

Universidade de Brasília
Instituto de Física

Estudo das Propriedades Magnéticas de Compósitos de Vermiculita Tratada com Diferentes Fluidos Magnéticos

Dieime Custódia da Silva

Brasília, junho de 2014

Universidade de Brasília
Instituto de Física

TESE DE DOUTORADO

Estudo das Propriedades Magnéticas de Compósitos de Vermiculita Tratada com Diferentes Fluidos Magnéticos

Dieime Custódia da Silva

ORIENTADOR:

Prof. Dr. Paulo César de Moraes

CO-ORIENTADOR:

Prof. Dr. Kalil Skeff Neto

Brasília, junho de 2014

“Estudo das propriedades magnéticas de compósitos de vermiculita tratada com diferentes fluidos magnéticos”


Por

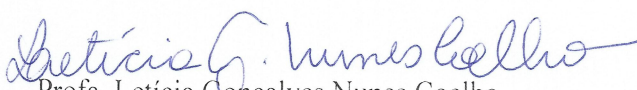
Dieime Custódia da Silva


Tese submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Física.


Aprovada por:


Prof. Paulo César de Morais
IF/UnB


Prof. Maria Aparecida Godoy Soler
IF/UnB


Prof. Leticia Gonçalves Nunes Coelho
IF/UnB


Prof. Luciene Batista da Silveira
DFIS/UNIR


Prof. Paulo Eduardo Narcizo de Souza
IF/UnB

Prof. Dr. Demétrio Antônio da Silva Filho
Coordenador de Pós-Graduação
Instituto de Física

Dedico,

*À minha amada família,
João, Lecilda, Dione, Drielly e Enzo
e todos os amigos que apoiaram o desenvolvimento desse trabalho.*

*Independentemente das circunstâncias,
devemos ser sempre humildes,
recatados e despidos de orgulho.
(Dalai Lama)*

Agradecimentos

Meus sinceros agradecimentos...

Primeiramente à Deus pelas oportunidades e por toda força e superação nos momentos mais impossíveis;

À minha amada família, meus pais João e Lecilda, meus irmãos Dione e Drielly e meu sobrinho Enzo, por todo amor, carinho, apoio e compreensão durante essa longa e árdua temporada do doutorado; em especial a minha mãe que, mesmo com o coração apertado pela distância que nos separou por todos esses anos, sempre me deu forças com palavras de incentivos, fé em Deus e muitas orações para eu concluir com vitória essa etapa;

Aos meus avós maternos, que ainda estão vivos e acompanharam todo esse tempo que estive mais ausente do que presente nos eventos em datas comemorativas da família e meus queridos tios e primos, que mesmo sem entender direito o que eu estava fazendo, ficavam na torcida por mim;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Paulo César de Moraes, pessoa de nome de peso no ramo da nanotecnologia e que tive a honra de trabalhar, pelo voto de confiança e credibilidade nesse trabalho, por todo apoio, conhecimento transmitido, discussões e ensinamentos essenciais para o desenvolvimento e conclusão desse trabalho; pela disponibilidade, compreensão e prontidão em atender as minhas solicitações de inúmeros documentos necessários até a conclusão dessa tese;

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Kalil Skeff Neto, uma pessoa que eu tive a honra de tê-lo como co-orientador e conviver por longos e ótimos momentos de trabalho, um exemplo de Físico Experimental para mim, aprendi muito com ele; uma pessoa de personalidade forte, que sabe o que fala, e que não adianta questionar suas sugestões e não seguir seus conselhos, pois as coisas sempre acontecem como ele prevê, é uma pessoa muito sábia e experiente; tamanha é a minha admiração, respeito e carinho, pois, sei que se não fosse por ele acreditar, mais do que eu mesma, eu não teria ido muito longe; por isso, só me resta ser eternamente grata pela

paciência, dedicação, discussões e ajuda nesse trabalho; e pela amizade e ensinamentos para a vida;

À minha amiga, Priscilla Paci Araujo, pelos longos anos de convivência nessa caminhada, que já vem desde a graduação em 2002 até os dias de hoje no doutorado (2014);

Aos meus queridos amigos e companheiros de estudos que também vieram de Rondônia assim como eu e já concluíram suas jornadas no Programa de Pós-Graduação da UnB, a Dr^a. Eliane Silva Leite, Dr^a. Anailde Ferreira da Silva e o Dr. Juliano Alves de Deus, pela amizade, pelas ajudas nas mais diversas dificuldades, e por momentos de convivência e distração nesse período longe de casa;

À minha amiga, Lusinete Viana, pela amizade regrada sempre de muito bom humor, por toda ajuda e pelas acolhidas em sua casa durante as idas e vindas à Brasília nesse período de conclusão do Doutorado;

À todos os meus amigos de Rondônia, não menos importantes mas que não citarei aqui os nomes um à um, pela expectativa da conclusão desse trabalho, pela amizade e compreensão da minha ausência nessa fase;

Ao Leandro, amigo e companheiro de trabalho, pelas instruções e ajuda nas medidas de Birrefringência Magnética Estática e por vários outros momentos esclarecendo dúvidas, e em momentos de conversas e distração;

Ao Alexandre Adriano (Turista) pela amizade e por toda ajuda sempre com muita boa vontade nesses últimos oito meses do doutorado;

Aos meus amigos/colegas de mestrado e doutorado, os mais antigos, Pedro Dias, Fernando Mendes (Minimim), Áderson Miranda, Deise Machado, Franciscarlos Gomes, Cléver Stein, André Telles (Bombeiro), Leandro Belo, Fábio Nakagomi (Japonês), André Filho, Alisson Xavier, Igor Bruno (Cachaça), e os mais novos, Mônica Abreu (Moniquinha), Tatiane Muniz (Tati), Andrielle Prado, Ariane Padolfo, Lizbet Leon, Camila Letti, Mário Altoé, Júnior Coelho, Will Sandes e todos que não citei os nomes mas que levarei guardados na memória e no coração, pela amizade e pelas horas de conversas descontraídas nos corredores do ICC ao longo do mestrado e doutorado;

À todos os colegas de Brasília pelos momentos de convívio;

Ao Marcelo Parise do laboratório de síntese de FMs do IF-UnB, pelos auxílios na manipulação das amostras, pela amizade e conversas de distração;

Ao Prof. Dr. José Antônio H. Coaquira pelas medidas de magnetização, realizadas no Instituto de Física da UnB;

Ao Prof. Dr. Paulo E. N. Souza, pelas medidas de magnetização realizadas no Laboratório de Propriedades Físicas - Grupo de Supercondutividade e Magnetismo na Universidade Federal de São Carlos em São Carlos - SP;

À Dr^a. Ewa Mosiniewicz-Szablewska, pelas medidas de magnetização realizadas no Instituto de Física, Polish Academy of Sciences, Warsaw na Polônia;

Aos professores com os quais cursei disciplinas;

Ao professor Dr. Vijayendra K. Garg e sua esposa Prof.^a Dr^a. Reva Garg pela amizade, receptividade, preocupação e atenção durante o doutorado;

Às Professoras, Dr^a. Emília C. O. Lima do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás e Dr^a. Luciana R. Guilherme da Universidade Estadual de Goiás (na época Pós-Doc do meu orientador), pela preparação das amostras;

À Prof.^a Dr^a. Sônia Bão e sua equipe dos Laboratório de MET e MEV do Departamento de Biologia Molecular da UnB, por possibilitar a realização das medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura;

À Dr^a. Luciana R. Guilherme pelas medidas de Raio-X realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás;

Ao Prof. Dr. Paulo E. N. Souza e Fábio Nakagomi, por todo empenho e pelas instruções e acompanhamento durante as medidas de raios-X no LNLS;

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), CNPEM/MCT por possibilitar a realização das medidas de raios-X;

Ao Departamento de Física de Porto Velho, à Direção do Núcleo de Ciências Exatas e da Terra e à Universidade Federal de Rondônia, pela concessão do afastamento de 6 meses e várias licenças para que esse trabalho fosse concluído;

A todos os meus alunos que ficaram na torcida por esse título;

Aos funcionários da secretaria da Pós-Graduação, que sempre atenderam-me com muita cortesia a atenção;

Ao Daniel, secretário do meu orientador, que estava sempre disposto a ajudar nas necessidades rotineiras durante esse trabalho;

Ao INCT-Nanobiotecnologia pelos auxílios concebidos para participação em encontros e congressos;

Ao Instituto de Física da UnB;

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

Resumo

Fluidos magnéticos (FMs) são suspensões coloidais estáveis, que consistem em nanopartículas magnéticas suspensas em um líquido carreador, que pode ser orgânico ou inorgânico. As nanopartículas magnéticas investigadas nessa tese são ferritas cúbicas que apresentam um comportamento magnético, que varia em função da temperatura e do diâmetro. Além de numerosas aplicações industriais e biomédicas, FMs podem ser utilizados com sucesso para introduzir nanopartículas magnéticas em matriz de certos materiais. Dentre as aplicações industriais com a utilização de FMs, uma possível será a vermiculita magnética, objeto da patente PI0513014-0A de 31-08-2005, (LIMA, 2008). O foco principal do uso das nanopartículas magnéticas na vermiculita está na possibilidade do aumento da eficiência, pelo método de separação magnética, no processo de retirada de óleos (como o petróleo) e metais pesados derramados em água, em grande escala, como em casos de desastres ecológicos em rios e mares, e a possibilidade do reaproveitamento do material utilizado e removido da água. Assim, nesse trabalho estudou-se o comportamento magnético de compósitos de vermiculita expandida mineral (VM) tratada com diferentes FMs. As análises concentram-se em dois compósitos magnéticos (CMs) e três FMs. Os FMs utilizados foram: FMI (fluido magnético iônico - I), FM1 (fluido magnético iônico - 1) e FMB1 (fluido magnético com bicamada surfactada - 1). Os CMs utilizados foram: VFM1-24h (vermiculita tratada com o FM1 por um tempo de 24h de adsorção) e VFMB1-24h (vermiculita tratada com o FMB1 por um tempo de 24h de adsorção). O FMB1 é constituído de nanopartículas magnéticas revestidas com dupla camada surfactada e dispersas em água destilada. As amostras dos FMs contêm nanopartículas de óxido de ferro maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) obtidas pela oxidação da magnetita (Fe_3O_4) e foram preparadas pelo método de coprecipitação química. Nessa tese foram feitas caracterização estrutural e microscópica das nanopartículas na forma de pós utilizando a Difração de Raios-X, para obter informações sobre a formação das nanopartículas; Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), para obter informações acerca dos diâmetros médios e polidispersão das nanopartículas e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), para obter informação da composição da vermiculita mineral. Ademais, as propriedades magneto-ópticas dos FMs foram investigadas utilizando a técnica de Birrefringência Magnética Estática (BME) enquanto

as propriedades magnéticas (fluidos e compósitos magnéticos) foram investigadas por meio da técnica de Magnetização - Magnetometria de Amostra Vibrante - VSM (Foner). As medidas de curvas de Magnetização (MXH) dos CMs e FMs foram obtidas em três temperaturas, de hélio líquido à ambiente, revelando diferentes parâmetros magnéticos. Para a análise dos dados de BME e MXH foi utilizado um modelo de ajuste que leva em consideração estruturas de aglomerados (dímeros, trímeros, etc) e partículas isoladas. Assim, através dos ajustes dos dados de MXH, utilizando-se uma função Langevin de primeira ordem modificada, foi possível observar o comportamento magnético nesses materiais e a sua resposta magnética quando submetidos a baixos valores de campos magnéticos. Em particular, as análises dos dados de magnetização indicam a presença de partículas isoladas e aglomerados, de acordo com o meio hospedeiro e de acordo com a temperatura em que as nanopartículas são submetidas.

Palavras-chave: Vermiculita, fluidos magnéticos, magnetização, compósitos, dímeros, aglomerados, interações.

Abstract

Magnetic fluids (MFs) are stable colloidal suspensions, comprising magnetic nanoparticles suspended in a carrier liquid which can be organic or inorganic. The employed magnetic nanoparticles are cubic ferrites, revealing magnetic behavior that varies depending on the temperature and size. In numerous industrial and biomedical applications, MFs can be used successfully to introduce magnetic nanoparticles into different templates. Among the industrial applications using MFs one emphasizes the production of magnetic vermiculite, described in the PI0513014 - 0A of 31-08-2005 (LIMA, 2008) patent. The main focus of the use of magnetic nanoparticles encapsulated within vermiculite is to enhance the efficiency of the magnetic separation process, mainly applied for oil and heavy metals removal out from water bodies, such as in ecological disasters, and the vary possibility of recycling the composite material for further use. Thus, in this work we studied the magnetic behavior of composites based on thermal expanded mineral vermiculite (MV) after treatment with different MFs. The analysis was focused on three MFs and two magnetic composites (MCs). The used MFs were: IMF (ionic magnetic fluid - I), MF1 (ionic magnetic fluid - 1) and MFB1 (magnetic fluid bilayer with surfactada - 1). The used MCs were: VMF1-24h (vermiculite treated with MF1 for a time of 24 hours adsorption) and VMFB1-24h (vermiculite treated with MFB1 for a time of 24 hours adsorption). The MFB1 is composed of magnetic nanoparticles surface-coated with a double molecular layer and dispersed in distilled water. The MFs samples containing iron oxide nanoparticles of maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) obtained by oxidation of magnetite (Fe_3O_4), were prepared by chemical co-precipitation. In this thesis structural and morfological characterization of the nanoparticles were made using X- ray diffraction and Transmission Electron Microscopy (TEM), the latter providing information about the average size and size dispersity. Scanning Electron Microscopy (SEM) was used to assess the composition of the mineral vermiculite. The magneto-optical properties of the MFs were investigated using the Static Magnetic Birefringence (SMB) technique whereas the magnetic properties (MFs and MCs) were investigated using Magnetization measurements - Vibrating Sample Magnetometer - VSM (Foner). The magnetization curves (MXH) of MFs and MCs were obtained at three temperatures, from liquid helium to room temperature, re-

vealing different magnetic parameters. For the analysis of the SMB and MXH data a fitting model taking into account clusters (dimers, trimers, etc.) and individual particles was used. The MXH data were fitted using a modified first-order Langevin function, thus assessing the materials' magnetic behavior and their magnetic response at lower magnetic field. In particular, the magnetization data's analysis indicates the presence of both isolated particles and agglomerates, influenced by the nature of the hosting template and the temperature to which the nanoparticles are subjected.

Keywords: Vermiculite, magnetic fluids, magnetization, composites, dimers, agglomerates, interactions

Sumário

Agradecimentos	3
Resumo	6
Abstract	8
Lista de Tabelas	13
Lista de Figuras	14
Introdução	23
1 Nanopartículas magnéticas e Fluidos magnéticos	26
1.1 Magnetismo e Nanopartículas magnéticas	27
1.1.1 Anisotropia magnética	30
1.1.2 Domínios e processos de magnetização	31
1.1.2.1 Movimento de paredes	33
1.1.2.2 Rotação	34
1.1.3 Superparamagnetismo e coercividade das partículas	36
1.1.4 Propriedades estruturais e magnéticas	39
1.1.5 Modelo de Barreira de Energia	44
1.2 Fluidos Magnéticos e Estabilidade	46
1.2.1 Tratamentos da superfície das nanopartículas para aplicações via fluido magnético	48
2 Vermiculita e Amostras	51
2.1 Vermiculita	51
2.1.1 Tratamento térmico da vermiculita	53
2.2 Amostras	54
2.2.1 Síntese dos fluidos magnéticos	55

<i>SUMÁRIO</i>	11
2.2.2 Incorporação de nanopartículas magnéticas na vermiculita	57
3 Caracterização Estrutural e Microscópica	58
3.1 Difração de Raios-X	58
3.1.1 Difractogramas e análises das amostras	59
3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão	62
3.2.1 Micrografias e análises das amostras	63
3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	67
3.3.1 Micrografias e análises das amostras	68
4 Técnicas de Caracterização Magnética	71
4.1 Birrefringência Magnética Estática	71
4.1.1 O fenômeno Birrefringência Óptica	71
4.1.2 A técnica de Birrefringência Magnética Estática	72
4.1.2.1 Aparato Experimental	74
4.1.3 Modelo de análise para curvas de Birrefringência Magnética Estática	76
4.1.4 Exemplos da utilização da técnica e do modelo	79
4.2 Magnetização	81
4.2.1 A técnica de Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)	81
4.2.1.1 Aparato experimental	82
4.2.2 Modelo de análise para curvas $M \times H$	84
4.2.3 Exemplos da utilização da técnica e do modelo	88
5 Resultados Experimentais e Análises - Parte I	89
5.1 Birrefringência Magnética Estática	89
6 Resultados Experimentais e Análises - Parte II	96
6.1 Curvas de Magnetização MXH	96
7 Resultados Experimentais e Análises - Parte III	106
7.1 As análises	106
7.1.1 Diferenças normalizadas	106
7.2 Ajustes	111
7.2.1 Comparando o FMB1 com o compósito VFMB1-24h	114
7.2.2 Comparando os dois compósitos VFM1-24h e VFMB1-24h	121
8 Resultados Experimentais e Análises - Parte IV	130
8.1 Análises das contribuições a, b e p	130

<i>SUMÁRIO</i>	12
9 Resultados Experimentais e Análises - Parte V	157
9.1 Análises dos compósitos - curvas com as três temperaturas	157
9.2 Análises dos compósitos com suas contribuições lineares	159
9.3 Comparando VFM1-24h com VFMB1-24h	165
9.4 Comparando curvas de BME com curvas de MXH	170
Conclusões e Perspectivas	174
Referências Bibliográficas	177

Lista de Tabelas

1.1	Propriedades gerais de alguns óxidos de ferro	40
2.1	Amostras produzidas.	55
3.1	Parâmetros obtidos por difração de raios-X da amostra FMI e valores de ficha padrão JCPDS-ICDD-1996.	62
3.2	Parâmetros obtidos por difração de raios-X das amostras FM1 e FMB1, e valores obtidos da transposição dos picos da ficha padrão JCPDS-ICDD-1996 para $\lambda = 1,37761 \text{ \AA}$	62
3.3	Diâmetros médios obtidos para nanopartículas dos FMs	66
3.4	Comparação dos valores dos diâmetros médios obtidos por difração de raios-X e MET.	67
4.1	Valores obtidos nos ajustes para as diluições citadas na tabela.	81
5.1	Parâmetros ajustados das medidas de Birrefringência Magnética Estática . .	94
6.1	Amostras estudadas pela técnica VSM.	96
6.2	Temperaturas das medidas de $M \times H$	97
8.1	Parâmetros obtidos pelos ajustes das curvas MXH, trecho x.	155
8.2	Parâmetros obtidos pelos ajustes das curvas MXH, trecho y.	155
8.3	Parâmetros obtidos pelos ajustes das curvas MXH.	156
8.4	Parâmetros obtidos pelos ajustes das curvas MXH.	156
9.1	Parâmetros obtidos dos ajustes das medidas de BME e magnetização MXH. .	173

Lista de Figuras

1.1	Hipotética parede de domínio de 180 com espessura zero (CULLITY; GRAHAM, 2009).	32
1.2	Estrutura de uma parede de domínio 180 ^o (CULLITY; GRAHAM, 2009). . .	33
1.3	Regiões da curva de magnetização (CARR, 1969; CULLITY; GRAHAM, 2009). . .	35
1.4	Varição da permeabilidade (μ) com o campo (H) (CARR, 1969; CULLITY; GRAHAM, 2009).	36
1.5	Representação qualitativa da magnetização de materiais ferromagnéticos, superparamagnéticos e paramagnéticos quando um campo magnético é aplicado sobre eles (SILVEIRA, 2006).	36
1.6	Varição da coercividade intrínseca H_{ci} com o diâmetro D da nanopartícula. (CULLITY, 1972).	37
1.7	Modelos de formas de associação de partículas: (A) modo <i>fanning</i> e (B e C) modo <i>coerente</i> (CULLITY, 1972).	41
1.8	Representação esquemática de dímeros: (A) tipo <i>fanning</i> e (B) tipo <i>coerente</i> (CULLITY, 1972).	42
1.9	Coercividades calculadas para cadeias alinhadas n-esfera (A e B) e esferóides prolate de razão axial n (C) (CULLITY, 1972).	44
1.10	Representação de tipos de fluidos magnéticos num meio polar: (a) fluido magnético iônico; (b) fluido magnético surfactado híbrido.	50
2.1	Estrutura cristalina da Vermiculita (SILVEIRA, 2005).	52
2.2	Vermiculita na forma expandida e crua (SILVA, 2006).	54
2.3	Ilustração dos processos de síntese dos FMs.	56
3.1	Difratograma de raios-X da amostra FMI.	60
3.2	Difratograma de raios-X da amostra FM1.	61
3.3	Difratograma de raios-X da amostra FMB1.	61

3.4	Histograma com o diâmetro médio e polidispersão das partículas da amostra FM1 e imagem de MET da amostra com escala de 100 nm.	64
3.5	Histograma com o diâmetro médio e polidispersão das partículas da amostra FMB1 e imagem de MET da amostra com escala de 100 nm.	65
3.6	Histograma com o diâmetro médio e polidispersão das partículas da amostra VFM1-24h e imagem de MET da amostra com escala de 100 nm.	65
3.7	Histograma com o diâmetro médio e polidispersão das partículas da amostra VFMB1-24h e imagem de MET da amostra com escala de 100 nm.	66
3.8	Espectro obtido pelo EDX no MEV, com a imagem inserida à direita, do porta-amostra utilizado.	69
3.9	Espectro obtido pelo EDX no MEV, com a imagem inserida à direita, da amostra VM.	69
3.10	Espectro obtido pelo EDX no MEV, com a imagem inserida à direita, da amostra VFM1-24h.	70
4.1	Crio-microscopia de transmissão. (a) micrografia a campo nulo; (b) micrografia no campo de saturação. Barra de escala de 200 nm (BUTTER et al., 2003).	74
4.2	Diagrama de blocos do sistema utilizado para as medidas de birrefringência magnética estática.	75
4.3	Amostra padrão K001 várias diluições.	80
4.4	Amostra padrão K001 várias diluições.	80
4.5	Forma simplificada do magnetômetro de amostra vibrante (VSM). (1) alto-falante transdutor, (2) suporte cônico de copo de papel, (3) haste não magnética, (4) amostra de referência, (5) amostra, (6) Bobinas de referência, (7) bobinas da amostra, (8) polos magnéticos, (9) recipiente de metal (FONER, 1959).	84
4.6	Curva de magnetização normalizada (trecho X) para amostra de fluido magnético SL, à temperatura ambiente, com as contribuições proposta no modelo, sendo (a) função $F_a(H)$, (b) função $F_b(H)$, (c) fração de partículas do tipo a, (d) fração de partículas do tipo b (LEITE, 2013).	88
5.1	Curvas de medidas de BME das amostras FM1 e FMB1 ajustadas.	89
5.2	Curvas de medidas de BME das amostras FM1 e FMB1 ajustadas e normalizadas ao valor de saturação (I_S).	90
5.3	Curvas de medidas de BME das amostras FM1 e FMB1 ajustadas e comparadas com a amostra padrão (K001) em duas diluições.	91

5.4	Curvas de medidas de BME das amostras FM1 e FMB1 ajustadas e comparadas com a amostra padrão (K001) em duas diluições para baixos campos.	91
5.5	Curvas de medidas de BME das amostras FM1 e FMB1 ajustadas e comparadas com a amostra padrão (K001) em duas diluições normalizadas.	92
5.6	Curvas de medidas de BME das amostras FM1 e FMB1 ajustadas e comparadas com a amostra padrão (K001) em duas diluições normalizadas para baixos campos.	92
5.7	Curvas de medida de BME da amostra FM1 e FMB1 ajustadas e suas contribuições do tipo B e P normalizadas.	94
5.8	Medidas de BME das duas amostra FM1 e FMB1 e contribuições.	95
6.1	Ciclos de histerese da amostra VFM1 - 1 h, trechos x e y de -20 à 20 kOe.	99
6.2	Ciclos de histerese da amostra VFM1 - 24 h, trechos x e y de -20 à 20 kOe.	99
6.3	Ciclos de histerese da amostra VFMB1 - 1 h, trechos x e y de -20 à 20 kOe.	100
6.4	Ciclos de histerese da amostra VFMB1 - 24 h, trechos x e y de -20 à 20 kOe.	100
6.5	Ciclos de histerese da amostra VFM2 - 1 h, trechos x e y de -20 à 20 kOe.	101
6.6	Ciclos de histerese da amostra VFM2 - 24 h, trechos x e y de -20 à 20 kOe.	101
6.7	Ciclos de histerese da amostra VFMB2 - 1h, trechos x e y de -20 à 20 kOe.	102
6.8	Ciclos de histerese da amostra VFMB2 - 24 h, trechos x e y de -20 à 20 kOe.	102
6.9	Ciclos de histerese da amostra VM, trechos x e y de -20 à 20 kOe.	103
6.10	Ciclos de histerese da amostra VFMB1 - 1 h, trechos x e y de -20 à 20 kOe.	103
6.11	Ciclos de histerese da amostra VFMB2 - 1 h, trechos x e y de -20 à 20 kOe.	104
7.1	Diferença entre os pontos experimentais do trecho x do ciclo de histerese da amostra FMI.	107
7.2	Diferença entre os pontos experimentais do trecho y do ciclo de histerese da amostra FMI.	107
7.3	Diferença entre os pontos experimentais dos trechos x e y do ciclo de histerese da amostra FMI.	108
7.4	Diferença entre os pontos experimentais de -2,0 à 2,0 kOe dos trechos x e y do ciclo de histerese da amostra FMI.	108
7.5	Diferença entre os pontos experimentais e ajuste de -2,0 à 2,0 kOe dos trechos x e y do ciclo de histerese da amostra FMI.	109
7.6	Curva de magnetização experimental e teórica normalizada (M/M_s) para amostra FMI à temperatura de 4,3 K do trecho y com as curvas das funções $F_a(H)$ e $F_b(H)$, normalizadas aos seus máximos, que contribuem no modelo de ajuste.	110

7.7	Curva de magnetização trecho x e y da amostra FMI com H variando de -20 à 20 kOe.	112
7.8	Curva de magnetização trecho x e y da amostra FMI com H variando de -2,0 à 2,0 kOe para melhor visualização do trecho.	112
7.9	Curva de magnetização trecho x e y da amostra FMI com H variando de -20 à 20 kOe.	113
7.10	Curva de magnetização trecho x e y da amostra FMI com H variando de -2,0 à 2,0 kOe para melhor visualização do trecho.	113
7.11	Curva de magnetização trecho x e y da amostra FMB1 com H variando de -20 à 20 kOe.	115
7.12	Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFMB1-24h com H variando de -20 à 20 kOe.	115
7.13	Curva de magnetização trecho x e y da amostra FMB1 com H variando de -2,0 à 2,0 kOe.	116
7.14	Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFMB1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe.	116
7.15	Curva de magnetização trecho x e y da amostra FMB1 com H variando de -20 à 20 kOe.	117
7.16	Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFMB1-24h com H variando de -20 à 20 kOe.	117
7.17	Curva de magnetização trecho x e y da amostra FMB1 com H variando de -2,0 à 2,0 kOe.	118
7.18	Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFMB1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe.	118
7.19	Curva de magnetização trecho x e y da amostra FMB1 com H variando de -20 à 20 kOe.	119
7.20	Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFMB1-24h com H variando de -20 à 20 kOe.	119
7.21	Curva de magnetização trecho x e y da amostra FMB1 com H variando de -2,0 à 2,0 kOe.	120
7.22	Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFMB1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe.	120
7.23	Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFM1-24h com H variando de -20 à 20 kOe.	122
7.24	Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFMB1-24h com H variando de -20 à 20 kOe.	122

7.25	Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFM1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe para melhor visualização do trecho.	123
7.26	Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFMB1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe para melhor visualização do trecho.	123
7.27	Curva de magnetização teórica trecho x e y da amostra VFM1-24h simulando H de -150 à 150 kOe.	124
7.28	Curva de magnetização teórica trecho x e y da amostra VFMB1-24h simulando H de -150 à 150 kOe.	124
7.29	Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFM1-24h com H variando de -20 à 20 kOe.	125
7.30	Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFMB1-24h com H variando de -20 à 20 kOe.	125
7.31	Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFM1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe para melhor visualização do trecho.	126
7.32	Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFMB1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe para melhor visualização do trecho.	126
7.33	Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFM1-24h com H variando de -20 à 20 kOe.	127
7.34	Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFMB1-24h com H variando de -20 à 20 kOe.	127
7.35	Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFM1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe para melhor visualização do trecho.	128
7.36	Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFMB1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe para melhor visualização do trecho.	128
8.1	Curva de magnetização trecho x da amostra FMI com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.	132
8.2	Curva de magnetização trecho x da amostra FMI com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.	132
8.3	Curva de magnetização trecho y da amostra FMI com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.	133
8.4	Curva de magnetização trecho y da amostra FMI com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.	133
8.5	Curva de magnetização trecho x da amostra FMI com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.	134
8.6	Curva de magnetização trecho x da amostra FMI com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.	134

8.7	Curva de magnetização trecho y da amostra FMI com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.	135
8.8	Curva de magnetização trecho y da amostra FMI com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.	135
8.9	Curva de magnetização trecho x da amostra FMB1 com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.	136
8.10	Curva de magnetização trecho x da amostra FMB1 com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.	137
8.11	Curva de magnetização trecho y da amostra FMB1 com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.	137
8.12	Curva de magnetização trecho y da amostra FMB1 com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.	138
8.13	Curva de magnetização trecho x da amostra FMB1 com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.	138
8.14	Curva de magnetização trecho x da amostra FMB1 com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.	139
8.15	Curva de magnetização trecho y da amostra FMB1 com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.	139
8.16	Curva de magnetização trecho y da amostra FMB1 com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.	140
8.17	Curva de magnetização trecho x da amostra FMB1 com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.	140
8.18	Curva de magnetização trecho x da amostra FMB1 com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.	141
8.19	Curva de magnetização trecho x da amostra VFM1-24h com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.	141
8.20	Curva de magnetização trecho x da amostra VFM1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.	142
8.21	Curva de magnetização trecho y da amostra VFM1-24h com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.	142
8.22	Curva de magnetização trecho y da amostra VFM1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.	143
8.23	Curva de magnetização trecho x da amostra VFM1-24h com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.	143
8.24	Curva de magnetização trecho x da amostra VFM1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.	144

8.25	Curva de magnetização trecho y da amostra VFM1-24h com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.	144
8.26	Curva de magnetização trecho y da amostra VFM1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.	145
8.27	Curva de magnetização trecho x da amostra VFM1-24h com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b.	145
8.28	Curva de magnetização trecho x da amostra VFM1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.	146
8.29	Curva de magnetização trecho y da amostra VFM1-24h com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.	146
8.30	Curva de magnetização trecho y da amostra VFM1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.	147
8.31	Curva de magnetização trecho x da amostra VFMB1-24h com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.	147
8.32	Curva de magnetização trecho x da amostra VFMB1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.	148
8.33	Curva de magnetização trecho y da amostra VFMB1-24h com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.	148
8.34	Curva de magnetização trecho y da amostra VFMB1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.	149
8.35	Curva de magnetização trecho x da amostra VFMB1-24h com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.	149
8.36	Curva de magnetização trecho x da amostra VFMB1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.	150
8.37	Curva de magnetização trecho y da amostra VFMB1-24h com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.	150
8.38	Curva de magnetização trecho y da amostra VFMB1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.	151
8.39	Curva de magnetização trecho x da amostra VFMB1-24h com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.	151
8.40	Curva de magnetização trecho x da amostra VFMB1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.	152
8.41	Curva de magnetização trecho y da amostra FMB1 com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.	152
8.42	Curva de magnetização trecho y da amostra FMB1 com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.	153

8.43	Curva de magnetização trecho y da amostra VFMB1-24h com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.	153
8.44	Curva de magnetização trecho y da amostra VFMB1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.	154
9.1	Dados experimentais e ajustes com H variando de -20,0 à 20,0 kOe do trecho x do ciclo de histerese da amostra VFM1-24h.	158
9.2	Dados experimentais e ajustes com H variando de -20,0 à 20,0 kOe do trecho x do ciclo de histerese da amostra VFMB1-24h.	158
9.3	Dados experimentais e ajuste com H variando de -20,0 à 20,0 kOe da amostra VFM1-24h na temperatura de 10,0 K.	159
9.4	Dados experimentais e ajuste com H variando de -20,0 à 20,0 da amostra VFM1-24h na temperatura de 125,0 K.	160
9.5	Dados experimentais e ajuste com H variando de -20,0 à 20,0 kOe da amostra VFM1-24h na temperatura de 300,0 K.	160
9.6	Coefficientes lineares (EH) obtidos dos ajustes \times campo (H) em termos da temperatura (T).	161
9.7	Dados experimentais e ajuste com H variando de -20,0 à 20,0 kOe da amostra VFMB1-24h na temperatura de 10,0 K.	162
9.8	Dados experimentais e ajuste com H variando de -20,0 à 20,0 da amostra VFMB1-24h na temperatura de 125,0 K.	162
9.9	Dados experimentais e ajuste com H variando de -20,0 à 20,0 kOe da amostra VFMB1-24h na temperatura de 300,0 K.	163
9.10	Coefficientes lineares (EH) obtidos dos ajustes \times campo (H) em termos da temperatura (T).	164
9.11	Curva dos coeficientes lineares (EH) obtidos dos ajustes por temperatura (T).	165
9.12	Curvas de magnetização experimental de 0 à 20 kOe na temperatura de 125,0 K, normalizadas e sem a contribuição linear EH das amostras VFM1-24h e VFMB1-24h.	166
9.13	Curvas de magnetização teóricas de 0 à 20 kOe na temperatura de 125,0 K, normalizadas e sem a contribuição linear EH das amostras VFM1-24h e VFMB1-24h	166
9.14	Curvas de magnetização experimental de 0 à 10 kOe na temperatura de 125,0 K, normalizadas e sem a contribuição linear EH das amostras VFM1-24h e VFMB1-24h.	167
9.15	Curvas de magnetização teóricas de 0 à 10 kOe na temperatura de 125,0 K, normalizadas e sem a contribuição linear EH das amostras VFM1-24h e VFMB1-24h.	167

9.16	Curvas de magnetização experimental de 0 à 20 kOe na temperatura de 300,0 K, normalizadas e sem a contribuição linear EH das amostras VFM1-24h e VFMB1-24h.	168
9.17	Curvas de magnetização teóricas de 0 à 20 kOe na temperatura de 300,0 K, normalizadas e sem a contribuição linear EH das amostras VFM1-24h e VFMB1-24h.	168
9.18	Curvas de magnetização experimental de 0 à 10 kOe na temperatura de 300,0 K, normalizadas e sem a contribuição linear EH das amostras VFM1-24h e VFMB1-24h.	169
9.19	Curvas de magnetização teóricas de 0 à 10 kOe na temperatura de 300,0 K, normalizadas e sem a contribuição linear EH das amostras VFM1-24h e VFMB1-24h.	169
9.20	Curvas de medidas de BME das amostras FM1 e FMB1 de 0 à 4 kOe em temperatura ambiente ajustadas e normalizadas.	170
9.21	Curvas de magnetização experimental de 0 à 10 kOe, normalizadas e sem a contribuição linear EH das amostras VFM1-24h e VFMB1-24h.	171
9.22	Curvas de magnetização teóricas de 0 à 10 kOe, normalizadas e sem a contribuição linear EH das amostras VFM1-24h e VFMB1-24h.	171
9.23	Curvas de magnetização experimental de 0 à 20 kOe, normalizadas e sem a contribuição linear EH das amostras VFM1-24h e VFMB1-24h.	172
9.24	Curvas de magnetização teóricas de 0 à 20 kOe, normalizadas e sem a contribuição linear EH das amostras VFM1-24h e VFMB1-24h.	172

Introdução

Muitas invenções tecnológicas surgiram com propósitos de vencer obstáculos em situações de conflito entre as nações e, posteriormente, muitas das descobertas foram sendo aplicadas nas mais diversas áreas. Com o passar dos anos, cada vez mais, a ciência tem buscado proporcionar melhorias à humanidade, por meio de novas tecnologias. Os estudos em nanociência têm crescido enormemente nos últimos anos, ela possui caráter multidisciplinar que está permitindo grandes avanços em várias direções. O fluido magnético (FM) representa não somente um nanomaterial típico, mas um pioneiro no mercado de produtos nanotecnológicos, decorrente das propriedades magnéticas apresentadas na sua forma líquida. Assim, o surgimento de novas ideias ocorre à medida que se desenvolve um maior domínio das propriedades dos fluidos magnéticos, tendo como vertentes principais as aplicações tecnológicas industriais e biomédicas (LAVACA et al., 1999; SEGAL et al., 2000; MACAROFF et al., 2006; MOSINIEWICZ-SZABLEWSKA; SAFARIKOVA; SAFARIK, 2007; LEITE, 2013).

Fluidos magnéticos (FMs) são suspensões coloidais estáveis, que consistem em partículas magnéticas na escala nanométrica suspensas em um líquido carreador, podendo esse ser orgânico ou inorgânico enquanto aquelas são essencialmente nanopartículas de ferritas que apresentam um comportamento magnético dependente da temperatura e da dimensão. Em temperatura ambiente ou em seu estado líquido o comportamento de um FM é (considerado) superparamagnético. Além de numerosas aplicações industriais e biomédicas, os FMs podem ser utilizados com sucesso para introduzir nanopartículas magnéticas em matrizes de materiais porosos. Dentre as aplicações industriais baseadas em FMs uma possível está relacionada à vermiculita magnética, objeto da patente PI0513014-0A de 31-08-2005 (LIMA, 2008). O foco principal do uso das nanopartículas magnéticas na vermiculita está na possibilidade de utilizar a técnica de separação magnética para o aumento da eficiência do processo da remoção de óleo e metais pesados derramados em água, como nos casos de desastres ecológicos em grande escala, com a possibilidade do reaproveitamento do material magnético utilizado. Assim, a proposta desse trabalho de tese é a de utilizar FMs e a vermiculita mineral expandida (VM) como matriz para a produção de compósitos magnéticos (CMs) devido às suas propriedades e ao seu potencial de mercado. A vermiculita é um mineral com várias apli-

cações, dentre elas a utilização na remoção de petróleo derramado em água. Considerando que a vermiculita é um bom carreador e absorvente, proporcionado por sua estrutura lamelar expansiva e trocas catiônicas de interstício, há o interesse em investigar e tentar controlar a incorporação de nanopartículas magnéticas, sintetizadas via rota química, de diferentes tamanhos e coberturas específicas, via FMs, utilizando diferentes tempos de adsorção e seguindo uma metodologia com critérios de padronização.

Considerando que o desenvolvimento de um CM direcionado para a aplicação em despoluição ambiental é um processo complexo, que exige investigações em diferentes direções, envolvendo múltiplos passos ainda não dominados completamente, é importante construir uma compreensão mais profunda das propriedades magnéticas das nanopartículas nos FMs e CMs preparados. Assim, é imprescindível que diversos testes magnéticos sejam feitos para o melhor conhecimento do comportamento desses materiais como uma das metas a cumprir para se chegar ao produto final com potencialidades de ser lançado no mercado. Logo, o comportamento das nanopartículas magnéticas encapsuladas numa matriz de vermiculita, em função de parâmetros morfológicos e magnéticos, foi a motivação para a realização dessa tese, que teve os primeiros estudos realizados nos trabalhos de mestrado de SILVA (2009) e ARAUJO (2009), onde foram feitas as primeiras investigações sobre esse assunto com resultados bastante promissores.

Portanto, o objetivo dessa tese é estudar as propriedades magnéticas de nanopartículas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) de diferentes diâmetros, suspensas na forma de fluido magnético iônico e funcionalizadas com bicamada hidrofílica e suspensas na forma de fluido magnético surfactado em meio aquoso, para serem posteriormente introduzidas na matriz da vermiculita mineral expandida (VM). As propriedades desses materiais magnéticos foram analisadas utilizando-se um modelo que leva em consideração as contribuições de partículas monodomínios e multidomínios magnéticos e/ou sistemas de cadeias que podem apresentar comportamento semelhante a esses, sendo descritas como partículas isoladas e aglomerados (GONÇALVES, 2004). Foram investigadas as propriedades magneto-ópticas dos FMs utilizando-se a técnica de Birrefringência Magnética Estática (BME) enquanto que as propriedades magnéticas dos FMs e CMs foram investigadas por meio da técnica de Magnetização - Magnetometria de Amostra Vibrante - VSM (Foner). O conjunto dos resultados experimentais obtidos por essas técnicas, relacionados às propriedades magnéticas dos FMs e CMs, será apresentado e discutido. Será demonstrado que o comportamento magnético desses materiais é sensível ao padrão da distribuição de tamanho das nanopartículas (determinada por meio da Microscopia Eletrônica de Transmissão), ou seja, que

deve existir uma distribuição do campo de interação entre as partículas que pode estar relacionado à distribuição de campo de anisotropia para sistemas onde exista uma distribuição de diâmetros das mesmas, que é mais perceptível para baixos valores de campo, sendo que a interpretação das propriedades magnéticas deve levar em conta tais distribuições. Assim, para caracterizar e obter informações estrutural e microscópica dos materiais foram utilizadas as técnicas Difração de raios-X (DRX), para caracterizar a estrutura cristalina das nanopartículas magnéticas incorporadas na matriz de vermiculita e estimar os seus diâmetros médios; Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para obter os diâmetros médio e a polidispersão em diâmetro das nanopartículas magnéticas e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), para obter informações dos elementos químicos que compõem a matriz vermiculita mineral (VM) expandida.

A apresentação dessa tese está organizada seguinte forma: no capítulo 1 são descritas as principais características de nanopartículas magnéticas e propriedades dos fluidos magnéticos, fatores críticos para estabilidade coloidal e tipos de tratamentos das superfícies das nanopartículas; no capítulo 2 são apresentadas informações da matriz do compósito, vermiculita mineral, e as amostras estudadas, com descrição da síntese dos fluidos magnéticos e preparação dos compósitos; no capítulo 3 são apresentadas as técnicas de caracterização estrutural e microscópica (raios-X, Microscopia Eletrônica de Transmissão e Microscopia Eletrônica de Varredura), resultados e análises desses dados; no capítulo 4 são apresentadas as técnicas de caracterização magnética, Birrefringência Magnética Estática e Magnetização e os modelos utilizados para análise dos resultados experimentais; no capítulo 5 são apresentados os resultados e análises das medidas de BME; nos capítulos de 6 até o 8 são apresentados os resultados e as análises das medidas de Magnetização; no capítulo 9 são apresentados os resultados e as análises comparando dados de Magnetização e BME; e por fim as Conclusões e Perspectivas Futuras desse trabalho.

