che la coppia esercitata dal fluido su di essa sia trascurabile in relazione a quella esercitata sul cono-piatto. In assenza della regione di Couette potrebbero presentarsi dei picchi di fluido associati al campo magnetico che andrebbero a generare errori di misura associati al 'dewetting' del cono (Fig. 3.35). Il cono è collegato, tramite un asse sospeso, ad un cuscinetto d'aria che impedisce lo sviluppo di forze di frizione meccanica e che permette l'utilizzo di appropriati sensori che rilevano coppie torcenti da 10^{-7} a 0.1 Nm. Nella parte inferiore dello strumento si trova l'unità di aggiustamento che allinea la cella all'asse di uno dei due motori elettrici che imprimono al fluido un moto rotatorio o oscillatorio.

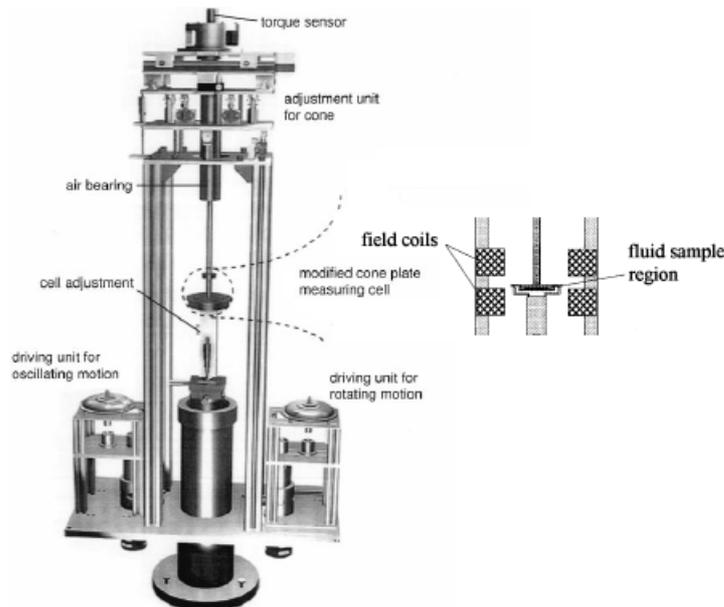


Fig 3.34 – Configurazione di un reometro per ferrofluidi commerciali [23].

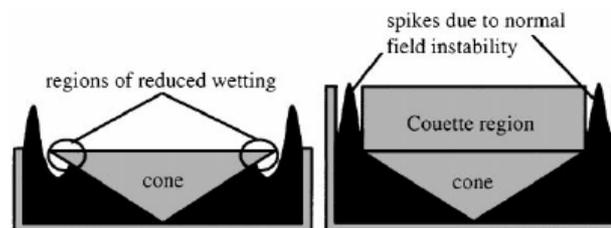


Fig 3.35 – Configurazione della geometria cono-piatto modificato del reometro che spiega la ragione della modificazione della disposizione normale cono-piatto [23].

Nel moto di rotazione si possono raggiungere velocità di deformazione tangenziale $\dot{\gamma}$ tra i 16 e 240 s^{-1} mentre in quello di oscillazione ampiezze tra i 0.5° e 2.5° con frequenze di oscillazione tra i 3.5 mHz e 1 Hz. I sensori disponibili sono in grado di rilevare le coppie trasmesse dal fluido al cono nel range di 10^{-5} - 10^{-2} Nm e di misurare così le viscosità

dinamiche comprese, nel caso di moto rotatorio, tra 0.3 e 3700 mPa·s, mentre per il moto oscillatorio tra 11 e 13000 Pa·s.

Gli intervalli di misura e le accuratze di questo apparato sono leggermente migliori rispetto a quelli degli altri sistemi disponibili che peraltro non consentono l'applicazione di campi magnetici. L'inserimento di un induttore in vicinanza della cella permette di applicare un campo magnetico omogeneo di circa 50 mT e ortogonale rispetto al piano di taglio della regione cono-piatto del reometro così da massimizzare gli effetti viscosi [23].

3.3.3.2 PROVE MAGNETOVISCOSE DI FERROFLUIDI

Per verificare l'ipotesi secondo cui solo le particelle di grandi dimensioni contribuiscono alla viscosità del fluido, sono state effettuate diverse prove sperimentali.

Negli esperimenti con reometro è stato trovato che i ferrofluidi commerciali costituiti da agglomerati di particelle mostrano un forte contributo magnetoviscoso.

La figura 3.36 rivela il tipico andamento della viscosità relativa, $\Delta\eta/\eta$, rispetto all'intensità del campo magnetico per diversi valori del gradiente di velocità. Si è utilizzato un ferrofluido commerciale (APG513A) contenente il 7.2 vol.% di particelle di magnetite di diametro 10 nm immerse in un estere. Si può vedere chiaramente come all'aumentare del gradiente di velocità del fluido si ha un decremento della sua viscosità relativa \hat{S} :

$$\hat{S} = \frac{\eta(H) - \eta(H = 0)}{\eta(H = 0)} \quad (3.56)$$

causata presumibilmente dalla rottura delle catene contenenti agglomerati di particelle magnetiche.

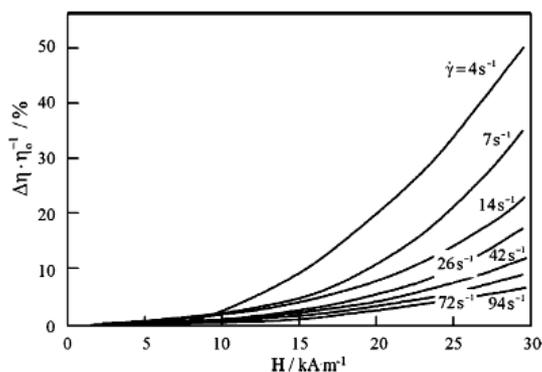


Fig 3.36 – Dipendenza della viscosità di APG513A dal campo e dalla velocità di deformazione tagenziale [24][25].

Per verificare che in un ferrofluido solo la frazione delle particelle più grandi da origine ad effetti magnetoviscosi si sono analizzati una serie di fluidi con diversa concentrazione. Tutti i campioni di fluido sono stati prodotti da uno stesso procedimento e diversificati nella concentrazione per mezzo di un processo di purificazione, senza modificare le altre caratteristiche.

La figura 3.37 mostra l'andamento della viscosità relativa rispetto all'intensità del campo magnetico per 5 campioni di ferrofluidi che si diversificano per una concentrazione crescente (da F1 a F5) di particelle. All'aumentare della concentrazione di particelle nel ferrofluido, la viscosità cresce con andamento esponenziale [24] [25].

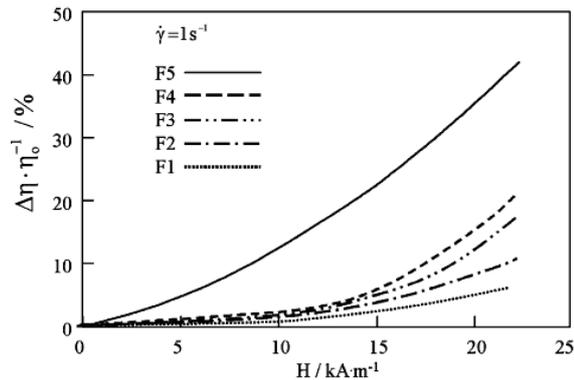


Fig 3.37– Effetti magnetoviscosi per 5 fluidi che si differenziano per il contenuto di grandi particelle. L'incremento nell'ordine numerico di F è associato all'aumentare della concentrazione di grandi particelle [24][25].

Sulla base di quanto detto, il ferrofluido può essere considerato come un sistema bi-disperso, contenente cioè una rilevante frazione di piccole particelle che non contribuiscono agli effetti magnetoviscosi, e una piccola frazione di grandi particelle in grado di formare agglomerati. L'assunzione è validata dal fatto che se si vanno a togliere le particelle grandi dal fluido si ha una significativa riduzione degli effetti viscosi.

Infine, in figura 3.38 è rappresentata la relazione che intercorre tra la perdita di potenza specifica e la viscosità di un ferrofluido. Se si aumenta la viscosità da 1.00 mPa·s a 1.96 mPa·s, il SAR varia da 57 W/g fino al suo valore massimo a 76 W/g. Tuttavia, oltre i 1.96 mPa s, il SAR inizia a diminuire poiché la particelle faticano sempre di più a muoversi e il rilassamento di Brown, di conseguenza, non è più efficace [23].

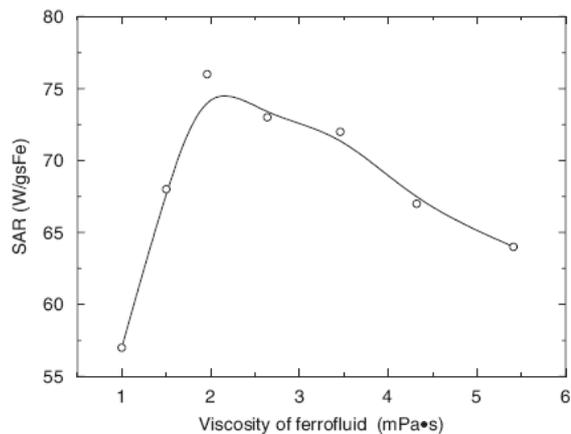


Fig. 3.38 – SAR di un ferrofluido di magnetite rivestita da destrano misurata con metodo calorimetrico in dipendenza della viscosità del fluido con campo di $f=55\text{kHz}$ e $H=15.9\text{kA/m}$ [23].

3.4 MISURE DELLA SUSCETTIVITA'

Nel capitolo 3.2 si è visto che la perdita di potenza specifica di un ferrofluido sottoposto a un campo magnetico tempo-variante sia in stretta relazione con vari parametri tra cui la componente immaginaria della suscettività magnetica χ'' (Eq. 3.19) o la suscettività magnetica di equilibrio χ_0 (Eq. 3.23).

Questo capitolo si sofferma sugli strumenti (bilancia di Gouy e Evans) che permettono di misurare la suscettività.

3.4.1 RICHIAMI SULLA SUSCETTIVITA'

La suscettività magnetica χ^{11} (adimensionale) è una grandezza caratteristica dei materiali magnetici ed è uguale alla derivata della magnetizzazione rispetto al campo esterno:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (3.57)$$

dove H indica l'intensità del campo magnetico esterno (in A/m) e M l'intensità della magnetizzazione della sostanza (in A/m).

Poiché M dipende linearmente da H (cioè $M = k H$ dove k è una costante), la definizione di suscettività si riduce a:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (3.58)$$

3.4.2 BILANCIA DI GOUY

La bilancia di Gouy è la tecnica tradizionale per la misura di suscettività magnetica dei metalli: il campione è posto su una dei due bracci della bilancia e sospeso tra i poli di un elettromagnete stazionario (Fig. 3.39).

La bilancia misura la differenza tra il valore della massa del campione e quello ricavato quando su di esso agisce la forza attrattiva o repulsiva (f) generata dal campo magnetico presente tra i poli. Questa forza è in stretta relazione con la suscettività tramite la relazione:

$$f = \frac{A\chi H^2}{2V_m} \quad (3.59)$$

¹¹ Sono state definite anche:

a) suscettività magnetica ponderale o suscettività specifica χ_g (m³/g):

$$\chi_g = \frac{\chi}{d}$$

con d che indica la densità della sostanza.

b) suscettività magnetica molare χ_m (m³/mol):

$$\chi_m = \chi PM$$

con PM che rappresenta la massa molare della sostanza.

dove A è la superficie del contenitore, χ è la suscettività magnetica, H è il campo magnetico e V_m è il volume molare della sostanza in esame.

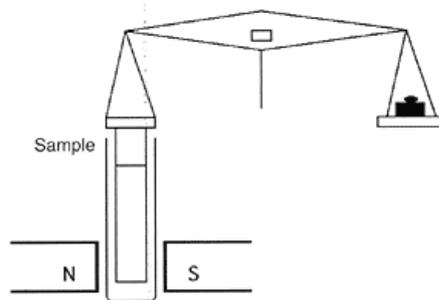


Fig. 3.39 - Bilancia di Gouy

3.4.3 BILANCIA DI EVANS

Un'evoluzione di questo metodo è la bilancia di Evans che utilizza un campione in posizione fissa e dei magneti in movimento, valutando la differenza di peso del campione in presenza e in assenza di un campo magnetico. Tale differenza è correlata alla suscettività magnetica del campione (Fig. 3.40).

Il campione è inserito in un campo magnetico costituito da magneti che si muovono in funzione della suscettività magnetica del campione stesso. Un fascio luminoso registra il movimento dei magneti e viene poi trasformato in una corrente elettrica che attraversa un solenoide provocando un campo magnetico opposto che riporta il sistema alle condizioni di equilibrio. Un display mostra un numero intero R che è direttamente collegato alla suscettività magnetica del campione χ_g (m^3/g):

$$\chi_g = \frac{l(R - R_0)C}{10^9 m} \quad (3.60)$$

con l altezza del campione, m massa del campione, R valore letto in presenza del campione, R_0 valore letto in assenza di campione, C costante di calibrazione propria dello strumento. Da precisare che le sostanze paramagnetiche danno una risposta R positiva, e R_0 negativa, cosicché la loro differenza risulti sempre maggiore di R .

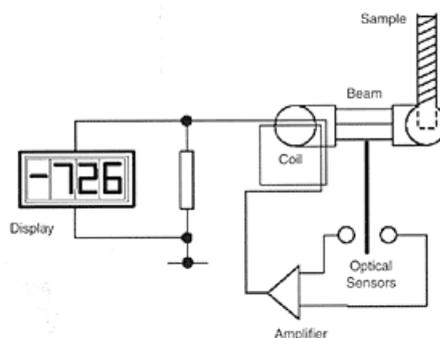


Fig. 3.40 - Bilancia di Evans

3.4.4 MISURA DELLA SUSCETTIVITA' DI FERROFLUIDI

L'equazione (3.20) indica come la suscettività sia un parametro importante per la determinazione delle proprietà magnetiche dei ferrofluidi e di come possa essere espressa, in termini complessi, in funzione della pulsazione ω del campo magnetico.

Zeisberg M. et al. [17] hanno utilizzato un suscettometro AC per la caratterizzazione del di un materiale soggetto ad un campo magnetico (Fig. 3.41).

Un elettromagnete ($\phi=14$ mm, $L=75$ mm, 75 avvolgimenti) è connesso ad un generatore RF che genera un campo magnetico di ampiezza fino a 60 kA/m in un intervallo di frequenze da 20 Hz a 1MHz. Il campione da analizzare è inserito in un contenitore cilindrico ($\phi=3$ mm, $L=7$ mm) che è a sua volta posizionato all'interno di una bobina di raccolta (25 avvolgimenti). Una bobina di compensazione viene utilizzata per annullare il rumore del segnale.

L'amplificatore lock-in estrae, dal segnale di tensione in uscita, le componenti in fase e in quadratura di fase che corrispondono rispettivamente parte reale χ' ed immaginaria χ'' della suscettibilità.

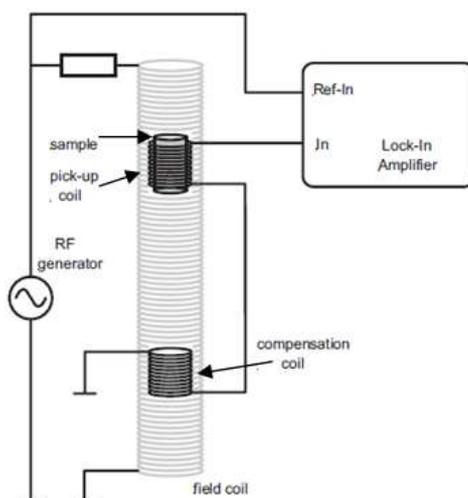


Fig. 3.41 – Set-up sperimentale per misura di suscettibilità AC [17].

La figura 3.42a mostra il contributo reale ed immaginario della suscettività per una sospensione colloidale di un fluido di particelle di maghemite (cerchi neri) e per le stesse particelle immobilizzate (cerchi bianchi)¹².

Il picco a 2 Hz della parte immaginaria, χ'' , trovato per la soluzione liquida di NPs, scompare dopo che le particelle vengono immobilizzate. La figura 3.42b mostra più nel dettaglio il comportamento della parte immaginaria della suscettibilità. Nel caso di particelle sospese in gel, il rilassamento di Neel causa un ampio picco di suscettibilità, il cui massimo risulta essere a circa 200 kHz. Inoltre, per frequenze molto basse, la suscettibilità della sospensione liquida risulta inferiore della sospensione gel. [26].

¹² Dal momento che lo spettro di suscettibilità contiene i contributi associati a due diversi fenomeni di rilassamento, l'immobilizzazione delle particelle permette di eliminare quello di Brown.

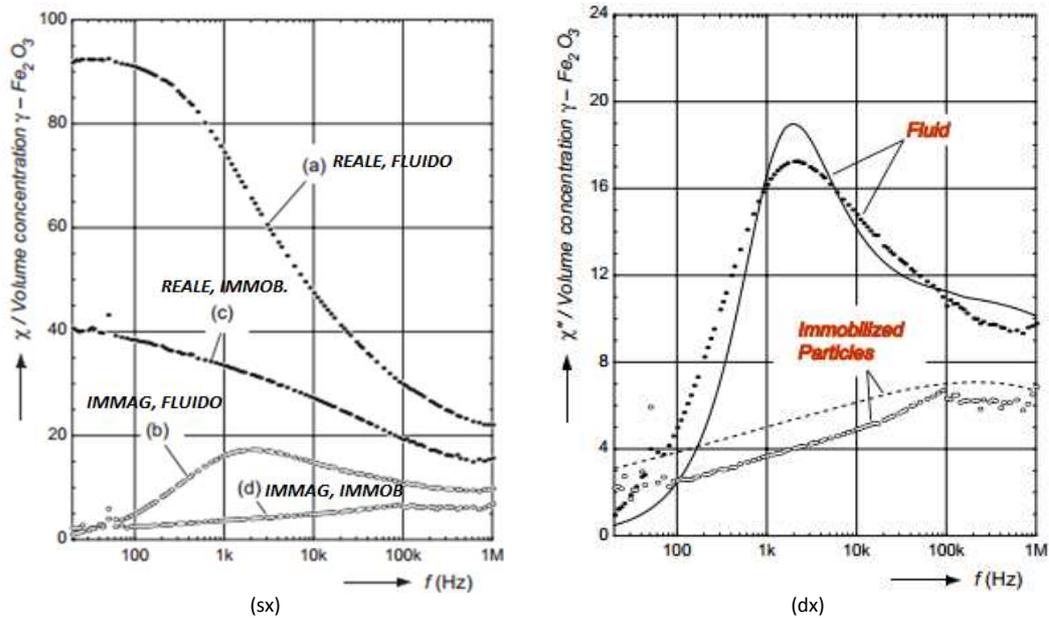


Fig. 3.42 – Spettro di suscettibilità: reale (a) e immaginaria (b) per particelle in soluzione liquida; reale (c) e immaginaria (d) per particelle in soluzione gel (sx). A (dx) particolare della parte immaginaria della suscettibilità specifica per il ferrofluido originale (linea piena) e per le particelle immobilizzate (linea tratteggiata) in confronto con i risultati sperimentali [26].

La dipendenza della suscettività dalla viscosità del fluido porta ad effettuare considerazioni pratiche per la pianificazione di terapie di ipertermia. E' fondamentale infatti valutare che, in seguito all'immobilizzazione delle particelle (ad es. quando le particelle che circolano nel sangue si attaccano alle cellule tumorali oppure entrano nel plasma cellulare, oppure aggregano tra loro), si ha una sensibile diminuzione della suscettività, e di conseguenza dell'SLP, per un certo intervallo di frequenze del campo magnetico.

4 METODI DI CARATTERIZZAZIONE DI NANOPARTICELLE MAGNETICHE

I metodi di caratterizzazione consentono di ottenere informazioni specifiche sulle nanoparticelle magnetiche.

In particolare, la loro morfologia, da cui si possono ricavare informazioni sulla dimensione, è investigata utilizzando microscopi ottici a scansione (SEM o ESEM) e a trasmissione (TEM o HRTEM), la struttura cristallina è analizzata mediante diffrazione a raggi X (XRD), il rivestimento utilizzando la spettroscopia ad infrarosso (FT-IR), mentre la simmetria e la distribuzione di carica elettronica attraverso la spettroscopia Mössbauer.

4.1 MICROSCOPIA ELETTRONICA

La microscopia elettronica è una tecnica che permette l'osservazione dei campioni con ingrandimenti e risoluzione 1000 volte superiori alla microscopia ottica.

Il microscopio elettronico è essenzialmente composto da:

- una sorgente di elettroni (in genere un filamento metallico che emette elettroni per effetto termico-ionico);
- un sistema di lenti elettrostatiche (o elettromagnetiche);
- una camera porta campioni;
- un rivelatore di segnale.

Per ottenere un'immagine al microscopio elettronico, si scansiona la superficie del campione con un fascio di elettroni focalizzato lungo un sistema di lenti.

Le interazioni di un solido con un fascio elettronico possono di tipo elastico, dovute alle alterazioni delle traiettorie degli elettroni del fascio e al mantenimento della loro energia (emissione di elettroni retrodiffusi), oppure di tipo anelastico, che comportano il trasferimento di parte o tutta l'energia degli elettroni al solido che, a sua volta, emette elettroni secondari, raggi X, e fotoni a diversa lunghezza d'onda.

A causa del basso potere di penetrazione degli elettroni, i metodi di microscopia elettronica forniscono informazioni che sono ristrette agli strati superficiali dei materiali con spessori di pochi livelli atomici (da 2 a 50 nm).

4.1.1 SCANNING ELECTRON MICROSCOPE (SEM)

L'immagine viene prodotta facendo compiere ad un sottile pennello elettronico un movimento di esplorazione (scansione) della superficie del campione e rilevando, in seguito, l'intensità di emissione di elettroni secondari in funzione della posizione da cui sono stati generati.

Gli elettroni secondari trasportano informazioni sulla topografia superficiale del campione, sulla forma e sulla distribuzione delle sue dimensioni (nel caso di aggregati).

L'immagine schematica del SEM è mostrata in figura 4.1. Il fascio di elettroni generato scaldando un filamento metallico segue un cammino verticale passando attraverso un sistema di lenti magnetiche che lo concentrano verso il campione. Nell'interazione tra il fascio primario e gli atomi costituenti il campione vengono emesse numerose particelle (elettroni secondari, retrodiffusi e raggi X). Solo gli elettroni secondari vengono catturati da appositi strumenti e convertiti in segnali elettrici che vengono inviati in tempo reale ad un monitor.

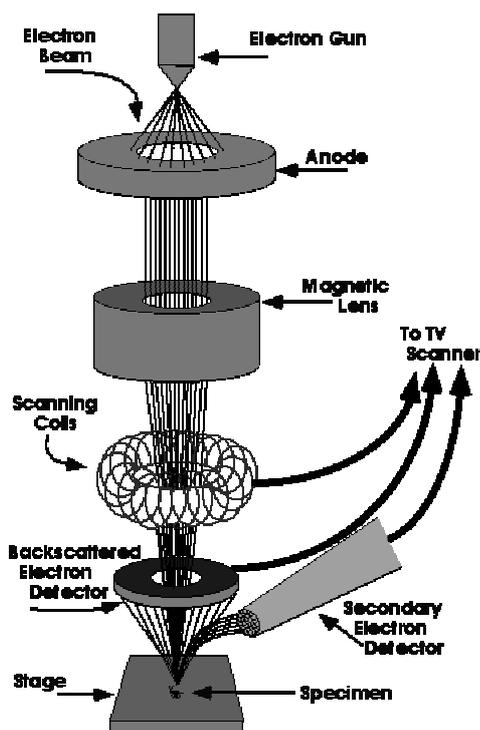


Fig. 4.1 – Schema di un SEM.

Gli elettroni secondari possiedono un'energia inferiore a 50 eV, provengono da una profondità del campione di pochi nanometri e la loro rilevazione fornisce informazioni ad alta risoluzione sulla morfologia del campione.

Tra le particelle emesse dal campione vi sono anche gli elettroni retrodiffusi, di energia maggiore a 50 eV, che derivano sempre dall'interazione del fascio primario con gli atomi superficiali del campione. Essi forniscono informazioni sul numero atomico medio della zona di provenienza e sulla struttura cristallina del campione.

Il SEM è in grado di fornire immagini con ingrandimento fino a 20000x e con un elevato grado di risoluzione (fino a 5 nm).

Il campione deve essere sottoposto a condizioni di alto vuoto (10^{-5} Torr) per impedire che l'aria ostacoli il fascio (a causa degli urti con le molecole del gas) e deve essere conduttivo (oppure rivestito da materiale conduttivo), altrimenti si potrebbero creare degli addensamenti di cariche elettrostatiche superficiali che andrebbero a disturbare la misura.

In relazione alle dimensioni della camera e del tavolino porta campioni, si possono analizzare campioni di volumi variabili da pochi μm^3 ad un massimo di circa $8 \times 8 \times 4 \text{ cm}^3$ (Fig. 4.2).



Fig 4.2 – Camera porta campioni di un SEM.

La tecnica di SEM è non distruttiva poiché i campioni impiegati possono essere riutilizzati per altri indagini.

4.1.1.1 ENVIRONMENTAL SCANNING ELECTRON MICROSCOPE (ESEM)

Il microscopio ESEM (Fig. 4.3) è lo sviluppo della tecnica SEM poiché consente lavorare anche in modalità di vuoto controllato: elevato nella colonna (filamento e lenti), e decisamente più basso nella camera dove viene posto il campione. La presenza di molecole gas ionizzato (il più utilizzato è il vapore acqueo) all'interno della camera permette di amplificare, per "effetto valanga" del gas, il segnale (elettroni secondari) prodotto dal campione investito dal fascio primario.

Nel SEM, queste cariche in eccesso sul campione potrebbero creare un campo elettrostatico che renderebbe difficoltosa ogni tipo di valutazione morfologica. Nell'ESEM invece, le molecole ionizzate del gas neutralizzano le possibili cariche in eccesso presenti sulla superficie del campione consentendo l'analisi anche di campioni non conduttori (o isolanti) senza che sia necessario rivestire la loro superficie [27].

Le condizioni sperimentali all'interno della camera (pressione, temperatura, energia e corrente del fascio primario sul campione) possono essere impostate da utente attraverso software.

Anche per l'ESEM, oltre all'indagine morfologica, sia in basso che alto vuoto, è possibile ottenere altri tipi di misure: dall'osservazione degli elettroni retrodiffusi si analizzano le proprietà composizionali del campione, mentre dall'analisi dei raggi X (EDX) si esamina sia qualitativamente che quantitativamente la superficie.



Fig. 4.3 – Microscopio ESEM (Philips XL30).

4.1.1.2 ENERGY DISPERSIVE X-RAY SPECTROSCOPY (EDX)

La strumentazione EDS o EDX (*energy dispersive x-ray spectroscopy*) è integrata con il SEM (o ESEM) e sfrutta le informazioni dei raggi X emessi dal campione per fornire una determinazione chimica di tutti gli elementi presenti su di esso. Quando gli atomi di un campione vengono sottoposti al fascio primario accelerato, i suoi elettroni potrebbero acquistare un'energia tale da essere espulsi dai loro orbitali così da formare delle lacune. Queste lacune vengono poi riempite da altri elettroni situati negli strati più esterni con il conseguente rilascio di radiazione X di energia pari al salto energetico. L'energia dei raggi X è caratteristica della struttura atomica dell'elemento dal quale sono emessi e, per questo motivo, l'EDX misura la composizione elementare del campione.

In questo modo è possibile esaminare sia qualitativamente che quantitativamente superfici anche molto piccole, ottenendo lo spettro delle concentrazioni degli elementi chimici che costruiscono il campione in esame (Fig. 4.4).

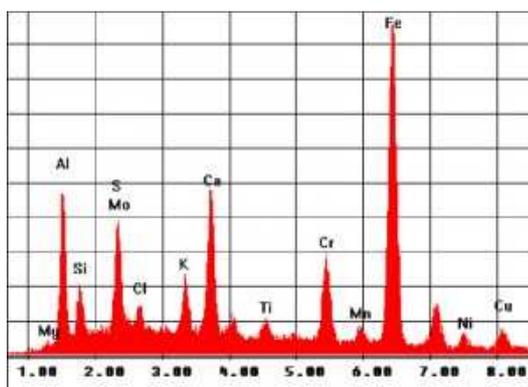


Fig 4.4 – Esempio di spettro EDX (Energy Dispersive Spectroscopy).

4.1.1.3 RISULTATI SPERIMENTALI: SEM ED EDX DI NANOPARTICELLE MAGNETICHE

La risoluzione delle immagini SEM (fino a 5 nm) consente di ottenere informazioni sulla morfologia e sulle dimensioni delle nanoparticelle. In figura 4.5 è mostrata una tipica scansione SEM di nanoparticelle di magnetite in presenza e assenza del rivestimento di destrano.

Dalle due immagini si può notare come la maggior parte delle particelle sia quasi sferica e che il loro diametro medio è di circa 13 nm. Tuttavia, a causa dell'alto rapporto superficie/volume¹³ e dell'alta energia superficiale¹⁴, le nanoparticelle Fe₃O₄ non rivestite si aggregano con maggior facilità. Il rivestimento di destrano impedisce, in parte, la formazione di agglomerati e favorisce una maggiore dispersione delle nanoparticelle [28].

¹³ Il rapporto superficie/volume è una quantità che misura quanta superficie possiede un oggetto rispetto allo spazio che occupa. Es sfera: superficie= $4\pi r^2$ e Volume = $4/3\pi r^3$ e quindi superficie/volume= $3/r$. In generale, al diminuire della dimensione di un oggetto, il rapporto Superficie/volume aumenta.

¹⁴ L'energia (o tensione) di superficie quantifica la rottura dei legami intermolecolari necessari per la formazione della stessa. Nelle superfici ad alta energia i legami che tengono insieme gli atomi sono molto forti.

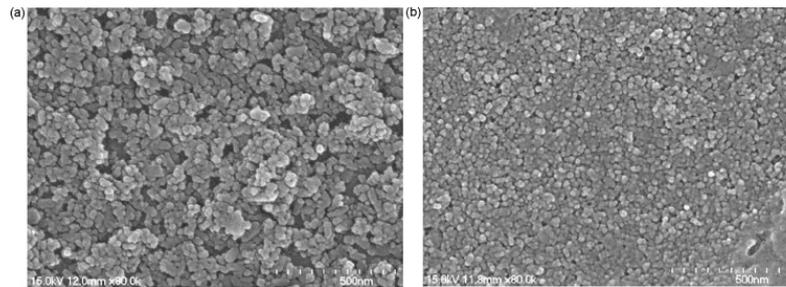


Fig. 4.5 – SEM di nanoparticelle di Fe_3O_4 pure (a) rivestite da destrano (b) [28].

Quando le nanoparticelle vengono sottoposte a diverse modifiche superficiali, le loro dimensioni non cambiano significativamente ad indicare che il rivestimento fornisce un contributo minimo.

Xu et al. [29] hanno confrontato con SEM le nanoparticelle Fe_3O_4 pure con quelle rivestite da un polimero (PEG) e, successivamente, da un silicio organico (3-APTES), dimostrando che l'accoppiamento di PEG e 3-APTES non modifica significativamente la dimensione e la morfologia delle particelle originarie (Fig. 4.6).

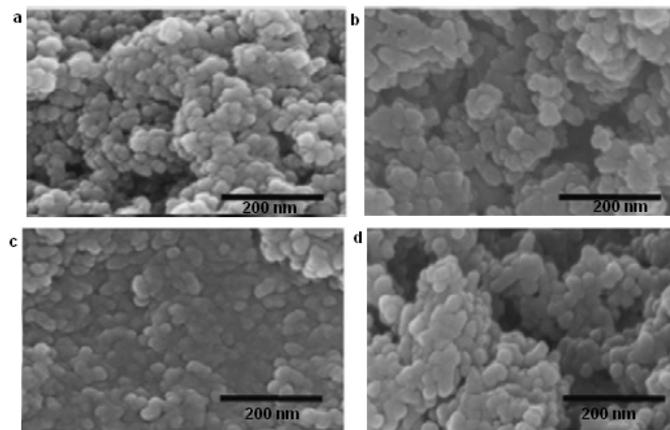


Fig. 4.6 – SEM di Fe_3O_4 pure (a), poi rivestite con PEG (b) e, successivamente, con 3-APTES (c) e glutaraldeide (d) [29].

L'analisi EDX ha permesso di esaminare la composizione chimica delle nanoparticelle. In figura 4.7a è mostrato uno spettro EDX di nanoparticelle di magnetite in cui si rileva la presenza di ferro, ossigeno, carbonio. La comparsa del rame è dovuta alle griglie, fatte di tale materiale, in cui si inseriscono i campioni per essere analizzati. Il rivestimento di silice è avvalorato dall'esistenza di un intenso picco, in corrispondenza del Si, in figura 4.7b. [30]

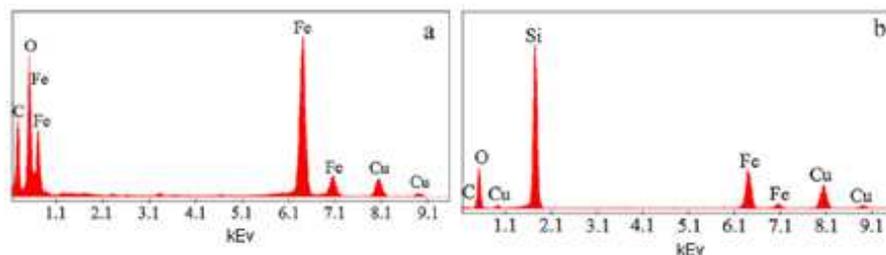


Fig. 4.7 - Spettro EDX di nanoparticelle di magnetite pura (a) e rivestita da silice [30].

4.1.2 TRASMISSION ELECTRON MICROSCOPE (TEM)

Il microscopio elettronico a trasmissione (TEM) schematizzato in figura 4.8 presenta numerose analogie con il SEM: in entrambi è utilizzato un fascio di elettroni focalizzato sul campione e vi sono componenti comuni come il cannone elettronico, le lenti condensatrici e il sistema di vuoto. Tuttavia, le procedure di formazione delle immagini risultano completamente diverse: il SEM è utilizzato per lo studio della morfologia delle superfici, il TEM invece fornisce informazioni più specifiche sulla struttura interna del campione analizzato.

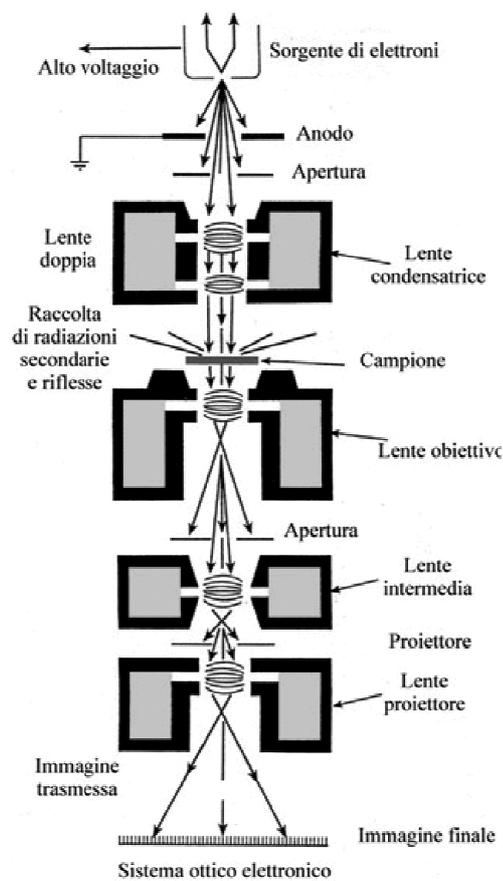


Fig. 4.8 – Schema di un TEM

Nella parte superiore si trova un filamento di tungsteno che, se riscaldato, emette elettroni che vengono accelerati dall'anodo forato. Le lenti condensatrici focalizzano il fascio sul campione che deve essere opportunamente dimensionato (spessore di circa 100 nm) per consentire il suo attraversamento da parte degli elettroni. Quando il fascio incide sul campione, una parte degli elettroni viene diffratta, deviando dalla direzione del fascio primaria, mentre la restante passa indisturbata attraverso il provino.

Nella parte inferiore dello strumento c'è un complesso sistema elettro-ottico che è in grado di guidare ed allargare il fascio di elettroni uscente dal campione verso uno schermo fluorescente. Il meccanismo di passaggio del fascio primario attraverso il campione è fondamentale per la formazione dell'immagine. La figura 4.9 mostra come sia il fascio trasmesso sia quello diffratto vengano deviati e focalizzati dal sistema di lenti sul piano I_1 , chiamato diaframma o apertura.

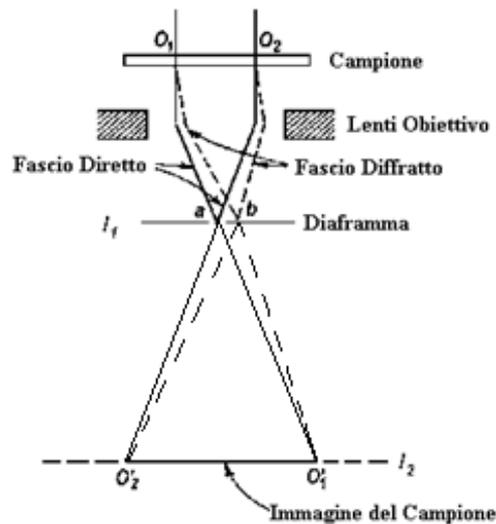


Fig 4.9 – Formazione dell'immagine

Gli elettroni trasmessi si incrociano sul diaframma nel punto a mentre quelli diffratti nel punto b. La formazione dell'immagine ingrandita avviene in I_2 , in cui il fascio di elettroni trasmessi e diffratti, provenienti da uno stesso punto del campione, si sovrappongono, contribuendo, con diverso contrasto, all'immagine ingrandita. Attraverso lo stesso procedimento, la lente intermedia e la lente proiettore ingrandiscono la prima immagine ottenendo così un risultato finale (fino a 200'000 ingrandimenti) che consiste nel prodotto dei singoli ingrandimenti.

Le alterazioni del reticolo cristallino (presenza di dislocazioni, precipitati, inclusioni, difetti di vario genere) alterano sensibilmente la diffrazione degli elettroni creando quei fenomeni di contrasto che permettono una migliore visualizzazione dell'immagine.

Il diaframma consente il passaggio degli elettroni deviati dalle lenti secondo un certo angolo: se lo si posiziona in modo da permettere il passaggio dei soli elettroni diffratti, si nota che, in assenza del campione, l'immagine appare chiara, mentre, in sua presenza, il contrasto dovuto alle imperfezioni reticolari del campione è scuro. Al contrario, se il diaframma seleziona unicamente il fascio diretto, in assenza del campione l'immagine appare scura mentre il contrasto provocato dal campione è chiaro.

I vantaggi del TEM sono quelli di avere un'altissima risoluzione spaziale (circa 0.2 nm) e, grazie alla forte interazione degli elettroni con la materia, è possibile ottenere anche informazioni complementari riguardanti la composizione (EDX). Gli svantaggi riguardano gli alti costi di acquisto e gestione, la difficoltà di interpretazione delle immagini acquisite e la procedura di preparazione dei campioni.

Per determinare con maggior precisione le dimensioni delle particelle e in particolare, rivelare la loro struttura atomica, si utilizza il TEM ad alta risoluzione (HR-TEM) che può arrivare a risoluzione fino a 0.050 nm.

4.1.2.1 RISULTATI SPERIMENTALI: TEM DI NANOPARTICELLE MAGNETICHE

L'alta risoluzione delle immagini TEM consente di ottenere informazioni dettagliate sulla forma, dimensione e composizione delle nanoparticelle.

In figura 4.10 è rappresentata la distribuzione dei diametri di nanoparticelle di Fe_3O_4 stabilizzate con glutaraldeide. Si nota come la maggior distribuzione sia compresa tra i 5 e i

15 nm, con media di 13.3 nm, e che vi siano elementi di diametro superiore a 25 nm. In quest'ultimo caso è ipotizzabile che si tratti di aggregati di nanoparticelle [29].

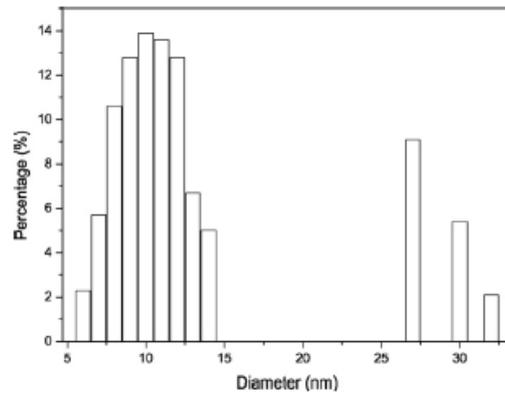


Fig. 4.10 – Distribuzione delle dimensioni di Fe₃O₄ stabilizzate con glutaraldeide [29].

Le immagini TEM (HITACHI H-700H) di campioni di magnetite Fe₃O₄ rivestiti con due diversi surfattanti (oleato di sodio o PEG-6000) rivelano una distribuzione delle dimensioni simile (tra 6 e 20 nm) (Fig. 4.11) [14].

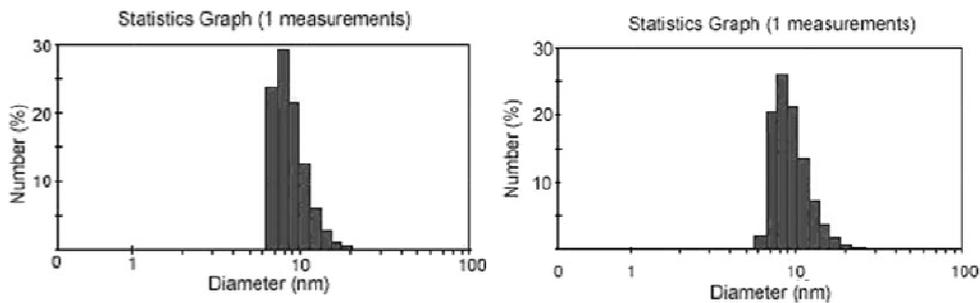


Fig. 4.11 - Distribuzione della dimensione di nanoparticelle Fe₃O₄ utilizzando un rivestimento di oleato di sodio (sinistra) e PEG (destra) in relazione alla loro concentrazione percentuale [14].

Wang et al. [18] hanno sintetizzato nanoparticelle di magnetite rivestite di acido oleico e disperse in una matrice liquida di diversa composizione (toluene, benzene, ottano, stirene o acido oleico). L'analisi TEM (JEM-100 JEOL Co., Ltd., Japan) mostra che le particelle sono monodisperse e hanno un diametro tra i 6 e 10 nm (Fig. 4.12).

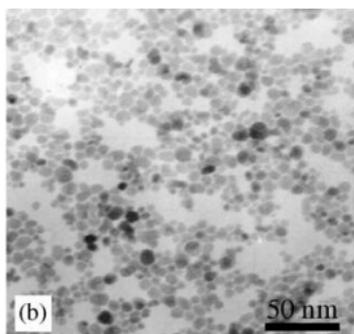


Fig 4.12 – TEM di nanoparticelle di magnetite Fe₃O₄ di diametro 8 nm. [18]

Hyeon et al. [31] hanno sviluppato un metodo di creazione di nanocristalli di maghemite γ - Fe_2O_3 monodisperse con struttura altamente cristallina e con dimensione tra 4 e 16 nm (Fig. 4.13).

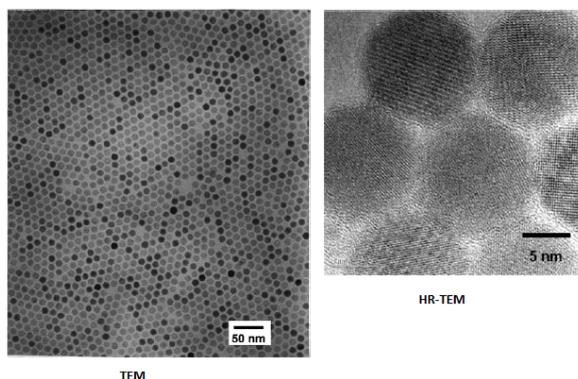


Fig. 4.13 - Immagini TEM e HR-TEM di nanocristalli di γ - Fe_2O_3 di dimensioni 11 nm [31].

Park J. et al. [32] hanno presentato un metodo di sintesi in larga scala di nanocristalli magnetici monodispersi (Fe , Co , γ - Fe_2O_3 , Fe_3O_4) utilizzando un sale metallico come reagente. In figura 4.14 si riportano le immagini TEM e HR-TEM di nanoparticelle le cui dimensioni possono essere controllate, variando le condizioni sperimentali (ad es. il tipo di solvente utilizzato e la sua temperatura di ebollizione), ottenendo nanocristalli tra i 5 e 22 nm. In particolare, l'aumento del punto di ebollizione del solvente, porta ad avere nanocristalli di diametro maggiore.

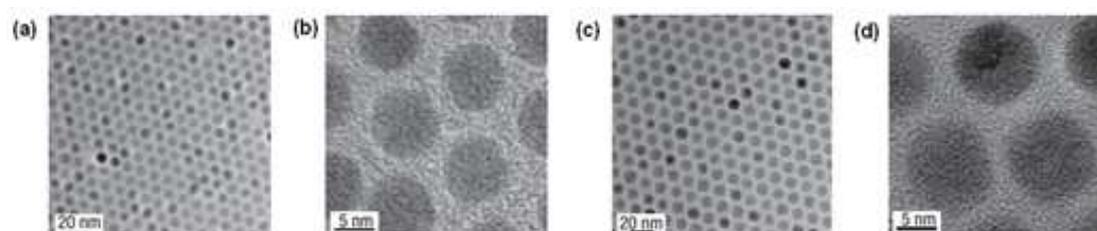


Fig. 4.14 – Immagini TEM (a-c) e HRTEM (b-d) di nanocristalli di ossidi di ferro di 9 nm (a-b) e 12 nm (c-d) [32].

La figura 4.15 conferma che il rivestimento delle nanoparticelle, in questo caso di destrano, riduce la loro agglomerazione e migliora, di conseguenza, la loro dispersione [28].

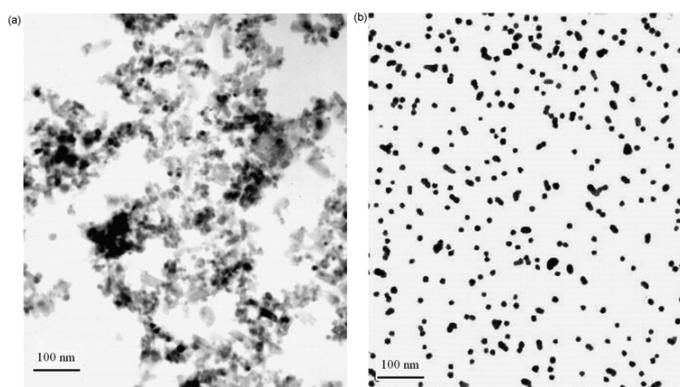


Fig. 4.15 – TEM di nanoparticelle di Fe_3O_4 (a) e di Fe_3O_4 rivestite da destrano (b) [28].

Del Campo et al. [33] hanno confrontato le immagini SEM e TEM di nanoparticelle di magnetite pura e rivestita di silice. Mentre l'analisi SEM ha evidenziato una forma approssimativamente sferica delle nanoparticelle (Fig. 4.16a,b), in quelle TEM, grazie al miglior ingrandimento e alla più alta risoluzione, si nota che le nanoparticelle hanno una struttura romboedrica con dimensioni tra i 30 e 100 nm (Fig. 4.16c,d). Nelle immagini TEM delle nanoparticelle rivestite si possono distinguere due regioni con diverse densità elettroniche: una parte più densa che corrisponde presumibilmente al nucleo di magnetite, e una meno densa che circonda il nucleo e che coincide con il rivestimento di silice (Fig. 4.16d). Tale rivestimento sembra essere all'incirca omogeneo e di spessore di circa 2 nm.

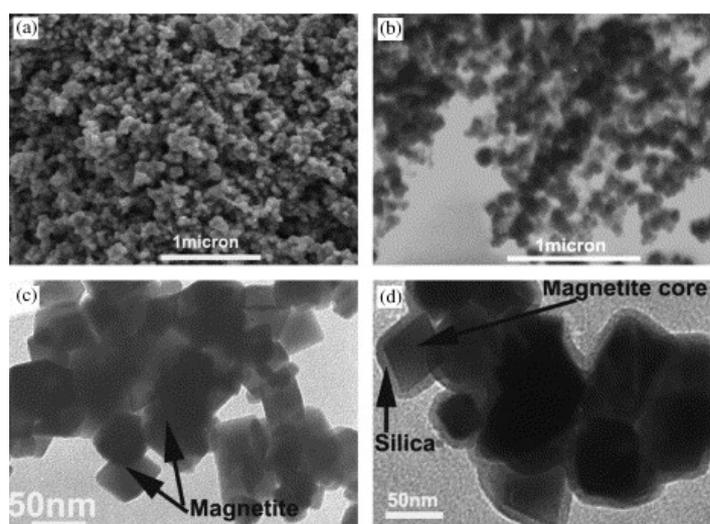


Fig. 4.16 – Immagini SEM (a,b) e TEM (c, d) di magnetite pura (a,c) e rivestita di silice (b, d) [33].

4.2 X-RAY DIFFRACTION SPECTROSCOPY (XRD)

La spettroscopia XRD consente di analizzare la natura cristallina dei campioni, in particolare il numero e la dimensione media delle fasi cristalline.

La diffrazione è un fenomeno dovuto essenzialmente alla deviazione (scattering) della direzione di propagazione delle onde in seguito all'interazione con un reticolo cristallino.

Quando il fascio di raggi X interferisce con un materiale solido, viene deviato in tutte le direzioni dagli elettroni associati ad ogni atomo o ione che si trova lungo il suo percorso.

In base alla natura dell'onda e alle caratteristiche del reticolo, la deviazione dei raggi incidenti sul piano non è sempre possibile, ma limitata ad alcuni valori angolari.

In figura 4.17 è rappresentato un reticolo cristallino costituito da atomi disposti ordinatamente lungo piani reticolari (A-A' e B-B') che hanno gli stessi indici di Miller¹⁵ (h, k, l) e che sono separati da uno spazio interplanare pari a d.