Capítulo 1

Nanopartículas magnéticas e Fluidos magnéticos

Com os avanços tecnológicos, cada vez mais, novos materiais na escala nano estão sendo criados em laboratórios, nesse sentido vários estudos vêm surgindo em diversas áreas de pesquisas para ampliar as aplicações de nanopartículas magnéticas via fluidos magnéticos (FM). Dentre as mais diversas aplicações já existentes, pode-se citar algumas áreas atuantes, como medicina diagnóstica e terapia, biologia e tecnologia de novos produtos eletrônicos etc (LAVACA et al., 1999; SEGAL et al., 2000; MACAROFF et al., 2006; SOLER et al., 2007; MOSINIEWICZ-SZABLEWSKA; SAFARIKOVA; SAFARIK, 2007; LEITE, 2013).

Os FMs são suspensões coloidais de partículas magnéticas com tamanho nanométrico à base de ferritas em um meio líquido que pode ser polar ou apolar (MASSART, 1982). Essas ferritas são cúbicas e apresentam a fórmula geral $M^{+2} - Fe_2O_4$, onde $M = Mn, Co, Ni, Ba, Zn, Fe$ e etc. No presente trabalho será utilizado $M = Fe$, assim o material de estudo trata-se da magnetita (Fe_3O_4), que após um processo de oxidação passa à fase maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$), considerada uma fase mais estável (MASSART, 1982; SILVEIRA, 2006), sendo essa a utilizada nos estudos desse trabalho. A estabilidade dos FMs depende diretamente do diâmetro e da camada de cobertura das nanopartículas. O diâmetro deve ser controlado de modo a diminuir a influência da força gravitacional e evitar que o fluido apresente mudança de fase coloidal ou a sedimentação dos grãos. De acordo com o tratamento da superfície das nanopartículas o FM pode ser iônico ou surfactado, assim elas podem ser mantidas afastadas por repulsão eletrostática quando cargas elétricas são induzidas em sua superfície ou repulsão estérica quando é feito o tratamento das nanopartículas com uma camada molecular com duas terminações, uma apolar voltada para a superfície da nanopartícula e a outra polar, hidrofóbica, e voltada para o meio dispersante para evitar a atração dipolar magnética e a interação do tipo Van der Waals (dipolo-dipolo elétrico) que provocam as aglomerações das nanopartículas

(BERKOVSKI, 1996).

Sabe-se que o ferro é essencial para os organismos vivos e participa de grande variedade de vias metabólicas, porém segundo BRUGIN (2007) e CORRÊA (2007) seu excesso leva à geração de radicais livres que atuam de forma nociva a várias moléculas. Assim, pensando na possibilidade de uma aplicação ambiental, outro motivo que favoreceu a escolha em utilizar-se nanopartículas de maghemita em relação à magnetita nesse trabalho, é o fato de que a maghemita, por ser uma fase do ferro mais estável, apresenta um potencial menor em causar toxicidade aos tecidos celulares de seres vivos (BRUGIN, 2007; CORRÊA, 2007).

1.1 Magnetismo e Nanopartículas magnéticas

Diversos materiais apresentam propriedades magnéticas importantes para inúmeras aplicações, e as tentativas de compreendê-las levaram a um profundo conhecimento sobre suas estruturas fundamentais (CRANGLE, 1977). Toda a matéria é, em certo sentido magnética. Em condições adequadas, suas propriedades podem indicar um forte magnetismo ou descrevem o característico comportamento magnético fraco da maioria dos materiais (CHARAP, 1969). Pode-se classificar esses materiais de acordo com a forma como respondem quando submetidos a um campo magnético em determinadas temperaturas; a essa resposta do material damos o nome de susceptibilidade magnética (χ), ela é relacionada com o campo magnético aplicado (H) através da equação 1.1 (CULLITY, 1972). Uma vez que magnetização (M) tem unidades $A \cdot cm^2/cm^3$, e H tem unidades A/cm , a χ é adimensional. Como M é a magnetização por unidade de volume, a χ também refere-se a unidade de volume e é, às vezes, chamada de susceptibilidade volumétrica e dada pelo símbolo (χ_V) (CULLITY, 1972).

$$\chi = \frac{M}{H} \frac{emu}{Oe \cdot cm^3}. \quad (1.1)$$

No estudo de certos tipos de materiais, como materiais ferro e ferrimagnéticos, as análises concentram-se em saber o total de densidade de fluxo magnético (B) produzido por um determinado campo aplicado. Muitas vezes é mais útil obter curvas de magnetização $B \times H$ do que a curva $M \times H$. A relação de B por H é chamada de permeabilidade magnética (μ'), é descrita como a razão entre B e H pela equação 1.2 (CULLITY, 1972). Desde que B seja $B = H + 4\pi M$, utilizando a relação 1.2 tem-se a equação 1.3 (CULLITY, 1972).

$$\mu' = \frac{B}{H}, \text{ (adimensional)} \quad (1.2)$$

$$\frac{B}{H} = 1 + 4\pi \left(\frac{M}{H} \right),$$

$$\mu' = 1 + 4\pi\chi . \quad (1.3)$$

A susceptibilidade magnética pode variar de 10^{-5} até 10^6 , e gerar a classificação a seguir: materiais com $\chi < 0$ e $\mu' < 1$, são ditos diamagnéticos; materiais com $\chi > 0$ e $\mu' > 1$ são ditos paramagnéticos ou antiferromagnéticos; materiais com $\chi \gg 0$ e $\mu' \gg 1$ podem ser ferromagnéticos ou ferrimagnéticos (CULLITY, 1972).

Quando uma substância é magnetizada, entende-se que o momento de dipolo magnético observado é o resultante, ou a soma vetorial dos momentos magnéticos de todos os elétrons na amostra; todas as substâncias, com exceção das diamagnéticas, apresentam momentos de dipolos magnéticos resultantes. A utilização dos termos forte e fraco para o magnetismo é uma forma comum de classificar quanto a facilidade de obter resposta magnética de um material. Sobre as classes de materiais quanto a essa resposta magnética, pode-se distingui-las pelas suas peculiaridades conforme é relacionado abaixo.

Diamagnetismo: corresponde ao tipo mais fraco de resposta magnética de um sistema; ela é negativa e da ordem de $\chi_m \sim 10^{-5}$. O diamagnetismo está presente em todos os materiais, mas só é observado quando não existem outros tipos de comportamentos magnéticos superpostos. Nos materiais diamagnéticos, os átomos possuem momento de dipolo magnético de spin e orbital total nulo, ou seja, não possuem momento de dipolo magnético intrínseco, os elétrons se movem para estabelecer uma magnetização que se opõe ao campo aplicado de acordo com a lei de Lenz (CHARAP, 1969).

Paramagnetismo: Caracteriza-se por uma pequena susceptibilidade positiva e, dependendo da sua origem, possui uma grande dependência com a temperatura; ocorre em materiais que têm momentos magnéticos intrínsecos não interagentes entre si e que na ausência de campo magnético externo a magnetização total é nula; quando submetido a um campo magnético a magnetização diminui com o aumento da temperatura.

As susceptibilidades paramagnéticas são usualmente da ordem de 10^{-3} a 10^{-5} por mol, e em temperaturas bem acima da temperatura de Curie (temperatura de transição da fase ferromagnética para a paramagnética), eles variam inversamente como a diferença entre a temperatura da medida e uma temperatura característica Θ conhecido como o ponto de Curie paramagnético do material. Assim, tem-se a relação 1.4 que é conhecida com a lei de Curie-Weiss, onde o parâmetro C é a constante de Curie; para os comportamentos magnéticos fracos tem-se $\Theta = 0$, e a relação 1.4 torna-se a relação 1.5, que é conhecida como a lei de Curie (CHARAP, 1969).

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} , \quad (1.4)$$

$$\chi = \frac{C}{T}. \quad (1.5)$$

Ferromagnetismo: Caracteriza-se por apresentar uma magnetização espontânea, ou seja, na ausência de campo magnético externo aplicado os materiais com ordenamento ferromagnético apresentam uma magnetização não nula. Esta magnetização está relacionada ao fato de materiais ferromagnéticos possuírem momentos de dipolo magnético intrínsecos interagentes que se alinham paralelamente entre si quando submetidos à temperaturas abaixo da temperatura de Curie ($T < T_C$), fazendo com que exista um campo interno sem a presença de um campo externo. Existem dois tipos de materiais ferromagnéticos, chamados de ferromagnéticos duros e ferromagnéticos moles ou doces. Esta classificação está associada à resposta magnética do material a um campo aplicado. Para distinguí-las observa-se uma propriedade chamada de coercividade, que é o campo magnético necessário para levar a magnetização do material a zero, ela é observada através de curvas de histereses. Materiais que possuem uma coercividade alta são classificados como duros e os que possuem uma coercividade baixa são chamados de moles.

Antiferromagnetismo: substâncias antiferromagnéticas têm uma pequena susceptibilidade positiva em todas as temperaturas, mas ela varia de forma peculiar com a temperatura. À primeira vista, esses materiais podem ser considerados como paramagnetos anômalos. No entanto, um estudo mais minucioso mostrou que a sua estrutura magnética é tão diferente que merece uma classificação separada. A teoria do antiferromagnetismo foi desenvolvida principalmente por Néel. A forma como a susceptibilidade de um antiferromagneto varia com a temperatura mostra que, à medida que a temperatura diminui, a χ aumenta mas passa por um máximo à uma temperatura crítica, chamada de temperatura Néel (T_N). A substância é paramagnética acima de T_N e antiferromagnética abaixo dela. T_N muitas vezes encontram-se muito abaixo da temperatura ambiente, de modo que para saber se um material paramagnético à temperatura ambiente apresenta comportamento antiferromagnético à baixas temperaturas, pode ser necessário realizar medidas de magnetização à temperaturas muito baixas. A maioria, mas não todos, dos materiais antiferromagnéticos são compostos iônicos: óxidos, sulfetos, cloretos e outros semelhantes. Eles são de grande interesse científico, com muitas aplicações nas áreas de tecnologias eletrônicas.

Ferrimagnetismo: Caracteriza-se por possuir momentos magnéticos que se opõem como os materiais antiferromagnéticos, em sub-redes diferentes, porém os momentos magnéticos possuem magnitudes diferentes apresentando uma magnetização espontânea.

A magnetização espontânea nos materiais magnéticos possui eixos preferenciais de orientações, estes são chamados de direções de anisotropia preferencial, ou seja, eixos de fácil, intermediárias e difícil magnetização; assim, na ausência de um campo externo a magne-

tização se orienta na direção do eixo fácil, que é o estado de menor energia do sistema (CULLITY, 1972). A anisotropia magnética pode estar relacionada com a superfície, com tensões mecânicas etc. As principais formas de manifestações da anisotropia magnética são: anisotropia cristalina ou magnetocristalina, anisotropia de troca ou exchange anisotropia, anisotropia de forma, anisotropia por stress ou magnetoelástica e anisotropia de superfície, que em filmes finos pode aparecer como anisotropia de superfície magnetocristalina, dipolar e magnetoelástica (CULLITY, 1972).

1.1.1 Anisotropia magnética

O comportamento das curvas de magnetização, em especial, de materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos sofre grande influência das suas propriedades magnéticas quando a magnetização varia de zero até valores da saturação. Compreender os vários fatores que afetam o tipo da curva MXH, permite entender porque alguns materiais são considerados magneticamente mole e outros duro. Um desses fatores que pode afetar fortemente o tipo da curva MXH (ou BXH) ou o tipo do ciclo de histerese, é a anisotropia magnética. Esse termo significa, simplesmente, que as propriedades magnéticas dependem da direção na qual elas são medidas, ou seja, a magnetização possui direções preferenciais que podem estar associadas aos eixos cristalinos ou à morfologia, como a forma geométrica, superfícies, degraus ou, ainda, tensões mecânicas, direções preferenciais de crescimento e outras. Assim, quando um material ferromagnético é submetido a um campo magnético, seus momentos magnéticos devem vencer uma barreira de energia, que depende da anisotropia magnética, para orientarem-se na direção do campo magnético aplicado, se essa for diferente da direção de anisotropia preferencial. Direções que necessitam de campos magnéticos mais altos para o material alcançar a saturação magnética são chamados de eixos duros. Assim, as curvas de magnetização podem mudar significativamente de acordo com a direção do campo aplicado.

Segundo GONÇALVES (2004) é possível construir estruturas magnéticas permanentes como ímãs e filmes magnéticos ou, ainda, determinar a dependência angular de fenômenos magnéticos como os magnetoelásticos e magnetoresistivos devido a estabilidade na magnetização provocada pela anisotropia magnética. Assim, na maioria das aplicações, tão importante quanto a resposta da magnitude magnética do material a estímulos externos é dependência da magnetização com os eixos preferenciais de anisotropia do material (GONÇALVES, 2004).

A anisotropia é explorada na concepção da maior parte dos materiais magnéticos de importância comercial, pois um entendimento profundo da anisotropia é importante para o conhecimento desses materiais. Como já mencionado, existem vários tipos de anisotropia, porém, apenas a anisotropia cristalina é intrínseca do material, as demais são extrínsecas ou induzidas, informações sobre esses tipos de anisotropias podem ser encontradas em várias

bibliografias que abordam o magnetismo em materiais (CULLITY; GRAHAM, 2009; CARR, 1969).

Em um sistema de nanopartículas monodomínios a energia de anisotropia magnética é proporcional ao volume V do material, e pode ser descrita como $E_B = KV$ para uma anisotropia uniaxial associada a uma barreira de energia que separa as direções de fácil magnetização; onde K é chamada de constante de anisotropia. Assim, ela é diretamente proporcional ao tamanho da partícula, quanto menor a partícula menor será a energia de anisotropia, de tal forma que, para uma tamanho característico, ela é comparável a energia térmica $k_B T$; dessa forma a barreira de energia para a magnetização reversa pode ser vencida aplicando-se um campo magnético externo ou elevando a temperatura, e o momento magnético total da partícula pode flutuar termicamente como um spin em um material paramagnético (CULLITY, 1972).

Na ausência de campo é possível determinar o comportamento de um monodomínio magnético através da relação $KV/k_B T$, e faz-se as seguintes observações: se $KV \gg k_B T$, o momento magnético está preso/alinhado na direção do eixo de anisotropia e o comportamento do sistema é ferromagnético ou ferrimagnético; se $KV \ll k_B T$, o momento magnético pode flutuar dentro do monodomínio e o comportamento do sistema é paramagnético; se $KV \approx k_B T$, flutuações térmicas são suficientes para girar o momento magnético dentro de um monodomínio e o comportamento do sistema é dito como superparamagnético. Assim, a constante de anisotropia magnética é uma medida direta da energia necessária para alterar a orientação do momento magnético dentro de uma nanopartícula (GONÇALVES, 2004).

1.1.2 Domínios e processos de magnetização

O início de estudos sobre domínios magnéticos surgiu após Weiss introduzir dois grandes conceitos em 1906, hipóteses de domínios e campo molecular (CULLITY; GRAHAM, 2009). Segundo a literatura, F. Bloch em 1932 foi o primeiro a fazer um estudo teórico de estrutura de parede de domínio e por isso, paredes de domínio são chamadas de paredes de Bloch (CULLITY; GRAHAM, 2009), mas até 1949 não havia nenhuma evidência experimental direta para a compreensão e clareza de estrutura de domínio de um material real. A teoria de domínios tornou-se assunto central para qualquer discussão sobre processos de magnetização após o trabalho de H. J. Williams, R. M. Bozorth e W. Schockley, pois, ainda no ano de 1949, publicaram um trabalho realizado no Bell Telephone Laboratories sobre domínios em monocristais de ferro-silício (CULLITY; GRAHAM, 2009).

Paredes de domínios são interfaces entre regiões nas quais a magnetização espontânea tem direções diferentes. Em uma parede a magnetização pode mudar de direção, de uma direção cristalográfica fácil para outra. Pode-se imaginar essa mudança de forma abrupta,

ocorrendo de um átomo para outro próximo como na Figura (1.1). A energia de troca em um ferromagnético é mínima apenas quando spins adjacentes são paralelos. Assim, paredes de domínios podem ter uma grande energia de troca associada, devida à configuração de spins adjacentes na parede serem antiparalelos como na Figura (1.1). Essa energia de troca pode diminuir se for permitido a mudança de direção no spin de 180° gradualmente ao longo de N átomos, de modo que o ângulo ϕ entre spins adjacentes, com um valor médio de π/N , é muito menor que 180° . A energia total de troca é reduzida porque ela varia com ϕ^2 em vez de ϕ (CULLITY; GRAHAM, 2009).

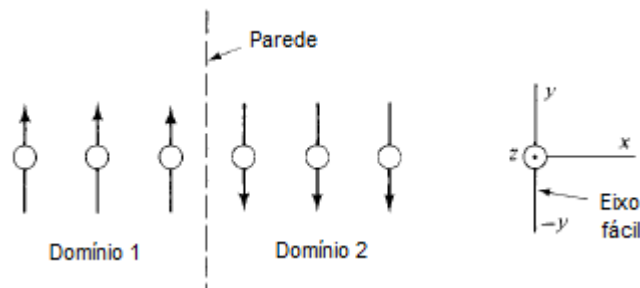


Figura 1.1: Hipotética parede de domínio de 180° com espessura zero (CULLITY; GRAHAM, 2009).

Contudo, os spins dentro da parede de domínio não estão orientados na direção fácil, de modo que a energia de anisotropia cristalina dentro da parede é maior do que nas áreas adjacentes (Figura 1.2) (CULLITY; GRAHAM, 2009). Embora a energia de troca tente fazer a parede tão ampla quanto possível, de modo a fazer o ângulo ϕ entre os spins adjacentes tão pequeno quanto possível, a energia de anisotropia tenta fazer com que a parede seja fina, a fim de reduzir o número de spins que apontam fora da direção fácil (CULLITY; GRAHAM, 2009). Como resultado da competição, a parede de um modo geral tem uma largura diferente de zero e uma estrutura definida. Além disso, como qualquer outra interface, a parede tem uma energia por unidade de área da sua superfície, pois os spins nela não são paralelos uns aos outros e nem paralelo a um eixo fácil.

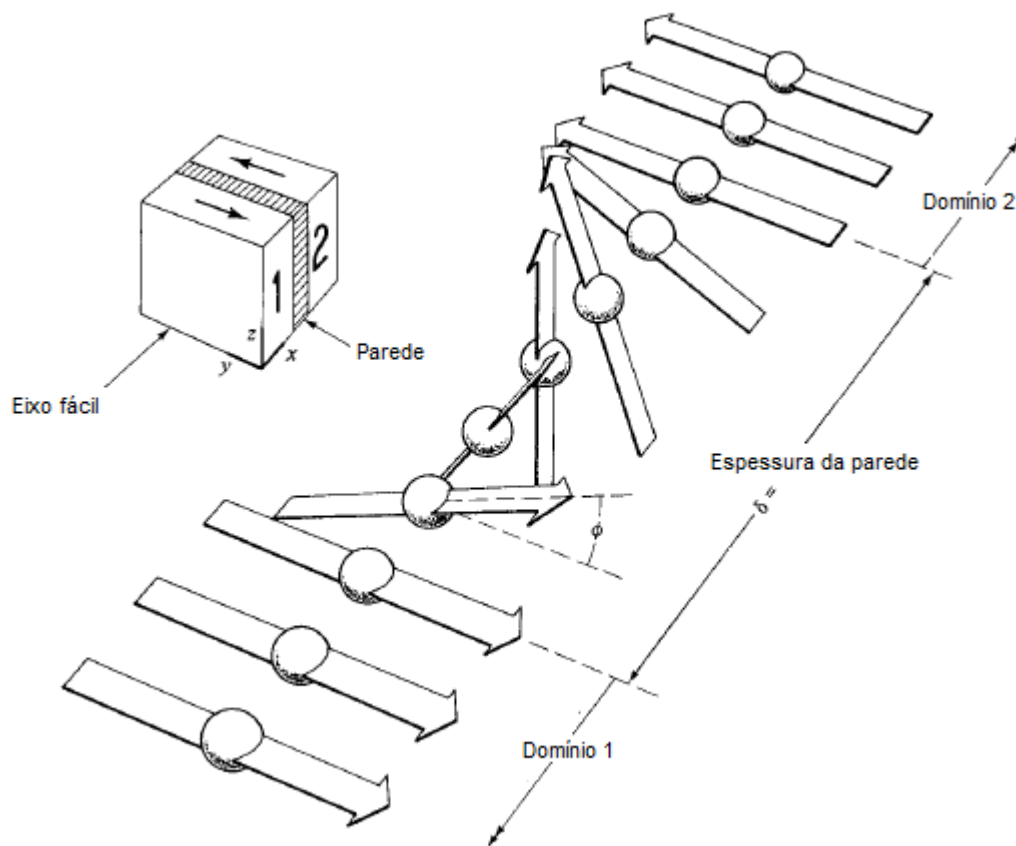


Figura 1.2: Estrutura de uma parede de domínio 180° (CULLITY; GRAHAM, 2009).

Processos de magnetização ainda são assuntos muito complexos, a seguir será feita uma discussão para algumas das características qualitativas importantes.

1.1.2.1 Movimento de paredes

Um campo magnético externo H exercerá uma força nas paredes de domínios causando seu movimento e criando um alinhamento dos momentos na direção do campo, a força aparece porque a energia magnetostática entre o campo aplicado e a magnetização é menor de um lado da parede que do outro. O campo não afeta de forma significativa a magnetização dentro do domínio mas simplesmente faz com que um domínio cresça às custas do outro (CARR, 1969).

No caso de uma parede de 90° , o ângulo entre a região de fronteira e a magnetização nas duas regiões é de modo que a componente normal da magnetização através da parede é contínua e não provoca uma desmagnetização. A força normal na fronteira para uma parede de 90° é nesse caso a metade da força em uma parede de 180° uma vez que a variação de energia nela é o dobro. Outra diferença importante entre esses dois tipos de paredes é que quando uma parede de 90° varre uma região a magnetização na região é girada 90° ; tal mudança produz magnetostricção, que pode levar a uma energia de stress se houver stresses presentes

(CARR, 1969; CULLITY; GRAHAM, 2009). Nenhuma mudança dimensional ocorre para o movimento de uma parede de 180° , uma vez que o magnetostricção é invariante a uma reversão de sinal da magnetização. Por esta razão, num cristal perfeito, para além dos campos de desmagnetização, nenhuma força seria necessária para mover uma parede de 180° desde que a área da parede seja mantida constante (CARR, 1969).

Quando um campo é aplicado em um material e inicia-se a medida, na região onde o campo é fraco deve ocorrer primeiro o movimento das paredes de domínio de 180° , pois aqueles domínios que encontram-se quase paralelos com o campo serão favorecidos, uma vez que tem a maior força exercida sobre eles. A prova de que as paredes de 180° de fato movem-se primeiro é obtida a partir do fato de que não ocorre magnetostricção na parte inicial da curva de magnetização. Outra característica nessa parte inicial da curva de magnetização é que o movimento de parede é quase reversível (fig. 1.3), essa região da curva é conhecida como região de Rayleigh, que é a região no espaço $M - H$ (ou $B - H$) próxima da origem, para o qual a permeabilidade pode ser descrita analiticamente para baixos valores de campo como $\mu' = \mu'_i + vH$ (CARR, 1969; CULLITY; GRAHAM, 2009), onde v é chamada de constante de Rayleigh. A permeabilidade magnética e campo magnético pode ser escrita de forma generalizada em termos da permeabilidade magnética relativa e uma função de campo como $\mu_r = \alpha + f(H)$, onde α é uma constante (BERTOTTI; FIORILLO; PASQUALE, 1991).

Algumas vezes, em altos campos movimentos de paredes a 90° começam a ocorrer, e para H suficientemente alto, muitas paredes irão desaparecer e os domínios aproximadamente em paralelo com o campo ocupam a maior parte do volume do cristal (CARR, 1969).

1.1.2.2 Rotação

Quando o processo de magnetização devido ao movimento de parede termina o material ainda não está saturado na direção do campo aplicado, os momentos estarão orientados, aproximadamente, ao longo de um eixo de direção cristalográfica preferencial, o passo seguinte no processo de magnetização é uma rotação do vetor de magnetização para a direção do campo. Este processo está ocorrendo também durante o movimento da parede, mas para a maioria dos materiais, a anisotropia cristalina é grande o suficiente para que o campo necessário para girar o vetor magnetização sensivelmente fora de sua direção preferencial é grande comparado com o necessário para produzir movimento da parede apreciável. Esta rotação na magnetização é um processo reversível; pouca rotação ocorrerá até que a energia magnetostática por unidade de volume $-HM_S$ começa a se tornar comparável com a energia de anisotropia K_1 , e a saturação não ocorrerá até que a primeira seja grande em comparação com a última ou $H \gg |K|/M_S$ (CARR, 1969; CULLITY; GRAHAM, 2009).

Pode-se estimar o campo necessário para um movimento completo de parede através da

força coerciva, uma vez que esta é mais ou menos uma medida do campo necessário para concluir os processos irreversíveis. A seguir a Figura (1.3) ilustra as regiões com os processos de magnetização predominante quando um material é magnetizado até a saturação.

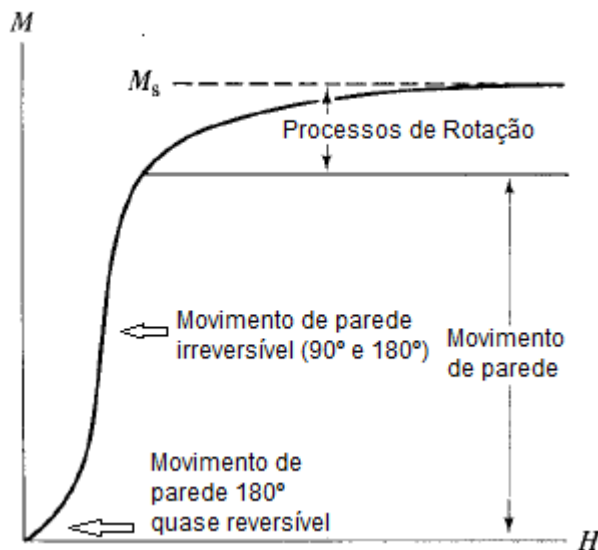


Figura 1.3: Regiões da curva de magnetização (CARR, 1969; CULLITY; GRAHAM, 2009).

Do ponto de vista microscópico a dependência da permeabilidade magnética com o campo aplicado depende dos dois mecanismos, movimento de paredes de domínios e a rotação dos momentos magnéticos nos domínios (GONÇALVES, 2004).

Para nanopartículas ferrimagnéticas multidomínios o comportamento da permeabilidade magnética é bastante diferente das monodomínios, uma vez que em partículas monodomínios não existem movimento de parede de domínio e rotação do momento magnético de um domínio particular em relação a outro. Porém, sabe-se que a rotação do momento magnético de um monodomínio em relação a outro pode ocorrer numa estrutura tipo aglomerado. Dessa forma, uma cadeia ou agregado de nanopartículas pode ser visto como uma partícula efetiva de multidomínio extrínseco (domínio de interação), onde cada nanopartícula (monodomínio) pode girar em relação a outra, num efeito semelhante à rotação dos momentos magnéticos dentro de um sistema multidomínio (GONÇALVES, 2004).

Existe na literatura evidências que a dependência da permeabilidade magnética com o campo aplicado em um material ferrimagnético multidomínio segue um tipo de curva assimétrica (CARR, 1969; CULLITY; GRAHAM, 2009; GONÇALVES, 2004). A figura (1.4) mostra a variação da permeabilidade magnética com o campo aplicado; de forma semelhante a dependência da susceptibilidade magnética (χ) em função do campo aplicado apresenta o mesmo diagrama de forma assimétrica, e o pico na curva de susceptibilidade corresponde à

susceptibilidade máxima (χ_m) (campo onde a magnetização alcança uma taxa de variação máxima) (GONÇALVES, 2004).

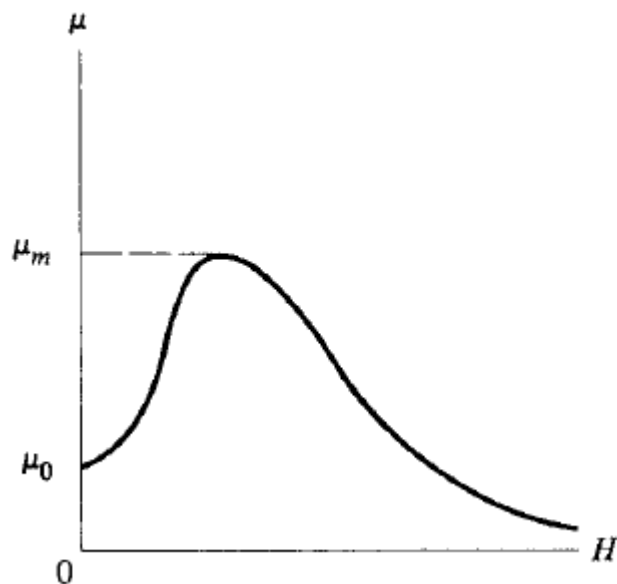


Figura 1.4: Variação da permeabilidade (μ) com o campo (H) (CARR, 1969; CULLITY; GRAHAM, 2009).

1.1.3 Superparamagnetismo e coercividade das partículas

Um material superparamagnético possui comportamento semelhante ao material paramagnético, porém com uma magnetização de saturação de cerca de duas ordens de grandeza maior (Figura 1.5).

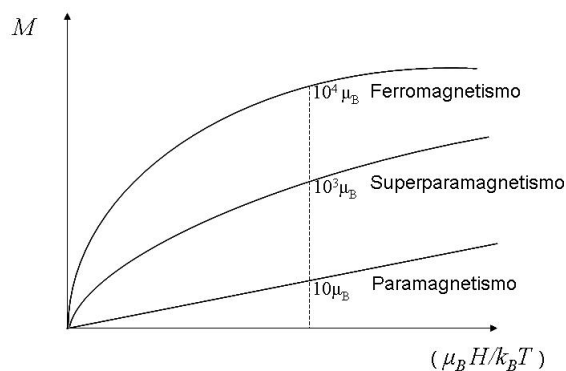


Figura 1.5: Representação qualitativa da magnetização de materiais ferromagnéticos, superparamagnéticos e paramagnéticos quando um campo magnético é aplicado sobre eles (SILVEIRA, 2006).

As nanopartículas superparamagnéticas possuem um diâmetro abaixo de um valor crítico ($D < D_C$), são monodomínios e não apresentam campo coercivo (H_c) quando submetidas a um campo magnético, seguindo a retirada deste, portanto, não apresentam histerese. Na Figura 1.6 pode-se observar o comportamento da coercividade das partículas de acordo com os diâmetros, ilustrando situação limite do comportamento para sistemas monodomínios e multidomínios, onde abaixo do diâmetro crítico a magnetização é dita como instável e acima desse estável até o diâmetro máximo. Essa particularidade é devida ao momento magnético total ($\mu \cong 10^3 \mu_B$), que está entre o paramagnético ($\mu \cong 10 \mu_B$) e o ferromagnético ($\mu \cong 10^4 \mu_B$), sendo μ_B o magnéton de Bohr e igual a $9,27 \times 10^{-21} \text{erg/Oe}$ (CULLITY; GRAHAM, 2009).

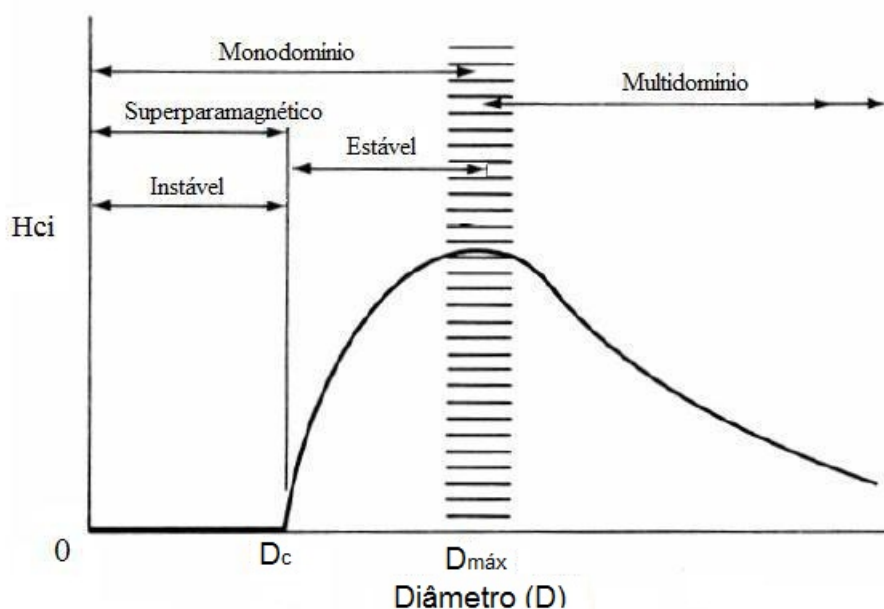


Figura 1.6: Variação da coercividade intrínseca H_{ci} com o diâmetro D da nanopartícula. (CULLITY, 1972).

A coercividade dos materiais depende do tamanho das partículas e ela é experimentalmente encontrada pela aproximação dada pela relação 1.6 (CULLITY, 1972).

$$H_{ci} = a + \frac{b}{D}, \quad (1.6)$$

onde a e b são constantes e D o diâmetro da partícula.

Abaixo de um diâmetro máximo, aqui chamado de D_{max} , as partículas revelam uma estrutura de monodomínio e nesta faixa de tamanho a coercividade atinge um máximo, sendo que a coercividade H_{ci} aumenta segundo a relação 1.6. Para partículas com diâmetros acima do D_{max} , chamadas de multidomínio, a coercividade H_{ci} diminui conforme a expressão

1.7 (CULLITY, 1972).

$$H_{ci} = g - \frac{h}{D^{3/2}}, \quad (1.7)$$

onde g e h são constantes.

Abaixo de um diâmetro crítico, aqui chamado de D_c , a coercividade é zero, por causa dos efeitos térmicos, que são fortes o suficiente para desmagnetizar espontaneamente um conjunto de partículas magnetizadas. Tais partículas são chamadas de superparamagnéticas (CULLITY, 1972).

Se o tempo de relaxação dos momentos magnéticos for menor que o tempo necessário para realização da medida da resposta magnética a nanopartícula é dita superparamagnética, caso contrário diz-se que a nanopartícula está bloqueada. Na região em que a magnetização é estável ocorre histerese, já na região em que a magnetização é instável não ocorre o fenômeno de histerese e as nanopartículas são consideradas superparamagnéticas.

Fluidos magnéticos submetidos a um campo magnético externo apresentam alinhamento dos momentos magnéticos das nanopartículas com o campo, ao retirar-se o campo aplicado os momentos magnéticos terão dois tipos de relaxação, a relaxação Browniana e relaxação Néel, que depende da relação entre a energia térmica e a energia de anisotropia do material. A energia de anisotropia magnética é proporcional ao volume (KV) e quando o volume é pequeno, a energia de anisotropia magnética da partícula aproxima-se da energia térmica ($k_B T$), e o vetor magnetização flutua como no caso clássico de um gás paramagnético. O momento magnético de uma partícula é $\mu = MV$, onde V é o volume da partícula (CRANGLE, 1977). Sobre os tipos de relaxação dos momentos magnéticos têm-se dois mecanismos que contribuem para a magnetização do sistema:

- Relaxação Browniana

Ocorre devido à rotação das nanopartículas no meio em que estão inseridas quando, o momento magnético está bloqueado na direção do eixo de fácil magnetização (rotação é extrínseca). Para essa rotação o tempo de relaxação é dado pela equação 1.8:

$$\tau_B = \frac{4\pi\eta(rh)^3 a}{kT}, \quad (1.8)$$

onde η é a viscosidade efetiva, rh o raio hidrodinâmico e a uma constante que depende da forma da partícula, para uma esfera $a = 1$ (BERKOVSKI, 1996).

- Relaxação de Néel

Esse mecanismo ocorre em partículas monodomínio magnético. A relaxação Néel está relacionada com a flutuação térmica do momento magnético sem necessariamente o movimento

da partícula. Para o tempo de relaxação Néel de partículas esféricas tem-se a expressão 1.9:

$$\tau_N = \tau_0 \sqrt{\frac{KV}{kT}} \exp\left(\frac{KV}{kT}\right), \quad (1.9)$$

onde $\tau_0 \sim 10^{-9} s$ (BERKOVSKI, 1996).

No caso do momento magnético não estar preso/alinhado ao eixo de fácil magnetização, girando em relação ao mesmo (rotação intrínseca), tanto o mecanismo Browniano como o Néel podem contribuir para a magnetização, com o tempo de relaxação efetivo τ_{ef} dado pela equação abaixo (1.10):

$$\tau_{ef} = \frac{\tau_N \tau_B}{\tau_N + \tau_B}, \quad (1.10)$$

onde o mecanismo dominante será o que tiver o menor tempo de relaxação (CULLITY, 1972).

1.1.4 Propriedades estruturais e magnéticas

A dureza magnética da maior parte dos materiais está relacionada à sua forma e/ou a anisotropia cristalina. Através de estudos destes efeitos, tenta-se fazer partículas essencialmente esféricas para eliminar as formas anisotrópicas ou partículas elipsoidais de um material que não tenha, ou que seja baixa, a anisotropia cristalina (CULLITY, 1972). Assim, o comportamento magnético dos materiais varia de acordo com as suas propriedades gerais, isto pode ser observado na Tabela 1.1.

Tabela 1.1: Propriedades gerais de alguns óxidos de ferro

Mineral	Goethita $\alpha - FeOOH$	Hematita $\alpha - Fe_2O_3$	Magnetita Fe_3O_4	Maghemita $\gamma - Fe_2O_3$	Wüstita FeO
Dimensão Celular (nm)	a=0,9956 b=0,30215 c=0,4608	a=0,50356(1) c=1,37489(7)	a=0,8396	a=0,83474	a=0,4302-0,4275
Sistema da célula unitária	ortorrômbica	hexagonal romboédrica	cúbica	cúbica ou tetragonal	cúbica
Unid. da célula unitária	4	6	8	8	4
Densidade(g/cm ³)	4,26	5,26	5,18	4,87	5,9-5,99
Coloração	amarela - marrom	vermelha	preta	marrom avermelhada	preta
Ordenamento magnético	antiferromagnético	fracamente ferromagnético ou antiferromagnético	ferrimagnético	ferrimagnético	antiferromagnético
Temp. de Néel (K)	400				203-211
Temp. de Curie (K)		956	850	820-986	

* a , b e c são parâmetros das células unitárias.

Fonte: (CORNELL, 2003).

Nesse trabalho, será considerada a situação que envolve a interação de duas partículas onde seus momentos magnéticos podem estar acoplados de duas formas distintas, e ter dois possíveis movimentos quando submetidas a um campo magnético e variação de temperatura. A essas duas partículas dá-se o nome de dímeros e à forma como seus momentos magnéticos estão ordenados e rotacionam denomina-se *coerente* ou *fanning*. Existe, ainda, uma outra forma de partícula que é o esferoide prolato, este pode apresentar um momento magnético equivalente às duas esferas do tipo *coerente*. A Figura 1.7 ilustra essas situações (CULLITY, 1972).

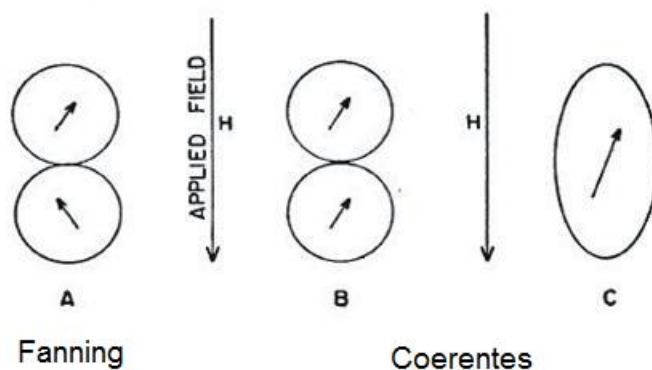


Figura 1.7: Modelos de formas de associação de partículas: (A) modo *fanning* e (B e C) modo *coerente* (CULLITY, 1972).

1. Modo *fanning*

Neste modo os momentos magnéticos das esferas não são ordenados paralelamente num ponto de contato. Algumas variações de energia são portanto introduzidas, mas variações de energia são essencialmente de curto alcance, o que significa que no modo *fanning* os momentos contribuem para a energia total somente com uma pequena fração. Assim, a mudança na energia total é considerada pequena, e pode ser ainda menor se considerarmos esferas isoladas (CULLITY, 1972). A forma como os momentos magnéticos giram quando submetidas a campos magnéticos pode ser simétrica ou anti-simétrica, dependendo da variação angular ($\delta\theta$) na rotação destes. Se $|\delta\theta_1| = |\delta\theta_2|$ o sistema é simétrico e se $|\delta\theta_1| \neq |\delta\theta_2|$ é anti-simétrico (BAKUZIS, 2000), porém, o vetor M_S de cada esfera gira em planos de rotação em direções alternadas.

2. Modo *coerente*

Neste modo as esferas são ordenadas paralelas num ponto de contato, fazendo com que a variação de energia seja considerada forte, sendo da ordem de três vezes o valor da energia existente no modo *fanning* (situação ideal). Assim, a mudança na energia total é considerada grande. Os vetores M_S de todas as esferas são sempre paralelos. Se a área de contato entre as esferas é grande as forças de troca favorecem este modo. A coercividade calculada para este modo é então comparada com o que é calculado para a rotação coerente de um esferoide prolato com mesma razão axial dos dímeros (CULLITY, 1972).

A Figura 1.8 apresenta de forma ilustrativa os dois tipos de dímeros, *fanning* e *coerente*, indicando seus movimentos no processo de magnetização de forma ideal.