Utilizzando un fascio di raggi X (1 e 2) paralleli, monocromatici, coerenti (in fase) e di lunghezza d'onda λ incidente con un angolo θ sui due piani, la condizione per cui si genera

¹⁵ Gli indici di Miller sono un sistema di notazione utilizzato per descrivere i diversi piani e direzioni di un reticolo cristallografico. In particolare, ogni piano reticolare è identificato da tre numeri interi h, k, l (indici di Miller) e catalogato con (hkl). Ciascun indice denota un piano ortogonale ad una direzione (h,k,l).

un'interferenza costruttiva è tale per cui la differenza di cammino ottico tra raggio incidente e riflesso (SQ + QT) sia un multiplo intero della lunghezza d'onda:

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad (4.1)$$

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.2)$$

in cui n è un numero intero. L'eq. (4.2) è detta equazione di Bragg.

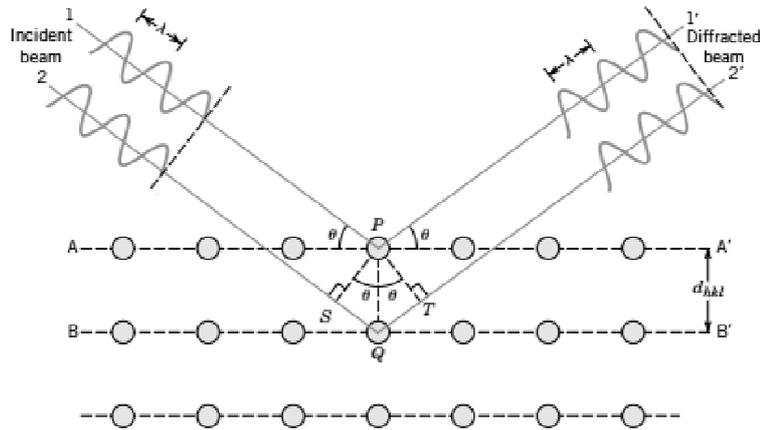


Fig 4.17 – Diffrazione di raggi X di un cristallo.

I raggi X vengono riflessi dal cristallo con interferenza costruttiva solo per angoli di incidenza pari a:

$$\theta = \sin^{-1} \frac{n\lambda}{2d} \quad (4.3)$$

Nella misura con XRD i campioni in polvere, composti da particelle molto fini e orientate casualmente (grani), vengono esposti alla radiazione X monocromatica. Ogni grano possiede una determinata struttura cristallina che è in grado di riflettere i raggi X solo per un determinato angolo θ mentre, per gli altri, si ha interferenza distruttiva.

Il diffrattometro XRD schematizzato in figura 4.18 permette di determinare gli angoli ai quali avviene la diffrazione. Il campione in polvere sottile S (1-50 μm) è inserito in una lastra piana che ruota attorno all'asse O perpendicolare al piano della pagina. Il raggio monocromatico è generato in corrispondenza della sorgente T (fissa) e le intensità dei raggi diffratti sono rilevati da un contatore C. Il campione, la sorgente di raggi X, e il contatore sono tutti complanari. Il contatore e il campione sono meccanicamente accoppiati in modo che una rotazione di θ del campione sia accompagnata da una rotazione di 2θ (angolo di diffrazione) del contatore. Questo assicura che gli angoli di incidenza e di riflessione siano sempre mantenuti uguali l'uno con l'altro.

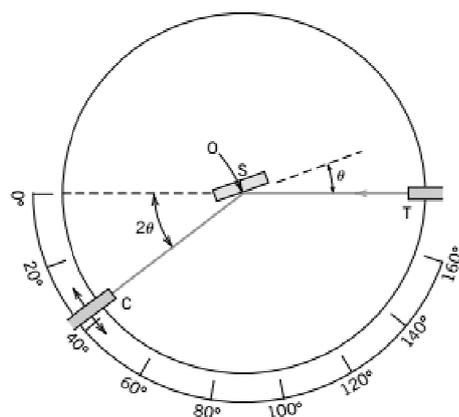


Fig 4.18 – Schema di un XRD.

Mentre il contatore si muove ad una velocità angolare costante, un registratore elabora lo spettro di diffrazione che risulta essere formato da una serie di picchi aventi posizioni angolari che dipendono dai tipi di piani cristallografici che soddisfano la condizione di Bragg della diffrazione (Fig. 4.19).

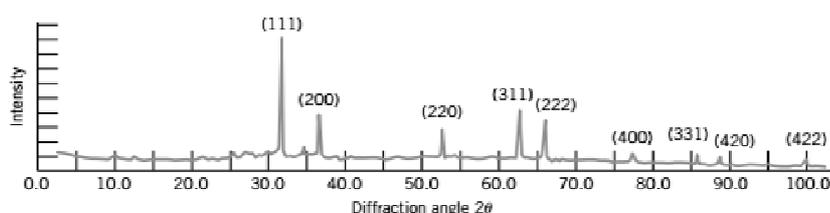


Fig 4.19 – Esempio di spettro XRD.

La conoscenza del valore angolare 2θ dei picchi di diffrazione è indicativa delle dimensioni dei grani e della loro geometria mentre la loro intensità dipende strettamente dalla natura e dalla distribuzione degli atomi presenti nella cella elementare.

Tramite l'analisi diffrattometrica è possibile ottenere informazioni sulle dimensioni medie dei cristalliti attraverso l'equazione di Debye-Scherrer:

$$D_c = \frac{K\lambda}{b \cos \theta} \quad (4.4)$$

in cui D_c è la dimensione del cristallite (nm o Å) lungo la perpendicolare al piano di riflessione, K è una costante (circa 0.9), b è la larghezza a metà altezza di un picco di diffrazione. I diametri delle particelle ottenuti mediante le misure TEM sono leggermente maggiori rispetto a quelle XRD a causa della presenza di strati superficiali non cristallini che non possono essere rilevati dall'indagine XRD [11].

4.2.1 RISULTATI SPERIMENTALI: XRD DI NANOPARTICELLE MAGNETICHE

Il metodo di diffrazione a raggi X (XRD) studia la natura cristallina delle nanoparticelle; in particolare, i risultati sperimentali dimostrano come magnetite e maghemite siano caratterizzate da una struttura cristallografica cubica simile, definita spinello inverso (o anti-spinello), presentando quindi gli stessi (sei) picchi di riflessione.

In generale, l'intervallo di scansione 2θ è fatto variare da 10 a 90° con velocità costante (ad. esempio $2.5^\circ/\text{min}$) con una radiazione Cu-K α a lunghezza d'onda pari a 1.54060 \AA .

In figura 2.20 sono mostrati gli spettri XRD di magnetite (Fig. 2.20a) e maghemite (Fig. 2.20b). I picchi di valore angolare pari a 30.09° , 35.44° , 43.07° , 53.43° , 56.96° , 62.54° corrispondono ai piani cristallografici (220), (311), (400), (422), (511), (440) [34]. L'ampiezza a metà del picco di riflessione più intenso (311) permette di calcolare, tramite l'equazione (4.4), la dimensione media del cristallite che compone le nanoparticelle. Dato che le nanoparticelle superparamagnetiche utilizzate in ipertermia hanno dimensioni di circa 10 nm, risulta evidente che la dimensione del cristallite si possa approssimare a quella della nanoparticella stessa (Fig. 4.20a) [18].

Hyeon et al. [31] hanno ribadito che i picchi di riflessione delle nanoparticelle di maghemite risultano identici a quelli della magnetite (Fig. 4.20b).

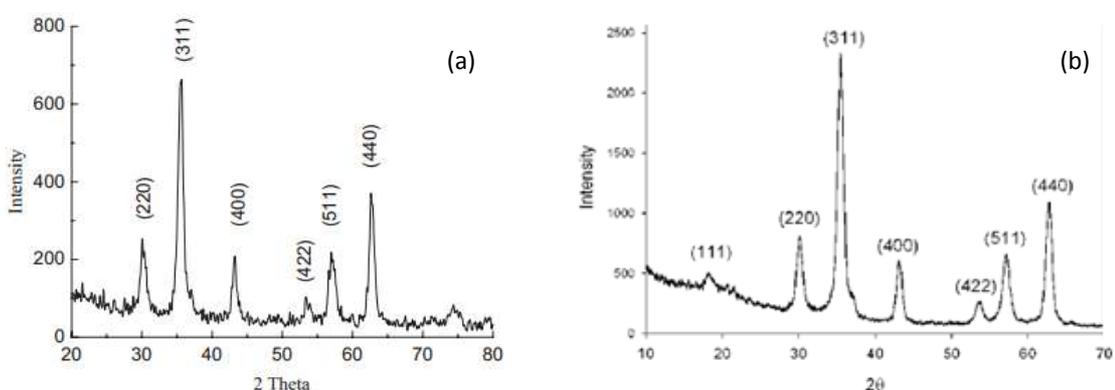


Fig 4.20 – Spettri XRD di nanoparticelle di magnetite Fe_3O_4 di diametro 10 nm (a) [18] e maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ di dimensioni 11 nm (b) [31].

L'XRD permette, inoltre, di valutare se il rivestimento superficiale contribuisce alla modifica struttura cristallina delle nanoparticelle.

Ursachi et al. [34] hanno scoperto che le nanoparticelle di magnetite rivestite di silice mesoporosa mostrano gli stessi picchi di diffrazione di quelle non rivestite, dimostrando, quindi, che la struttura cristallina cubica delle nanoparticelle viene mantenuta anche dopo il rivestimento (Fig. 4.21a).

Shan et al. [35] hanno confrontato gli spettri XRD di nanoparticelle di maghemite con e senza rivestimento, individuando una leggera variazione angolare del picco principale (311). Il picco del piano cristallografico (311) delle nanoparticelle non rivestite è centrato a 35.38° , mentre in quelle rivestite a 35.74° . Questo spostamento lo attribuiscono alla possibile trasformazione, tramite ossidazione, della magnetite in maghemite (Fig. 4.21b).

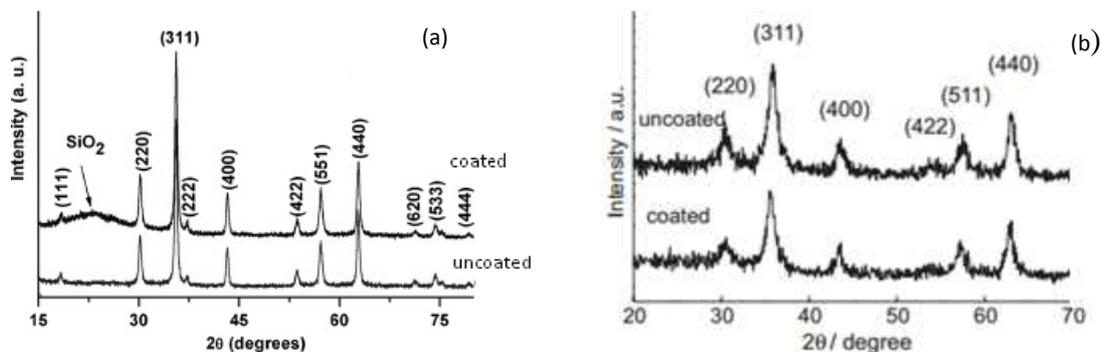


Fig 4.21 – Spettri XRD di nanoparticelle di magnetite Fe_3O_4 in assenza e in presenza di un rivestimento di silice mesoporosa (a)[34] e PMMA (b)[35]

Per quanto detto, risulta evidente che i picchi caratteristici non scompaiono in presenza del rivestimento. In figura 4.22 si vede che all'incrementare del rapporto ponderale del rivestimento (da B a F) rispetto al nucleo magnetico (A), le intensità dei picchi risultano indebolite e le ampiezze gradualmente allargate [36].

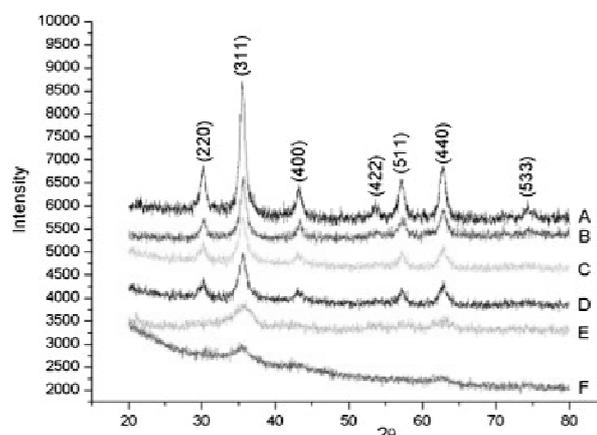


Fig. 4.22 – Spettri XRD per nanoparticelle Fe_3O_4 nude (A) e con rivestimento di destrano con rapporto ponderale crescente da 1:2 (B) a 7.5:1 (F) [36].

In tabella 4.1 sono riassunti, in approssimazione, i valori angolari dei picchi e i relativi piani cristallografici di nanoparticelle formate da ossidi di ferro (magnetite, maghemite).

PIANO CRISTALLOGRAFICO	VALORE ANGOLARE (°)
111	18
220	30
311	35
400	43
422	53
511	57
440	62

Tab. 4.1 – Piani cristallografici e relativi valori angolari di un tipico spettro XRD di ossidi di ferro (magnetite, maghemite, ecc.).

4.3 FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY (FT-IR)

La spettroscopia ad infrarosso in trasformata di Fourier (FT-IR) è una tecnica analitica chimica che si basa sull'interazione fra la radiazione elettromagnetica infrarossa e la materia. Viene utilizzata principalmente per l'identificazione di composti organici, sia in forma cristallina che amorfa, attraverso la misura della radiazione infrarossa assorbita, mediante vibrazione, dai gruppi funzionali che costituiscono il campione da analizzare.

I legami covalenti delle molecole sono approssimati con delle molle che possono essere stirate (stretching) o curvate (bending) a seconda del tipo di vibrazione della molecola. Quando una molecola assorbe la radiazione IR si ha un aumento dell'ampiezza della vibrazione dei suoi legami.

La frequenza vibrazionale f_{vibr} di una molecola formata da un certo numero di atomi è uguale a:

$$f_{vibr} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4.5)$$

dove c la velocità della luce, k la costante di forza del legame¹⁶ e μ la massa ridotta¹⁷.

Dall'equazione (4.5) si nota che, tanto più rigido è il legame tra gli atomi della molecola (k), tanto maggiore sarà l'energia (frequenza) vibrazionale.

Gli spettrometri ad infrarosso a trasformata di Fourier sono i più diffusi e registrano gli spettri per tutte le lunghezze d'onda in modo simultaneo. Essi operano irradiando il campione con una radiazione IR con numero d'onda¹⁸ compreso tra i 4000 e 400 cm^{-1} e misurando successivamente i numeri d'onda delle radiazioni che vengono assorbite e trasmesse.

Il componente principale di questi spettrometri è l'interferometro di Michelson. È costituito da un sistema di tre specchi (semiriflettente, fisso e mobile) che suddividono la luce in raggi distinti che, dopo aver percorso cammini ottici diversi, si ricombinano dando luogo a fenomeni di interferenza (Fig. 4.23).

La luce proveniente dalla sorgente arriva a uno specchio semiriflettente che ne riflette una parte (circa la metà) e ne trasmette la rimanente (l'altra metà). La luce riflessa giunge poi ad uno specchio fisso che la rimanda indietro verso lo specchio riflettente dove nuovamente metà di ciascun raggio è riflesso e l'altra metà è trasmesso.

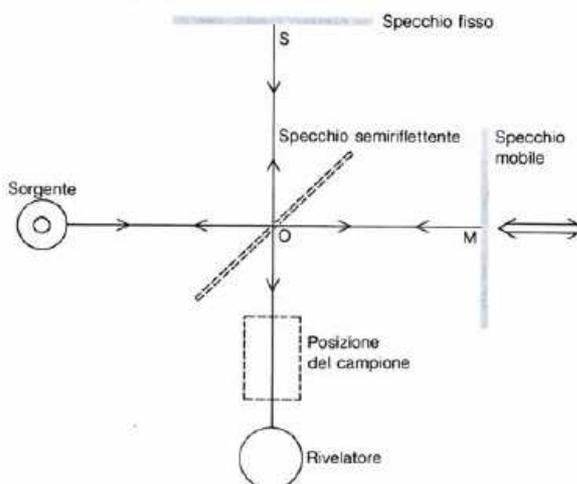


Fig. 4.23 – Interferometro di Michelson

La luce trasmessa giunge infine allo specchio mobile che la spedisce indietro secondo le stesse modalità dello specchio fisso ma con uno sfasamento (chiamato ritardo r). Dallo specchio semiriflettente esce un raggio ricombinato in direzione del rivelatore e un altro che ritorna verso la sorgente. L'interferogramma è lo spettro della luce emergente dallo specchio semiriflettente in funzione del ritardo r . Il raggio ricombinato passa poi attraverso il campione che assorbe tutte le lunghezze d'onda caratteristiche del suo spettro che, quindi, verranno sottratte dall'interferogramma.

¹⁶ La costante di forza dipende da come gli atomi si stirano e piegano durante la vibrazione.

¹⁷ La massa ridotta è formata dalle masse degli atomi che si spostano nella vibrazione. Nel caso di due masse (m_1 e m_2), la massa ridotta risulta: $m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$.

¹⁸ Il numero d'onda: $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda(\text{cm})}$ (cm^{-1}) corrisponde al numero di cicli (oscillazione) di un'onda nell'unità di lunghezza (cm).

La trasformata di Fourier dell'interferogramma consente poi la sua conversione in uno spettro IR nel dominio della frequenza (Fig. 4.24).

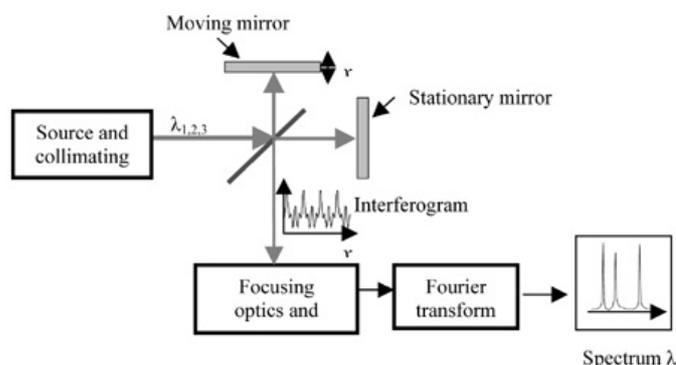


Fig. 4.24 – Schema di un FT-IR.

L'analisi FT-IR può essere effettuata su campioni di varia natura (solidi, liquidi, gassosi) in brevissimo tempo perché l'intero intervallo della radiazione passa, nello stesso istante, attraverso il campione.

In figura 4.25 è rappresentato un tipico spettro FT-IR. In ascissa si trova la frequenza della radiazione IR assorbita espressa in numero d'onda (cm^{-1}). In ordinata è riportata la trasmittanza (%), cioè la percentuale di radiazione incidente che attraversa il campione senza essere assorbita.

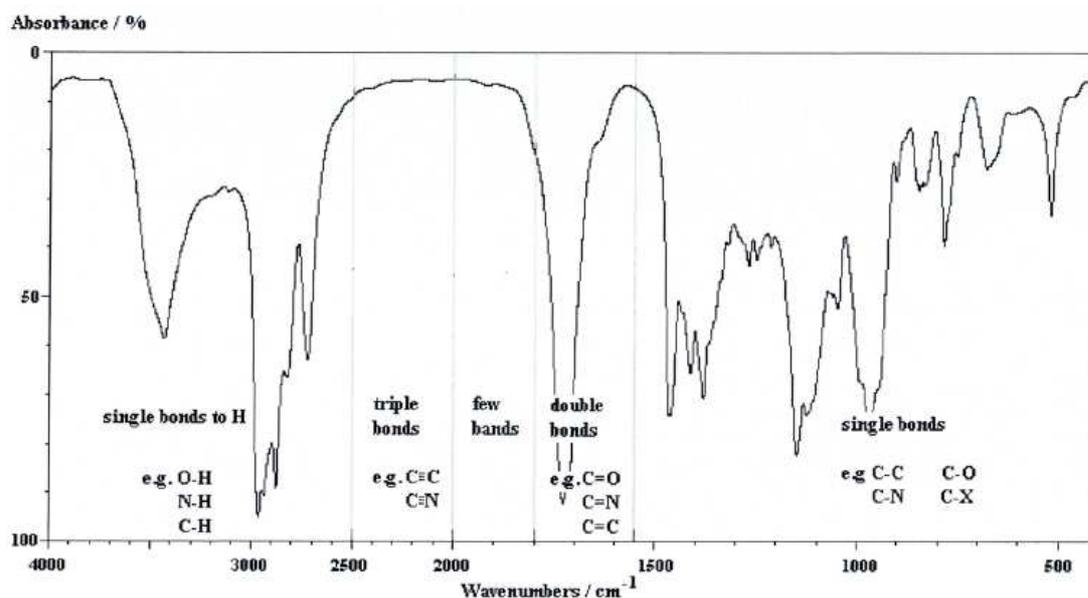


Fig. 4.25 –Esempio di spettro FT-IR

Lo spettro di assorbimento infrarosso può essere suddiviso in zone:

- zona A (3650 – 2500 cm^{-1}): frequenze di stretching del legame X–H (X è un generico atomo);
- zona B (2300 – 2100 cm^{-1}): frequenze di stretching dei tripli legami;
- zona C (1800 – 1500 cm^{-1}): frequenze di stretching dei doppi legami;
- zona D (1650 – 1300 cm^{-1}): frequenze di bending nel piano X–H;
- zona E (1300 – 900 cm^{-1}): stretching dei legami singoli X – Y;
- zona F (< 1000 cm^{-1}): bending fuori dal piano H – X .

4.3.1 RISULTATI SPERIMENTALI: FT-IR DI NANOPARTICELLE MAGNETICHE

In numerosi studi la FT-IR è stata utilizzata proprio per confrontare i legami chimici che si creano in presenza e assenza di modifiche superficiali delle nanoparticelle e per valutare la bontà del rivestimento. Le modifiche superficiali servono soprattutto ad aumentare la loro biocompatibilità e ad impedire la loro agglomerazione. Gli agenti funzionali più utilizzati per il rivestimento sono il destrano, l'oleato di sodio, l'ammino-silano, il polietilenglicole (PEG), polimetilmetacrilato (PMMA) e molti altri.

Prima di essere analizzate le nanoparticelle vengono liofilizzate, mischiate con la polvere di KBr e compresse in pastiglie. Nello spettro FT-IR, la comparsa di picchi di assorbimento diversi da quelli standardizzati sono dovuti alla presenza di impurità o di umidità nella pastiglia ottenuta.

I picchi caratteristici della magnetite dipendono dalle vibrazioni del gruppo -OH dell'acqua (a circa 3450 e 1630 cm^{-1}) e del legame Fe-O (a circa 580 cm^{-1}). La presenza di rivestimenti superficiali porta alla formazione di nuovi picchi di assorbimento dovuti all'interazione delle sostanze che compongono il rivestimento tra loro e con il nucleo di magnetite.

Sun et. al. [14] hanno confrontato gli spettri FT-IR di nanoparticelle magnetite pura e rivestita con surfattante (oleato di sodio o PEG-6000). La magnetite pura (Fig. 4.26a) mostra due picchi caratteristici: uno a $\sim 3439.4 \text{ cm}^{-1}$ ed attribuibile alle vibrazioni del gruppo -OH (dovuto all'assorbimento superficiale di acqua) e l'altro a $\sim 584.3 \text{ cm}^{-1}$ è legato alla vibrazione del legame Fe-O della magnetite. Nella magnetite modificata con oleato di sodio (Fig. 4.26b) lo spettro risulta parecchio modificato rispetto al precedente. Oltre ai picchi relativi alla vibrazione del gruppo -OH ($\sim 3430.2 \text{ cm}^{-1}$) e del legame Fe-O ($\sim 578.4 \text{ cm}^{-1}$), sono presenti i picchi dovuti alla presenza del materiale tensioattivo. I picchi a ~ 2924.2 e $\sim 2854.6 \text{ cm}^{-1}$ sono attribuiti alle vibrazioni dei gruppi -CH₂ e -CH₃, il picco $\sim 1702.4 \text{ cm}^{-1}$ è assegnato alla vibrazione del legame C=O, il picco $\sim 1590.3 \text{ cm}^{-1}$ è assegnato alla vibrazione del legame C=C. Infine i picchi ~ 1472.5 e $\sim 1412.2 \text{ cm}^{-1}$ sono attribuiti alla vibrazione del legame -CH.

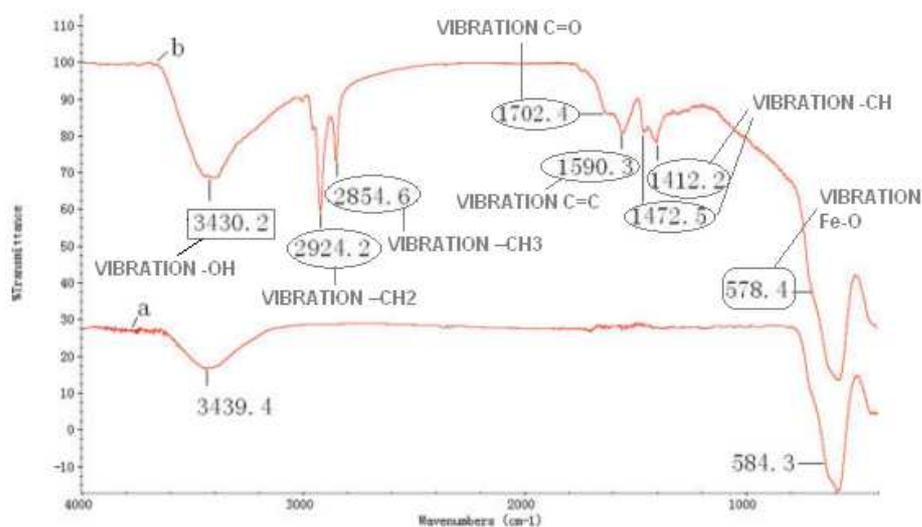


Fig 4.26 – Spettro FT-IR per nanoparticelle di magnetite Fe₃O₄ pure (a) e modificate con oleato di sodio (b) [14].

Anche Zhang et al. [23] hanno confrontato le particelle di magnetite pura con quelle rivestite da destrano (Fig. 4.27). I picchi a 571 cm^{-1} e 3345 cm^{-1} sono caratteristici della magnetite mentre quelli a 1636 e 1418 cm^{-1} sono dovuti agli idrossidi formati dall'assorbimento superficiale di acqua. I rimanenti picchi (2919, 1345, 1143, 1022 cm^{-1})

spettano al rivestimento e alle interazioni intermolecolari che nascono tra le particelle di magnetite e il destrano.

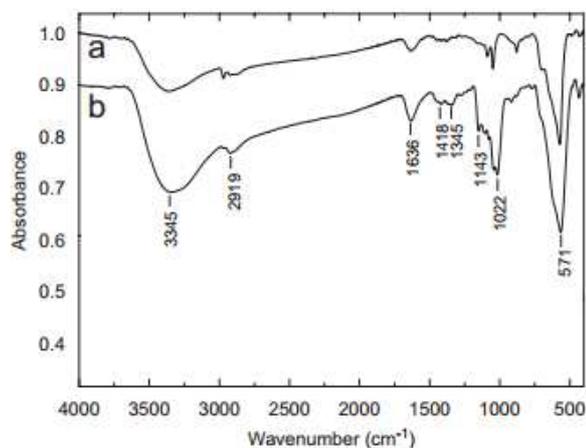


Fig. 4.27 – Spettro FT-IR di particelle di magnetite non rivestite (a) e rivestite da destrano (b) [23].

Ma et al. [37] hanno preparato e confrontato, mediante FT-IR, nanoparticelle di magnetite rivestite con un singolo strato di ammino-silani, il cui gruppo attivo -NH_2 permette di legare biomolecole, farmaci, e altro.

Le bande di assorbimento sono dovute alle vibrazioni per stiramento dei legami C-H (2971.8 e 2928.5 cm^{-1}), C-N (1091.5 cm^{-1}), Si-O (1051.0 cm^{-1}). Il picco a 885.2 cm^{-1} è associato alla vibrazione per deformazione dell'angolo di legame di -NH_2 . Tutti questi ultimi numeri d'onda confermano la presenza del rivestimento di APTS (3-amminopropiltrietossilano) (Fig. 4.28a). La presenza dei picchi vicino a 3400 e 1630 cm^{-1} è indipendente dall'utilizzo del rivestimento perché sono generati dalla vibrazione delle molecole di H_2O .

Numerosi studi hanno dimostrato che la banda di assorbimento caratteristica del legame Fe-O nella magnetite pura è di 570 e 375 cm^{-1} . Tuttavia, in figura 4.28b queste due bande sono traslate verso numeri d'onda maggiore (600 e 440 cm^{-1}) e la banda vicina a 600 cm^{-1} si divide in due picchi a 631.4 e 582.9 cm^{-1} .

Uno degli effetti principali della dimensione finita delle nanoparticelle è la rottura di un gran numero di legami negli atomi superficiali con il conseguente riarrangiamento degli elettroni non ancora immobilizzati. La forza dei legami di superficie k (Eq. 4.5) incrementa al diminuire della dimensione della nanoparticella e, di conseguenza, la banda di assorbimento si sposterà verso numeri d'onda più grandi (aumenta la frequenza di vibrazione). Ad esempio nella magnetite rivestita i picchi caratteristici del legame Fe-O traslano verso numero d'onda maggiori (636.4 e 590.1 cm^{-1}), se comparati con quelli del materiale non rivestito (631.4 e 582.9 cm^{-1}), a dimostrare la presenza dei legami Fe-O-Si.

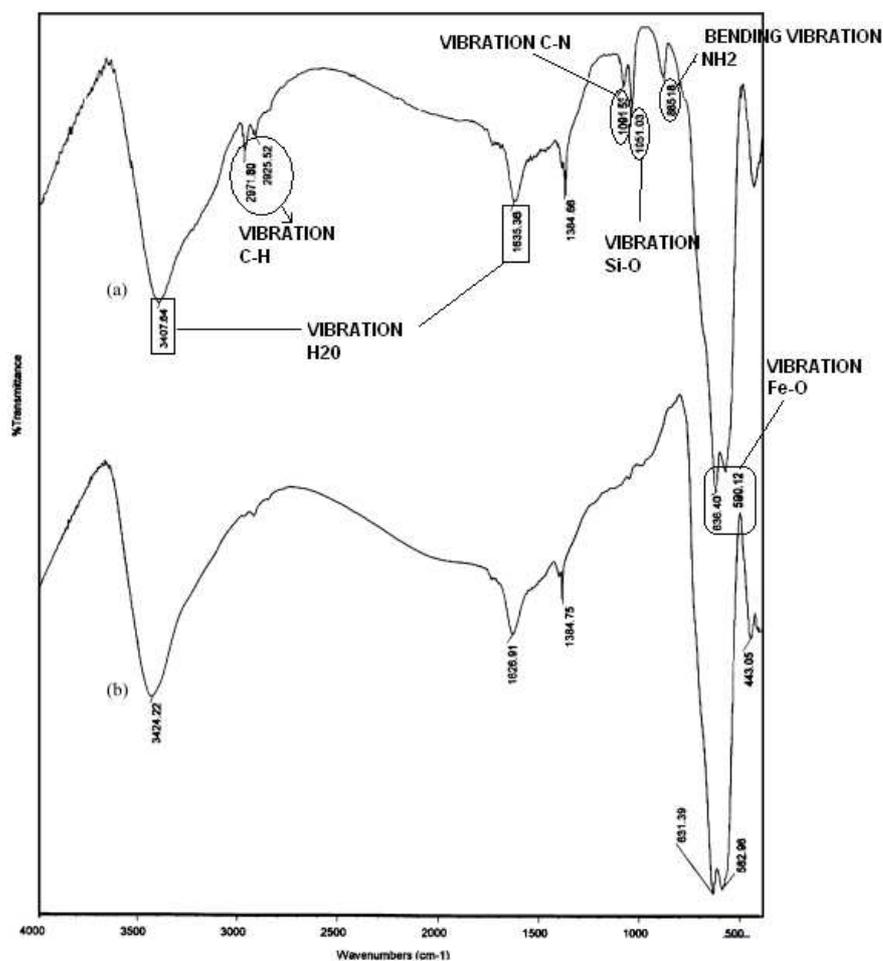


Fig. 4.28 – Spettro FT-IR di particelle di magnetite rivestite da amminosilani (a) e non rivestite (b) [37].

Businova et al. [38] hanno modificato la superficie delle particelle di magnetite attraverso la creazione di sottili strati atomici di materiale organico (polimero) o inorganico (metallo o ossido), al fine di funzionalizzarle con molecole bioattive.

Come visto nei precedenti articoli, il picchi caratteristici della magnetite avvengono circa a 580 cm^{-1} , a causa della vibrazione di Fe-O, mentre quelli a 3315 e 1640 cm^{-1} , sono dovuti alla vibrazione del legame O-H dell'acqua. Il picco impercettibile attorno a 3000 cm^{-1} è causato dalla presenza di umidità residua nella polvere di KBr o nella particella (Fig. 4.29a). La presenza superficiale del polimero (PMMA: polimetilmetacrilato) è stata confermata dalle sue vibrazioni caratteristiche a 1726 cm^{-1} (C=O) e a 1440 cm^{-1} (C-O). I picchi ravvicinati appena sotto 3000 cm^{-1} (2995 e 2945 cm^{-1}) sono dovuti ai gruppi metilici -CH, mentre quello a 1440 cm^{-1} è legato all'allungamento del legame C-H. A 1240 cm^{-1} avviene la torsione del gruppo metilene $-\text{CH}_2$ e a 1150 cm^{-1} la vibrazione del gruppo estere C-O (Fig. 4.29b).

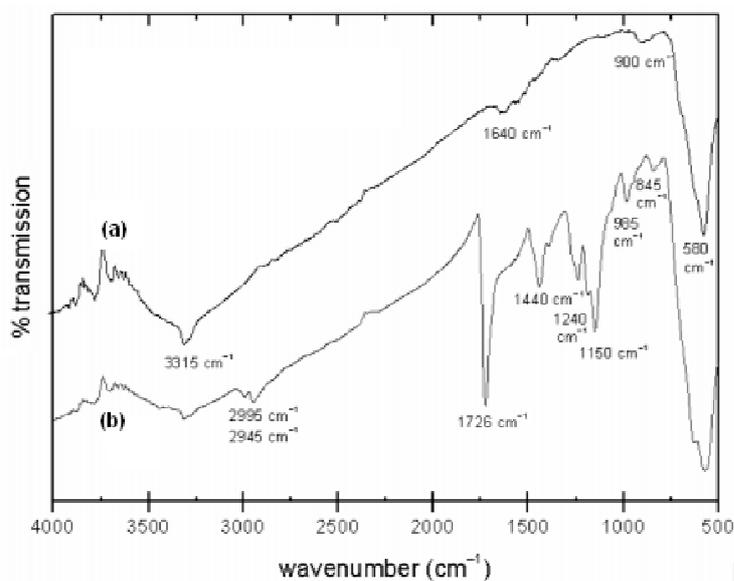


Fig. 4.29 – Spettro FT-IR di particelle di magnetite pura (a) e rivestite con polimero (b) [38].

L'analisi FTIR delle particelle di maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) rivela la presenza degli stessi spettri di assorbimento della magnetite (Fig 4.30). I picchi a 438 e 584 cm^{-1} delle particelle di maghemite con o senza rivestimento dipendono sempre dalla vibrazione per stiramento del legame Fe-O. Le altre due bande caratteristiche, a circa 3424 e 1624 cm^{-1} , sono da ascrivere, rispettivamente, alle vibrazioni per stiramento e alla curvatura dei gruppi idrossilici presenti nella superficie. La banda caratteristica nella regione 2950-3040 cm^{-1} origina dai modi di vibrazione simmetrica e asimmetrica del gruppo C-H e conferma che le nanoparticelle di maghemite sono state rivestite con successo da acido polimetacrilico (PMAA). Il picco intenso a 1724 cm^{-1} è originato dalla vibrazione del doppio legame C=O del gruppo COOH. Si nota come lo spettro delle nanoparticelle rivestite da polimero sia molto simile a quello del polimero stesso con leggere differenze nella regione 400-800 cm^{-1} . Queste differenze derivano dalla forte assorbanza del legame Fe-O che prova il successo dell'incapsulamento del polimero organico sulla superficie della particella [35].

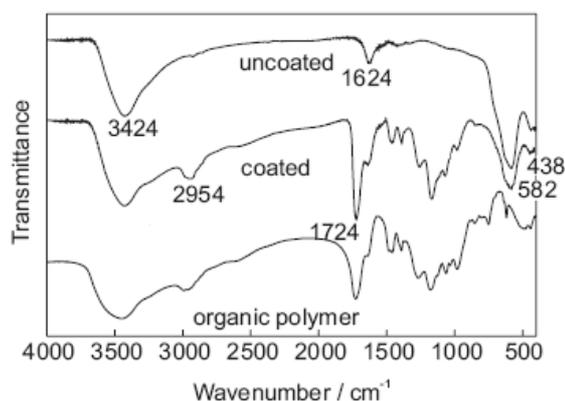


Fig. 4.30 – Spettro FT-IR di particelle di maghemite prima e dopo il rivestimento, e di particelle di polimero organico [35].

In tabella 4.2 sono riassunti i numeri d'onda caratteristici delle nanoparticelle pure e rivestite analizzate da vari autori.

VIBRAZIONE	[13] Fe ₃ O ₄		[37] Fe ₃ O ₄		[38] Fe ₃ O ₄		[35] γ-Fe ₂ O ₃	
	PURA	OLEATO DI SODIO	PURA	APTS	PURA	POLIMERO	PURA	PMMA
-OH	3439.4	3430.2	3424.2, 1626.9	3400, 1630	3315, 1640		3424, 1624	3424, 1624
Fe-O	584.3	578.4	631.4, 582.9, 440	636.4, 590.1	580	580	438, 584	438, 584
-CH		1472.5, 1412.2	1384.7	1384.6		1440		
-CH ₂		2924.2				1240		
-CH ₃		2854.6						
C-O						1440 1150		
C=O		1702.4				1726		1724
C=C		1590.3						
C-H				2971.8, 2928.5		2995, 2945		2954
C-N				1091.5				
Si-O				1051.0				
-NH ₂				885.2				

Tab. 4.2 – Valori dei numeri d'onda (in cm⁻¹) in relazione alle vibrazioni dei legami chimici di nanoparticelle pure e rivestite presenti in alcuni articoli bibliografici considerati.

4.4 MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

La spettroscopia Mössbauer permette di ottenere informazioni sulla struttura atomica di un campione e sulle interazioni che nascono tra le molecole che lo costituiscono.

Questa tecnica si basa sulla possibilità di un nucleo di assorbire, per risonanza nucleare e senza rinculo, i fotoni γ emessi da un nucleo eccitato, a sua volta, dalla stessa radiazione.

La sorgente dei raggi γ è formata da un sottile foglio di acciaio, contenente cobalto, che emette l'isotopo radioattivo ⁵⁷Co che, a sua volta, subisce un decadimento nucleare per cattura elettronica trasformandosi in uno stato eccitato del ferro, chiamato ⁵⁷Fe** e, in seguito, in un altro chiamato ⁵⁷Fe*. Il decadimento di ⁵⁷Fe* nel suo isotopo stabile ⁵⁷Fe avviene attraverso l'emissione di una radiazione γ, di energia pari a 14.4 keV.

Quando un fotone γ colpisce un altro nucleo di ⁵⁷Fe si può avere il suo assorbimento per risonanza solo se l'energia del fotone è esattamente uguale alla differenza tra i due livelli energetici del nucleo (⁵⁷Fe* - ⁵⁷Fe) (Fig. 4.31).

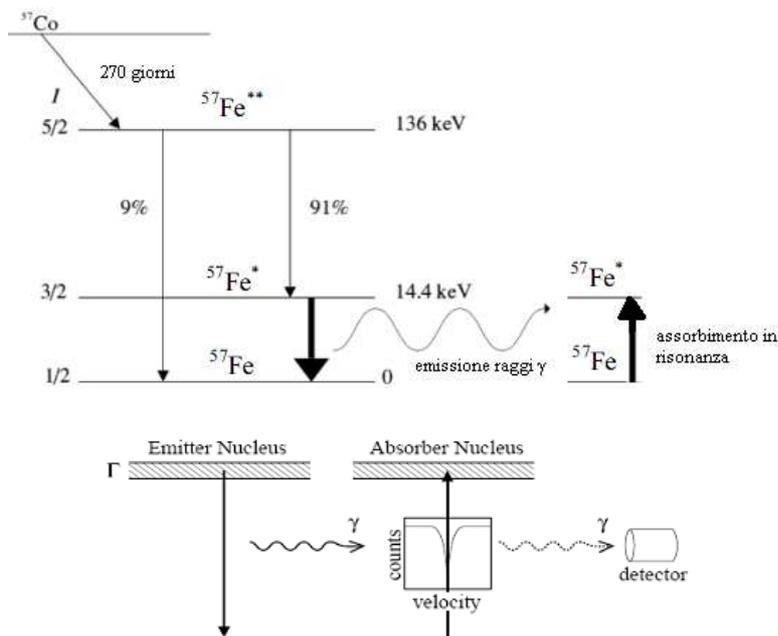


Fig. 4.31 - Transizioni nucleari che avvengono nella spettroscopia Mössbauer con ^{57}Fe .

Il fotone emesso ad energia 14.4 keV possiede una quantità di moto pari a:

$$q = mv = \frac{hf_0}{c} \quad (4.6)$$

dove m e v sono la massa e velocità del fotone, h è la costante di Plank, f_0 è la frequenza del raggio γ emesso, c è la velocità della luce. Per la conservazione della quantità di moto, all'emissione di un fotone si accompagna un rinculo nucleare che conferisce al ^{57}Fe una velocità $v = 100$ m/s. Tuttavia, se la sorgente del fotone si muove con tale velocità v , l'osservatore fermo (altro nucleo di ^{57}Fe) percepirà le onde γ con una diversa frequenza f pari a:

$$f = f_0 \frac{v}{v - c} \quad (4.7)$$

L'energia di una radiazione è in stretta dipendenza con la sua frequenza secondo la formula:

$$E = hf \quad (4.8)$$

Per quanto detto, a una diversa frequenza corrisponde una diversa energia di emissione del raggio γ che pertanto non può più essere assorbito da un altro atomo di ^{57}Fe perché tale energia non uguaglia più l'intervallo $^{57}\text{Fe}^* - ^{57}\text{Fe}$.

La tecnica Mössbauer riesce ad annullare l'effetto del rinculo: il ^{57}Fe della sorgente e il ^{57}Fe dei bersagli vengono mantenuti fermi entro un solido cristallino cosicché l'effetto del rinculo risulti molto piccolo.

In un sistema ideale, i nuclei di ^{57}Fe nella sorgente e nuclei di ^{57}Fe nel campione sono identici e hanno la stessa energia. In realtà i nuclei di ^{57}Fe nel campione risentono di legami chimici e di vincoli geometrici e quindi avranno energie di transizione nucleare leggermente diverse (nell'ordine di 10^{-9} eV) rispetto alla sorgente. Se si inserisce la sorgente su un

supporto mobile a velocità nota, si è in grado di modificare l'energia dei fotoni emessi servendosi in modo controllato dell'effetto Doppler. Basta una piccola variazione (in mm/s) della sorgente per far concordare i livelli energetici dell'emittente e dell'assorbente: le velocità positive indicano che la sorgente si avvicina al bersaglio e che la separazione $^{57}\text{Fe}^*$ - ^{57}Fe è maggiore nel materiale assorbente che nella sorgente, quelle negative che si allontana e che tale separazione è minore.

La sorgente viene fatta muovere in maniera controllata così da emettere, per effetto Doppler, raggi γ di diversa energia che vengono assorbiti selettivamente dal ^{57}Fe del campione.

In figura 4.32 è schematizzata la strumentazione Mössbauer e il relativo spettro ottenuto. Il campione, preparato in forma di lamina, è posto tra la sorgente e il rivelatore. In caso di non assorbimento, al rivelatore arriverà la quantità di fotoni pari a quella emessa (100% trasmissione), nel caso opposto, invece, una quantità minore. In ordinata è riportato il rapporto tra i fotoni che incidono sul rivelatore rispetto al totale di quelli emessi dalla sorgente mentre in ascissa è riportata la velocità della sorgente.

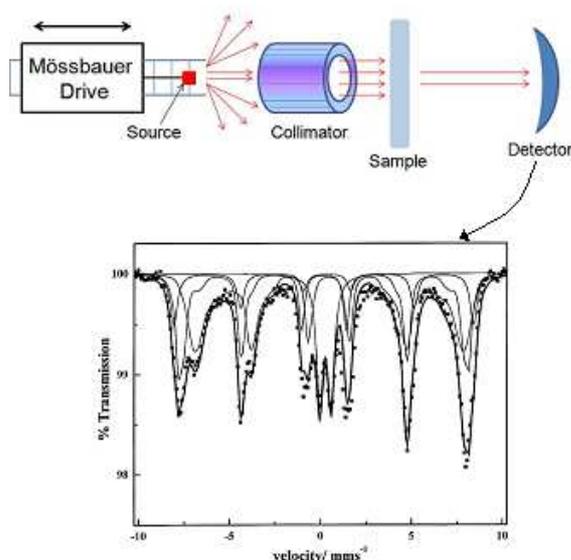


Fig. 4.32 – Schema della strumentazione Mössbauer e del suo spettro.

Questa tecnica permette la rivelazione dei parametri iperfini del campione (IS, QS, HS) che riguardano le interazioni fra il nucleo e gli elettroni di un atomo, molecola o solido. Le interazioni più importanti sono (Fig. 4.33):

1. shift isomerico (IS) è lo spostamento del baricentro di assorbimento rispetto a uno zero;
2. splitting di quadrupolo (QS) è l'entità dell'allargamento delle due righe (doppietto) che insieme costituiscono un singolo effetto di assorbimento;
3. splitting magnetico (HS) è l'entità dell'allargamento delle sei righe (sestetto) che insieme costituiscono un singolo effetto di assorbimento. Quando HS assume valore zero, l'assorbimento è rappresentato da un singolo picco o da un doppietto.

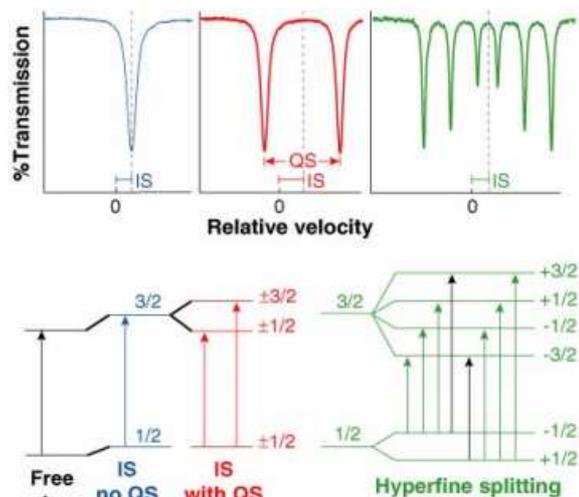


Fig. 4.33 – Rappresentazione grafica dei parametri iperfini.

4.4.1 RISULTATI SPERIMENTALI: MÖSSBAUER DI NANOPARTICELLE MAGNETICHE

La spettroscopia Mössbauer consente di ottenere informazioni sulla struttura locale delle nanoparticelle, sullo stato di ossidazione ma soprattutto sulla simmetria e distribuzione della carica elettronica.

In riferimento alle nanoparticelle di ossidi di ferro, la tecnica opera su quantità molto ridotte (10-100 mg) di campione ridotto in polvere, al fine di determinare quantitativamente la presenza di atomi di ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) senza interagire chimicamente con il materiale. Le misure vengono effettuate sia a temperatura ambiente sia a bassa temperatura (fino a $-200\text{ }^\circ\text{C}$), allo scopo di migliorare l'accuratezza e la precisione delle determinazioni. Inoltre, per scopi specifici, è possibile operare anche in alta temperatura (fino a $800\text{ }^\circ\text{C}$).

Gli ossidi di ferro utilizzati (magnetite e maghemite) sono composti da un minerale cristallizzato in una struttura cubica a spinello inverso con due siti di Fe chiamati A e B. Queste posizioni hanno rispettivamente simmetria tetraedrica e ottaedrica. Gli atomi di ferro si trovano negli stati ossidati Fe^{2+} (sito A) e Fe^{3+} (sito B) (Fig. 4.34).

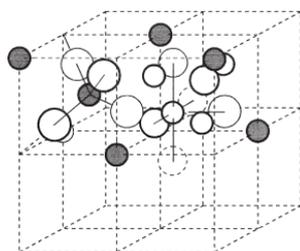


Fig. 4.34 – Struttura della magnetite. Per chiarezza, si considerano solo due celle elementari del cubo (ottanti).
I cerchi bianchi più grandi sono gli anioni di ossigeno, quelli più piccoli sono atomi di ferro nei siti ottaedrici,
i cerchi neri sono gli atomi di ferro nei siti tetraedrici [39].

La presenza di questi ioni di ferro in diversi punti di particelle altamente cristalline porta ad avere un modello di sestine che conferma che i parametri iperfini di entrambi i siti A e B

sono simili in ampiezza. In figura 4.35 sono mostrati due esempi di spettri a temperatura ambiente (300 K) e a 8 K per campioni con rilevante cristallizzazione.

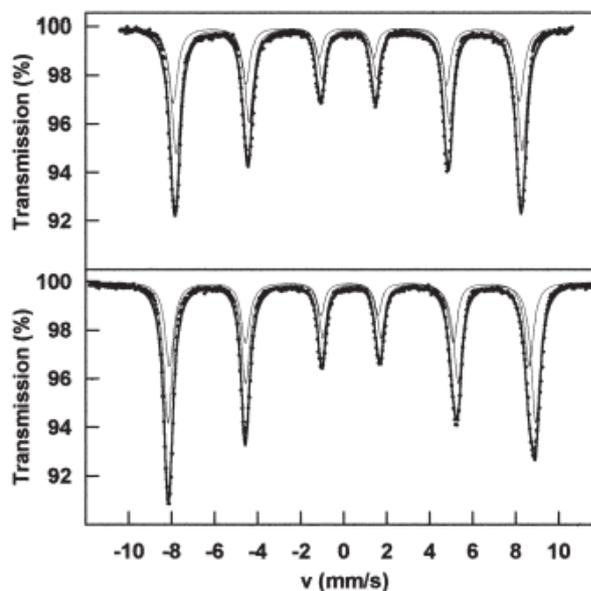


Fig. 4.35 – Spettri Mössbauer per particelle altamente cristalline a 300 K (sopra) e 8 K (sotto). In nero è rappresentata la risultante delle due sestine appartenenti ai siti A e B [39].