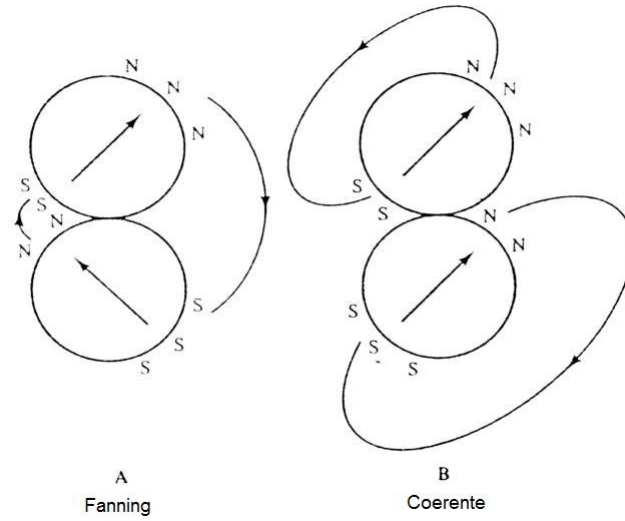


Figura 1.8: Representação esquemática de dímeros: (A) tipo fanning e (B) tipo coerente (CULLITY, 1972).

Assumindo que cada esfera é um monodomínio sem anisotropia própria e que o momento magnético em cada uma gira coerentemente cada esfera é tratada como um dipolo de momento magnético μ e diâmetro a . A energia potencial de dois dipolos, que é basicamente a energia magnetostática, é descrita pela equação 1.11 (CULLITY, 1972).

$$E_{ms} = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r^3} [\cos(\theta_1 - \theta_2) - 3\cos\theta_1\cos\theta_2]. \quad (1.11)$$

Para um *dímeros no modo fanning* temos $\mu_1 = \mu_2 = \mu$, $r = a$, $\theta_1 = \theta$ e $\theta_2 = -\theta$. Assim, a equação 1.11 reduz-se à equação 1.12.

$$E_{ms} = -\frac{\mu^2}{a^3}(1 + \cos^2\theta). \quad (1.12)$$

Pode-se observar que esta energia depende de θ ; a ligação magnetostática entre os dois dipolos faz o par ter uma anisotropia uniaxial com um eixo fácil ao longo da linha que une os dipolos, que é chamada de interação anisotrópica. A energia total do sistema será obtida quando somar-se a esta energia a energia potencial sob um campo H aplicado. Para encontrar a coercividade de dímeros em presença de um campo H paralelo ao eixo do dímero, nota-se inicialmente que a energia potencial é dada pela equação 1.13, quando H é antiparalelo a μ (CULLITY, 1972).

$$E_p = 2\mu H \cos\theta. \quad (1.13)$$

A energia total é escrita pela equação 1.14 abaixo:

$$E = E_{ms} + E_p$$

$$E = -\frac{\mu^2}{a^3}(1 + \cos^2\theta) + 2\mu H \cos\theta. \quad (1.14)$$

A equação 1.14 tem a mesma forma da equação 1.15 para uma partícula uniaxial rotacionando coerentemente (CULLITY, 1972).

$$E = E_a + E_p = K_u \sin^2\theta - HM_s \cos(\alpha - \theta), \quad (1.15)$$

onde K_u é a constante de anisotropia uniaxial e α é o ângulo entre H e o eixo fácil (eixo de revolução da partícula).

O modo fanning é caracterizado por uma curva de histerese retangular e o campo coercivo é o valor do campo magnético no qual os momentos irão girar de $\theta = 0$ para $\theta = 180^\circ$. Para encontrar a coercividade considera-se $\frac{d^2E}{d\theta^2} = 0$. O resultado para a coercividade intrínseca no modo fanning é dado pela expressão 1.16, onde $\mu = (M_s) \cdot \left(\frac{4\pi}{3}\right) \cdot \left(\frac{a}{2}\right)^3$.

$$H_{ci} = \frac{\mu}{a^3} = \frac{\pi M_s}{6}. \quad (1.16)$$

Para *dímeros acoplados coerentemente*, $\mu_1 = \mu_2 = \mu$, $r = a$ e $\theta_1 = \theta_2 = \theta$. Da equação 1.11 obtém-se a equação 1.17.

$$E_{ms} = \frac{\mu^2}{a^3}(1 - 3\cos^2\theta). \quad (1.17)$$

A coercividade, para H paralelo ao eixo dos dímeros coerentes, é expressa pela equação 1.18.

$$H_{ci} = \frac{3\mu}{a^3} = \frac{\pi M_s}{2}. \quad (1.18)$$

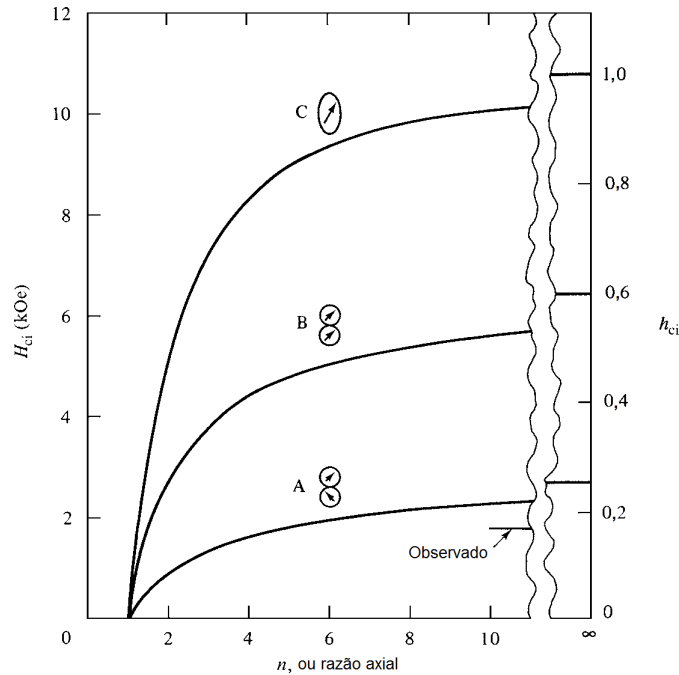


Figura 1.9: Coercividades calculadas para cadeias alinhadas n-esfera (A e B) e esferóides prolata de razão axial n (C) (CULLITY, 1972).

A Figura 1.9 demonstra, em termos da coercividade intrínseca (H_{ci}) e em termos da coercividade intrínseca reduzida (h_{ci}), o resultado das três formas de associações de partículas citadas nessa seção; o exemplo da figura trata-se de dímeros de ferro alinhados com o campo, onde observa-se que a teoria fanning está bastante próxima de resultados experimentais observados (CULLITY, 1972).

Em dímeros do tipo fanning a barreira de energia efetiva cresce com o aumento da interação partícula-partícula, enquanto que para dímeros do tipo coerente a barreira de energia decresce quando a distância entre as partículas é reduzida. Em ambos os casos existe uma transição do modo antissimétrico para o simétrico que irá depender dos fatores ligados ao campo magnético aplicado e à temperatura (BAKUZIS, 2000).

Ao longo dessa Tese trataremos as interações que envolvem configurações de partículas no modo coerente como interações do tipo (a), e as interações envolvendo partículas na configuração fanning como tipo (b).

1.1.5 Modelo de Barreira de Energia

A interação entre as partículas pode ser afetada devido à modificação da barreira de energia decorrente da interação dipolar entre as nanopartículas. Dois modelos distintos tentam descrever esse efeito, o modelo de Mørup-Tronc (MT) e o modelo Dormann-Bessais Fio-

rani (DBF) (DORMANN; FIORANI; TRONC, 1999). O modelo MT prevê um decréscimo da barreira de energia efetiva com o aumento da interação dipolar magnética, já o modelo DBF prevê que a barreira de energia efetiva aumenta com o aumento da interação partícula-partícula em conformidade com o comportamento observado em dados experimentais.

De acordo com o trabalho de DORMANN e colaboradores (1999), considerando o modelo de Strikman-Wohlfarth (SHTRIKMAN; WOHLFARTH, 1981), a barreira de energia (E_B) de uma partícula de volume V e magnetização na ausência de relaxação intrínseca (M_{nr}) é estimada pela expressão 1.19.

$$E_B = E_{B0} + H'_i M_{nr} V \tanh \left[\frac{H'_i M_{nr} V}{k_B T} \right], \quad (1.19)$$

onde E_{B0} é a barreira de energia para a partícula não interagente (partículas isoladas), H'_i é o campo de interação fenomenológico, T a temperatura e k_B a constante de Boltzmann.

Para interações fracas, a tangente hiperbólica na equação 1.19 tende para o argumento da função e a barreira de energia no modelo Shtrinkman-Wohlfarth 1.19 é dada pela equação 1.20 (SHTRIKMAN; WOHLFARTH, 1981).

$$E_B = E_{B0} + \frac{(H'_i M_{nr} V)^2}{3k_B T}, \quad (1.20)$$

que pode ser reescrita pela equação 1.21.

$$\frac{E_B}{k_B T} = \frac{E_{B0}}{[k_B (T - T_0)]}, \quad (1.21)$$

com

$$T_0 = \frac{(H'_i M_{nr} V)^2}{3k_B E_{B0}}. \quad (1.22)$$

A equação 1.21 é válida somente se $T_0 \ll T$. Então, T_0 não pode corresponder a uma temperatura em que $\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{E_{B0}}{k_B (T - T_0)} \right]$ diverge. Esta é uma temperatura fenomenológica, que não pode ser relacionada com uma temperatura de transição (SHTRIKMAN; WOHLFARTH, 1981).

Utilizando o modelo (DBF) (DORMANN; BESSAIS; FIORANI, 1988), e limitando as interações aos vizinhos mais próximos, o que representa cerca 90% do efeito total, obtém-se a expressão 1.23 (DORMANN; FIORANI; TRONC, 1999).

$$E_B = E_{B0} + n_1 a_1 M_{nr}^2 V L \left[\frac{a_1 M_{nr}^2 V}{k_B T} \right], \quad (1.23)$$

onde n_1 é o número de vizinhos mais próximos, $a_1 \approx \frac{Cv}{\sqrt{2}}$ (Cv é o volume das partículas na

amostra) e L é a função Langevin de primeira ordem. Pode-se observar que as equações 1.19 e 1.23 são similares. As equações 1.19 e 1.23 são idênticas para dímeros ($n_1 = 1$) acoplados, onde $H_i = a_1 M_{nr}$.

O modelo DBF de fato simula o comportamento da barreira de energia, porém trabalhos relatam que ainda falta algo, pois valores encontrados não permitem muita clareza quando relacionados às grandezas físicas envolvidas no modelo (equação 1.23) (GONÇALVES, 2004). Assim, a proposta nesse trabalho será utilizar um modelo mais completo, que leva em consideração e que seja capaz de descrever os comportamentos magnéticos devidos aos tipos de interações entre partículas em sistemas de aglomerados com dímeros, trímeros e etc (BAKUZIS, 2000; SKEFF NETO et al., 2001; PEREIRA et al., 2001; GONÇALVES, 2004; GRAVINA, 2005).

Além das interações entre as partículas, deve-se levar em consideração outros tipos de energias que atuam no sistema objeto de estudo (FM), pois tais energias influencia de forma direta na estabilidade destes.

1.2 Fluidos Magnéticos e Estabilidade

Para entender e melhorar a estabilidade do fluido magnético é importante levar em consideração as seguintes interações intrínsecas e extrínsecas no material:

- *Energia térmica*

$$E_T = k_B T, \quad (1.24)$$

onde k é a constante de Boltzmann e tem valor $1,38 \times 10^{-23} \text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-1}$, T é a temperatura absoluta em Kelvin. O movimento Browniano das nanopartículas afeta significativamente as propriedades dos FMs, minimizando a possibilidade de aglomeração dos grãos (ROSENSWEIG, 1997).

- *Energia magnética*

$$E = \mu_0 M H V, \quad (1.25)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo e tem valor $4\pi \times 10^{-7} \text{H} \cdot \text{m}$, M é a magnetização espontânea, $V = \pi D^3/6$ que é o volume da nanopartícula, considerando-a esférica e de diâmetro D e H é o campo magnético efetivo.

- *Interação dipolar magnética*

Devido ao grande número de nanopartículas por unidade de volume em um fluido magnético existe a probabilidade da aglomeração dos grãos devido à atração dipolar magnética

(ROSENSWEIG, 1997). Assim, a equação 1.26, que é a energia potencial mútua de dois dipolos magnéticos com momentos μ_1 e μ_2 a uma distância r entre seus centros e fazendo ângulos θ_1 e θ_2 com uma linha (imaginária) que liga-os centro-a-centro, descreve a interação dipolar magnética, também chamada de energia dipolo-dipolo ou energia de interação dipolar magnética que é a fundamentalmente uma energia magnetostática (CULLITY, 1972).

$$E_p = \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} [\cos(\theta_1 - \theta_2) - 3\cos\theta_1 \cos\theta_2] . \quad (1.26)$$

- *Energia gravitacional*

$$E_g = \Delta\rho V g L , \quad (1.27)$$

onde $\Delta\rho$ a diferença de densidade entre o material magnético e o líquido dispersante, L a posição de elevação da nanopartícula de volume V no campo gravitacional g , considerando partículas esféricas $V = \pi D^3/6$. A energia gravitacional é importante, pois ela é responsável pela sedimentação dos grãos e está diretamente ligada ao seus tamanhos no FM. Quando atuando juntamente com a energia térmica ela deve ser menor para que as nanopartículas não sedimentem, ou seja, a força de agitação térmica deve ser superior à energia gravitacional (ROSENSWEIG, 1997). O diâmetro máximo dos grãos podem ser estimados para que não haja a sedimentação, utilizando a equação abaixo:

$$D_{max.} < \left(\frac{6k_B T}{\pi \Delta\rho g L} \right)^{\frac{1}{3}} . \quad (1.28)$$

- *Forças de Van der Waals*

As forças de Van der Waals surgem espontaneamente entre partículas neutras devido à flutuação de cargas elétricas, que estão sempre presentes. A força representa a interação quântica devido às oscilações dos elétrons no material induzindo dipolos oscilantes. Devido à variação do campo do dipolo elétrico com r^{-3} , o gradiente de campo varia com r^{-4} . Se a polarização é proporcional ao campo, dependendo de r^{-3} , então as forças variam com r^{-7} e a energia com r^{-6} . Isto encaixa-se no modelo de London que prevê uma lei inversa de sexta potência entre pontos das partículas. Hamaker estendeu a teoria para aplicar a esferas idênticas e obteve a equação de energia de flutuação de dipolos (1.29) (ROSENSWEIG, 1997).

$$E_V = -\frac{A}{6} \left[\frac{2}{x^2 + 4x} + \frac{2}{(x + 2)^2} + \ln \frac{x^2 + 4x}{(x + 2)^2} \right] , \quad (1.29)$$

sendo x a distância de superfície-a-superfície, A é a constante de Hamaker, que é obtida a partir das propriedades dielétricas das partículas e do meio utilizando a equação 1.30:

$$A = \frac{3}{4}k_B T \left(\frac{\varepsilon_p - \varepsilon_s}{\varepsilon_p + \varepsilon_s} \right)^2 \frac{3h\nu_c(n_p^2 - n_s^2)^2}{16\sqrt{2}(n_p^2 - n_s^2)^{\frac{2}{3}}}. \quad (1.30)$$

onde ε_p , ε_s , h , ν_c , n_p e n_s são, respectivamente, a constante dielétrica da partícula, a constante dielétrica do solvente, a constante de Planck, a frequência característica de adsorção, o índice de refração da partícula e o índice de refração do meio dispersante. Para Fe , Fe_2O_3 , ou Fe_3O_4 em hidrocarbonetos, $A = 10^{-19}N \cdot m$ (ROSENSWEIG, 1997).

- *Gradiente de campo magnético*

Considere um FM estável submetido a um gradiente de campo magnético externo. As partículas são atraídas para a região de maior intensidade de campo magnético ao mesmo tempo em que a energia térmica tenta neutralizar a ação do campo e proporciona a mesma probabilidade delas ocuparem qualquer lugar dentro do reservatório. A energia magnética $\mu_0 M H V$ representa o trabalho reversível necessário para levar uma partícula magnética de um ponto no fluido com campo H para outro ponto no fluido onde o campo é nulo (equação 1.31) (ROSENSWEIG, 1997):

$$W = - \int_H^0 \left(\mu_0 M \frac{dH}{ds} V \right) ds \approx \mu_0 M H V. \quad (1.31)$$

Para que haja estabilidade contra a sedimentação a razão entre a energia térmica e a energia magnética deve ser maior ou igual a um:

$$\frac{k_B T}{\mu_0 M H V} \geq 1. \quad (1.32)$$

Rearranjando as variáveis e considerando o volume de uma esfera tem-se uma expressão para o diâmetro máximo da nanopartícula em suspensão em um coloide estável:

$$D \leq \left(\frac{6k_B T}{\pi \mu_0 M H} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (1.33)$$

1.2.1 Tratamentos da superfície das nanopartículas para aplicações via fluido magnético

Conforme foi mencionado anteriormente, a atração de Van der Waals pode causar a aglomeração das nanopartículas nos FMs comprometendo sua estabilidade. Assim, existem me-

canismos como o tratamento das superfícies das nanopartículas para minimizar a ação das interações de Van der Waals. Existem dois meios carreadores para os quais as partículas são preparadas de modo a manterem uma suspensão coloidal estável: apolar e polar (MASSART, 1982; MASSART; ROGER; CABUIL, 1995).

- Meio apolar

Nesse meio carreador as nanopartículas são mantidas afastadas umas das outras utilizando-se um líquido dispersante que mantém a repulsão estérica entre as nanopartículas, como os hidrocarbonetos. FMs com essas características são chamados de FMs surfactados, o termo surfactado é derivado do inglês *surfactant*, que significa agente ativo de superfície, onde a superfície da nanopartícula é recoberta por uma camada molecular de aproximadamente 1 a 3 nm de espessura e apresenta uma terminação apolar e outra polar do tipo: carboxila, hidroxila ou amina. A região polar é hidrofílica e fica voltada para a nanopartícula, já a região apolar é hidrofóbica e voltada para o meio dispersante.

- Meio polar

Nesse meio carreador o meio dispersante pode ser, por exemplo: água, metanol, etanol, etileno glicol e outros. Todos são dispersantes polares, sendo que a água é o mais utilizado deles. O processo de tratamento da superfície das nanopartículas pode ser de dois tipos distintos: recobrimento com camada elétrica ou com dupla camada molecular, dando origem aos fluidos magnéticos iônico e surfactados híbridos, respectivamente; ver figuras 1.10(a) e 1.10(b).

Nos FMI a estabilidade está associada à repulsão eletrostática; as ferritas magnéticas recebem uma densidade de carga superficial e a nanopartícula fica carregada negativamente ou positivamente. Essa densidade de carga superficial e a força iônica do meio devem ser precisamente controladas de modo que a repulsão eletrostática compense a atração magnética dipolar e a força gravitacional que favorece a precipitação das nanopartículas. A densidade superficial de carga da nanopartícula pode ser positiva ou negativa dependendo do pH do meio aquoso utilizado; se o pH for baixo gerará densidade de cargas positivas na superfície dos grãos, mas se o meio aquoso tiver pH alto gerará densidade de cargas negativas na superfície das nanopartículas. No caso dos FMs surfactados híbridos as nanopartículas são mantidas afastadas por repulsão eletrostática ou estérica.

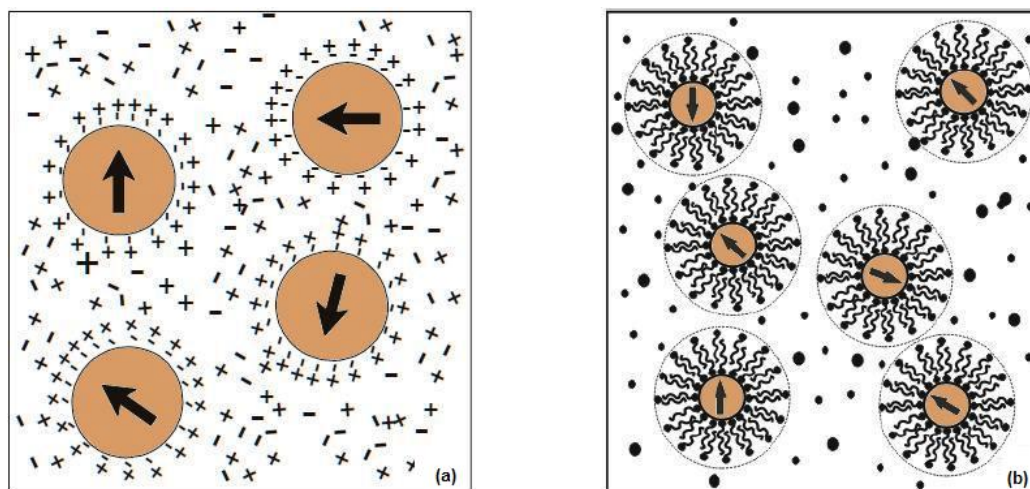


Figura 1.10: Representação de tipos de fluidos magnéticos num meio polar: (a) fluido magnético iônico; (b) fluido magnético surfactado híbrido.

Conforme mencionado nesse trabalho, em diversas pesquisas interessadas em aplicações biológicas e biomédicas, a escolha em se utilizar nanopartículas de maghemita em relação à magnetita está no fato de que a maghemita apresenta um potencial menor em causar toxicidade aos tecidos celulares de seres vivos (BRUGIN, 2007; CORREA, 2007); essas nanopartículas utilizadas, geralmente, são recobertas com camadas moleculares biocompatíveis (SOLER et al., 2007).

Capítulo 2

Vermiculita e Amostras

2.1 Vermiculita

A vermiculita é um silicato hidratado de magnésio, alumínio e ferro com uma estrutura micáceo lamelar e clivagem basal. Suas propriedades de superfície, somadas aos elevados valores de área superficial específica, porosidade e carga superficial (negativa) fazem da vermiculita um material adequado para o uso como adsorvente ou como carreador (UGARTE, 2005).

O nome vermiculita é derivado do latim *vermiculus* que significa pequeno verme e se deve ao fato de que esse material se expande sob aquecimento, durante o qual suas partículas movimentam-se de forma semelhante à dos vermes. Sua estrutura cristalina lamelar é formada pela célula unitária do grupo do argilomineral 2:1 (SANTOS, 1975), que contém duas camadas tetraédricas de silício (tetracoordenado) e uma camada octaédrica de alumínio (hexacoordenado) entre elas, sua fórmula estrutural padrão é $(\text{Mg}, \text{Fe})_3 [(\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10}] [\text{OH}]_2 4\text{H}_2\text{O}$. Os grupos tetraédricos e octaédricos têm seus vértices compostos por átomos ou íons oxigênio e íons hidroxila, que estão ao redor de pequenos cátions, destacando Si^{4+} e Al^{3+} (eventualmente Fe^{3+} e Fe^{2+}) nos grupos tetraédricos e Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} e Ti^{4+} (eventualmente Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Li^+) nos grupos octaédricos, geralmente com um certo grau de substituição isomórfica (SANTOS, 1975). Todas as posições da camada octaédrica podem ser preenchidas (forma trioctaédricas) ou somente dois terços delas podem estar preenchidas (formas dioctaédricas) (UGARTE, 2005). Cabe mencionar que a estrutura cristalina tetraédrica e octaédrica da vermiculita favorece a troca catiônica, no processo de intercalação de certos materiais em seus planos, permitindo a criação de novos materiais. Assim, com a adsorção do agente intercalante, pode-se, por exemplo, obter um compósito para a aplicação na remoção de metais pesados e adsorção de óleo da indústria petrolífera (UGARTE, 2005).

Este mineral possui estrutura básica semelhante às micas e talcos, sendo que, o que a difere

do talco é a presença de íons e moléculas de água entre camadas, enquanto a mica não possui molécula de H_2O na posição intercamada. Os argilominerais possuem capacidade de troca de íons, isto é, tem íons fixados na superfície, entre as camadas e dentro dos canais do retículo cristalino que podem ser trocados numa reação química por outros íons em solução aquosa sem que isso venha trazer modificação de sua estrutura cristalina. E esta é uma propriedade importante dos argilominerais, visto que os íons permutáveis influem sobre as propriedades físico-químicas e tecnológicas. Os íons trocáveis podem ser orgânicos e inorgânicos. A seguir, na Figura 2.1, tem-se a ilustração da estrutura cristalina da vermiculita, onde na prancha (a) tem-se um plano do mineral e na prancha (b) os planos da vermiculita separados por moléculas de água.

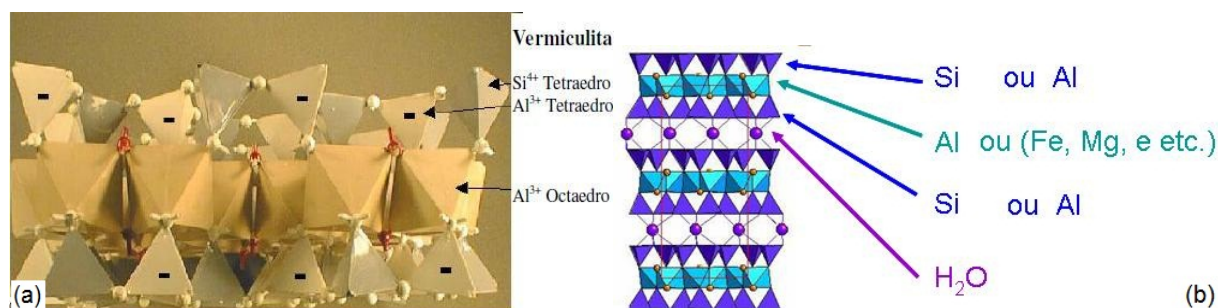


Figura 2.1: Estrutura cristalina da Vermiculita (SILVEIRA, 2005).

O valor comercial da vermiculita está, exatamente, na camada de moléculas de água que intercala as camadas de alumínio e silício na estrutura do mineral, a qual responde pelo seu elevado índice de expansão. As moléculas de água, quando aquecidas, de forma rápida, a temperaturas elevadas, transformam-se em correntes de ar quente e causam aumento no volume do mineral, esse processo é chamado de expansão térmica. Nesse estudo supõe-se que estes canais produzidos pela evaporação das moléculas de água podem ser preenchidos pelas nanopartículas de óxido de ferro dos FMs através do processo de adsorção na preparação dos compósitos.

A vermiculita expandida, quando recoberta por compostos de magnésio, pode remover com eficiência os efluentes gasosos de usinas geradoras de eletricidade. Assim, são removidas quantidades significativas de enxofre e nitrogênio (UGARTE, 2005). Sua baixa elasticidade, baixa densidade e elevadas capacidades de adsorção e absorção permitem que a vermiculita seja também usada na composição de materiais para embalagens de uma variedade de produtos industrializados. Ela é inodora, não é abrasiva, não se decompõe e nem promove irritações na pele (UGARTE, 2005). De acordo com Brown (BROWN, 1953) os espaços entre as camadas dos minerais variam de acordo com o tipo de pré-tratamento. A vermiculita varia seu espaço basal dependendo do cátion utilizado na saturação. Outros fatores que afetam a

expansão da intercamada são umidade relativa e carga da camada.

No Brasil há depósitos e jazidas de vermiculita nos estados da Paraíba, Goiás e Piauí. Os minérios brasileiros não contêm asbestos, o que confere aos concentrados de vermiculita maior valor agregado, além de favorecer o melhor aproveitamento econômico do bem mineral. O Brasil detém 10% das reservas mundiais de vermiculita e ocupa, atualmente, a quarta posição mundial na produção, com 5%; a produção nacional se concentra apenas em quatro produtores com um crescimento na ordem de 35% nos últimos anos (UGARTE, 2005). A vermiculita expandida mineral utilizada nesse trabalho é oriunda de uma mina localizada na cidade de Catalão em Goiás; foi obtida por meio de doação do Professor Daniel de Lima Araújo da Escola de Engenharia Civil da Universidade Federal de Goiás (UFG), que desenvolvia um projeto com a empresa Brasil Minérios em 2003. O material foi doado ao Instituto de Química da UFG (Prof^a Emília C. O. Lima), que trabalha em parceria com a Universidade de Brasília.

2.1.1 Tratamento térmico da vermiculita

Conforme já mencionado, a vermiculita possui a propriedade de expansão quando submetida a um aquecimento, com o processo de tratamento térmico ela passa a apresentar densidade na forma expandida na faixa de 80 a 140 kg/m³, sendo que na forma natural sua densidade está entre 800 a 1.000 kg/m³. O processo de expansão térmica, é feito por meio de fornos especiais a gás ou a óleo e confere ao produto final múltiplas aplicações industriais (UGARTE, 2005). A vermiculita quando aquecida bruscamente a temperaturas de 800° - 1.100° C expande-se abruptamente na direção axial aumentando seu volume em até 20 vezes. Segundo a literatura, a remoção da água por aquecimento até 150° C é reversível, podendo ser reabsorvida da umidade do meio ambiente. No entanto, para aquecimento a temperaturas acima de 260° C a água removida causa esfoliação da vermiculita e a 870° C as hidroxilas são removidas. Para algumas aplicações, não é recomendável que seja retirada toda a água da vermiculita, pois isto causa uma grande variação nas características físicas e mecânicas. Assim, no processo industrial, o forno deve ser controlado de forma a não permitir a redução da água abaixo de 5 a 6 % (SILVA, 2006). A seguir a Figura (2.2) apresenta a vermiculita esfoliada e crua.

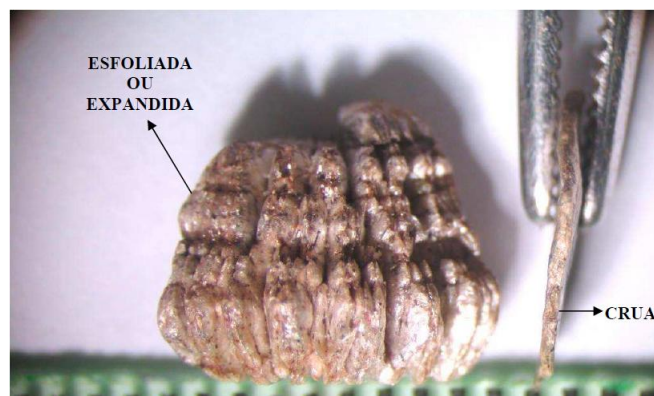


Figura 2.2: Vermiculita na forma expandida e crua (SILVA, 2006).

Pode-se obter vermiculita expandida hidrofobizada a partir de um processo aperfeiçoado desenvolvido por Martins, patente PI900405, de 08/08/1990 (MARTINS, 1992), utilizando reagentes orgânicos derivados de silício, tais como etilsilicato, organohalogênicos, siloxanos e siliconas. Esses reagentes ao entrarem em contato com a vermiculita expandida, durante o seu resfriamento, logo após a expansão a uma temperatura que varia de 80° C a 400° C, a transformam em material hidrofóbico, ou seja, hidrorepelente. O reagente orgânico interage fortemente com a superfície da vermiculita expandida, tornando-a apta a absorver, com mais eficiência, líquidos orgânicos como óleos e petróleo de águas industriais ou de quaisquer tipos de águas contaminadas com estes líquidos imiscíveis em água. Nesse trabalho, como já foi mencionado, foram introduzidas nanopartículas magnéticas via fluidos magnéticos, em vermiculita expandida mineral (VM), para obtenção de compósitos magnéticos (CMs) à base de vermiculita.

2.2 Amostras

Foram preparados quatro fluidos magnéticos e com estes prepararam-se vinte compósitos variando o tempo de adsorção conforme relacionado na Tabela (2.1), uma vez que, pretendia-se verificar o efeito da magnetização do compósitos preparados em função do tempo de adsorção das nanopartículas. Iniciou-se os estudos com os cinco FMs e com oito desses compósitos, aqueles de tempos de adsorção dos extremos (1h e 24h) e a matriz vermiculita mineral (VM); após alguns estudos preliminares as análises foram concentradas em três FMs e dois compósitos com o maior tempo de adsorção (24h), devido os demais materiais apresentarem comportamentos magnéticos muito semelhantes e não haver disponibilidade técnica laboratorial e tempo para realizar medidas de todas as amostras. As amostras ainda não estudadas serão investigadas num trabalho futuro.

Tabela 2.1: Amostras produzidas.

FMs	Compósito	tempo1	tempo2	tempo3	tempo4	tempo5
FMI	-	-	-	-	-	-
FM1	VFM1	60 min.	90 min.	120 min.	150 min.	24 h
FM2	VFM2	60 min.	90 min.	120 min.	150 min.	24 h
FMB1	VFMB1	60 min.	90 min.	120 min.	150 min.	24 h
FMB2	VFMB2	60 min.	90 min.	120 min.	150 min.	24 h
-	Vermiculita	-	-	-	-	-

2.2.1 Síntese dos fluidos magnéticos

O método utilizado no presente trabalho para sintetizar as amostras das nanopartículas de maghemita é o de coprecipitação química, utilizado por Reimers e Khalafalla (BERKOVSKI, 1996), reformulado com algumas modificações e patenteado por MASSART (1982); é considerado um dos métodos mais eficientes e indicado, pois, proporciona maior estabilidade e um maior controle das nanopartículas para obter os parâmetros desejados no FM.

As nanopartículas de maghemita foram preparadas a partir da oxidação de nanopartículas de magnetita; as nanopartículas de magnetita, por sua vez, foram preparadas a partir da hidrólise alcalina de íons de ferro divalente Fe(II) e trivalente Fe(III) em meio aquoso. Preparou-se duas soluções de 250 mL cada, uma contendo 57,0 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e outra 112,0g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. As soluções foram unidas em um béquer sob agitação com difusor à 19000 rpm. À solução resultante foram adicionados 100 mL de hidróxido de amônia (NH_3) a 25%. Um precipitado preto foi instantaneamente formado e o sistema continuou sob agitação por 20 minutos. As partículas de Fe_3O_4 foram sedimentadas com o auxílio de um ímã e o sobrenadante retirado; em seguida foram feitas três lavagens das nanopartículas com água destilada. As nanopartículas de magnetita foram oxidadas à fase de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) por adição de uma solução de ácido nítrico 2 mol/L (275mL) sob a agitação mecânica de 3000 rpm e aquecimento até a ebulição, seguido pela adição de uma solução de 0,35mol/L de nitrato de ferro (III)(280mL). Após duas horas e meia no processo de oxidação, houve a mudança da coloração negra das nanopartículas de magnetita para coloração marrom, evidenciando-se a oxidação para a fase de maghemita; as nanopartículas foram sedimentadas com o auxílio de um ímã, o sobrenadante foi retirado e o precipitado foi lavado com uma solução de ácido nítrico 3 mol/L; em seguida, adicionou-se água destilada para formar através da suspensão das nanopartículas o fluido magnético iônico FM1 (500mL) (VAN EWIJK; VROEGE; PHILIPSE, 1999) .

Para a produção do fluido magnético surfactado as nanopartículas tiveram as superfícies funcionalizadas com bicamada surfactada (de oleato/laurato), para isso utilizou-se 250 mL do

FM1, onde foi adicionado hidróxido de amônia (28%) até pH 8, sob agitação e aquecimento (60^o C) foram adicionados 200mL de ácido oleico, o sistema foi mantido nessas condições por 30 minutos (KHALAFALLA; REIMERS, 1980); após esse período, as partículas foram lavadas três vezes com etanol e mais três vezes com água destilada (JAIN et al., 2005); em seguida, o material obtido foi submetido novamente a aquecimento (80^o C), e sob agitação foram adicionados 30g de ácido láurico; o sistema foi mantido nessas condições por 7 minutos (KHALAFALLA; REIMERS, 1980); adicionou-se água destilada e ocorreu a dispersão das nanopartículas; após esse período, o fluido foi submetido à diálise em membrana semipermeável por 48 horas e retirado o excesso de ácido láurico através de filtração; esse fluido magnético (200mL) foi rotulado com o código FMB1. A Figura 2.3 demonstra o processo de síntese.

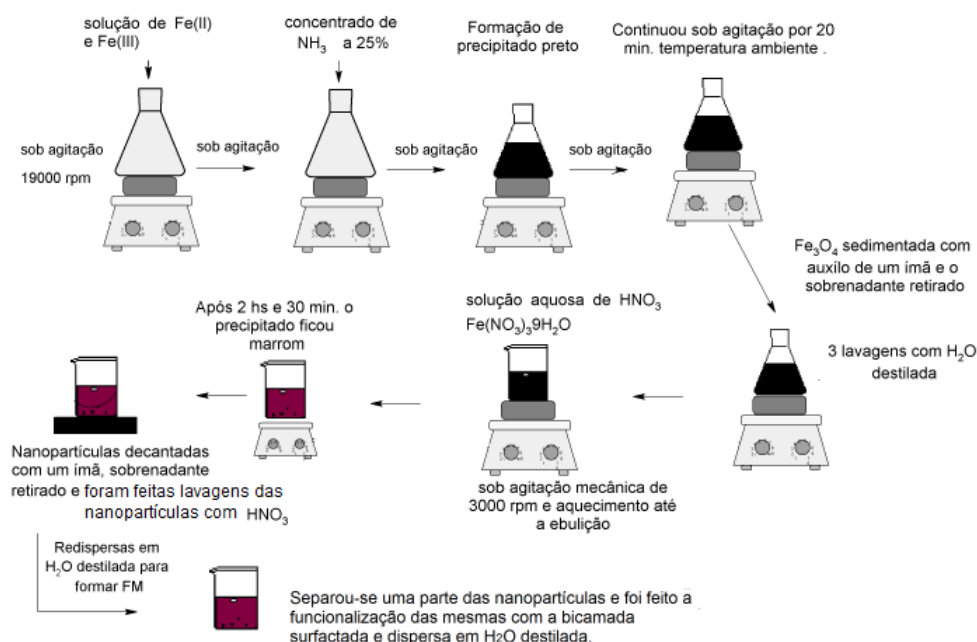


Figura 2.3: Ilustração dos processos de síntese dos FMs.

Uma segunda síntese de magnetita foi realizada, que difere da anterior apenas por ter a agitação mecânica inicial de 3000 rpm, acompanhada de gotejamento do hidróxido de amônia; com a variação nesses parâmetros pretendia-se a formação de nanopartículas com diâmetros maiores comparados às obtidas na primeira síntese (VAN EWIJK; VROEGE; PHILIPSE, 1999). O sólido obtido nesta síntese foi também oxidado com ácido nítrico e chamado de NPO4, o fluido magnético iônico foi também obtido a partir da suspensão das nanopartículas em água e chamado de FM2, parte deste material também foi funcionalizado com uma bicamada surfactada (oleato/laurato) e rotulado como FMB2. A amostra FMI seguiu o mesmo protocolo de síntese da amostra FM2.

2.2.2 Incorporação de nanopartículas magnéticas na vermiculita

As vermiculitas expandidas magnéticas aqui compreendidas foram preparadas pela incorporação de nanopartículas magnéticas pela adsorção ao mineral já expandido. Nesse trabalho foram produzidas quatro tipos de vermiculita expandida magnética da seguinte forma: 3 gramas de vermiculita expandida mineral foram imersas em 30 mL de cada fluido magnético (FM1, FM2, FMB1 e FMB2), submetidas à agitação por tombamento pelos tempos de 60, 90, 120, 150 minutos e 24 horas, formando assim, no total 20 compósitos, sendo estudadas as amostras dos extremos de tempos (1h e 24h) conforme já mencionado. A separação do mineral do fluido magnético remanescente após o processo de adsorção foi feita por filtração utilizando papel filtro, em seguida lavou-se bem com água destilada e colocou-se para secar ao ar à temperatura ambiente. Assim, o objetivo nesse procedimento era obter diferentes compósitos magnéticos em função do tempo de adsorção das nanopartículas magnéticas.

Sobre a proposta da aplicação da vermiculita magnética para despoluição ambiental, um trabalho sobre a toxicidade da vermiculita magnética (VÉLEZ, 2013) foi desenvolvido no Instituto de Ciências Biológicas da Universidade de Brasília, sob orientação do Prof. Dr. Ricardo Bentes Azevedo apresentando resultados interessantes.

Capítulo 3

Caracterização Estrutural e Microscópica

Esse capítulo destin-se a apresentar os dados de caracterização estrutural e microscópica dos materiais objetos de estudo nesse trabalho. Foram utilizadas as técnicas Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Essas técnicas são fundamentais para a verificação e estudo inicial do material; sendo que os resultados obtidos por MET são de suma importância nas análises das medidas magnéticas, uma vez que, ela fornece com maior precisão os parâmetros, diâmetro médio e polidispersão das nanopartículas estudadas, que são utilizados nos ajustes.

3.1 Difração de Raios-X

Raios-X é um tipo de radiação eletromagnética cuja produção, em laboratórios convencionais, está associada à perda de energia de elétrons desacelerados (SANTOS, 1975), . Em um cristal, a célula unitária se encontra espacialmente reproduzida em todas as direções. Quando um reticulado cristalino é exposto a um feixe monocromático de raios-X cada cela unitária produz um efeito de difração intensificado por superposições em todas as direções, pois interferem construtivamente entre si. A frente de onda difratada é, portanto, anulada, exceto nas direções em que os efeitos das células unitárias vizinhas provocam uma interferência construtiva completa. Somente nessas direções preferenciais aparece um feixe difratado de raios-X. Assim, a imagem produzida, o diagrama de difração ou de interferência de raios-X, não é contínua e borrada, como a produzida por um líquido, e sim descontínua e nítida nos pontos em que houve interferência construtiva (SANTOS, 1975; CULLITY, 1978).

Os raios-X são muito utilizados na determinação da estrutura cristalina dos sólidos, pois possuem comprimento de onda da ordem de alguns Å, que é da mesma ordem do espaçamento entre os átomos em um cristal. Assim, a partir do difratograma é possível obter as posições dos picos de difração e através da comparação de algumas delas com valores de ficha padrão

pode-se identificar a fase da estrutura cristalina do material; em estudos de nanopartículas magnéticas essa técnica é muito utilizada para verificar se o objetivo na preparação do material foi alcançado, sendo que o alargamento nos picos da amostra de nanopartículas mostra que a estrutura formada possui baixa cristalinidade e, portanto, a formação de nanopartículas. Essa técnica também é utilizada para estimar a distância interplanar do cristalito que forma o material, ao analisar nanopartículas magnéticas, essa distância é associada ao diâmetro médio das mesmas (CULLITY, 1978). O valor da distância interplanar é obtido através da relação de Scherrer (CULLITY, 1978), equação 3.1, considerando o valor da largura de linha à meia altura da reflexão mais intensa (FWHM, full-width at half maximum), valor que deve ser corrigido em relação ao valor de uma amostra padrão utilizada na calibração do equipamento.

$$\langle D_{RX} \rangle = 0,9 \frac{\lambda}{\Delta \cos \theta}, \quad (3.1)$$

onde 0,9 é o fator de correção que depende do formato das nanopartículas (nesse caso esféricas), λ é o comprimento de onda dos raios-X utilizado, θ é o ângulo correspondente à linha de difração mais intensa (ângulo de Bragg) e Δ é a largura de linha à meia altura corrigida em relação a amostra padrão de calibração do equipamento e dada por $\Delta = B_{amost} - B_{pad}$ para ajustes utilizando uma função de Lorentz, sendo que B_{amost} é a largura à meia altura do pico mais intenso da amostra medida e B_{pad} é a largura de linha à meia altura da amostra padrão.