Lo spettro Mössbauer di particelle di maghemite è notevolmente diverso da quello dei campioni ben cristallizzati e dipende fortemente dalle loro dimensioni.

Lo spettro a temperatura ambiente di particelle di diametro 7 nm mostra un doppietto dominante avente IS e QS rispettivamente uguali a 0.31 mm/s e 0.84 mm/s. Al diminuire della temperatura, prendono gradualmente forma i sei picchi negativi (sestetti) che costituiscono la caratteristica tipica di tutti gli ossidi di ferro (Fig. 4.36).

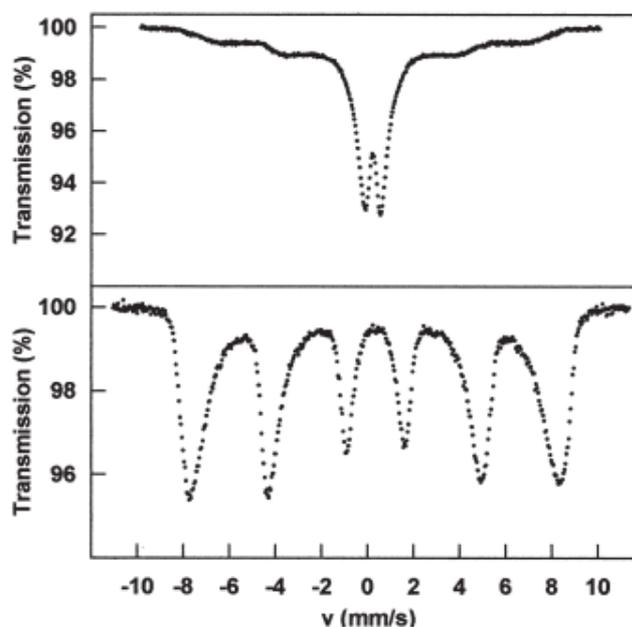


Fig. 4.36 – Spettri Mössbauer di maghemite (7 nm) a 300 K (sopra) e 8 K (sotto) [39].

Drbohlavova et al. [40] hanno documentato le fasi cristalline presenti nella maghemite pura e rivestita da silice ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) attraverso l'analisi dello spettro Mössbauer a diverse temperature.

In figura 4.37 è rappresentato lo spettro Mössbauer per nanoparticelle Fe_2O_3 con le relative linee che identificano le due sestine (per $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_2O_3 amorfa) e il doppietto (per Fe_2O_3 superparamagnetico).

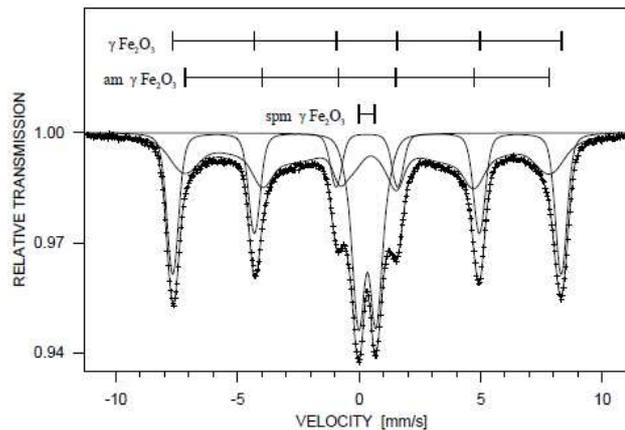


Fig. 4.37 – Spettri Mössbauer per nanoparticelle Fe_2O_3 [40].

Lo spettro Mössbauer della maghemite rivestita da silice ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) dimostra la presenza di varie fasi cristalline: $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ è la fase dominante (51%) ed è rappresentata da quattro sestine, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ematite, 8%) è identificata da un sestetto, la maghemite superparamagnetica $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (19%) da due doppietti e la fase amorfa (22%) da un sestetto (Fig. 4.38). I doppietti attribuiti alla maghemite diventano sestetti quando la temperatura del campione diminuisce al di sotto della temperatura di bloccaggio (T_B). Inoltre, per una certa temperatura, esiste un volume critico al di sotto del quale la particella presenta uno spettro con doppietti, mentre al di sopra del quale c'è uno spettro con sestetti. Dal momento che le nanoparticelle possiedono una certa distribuzione delle dimensioni, il loro spettro è caratterizzato dalla presenza sia di doppietti che di sestetti per un certo intervallo di temperatura.

La figura 4.39 è raffigurato lo spettro Mössbauer di nanoparticelle di magnetite pura e con rivestimento di destrano. Si possono notare i soliti picchi negativi approssimativamente simmetrici rispetto lo zero delle velocità. La maggiore intensità dei picchi nelle nanoparticelle rivestite pare sia dovuta alle variazioni delle fasi cristalline e delle distribuzioni elettroniche [23].

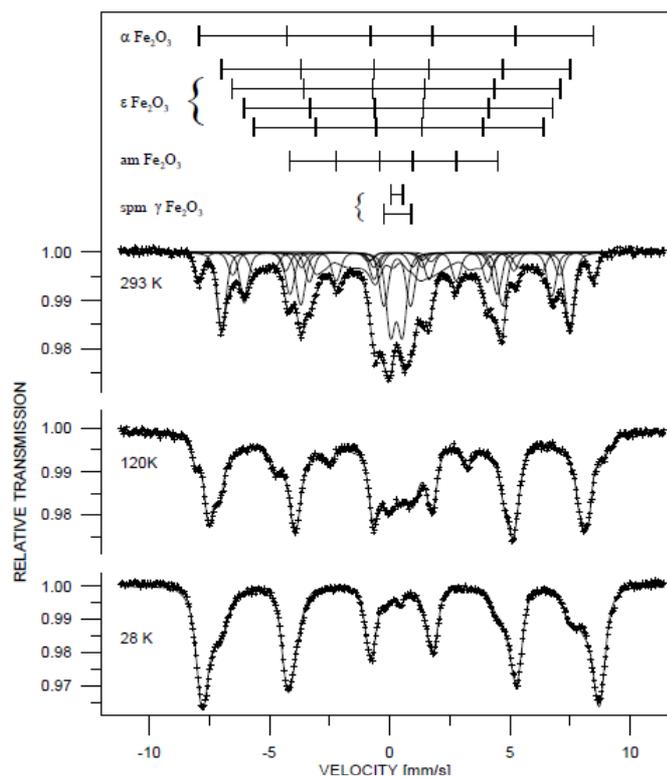


Fig. 4.38 – Spettri Mössbauer per nanoparticelle Fe₂O₃/SiO₂ in relazione alla temperatura di misura [40].

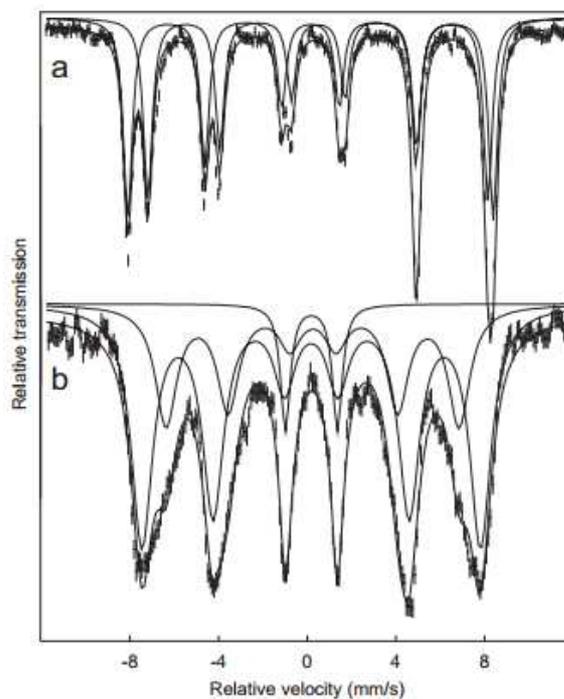


Fig. 4.39 – Spettro Mössbauer di particelle di magnetite non rivestite (a) e rivestite da destrano (b) [23].

5 RISULTATI SPERIMENTALI

5.1 RISULTATI DELLA CARATTERIZZAZIONE DI NANOPARTICELLE MAGNETICHE

Nella parte sperimentale di caratterizzazione delle nanoparticelle si sono utilizzate le strumentazioni ESEM, TEM, XRD, FT-IR per valutare la loro morfologia, dimensione, struttura cristallina e composizione chimica.

Nelle analisi ESEM, XRD, e FT-IR si sono utilizzati campioni di nanoparticelle di CoFe_2O_4 inglobate in una matrice cerosa (Fig. 5.1).



Fig. 5.1 – Campioni di NPs di CoFe_2O_4 utilizzati nelle prove di caratterizzazione.

L'analisi TEM è stata invece effettuata su un campione di ferrofluido di ossido di ferro creato in laboratorio.

5.1.1 MICROSCOPIA ESEM

Dopo essere ridotte in polvere, le nanoparticelle sono inserite all'interno del microscopio elettronico a scansione ambientale (ESEM modello FEI Quanta 200) dotato di sistema di indagine in fluorescenza di raggi X (Fig. 5.2).



Fig. 5.2 – Strumentazione ESEM modello FEI Quanta 200.

L'indagine ESEM con risoluzione di 10 μm rivela la morfologia del campione non fornendo, tuttavia, alcuna indicazione sulle dimensioni delle particelle. In figura 5.3 è riportata un'immagine ottenuta con l'ESEM di un campione di nanoparticelle di CoFe_2O_4 inglobate nella matrice cerosa. Si possono distinguere tre regioni: la parte più scura indica la presenza di una matrice cerosa mentre le nanoparticelle appaiono più chiare, in particolare quelle bianche sono le più superficiali, quelle grigie invece sono leggermente coperte.

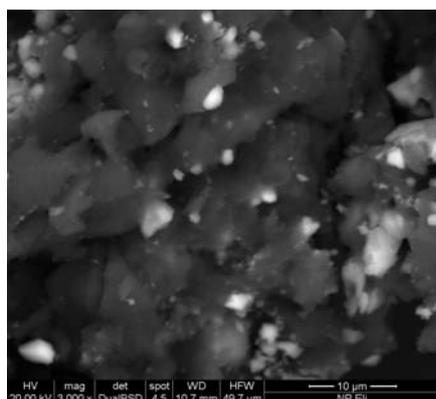


Fig. 5.3 – Analisi ESEM di nanoparticelle CoFe_2O_4 inglobate in una matrice idrocarburica di natura cerosa.

Nelle figure 5.4 e 5.5 sono riportati i picchi caratteristici ottenuti dall'indagine in fluorescenza di raggi X selezionando rispettivamente l'area chiara e quella scura di figura 5.3. Risulta chiaro che le nanoparticelle sono composte da ferro, carbonio e cobalto (Fig. 5.4) e sono inglobate in una matrice cerosa di carbonio e ossigeno (Fig. 5.5).

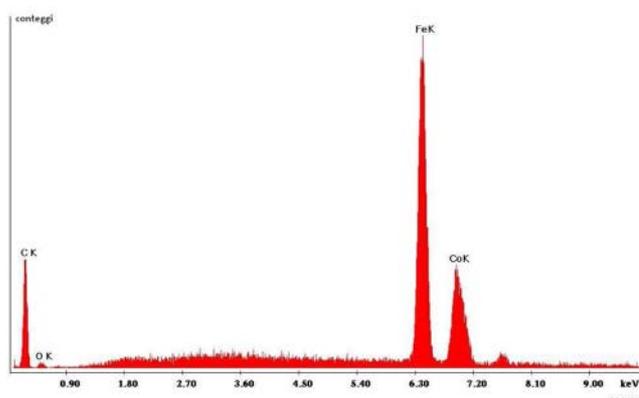


Fig. 5.4 – Analisi in fluorescenza di raggi X delle nanoparticelle CoFe_2O_4 .

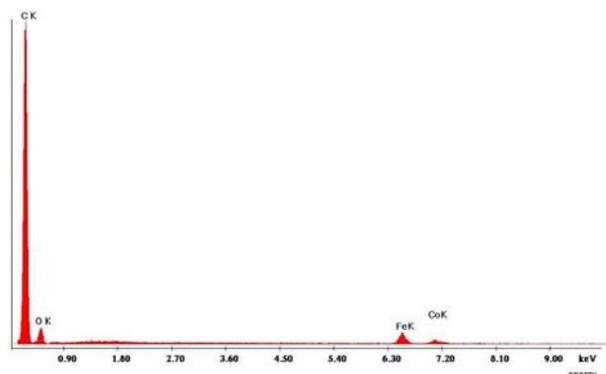


Fig. 5.5 – Analisi in fluorescenza di raggi X della matrice cerosa che ospita le nanoparticelle CoFe_2O_4 .

5.1.2 MICROSCOPIA TEM

A causa della bassa risoluzione, il SEM consente di analizzare solo la forma e la morfologia delle nanoparticelle, riuscendo difficilmente a valutarne le dimensioni.

L'indagine TEM, che permette di ottenere risoluzioni di pochi nanometri, fornisce le informazioni, oltre che sulla forma e dimensione delle nanoparticelle, anche sulla loro struttura interna in termini, ad esempio, di bordi dei grani e di deformazioni.

In figura 5.6 è riportata l'immagine TEM di un campione di ferrofluido di ossido di ferro prodotto in laboratorio, dal quale è possibile ricavare la distribuzione dei diametri delle nanoparticelle che lo costituiscono (Fig. 5.7). La distribuzione indica che il ferrofluido può essere considerato un sistema contenente una rilevante frazione di piccole particelle (tra 4 e 10 nm) e una frazione di grandi particelle (tra 11 e 15 nm).

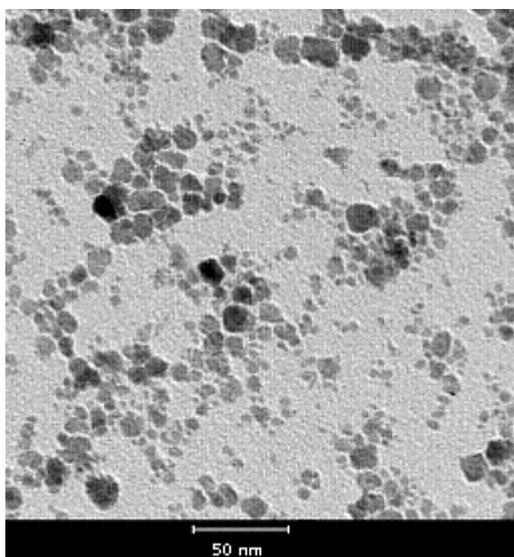


Fig. 5.6 – Immagine TEM di un ferrofluido con nanoparticelle di ossido di ferro.

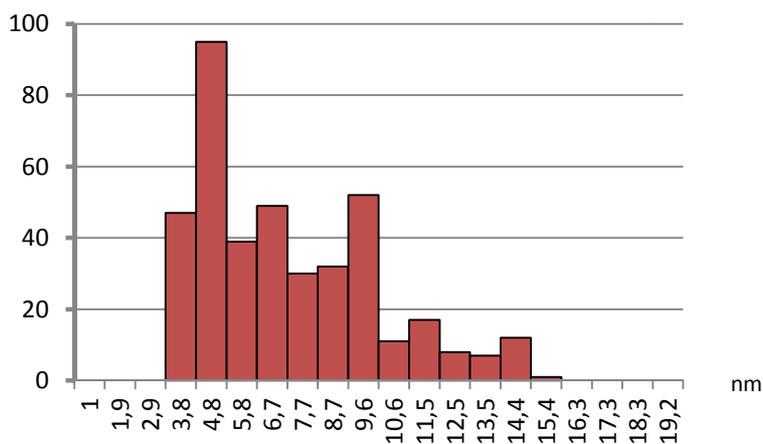


Fig. 5.7 – Distribuzione dei diametri delle nanoparticelle di ossido di ferro.

5.1.3 SPETTROMETRIA FT-IR

Lo spettrometro FT-IR (Parkin Elmer Spectrum 100) serve ad identificare i composti organici che costituiscono le nanoparticelle (Fig. 5.8).



Fig. 5.8 – Strumentazione FT-IR (Parkin Elmer Spectrum 100).

L'analisi FT-IR prevede che le nanoparticelle solide vengano tritate in un mortaio e che la polvere ottenuta venga mischiata con del bromuro di potassio (KBr). La miscela in polvere ottenuta viene poi inserita in una pressa a 10 tonnellate per circa 1 minuto ottenendo come prodotto finale delle pastiglie trasparenti. Sono state preparate sia pastiglie contenenti solo KBr sia pastiglie con KBr e nanoparticelle (Fig. 5.9). Infatti, dal momento che i solventi organici, come il bromuro di potassio, non sono totalmente trasparenti alla radiazione IR, è necessario effettuare prima una misura di riferimento FT-IR della pastiglia ottenuta dal solo KBr, e successivamente della miscela finale.

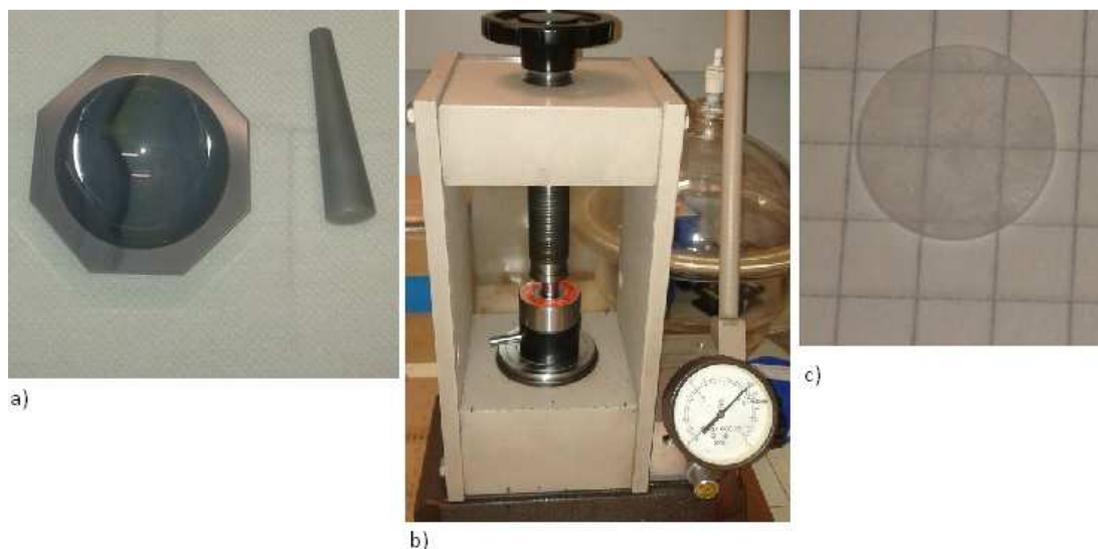
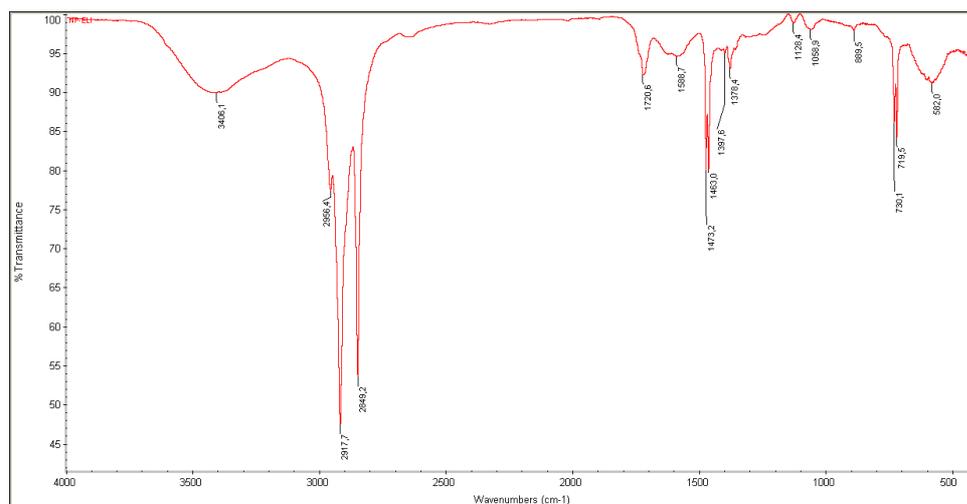
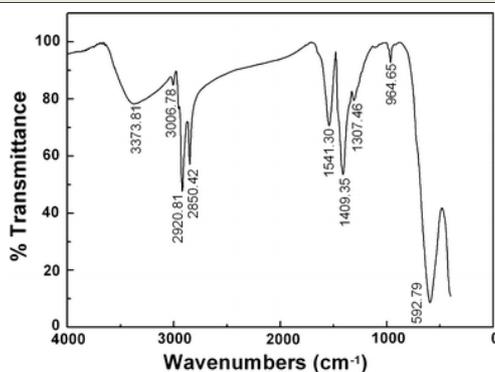


Fig. 5.9 – Procedura per la formazione di pastiglie trasparenti contenenti KBr e nanoparticelle. (a) mortaio per la riduzione in polvere delle nanoparticelle solide e la successiva sospensione con KBr. (b) pressatrice per la formazione di pastiglie. (c) pastiglia finale.

In figura 5.10 sono confrontati gli spettri FT-IR delle nanoparticelle di CoFe_2O_4 inglobate in una matrice cerosa con quelle pure.



(a)



(b)

Fig. 5.10 – Spettro FT-IR di nanoparticelle CoFe_2O_4 inglobate in una matrice idrocarburica di natura cerosa (a) e di CoFe_2O_4 pura (b) [41].

In tabella 5.1 sono confrontati i numeri d'onda relativi alle vibrazioni dei diversi legami chimici di nanoparticelle composte da CoFe_2O_4 , da Fe_3O_4 rivestite con oleato di sodio, e da CoFe_2O_4 inglobate in una matrice cerosa (campione da analizzare).

Si può notare come le bande di assorbimento dei tre campioni siano in stretta correlazione e che lo spettro del campione da analizzare differisca unicamente per la presenza di legami C-O ($1128.4, 1058.9 \text{ cm}^{-1}$) associabili presumibilmente alla matrice cerosa [13][41].

VIBRAZIONE	CoFe_2O_4 PURA [41]	Fe_3O_4 CON OLEATO SODIO [13]	CAMPIONE DA ANALIZZARE
-OH	3373.8	3430.2	3406.1
O-H	964.6		889.5
Fe-O	592.7	578.4	582
-CH	1409.3, 1307.4	1472.5, 1412.2	1473.2, 1463.0, 1397.3, 1376.4
-CH ₂	2920.8, 2850.4	2924.2	2956.4, 2917.7, 2849.2
-CH ₃		2854.6	
CH ₂ =CH	3006.7		
C-O			1128.4, 1058.9
C=O		1702.4	1720.6
C=C		1590.3	1566.7

Tab 5.1 – Valori dei numeri d'onda (in cm^{-1}) in relazione alle vibrazioni dei legami chimici di nanoparticelle di CoFe_2O_4 pure, Fe_3O_4 rivestite con oleato di sodio e CoFe_2O_4 inglobate in una matrice idrocarburica di natura cerosa [13][41].

5.1.4 DIFRATTOMETRIA XRD

L'analisi XRD ha permesso di individuare le sostanze cristalline all'interno delle nanoparticelle. È stata utilizzata un'apparecchiatura automatica per polveri (D8 Advance – Bruker Corp.) utilizzando la radiazione $K\alpha$ del rame (1.541874 \AA), nelle condizioni operative di 40 kV e 40 mA, con l'intervallo di scansione 2θ tra 5 e 65° e velocità costante di $2^\circ/\text{min}$ (Fig. 5.11).

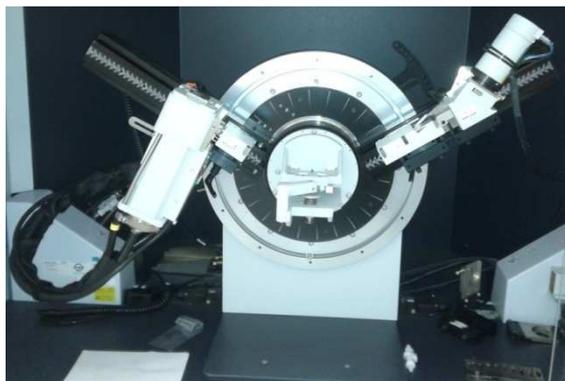


Fig. 5.11 – Strumentazione XRD modello D8 Advance – Bruker Corp.

In figura 5.12 è rappresentato lo spettro XRD delle nanoparticelle FeCo_2O_4 in matrice cerosa con i relativi piani cristallografici. Si nota come lo spettro finale sia composto dalla somma dello spettro delle particelle CoFe_2O_4 (uguale a quello degli ossidi di ferro in Fig. 5.12b) e di quello del carbonio che compone la matrice cerosa (Fig. 5.12a).

La bassa intensità dei picchi relativi al CoFe_2O_4 può essere dovuta alla temperatura di preparazione del campione. Al crescere della temperatura aumentano infatti le dimensioni dei cristalli all'interno del campione che, di conseguenza, presenterà uno spettro XRD con picchi più intensi.