3.1.1 Difractogramas e análises das amostras

Foram feitas medidas de raios-X das amostras, na forma de pó, fluidos magnéticos: FMI, FM1 e FMB1, investigadas nesse trabalho utilizando dois equipamentos e laboratórios diferentes; o difratograma da amostra FMI foi obtido utilizando o equipamento Shimadzu modelo XRD 600 no Laboratório de Difração de Raio-X da Universidade Federal de Goiás, com a radiação Cu-K α , $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, com tensão de aceleração de 40 kV e corrente de 30 mA, no qual foi utilizado um cristal de silício (Si) como amostra padrão para calibração; para as amostras FM1 e FMB1 os difratogramas foram obtidos utilizando o equipamento de difração de raios-X da Estação XPD (X-Ray Powder Diffraction) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), com energia do monocromador de 9,0 keV, $\lambda = 1,37761 \text{ \AA}$, e utilizou-se como amostra padrão para a calibração o cristal de silício.

Nas Figuras 3.1, 3.2 e 3.3 apresentam-se os difratogramas das nanopartículas magnéticas; a identificação de cada pico é feita de acordo com os índices de Miller (h, k, l), onde os círculos fechados representam os pontos experimentais e a linha sólida o melhor ajuste obtido

utilizando uma função de Lorentz. Para a realização das medidas foi utilizado o pó das nanopartículas obtidas do respectivos fluidos magnéticos por secagem; para o caso do fluido magnético surfactado obteve-se uma textura de graxa devido a cobertura oleica do material.

Para as amostras FM1 e FMB1, devida a utilização de uma radiação com um comprimento de onda menor ($\lambda = 1,37761\text{\AA}$) que o valor convencional, os difratogramas apresentam variações nas posições dos picos em relação aos difratogramas obtidos para o comprimento de onda de $1,54056\text{\AA}$; sendo portanto, necessário fazer a transposição dos picos da ficha padrão, utilizando a relação de Bragg (3.2) (CULLITY, 1978), para a comparação e identificação da fase do material.

$$\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.2)$$

Uma análise qualitativa dos difratogramas obtidos confirma a eficiência no processo de síntese, pois é possível observar através dos alargamentos nos picos que a estrutura formada possui baixa cristalinidade e, portanto, ocorreu a formação de nanopartículas (CULLITY, 1978).

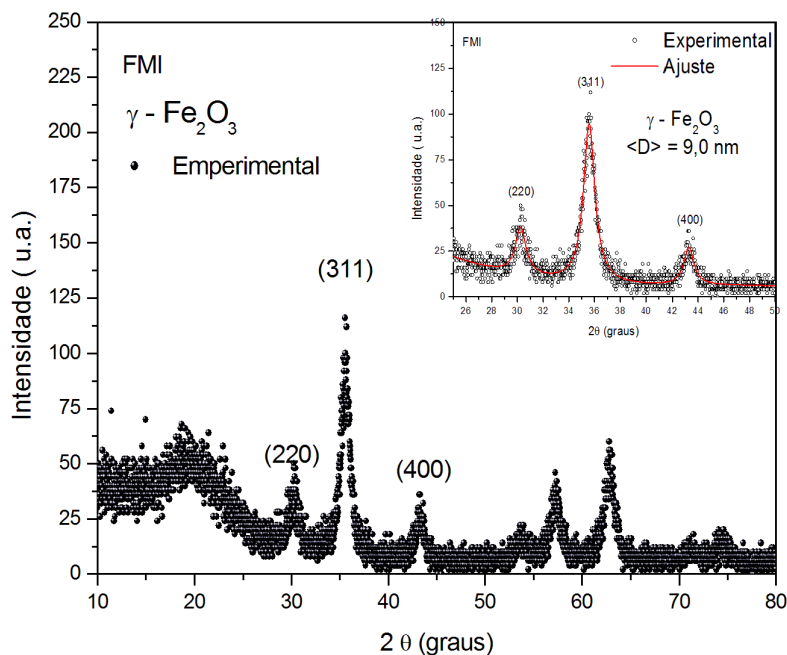


Figura 3.1: Difratograma de raios-X da amostra FMI.

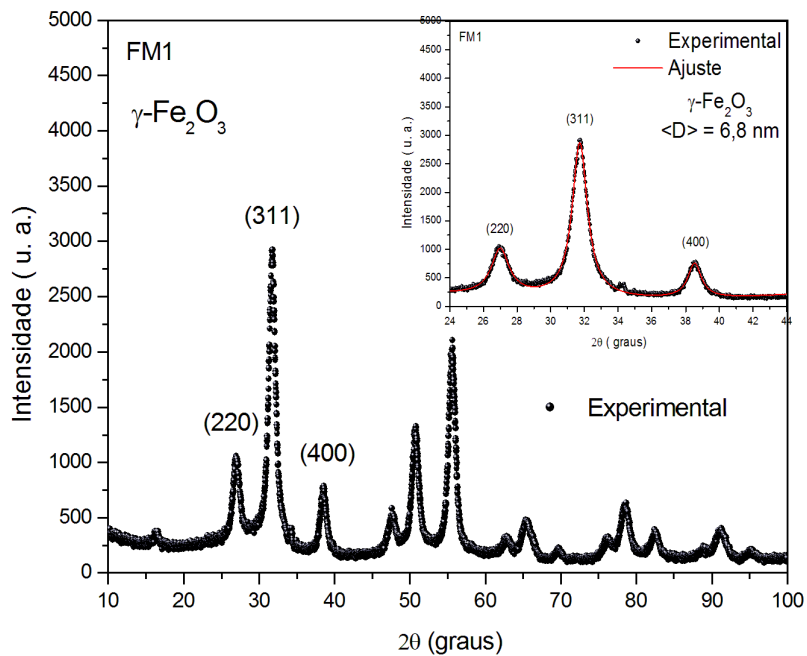


Figura 3.2: Difratoograma de raios-X da amostra FM1.

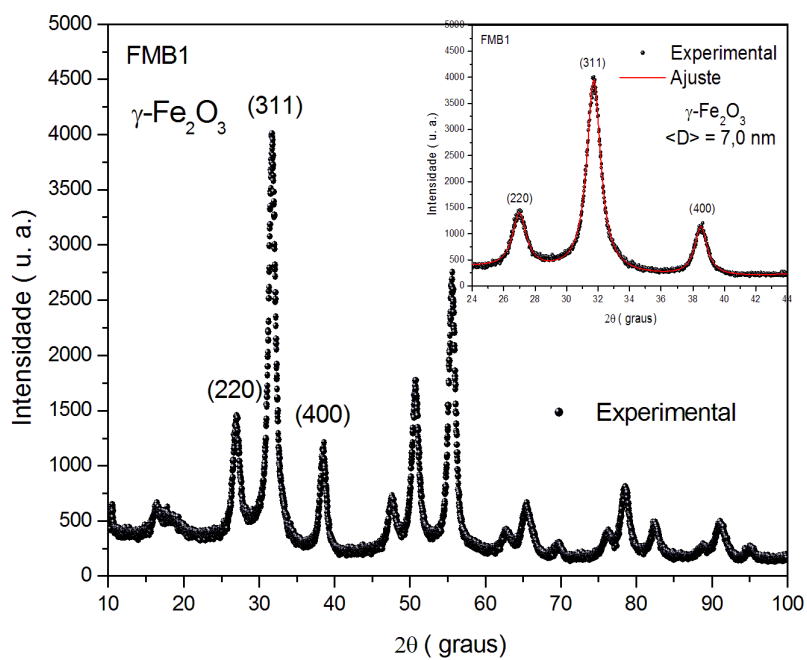


Figura 3.3: Difratoograma de raios-X da amostra FMB1.

Tabela 3.1: Parâmetros obtidos por difração de raios-X da amostra FMI e valores de ficha padrão JCPDS-ICDD-1996.

Parâmetro	FMI 2θ	$\gamma - Fe_2O_3$ 2θ	Fe_3O_4 2θ
hkl: (220)	30,249 ^o	30,241 ^o	30,095 ^o
hkl: (311)	35,578 ^o	35,631 ^o	35,423 ^o
hkl: (400)	43,282 ^o	43,285 ^o	43,053 ^o
$\langle D_{RX} \rangle$	9,0 \pm 0,9 nm	-	-

Tabela 3.2: Parâmetros obtidos por difração de raios-X das amostras FM1 e FMB1, e valores obtidos da transposição dos picos da ficha padrão JCPDS-ICDD-1996 para $\lambda = 1,37761 \text{ \AA}$.

Parâmetro	FM1 2θ	FMB1 2θ	$\gamma - Fe_2O_3$ 2θ	Fe_3O_4 2θ
hkl: (220)	26,993 ^o	26,995 ^o	26,961 ^o	26,849 ^o
hkl: (311)	31,729 ^o	31,725 ^o	31,736 ^o	31,679 ^o
hkl: (400)	38,523 ^o	38,505 ^o	38,489 ^o	38,310 ^o
$\langle D_{RX} \rangle$	6,8 \pm 0,7 nm	7,0 \pm 0,7 nm	-	-

Através dos ajustes, foram obtidos os valores das posições dos picos dos índices de Miller (h, k, l) (Tabelas 3.1, 3.2) e comparados com os valores de ficha padrão, JCPDS-ICDD-1996, que sugerem a fase maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$) nos três fluidos magnéticos; com os parâmetros obtidos nos ajustes e utilizando a relação de Scherrer (equação 3.1), também foi possível estimar o provável diâmetro médio das nanopartículas e os valores são apresentados nas Tabelas 3.1 e 3.2.

3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

O progresso dos conhecimentos em biologia, física, química e tecnologia dependem, em grande parte, da observação direta da microestrutura de materiais. O poder de resolução do olho humano é de 0,2 mm, 200 000 nm, enquanto que os detalhes nas microestruturas se estendem abaixo de 1 μm . O microscópio eletrônico, com o seu alto poder de resolução, permite a observação de partículas de dimensões nanométricas (SANTOS, 1975). O primeiro protótipo do microscópio eletrônico surgiu em 1931 e foi inventado por dois alemães, Max Knott e Ernst Ruska, baseado nas descobertas do físico francês, Louis de Broglie. Ainda primitivo e pouco prático, o instrumento era capaz de gerar imagens com aumentos de 400x (BÁO; CARVALHO, 2009).

No microscópio eletrônico de transmissão a imagem é formada por três tipos de elétrons, os transmitidos, os inelásticamente espalhados e os elasticamente espalhados (pelo material

mais eletrodense). O microscópio eletrônico de transmissão utiliza feixe de elétrons como sistema de irradiação, a imagem é formada pelos elétrons que atravessam a amostra em estudo, e o contraste é obtido principalmente pelo efeito de dispersão ou espalhamento (“*scattering*”) dos elétrons que interagem com os átomos da amostra, essa dispersão será proporcional ao tamanho do átomo, e faz com que os elétrons que deveriam atingir o écran não o façam, criando o contraste, em relação àqueles que não foram desviados; para que os elétrons atravessem a amostra, ela deve ser suficientemente delgada (BÁO; CARVALHO, 2009).

A resolução do equipamento varia com o comprimento de onda utilizado, quanto menor o comprimento de onda (λ) utilizado na iluminação do campo, maior será a resolução. No microscópio eletrônico, o poder de resolução é da ordem de nanômetros; o poder de resolução do Microscópio Eletrônico de Transmissão é da ordem de dezenas de ângstrom (Å), contra 4000 - 7000 Å da luz visível ($1\text{Å} = 0,1\text{ nm}$) (BÁO; CARVALHO, 2008). Quanto as desvantagens do MET, pode-se citar algumas limitações, como a impraticabilidade de examinar material biológico vivo, devido ao alto vácuo existente e necessário no interior do aparelho para seu funcionamento, a necessidade da amostra ser bastante delgada (usualmente em torno de 2000 Å) e não permitir a visualização de superfícies das amostras (BÁO; CARVALHO, 2008). Assim, a microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi a técnica utilizada para a obtenção dos diâmetros médios e polidispersão das nanopartículas magnéticas dos fluidos magnéticos utilizados, sendo essa informação extremamente importante para as etapas seguintes, nos ajustes e análises das medidas magnéticas desse trabalho.

3.2.1 Micrografias e análises das amostras

As imagens de MET foram obtidas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Transmissão no Instituto de Ciências Biológicas da UnB, utilizando o microscópio JEOL JEM 1011 com um poder de resolução da ordem de dezenas de Å . Foram feitas as micrografias para o cálculo do diâmetro médio das nanopartículas e polidispersão nos fluidos magnéticos: FMI, FM1, FMB1 e também das amostras VFM1-24h e VFMB1-24h. Para coletar as imagens, os FMs (iônico e surfactado) foram diluídos em água destilada. Após o processo de diluição uma pequena quantidade de cada FM foi colocada separadamente em telinhas de cobre de 200 mesh recobertas com uma película de formvar; para serem observadas no microscópio, foi necessário deixar secar por 24 horas, pois no microscópio a amostra é colocada em uma câmara e submetida a vácuo; para as duas últimas amostras citadas, que são compósitos na forma de pó, foi necessário fazer uma solução com cada uma da seguinte forma: utilizou-se 0,48 g de amostra e 2,5 ml água destilada, a solução foi levada ao ultrassom por cinco minutos para que as nanopartículas contidas no compósito desencapsulassem e dispersassem na água; este procedimento foi feito para os dois compósitos de forma separada para obtermos duas

soluções; com as soluções prontas, foi possível obter as micrografias utilizando a metodologia padrão como já discutido no texto para as amostras de FMs. O resultado das micrografias obtidas nessas duas últimas amostras é de suma importância, uma vez que ele nos fornece informações para estimar o diâmetro médio das nanopartículas que incorporaram na matriz vermiculita dos dois compósitos.

Com as imagens obtidas pelo MET, fez-se a contagem das nanopartículas utilizando o programa Image J (ABRAMOFF; MAGALHÃES; RAM, 2004); para uma boa estatística de diâmetros médios e polidispersão foi feita uma contagem de 1500 partículas para cada amostra. Os dados são apresentados na forma de histograma e utilizou-se uma função distribuição do tipo log-normal modificada, dada pela equação 3.3 (CHANTREL et al., 1978; BACRI et al., 1987; LAVACA et al., 2000), onde $\langle D \rangle$ é o diâmetro médio e σ é a dispersão em diâmetro. Para o ajuste dos dados e obtenção dos parâmetros: diâmetro médio e polidispersão os dados para cálculos estatísticos foram gerados no programa Microcal (TM) Oringin® e os ajustes teóricos foram feitos no programa Micromath Scientist®; assim, obteve-se os histogramas com ajustes teóricos para a obtenção dos diâmetros médios e polidispersão apresentados nas Figuras 3.4 a 3.7 e sumarizados na Tabela 3.3.

$$P(D) = \frac{\exp\left(\frac{-\sigma^2}{2}\right)}{\langle D \rangle \sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{\ln^2\left(\frac{D}{\langle D \rangle}\right)}{2\sigma^2}\right\}, \quad (3.3)$$

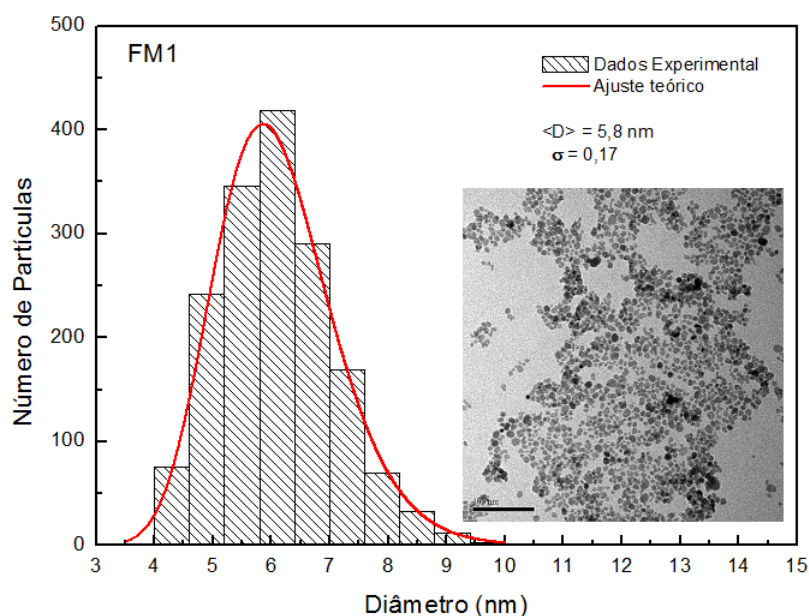


Figura 3.4: Histograma com o diâmetro médio e polidispersão das partículas da amostra FM1 e imagem de MET da amostra com escala de 100 nm.

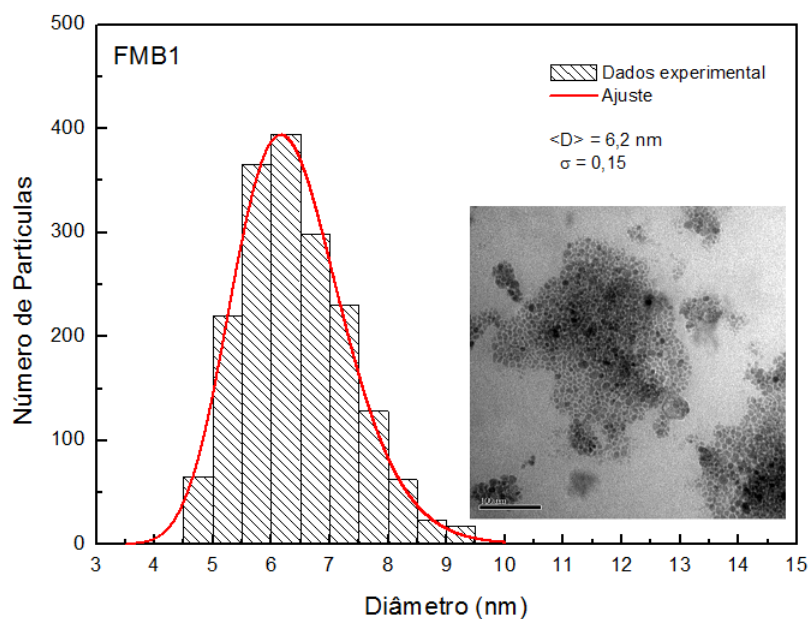


Figura 3.5: Histograma com o diâmetro médio e polidispersão das partículas da amostra FMB1 e imagem de MET da amostra com escala de 100 nm.

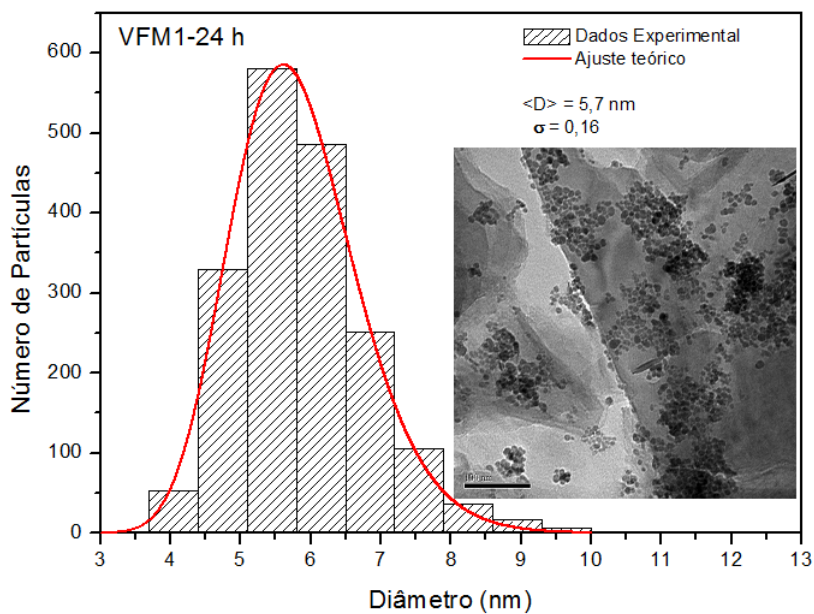


Figura 3.6: Histograma com o diâmetro médio e polidispersão das partículas da amostra VFM1-24h e imagem de MET da amostra com escala de 100 nm.

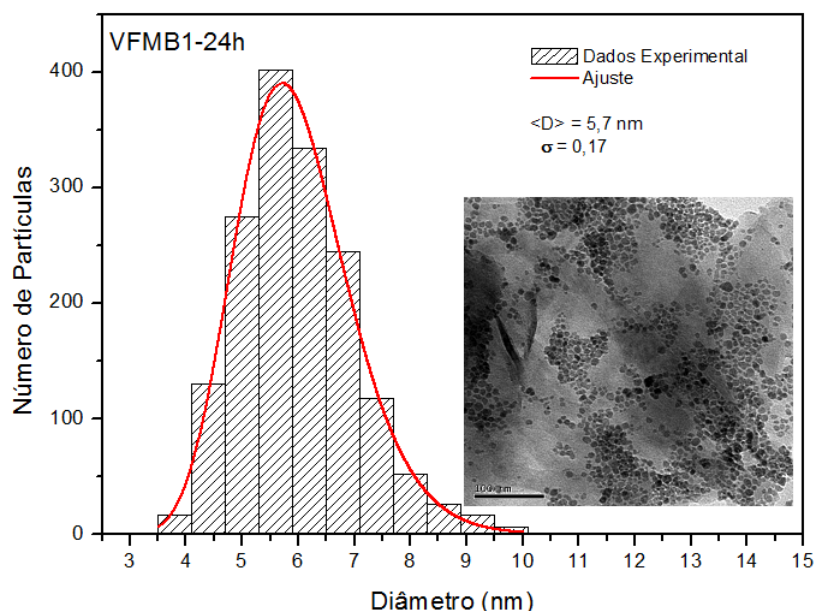


Figura 3.7: Histograma com o diâmetro médio e polidispersão das partículas da amostra VFMB1-24h e imagem de MET da amostra com escala de 100 nm.

As imagens obtidas permitem uma análise da forma das partículas, que é aproximadamente esférica e com diâmetros variados. Nas amostras VFMB1-24h e VFMB1-24h é observado as nanopartículas aderidas às lâminas da vermiculita mineral.

Tabela 3.3: Diâmetros médios obtidos para nanopartículas dos FMs

Amostra:	FMI	FM1	FMB1	VFM1-24h	VFMB1-24h
$\langle D \rangle$	$7,1 \pm 0,1$ nm	$5,8 \pm 0,1$ nm	$6,1 \pm 0,1$ nm	$5,7 \pm 0,1$ nm	$5,7 \pm 0,1$ nm
σ	$0,16 \pm 0,01$ nm	$0,17 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,01$

Como pode ser observado na Tabela 3.3 com exceção da amostra FMI que possui nanopartículas com um diâmetro maior, as demais amostras apresentaram nanopartículas com valores de diâmetros próximos, como era esperado, uma vez que através dessa técnica não é possível ver efeitos da superfície das nanopartículas com cobertura surfactada. E os parâmetros obtidos das nanopartículas encontrado nos compósitos reafirmam os os valores encontrados para os FMs.

Uma comparação dos diâmetros médios obtidos por difração de raios-X e MET é apresentada na Tabela 3.4:

Tabela 3.4: Comparação dos valores dos diâmetros médios obtidos por difração de raios-X e MET.

Amostra	$\langle D \rangle$ Raios-X	$\langle D \rangle$ MET	σ MET
FMI	9,0 nm	7,1 nm	0,16
FM1	6,8 nm	5,8 nm	0,17
FMB1	7,0 nm	6,1 nm	0,15

É possível observar que as nanopartículas das amostras dos fluidos magnéticos, FMI, FM1 e FMB1, apresentaram um diâmetro médio obtido por raios-X maior que o obtido por MET, essa diferença apresentada entre as duas técnicas está dentro do esperado, pois são duas técnicas diferentes, onde cada uma enxerga as nanopartículas de uma forma; nos dados de raios-X o erro é relativamente grande, através dessa técnica é feita uma estimativa do tamanho do cristalito da amostra, que apresenta baixa cristalinidade e possível deformação (CULLITY, 1978), e na MET o erro experimental é bem menor, conforme pode ser visto na Tabela 3.3, através dela é observado o diâmetro físico das nanopartículas; assim, a MET é a técnica mais precisa para a obtenção do diâmetro médio e polidispersão das nanopartículas, e esses valores obtidos foram utilizados nos ajustes das medidas magnéticas.

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Consta na literatura que o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) foi desenvolvido na década de 30, durante o processo de desenvolvimento do MET, porém sua comercialização só teve início trinta anos depois, desde então ele tem sofrido contínuas evoluções, e atinge resoluções de 30-50 Å, havendo modelos com sistema de iluminação especial que pode chegar a resoluções melhores que 10 Å (BÁO; CARVALHO, 2009). Sua aplicação é vasta quando o objetivo é examinar superfícies de materiais, e com acessórios adequados pode examinar secções espessas, bem como transformar-se em um micro-analisador de raios-X, quando conjugado a detectores adequados. Contudo, o MEV assim como o MET apresenta as mesmas limitações com relação a impraticabilidade de se examinar material biológico vivo, devido às suas condições de funcionamento, como por exemplo a necessidade de vácuo no interior do aparelho onde a amostra é colocada durante a medida.

A microscopia eletrônica de varredura apresenta um funcionamento muito semelhante ao do MET, ambos utilizam feixe de elétrons como sistema de irradiação, porém, enquanto o MET a imagem é formada pelos elétrons que atravessam a amostra em estudo, e o contraste é obtido principalmente pelo efeito de dispersão ou espalhamento dos elétrons que interagem com os átomos da amostra, no MEV a interação do feixe de elétrons com a superfície

da amostra causa uma série de radiações emitidas, como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, fótons, etc (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características como topografia da superfície, composição, cristalografia sobre a amostra.

No processo de irradiação da amostra, na maioria das vezes, o elétron incidente, chamado de elétron primário, pode interagir com o átomo da superfície da amostra, de tal maneira que fica capturado nos orbitais inferiores do átomo fazendo com que outros elétrons, dotados de energia significativamente mais baixa, sejam emitidos como elétrons secundários (BÁO; CARVALHO, 2008). Assim, vai existir uma diferença de energia entre o elétron primário e o elétron secundário que é emitida pelo átomo em forma de raio-X, cujas características como comprimento de onda (λ) dependem do átomo em questão. Como cada elemento emite um raio-X com um espectro de energia ou λ característico, é possível obter a composição elementar qualitativa e quantitativa da área irradiada, e essa técnica é conhecida como microanálise de raio-X (BÁO; CARVALHO, 2008). O detector responsável pela captura dos raios-X no MEV é chamado de EDX (Energy Dispersive X-ray Detector), nesse trabalho ele permitiu a realização de uma análise química qualitativa das amostras observadas.

3.3.1 Micrografias e análises das amostras

As imagens de MEV foram obtidas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura no Instituto de Ciências Biológicas da UnB, utilizando o microscópio JEOL JSM - 7001F. Utilizando essa técnica foi possível fazer uma análise qualitativa utilizando o recurso EDX e obter informações da composição elementar da amostra Vermiculita Mineral (VM) que é mostrada na Figura 3.9.

A Figura 3.8 é a medida realizada apenas do porta-amostra (stab + fita-carbono recoberto com ouro) para identificar quais os elementos que esse apresenta e saber distinguir da amostra analisada. O recobrimento do material com ouro é necessário em materiais que possuem baixa condutividade elétrica devido ao princípio de funcionamento do equipamento, o processo é feito utilizando um aparelho “sputter coater” que produz uma “névoa” de ouro que se deposita uniformemente sobre a superfície das amostras com cerca de 10 - 15 Å de espessura (BÁO; CARVALHO, 2009); a fita-carbono (fita adesiva de dupla face contendo carbono para assegurar uma boa condutividade elétrica) é utilizada para fixar a amostra no stab (disco metálico com cerca de 12 mm de diâmetro), para que a mesma não saia do lugar durante a realização do vácuo; no caso das amostras VM e VFM1-24h esses procedimentos foram necessários.

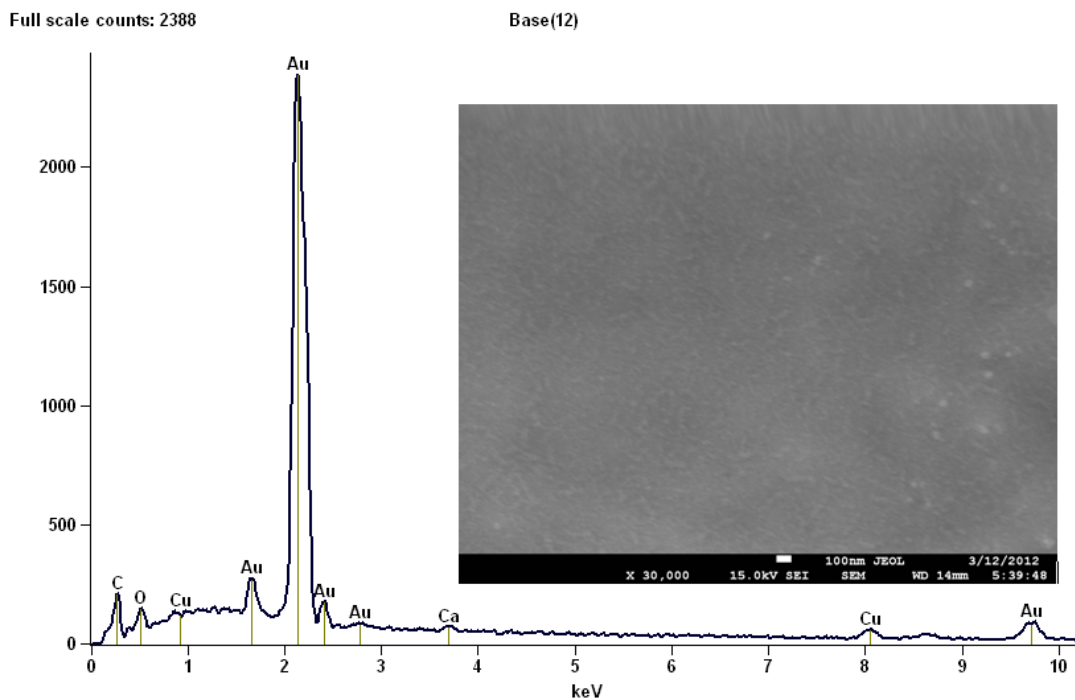


Figura 3.8: Espectro obtido pelo EDX no MEV, com a imagem inserida à direita, do porta-amostra utilizado.

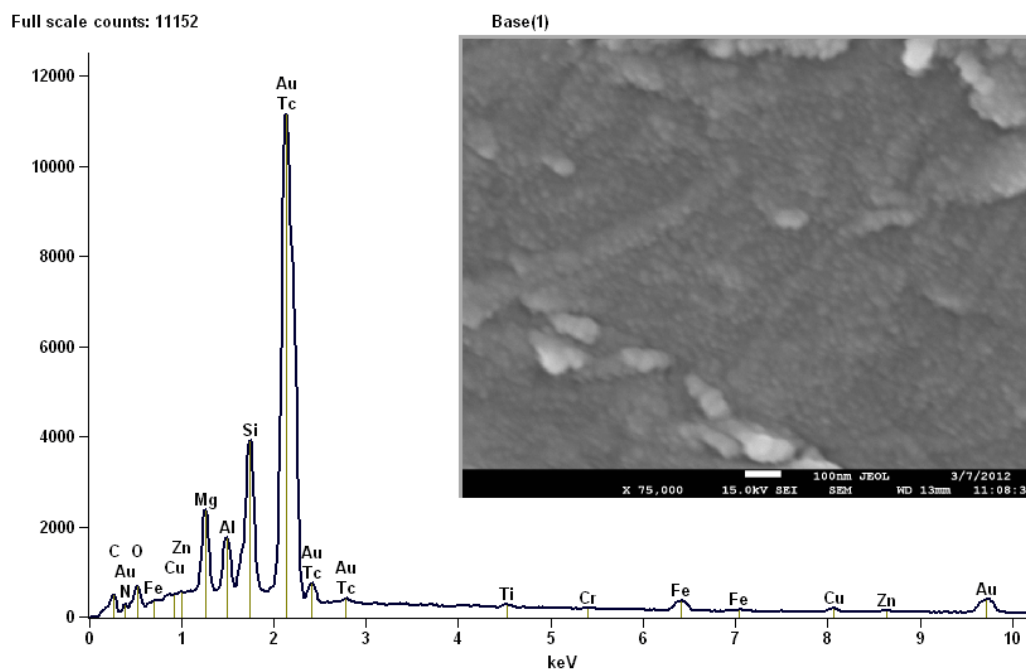


Figura 3.9: Espectro obtido pelo EDX no MEV, com a imagem inserida à direita, da amostra VM.

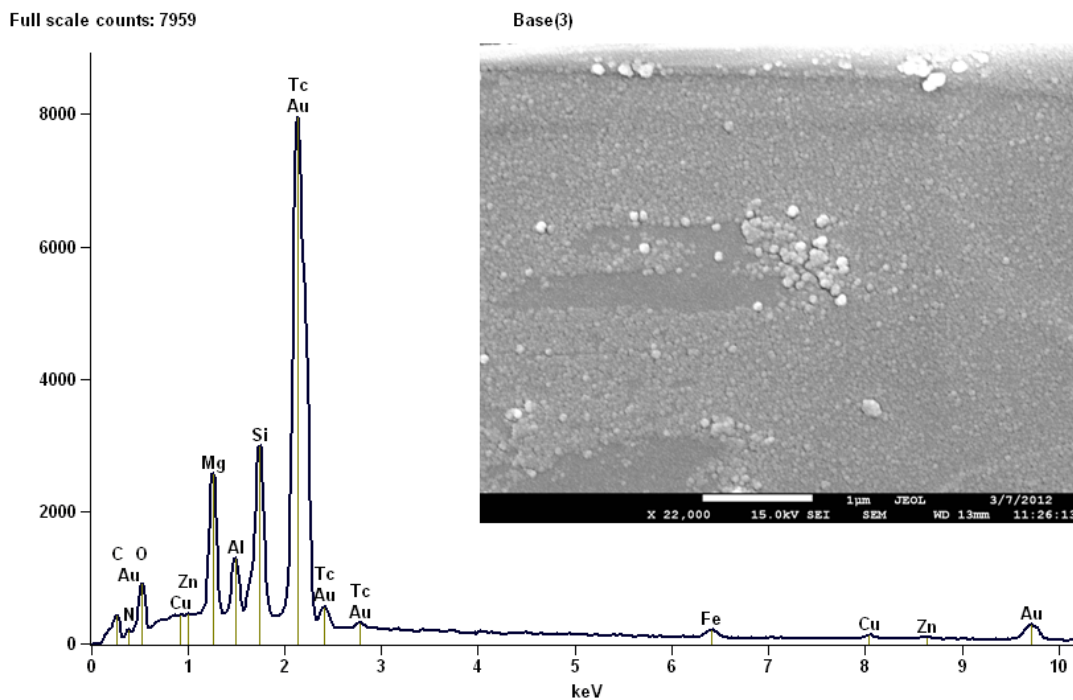


Figura 3.10: Espectro obtido pelo EDX no MEV, com a imagem inserida à direita, da amostra VFM1-24h.

Nas Figuras 3.8, 3.9, 3.10 é apresentado alguns espectros e imagens obtidos por MEV. Verificando várias regiões das amostras foi possível obter várias espectros e identificar os elementos que compõem as amostras VM, e VFM1-24h. Assim, foi possível identificar a presença dos seguintes elementos: O, N, Mg, Al, Si, Ti, Cr, Fe, Zn, Tc e Ni, que compõem a vermiculita mineral de Catalão - GO utilizada nesse trabalho.

Capítulo 4

Técnicas de Caracterização Magnética

4.1 Birrefringência Magnética Estática

Essa técnica consiste na combinação de dois fenômenos importantes, ópticos e magnéticos, para a obtenção de informações das propriedades magnéticas dos fluidos magnéticos estudados nesse trabalho. Fluidos magnéticos na presença de um campo externo podem tornar-se opticamente anisotrópicos e apresentar birrefringência, isso se houver o alinhamento dos momentos magnéticos das nanopartículas com o campo e a possível formação de aglomerados no meio dispersante (GRAVINA, 2005). De forma resumida pode-se dizer que os FMs são utilizados como uma placa de material birrefringente entre dois polarizadores, através deles incide um feixe de luz polarizada (de um laser), um campo magnético variável é aplicado, e o FM sofre variações devidas à ação do campo aplicado, o que provoca uma variação na intensidade de luz transmitida. Os detalhes da técnica serão abordados nesse capítulo.

4.1.1 O fenômeno Birrefringência Óptica

A velocidade da luz através da maioria dos materiais é independente da polarização da luz, e esses materiais são classificados como *isotrópicos*; porém, quando a velocidade da luz depende da polarização e da direção de propagação da luz o material é considerado *anisotrópico*, ele exibe dois índices de refração diferentes e é chamado de *birrefringente* (HECHT, 2002). Quando um raio de luz incide em tais materiais, ele pode ser separado em dois raios chamados de *raio ordinário* e *raio extraordinário*. Estes raios são polarizados em direções mutuamente perpendiculares e viajam com velocidades diferentes. Dependendo da orientação relativa entre o material e o feixe de luz incidente, os dois raios também podem viajar em direções diferentes. Existe uma direção particular no material birrefringente, chamada de *eixo óptico do material*, no qual ambos os raios se propagam com a mesma

velocidade. Nessa direção, porém, quando a luz incide com um ângulo em relação ao eixo óptico, os raios viajam em direções diferentes e saem separados no espaço; caso esse material seja girado, o raio extraordinário gira no espaço em torno do raio ordinário (TIPLER; MOSCA, 2009).

Se a luz incide perpendicularmente à face de uma placa de cristal birrefringente e perpendicularmente ao eixo óptico, os dois raios viajam na mesma direção, mas com velocidades diferentes. Assim, os números dos comprimentos de ondas dos dois raios dentro da placa são diferentes porque os comprimentos de ondas dependem das suas velocidades ($\lambda = v/f$); esses raios saem com uma diferença de fase que dependerá da espessura da placa e do comprimento de onda da luz incidente. Dependendo do tipo da placa de cristal os raios podem sair com uma diferença de fase de 90° , se utilizada uma placa de $1/4$ de onda, ou 180° , utilizando uma placa de meia onda (TIPLER; MOSCA, 2009).

É possível obter padrões interessantes colocando materiais birrefringentes entre dois filtros polarizadores com seus eixos de transmissão perpendiculares entre si (cruzados); nessa condição nenhuma luz é transmitida através dos polarizadores, mas ao utilizar um material birrefringente entre os filtros cruzados, o material atua como uma placa de meia onda para luz de determinado comprimento de onda, dependendo da espessura do material; se a direção de polarização for girada alguma luz passará pelos polarizadores. Vários vidros e plásticos tornam-se birrefringentes sob tensão; informações dos padrões de tensão podem ser observadas quando coloca-se o material entre polarizadores cruzados (TIPLER; MOSCA, 2009).

4.1.2 A técnica de Birrefringência Magnética Estática

Fluidos magnéticos exibem efeitos magnetos-óticos de birrefringência, e esse tema já foi objeto de estudo de vários trabalhos (GONÇALVES, 2004; GRAVINA, 2005; FIGUEIREDO, 2009; OLIVEIRA, 2009; STEIN, 2011; OLIVEIRA 2013; LEITE, 2013 etc.). Segundo GONÇALVES (2004), fluidos magnéticos iônicos são ótimos materiais birrefringentes, pois o índice de refração da luz é diferente nas direções paralela e perpendicular ao campo magnético, e fracamente dicroicos (apresentam coeficientes de transmissão da luz diferentes em direções paralelas e perpendiculares ao campo externo). Esses efeitos ocorrem devidos, principalmente, ao campo de anisotropia causado pela orientação das partículas, à orientação dos agregados existentes e à formação de cadeia (GONÇALVES, 2004). Assim, a causa da anisotropia óptica observada em fluidos magnéticos na presença de um campo magnético tem sido apontada como sendo, em proporção menor, as orientações de grandes agregados na forma de cadeias e a orientação de pequenos agregados (REED, 1986).

Considera-se cada nanopartícula como um monodomínio magnético; para que o fenômeno

da birrefringência ocorra é necessário que um campo magnético externo provoque um movimento Browniano nas nanopartículas dispersas no fluido, ou seja, é preciso que o campo altere a orientação dos momentos magnéticos de cada nanopartícula fazendo-os girar e orientarem-se na direção do campo e as nanopartículas por estarem dispersas num meio que favoreça o movimento de rotação giram com seus momentos magnéticos (GONÇALVES, 2004). Nanopartículas dispersas em outros tipos de meios são estudadas, sabe-se, por exemplo, que em meios gelatinosos o movimento de rotação fica comprometido e não apresenta sinal de birrefringência na presença de campo magnético (GONÇALVES, 2004). Outro fator que pode influenciar no fenômeno de birrefringência magnética e dicroísmo¹ é o congelamento de alguns fluidos magnéticos abaixo da temperatura de 160 K (GONÇALVES, 2004). Assim, pode-se dizer que a anisotropia óptica em FMs é devida à anisotropia mecanicamente induzida no fluido; de modo que, em FMs congelados ou com as nanopartículas aprisionadas em certas matrizes o efeito é inibido e não haverá sinal de birrefringência (GONÇALVES, 2004).

A birrefringência é medida pela diferença entre os índices de refração das direções dos feixes extraordinários e ordinários (equação 4.1). Em FMs pode ser medida de acordo com o efeito Cotton-Mouton, que é a mudança no comportamento óptico do material em função do campo aplicado, quando o feixe de luz dá-se na direção perpendicular à direção das linhas do campo; isso pode ser observado nas micrografias do trabalho de BUTTER et al. (2003) (Figura 4.1). O eixo óptico se orienta de acordo com o campo e o material comporta-se como um cristal anisotrópico e pode-se então escrever a equação (4.1) como a equação (4.2) (GRAVINA, 2005).

$$\Delta n = n_e - n_o \quad (4.1)$$

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} \quad (4.2)$$

Pode-se observar nas micrografias de BUTTER et al. (2003) a preexistência de estruturas tipo cadeias de nanopartículas a campo nulo e o alinhamento delas ao ser aplicado o campo magnético.

¹Um material dicroico pode absorver raios de luz com polarizações diferentes em quantidades diferentes ou pode dividir um feixe de luz em dois feixes de comprimentos de onda diferentes (HECHT, 1991).

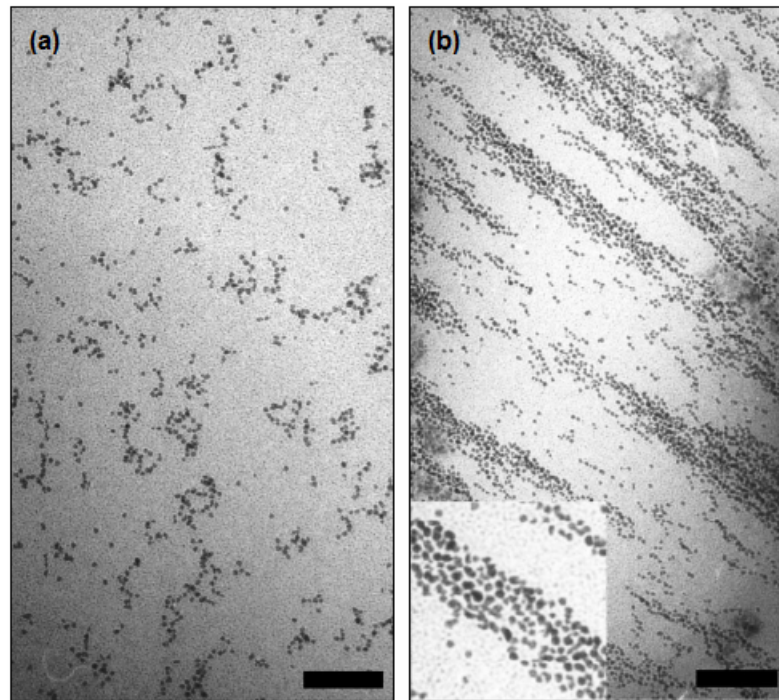


Figura 4.1: Crio-microscopia de transmissão. (a) micrografia a campo nulo; (b) micrografia no campo de saturação. Barra de escala de 200 nm (BUTTER et al., 2003).

4.1.2.1 Aparato Experimental

Existem diferentes arranjos experimentais para obter-se o fenômeno de birrefringência, nesse trabalho foi utilizada a técnica de *Birrefringência Magnética Estática (BME)*; na qual é utilizado dois polarizadores chamados de *polarizador* (p1) e *analisador* (p2) para a técnica de detecção *lock in*, à temperatura ambiente. A Figura (4.2) é o diagrama de blocos do sistema utilizado para as medidas de birrefringência magnética estática nesse trabalho; ele consiste em um feixe de luz de um *laser* com comprimento de onda de 632 nm, modulado mecanicamente por um *chopper* (200Hz), atravessando o porta-amostras perpendicularmente antes de incidir no *fotodetector*. Esse *detector* consiste em uma célula de detecção que é um dispositivo tipo goniômetro duplo que permite uma rotação angular completa do polarizador e do analisador e está montado no gap de um eletroímã de tal modo que o feixe do laser e o campo magnético externo sejam perpendiculares entre si; é utilizado um porta amostra de quartzo no formato retangular com dimensões internas tais que a amostra efetiva no seu interior tenham 1mm de espessura (e), e os eixos do polarizador e do analisador são fixos perpendiculares um ao outro (ditos **cruzados**) durante as medidas de birrefringência.

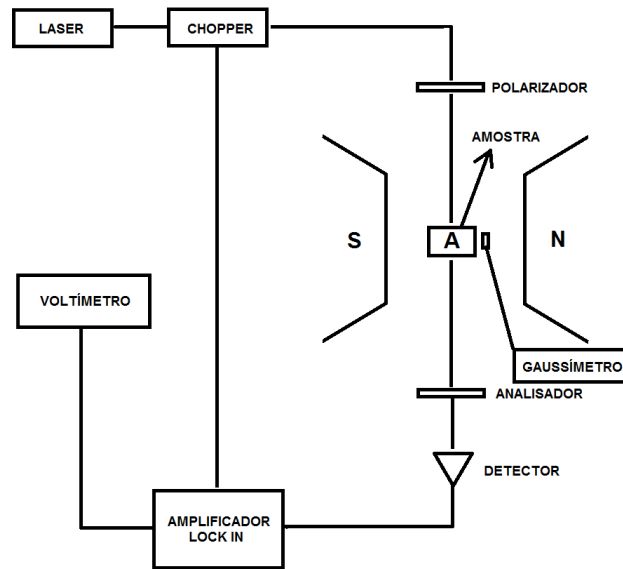


Figura 4.2: Diagrama de blocos do sistema utilizado para as medidas de birrefringência magnética estática.

As medidas das duas amostras FM1 e FMB1 foram realizadas com a variação de campo magnético aplicado (H) em passos de 2, 5, 10, 50, 100 e 200 Gauss, e valores da razão $\Delta n/\Delta n_S$, que será chamado de birrefringência, foram obtidos com ganho de 0,07 mV. Sendo que $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ é a variação da diferença entre os índices de refração, em função do campo externo aplicado, que mostra o fenômeno da birrefringência.

A intensidade luminosa (I) é proporcional ao sinal de birrefringência (BACRI; PERZINSKI, 1996) e descrito pela equação abaixo:

$$I = \frac{E_0}{2} \sqrt{t_{\parallel} t_{\perp}} \left\{ \begin{array}{l} \cosh \Psi'' [\cos^2(\alpha + \beta) + \cos^2(\alpha - \beta)] + 2 \sinh \Psi'' \cos(\alpha + \beta) \cos(\alpha - \beta) + \\ \cos \Psi' [\cos^2(\alpha - \beta) - \cos(\alpha + \beta)] \end{array} \right\}, \quad (4.3)$$

onde, E_0 é a amplitude do campo elétrico incidente, $t_{\parallel} t_{\perp}$ são os coeficientes de transmissão da luz paralelo e perpendicular ao campo respectivamente; $\Psi' = 2\pi e \Delta n / \lambda$ é a diferença de fase entre os feixes ordinário e extraordinário e Ψ'' é obtido da relação $\exp(-\Psi'') = \sqrt{t_{\parallel} t_{\perp}}$; α e β são os ângulos que o polarizador e analisador fazem com o eixo óptico respectivamente. Nesse trabalho, o experimento foi feito com os polarizadores cruzados, ou seja, polarizador e analisador formam um ângulo de 90° entre si, e 45° com o campo. Considerando essa geometria, os coeficientes de transmissão aproximadamente iguais, a equação (4.3) reduz-se a equação (4.4).

$$I = E_0^2 t_{\parallel} \left[\text{sen}^2 \left(\frac{\Psi'}{2} \right) \right]. \quad (4.4)$$

A equação acima mostra a relação entre a intensidade da luz que atravessa o arranjo polarizadores-amostra e a birrefringência do material; e pode-se perceber que se o argumento da função seno for pequeno a birrefringência é proporcional à raiz quadrada da intensidade do sinal (GRAVINA, 2005).

4.1.3 Modelo de análise para curvas de Birrefringência Magnética Estática

Para ajustar dados de birrefringência, os modelos utilizados consideram as amostras de FMs como sendo polidispersas e descritas pelo modelo clássico do dipolo rígido, que considera que os momentos magnéticos das partículas estão bloqueados na direção de fácil magnetização, e gira se as nanopartículas girarem; associado a esse giro está o tempo de relaxação Browniano (GONÇALVES, 2004). Assim, o modelo de análise das curvas de birrefringência magnética leva em consideração a formação de cadeias de partículas e a dependência da susceptibilidade rotacional com campo magnético associada à estruturas tipo cadeia. GONÇALVES (2004) afirmou em seu trabalho que já existia na literatura evidências de que estruturas tipo cadeia respondem pela birrefringência óptica em fluidos magnéticos a partir de considerações teóricas e experimentais; no trabalho de BAKUZIS e colaboradores (2000) foi observada, em fluido magnético iônico, a dependência da birrefringência a campo nulo com a temperatura, o tamanho e a concentração de partículas assumindo a preexistência de dímeros na amostra.

Nesse trabalho, como nos trabalhos acima citados, procura-se utilizar um modelo que melhor ajuste e explique os fenômenos observados nos dados experimentais; nele é considerado a dependência da permeabilidade magnética com o campo devida à estruturas magnéticas distintas. Assim, partindo de uma função Langevin de segunda ordem, $L''(X)$, (BACRI; PERZYNSKI, 1996) o modelo inicia-se pela equação(4.5).

$$\Delta n(H) = \Delta n_s L''(X) = \Delta n_s \left(1 - \frac{3}{X} \coth(X) + \frac{3}{X^2} \right), \quad (4.5)$$

onde $X = \frac{\mu_p H}{k_B T}$, é a relação entre a energia magnética (termo no numerador) e a energia térmica associada ao movimento aleatório (termo no denominador) dos momentos magnéticos; H é a intensidade do campo magnético aplicado; μ_p é o momento magnético de cada partícula e é dado por $\mu_p = M_S^p \cdot V = \frac{\pi D^3 M_S^p}{6}$, onde M_S^p é a magnetização de saturação da partícula; Δn_s é a constante relacionada com o índice de refração do meio, número de partículas por

unidade de volume e o fator de anisotropia óptica média de cada partícula.

Para o comportamento de baixos campos a dependência do sinal da birrefringência com o campo magnético externo é quadrática e da equação (4.5) temos a relação (4.6).

$$\Delta n = \Delta n_s \left(\frac{X^2}{15} \right), \quad (4.6)$$

No entanto, esse modelo usual não apresenta eficiência para estudos realizados em baixos valores de campos, pois essa situação limite não é constatada e os modelos de ajuste não correspondem exatamente ao comportamento dos dados experimentais. Assim, surgiu a primeira proposta de alteração no modelo por SKEFF NETO e colaboradores (2001) (SKEFF NETO et al., 2001; BAKUZIS et al., 2001). Nesse modelo leva em consideração a interação de partículas isoladas, agregados de partículas e a anisotropia do sistema. O sinal da birrefringência magnética será um somatório de cada contribuição existente no sistema para a anisotropia óptica apresentada pelos FMs na presença de um campo magnético dado pela equação (4.7); e seu sistema é composto por partículas definidas como $Q - \text{mero}$, onde $Q = 1$ para partículas isoladas (monômeros) e $Q \geq 2$ para partículas aglomeradas (dímeros, trímeros etc.) (XU; RIDLER, 1997).

$$\Delta n = \sum_Q C_Q \Delta n_Q, \quad (4.7)$$

onde C_Q é a fração volumétrica de $Q - \text{mero}$ no volume total de partículas do FM e $\sum_Q C_Q = 1$, Δn_Q é a contribuição da birrefringência do $Q - \text{mero}$. Assim, para obter-se um melhor ajuste dos dados experimentais a baixos e altos valores de campos (H) foi incluída no modelo a dependência da susceptibilidade magnética rotacional associada às estruturas dos aglomerados (BAKUZIS, 2000; SKEFF NETO et al., 2001; PEREIRA et al., 2001; GONÇALVES, 2004; GRAVINA, 2005), na qual inclui a dependência da permeabilidade magnética com o campo magnético; e dessa forma a contribuição do magnetização devido à estrutura $Q - \text{mero}$ é descrita como:

$$M_Q = Q M_S^p [1 + \beta C_Q P_Q(H)], \quad (4.8)$$

onde β é uma constante de ajuste obtida dos dados experimentais e $P_Q(H)$ é uma função distribuição do tipo log-normal descrita em (4.9), podendo assumir outras formas como Gaussiana, Lorentziana, etc (STANCU; PAPUSOI, 1994; PASQUALE et al., 1999). O termo $[1 + \beta C_Q P_Q(H)]$ é a permeabilidade rotacional (μ_{rot}), BERTOTTI e colaboradores em 1991 propuseram a permeabilidade rotacional como $\mu_{rot} = \alpha + f(H)$ e a Lei de Rayleigh considera $\mu = \mu_i + vH$ para baixos valores de campo (CULLITY, 1972).

$$P_Q(H) = A_h \exp \left[\frac{-\ln^2 (H/\bar{H}_Q)}{2\sigma_Q^2} \right], \text{ para } H > 0 \quad (4.9)$$

onde A_h é o parâmetro de normalização da função, \bar{H}_Q é campo modal onde a função $P_Q(H)$ é máxima.

Nesse trabalho o modelo utilizado é descrito como (FIGUEIREDO, 2009; OLIVEIRA, 2009; STEIN, 2011; OLIVEIRA 2013 e LEITE, 2013):

$$\Delta n(H; \langle D \rangle, \sigma) = \Delta n_s \int [\sum_Q C_Q \Delta n_Q(H, D)] D^3 P(D) dD \quad (4.10)$$

onde $P(D)$ é uma função do tipo log-normal; $\Delta n_Q(H, D)$ é a função Langevin de segunda ordem descrita como:

$$\Delta n_Q(H, D) = \left(1 - \frac{3}{X_Q} \coth(X_Q) + \frac{3}{X_Q^2} \right), \quad (4.11)$$

sendo que, para $Q = 1$ temos $X_Q = \frac{\pi M_S^p D^3 H}{6k_B T}$ e para $Q \geq 2$ temos $X_Q = \frac{\pi M_S^{ef} D^3 H}{6k_B T}$, onde M_S^{ef} é a magnetização efetiva do aglomerado descrita como:

$$M_S^{ef} = \sum_{i=a}^b M_S^p Q_i \left\{ 1 + Q_i M_S^p \phi(D) Y_i \bar{N}_V \left[B_i + \frac{B_h}{H} g_i(H) G_i(H) \right] \right\}, \quad (4.12)$$

onde leva-se em consideração a magnetização efetiva das cadeias, incluindo a distribuição do campo de anisotropia das partículas dada por uma função $G_i(H)$ (STANCU; PAPUSOI, 1994; PASQUALE et al., 1999) em torno de um campo modal definido como H_i^M onde a função é máxima e com dispersão σ_H ; Q_i representa os tipos de aglomerados de partículas (a e b) existentes na amostra; Y_i é a concentração de agregados de Q – partículas normalizadas ($\sum Y_Q = 1$); $\bar{N}_V = Q_i - 1$ se $Q_i \geq 2$ (É importante lembrar da existência das partículas multidomínios onde $Q = 1$ mas com comportamento diferente das monodomínios); B_i e B_h são constantes, onde B_h é o parâmetro de normalização da função $G_i(H)$; $g_i(H)$ é a função de interação partícula-partícula com uma vizinhança \bar{N}_V descrita na equação (4.13) (STRIKMAN; WOHLFARTH, 1981; DORMANN; FIORANI; TRONC, 1999). Considera-se as contribuições tipo a e b, pois uma ocorre na região de baixos valores de campo e a outra contribui significativamente em altos valores de campo onde predomina a rotação no processo de magnetização (CULLITY; GRAHAM, 2009).

$$g_i(H) = \sum_{i=a}^b \tanh \left(\frac{\pi D^3 (Q_i M_S^p)^2 \bar{N}_V \phi(D) Y_i H}{6k_B T} \right). \quad (4.13)$$

A função distribuição do campo $[G_i(H)]$ para $H > 0$ é descrita por:

$$G_b(H) = C_b + \exp \left[\frac{-\ln^2 \left(\frac{H}{H_b^M} \right)}{2\sigma_b^2} \right], \quad (4.14)$$

Para as condições $H < 0$ e $H > 0$ assumimos a função $G_a(H)$ como:

$$G_a(H) = C_a + \{1 - [\tanh(\alpha_a W_a)]^2\}. \quad (4.15)$$

onde $W_a = \left(\frac{H_a^M}{H} \right) + \left(\frac{H}{H_a^M} \right)$ e α_a é uma constante; para $H > 0$ pode-se utilizar uma função do tipo log-normal modificada. A função $G_i(H)$ depende do meio de dispersão das nanopartículas (líquido de baixa ou alta viscosidade) e pode ser do tipo lorentziana, gaussiana ou log-normal. Assim, com a utilização desse modelo é possível obter informações das partículas isoladas, da presença de aglomerados, da magnetização efetiva devido a interação magnética entre partículas e da distribuição do campo de anisotropia; permitindo compreender melhor o comportamento magnético desses materiais para possíveis aplicações.

A abordagem que será utilizada na análise dos resultados experimentais de magnetização segue a mesma fenomenologia, em termos do argumento da função Langevin modificada apresentada no modelo de ajuste dos dados de BME, ou seja, o formalismo utilizado na análise dos dados de birrefringência magnética estática também se aplica aos resultados experimentais de magnetização, sendo que no caso da magnetização a função Langevin modificada é de primeira ordem.

4.1.4 Exemplos da utilização da técnica e do modelo

Pode-se citar como exemplos de aplicabilidade da técnica e utilização do modelo os trabalhos realizados com amostras semelhantes às amostras estudadas nesse trabalho (FIGUEIREDO, 2009; STEIN, 2011; OLIVEIRA, 2013). Nesse trabalho utilizamos a amostra K001 (que é um FM iônico) como amostra padrão, cuja ferrita também é $\gamma - Fe_2O_3$, essa amostra é utilizada como padrão por apresentar uma ótima estabilidade ao longo do tempo, desde a sua síntese, uma alta concentração de partículas e o parâmetro - número de partículas - um valor conhecido.

Foram feitas várias diluições da amostra padrão e medidas de birrefringência magnética estática, onde pode-se observar através das curvas obtidas um crescimento na saturação até atingir um valor máximo em função da diluição (máximo 1:28) e uma regressão posterior de forma linear. Os ajustes das curvas experimentais para as amostras mais concentradas são descritos por uma função $\text{sen}(\theta)$ e a medida que o sistema vai ficando mais diluído é possível fazer uma aproximação desta função $\text{sen}(\theta) = \theta$ para pequenos valores de θ .

Ou seja, pode-se afirmar que o comportamento das curvas obtidas através de medidas de birrefringência magnética estática está diretamente relacionado com o número de partículas dispersas nos FMs, e existe um valor X de números de partículas que faz com que este sinal de birrefringência seja máximo.

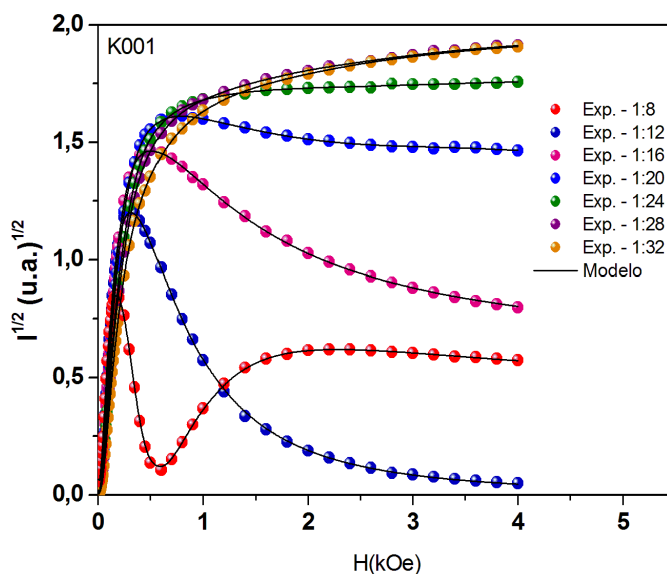


Figura 4.3: Amostra padrão K001 várias diluições.

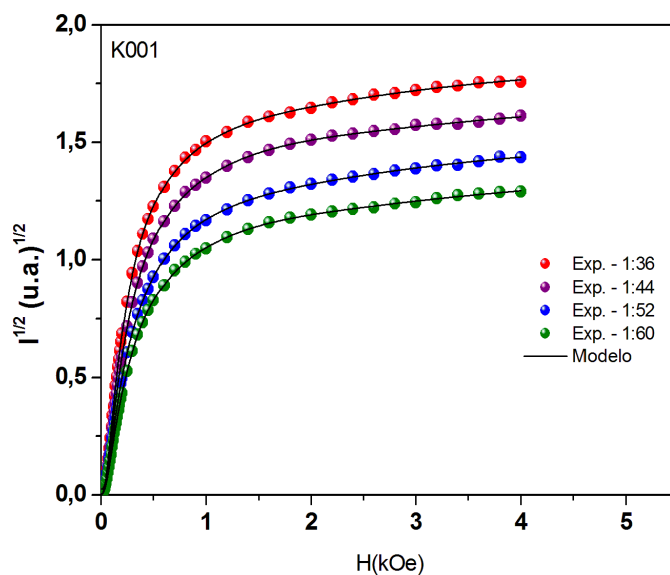


Figura 4.4: Amostra padrão K001 várias diluições.

Tabela 4.1: Valores obtidos nos ajustes para as diluições citadas na tabela.

N_{BME} (part./cm ³)	Diluição	χ'^2 (Ms livre)	Valores obtidos para Ms (emu/g)	χ'^2 (\bar{M}_S fixo)
$6,00 \times 10^{16}$	1:28	$5,10 \times 10^{-4}$	73,4	$5,22 \times 10^{-4}$
$5,11 \times 10^{16}$	1:32	$5,12 \times 10^{-4}$	86,6	$5,48 \times 10^{-4}$
$4,54 \times 10^{16}$	1:36	$5,49 \times 10^{-4}$	70,0	$5,58 \times 10^{-4}$
$4,90 \times 10^{16}$	1:40	$2,17 \times 10^{-4}$	76,4	$2,17 \times 10^{-4}$
-	-	-	$\bar{M}_S \Rightarrow \mathbf{76,6}$	-
χ'^2 - Qui Quadrado				

A Tabela acima, demonstra a precisão e a qualidade dos ajustes obtidos com o modelo aqui apresentado para a técnica; como pode ser observado obteve-se os parâmetros: números de partículas, magnetização de saturação e pôde-se obter um valor médio da magnetização de saturação em torno dos pontos onde ela é máxima, por isso a utilização dos quatro valores de diluições, o qual está em acordo o valor do bulk relatado na literatura (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003) e que servirá como padrão para comparação com as medidas das amostras analisadas nesse trabalho uma vez que trata-se de nanopartículas do mesmo óxido apresentando apenas diferenças em seus diâmetros e concentrações.

4.2 Magnetização

A técnica de Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM-Foner) é uma das técnicas principais nesse trabalho, nela a amostra é submetida a um campo para a obtenção de informações das suas propriedades magnéticas, tais como, ordenamento magnético, interações de partículas, tipos de agregados, partículas isoladas e suas contribuições. Apesar dos materiais estudados serem compostos por nanoestruturas, a técnica utilizada e todo o formalismo matemático a ser tratado serão abordados de forma clássica, ou seja, o magnetismo abordado através do modelo proposto, apesar de sofisticado e inovador, possui toda a sua base fundamentada no eletromagnetismo clássico. Os detalhes da técnica e do modelo proposto serão abordados nessa seção.

4.2.1 A técnica de Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)

De acordo com as informações obtidas a partir de medidas da magnetização do material particulado, em diferentes temperaturas, é possível entender o comportamento magnético das partículas e das interações entre elas. Conforme mencionado no segundo capítulo as propriedades magnéticas sofrem influências da variação de temperatura e campo externo.

Na variação da magnetização em função da temperatura (MXT), field cooled (FC) e zero field cooled (ZFC), pode-se identificar temperaturas de transição como, por exemplo: temperaturas de bloqueio (T_B), temperatura de Curie (T_C) e temperatura de Néel (T_N), que são importantes para a compreensão do ordenamento dos momentos magnéticos das partículas. Ademais, medidas de magnetização em função de campos magnéticos aplicados (MXH) são usadas para revelar o comportamento diamagnético, paramagnético, superparamagnético, ferromagnético, ferrimagnético e antiferromagnético. Através dessas medidas é possível obter informações das interações de nanopartículas contidas em fluidos magnéticos e incorporados em algum tipo de matriz hospedeira, como a vermiculita, para as mais diversas aplicações.

As medidas de magnetização podem ser obtidas utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) ou um aparelho PPMS (Physical Property Measurement System) ou SQUID (Superconducting Quantum Interference Devices) no modo VSM.

4.2.1.1 Aparato experimental

Segundo a literatura (CULLITY; GRAHAM, 2009) Simon Foner é reconhecido como o inventor do magnetômetro de amostra vibrante, após a publicação de um trabalho em 1959 na revista Review Scientific Instruments (FONER, 1959). A ideia foi também publicada por G. W. Van Oersted e por P. J. Flanders (CULLITY; GRAHAM, 2009). Esse método é baseado na mudança de fluxo magnético nas bobinas sensoras quando a amostra, sob a ação de um campo externo, vibra próxima a elas. A amostra é fixa na ponta da haste não magnética e esta fixa pela outra extremidade em um dispositivo vibratório mecânico. A variação temporal e periódica do momento magnético da amostra na região da bobina sensora induz uma força eletromotriz (fem) na mesma, proporcional ao valor do momento magnético da amostra (MORAIS et al. 1985; CULLITY; GRAHAM, 2009). Esta oscilação da amostra (momento magnético efetivo induzido pelo campo magnético externo) induz um sinal nas bobinas. O pequeno sinal da fem alternada é amplificado, normalmente com um amplificador lock-in que é sensível apenas aos sinais na frequência de vibração. O aparelho deve ser calibrado com uma amostra de momento magnético conhecido que tenha o mesmo tamanho e forma que a amostra a ser medida, e também deve ter permeabilidade semelhante (CULLITY; GRAHAM, 2009). Na Figura 4.5 é apresentada uma forma simplificada de um magnetômetro de amostra vibrante e seus principais componentes.

O sistema de condução pode ser mecânico por meio de um instrumento comercial com um motor linear. Neste caso, a frequência de vibração é, geralmente, abaixo de 40 Hz, e a amplitude da vibração é de poucos milímetros (CULLITY; GRAHAM, 2009). A amplitude é fixada pela geometria do sistema mecânico ou pelo sinal de acionamento do motor linear. Alternativamente, o sistema de condução pode ser baseado em um alto-falante, como na

Figura 4.5, no caso em que a frequência é geralmente de cerca de 100 Hz, e a amplitude é perto de 0,1 mm (CULLITY; GRAHAM, 2009). Neste caso, a amplitude pode variar, dependendo da massa da amostra e a sua interação com o campo magnético, de modo que tem de haver algum dispositivo para monitorar e/ou controlar a amplitude assim como a frequência de vibração.

É necessário ter cuidado ao minimizar a vibração das bobinas de detecção no campo, e para manter o campo de medição sem influenciar em outras partes do sistema. Nota-se que o VSM mede o momento magnético da amostra e, portanto, a magnetização M , ao passo que o método medidor de fluxo normalmente mede a densidade de fluxo B (CULLITY; GRAHAM, 2009).

O VSM é muito versátil e sensível, ele pode ser utilizado tanto para substâncias fracas como fortemente magnéticas; versões padrão pode detectar um momento magnético de cerca de 10^{-5} emu = erg / Oe ou 10^{-8} Am². Isto corresponde a magnetização de saturação de cerca de 0,04 μ g do ferro, *implicando um cuidado especial para evitar contaminações, quando trata-se de uma medida de amostras pequenas ou fracamente magnéticas. O VSM deve ser usado com cuidado na determinação das curvas de magnetização ou ciclos de histereses de materiais magneticamente moles. A amostra deve estar bem compactada*, e o campo de desmagnetização pode ser uma grande fração do campo aplicado, fazendo com que o campo real seja incerto (CULLITY; GRAHAM, 2009). No entanto, se a amostra é ou pode ser processada para ficar numa granulação muito fina, a correção da desmagnetização pode ser pequena ou negligenciável (CULLITY; GRAHAM, 2009). A correção de desmagnetização, geralmente, também não tem importância em medidas de magnetização de saturação (M_S). Em VSMs convencionais, uma pequena amostra é necessária para a realização das medidas, geralmente com menos de 1 g (CULLITY; GRAHAM, 2009).

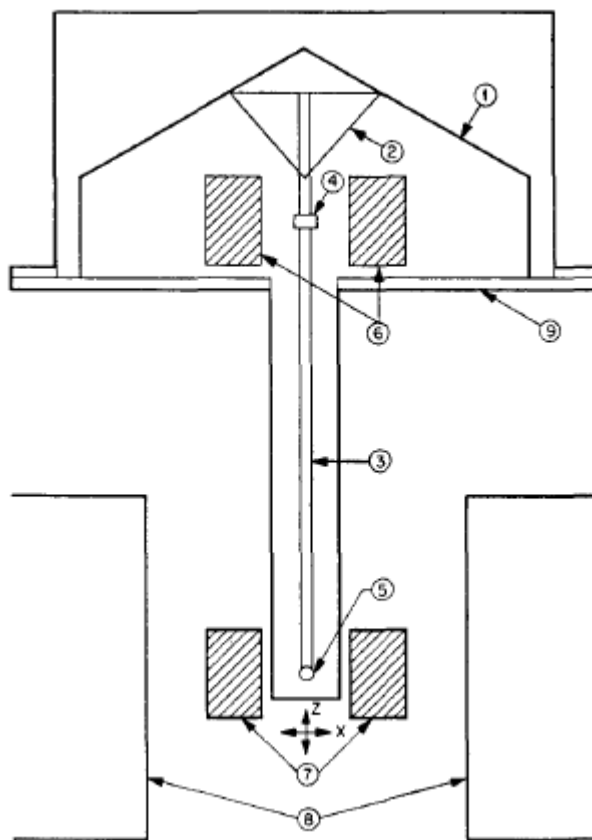


Figura 4.5: Forma simplificada do magnetômetro de amostra vibrante (VSM). (1) alto-falante transdutor, (2) suporte cônico de copo de papel, (3) haste não magnética, (4) amostra de referência, (5) amostra, (6) Bobinas de referência, (7) bobinas da amostra, (8) polos magnéticos, (9) recipiente de metal (FONER, 1959).

4.2.2 Modelo de análise para curvas $\mathbf{M} \times \mathbf{H}$

No primeiro capítulo foram abordadas as propriedades magnéticas de materiais como nanopartículas magnéticas e fluidos magnéticos, e para estudos sobre essas propriedades, a magnetização pode ser definida como:

$$\vec{M} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^n \vec{\mu}_i, \quad (4.16)$$

onde ΔV é um pequeno volume, $\vec{\mu}_i$ é o momento magnético do átomo de índice i e a soma se estende a todos os átomos do volume V . Assim, ao realizar uma medida de magnetização obtém-se a informação do momento magnético de todo o volume da amostra medida.

Quando um campo magnético é aplicado em um fluido magnético, considerando um sistema de partículas monodispersas de diâmetro D , onde cada partícula ostenta um momento

magnético permanente que tende a alinhar-se na direção do campo, explica-se o fenômeno seguindo uma função Langevin de primeira ordem (4.17) (CULLITY, 1972).

$$M(D, H) = M_S \left[\coth \left(\frac{\mu_p H}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu_p H} \right], \quad (4.17)$$

onde M_S é a magnetização de saturação do material bulk dada por $M_S = M_s^p \varphi(D)$, sendo M_s^p a magnetização de saturação da partícula, $\varphi(D)$ é o fator de empacotamento das partículas; D é o diâmetro das partículas, H é a intensidade do campo magnético aplicado, T temperatura, k_B a constante de Boltzmann, e μ_p é o momento magnético da partícula e é descrito como $\mu_p = \frac{\mu_0 M_s^p \pi D^3}{6}$, onde μ_0 é a constante de permeabilidade do vácuo (CULLITY, 1972).

Para um sistema de partículas polidisperso, o modelo usual utilizado para análises de curvas de magnetização ($M \times H$) é expresso como a equação (4.18), o qual depende do tamanho e da polidispersão das partículas, essa distribuição dos tamanhos das partículas pode ser representado por uma função do tipo log-normal:

$$M(H) = \int_0^\infty M(D, H) P(D) dD, \quad (4.18)$$

onde $P(D)$ é a log-normal, $M(D, H)$ é a contribuição para a magnetização de cada partícula, considerando um sistema disperso com partículas isoladas.

No trabalho de Dutta et al. (DUTTA et al., 2004), os ajustes das curvas ($M \times H$) podem ser feitos utilizando uma função de Langevin de primeira ordem descrita como a equação (4.19) considerando uma contribuição linear fora do argumento da função dada por EH , onde E é a susceptibilidade a alto campo.

$$M = M_S L \left(\frac{\mu_p H}{k_B T} \right) + EH, \quad (4.19)$$

$$M = M_S \left[\coth \left(\frac{\mu_p H}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu_p H} \right] + EH.$$

Conforme mencionado acima, o modelo usual leva em consideração um sistema de partículas isoladas, porém sabe-se que a maioria dos sistemas estudados experimentalmente apresenta partículas aglomeradas, quando trabalhados em formas mais concentradas ou isoladas para sistemas bem diluídos. Dessa forma, seguindo o mesmo raciocínio considerado na seção anterior para o caso da birrefringência magnética, deve-se levar em consideração no modelo a presença de aglomerados, a magnetização efetiva devido a interação magnética entre partículas e a distribuição do campo de anisotropia (XU; RIDLER, 1997; SKEFF NETO et al., 2001; GRAVINA, 2005). O modelo a ser utilizado para a análise das curvas de magnetização nesse trabalho é o mesmo apresentado nos trabalhos de FIGUEIREDO (2009),

SILVA (2009), STEIN (2011), OLIVEIRA (2013) e LEITE (2013). Esse modelo é descrito por uma função Langevin de primeira ordem “modificada” desenvolvido por SKEFF NETO e MORAIS, onde leva-se em consideração aglomerados de partículas e suas interações (XU, RIDLER, 1997) e não somente partículas isoladas.

Nesse trabalho considera-se a equação da magnetização descrita como:

$$M(T, H) = M_S \int_0^\infty [L'(X_p)Y_p + L'(X_a)Y_a + L'(X_b)Y_b]P(D)dD + EH, \quad (4.20)$$

onde X_p é o argumento da função para partículas isoladas, X_a e X_b são agregados de partículas do tipo a e do tipo b respectivamente; Y_p , Y_a e Y_b é a fração de partículas isoladas, dos aglomerados do tipo a e dos aglomerados do tipo b , tal que $Y_p + Y_a + Y_b = 1$ ou 100% e irá fornecer os peso estatísticos das contribuições; E do termo EH representa a contribuição diamagnética do material ($E < 0$) ou paramagnética ($E > 0$) (DUTTA et al., 2004). Tem-se que o argumento X_p é dado por $X_p = \frac{\mu_p H}{k_B T}$, onde $\mu_p = \frac{\pi M_s^p D^3}{6}$ é o momento magnético de cada partícula; D é o diâmetro das partículas com uma polidispersão $P(D)$, M_s^p é a magnetização da partícula que pode ser escrita como $M_s^p = M_S \rho$, sendo ρ a densidade da amostra; para maghemita $\rho = 4,87 \text{ g/cm}^3$ (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; DUTTA et al., 2004). Assim como no caso da BME, considera-se as contribuições do tipo a e b , pois uma ocorre na região de baixos valores de campo e a outra contribui em altos valores de campo onde predomina a rotação no processo de magnetização (CULLITY; GRAHAM, 2009).

Para o argumento X , partícula isolada ($Q = 1$) e aglomerados de partículas ($Q \geq 2$), tem-se:

$$X = \begin{cases} \frac{\pi M_s^p D^3 H}{6 k_B T}, & \text{para } Q = 1 \\ \frac{\pi M_s^{ef} D^3 H}{6 k_B T}, & \text{para } Q \geq 2 \end{cases}$$

$$M_s^{ef} = \sum_{i=a}^b M_s^p Q_i \left\{ 1 + Q_i M_s^p \rho Y_i \bar{N}_V \left[\frac{A_i}{H} + B_i + \frac{A_i^h}{H} f_i(H) F_i(H) \right] \right\}, \quad (4.21)$$

sendo que $Q_a \geq 2$ e $Q_b = 2$ (constante); M_s^{ef} é a magnetização efetiva dos aglomerados que leva em consideração a função distribuição do campo $[F_i(H)]$ que está associada com o campo de anisotropia das partículas, em torno de uma campo modal (H_i^M) onde a função é máxima com dispersão σ_H ; \bar{N}_V é o número de vizinhos e será igual a 1 se $Q = 1$ (partículas monodomínios), e igual a $Q - 1$ se $Q_i \geq 2$ (aglomerados de partículas do tipo a ou b); A_i , B_i e A_i^h são constantes, sendo que A_i varia inversamente com o campo aplicado e acredita-se que esteja relacionada com a magnetização remanente, B_i uma constante inicial e A_i^h é o

parâmetro de normalização da função $F_i(H)$.

Na equação (4.21) tem-se o termo da susceptibilidade:

$$\chi_i(rot) = \sum_{i=a}^b Q_i M_s^p \rho Y_i \bar{N}_V \left[\frac{A_i}{H} + B_i + \frac{A_i^h}{H} f_i(H) F_i(H) \right]. \quad (4.22)$$

Lembrando que para baixos valores de campo, a Lei de Rayleigh considera a permeabilidade magnética como $\mu = \mu_i + \nu H$ (CULLITY, 1972) e a permeabilidade rotacional (McCURRIE, 1994) como:

$$\mu(rot) = \mu_0 [1 + \chi(rot)] = \mu_0 \left(1 + \frac{\mu_0 M_s^2}{2K_1} \right). \quad (4.23)$$

A distribuição em torno do campo de anisotropia é descrito como (STANCU; PAPUSOI, 1994; PASQUALE et al., 1999):

$$F_a(H, h_c) = C_a + \exp \left\{ \frac{-\ln^2[(H \pm h_c)/H_a^M]}{2\sigma_a^2} \right\}, \quad \text{para } H > 0 \quad (4.24)$$

$$F_b(H, h_c) = C_b + \exp \left\{ \frac{-\ln^2[(H \pm h_c)/H_b^M]}{2\sigma_b^2} \right\}, \quad \text{para } H > 0 \quad (4.25)$$

onde $C_{a,b}$ é uma constante. A função $F_i(H)$ depende do meio em que as nanopartículas se encontram (sólido ou líquido de baixa ou alta viscosidade) e pode ser do tipo lorentziana, gaussiana ou log-normal; $f_i(H)$ é uma função de interação partícula-partícula e é descrita por (STRIKMAN; WOHLFARTH, 1981; DORMANN; FIORANI; TRONC, 1999):

$$f_i(H, h_c) = \sum_{i=a}^b \tanh \left(\frac{\pi D^3 (Q_i M_s^p)^2 \bar{N}_V \rho Y_i (H \pm h_c)}{6k_B T} \right). \quad (4.26)$$

Para as condições $H < 0$ e $H > 0$ assumimos a função $F_a(H)$ como:

$$F_a(H, h_c) = C_a + \left\{ 1 - [\tanh(\alpha_a W_a)]^2 \right\}, \quad (4.27)$$

onde $W_a = \left\{ \left[\frac{H_a^M}{(H \pm h_c)} \right] + \left[\frac{(H \pm h_c)}{H_a^M} \right] \right\}$ e $\alpha_{a,b}$ é uma constante; as equações 4.24 e 4.27 são numericamente idênticas. Para medidas de nanoestruturas h_c (campo coercivo) tende a zero, e será diferente de zero (apresentando histerese) evidenciando a existência de interação partícula-partícula ou multidomínios. Assim, utilizando esse modelo será possível relacionar partículas isoladas, fração de agregados e as contribuições destes na magnetização total do material e concluir se existem interações entre os diferentes tipos de partículas e aglomerados.

4.2.3 Exemplos da utilização da técnica e do modelo

Pode-se citar como exemplos de aplicabilidade da técnica e utilização do modelo alguns trabalhos realizados com amostras e metodologia semelhantes às utilizadas nesse trabalho (FIGUEIREDO, 2009; LEITE, 2013), e na Figura 4.6 a curva de magnetização normalizada (trecho X) para amostra de fluido magnético SL, à temperatura ambiente, com as contribuições proposta no modelo demonstrando o comportamento das funções $F_{a,b}(H)$ e as contrições obtidas no ajuste utilizando o modelo.

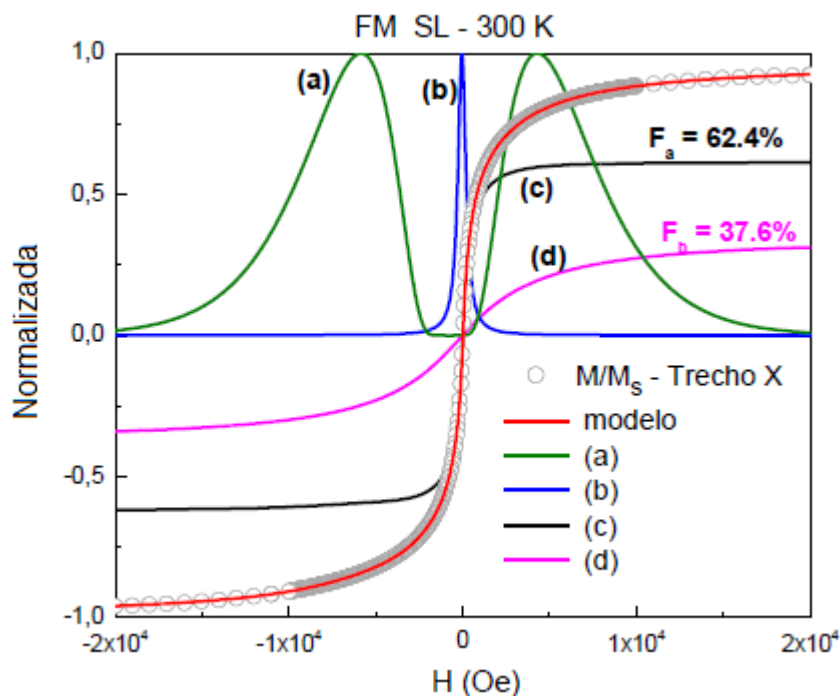


Figura 4.6: Curva de magnetização normalizada (trecho X) para amostra de fluido magnético SL, à temperatura ambiente, com as contribuições proposta no modelo, sendo (a) função $F_a(H)$, (b) função $F_b(H)$, (c) fração de partículas do tipo a, (d) fração de partículas do tipo b (LEITE, 2013).

Capítulo 5

Resultados Experimentais e Análises - Parte I

5.1 Birrefringência Magnética Estática

Foram realizadas medidas de Birrefringência Magnética Estática dos dois fluidos magnéticos principais nas análises nesse trabalho, FM1 e FMB1, e obtidos os resultados apresentados a seguir.