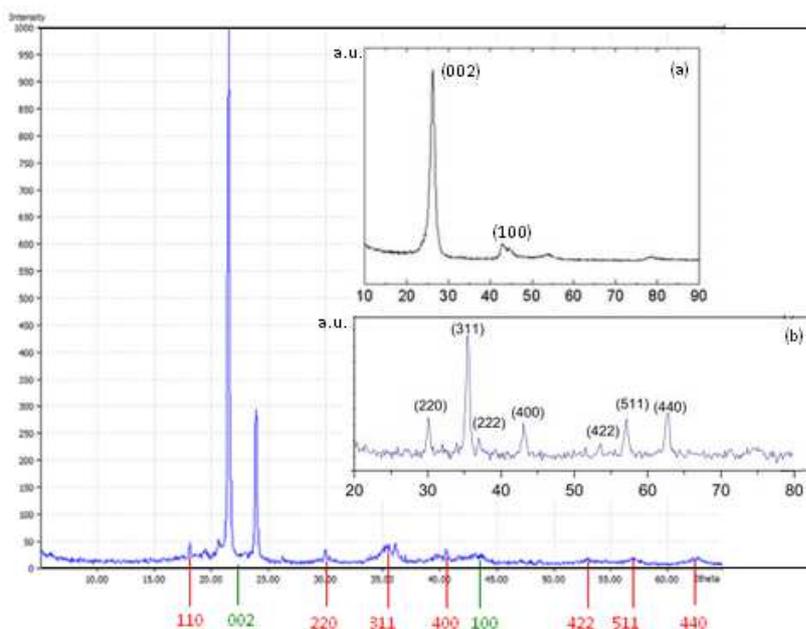


Fig. 5.12 – Spettro XRD di nanoparticelle CoFe_2O_4 inglobate in una matrice idrocarburica di natura cerosa (in rosso i piani cristallografici di CoFe_2O_4 , in verde quelli della matrice di carbonio). Nell'inserto (a) lo spettro XRD di polveri di nanotubi di carbonio; nel (b) di particelle CoFe_2O_4 pure.

5.2 MISURE CALORIMETRICHE DI MAGNETOFLUIDI

L'obiettivo degli esperimenti effettuati è stato quello di fornire una quantificazione del riscaldamento delle nanoparticelle sospese in un mezzo fluido quando sottoposte ad un campo magnetico tempo-variante.

Gli elementi che compongono il sistema di misura sono (Fig. 5.13):

- il piano di cottura a induzione;
- il recipiente mobile che contiene la provetta e attorno al quale sono avvolte un certo numero di spire;
- il circuito di raffreddamento;
- il motore rotazionale;
- il termometro a fibra ottica (FOTEMP1H – Optcon);
- le sonde di corrente e di tensione;
- l'oscilloscopio.

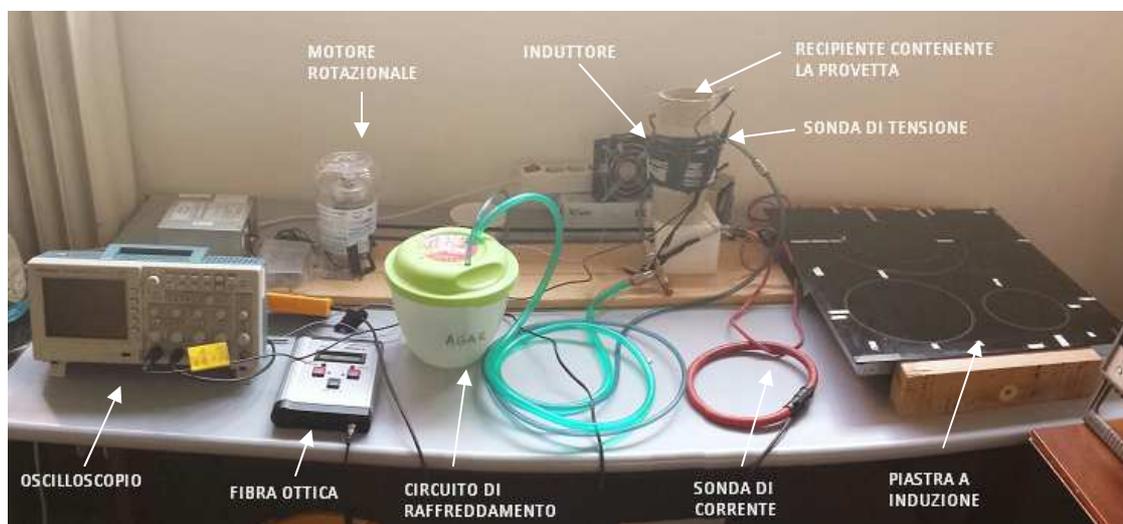


Fig. 5.13 – Rappresentazione dell'intero sistema di misura.

Per alimentare l'induttore cilindrico che genera il campo magnetico è stato utilizzato il generatore presente all'interno di un piano cottura a induzione. L'induttore è stato connesso in serie all'induttore pancake presente sotto il vetro del piano cottura. In questo modo il piano cottura è usato come un generatore di corrente alternata e regolabile attraverso quattro livelli di potenza (6, 7, 8, 9) (Fig. 5.14).



Fig. 5.14 – Piastra a induzione.

Le misure effettuate su ogni campione sono di tre tipi:

- misura di temperatura, utilizzando la fibra ottica, per determinare la temperatura raggiunta dal fluido magnetico (Fig. 5.15)
- misura di corrente, utilizzando una sonda di corrente (LEM), per rilevare la corrente circolante all'interno nell'induttore (Fig 5.16a);
- misura della tensione indotta nella bobina di raccolta, utilizzando una sonda di tensione collegata agli estremi della bobina inserita in prossimità della provetta (Fig 5.16b);

L'oscilloscopio consente la lettura dei valori rilevati dalle rispettive sonde di corrente e tensione.

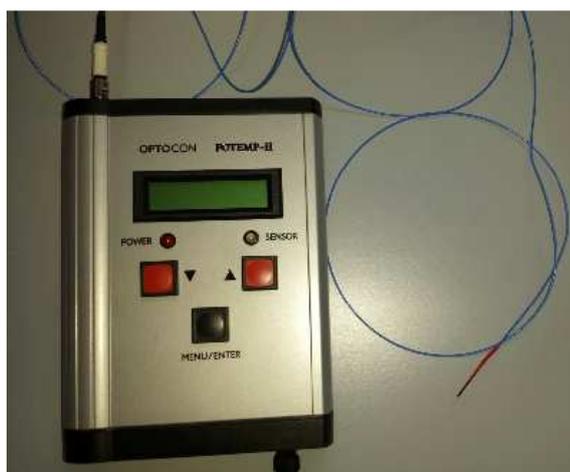


Fig. 5.15 – Termometro a fibra ottica (FOTEMP1H – Optcon).

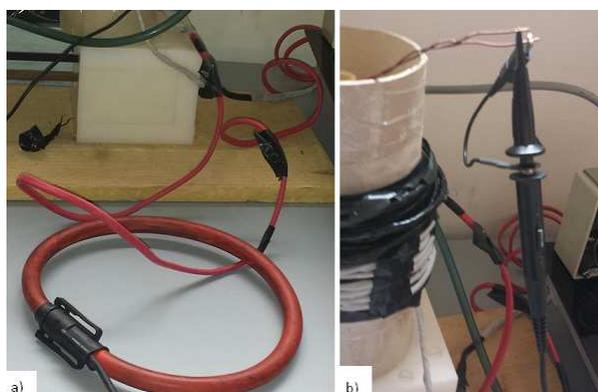


Fig. 5.16 – Sonda di corrente (a), sonda di tensione (b)

Ogni esperimento consiste nella misura, in tempo reale e per una durata di 30 minuti, della temperatura di un campione soggetto ad un determinato campo magnetico temporale.

La parte terminale della fibra ottica è posizionata a circa 3 mm dal fondo della provetta. Tutte le nanoparticelle utilizzate negli esperimenti sono formate da ossidi di ferro e sono state sintetizzate in laboratorio mediante coprecipitazione e con l'aggiunta di un solvente (acqua o glicole) (Fig. 5.17).



Fig. 5.17 – Provetta contenente il fluido magnetico.

Il dispositivo contenente la provetta può essere messo in movimento da delle cinghie azionate da un motore (Fig 5.18).



Fig. 5.18 – Sistema con motore per la rotazione del dispositivo contenente la provetta.

Partendo inizialmente da un sistema elementare, si è cercato successivamente di apportare dei miglioramenti, soprattutto in termini di isolamento termico.

Nel corso degli esperimenti sono stati utilizzati otto campioni di ferrofluido contenente nanoparticelle di ossidi di ferro, in diverse concentrazioni, sospese in un solvente (Tab. 5.1).

CAMPIONE	CONCENTRAZIONE
C1	1 mg/ml in glicole
C2	30 mg/40 ml in glicole
C3	1 mg/ml in acqua
C4	5 mg/ml in glicole
C5	37 mg/ml in glicole
C6	18.5 mg/ml in glicole
C7	9.5 mg/ml in glicole
C8	24 mg/ml in glicole

Tab 5.1 – Classificazione dei ferrofluidi utilizzati negli esperimenti

I ferrofluidi sono inseriti all'interno della provetta con lo stesso volume di 1.5 cc.

Per facilitare la lettura dei dati, si è deciso di utilizzare una nuova nomenclatura in riferimento ai diversi livelli di potenza della piastra a induzione (Tab 5.2) e al tipo di sistema sperimentale impiegato (Tab 5.3).

POTENZA	NOMENCLATURA
6	A
7	B
8	C
9	D

Tab 5.2 – Nomenclatura delle potenze della piastra a induzione.

SISTEMA	NOMENCLATURA
1	S1
2	S2
3	S3
4	S4
5	S5

Tab 5.3 – Nomenclatura dei cinque sistemi sperimentali.

In figura 5.18 sono raffigurati i cinque sistemi sperimentali. Nei sistemi successivi al primo si è cercato di migliorare l'isolamento termico utilizzando un gap d'aria (Fig 5.19b,c) , un circuito di raffreddamento (Fig. 5.19c,d,e), polistirolo (Fig. 5.19d), teflon e schiuma poliuretanicca (Fig. 5.19e).

I sistemi si differenziano inoltre per il tipo di induttore e di sonda di tensione impiegati:

- nei primi tre l'induttore consiste in dieci spire avvolte attorno a dei supporti cilindrici esterni di diversa dimensione. La sonda di tensione di dieci spire è avvolta invece intorno al cilindro più interno che contiene la provetta
- nel quarto e quinto sistema l'induttore è formato da quattordici spire avvolte attorno ad un tubo di cartone mentre la sonda di tensione ne ha due avvolte sempre intorno al cilindro più interno.

I primi due sistemi sono mantenuti in movimento dal motore mentre i successivi, a causa dell'ingombro dell'induttore e, soprattutto, del circuito di raffreddamento, sono fermi.

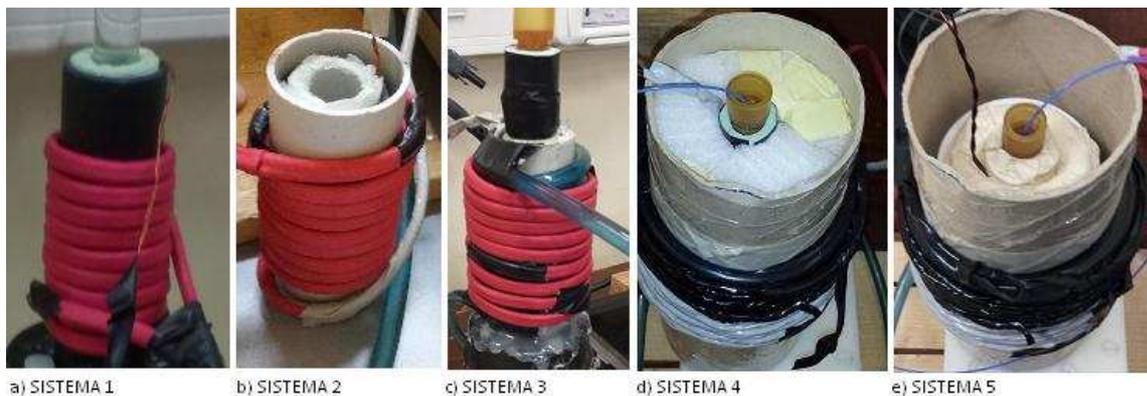


Fig. 5.19 – Evoluzione dei cinque sistemi sperimentali

In Tabella 5.4 sono riassunte le caratteristiche dei cinque sistemi appena elencate.

	S1	S2	S3	S4	S5
Ø CILINDRO ESTERNO (mm)	20	40	54	105	105
AVVOLGIMENTI INDUTTORE	10	10	10	14	14
AVVOLGIMENTI Sonda TENSIONE	10	10	10	2	2
ISOLANTE	POLISTIROLO	ARIA, POLISTIROLO	ARIA, POLISTIROLO	POLISTIROLO	TEFLON, SCHIUMA POLIURETANICA, POLISTIROLO
CIRCUITO RAFFREDDAMENTO	NO	NO	SI	SI	SI
MOTORE	SI	SI	NO	NO	NO

Tab. 5.4 – Caratteristiche dei cinque sistemi sperimentali

5.2.1 PRIMO SISTEMA SPERIMENTALE

Nel sistema di partenza, S1, l'induttore è formato da dieci avvolgimenti di spire attorno ad un cilindro in plastica di diametro 31 mm inserito alla base della struttura di sostegno (Fig. 5.20).

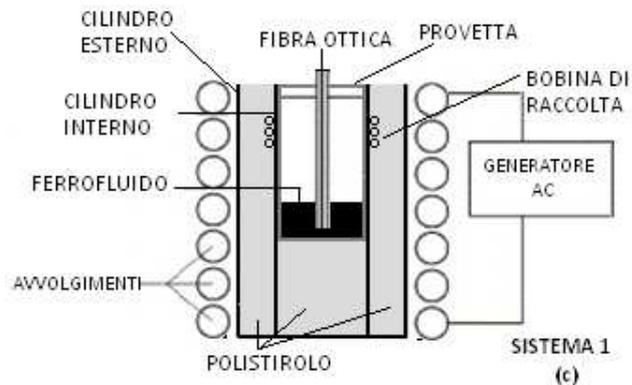
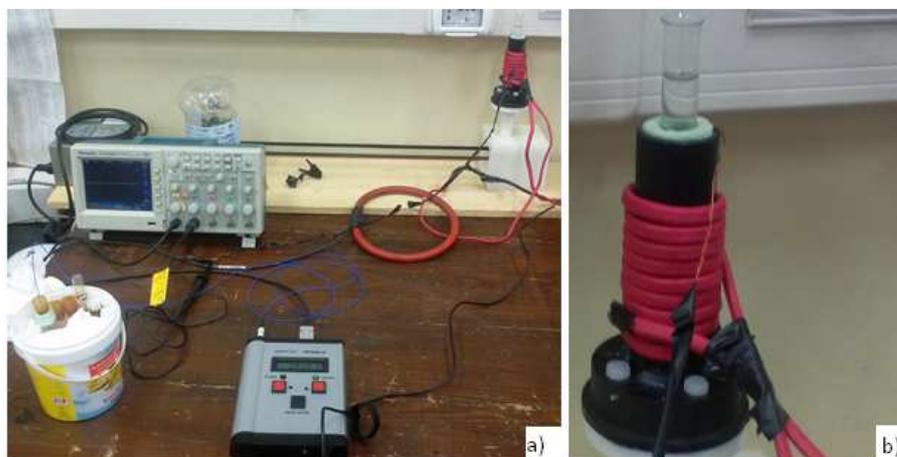


Fig. 5.20 – Primo sistema sperimentale (a,b) e relativa schematizzazione (c).

All'interno del cilindro se ne trova un altro, di diametro inferiore, in cui è avvolta la bobina di raccolta, formata da 10 avvolgimenti di rame smaltato di diametro 20 mm, e utilizzata per la rilevazione della tensione indotta dal campo magnetico (Fig. 5.21).



Fig. 5.21 – Bobina di raccolta (indicata con freccia tratteggiata).

Negli spazi d'aria presenti tra i due cilindri e tra quello più interno e la provetta è inserito del polistirolo. Per le prove sperimentali, la provetta da laboratorio viene infilata nell'apposita struttura di sostegno in modo tale che il ferrofluido venga posizionato a circa metà dell'induttore. Il sistema è fatto ruotare dal motore a circa 38 giri/min in modo da mantenere le nanoparticelle in movimento.

Fin da subito appare evidente che il sistema risulta poco isolato: il riscaldamento del rame dell'induttore influenza in modo rilevante il riscaldamento del ferrofluido all'interno delle provetta, invalidando la misura. Sono stati utilizzati e confrontati due tipi di nanoparticelle, denominati C1 e C2.

In tabella 5.5 sono riassunte le misure magnetiche a cui sono stati sottoposti i due campioni in riferimento a diverse condizioni di lavoro (A, B, C).

SISTEMA 1	A	B	C
ϵ (V)	2,2	2,4	2,7
f (kHz)	35	29	26
i (A)	19	26	34
Φ (μ Wb)	1	1,34	1,65
B (mT)	3.2	4.3	5.3
H (kA/m)	2.5	3.4	4.2

Tab. 5.5 – Misure magnetiche del sistema 1

Per ogni condizione di lavoro, l'idea di tenere il ferrofluido in movimento con il motore nasce dal fatto che si vorrebbe evitare il deposito delle nanoparticelle sul fondo. Nelle figure 5.22 e 5.23 sono rappresentati gli andamenti di temperatura medi delle particelle C1 e C2 con sistema in movimento e per ogni condizione di lavoro (A, B, C).

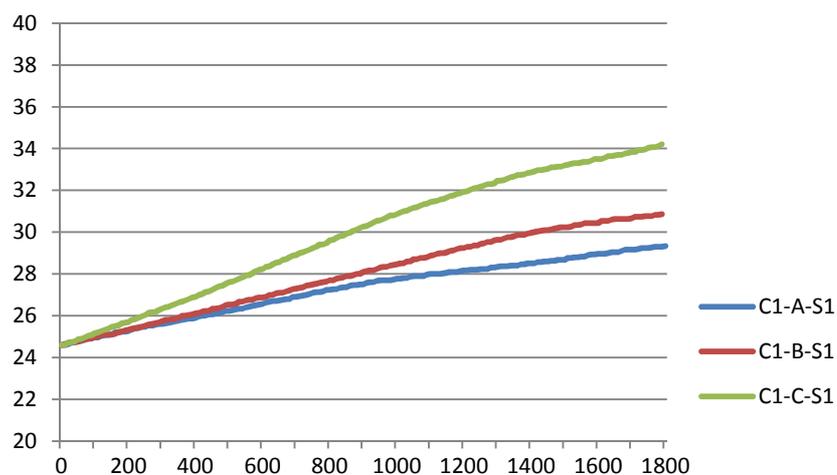


Fig. 5.22 – Andamenti di temperatura (in °C) del ferrofluido C1 nel sistema 1 per intensità del campo magnetico crescenti (A, B, C).

Le temperature di partenza dei due ferrofluidi sono diverse¹⁹ (24.6°C per C1, 27°C per C2) e quindi, per effettuare una comparazione, è necessario soffermarsi sul loro incremento nella durata dell'esperimento.

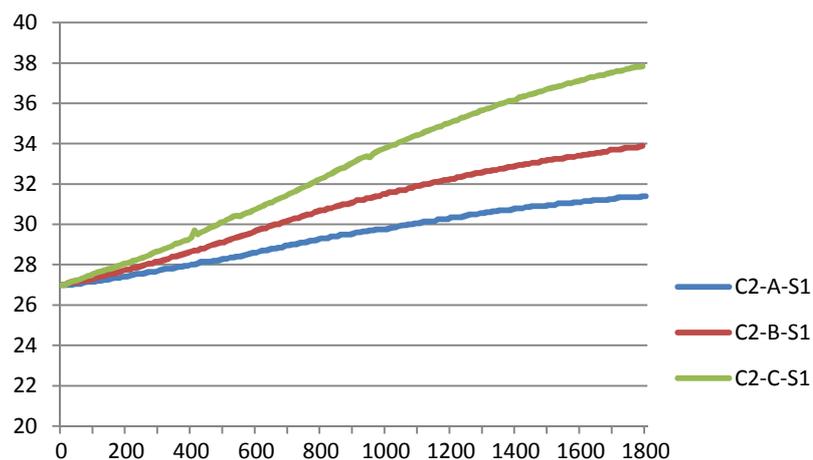


Fig. 5.23 – Andamenti di temperatura (in °C) del ferrofluido C2 nel sistema 1 per intensità del campo magnetico crescenti (A, B, C).

Dai dati in tabella 5.6 e 5.7, risulta evidente che entrambi i campioni si comportano in maniera pressoché identica se soggetti allo stesso campo magnetico e, in particolare, che il salto di temperatura maggiore (9.6 °C per le C1 e 10.8°C per le C2) si ha in presenza del campo magnetico maggiore ($H = 4.2 \text{ kA/m}$).

SISTEMA 1	C1			C2		
	A	B	C	A	B	C
T_i (°C)	24.6	24.6	24.6	27	27	27
T_f (°C)	29.3	30.9	34.2	31.4	33.9	37.8
ΔT (°C)	4.7	6.3	9.6	4.4	6.9	10.8

Tab. 5.6 – Schema delle temperature di C1 e C2 nel primo sistema sperimentale in relazione a diverse condizioni magnetiche A, B, C.

¹⁹ Gli esperimenti sono stati effettuati in giorni diversi

E' stata inoltre valutata l'influenza del movimento del sistema sul riscaldamento della nanoparticelle effettuando delle prove sui campioni C1 in presenza e in assenza del motore (Fig. 5.24).

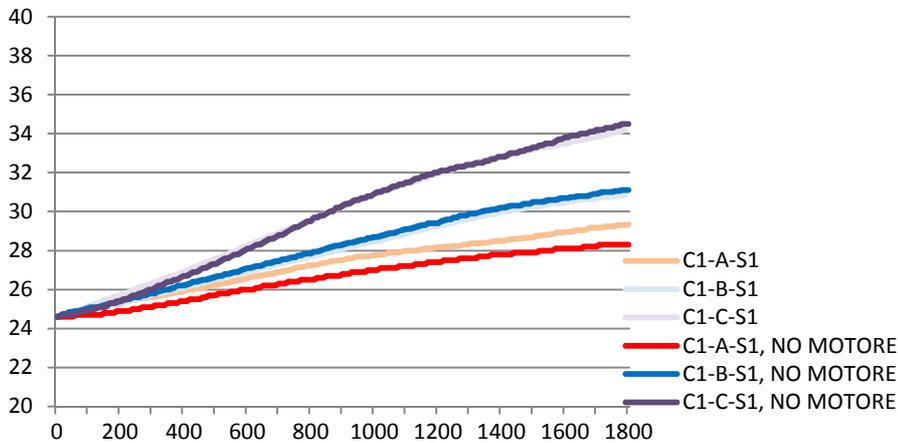


Fig. 5.24 – Andamenti di temperatura (in °C) del ferrofluido C1 nel sistema 1 per intensità del campo magnetico crescenti (A, B, C) in presenza e assenza di motore.

Risulta chiaro che la presenza del motore non incide significativamente sulla misura di temperatura.

I principali problemi di questo sistema sono associati alla mancanza di isolamento: il polistirolo tra la provetta e il tubo in plastica non impedisce la trasmissione del calore generato dalle spire percorse da corrente. Di conseguenza, le misure di temperatura delle nanoparticelle risultano poco attendibili.

5.2.2 SECONDO SISTEMA SPERIMENTALE

Per ovviare al problema dell'isolamento, si è pensato di inserire un altro tubo in plastica, di diametro maggiore (40 mm) al tubo nero del sistema 1, attorno al quale sono state avvolte le dieci spire. Tra i due tubi è lasciata un'intercapedine d'aria. (Fig. 5.25)

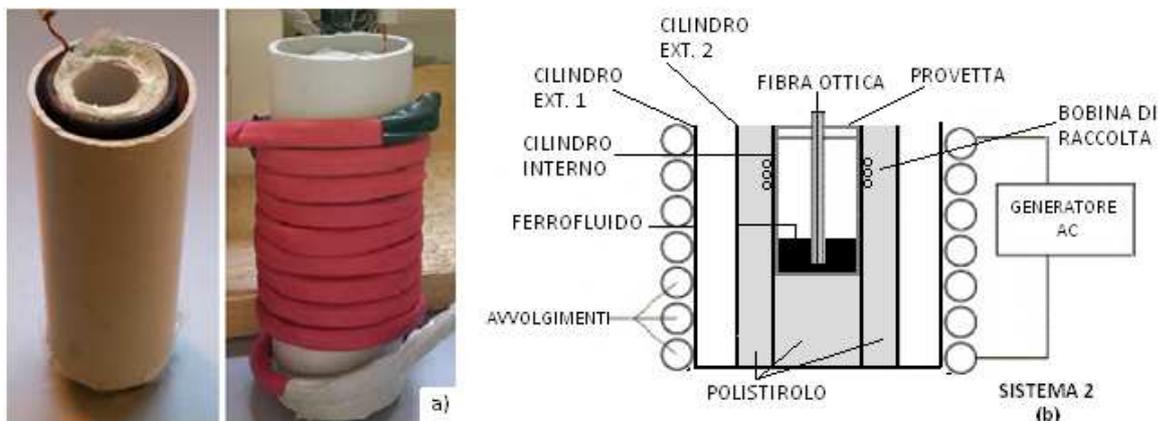


Fig. 5.25 – Secondo sistema sperimentale senza e con induttore (b) e relativa schematizzazione (b).