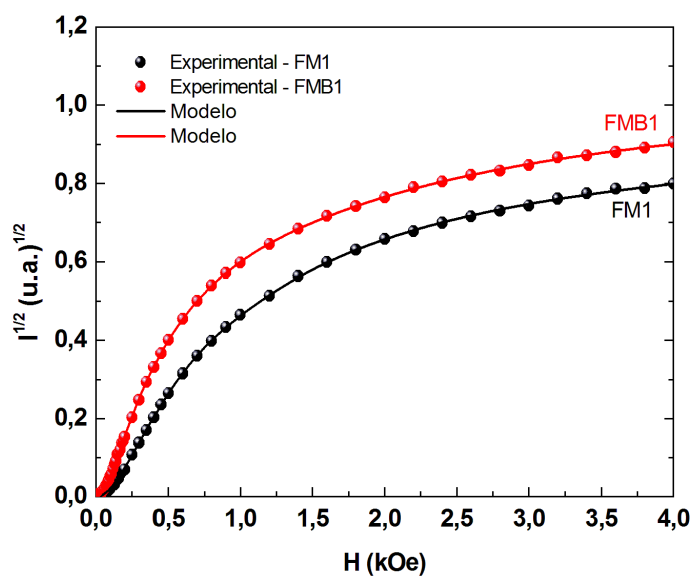


Figura 5.1: Curvas de medidas de BME das amostras FM1 e FMB1 ajustadas.

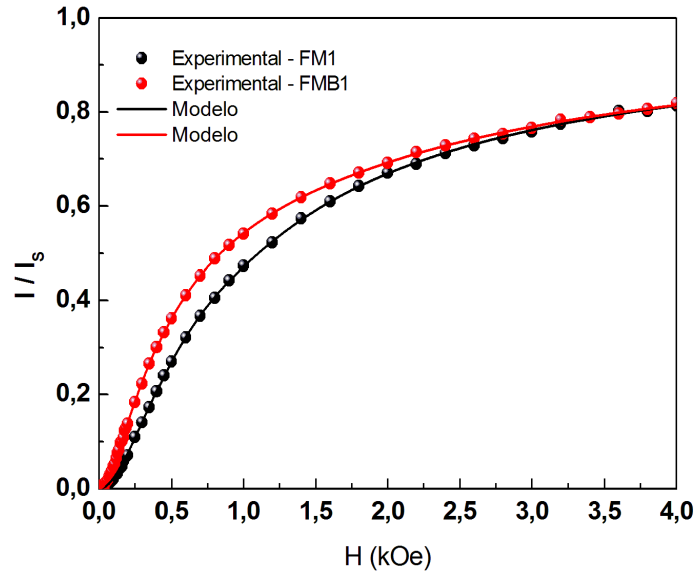


Figura 5.2: Curvas de medidas de BME das amostras FM1 e FMB1 ajustadas e normalizadas ao valor de saturação (I_S).

As figuras 5.1 e 5.2 mostram medidas de BME das amostras FM1 e FMB1, sendo que a primeira figura demonstra o comportamento dos pontos experimentais até 4 kOe não normalizados e na segunda as mesmas curvas porém normalizadas; onde o círculo cheio representa pontos experimentais, a linha contínua é o melhor ajuste, empregando-se o modelo teórico 4.10. Nos ajustes das medidas de BME das amostras FM1 e FMB1 foi utilizado uma função do tipo gaussiana na função distribuição do campo na equação 4.12. Observa-se que existe uma diferença entre as curvas das duas amostras, essa diferença é devido ao número de partículas nos FMs, ou seja, efeito da concentração dos fluidos.

As figuras 5.3 e 5.4 mostram medidas de BME das amostras FM1 e FMB1 comparadas com medidas da amostra padrão K001 (controle), sendo que a primeira figura mostra o comportamento dos pontos experimentais até 4 kOe e ajustes teórico não normalizados, e na segunda as mesmas curvas porém considerando uma região de baixos valores de campo. O círculo cheio representa pontos experimentais, a linha contínua é o melhor ajuste teórico (equação 4.10).

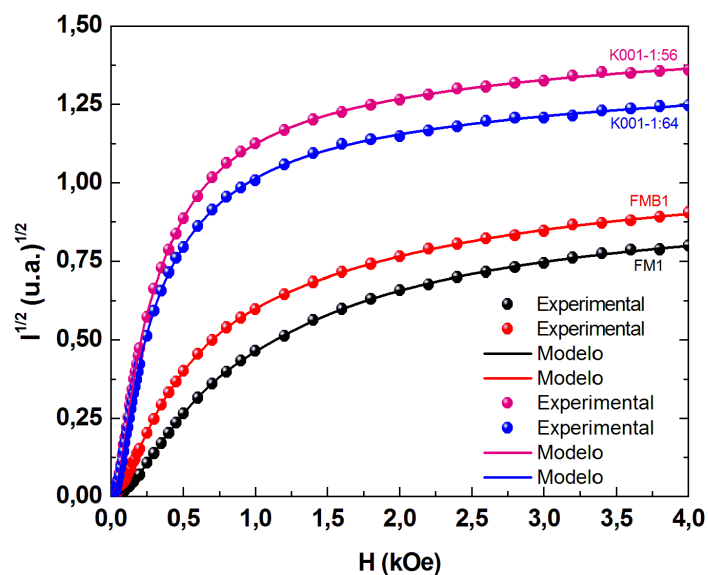


Figura 5.3: Curvas de medidas de BME das amostras FM1 e FMB1 ajustadas e comparadas com a amostra padrão (K001) em duas diluições.

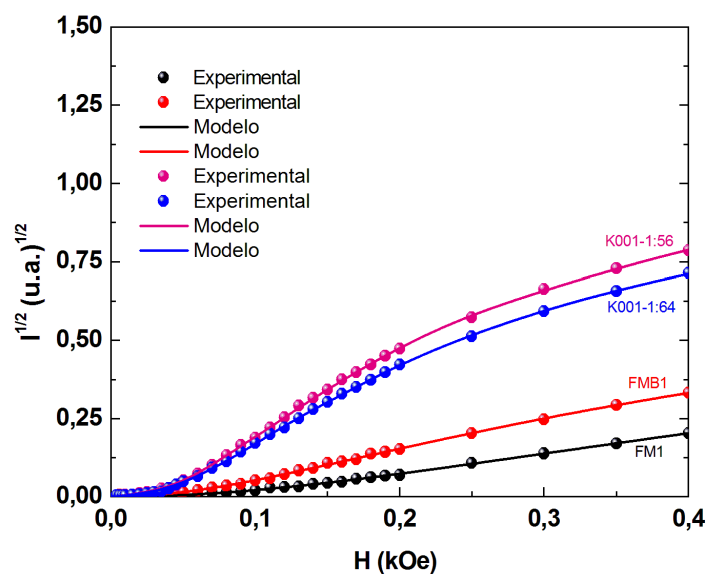


Figura 5.4: Curvas de medidas de BME das amostras FM1 e FMB1 ajustadas e comparadas com a amostra padrão (K001) em duas diluições para baixos campos.

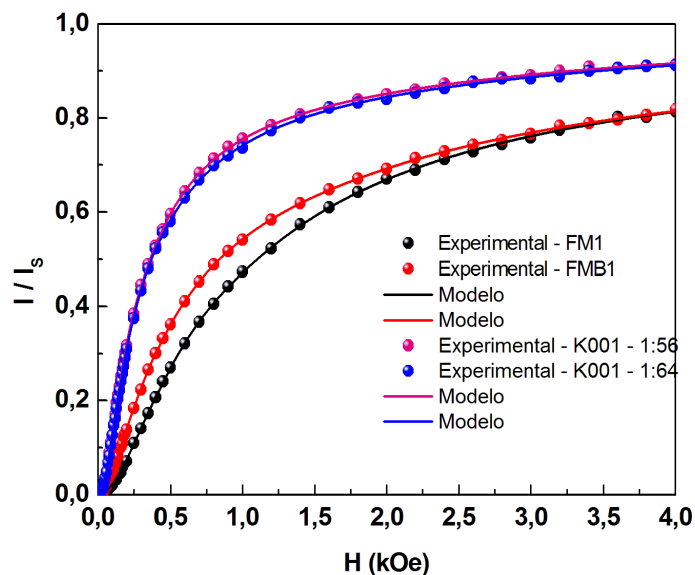


Figura 5.5: Curvas de medidas de BME das amostras FM1 e FMB1 ajustadas e comparadas com a amostra padrão (K001) em duas diluições normalizadas.

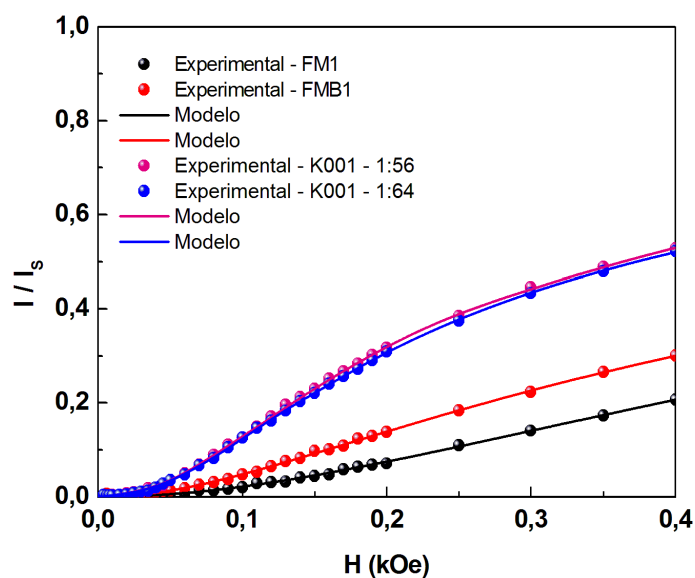


Figura 5.6: Curvas de medidas de BME das amostras FM1 e FMB1 ajustadas e comparadas com a amostra padrão (K001) em duas diluições normalizadas para baixos campos.

As figuras 5.5 e 5.6 mostram medidas de BME das amostras FM1 e FMB1 comparadas com medidas da amostra padrão K001 agora normalizadas, sendo que a primeira figura apre-

senta os dados experimentais até 4 kOe e na segunda as mesmas curvas porém considerando baixos valores de campo, onde o círculo cheio representa pontos experimentais, a linha contínua é o melhor ajuste (equação 4.10). Observa-se na comparação das amostras estudadas com a amostra padrão o efeito da diferença da concentração, as amostras FM1 e FMB1 apresentaram menor concentração que as diluições utilizadas para a amostra padrão, que pode ser verificado através da intensidade do sinal das medidas de BME e dos valores encontrados dos ajustes para o número de partículas dos FMs. Além, da diferença na intensidade do sinal observada na saturação da curva, observou-se também, uma diferença entre as curvas das duas amostras de FMs estudadas, pois a curva da amostra FMB1, na região de baixos valores de campo, apresenta intensidade mais elevada e essa divergência está relacionada com os tipos de agregados em cada FM, a amostra FMB1 apresentou através dos ajustes um valor de Q-partículas maior (da ordem de 6 unidades).

Na figura 5.7 é apresentado os dados experimentais das duas amostras FM1 e FMB1 juntas, onde os círculos cheio representam os pontos experimentais, a linha contínua é o melhor ajuste teórico (equação 4.10) e as linhas tracejadas são as contribuições das partículas isoladas (tipo P) e das partículas agregadas (tipo B), sendo que estas correspondem quase a totalidade do sinal. Observa-se, ainda, que como o comportamento da curva observado na figura a 4kOe é um crescimento suave, as contribuições do tipo B são agrupamentos de partículas do tipo fanning, no qual há a necessidade de um tempo e um campo maior para o alinhamento dos momentos magnéticos.

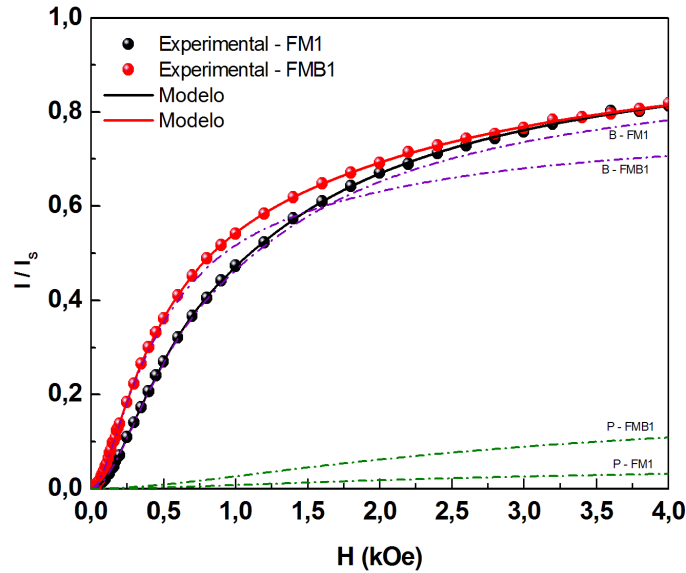


Figura 5.7: Curvas de medida de BME da amostra FM1 e FMB1 ajustadas e suas contribuições do tipo B e P normalizadas.

É possível observar que a amostra FMB1 apresenta uma quantidade maior de partículas isoladas e, conseqüentemente, menor quantidade de agregados em comparação com a amostra FM1; entretanto, seus agregados são formados com um maior número de partículas que a amostra FM1 (Tabela 5.1), a conseqüência causada por essa diferença pode ser vista nas figuras 5.2, 5.5 e 5.7, e melhor visualizada na figura 5.6, onde as curvas dos fluidos FM1 e FMB1 estão plotadas juntas e normalizadas; observa-se também que o comportamento das curvas para as contribuições do tipo B é um crescimento suave o que sugere o comportamento de agregados de partículas do tipo fanning, no qual há a necessidade de um campo e tempo maior para o alinhamento das partículas (CULLITY, 1972). A Tabela (5.1) apresenta os parâmetros obtidos através dos ajustes com o modelo de BME discutido nesse trabalho, nela mostra a proporção entre as populações dos tipos de agregados do tipo A, B e partículas isoladas (P).

Tabela 5.1: Parâmetros ajustados das medidas de Birrefringência Magnética Estática

Amostra	N_{BME} (part./cm ³)	$\langle D \rangle^*$ nm	σ^*	M_s^* emu/g	FAG %	FP %	FA %	FB %	Q_B unid.	HGB Oe	SGB Oe
FM1	$2,5 \times 10^{16}$	5,8	0,17	76,6	94	6	0	94	3,6	522	313
FMB1	$3,2 \times 10^{16}$	6,1	0,15	76,6	79	21	0	79	5,8	107	776

*parâmetros fixos; $\langle D \rangle$ e σ obtidos por MET.

Além dos parâmetros mencionados acima, foi possível obter também com os ajustes o número de partículas por centímetros cúbicos (N_{BME}) em cada um dos fluidos magnéticos, informação essa que era desconhecida; o valor estimado nos ajustes para essa concentração foi obtido com base em três valores de concentrações da amostra padrão K001 (100 %, 50 % e 25 %), uma vez que as concentrações dessa amostra estavam bem definidas e o sinal da birrefringência obtido através da medida de BME, foi possível traçar um gráfico com a raiz quadrada da intensidade do sinal em função da concentração a 4 kOe e obteve-se uma reta, os valores do sinal da birrefringência das amostras FM1 e FMB1 foram localizados nessa reta e obtidos os valores dos percentuais correspondentes (FM1~60 % e FMB1~69 % em relação a concentração da amostra padrão).

Os valores de HGB, são os valores do campo modal obtido onde a função distribuição do campo é máxima e SGB a largura da função distribuição do campo e elas estão diretamente relacionadas às estruturas de agregados das partículas. Após os ajustes e obter a tabela com os parâmetros foi possível realizar simulações da curva de birrefringência, utilizando a equação 4.10 e mostrado na figura 5.8.

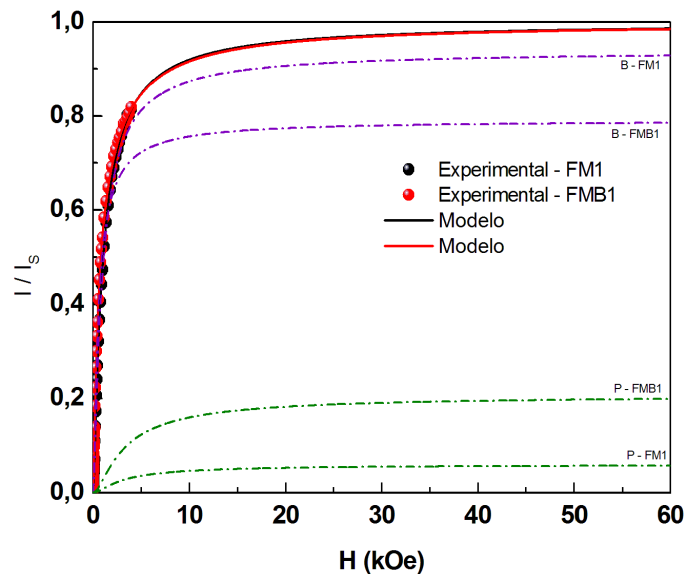


Figura 5.8: Medidas de BME das duas amostra FM1 e FMB1 e contribuições.

Tal análise permitiu fazer uma simulação do comportamento magnético a altos campos, para os dados desse trabalho foi simulado um campo até 60 kOe para observar a saturação dos dois FMs e a saturação das contribuições obtidas. Esse recurso é interessante, uma vez que, com ele é possível prever o resultado de uma medida de BME a altos valores de campo.

Capítulo 6

Resultados Experimentais e Análises - Parte II

6.1 Curvas de Magnetização MXH

As medidas de magnetização foram feitas das amostras relacionadas na Tabela 6.1.

Tabela 6.1: Amostras estudadas pela técnica VSM.

Amostra	tempo1	tempo2
FMI	-	-
FMB1	-	-
VFMB1	1h	24 h
VFMB2	1h	24 h
VFMB1	1h	24 h
VFMB2	1h	24 h
VM	-	-

Foram feitas medidas de magnetização (M) variando o campo magnético (H) para obter ciclos de histereses das amostras relacionadas na Tabela 6.1 nas temperaturas apresentadas na tabela 6.2. Para os ciclos de histereses utilizamos a denominação de três trechos diferentes (x , y , v) para identificar a região de varredura e o sentido do campo magnético durante as medidas; todas as medidas foram iniciadas em $H = 0$ e variou-se o campo até atingir o valor máximo de H em $+20$ kOe, esse trecho foi chamado de v , em seguida o campo foi então reduzido e invertido o sentido até atingir o valor máximo na escala negativa de -20 kOe e esse trecho foi chamado de x , novamente inverteu-se o sentido do campo para fechar a curva de magnetização em $H = +20$ kOe e chamado de trecho y .

Tabela 6.2: Temperaturas das medidas de $M \times H$.

Amostra	tempo1	T1	T2	T3	T4	tempo2	T1	T2	T3	T4	T5	T6
FMI	-	4,3K	-	-	298,1K	-	-	-	-	-	-	-
FMB1	-	10,0K	-	125,0K	300,0K	-	-	-	-	-	-	-
VFMI	1h	4,1K	50,6K	100,6K	300,7K	24 h	4,1K	10,0K	50,2K	101,5K	125,0K	300,0K
VFMB2	1h	4,1K	50,1K	100,2K	300,7K	24 h	4,1K	-	50,1K	100,7K	-	300,8K
VFMB1	1h	4,1K	50,2K	101,3K	300,8K	24 h	4,1K	10,0K	50,2K	101,47K	125K	300,0K
VFMB2	1h	4,1K	50,1K	100,2K	300,7K	24 h	4,1K	-	50,1K	100,7K	-	300,8K
VM	-	4,2K	50,0K	100,0K	300,7K	-	-	-	-	-	-	-

No trabalho de mestrado de SILVA (2009) iniciaram-se os primeiros estudos das propriedades magnéticas de compósitos produzidos com fluidos magnéticos e vermiculita mineral utilizando o modelo. Nesse trabalho de doutorado foi dada continuidade aos estudos, porém, foram feitas novas modificações no modelo de ajuste visando uma análise mais detalhada e completa.

Foram realizadas medidas preliminares das amostras VFM1-1h e 24h, VFM2-1h e 24h, VFMB1-1h e 24h, VFMB2-1h e 24h e VM, nas temperaturas¹ de 4 K, 50 K, 100 K e 300 K utilizando um Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) no Laboratório de Nanoestruturas Magnéticas (LNM) do Instituto de Física da UnB, sob os cuidados do Prof. Dr. José Antônio Huamani Coaquira, as quais serviram para análises preliminares e nortear o rumo da pesquisa; algumas dessas medidas são mostradas nas figuras de 6.1 a 6.11; nessas análises preliminares foi possível observar na comparação entre as amostras que não houve diferença significativa nas medidas de magnetização em função dos tempos de adsorção para as amostras VFM1 - 1h e VFM1 - 24h (figs. 6.1, 6.2), porém na amostra cujas as nanopartículas possuem cobertura, esse tempo de adsorção mostrou uma diferença considerável nas medidas de magnetização. Observou-se também que a variação dos diâmetros apresentada nos fluidos magnéticos FM1 e FM2 influencia na magnetização dos nanocompósitos nas temperaturas medidas, porém devido a problemas técnicos de laboratório as análises concentram-se nas amostras FMB1, VFM1-24h, VFMB1-24h, das quais foram possíveis refazer as medidas de MXH seguindo o protocolo necessário estabelecido; as demais serão analisadas num trabalho futuro. É importante lembrar que para efeito de comparação entre os dados das medidas de magnetização, é de extrema importância utilizar um padrão de protocolo na realização das medidas, por isso, existe a necessidade de repetir as medidas seguindo o mesmo protocolo.

¹As temperaturas citadas no texto foram aproximadas, sendo as apresentadas na tabela 6.2 os valores exatos.

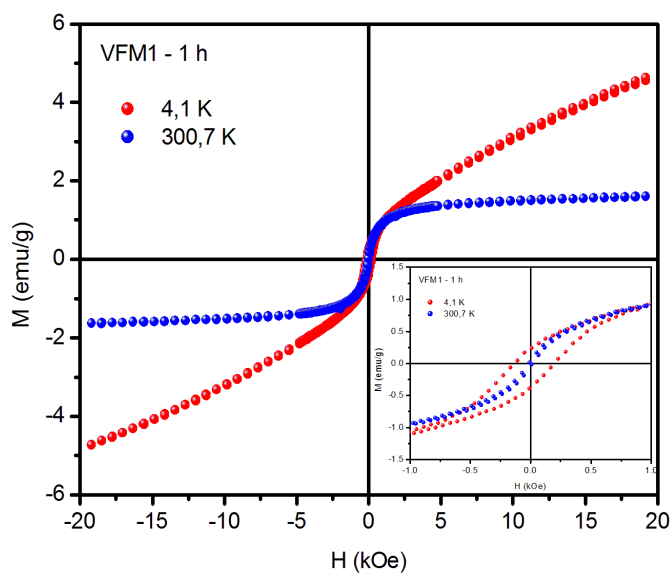


Figura 6.1: Ciclos de histerese da amostra VFM1 - 1 h, trechos x e y de -20 à 20 kOe.

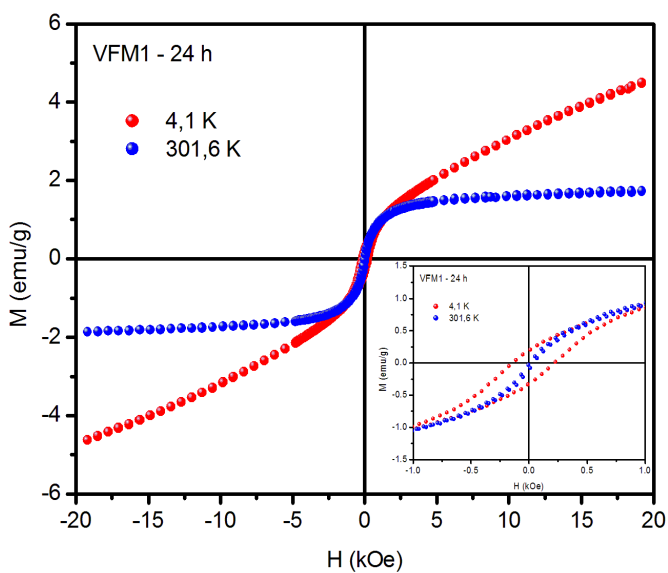


Figura 6.2: Ciclos de histerese da amostra VFM1 - 24 h, trechos x e y de -20 à 20 kOe.

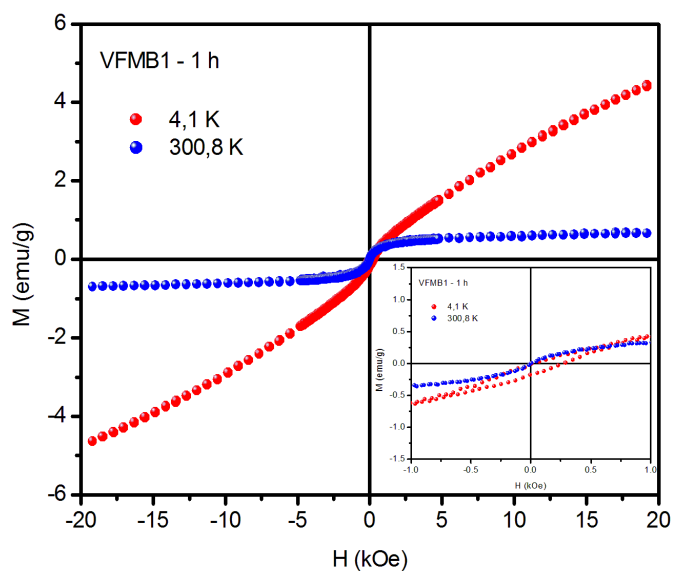


Figura 6.3: Ciclos de histerese da amostra VFMB1 - 1 h, trechos x e y de -20 à 20 kOe.

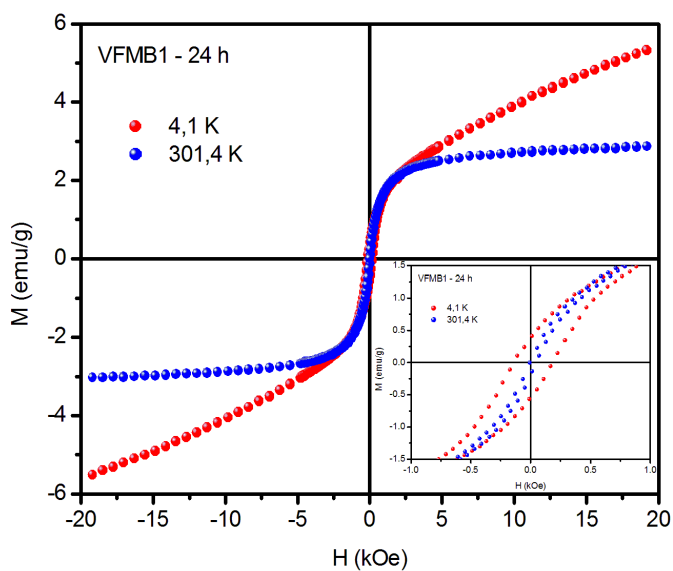


Figura 6.4: Ciclos de histerese da amostra VFMB1 - 24 h, trechos x e y de -20 à 20 kOe.

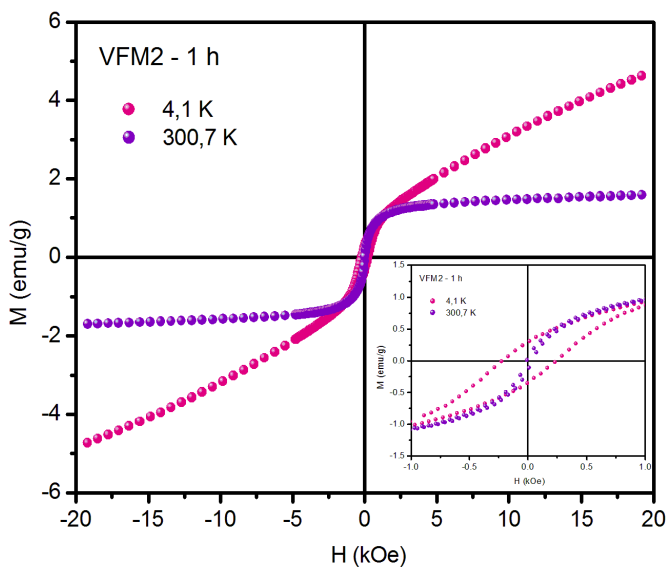


Figura 6.5: Ciclos de histerese da amostra VFM2 - 1 h, trechos x e y de -20 à 20 kOe.

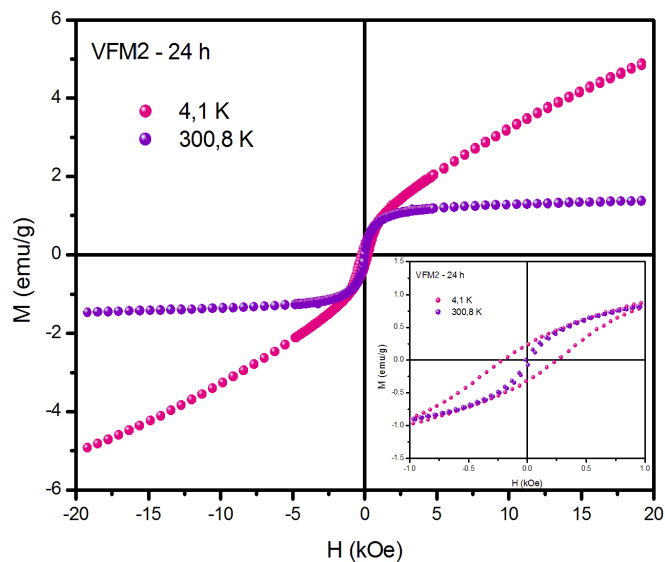


Figura 6.6: Ciclos de histerese da amostra VFM2 - 24 h, trechos x e y de -20 à 20 kOe.

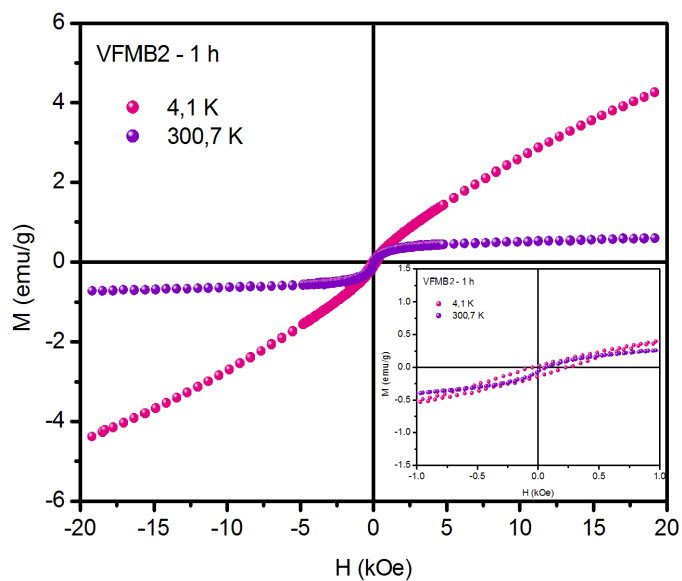


Figura 6.7: Ciclos de histerese da amostra VFMB2 - 1h, trechos x e y de -20 à 20 kOe.

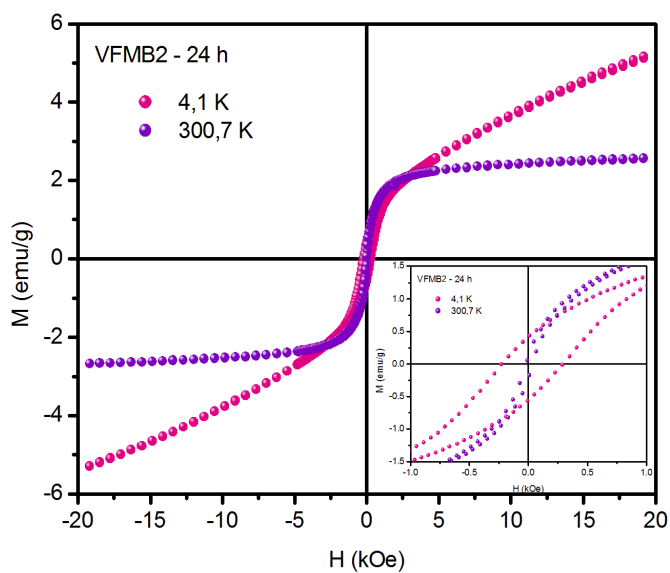


Figura 6.8: Ciclos de histerese da amostra VFMB2 - 24 h, trechos x e y de -20 à 20 kOe.

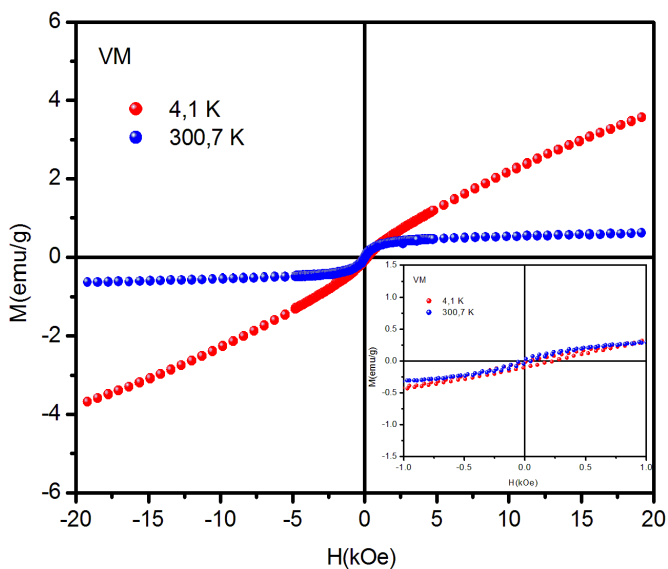


Figura 6.9: Ciclos de histerese da amostra VM, trechos x e y de -20 à 20 kOe.

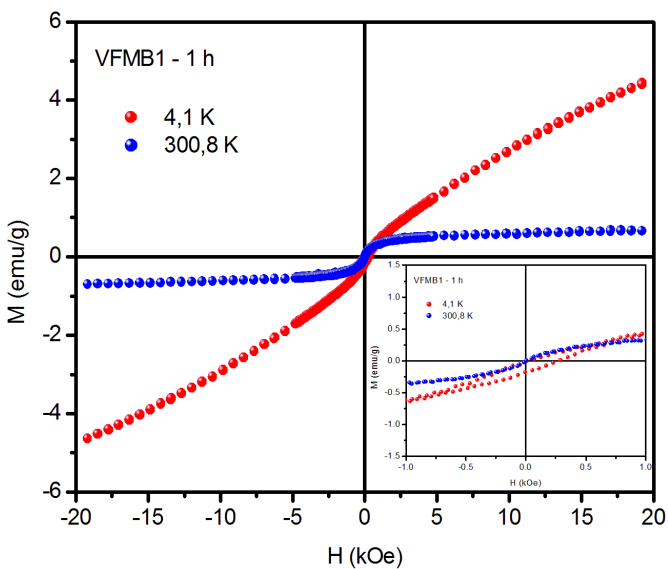


Figura 6.10: Ciclos de histerese da amostra VFMB1 - 1 h, trechos x e y de -20 à 20 kOe.

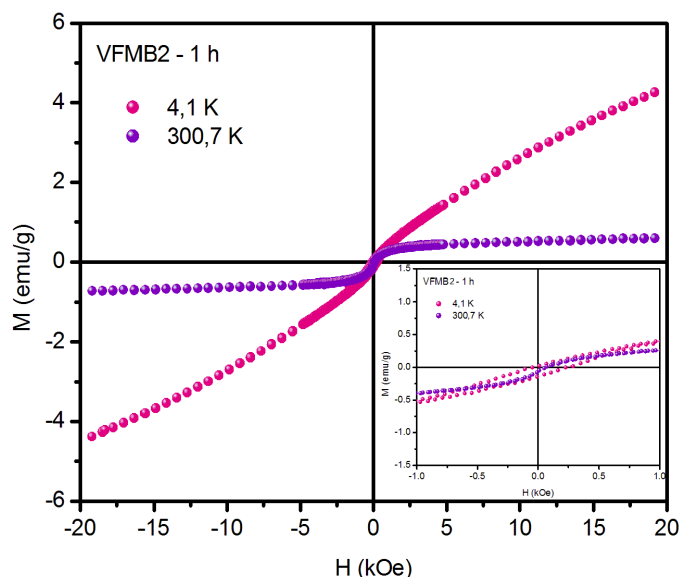


Figura 6.11: Ciclos de histerese da amostra VFMB2 - 1 h, trechos x e y de -20 à 20 kOe.

Nas figuras 6.9, 6.10 e 6.11 pode ser observado que o comportamento magnético apresentado pelas amostras VFMB1 e VFMB2 para o tempo de adsorção de 1 hora equipara com o da vermiculita sem tratamento com as nanopartículas (VM), e isso evidencia que esse tempo não é eficiente para a adsorção das nanopartículas com cobertura na vermiculita; assim, como foi mencionado anteriormente, as análises foram direcionadas para as amostras preparadas com o tempo de adsorção de 24 horas uma vez que o nosso objetivo era investigar as propriedades da vermiculita contendo as nanopartículas magnéticas.

Conforme citado acima, foram refeitas as medidas de MXH para as amostras FMB1, VFM1-24h, VFMB1-24h utilizando um equipamento MPMS (Magnetic Property Measurement System), também conhecido pelo nome de seu sensor, SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) no modo VSM no Laboratório de Propriedades Físicas - Grupo de Supercondutividade e Magnetismo na Universidade Federal de São Carlos em São Carlos - SP, sob os cuidados do Prof. Dr. Paulo E. N. de Souza; as medidas foram realizadas em três temperaturas, 10 K, 125 K e 300 K, numa varredura de campo de -20 kOe a +20 kOe; sendo ciclos de histereses com três trechos que serão chamados de x, y, e v, onde o trecho v corresponde a medida realizada na variação do campo de 0 até +20 kOe, x o trecho da medida realizada variando o campo de +20 kOe até -20 kOe e y o trecho da medida variando o campo de -20 kOe até +20 kOe; o tempo estimado para cada medida de ciclo de histerese completo foi de 6 horas aproximadamente; as medidas de magnetização da amostra FMI foram realizadas utilizando um equipamento PPMS (Physical Property Measurement System)

no Laboratório do Instituto de Física da Academia de Ciências da Polônia em Varsóvia – Polônia, sob os cuidados da Dra. Ewa Mosiniewicz-Szablewska; as medidas realizadas também foram de ciclos de histereses dos três trechos, x , y e v , numa varredura de campo de -20 kOe à $+20$ kOe, como citado anteriormente seguindo o mesmo protocolo, as temperaturas das medidas estão descritas na Tabela 6.2.

Capítulo 7

Resultados Experimentais e Análises - Parte III

7.1 As análises

Em estudos de magnetismo o que se busca é conhecer quais são as propriedades intrínsecas magnéticas das amostras estudadas quando submetidas a determinadas condições como variação de temperatura ou ação de campo magnético aplicado. Nesse sentido esse estudo teve como ponto de partida a assinatura apresentada pelas amostras estudadas, observando e buscando explicar através do modelo proposto uma análise mais completa das interações que levam a essas assinaturas. É intrigante observar comportamentos que surgem quando se investiga a baixos valores de campos, modelos em desenvolvimento tentam explicar e a proposta nesse trabalho tem mostrado resultados bem relevantes. As análises começam com o tipo de comportamento que surge quando trabalha-se a temperatura ambiente e à baixas temperaturas, buscando saber quais diferenças existem entre os resultados de uma medida à temperatura ambiente e à 10 K.

7.1.1 Diferenças normalizadas

Foram feitas as diferenças entre as medidas de 298,1 K e 4,3 K dos trechos x e y para a amostra FMI e apresentado a seguir, note que nas figuras 7.1, 7.2 apenas pontos experimentais são apresentados, a contribuição linear foi subtraída e os dados normalizados. Os círculos abertos são os dados da medida e os círculos fechados representam a diferença. Como trabalha-se com a diferença ponto a ponto, é de suma importância que as medidas sejam feitas seguindo o mesmo protocolo, e que tenham o mesmo número de pontos com valores de H definidos e iguais, caso contrário toda a análise, pretendida, estará comprometida.

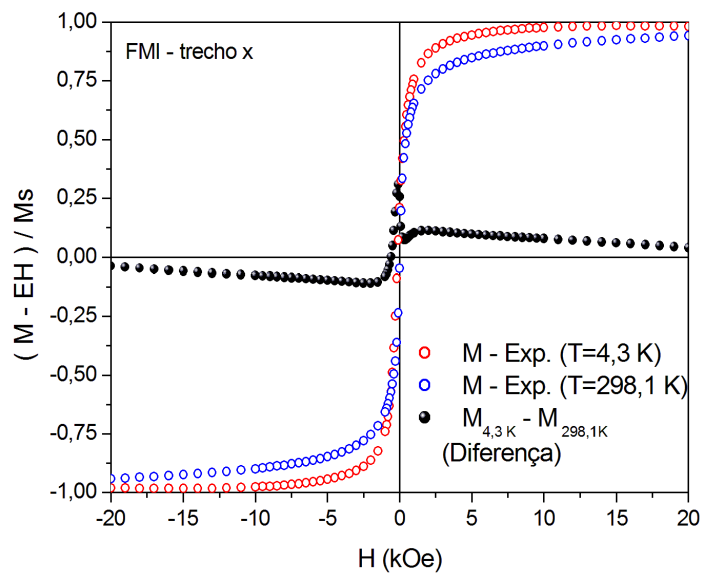


Figura 7.1: Diferença entre os pontos experimentais do trecho x do ciclo de histerese da amostra FMI.

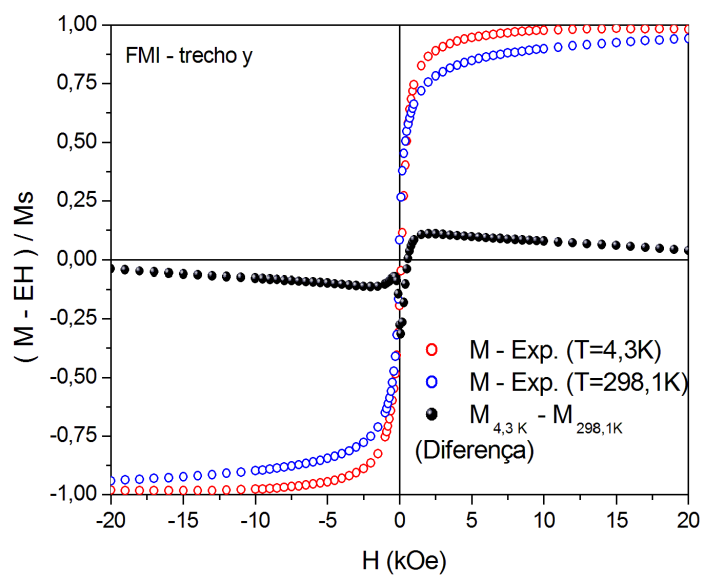


Figura 7.2: Diferença entre os pontos experimentais do trecho y do ciclo de histerese da amostra FMI.

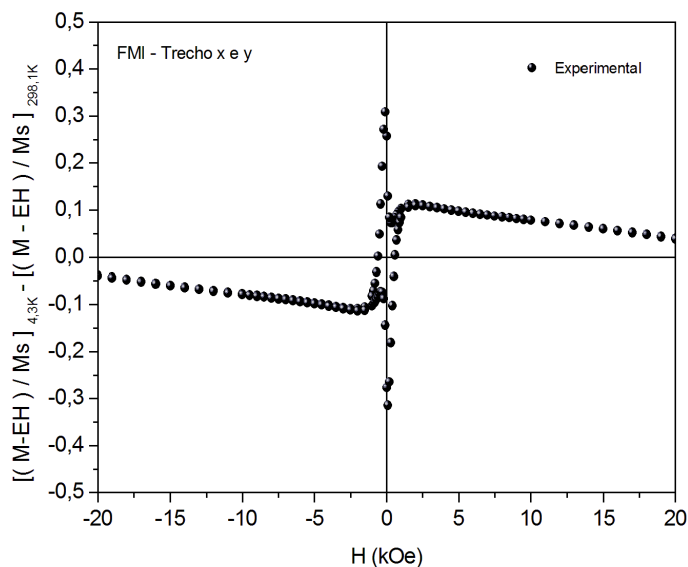


Figura 7.3: Diferença entre os pontos experimentais dos trechos x e y do ciclo de histerese da amostra FMI.

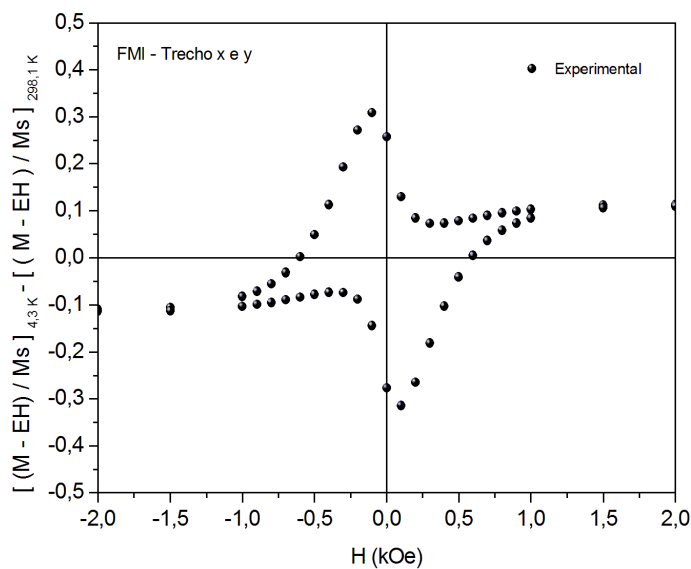


Figura 7.4: Diferença entre os pontos experimentais de -2,0 à 2,0 kOe dos trechos x e y do ciclo de histerese da amostra FMI.

Foram feitos ajustes das diferenças entre os pontos experimentais dos trechos x e y do ciclo de histerese da amostra FMI (fig. 7.5), onde levou-se em consideração o modelo proposto

por esse trabalho (equação 4.20), podendo observar as contribuições das funções $F_i(H)$, $f_i(H)$ que compõem o modelo como parte do termo da susceptibilidade rotacional (equação 4.22) devido às interações de partículas do tipo a e b ; sendo que a linha sólida vermelha e azul é o produto das duas funções dos respectivos trechos (x e y) e a curva tracejada vermelha e azul é a contribuição da função $f_i(H)$ dos respectivos trechos x e y . Assim, essa diferença é proporcional à susceptibilidade rotacional e dada pela equação 7.1. Diante desses resultados é possível obter uma assinatura do material em termos das interações que ocorrem nessas condições. Portanto, as contribuições relacionadas aos termos de frações de aglomerados e suas interações no modelo são de grande importância no ajuste das curvas dos ciclos de histerese.

$$\Delta M \sim \chi(\text{rot}) \sim \sum_{i=a}^b Q_i M_s^p \rho Y_i \bar{N}_V \left[\frac{A_i}{H} + A_i^h f_i(H) F_i(H) \right]. \quad (7.1)$$

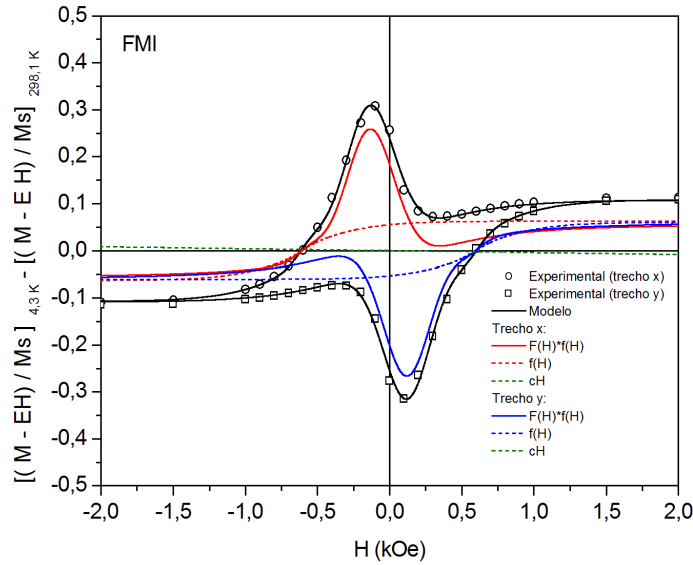


Figura 7.5: Diferença entre os pontos experimentais e ajuste de -2,0 a 2,0 kOe dos trechos x e y do ciclo de histerese da amostra FMI.

A diferença na magnetização entre as temperaturas 10 K e 300 K é essencialmente devida à susceptibilidade, assim como também foi observado nos trabalhos de FIGUEIREDO (2009) para um nanocompósito de albumina e LEITE (2013) para um fluido magnético denominado SL.

Na figura 7.6 apresenta-se apenas o comportamento das funções $F_a(H)$ e $F_b(H)$ norma-

lizadas ao seus máximos juntamente com os pontos experimentais normalizados e ajustados com o modelo para o trecho y na temperatura de 4,3 K. Nesse caso, a função $F_a(H)$ é do tipo tangente hiperbólica como descrita no modelo, ela possui seu máximo contribuindo para maiores valores de campo, em torno de 80 % da curva de magnetização como previsto na literatura (CULLITY, 1972), onde predomina a rotação (do tipo coerente) no processo de magnetização; e a função $F_b(H)$ é do tipo Gauss, ela possui a posição do seu máximo em baixos valores de campo, onde predomina o movimento de domínios magnéticos no processo de magnetização (do tipo fanning); é importante lembrar que a função $F_i(H)$ depende do tipo do material estudado, nesse caso, depende do meio em que as nanopartículas se encontram (sólido ou líquido de baixa ou alta viscosidade).

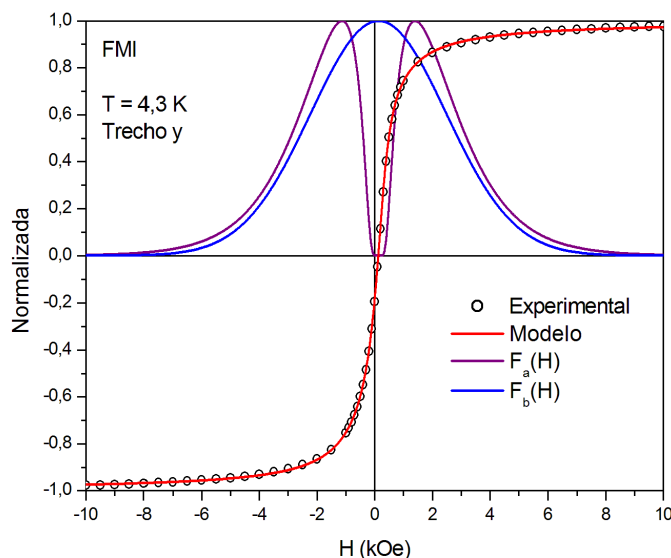


Figura 7.6: Curva de magnetização experimental e teórica normalizada (M/M_s) para amostra FMI à temperatura de 4,3 K do trecho y com as curvas das funções $F_a(H)$ e $F_b(H)$, normalizadas aos seus máximos, que contribuem no modelo de ajuste.

No trabalho de LEITE (2013) foi feita uma comparação entre dois ajustes teóricos da mesma medida de magnetização, onde no primeiro é utilizado o modelo de ajuste usual da sociedade científica, e o segundo utilizando as contribuições propostas pelo modelo desse trabalho, nessa comparação é possível observar claramente, através da razão entre a curva experimental pela curva teórica, que as contribuições introduzidas pelo modelo proposto contribuíram para melhorar significativamente os ajustes dos dados experimentais.

7.2 Ajustes

Como mencionado no capítulo 5, o comportamento de uma curva de magnetização pode ser descrito por uma função do tipo cotangente hiperbólica (equação 4.17), que no modelo proposto e utilizado nesse trabalho foi implementado, levando em consideração as interações das partículas na forma das contribuições do tipo a, b e p através da equação 4.20, já discutida no capítulo 5 em detalhes. As contribuições do tipo a, b estão relacionadas com os agregados de partículas e as formas de rotação dos momentos magnéticos dessas nos processos de magnetização, sendo as do tipo (a) aquelas com rotação coerente, estado de menor energia de troca; e do tipo (b) as com rotação incoerente do tipo fanning, estado de maior energia de troca (CULLITY, 1972) e p as partículas isoladas.

Foram feitos ajustes das curvas de magnetização dos pontos experimentais dos trechos x e y das amostras, onde levou-se em consideração o modelo proposto nesse trabalho. A seguir são apresentadas as curvas de MXH normalizadas da amostra FMI nas temperaturas de 4,3 K e temperatura ambiente (298,1K); os círculos abertos representam os pontos experimentais e a linha sólida o modelo teórico (melhor ajuste), sendo o trecho x em vermelho e o trecho y em azul.

Dos ajustes, observa-se que a amostra FMI apresenta uma histerese significativa à temperatura de 4,3 K o que não acontece à temperatura ambiente, e ainda, existe uma inversão de lados dos h_c (campo coercivo) nos trechos da histerese apresentada na temperatura de 298,1 K que acredita-se ser devido a um campo residual do equipamento (CULLITY; GRAHAM, 2009), e sendo de aproximadamente 20 Oe.

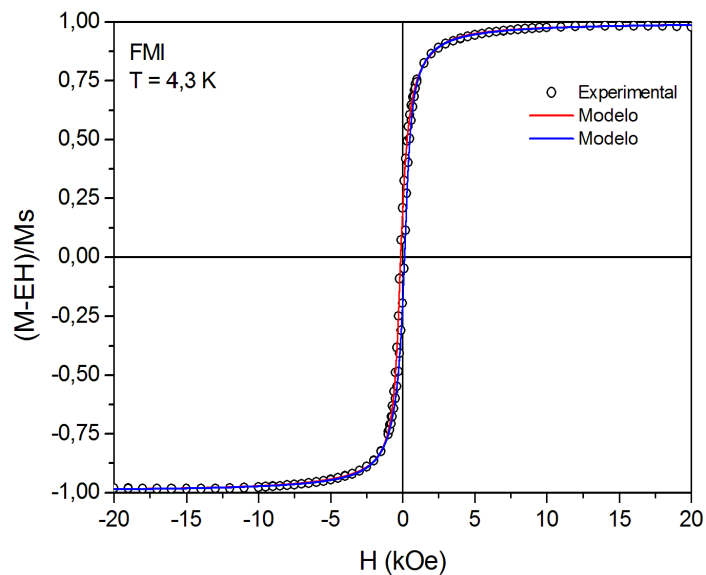


Figura 7.7: Curva de magnetização trecho x e y da amostra FMI com H variando de -20 à 20 kOe.

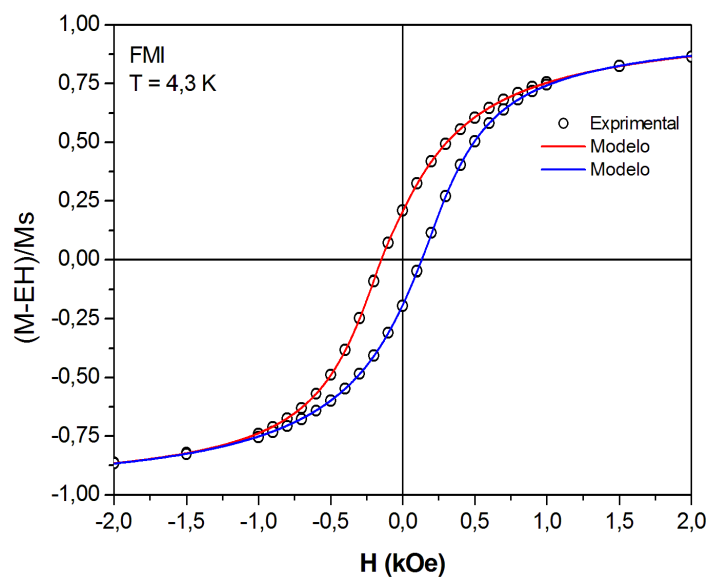


Figura 7.8: Curva de magnetização trecho x e y da amostra FMI com H variando de -2,0 à 2,0 kOe para melhor visualização do trecho.

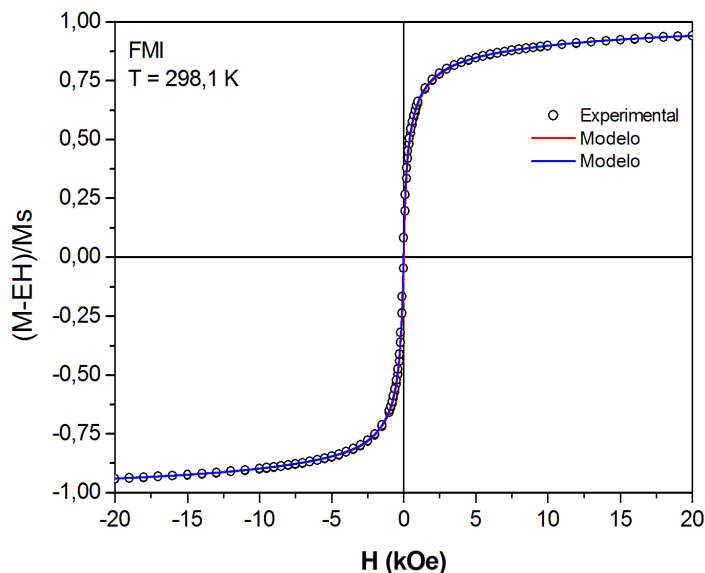


Figura 7.9: Curva de magnetização trecho x e y da amostra FMI com H variando de -20 à 20 kOe.

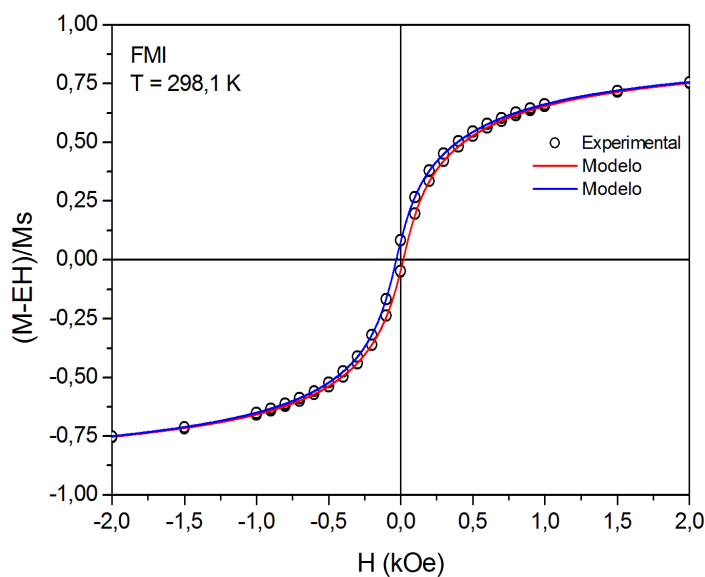


Figura 7.10: Curva de magnetização trecho x e y da amostra FMI com H variando de -2,0 à 2,0 kOe para melhor visualização do trecho.

Partículas acima da temperatura de bloqueio (T_B) que não interagem umas com as outras não formam agregados, pois o $h_c = 0$; quando existe a formação de agregados o $h_c \neq 0$

e a partícula interage uma com a outra. Contudo, abaixo de T_B , as partículas passam a ser ordenadas e têm $h_c \neq 0$, devido à interação partícula-partícula ou a multidomínios magnéticos fazendo surgir a histerese; na temperatura ambiente, a maioria das partículas são superparamagnéticas, portanto não se observa histerese. Associado à polidispersão de diâmetros das nanopartículas existe uma polidispersão de T_B e h_c (LEITE, 2013).

7.2.1 Comparando o FMB1 com o compósito VFMB1-24h

O objetivo principal nesse trabalho é investigar os comportamentos magnéticos apresentados pelos compósitos VFM1-24h e VFMB1-24h formados com a vermiculita mineral contendo nanopartículas magnéticas dos dois tipos de fluidos FM1 e FMB1 respectivamente, por adsorção num tempo de 24h, ou seja, quais as propriedades magnéticas que estes compósitos apresentaram; para isso foi extremamente importante saber as propriedades magnéticas apresentadas pelas partículas magnéticas que foram incorporadas na vermiculita no processo de preparação dos compósitos, dessa forma, a análise iniciou-se com os FMB1 e comparado os resultados desse com o do compósitos como mostrado nas figuras de 7.11 a 7.22.

Foram realizadas medidas do fluido magnético FMB1 e do compósito VFMB1-24h em três temperaturas, 10 K, 125 K e 300 K, variando o campo magnético aplicado de -20 kOe à 20 kOe; os dados experimentais são apresentados em círculos abertos para o trecho x e quadrados abertos para o trecho y, as linhas sólidas em vermelho e azul são os respectivos ajustes. Os compósitos apresentam histerese compatível com aquelas apresentadas pelo FM, o que mostra a possibilidade de detecção do sinal magnético das nanopartículas magnéticas na vermiculita e a corroboração para obtenção de uma vermiculita magnética utilizando tratamento de ambos FMs num tempo de 24h; foi observada nos compósitos a mesma inversão nos lados dos trechos x, y nos ciclos de histerese vistos nos FMs para as temperaturas de 125 K e 300 K e a mesma explicação é considerada para justificar o fenômeno, ou seja, acredita-se que seja devido a um campo residual do equipamento (CULLITY; GRAHAM, 2009).

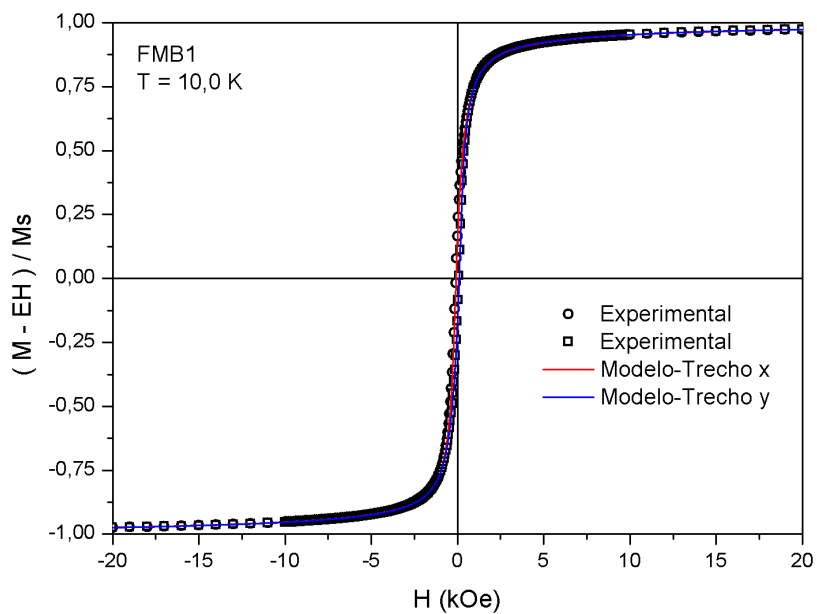


Figura 7.11: Curva de magnetização trecho x e y da amostra FMB1 com H variando de -20 à 20 kOe.

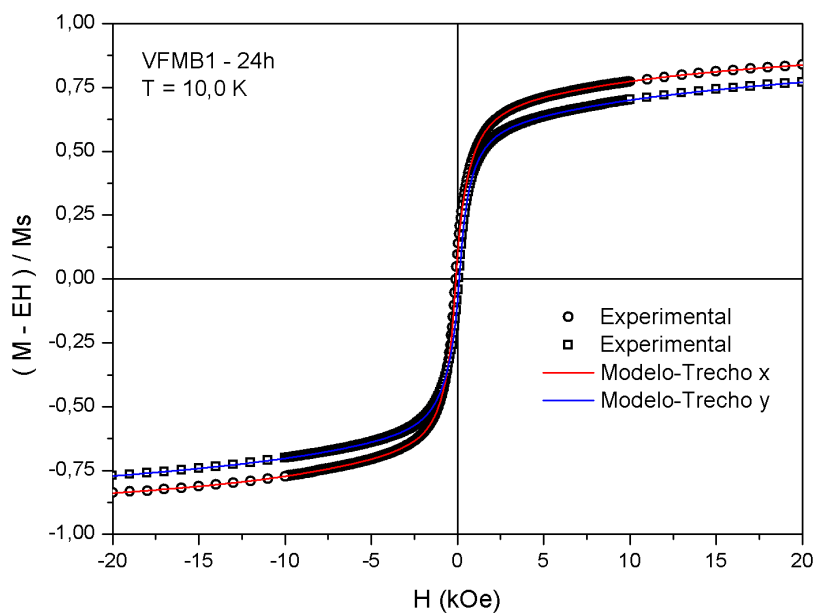


Figura 7.12: Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFMB1-24h com H variando de -20 à 20 kOe.

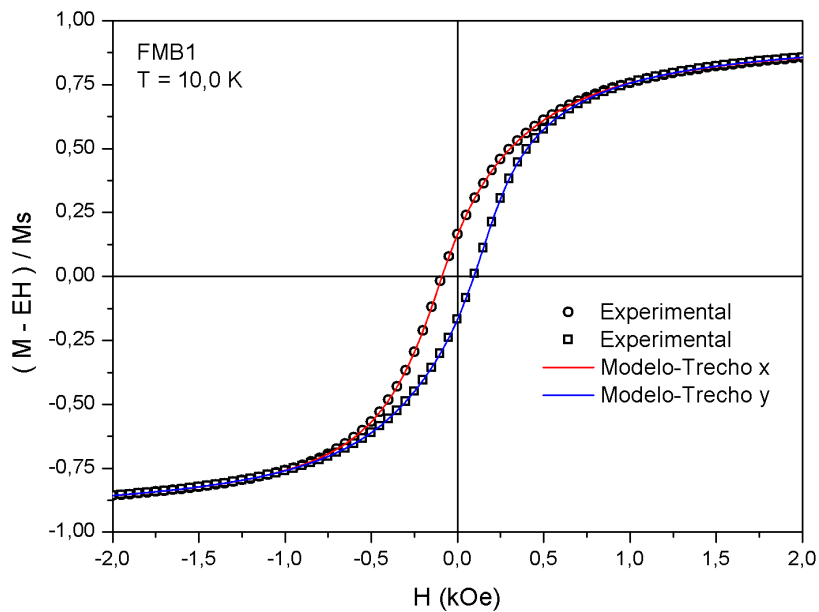


Figura 7.13: Curva de magnetização trecho x e y da amostra FMB1 com H variando de -2,0 à 2,0 kOe.

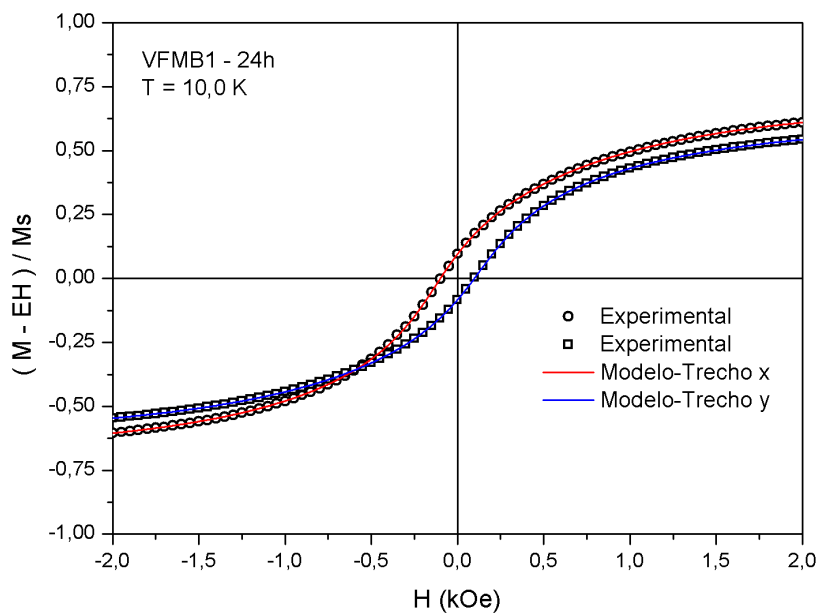


Figura 7.14: Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFMB1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe.

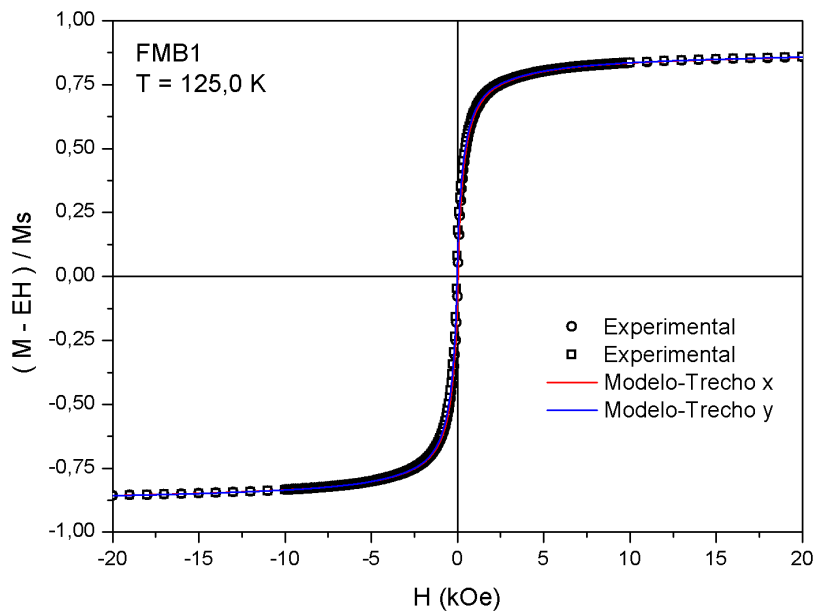


Figura 7.15: Curva de magnetização trecho x e y da amostra FMB1 com H variando de -20 à 20 kOe.

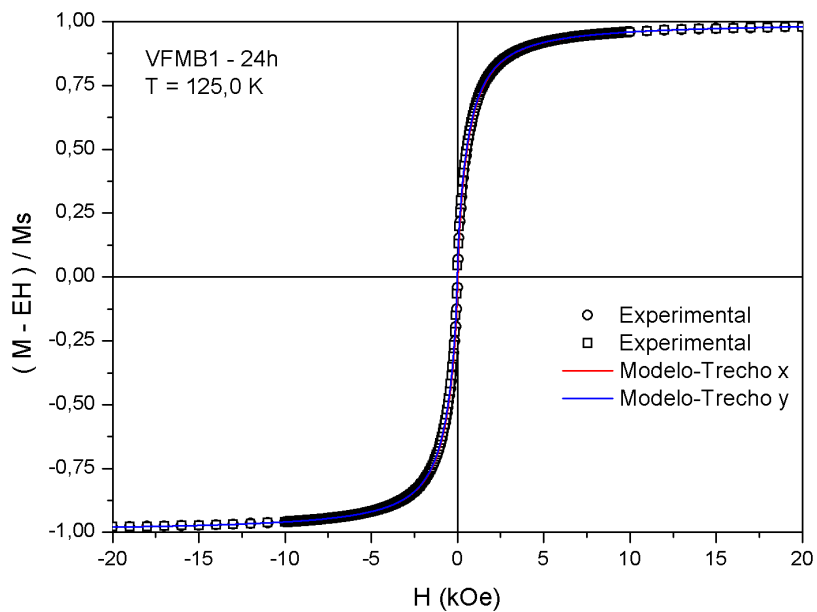


Figura 7.16: Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFMB1-24h com H variando de -20 à 20 kOe.

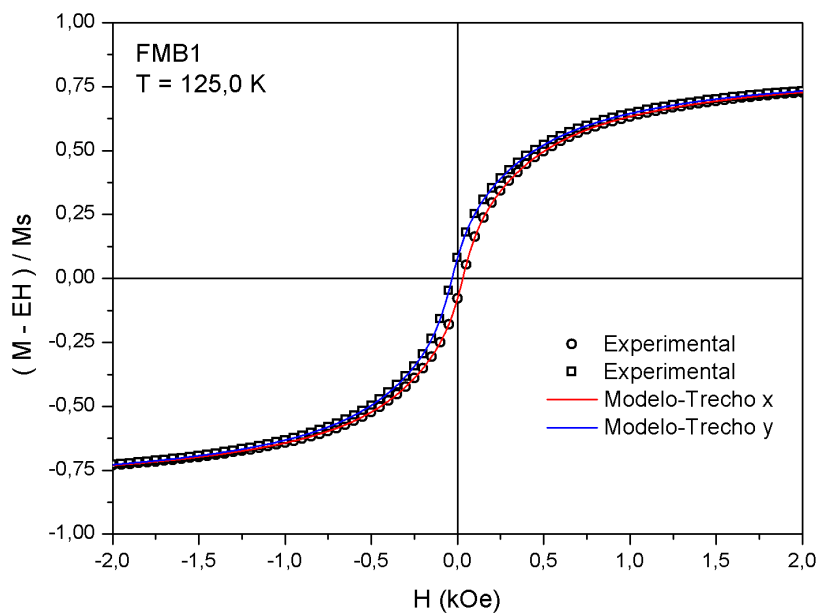


Figura 7.17: Curva de magnetização trecho x e y da amostra FMB1 com H variando de -2,0 à 2,0 kOe.

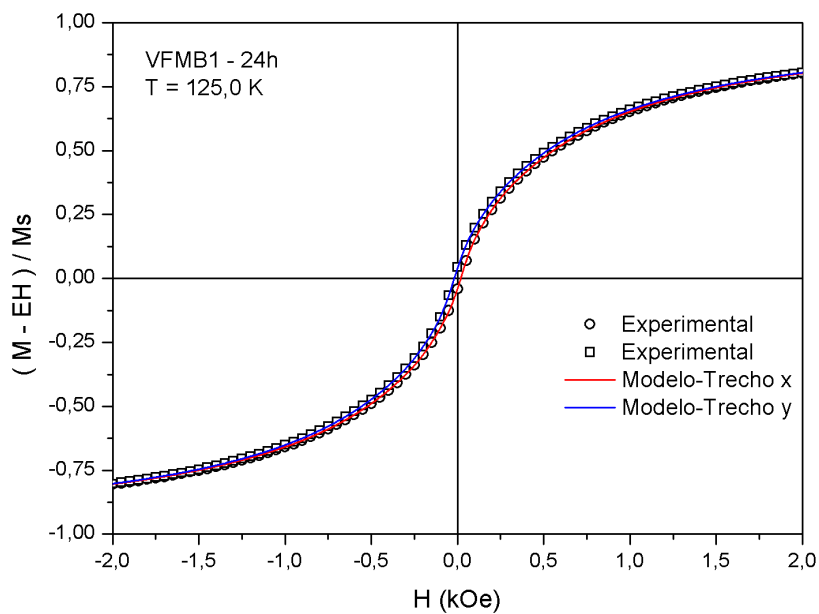


Figura 7.18: Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFMB1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe.

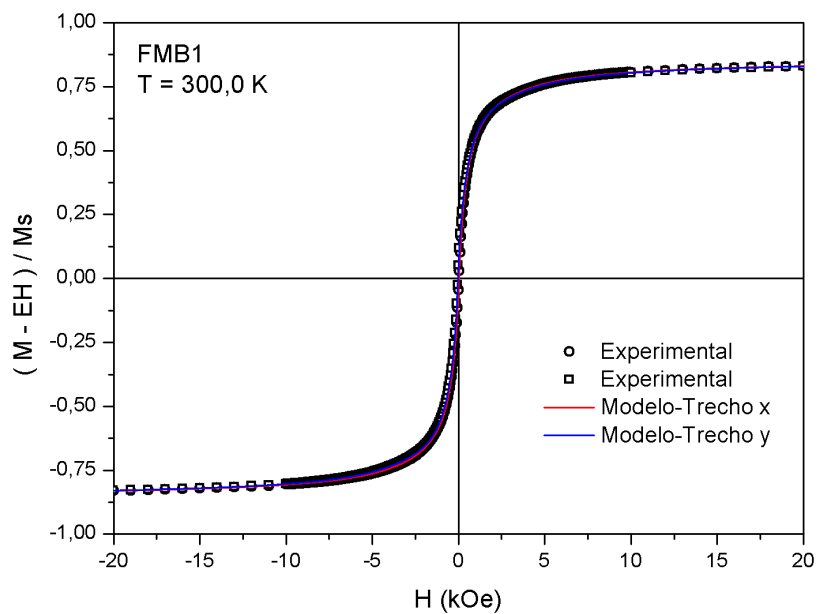


Figura 7.19: Curva de magnetização trecho x e y da amostra FMB1 com H variando de -20 à 20 kOe.

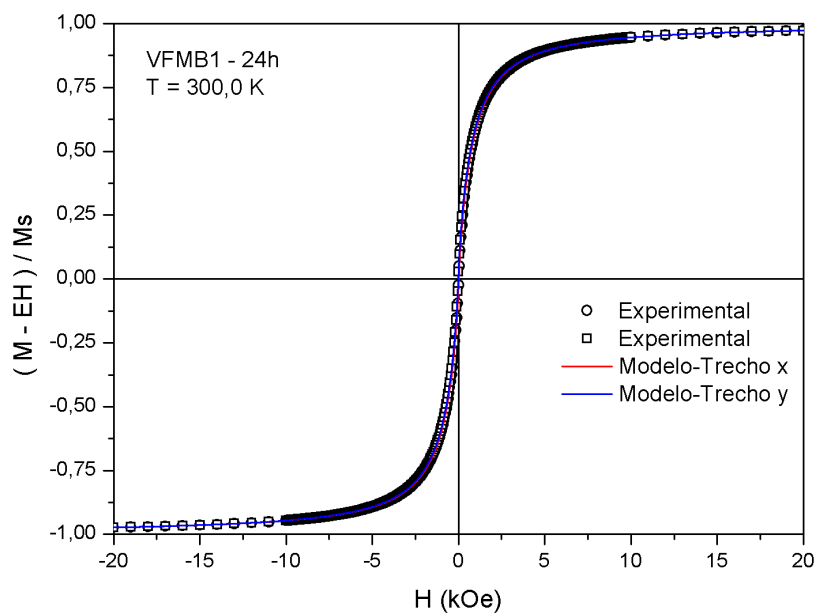


Figura 7.20: Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFMB1-24h com H variando de -20 à 20 kOe.

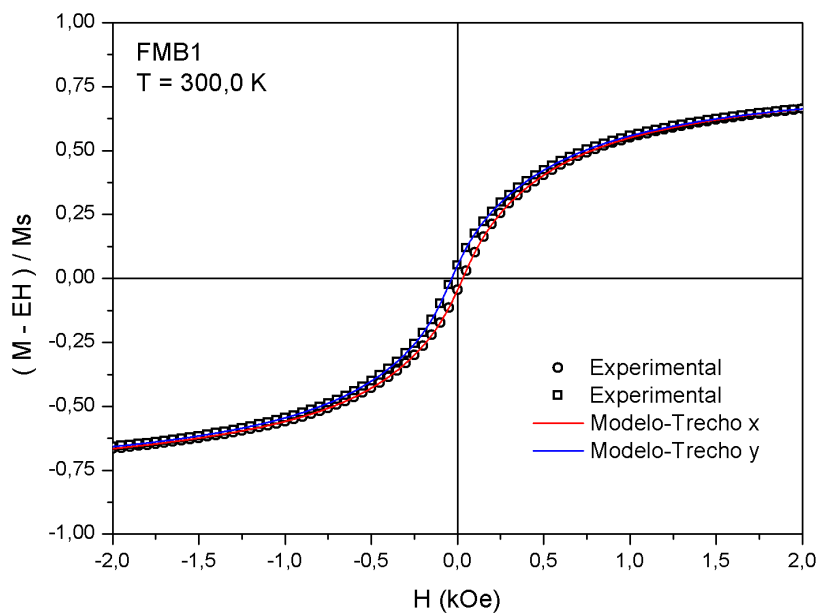


Figura 7.21: Curva de magnetização trecho x e y da amostra FMB1 com H variando de -2,0 à 2,0 kOe.

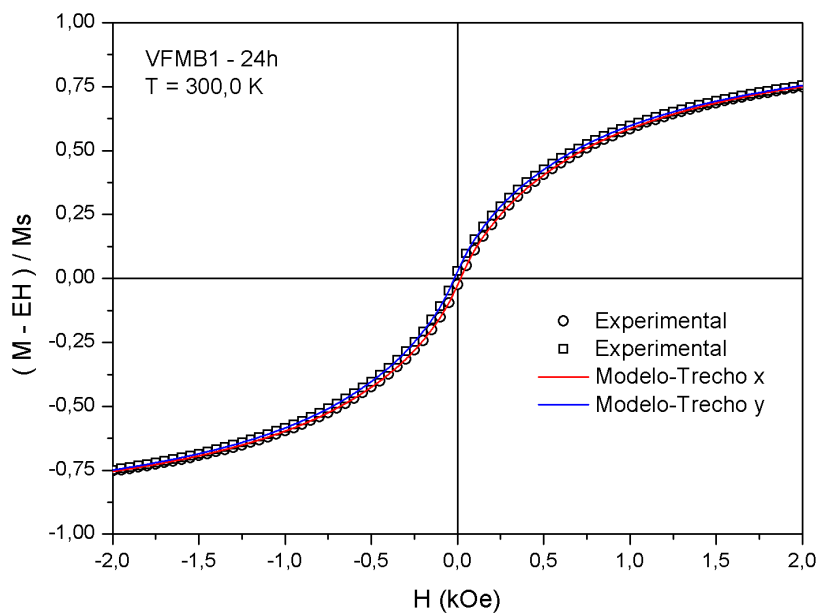


Figura 7.22: Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFMB1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe.

Uma outra situação interessante foi observada nas medidas de temperatura de 10 K para a amostra VFMB1-24h mas não no FM, é possível notar na figura 7.12 que o tempo de medida e o campo de 20 kOe não foi suficiente para a saturação completa dos dois compósitos e por isso pode ser visto nos trechos x e y da histerese que nessa temperatura seus extremos não coincidem, ou seja, no limite do campo aplicado utilizado os momentos magnéticos que contribuem para a magnetização do material não estavam todos alinhados com o campo, este efeito é conhecido na literatura como viscosidade magnética na permeabilidade magnética, tipo after-effect (CULLITY; GRAHAM, 2009; LEITE, 2013).

7.2.2 Comparando os dois compósitos VFM1-24h e VFMB1-24h

Nessa seção, com o objetivo de verificar se o comportamento magnético apresentado pelo compósito contendo nanopartículas com tratamento de cobertura surfactada (bicamada surfactada) seria igual ao compósito com nanopartículas sem cobertura (iônico), e se a cobertura poderia influenciar no processo de adsorção em 24 horas na vermiculita fez-se uma análise comparativa entre os dois compósitos. Nas figuras 7.23, 7.24, 7.25, 7.26, 7.29, 7.30, 7.31, 7.32, 7.33, 7.34, 7.35 e 7.36 são apresentados os dados das medidas dos compósitos VFM1-24h e VFMB1-24h nas três temperaturas, 10 K, 125 K e 300 K, variando o campo magnético aplicado de -20 kOe à 20 kOe; os dados experimentais são apresentados em círculos abertos para o trecho x e quadrados abertos para o trecho y, as linhas sólidas em vermelho e azul são os respectivos ajustes.

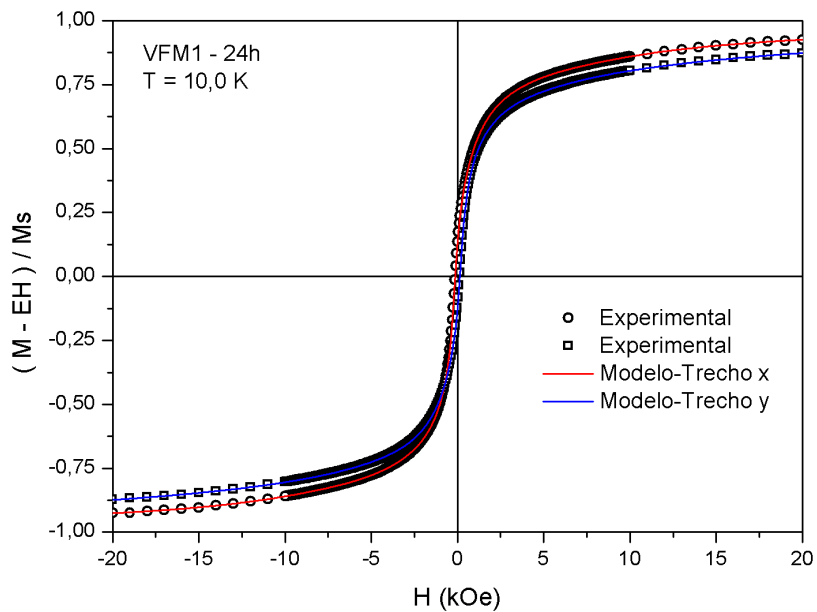


Figura 7.23: Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFM1-24h com H variando de -20 à 20 kOe.