Le misure di corrente e di tensione di questo sistema, effettuate nelle condizioni di lavoro B, C e D, sono riassunte in tabella 5.7. Si nota che, essendo variata la geometria dell'induttore, l'intensità del campo magnetico è diversa.

SISTEMA 2	B	C	D
ϵ (V)	2.3	2.6	2.9
f (kHz)	29	25	23
i (A)	24	32	41
ϕ (μ Wb)	1.26	1.65	2
B (mT)	4	5.3	6.4
H (kA/m)	3.2	4.2	5.1

Tab. 5.7 - Misure magnetiche del sistema 2

Nelle figure 5.26, 5.27, 5.28 sono rappresentati gli andamenti di temperatura dei campioni C1, C2, C3 per valori di intensità di campo magnetico crescenti (B, C, D). Come già evidenziato nel precedente sistema, l'aumento di temperatura è in stretta relazione con l'intensità del campo magnetico.

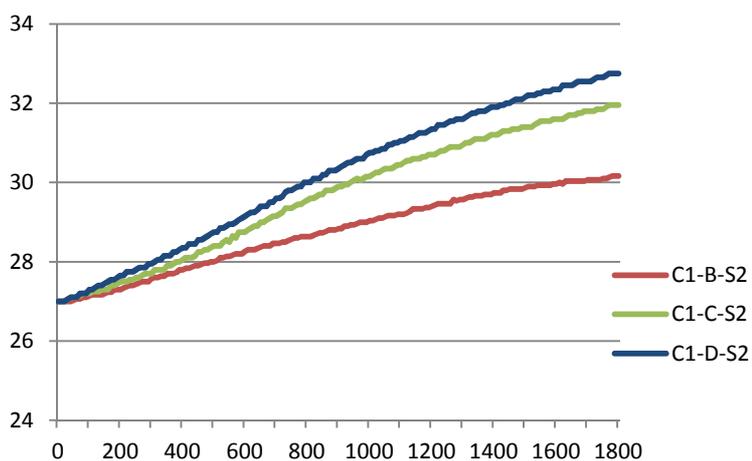


Fig. 5.26 – Andamenti di temperatura (in °C) del ferrofluido C1 nel sistema 2 per intensità del campo magnetico crescenti (B, C, D).

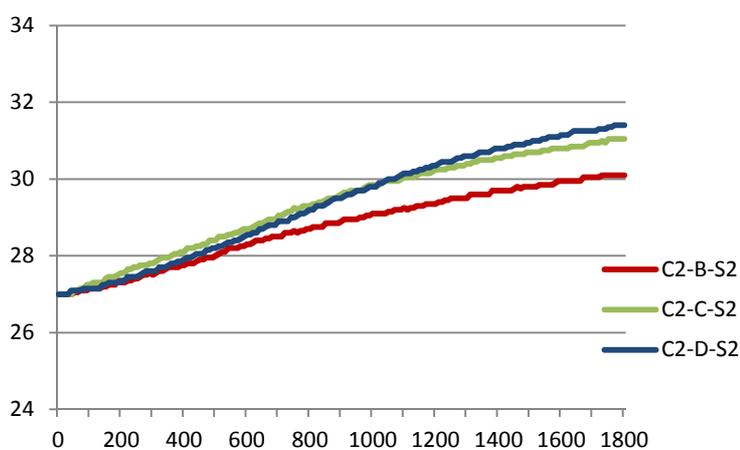


Fig. 5.27 – Andamenti di temperatura (in °C) del ferrofluido C2 nel sistema 2 per intensità del campo magnetico crescenti (B, C, D).

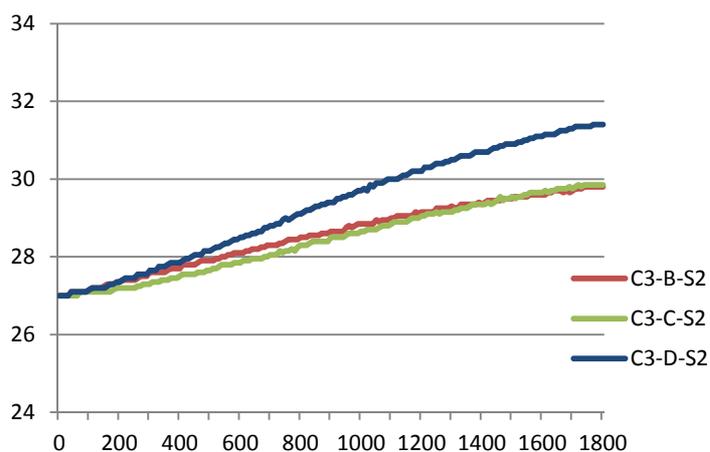


Fig. 5.28 – Andamenti di temperatura (in °C) del ferrofluido C3 nel sistema 2 per intensità del campo magnetico crescenti (B, C, D).

Per quantificare l'efficienza del riscaldamento, è necessario effettuare il confronto tra il riscaldamento ottenuto con i diversi campioni e quello con l'acqua, in presenza dello stesso campo magnetico (Fig. 5.29, 5.30, 5.31) (Tab 5.8).

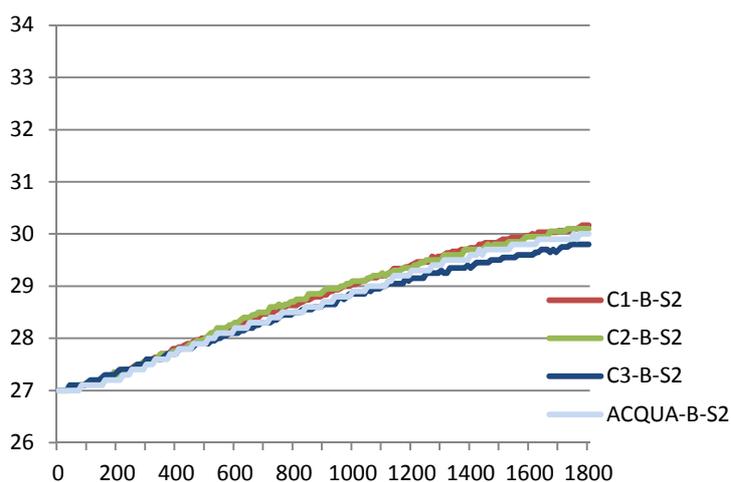


Fig. 5.29 – Andamenti di temperatura (in °C) dei ferrofluidi C1, C2, C3 e acqua nel sistema 2 e nella condizione di lavoro B ($H=3.2\text{kA/m}$, $f=29\text{kHz}$).

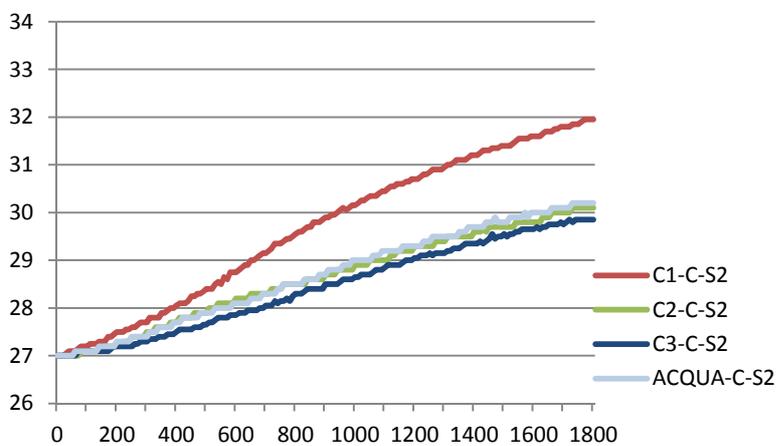


Fig. 5.30 – Andamenti di temperatura (in °C) dei ferrofluidi C1, C2, C3 e acqua nel sistema 2 e nella condizione di lavoro c ($H=4.2\text{kA/m}$, $f=25\text{kHz}$).

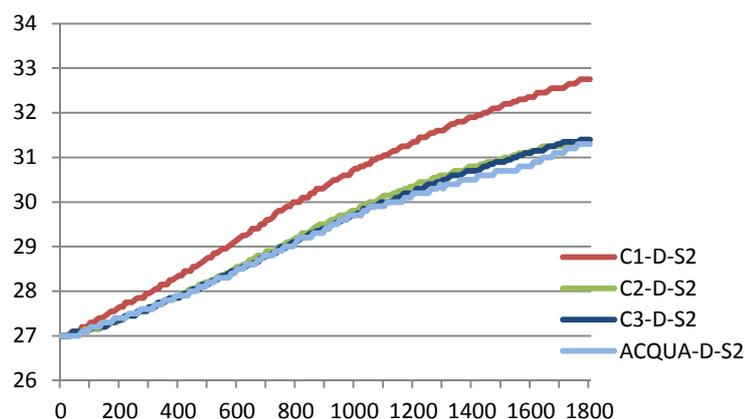


Fig. 5.31 – Andamenti di temperatura (in °C) dei ferrofluidi C1, C2, C3 e acqua nel sistema 2 e nella condizione di lavoro D ($H=5.1\text{kA/m}$, $f=23\text{kHz}$)

SISTEMA 2	H ₂ O			C1			C2			C3		
	B	C	D	B	C	D	B	C	D	B	C	D
T _i (°C)	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27
T _f (°C)	30	30.2	31.3	30.2	32	32.8	30.1	31.1	31.4	29.8	29.9	31.4
ΔT (°C)	3	3.2	4.3	3.2	5	5.8	3.1	4.1	4.4	2.8	2.9	4.4

Tab. 5.8 - Schema delle temperature di acqua, C1, C2 e C3 nel sistema 2

In tabella 5.9 sono presentati i contributi effettivi delle nanoparticelle sul riscaldamento dei campioni, chiamati ΔT_{NPS} . L'idea per ottenere tali contributi è stata quella di sottrarre alla temperatura finale di ogni campione, quella finale dell'acqua, nelle medesime condizioni di campo magnetico. Tali considerazioni sono valide nell'ipotesi, che sarà verificata con i prossimi sistemi, che i solventi in cui sono immerse le nanoparticelle abbiano le stesse modalità di riscaldamento dell'acqua.

	T _{f-C1} (°C)	T _{f-H2O} (°C)	ΔT _{NPS-C1} (°C)	T _{f-C2} (°C)	T _{f-H2O} (°C)	ΔT _{NPS-C2} (°C)	T _{f-C3} (°C)	T _{f-H2O} (°C)	ΔT _{NPS-C3} (°C)
B	3.2	3	0.2	3.1	3	0.1	2.8	3	-0.4
C	5	3.2	1.8	3.1	3.2	0.1	2.9	3.2	-0.3
D	5.8	4.3	1.5	4.4	4.3	0.1	4.4	4.3	0.1

Tab. 5.9 – Contributi effettivi (ΔT_{NPS}) delle nanoparticelle dei campioni C1, C2, C3 sul riscaldamento

La risposta dei tre tipi di campioni e dell'acqua ad un campo magnetico di intensità $H=3.2\text{ kA/m}$ (condizione di lavoro B) risulta essere pressoché identica. Questo porta ad effettuare due considerazioni:

- le nanoparticelle, dato che riscaldano come l'acqua, non risultano essere efficienti;
- la condizione di lavoro B non è sufficiente ad attivare nelle particelle i processi di rilassamento che generano sufficiente calore.

Per campi magnetici più intensi la differenza tra il riscaldamento di acqua e nanoparticelle risulta rilevante solo per il campione C₁ ($\Delta T_{NPS}=1.8^\circ\text{C}$ per il sistema C, 1.5°C per il sistema D). La presenza di due tubi concentrici non garantisce tuttavia il completo isolamento termico del sistema e quindi si è pensato di introdurre ulteriori miglioramenti.

5.2.3 TERZO SISTEMA SPERIMENTALE

Per ovviare ai problemi di isolamento dei primi due sistemi dovuto principalmente al riscaldamento dell'induttore, si è pensato di inserire tra l'induttore e il tubo più esterno un circuito idraulico alimentato da un motorino per acquari. L'idea è quella di far dissipare dall'acqua del circuito idraulico, mantenuta a temperatura ambiente, il calore generato dall'induttore percorso da corrente tempo-variante (Fig. 5.32).

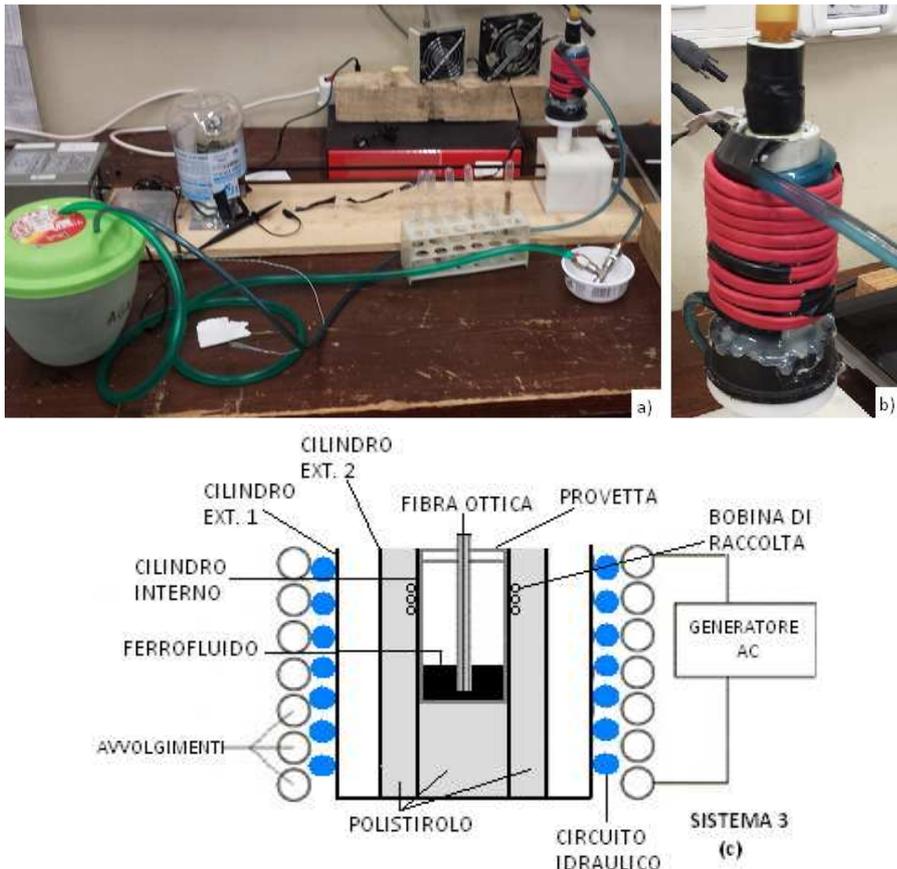


Fig. 5.32 – Terzo sistema sperimentale (a,b) e relativa schematizzazione (c)

Dato che nel primo sistema si è visto che il movimento della provetta non influisce significativamente sul riscaldamento delle nanoparticelle, si è deciso di non utilizzare più il motore. I valori di tensione indotta, corrente e frequenza di questo sistema sono gli stessi del precedente (Tab. 5.7). Le misure calorimetriche sono state effettuate solo in presenza di intensità massima di campo magnetico, $H = 5.1 \text{ kA/m}$ (condizione di lavoro D), per accentuare gli effetti di riscaldamento delle nanoparticelle. Il problemi connessi a questo sistema sono nuovamente rintracciabili nella mancanza di un adeguato isolamento termico dato che il circuito idraulico, oltre a sottrarre il calore generato dall'induttore, potrebbe sottrarlo anche al campione nella provetta.

Per questo esperimento sono stati utilizzati altri due campioni di magnetofluido, denominati C4 e C5. In figura 5.33 sono confrontati gli andamenti delle temperature di acqua e del campione C4. La temperatura dell'acqua all'interno del circuito idraulico è mantenuta costante alla temperatura ambiente di 27°C .

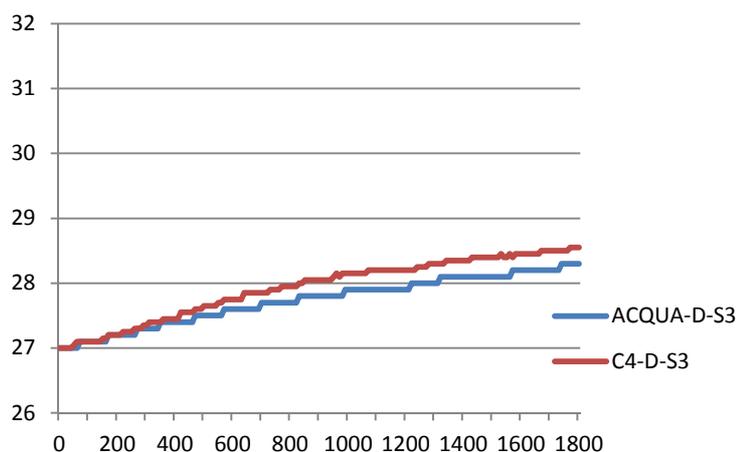


Fig. 5.33 – Andamenti di temperatura (in °C) del ferrofluido C4 e dell'acqua nel sistema 3 e nella condizione di lavoro D (H=5.1kA/m, f=23kHz).

In figura 5.34 sono confrontati gli andamenti di temperatura di acqua e del campione C5, utilizzando il liquido di raffreddamento alla temperatura ambiente di 29°C²⁰.

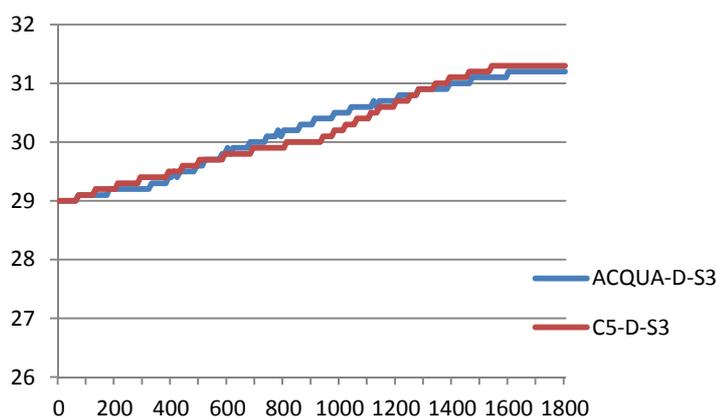


Fig. 5.34 – Andamenti di temperatura (in °C) del ferrofluido C5 e dell'acqua nel sistema 3 e nella condizione di lavoro D (H=5.1kA/m, f=23kHz).

Le lievi differenze tra le temperature finali dei due campioni e quella dell'acqua ($\Delta T_{NPS}=0.3^{\circ}\text{C}$ per C4 e $\Delta T_{NPS}=0.1^{\circ}\text{C}$ per C5) nei trenta minuti di misura fanno avanzare dubbi sulla attendibilità di questo sistema e/o sull'effettivo funzionamento delle nanoparticelle stesse (Tab. 5.10).

SISTEMA 3	$T_{\text{AMBIENTE}}=27^{\circ}\text{C}$		$T_{\text{AMBIENTE}}=29^{\circ}\text{C}$	
	H ₂ O	C4	H ₂ O	C5
$T_i (^{\circ}\text{C})$	27	27	29	29
$T_f (^{\circ}\text{C})$	28.3	28.6	31.2	31.3
$\Delta T (^{\circ}\text{C})$	1.3	1.6	2.2	2.3
$\Delta T_{NPS} (^{\circ}\text{C})$	0.3		0.1	

Tab. 5.10 – Schema delle temperature di C4, C5 e acqua nel sistema 3 per la condizione di lavoro D (H=5.1kA/m, f=23kHz).

²⁰ Le differenze di 1°C tra le temperature ambientali di C4 e C5 sono dovute al fatto che gli esperimenti sono stati effettuati in giorni diversi.

5.2.4 QUARTO SISTEMA SPERIMENTALE

Nel quarto sistema sperimentale è stato aumentato lo spessore dello strato di isolante termico. In particolare è stato aggiunto un cilindro di cartone più esterno, di diametro 10.5 cm, attorno al quale sono avvolte le 14 spire dell'induttore. Tra il cilindro di cartone e le spire dell'induttore è stato avvolto il tubo del circuito di raffreddamento, mentre tra il cilindro di cartone e quelli più interni è posto come isolante del polistirolo (Fig. 5.35).

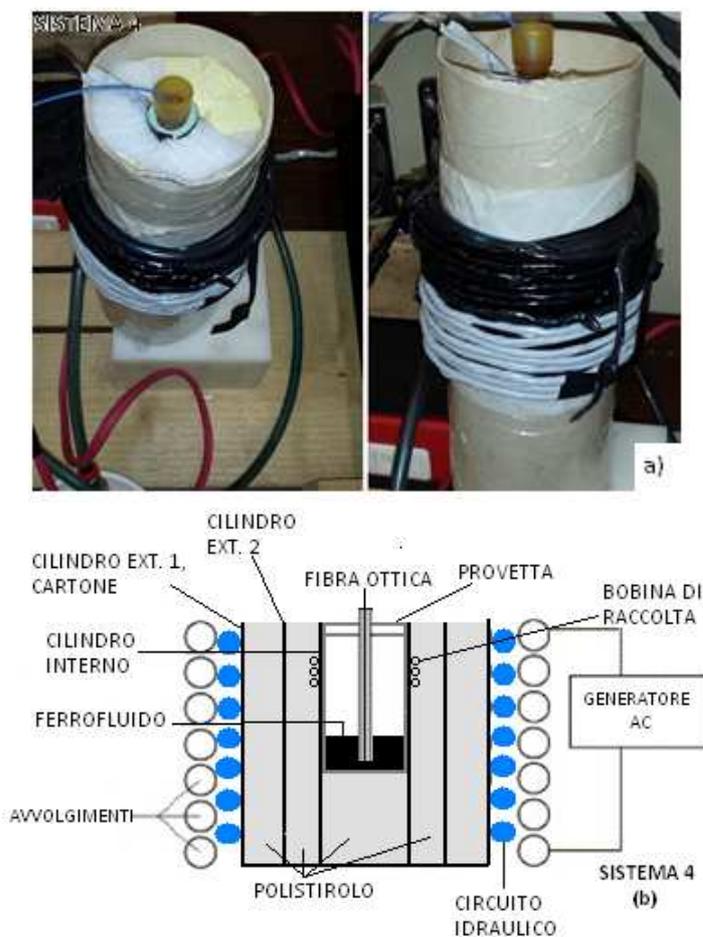


Fig. 5.35 – Quarto sistema sperimentale (a) e relativa schematizzazione (b).

I valori di intensità del campo magnetico risultano diversi da quelli dei sistemi precedenti a causa del diametro diverso e del maggior numero di spire del nuovo sistema (Tab. 5.11)

SISTEMA 4	D
ε (V)	1.9
f (kHz)	20
i (A)	35
ϕ (μ Wb)	1.5
B (mT)	4.8
H (kA/m)	3.8

Tab. 5.11 – Misure magnetiche del sistema 4

Per questi esperimenti sono stati utilizzati i campioni di nanoparticelle C5 e C6. Sono state inoltre effettuate delle prove di controllo riscaldando singolarmente acqua o PEG.

Utilizzando l'acqua nel circuito di raffreddamento a temperatura ambiente (29°C), dalla figura 5.36, in cui sono riportati gli andamenti della temperatura, di acqua, PEG e dei campioni C5 e C6, risulta evidente che:

- C5 e C6 si scaldano approssimativamente con lo stesso salto di temperatura (~0.9,1°C);
- Acqua e PEG si scaldano con lo stesso salto di temperatura (0.4°C);
- L'isolamento sembrerebbe funzionare poiché, nella condizione di lavoro D, la crescita di temperatura dei campioni nei 30 minuti di esperimento risulta nettamente inferiore rispetto agli esperimenti precedenti (circa 1°C in questo sistema, circa 2°C nel terzo, circa 5°C nel secondo) (Tab 5.12). Di conseguenza, è logico affermare che il maggior riscaldamento delle nanoparticelle nei precedenti sistemi non è imputabile alle loro differenti proprietà di rilassamento, ma unicamente all'assenza di un adeguato isolamento;
- Le differenze di temperatura tra i campioni C5 e PEG ($\Delta T_{NPS}=0.5^\circ\text{C}$) e tra le C6 e PEG ($\Delta T_{NPS}=0.6^\circ\text{C}$) indicano l'effettivo contributo dei fenomeni magnetici sul riscaldamento dei campioni (Tab 5.12).

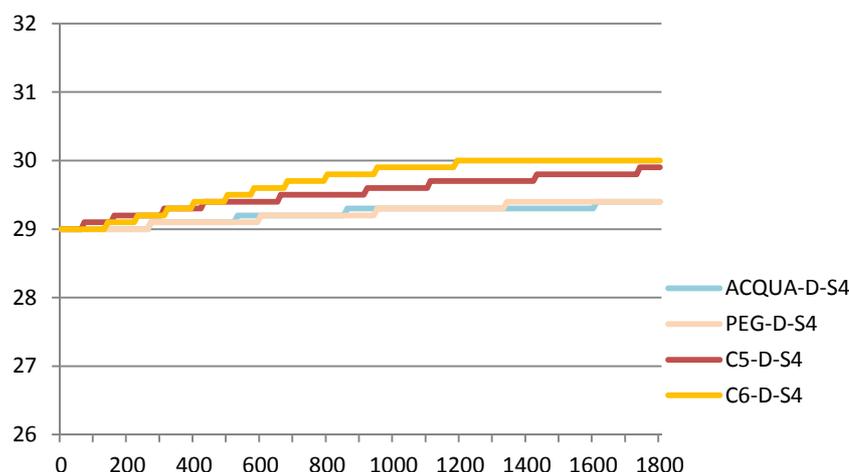


Fig. 5.36 – Andamenti di temperatura (in °C) dei ferrofluidi C5, C6, di acqua e PEG nel sistema 4 per la condizione di lavoro D ($H=3.8\text{kA/m}$, $f=20\text{kHz}$).

SISTEMA 4	$T_{\text{AMBIENTE}} = 29^\circ\text{C}$			
	H ₂ O	PEG	C5	C6
T_i (°C)	29	29	29	29
T_f (°C)	29.4	29.4	29.9	30
ΔT (°C)	0.4	0.4	0.9	1

Tab. 5.12 – Schema delle temperature di C4, C5, acqua e PEG nel sistema 4 per la condizione di lavoro D ($H=3.8\text{kA/m}$, $f=20\text{kHz}$).

5.2.5 QUINTO SISTEMA SPERIMENTALE

Il quinto e ultimo sistema sperimentale consiste in un bicchiere di teflon contenente un isolamento di schiuma poliuretanicica in mezzo al quale è creato il vano per l'inserimento delle provette. E' inoltre presente il cilindro di cartone in cui è avvolto il circuito di raffreddamento e l'induttore, con le stesse caratteristiche del sistema precedente. Tra il cilindro di cartone e il bicchiere è lasciata un'intercapedine d'aria (Fig. 5.37).

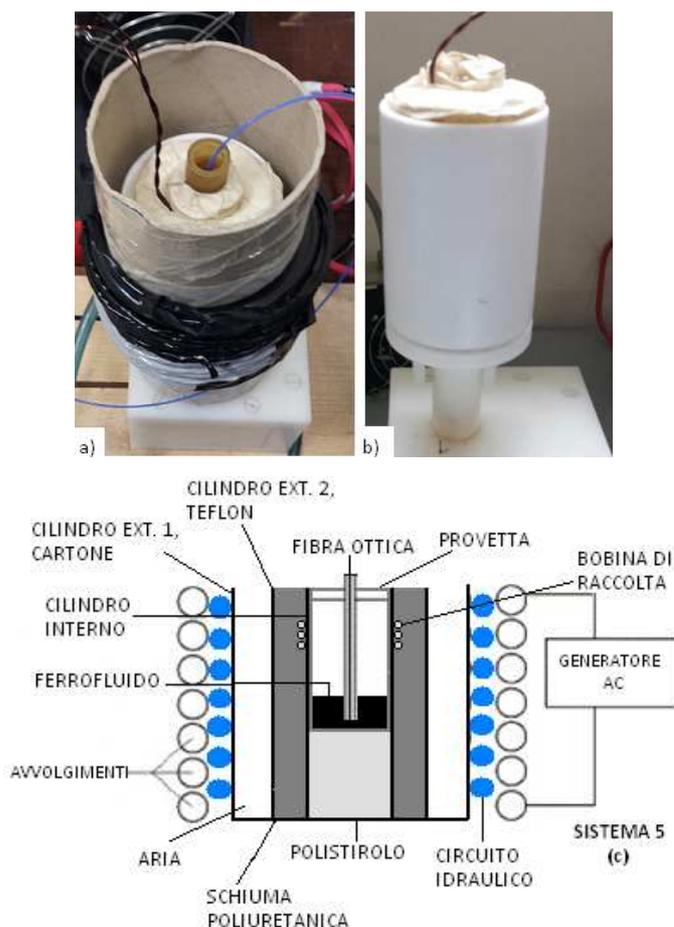


Fig. 5.37 – Quinto sistema sperimentale (a,b) e relativa schematizzazione (c).

La bobina di raccolta, inserita all'interno del supporto plastico, misura 28.5 mm di diametro ed è formata da due avvolgimenti. L'intensità del campo magnetico utilizzato in questo sistema è riportata in tabella 5.13.

SISTEMA 5	D
ϵ (V)	0.85
f (kHz)	20
i (A)	34
ϕ (μ Wb)	3.4
B (mT)	5.3
H (kA/m)	4.2

Tab. 5.13 – Misure magnetiche del sistema 5.

L'acqua nel circuito di raffreddamento è mantenuta a temperatura ambiente (28°C) e le prove sono effettuate sulle particelle C6, già viste nel circuito precedente, e su due nuovi campioni, chiamati C7 e C8. La temperatura iniziale delle particelle è 27.5°C.

Le considerazioni sugli andamenti di temperatura effettuate per il sistema precedente valgono anche per questo, dato che producono degli incrementi molto simili (Fig. 5.38).

Nel dettaglio, i gruppi di nanoparticelle C6, C7, C8 si scaldano, in media, rispettivamente di ΔT_{NPS} pari a 0.3, 0.5, 0.7°C in più rispetto al PEG (Tab. 5.14). Questa differenza può essere presumibilmente dovuta ai fenomeni magnetici di rilassamento (tipici dei ferrofluidi) che favoriscono il riscaldamento delle nanoparticelle.

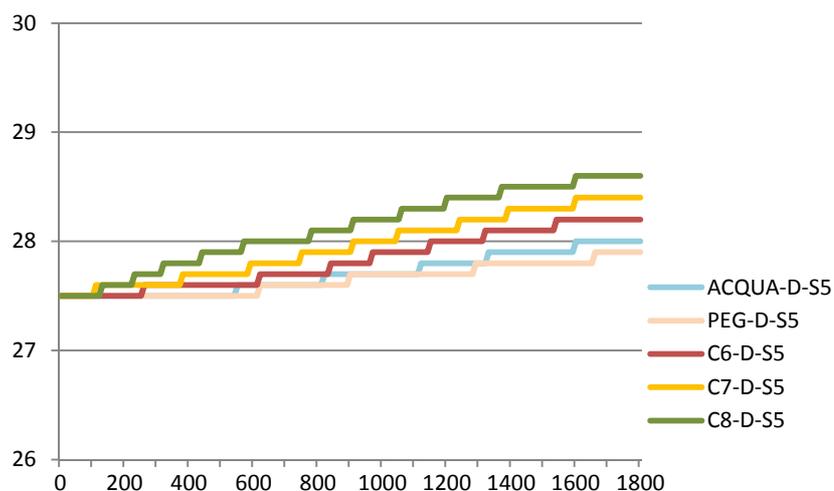


Fig. 5.38 – Andamenti di temperatura (in °C) dei ferrofluidi C6, C7, C8, di acqua e PEG nel sistema 5 per la condizione di lavoro D ($H=4.2\text{kA/m}$, $f=20\text{kHz}$).

SISTEMA 5	$T_{\text{AMBIENTE}} = 28^\circ\text{C}$				
	H ₂ O	PEG	C6	C7	C8
T_i (°C)	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5
T_f (°C)	28	27.9	28.2	28.4	28.6
ΔT (°C)	0.5	0.4	0.7	0.9	1.1

Tab. 5.14 – Schema delle temperature di acqua, PEG, C4, C5, nel sistema 4 per la condizione di lavoro D ($H=3.8\text{kA/m}$, $f=20\text{kHz}$).

5.3 CONSIDERAZIONI FINALI

La tabella 5.15 schematizza quali strumenti utilizzare per determinare i parametri fisici, chimici (Tab. 5.15a), termici e magnetici dei ferrofluidi (Tab 5.15b).

(a) PARAMETRI FISICI E CHIMICI	SEM	TEM	EDX	XRD	FTIR	MÖSSBAUER
MORFOLOGIA NPs	X	X				
DIMENSIONI NPs		X		X		
COMPOSIZIONE CHIMICA DEL FERROFLUIDO			X			
INFO SUL RIVESTIMENTO DELLE NPs		X	X	X	X	
STRUTTURA CRISTALLINA NPs				X		
IDENTIFICAZIONE COMPOSTI ORGANICI					X	
STRUTTURA ATOMICA NPs (SIMMETRIA E DISTRIBUZIONE DI CARICA ELETTRONICA)						X

(b) PARAMETRI TERMICI E MAGNETICI	FIBRA OTTICA	PICK-UP COIL	VSM	REOMETRO	BILANCIA DI GOUY o EVANS o SUSCETTOMETRO
TEMPERATURA FERROFLUIDO	X				
CAMPO MAGNETICO AGENTE SULLA PROVETTA		X			
MAGNETIZZAZIONE NPs			X		
VISCOSITA' SOLVENTE				X	
SUSCETTIVITA' NPs					X

Tab 5.15 – Schematizzazione degli strumenti da utilizzare per determinare i vari parametri di un ferrofluido.

I risultati ottenuti con le misure magnetiche e calorimetriche dei campioni di nanoparticelle nei cinque sistemi sperimentali sono riassunte in tabella 5.16.

L'obiettivo primario che ha portato allo sviluppo di nuovi sistemi è stato la realizzazione di un dispositivo termicamente isolato.

La diminuzione delle velocità di riscaldamento dei ferrofluidi negli ultimi due sistemi è sicuramente collegata alla diversa tecnica di isolamento, nell'ipotesi che tutti i ferrofluidi utilizzati rispondano approssimativamente con le stesse dinamiche di rilassamento.

Gli accorgimenti e i problemi riscontrati nella creazione dei sistemi e nella successiva misura calorimetrica sono riassumibili nei seguenti punti:

- Per effettuare delle misure confrontabili, è necessario che la temperatura di partenza delle nanoparticelle sia la stessa per ogni esperimento. Negli esperimenti effettuati non è stato possibile perseguire in pieno tale proposito a causa dei frequenti cambiamenti della temperatura dell'ambiente di lavoro (sia durante il giorno che durante i giorni). La temperatura di partenza per il sistema 1 è stata di 24.6°C per le C1 e di 27°C per le C2, per il sistema 2 è stata di 27°C per tutte le particelle utilizzate, per il sistema 3 è stata di 27°C per le C4 e 29°C per le C5, per il sistema 4 di 29°C per tutte le particelle utilizzate e per il sistema 5 di 27.5°C per tutte le particelle utilizzate. Un'idea per risolvere questo problema potrebbe essere quella di inserire il sistema in un ambiente a temperatura controllata;

	S1			S2			S3	S4	S5
CONDIZIONE LAVORO	A	B	C	B	C	D	D	D	D
H (kA/m)	2.5	3.4	4.2	3.2	4.2	5.1	5.1	3.8	4.2
f (kHz)	35	29	26	29	25	23	23	20	20
i (A)	19	26	34	24	32	41	41	35	34
C1 ΔT (°C)	4.7	6.3	9.6	3.2	5	5.8			
C2 ΔT (°C)	4.4	6.9	10.8	3.1	4.1	4.4			
C3 ΔT (°C)				2.8	2.9	4.4			
C4 ΔT (°C)							1.6		
C5 ΔT (°C)							2.3	0.9	
C6 ΔT (°C)								1	0.7
C7 ΔT (°C)									0.9
C8 ΔT (°C)									1.1
H ₂ O ΔT (°C)				3	3.2	4.3	1.3	0.4	0.5
PEG ΔT (°C)								0.4	0.4

Tab. 5.16 – Tabella riassuntiva di intensità e frequenza dei campi magnetici, correnti circolanti sull'induttore, e incrementi di temperatura per tutti i tipi di nanoparticelle, acqua, PEG utilizzati per i 5 sistemi.

- Il confronto degli incrementi di temperatura del sistema più affidabile (5) rispetto a quelli riportati in Fig. (3.21) mostra una significativa differenza sui risultati ottenuti. In particolare, in letteratura [12] si è trovato che al termine dei trenta minuti di misura, per un campo $H=3.5$ kA/m e $f=100$ kHz l'incremento è di circa 70°C. L'incremento delle C8 per un'intensità di campo magnetico ($H=4.2$ kA/m) circa uguale a quella della letteratura, è invece di 1.1°C. Questa sostanziale differenza potrebbe essere dovuta alla diversa frequenza del campo magnetico e al diverso isolamento del nostro sistema e alla diversa composizione dei campioni utilizzati;
- Il PEG, non contenendo materiale ferromagnetico, non può essere influenzato dal campo magnetico applicato e quindi si ipotizza che il suo riscaldamento sia dovuto al non perfetto isolamento del sistema;
- Al termine di ogni misura è stato necessario attendere un tempo adeguato per far raffreddare il sistema, in particolare le spire e l'isolante che circondano la provetta.
- La temperatura del liquido di raffreddamento deve essere mantenuta costante attraverso delle continue aggiunte manuali di acqua fredda nel sistema di ricircolo. Una soluzione potrebbe essere quella di inserire un termostato, per la lettura della temperatura, collegato a delle ventole per il raffreddamento dell'acqua;
- Al termine dei trenta minuti dell'esperimento, le nanoparticelle si presentano parzialmente (a volte completamente) depositate sul fondo della provetta. Ciò è accaduto anche per i primi due sistemi in presenza del motore. Il ferrofluido all'interno della provetta risulta così essere disomogeneo, con uno strato di nanoparticelle sul fondo e il glicole polietilenico (PEG) nella restante porzione. Le proprietà fisiche e magnetiche del ferrofluido risultano pertanto sicuramente modificate (Fig. 5.39);



Fig. 5.39 – Deposito di nanoparticelle sul fondo della provetta.

- Nel corso delle settimane, in alcuni campioni di ferrofluidi sono stati riscontrati fenomeni di aggregazione delle nanoparticelle, come si può notare nelle foto di figura 5.40.



Fig. 5.40 – Fenomeni di aggregazione delle nanoparticelle nei campioni sperimentali.

6 CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi è stato necessario uno studio iniziale della letteratura per capire quali sono i fattori che influenzano il riscaldamento di particelle superparamagnetiche. In particolare si è trovato che questo fenomeno può dipendere dall'intensità e frequenza del campo magnetico applicato, dalle dimensioni, dal rivestimento, dalla concentrazione, e dal grado di agglomerazione delle nanoparticelle e, infine, dalla viscosità del ferrofluido.

Nella parte sperimentale sono stati analizzati due tipi di campioni di nanoparticelle commerciali attraverso i metodi di caratterizzazione SEM, EDX, TEM, FT-IR e XRD per valutare la loro morfologia, dimensione, composizione chimica e struttura cristallina.

Si è trovato che i campioni solidi sono costituiti da nanoparticelle di ferrite di cobalto (CoFe_2O_4) inserite all'interno di una matrice cerosa di carbonio e ossigeno, mentre quelli liquidi da nanoparticelle di ossido di ferro. I risultati di queste prove sono stati confrontati con quelli ottenuti da altri gruppi di ricerca che hanno analizzato campioni analoghi.

Lo scopo di questa parte della tesi è stato quello di capire quale strumentazione fosse necessaria per caratterizzare i ferrofluidi.

In seguito si è ideato un set up sperimentale per la misura del riscaldamento di ferrofluidi prodotti in laboratorio. Si sono utilizzati otto campioni contenenti nanoparticelle di ossido di ferro, in diverse concentrazioni, ma con lo stesso volume, sospese in un solvente.

L'obiettivo principale della fase di set up è stato quella di creare un sistema isolato al fine di ottenere degli incrementi di temperatura affidabili, e non condizionati da effetti esterni. Nei cinque sistemi sperimentali realizzati si è cercato di apportare man mano dei miglioramenti in termini di isolamento termico inserendo tra il campione e l'induttore che genera il campo magnetico un gap d'aria (sistema 2, 3, 5), un circuito di raffreddamento (sistemi 3, 4, 5), del polistirolo (sistema 4), e un rivestimento di schiuma poliuretanicca inserito all'interno di un bicchiere di teflon (sistema 5).

Ogni esperimento è consistito nella misura, in tempo reale e per una durata di 30 minuti, della temperatura di un campione soggetto ad un campo magnetico tempo-variante di varie intensità. Una sonda di tensione ha permesso di misurare, tramite un oscilloscopio, l'intensità del campo magnetico presente all'interno dell'induttore.

Si è trovato che la notevole differenza tra le velocità di riscaldamento dei primi tre sistemi rispetto agli ultimi due è sicuramente dovuta al miglior isolamento termico di questi ultimi, nell'ipotesi che tutti i ferrofluidi utilizzati rispondano al campo magnetico con le stesse dinamiche termiche.

Per il sistema 5 si è trovato che i campioni scaldano in media 0.5°C in più rispetto ad acqua o PEG e che questo incremento è attribuibile alla presenza di fenomeni magnetici di rilassamento che favoriscono il riscaldamento delle nanoparticelle.

Il problema principale riscontrato nel corso degli esperimenti è stato quello di effettuare delle misure ripetibili e confrontabili. Si è cercato infatti di mantenere costante la temperatura iniziale delle nanoparticelle per ogni esperimento, di mantenere il liquido di raffreddamento a temperatura ambiente attraverso aggiunte manuali, di raffreddare il sistema tra una misura e l'altra.

In futuro occorrerà migliorare sia la sorgente del campo magnetico, in modo da poter disporre di un campo di intensità e frequenze più elevate, sia l'isolamento termico.

7 BIBLIOGRAFIA

- [1] Marchesi G, "Materiali per l'ingegneria elettrica", Libreria Progetto, cap. 14, 1999
- [2] Trindade T, "Biofunctional Composites of Polysaccharides Containing Inorganic Nanoparticles", *Advances in Nanocomposite Technology*, cap 12, 273-299, 2011
- [3] Laurent S, Dutz S, Hafeli U O, Mohmoudi M, "Magnetic fluid hyperthermia: focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles", *Advances in Colloid and Interface Science*, 166, 8-23, 2011
- [4] Schmid G, "Nanoparticles: from theory to applications", Wiley-vch, 2010
- [5] Rosenweig R E, "Heating magnetic fluid with alternating magnetic field", *J. Magn. Magn. Mater.*, 252, 370-374, 2002
- [6] Hergt R, Hiergeist R, Hilger I, Kaiser W, Lapatnikov Y, Margel S, Richter U, "Maghemite nanoparticles with very high AC-losses for application in RF-magnetic hyperthermia", *J. Magn. Magn. Mater.*, 270, 345-357, 2004
- [7] Gupta B D, "Fiber Optic Sensors: Principles and Applications", New India Publishing, 2006
- [8] Pinet E, Ellyson S, Borne F, "Temperature fiber-optic point sensors: commercial technologies and industrial applications", FISO Technologies
- [9] Wang P, Lewin P, Goddard K, Swingler S, "Design and testing of an induction coil for measuring the magnetic fields of underground power cables", ISEI, Conference Record of the 2010 IEEE International Symposium on, vol 1, no. 5, pp. 6-9, 2010
- [10] Macintyre S A, "Magnetic Field Measurement", CRC Press LLC, 48.1-48.4, 2009
- [11] Rosenweig R E, "Heating magnetic fluid with alternating magnetic field", *J. Magn. Magn. Mater.*, 252, 370-374, 2002
- [12] Bekovic M, Hamler A, "Determination of the heating effect of magnetic fluid in alternating magnetic field", *IEEE Trans. Magn.*, vol. 46 no. 2, 552-555, 2010
- [13] Bekovic M, Ban I, Hamler A, "Assessment of magnetic fluid losses out of magnetic properties measurement", *J. Physics, Conference Series* 200, 072010, 2010
- [14] Sun J, Zhou S, Hou P, Yang Y, Weng J, Li X, Li M, "Synthesis and characterization of biocompatible Fe₃O₄ nanoparticles", *J Biomed Mater Res A.*, 2007, 80(2):333-41
- [15] Carrey J, Mehdaoui B, Respaud M, "Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: application to magnetic hyperthermia optimization", *J. Appl. Phys.*, 109, 083921, 2011
- [16] Ma M, Wu Y, Zhou J, Sun Y, Zhang Y, Gu N, "Size dependence of specific power absorption of Fe₃O₄ particles in AC magnetic field", *J. Magn. Magn. Mater.*, 268, 33-39, 2004
- [17] Zeisberger M, Dutz S, Muller R, Hergt R, Matoussevitch N, Bonnemann H, "Metallic cobalt nanoparticles for heating applications", *J. Magn. Magn. Mater.*, 311, 224-227, 2007
- [18] Wang X, Gu H, Yang Z, "The heating effect of magnetite fluids in an alternating magnetic field", *J. Magn. Magn. Mater.*, 293, 334-340, 2005
- [19] Skumiel A, "Suitability of water based magnetic fluid with CoFe₂O₄ particles in hyperthermia", *J. Magn. Magn. Mater.*, 307, 85-90, 2006
- [20] Suto M, Hirota Y, Mamiya H, Fujita A, Kasuya R, Tohji K, Jeyadevan B, "Heat dissipation mechanism of magnetite nanoparticles in magnetic fluid hyperthermia", *J. Magn. Magn. Mater.*, 321, 1493-1496, 2009

- [21] Osaci N, Dragan I, Tripa I, "Studies about magnetic hyperthermia with superparamagnetic nanoparticles", *Annals of faculty engineering hunedoara – International journal of engineering*, Tome IX, ISSN 1584-2673, 2011
- [22] Fortin J, Wilhelm C, Servais J, Menager C, Bacri J, Gazeau F, "Size-sorted anionic iron oxide nanomagnets as colloidal mediators for magnetic hyperthermia", *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 2628-2635, 2007
- [23] Zhang L, Gu H, Wang X, "Magnetite ferrofluid with high specific absorption rate for application in hyperthermia", *J. Magn. Magn. Mater.*, 311, 228-233, 2007
- [24] Odenbach S, "Ferrofluids—magnetically controlled suspensions", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 217, Issues 1-3, 28 April 2003, Pages 171-178
- [25] Odenbach S, Thurm S, "Magnetoviscous Effects in Ferrofluids", *LNP 594*, 2002, 185-201
- [26] Hergt R, Hiergeist R, Hilger I, Kaiser W, Lapatnikov Y, Margel S, Richter U, "Maghemite nanoparticles with very high AC-losses for application in RF-magnetic hyperthermia", *J. Magn. Magn. Mater.*, 270, 345-357, 2004
- [27] Lich B, DesRosiers L, Elands J, Tinke A, "Sub micron particle size and shape characterization by SEM", FEI Company.
- [28] Hong R, Feng B, Chen L, Liu G, Li H, Zheng Y, Wei D, "Synthesis, characterization and MRI application of dextran-coated Fe₃O₄ magnetic nanoparticles", *Biochem. Engin. Journ.*, 42, 290-300, 2008
- [29] Xu L, Kim M, Kim K, Choa Y, Kim H, "Surface modified Fe₃O₄ nanoparticles as protein delivery vehicle", *Colloids and Surfaces: Phys. Eng. Aspects*, 350, 8-12, 2009
- [30] Kalantari M, Kazemeini M, Arpanaei A, "Facile fabrication and characterization of amino-functionalized Fe₃O₄ cluster@SiO₂ core/shell nanocomposite spheres", *Mat. Res. Bull.*, 48, 2023-2028, 2013
- [31] Hyeon T, Lee S, Park J, Chung Y, Hyon B, "Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite Nonocrystallites without a Size-Selection Process", *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 12798-12801, 2001
- [32] Park J, An K, Hwang Y, Park JG, Noh HJ, Kim JY, Park JH, Hwang NM, Hyeon T, "Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals", *Nat. Mater.*, 3(12), 891-895, 2004
- [33] Del Campo A, Sen T, Lellouche J, Bruce I, "Multifunctional magnetite and silica-magnetite nanoparticles: synthesis, surface activation and applications in life sciences", *Magn. Magn. Mat.*, 293, 33-40, 2005
- [34] Ursachi I, Vadile A, Chiriac H, Postolache P, Stancu A, "Magnetic properties of magnetite nanoparticles coated with mesoporous silica by sonochemical method", *Mat. Res. Bulletin*, 46, 2468-2473, 2011
- [35] Shan Z, Yang W, Zhang X, Huang Q, Ye H, "Preparation and characterization of carboxyl-group functionalized superparamagnetic nanoparticles and the potential for bio-applications", *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 18, No. 7, 1329-1335, 2007
- [36] Sun J, Zhou S, Hou P, Yang Y, Weng J, Li X, Li M, "Synthesis and characterization of biocompatible Fe₃O₄ nanoparticles", *J. Biomed. Mat. Res.*, Vol 8A, Issue 2, 333-341, 2007
- [37] Ma M, Zhang Y, Yu W, Shen H, Zhang H, Gu N, "Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane", *Colloids and Surfaces A: Phys. Eng. Asp.*, 212, 219-226, 2003
- [38] Businova P, Chomoucka J, Prasek J, Hrdy R, Drbohlavova J, Sedlacek P, Hubalek J, "Polymer-coated iron oxide magnetic nanoparticles – preparation and characterization", *Nanocon 2011*
- [39] Da Costa GM, De Grave E, Vandenberghe RE, "Mössbauer studies of magnetite and Al-substituted maghemites", *Hyperfine Interactions*, 117, 207-243, 1998

- [40] Drbohlavova J, Hrdy R, Adam V, Kizek R, Schneeweiss O, Hubalek J, "Preparation and properties of various magnetic nanoparticles", *Sensors*, 9, 2352-2362, 2009
- [41] Li XH, Xu C, Han XH, Qiao L, Wang T, Li FS, "Synthesis and Magnetic Properties of Nearly Monodisperse CoFe_2O_4 Nanoparticles Through a Simple Hydrothermal Condition", *Nanoscale Research Letters*, 5, 1039-1044, 2010