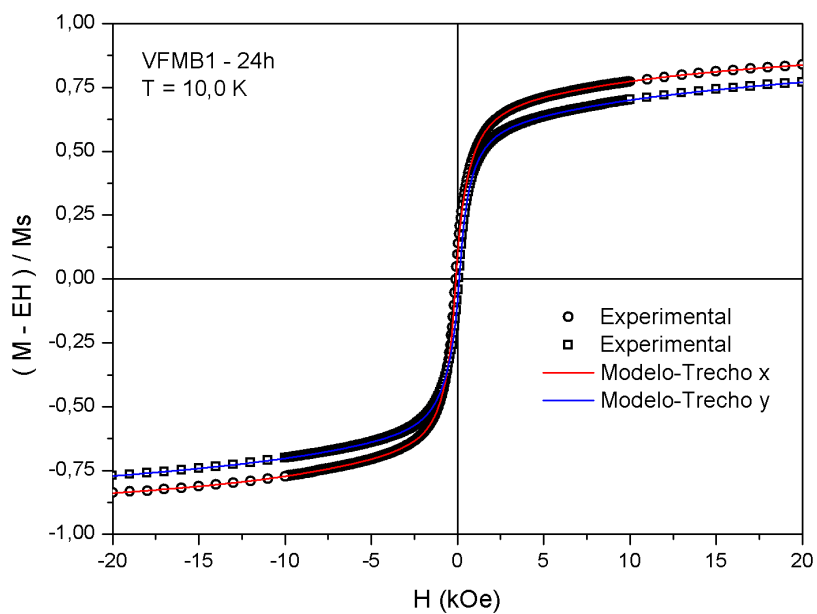


Figura 7.24: Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFMB1-24h com H variando de -20 à 20 kOe.

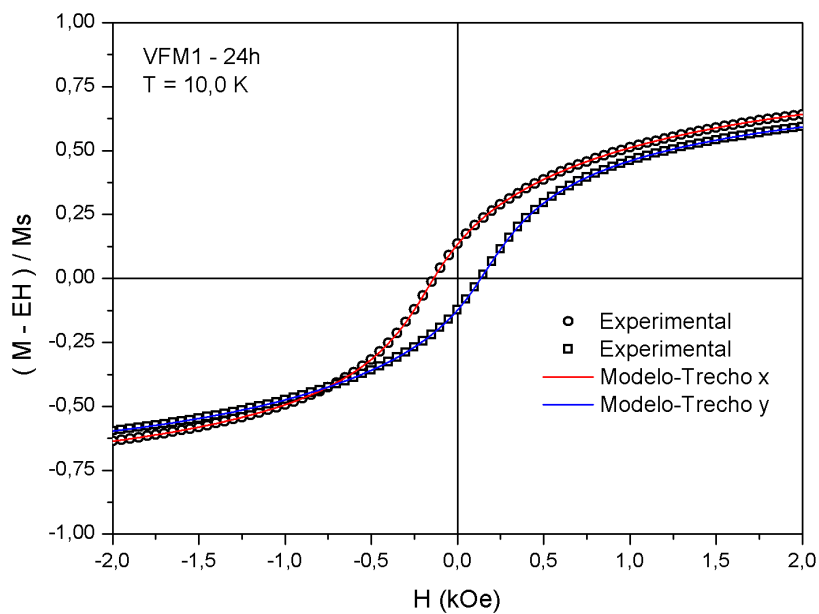


Figura 7.25: Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFM1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe para melhor visualização do trecho.

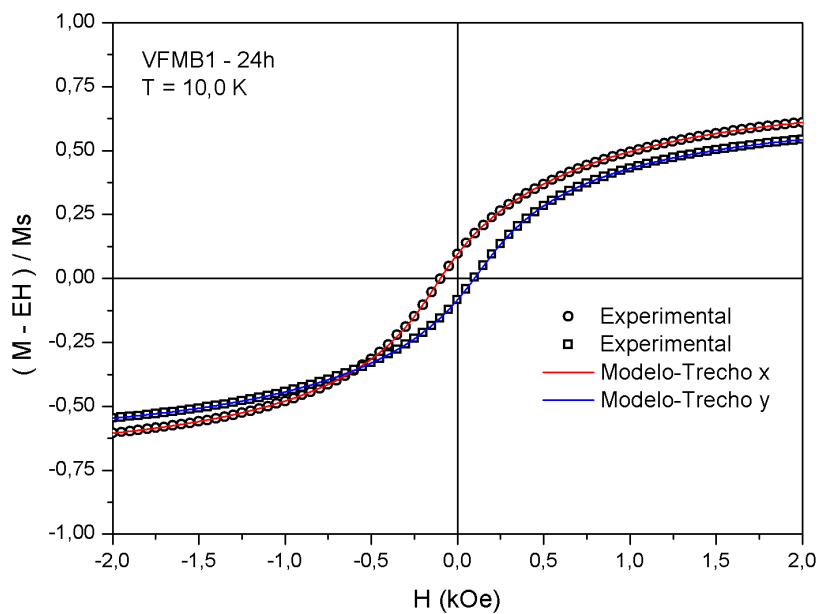


Figura 7.26: Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFMB1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe para melhor visualização do trecho.

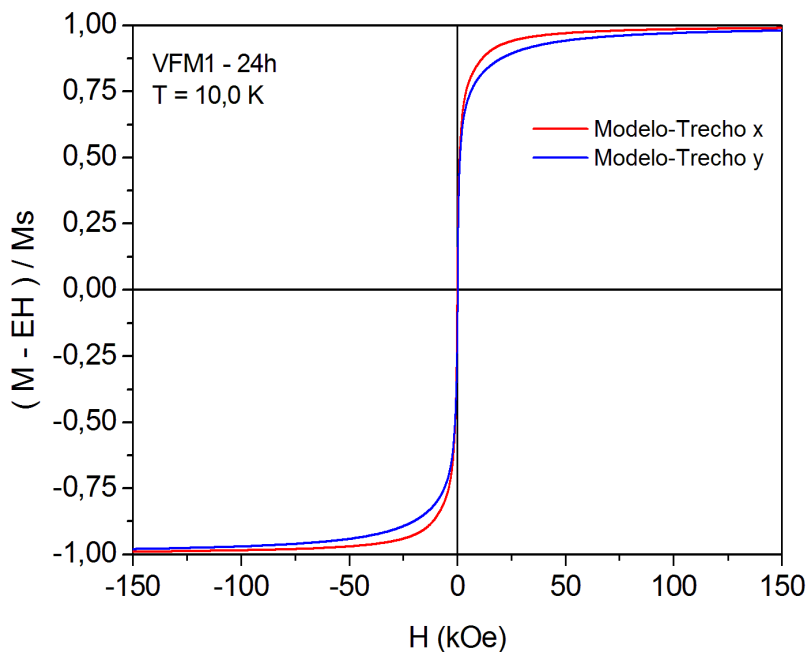


Figura 7.27: Curva de magnetização teórica trecho x e y da amostra VFM1-24h simulando H de -150 à 150 kOe.

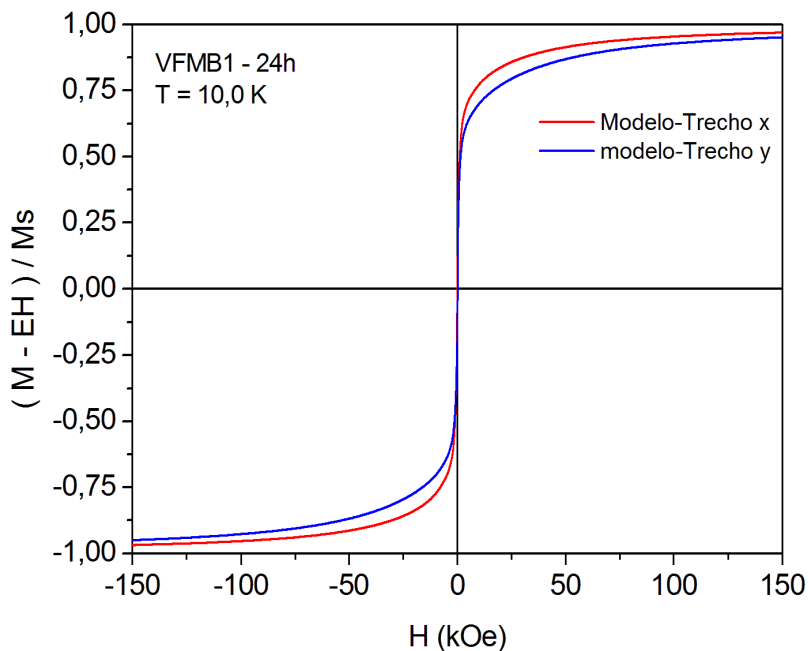


Figura 7.28: Curva de magnetização teórica trecho x e y da amostra VFMB1-24h simulando H de -150 à 150 kOe.

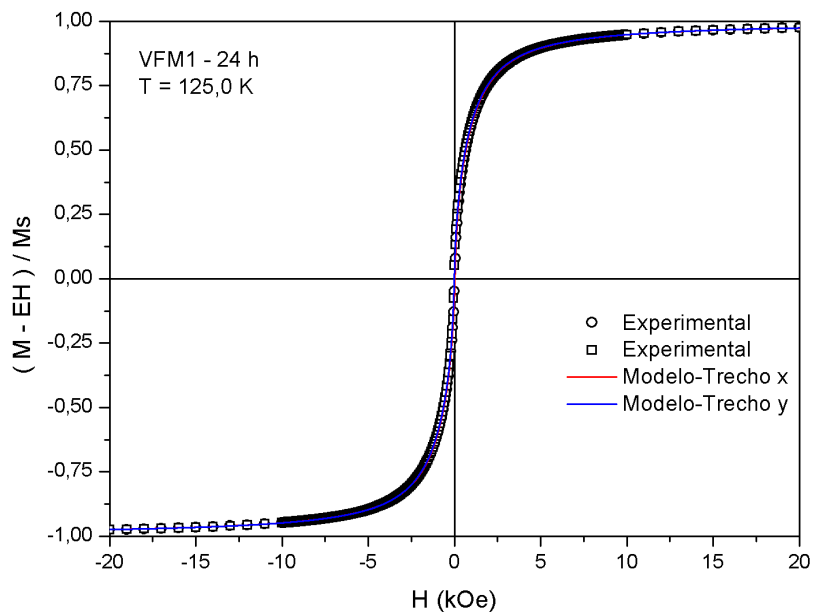


Figura 7.29: Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFM1-24h com H variando de -20 à 20 kOe.

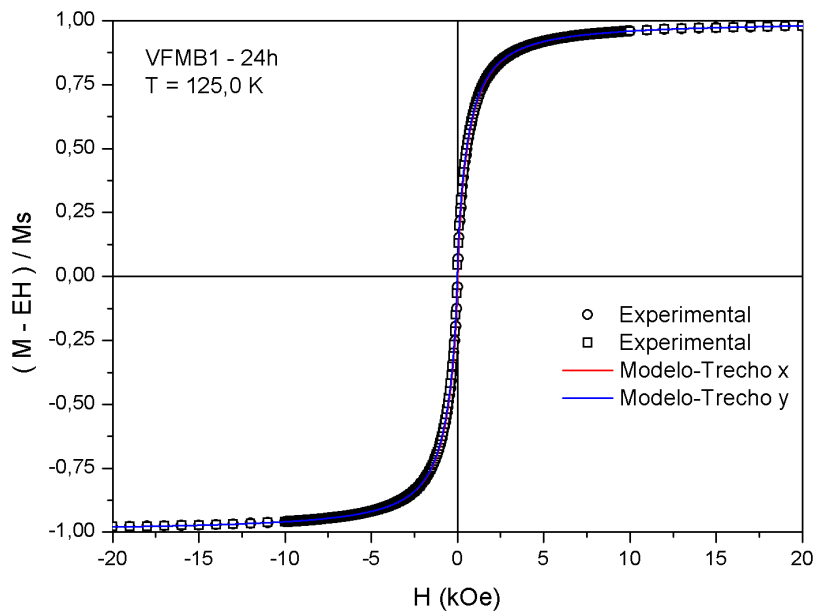


Figura 7.30: Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFMB1-24h com H variando de -20 à 20 kOe.

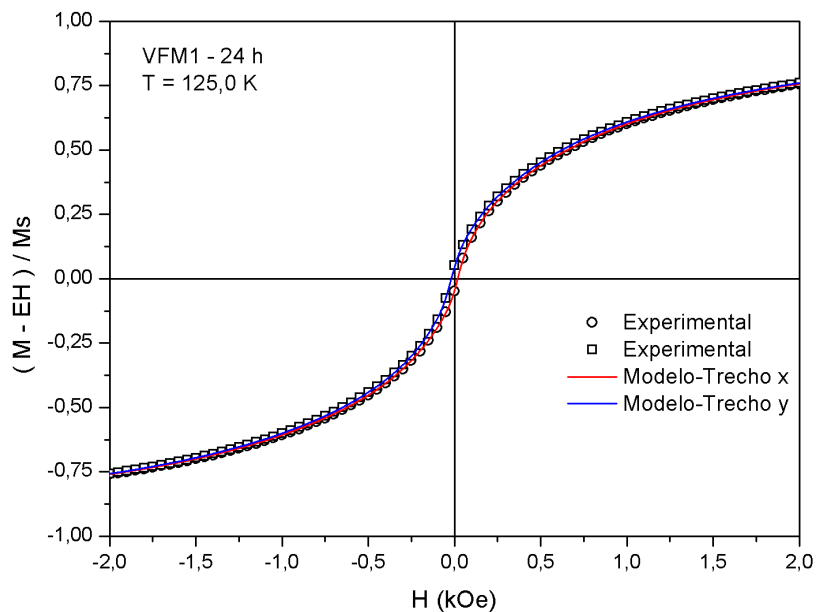


Figura 7.31: Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFM1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe para melhor visualização do trecho.

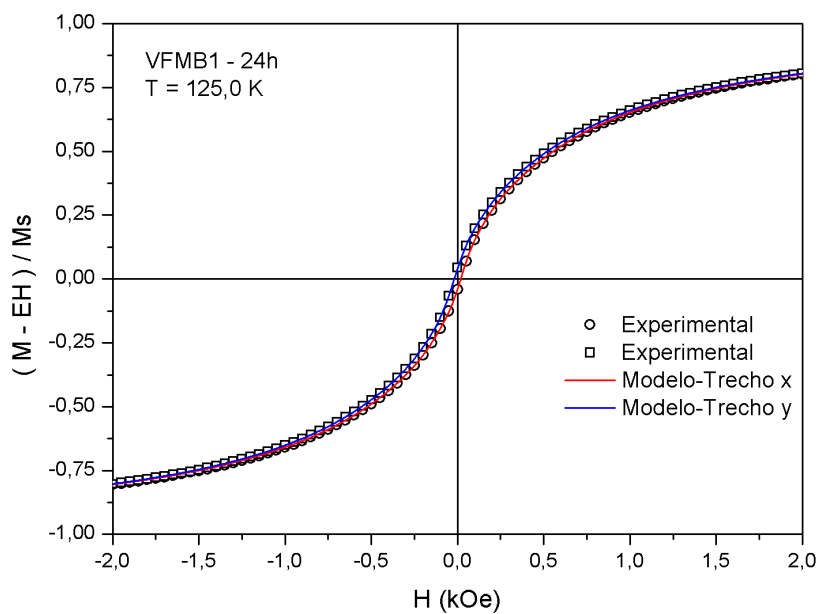


Figura 7.32: Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFMB1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe para melhor visualização do trecho.

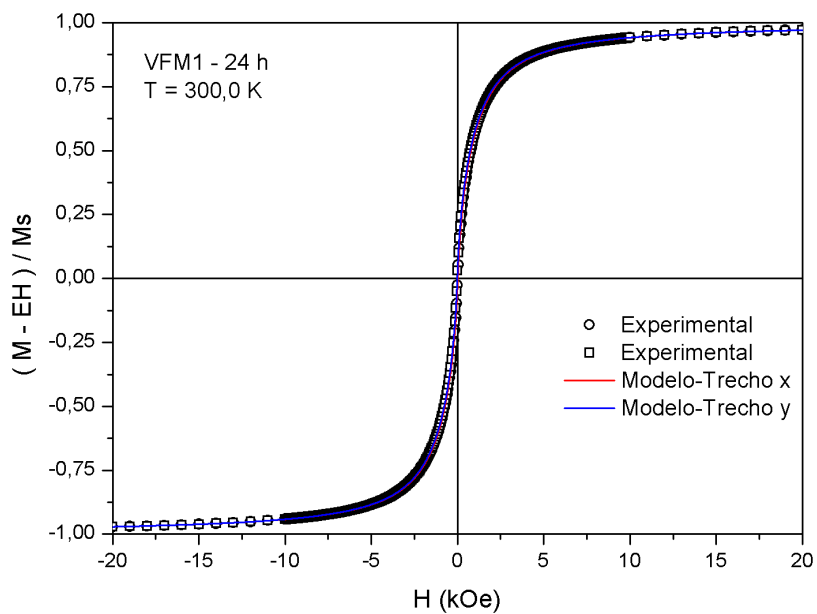


Figura 7.33: Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFM1-24h com H variando de -20 à 20 kOe.

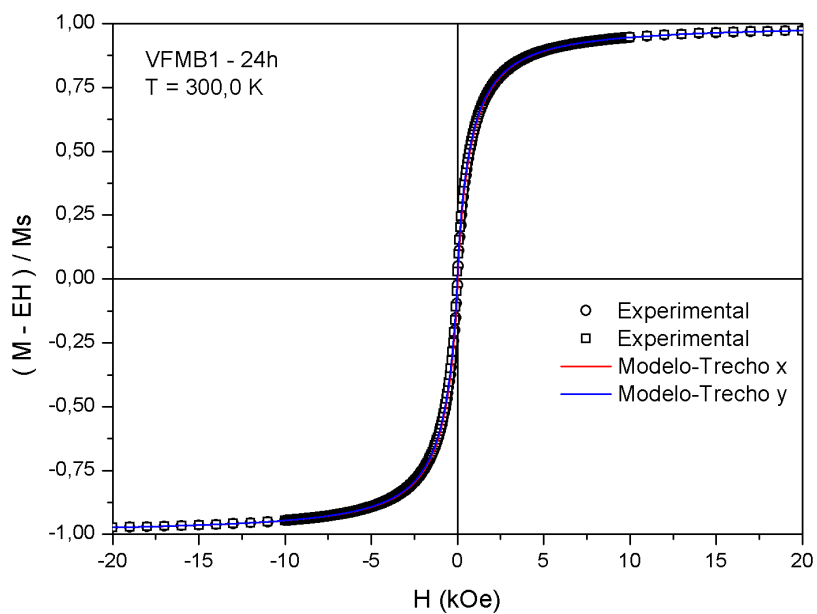


Figura 7.34: Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFMB1-24h com H variando de -20 à 20 kOe.

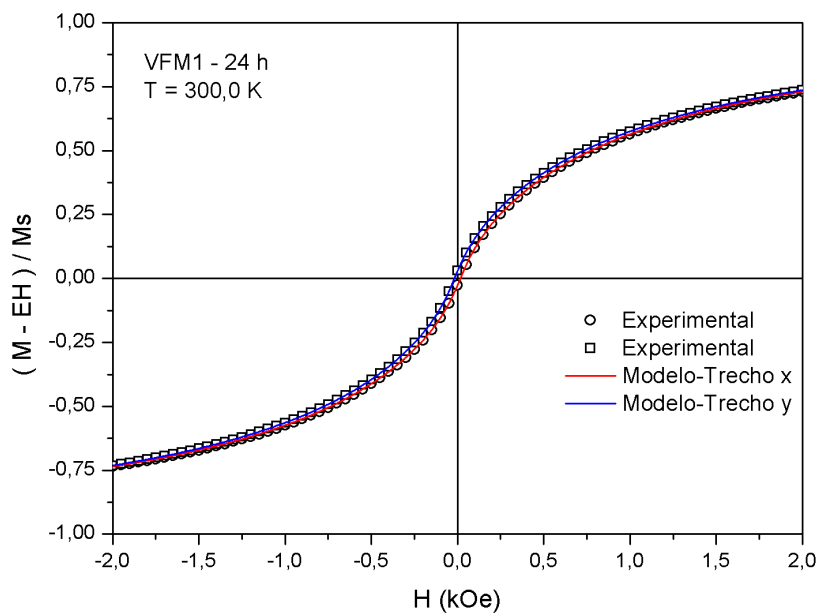


Figura 7.35: Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFM1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe para melhor visualização do trecho.

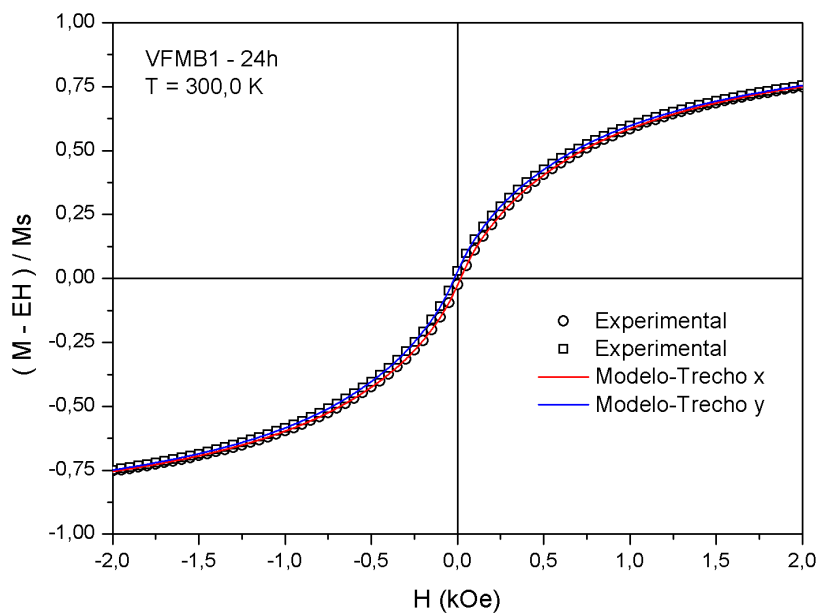


Figura 7.36: Curva de magnetização trecho x e y da amostra VFMB1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe para melhor visualização do trecho.

Na temperatura de 10 K, como já observado anteriormente, o tempo de medida e o campo de 20 kOe não é suficiente para a saturação completa dos dois compósitos e por isso pode ser visto nos trechos x e y da histerese que nessa temperatura seus extremos não coincidem (efeito conhecido na literatura como viscosidade magnética na permeabilidade magnética, tipo after-effect (CULLITY; GRAHAM, 2009; LEITE, 2013)), e para prever qual campo aplicado seria necessário para a amostra saturar e seus trechos coincidirem, foi feito a simulação utilizando o modelo de ajuste teórico (equação 4.20) e apresentada nas figuras 7.27 e 7.28, onde foi possível simular o comportamento da curva experimental dos compósitos até um campo magnético de 150 kOe, e observar que à medida que o campo cresce os trechos tendem a saturar no mesmo ponto, e, assim, seus extremos coincidem, como é esperado para o caso de um material com seus momentos magnéticos totalmente alinhados na direção do campo. Esse fenômeno só foi observado à temperatura de 10 K, para as temperaturas de 125 K e 300 K os compósitos tem sua magnetização saturada no campo de 20 kOe; ou seja, quando a medida atinge esse campo os momentos magnéticos que contribuem para a magnetização na amostra estão todos alinhados com o campo nesse instante. A possível causa da inversão nos lados dos trechos x, y nos ciclos de histerese nas temperaturas de 125 K e 300 K já foi mencionada na análise da seção anterior.

Capítulo 8

Resultados Experimentais e Análises - Parte IV

8.1 Análises das contribuições a, b e p

Nesse capítulo apresentam-se as análises das contribuições consideradas no modelo proposto; foram obtidos frações dessas contribuições através de ajustes teóricos dos dados experimentais, de modo a obter-se uma análise minuciosa e detalhada das interações responsáveis pelos comportamentos magnéticos dos FMs e dos compósitos formados com eles.

Nas figuras de 8.1 a 8.8 são apresentados os ajustes de cada trecho das curvas de magnetização normalizadas da amostra FMI nas temperaturas de 4,3 K e 298,1 K com as contribuições obtidas através do modelo. Essa amostra à temperatura de 4,3 K apresentou 100 % de partículas agregadas, com contribuições do tipo a e b, enquanto que à temperatura ambiente ela passou a apresentar também contribuição de partículas isoladas (tipo p); nas figuras é possível verificar os percentuais de cada contribuição. É importante ressaltar que esses percentuais tratam-se de valores ajustados considerando a saturação da amostra e não apenas o campo medido e apresentado nas figuras, ou seja, na saturação ajustada pelo modelo esses foram os percentuais das contribuições do tipo a, b e p. Sobre esses percentuais, a literatura traz a relação da barreira de energia (8.1), que é basicamente a energia magnetostática, ela indica que as contribuições do tipo coerente é cerca de 3 vezes o valor da contribuição do tipo fanning (CULLITY, 1972), porém é importante lembrar das condições da orientação do spin da amostra em relação ao campo magnético aplicado para que essa relação seja exata, que é um caso particular; acredita-se que a variação dessa fração nos resultados apresentados pelos ajustes dos dados experimentais é devido à variação entre os ângulos dos eixos dos spins das partículas com o eixo do campo magnético aplicado não ser apenas $\theta = 0$ e $\theta = 180^\circ$, o que é possível por tratar-se de casos experimentais.

$$\Delta E_{ms} = \frac{\Delta E_{fanning}}{\Delta E_{coerente}} = \frac{\mu^2/a^3}{3\mu^2/a^3} = \frac{1}{3} \quad (8.1)$$

Sabe-se que partículas agrupadas do tipo fanning na ausência de campo magnético possuem os momentos magnéticos orientados de forma (a manter o menor estado de energia entre eles) que a energia de troca entre os momentos é máxima e conseqüentemente requerem um campo e um tempo maior para orientarem-se na direção de um campo aplicado; e partículas do tipo coerente (já encontram-se num estado de mais alta energia) possuem uma energia de troca mínima e quando submetidas à um campo externo tem seus momentos magnéticos orientados rapidamente (CULLITY, 1972); dessa forma pode-se observar, através do comportamento apresentado nas curvas de ajustes, que para partículas do tipo a, a curva cresce de forma mais assintótica ao eixo da magnetização, enquanto que as do tipo b apresentam um crescimento mais suave, assim o modelo está coerente com o comportamento dos dados experimentais e a teoria. No modelo essas contribuições são modeladas pela combinação das duas funções $f_i(H)$ e $F_i(H)$, que foram discutidas no capítulo 5 em detalhes, a combinação dessas funções no modelo dão origem a curva de ajuste, em linha sólida, para que ela descreva as interações responsáveis pelo surgimento da histerese levando em consideração o campo de anisotropia do sistema.

Entender as diferentes formas de interações magnéticas que ocorrem entre as partículas em sistemas complexos ainda é um grande desafio, existem muitas variáveis envolvidas e elas dependem das simetrias e condições de estados do material estudado, sabe-se, por exemplo, que uma mesma amostra na forma líquida apresenta características bem diferentes daquelas quando estão no estado sólido, ou quando sofrem variações de temperaturas; o modelo proposto busca, através de suas formulações, explicar algumas dessas através da modelagem dos dados experimentais com o menor erro possível e melhor ajuste. Como pode ser observado comparando as contribuições dos ajustes para a temperatura de 4,3 K e 298,1 K, não houve contribuição de partículas isoladas (tipo p) na medida feita em 4,3 K e sim na medida de 298,1 K, e o motivo pode ser a transição de fase no ordenamento magnético provocado pela mudança na temperatura, bem como a alteração do meio líquido para sólido ao ser congelado; as partículas que, na temperatura ambiente, não estavam interagindo com outras partículas passam agora a contribuir magneticamente por estarem abaixo da temperatura de bloqueio (T_B).

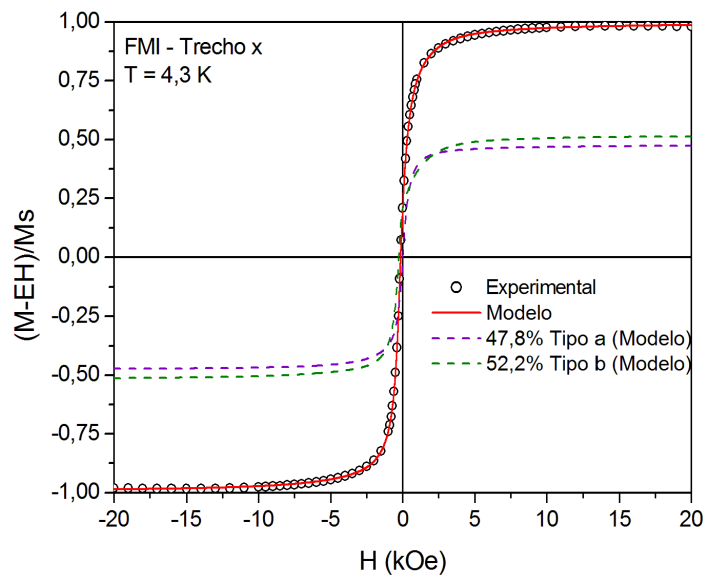


Figura 8.1: Curva de magnetização trecho x da amostra FMI com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.

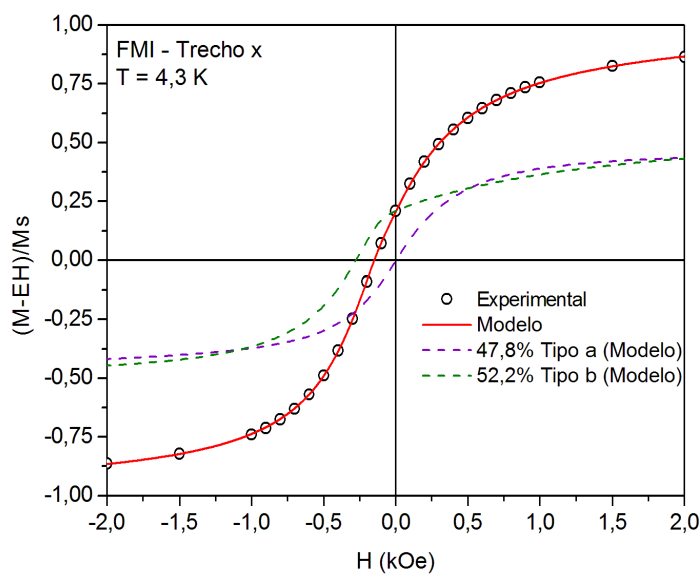


Figura 8.2: Curva de magnetização trecho x da amostra FMI com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.

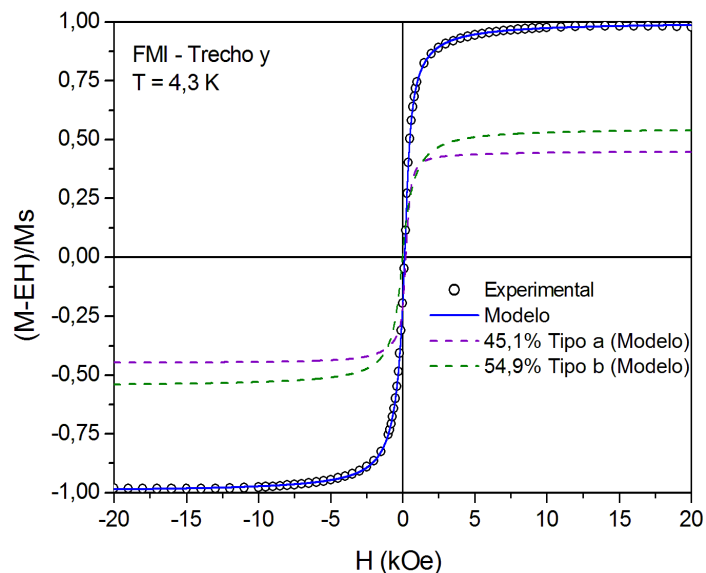


Figura 8.3: Curva de magnetização trecho y da amostra FMI com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.

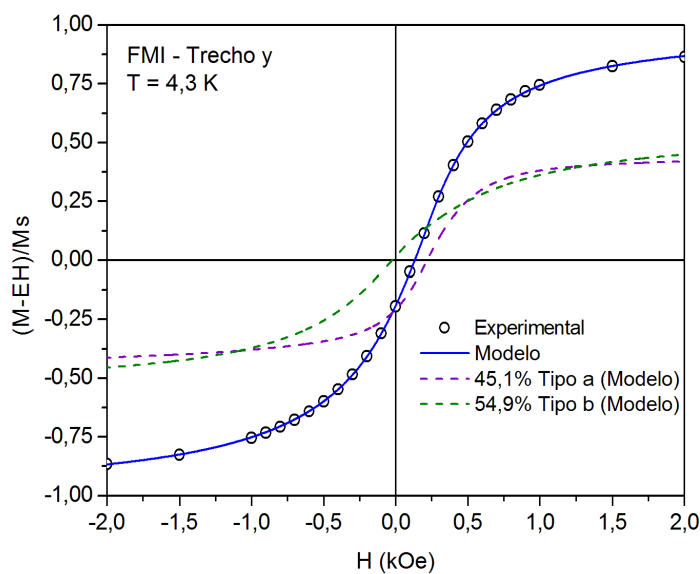


Figura 8.4: Curva de magnetização trecho y da amostra FMI com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.

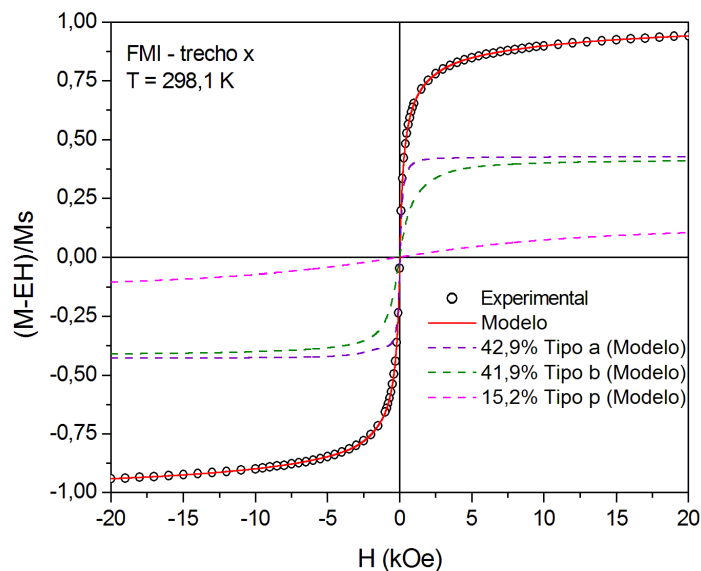


Figura 8.5: Curva de magnetização trecho x da amostra FMI com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.

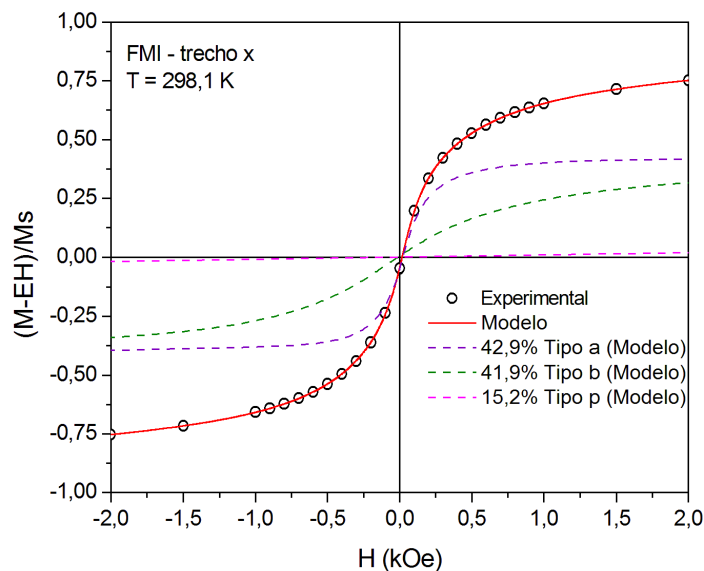


Figura 8.6: Curva de magnetização trecho x da amostra FMI com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.

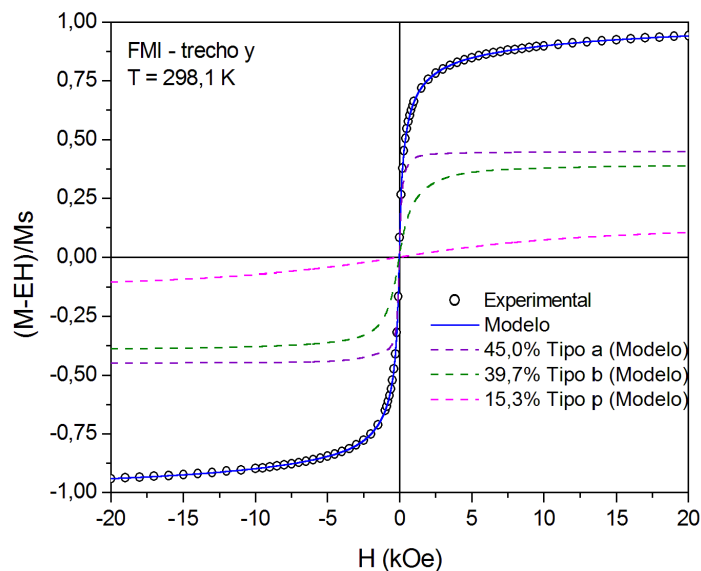


Figura 8.7: Curva de magnetização trecho y da amostra FMI com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.

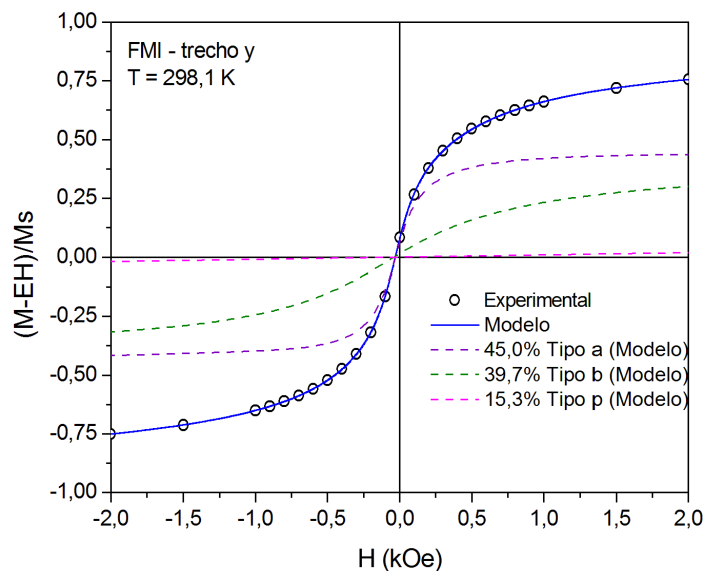


Figura 8.8: Curva de magnetização trecho y da amostra FMI com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.

Nas figuras de 8.9 a 8.44 são apresentados os ajustes de cada trecho x e y, das curvas de magnetização normalizadas das amostras FMB1, VFM1-24h e VFMB1-24h nas temperaturas

de 10 K, 125 K e 300 K com as contribuições obtidas através do modelo. Essas amostras à temperatura de 10 K estão abaixo da temperatura de bloqueio e apresentaram os três tipos de contribuições, tipo a, b e p, na temperatura de 125 K apresentam as contribuições do tipo a e b e na temperatura de 300 K a amostra FMB1 possui contribuições do tipo a, b e p, já a amostra VFM1-24h e VFMB1-24h possui contribuições do tipo a e b apenas; nas figuras é possível verificar os percentuais de cada contribuição.

A mesma explicação apresentada nos dados da amostra FMI pode ser aplicada para essas amostras, porém observa-se que, diferente daquela, as amostras possuem os três tipos de contribuições na temperatura de 10 K, inclusive de partículas isoladas, isso pode ser explicado pela diferença do diâmetro e polidispersão das nanopartículas; o FMB1 ($\langle D \rangle = 6,1$ nm) possui partículas menores que o FMI ($\langle D \rangle = 7,1$ nm), e mesmo a baixas temperaturas (abaixo de T_B), ainda possui partículas que não interagem com o outras partículas, contribuindo como partículas isoladas dentro do argumento da função de Langevin.

A amostras dos CMs são amostras na forma de pó, e esse tipo de sistema favorece a formação de agregados, por isso, não é observado a contribuição de partículas isoladas nas temperaturas de 125 K e 300 K.

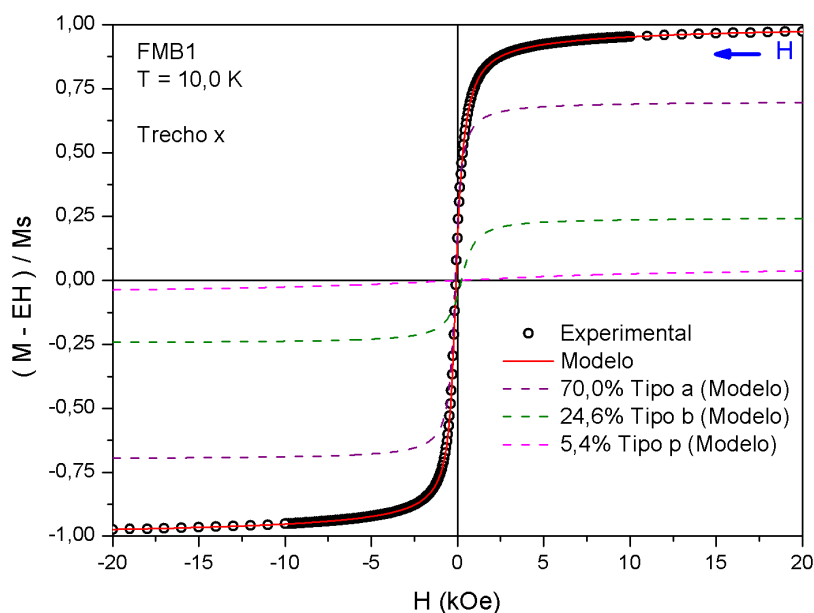


Figura 8.9: Curva de magnetização trecho x da amostra FMB1 com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.

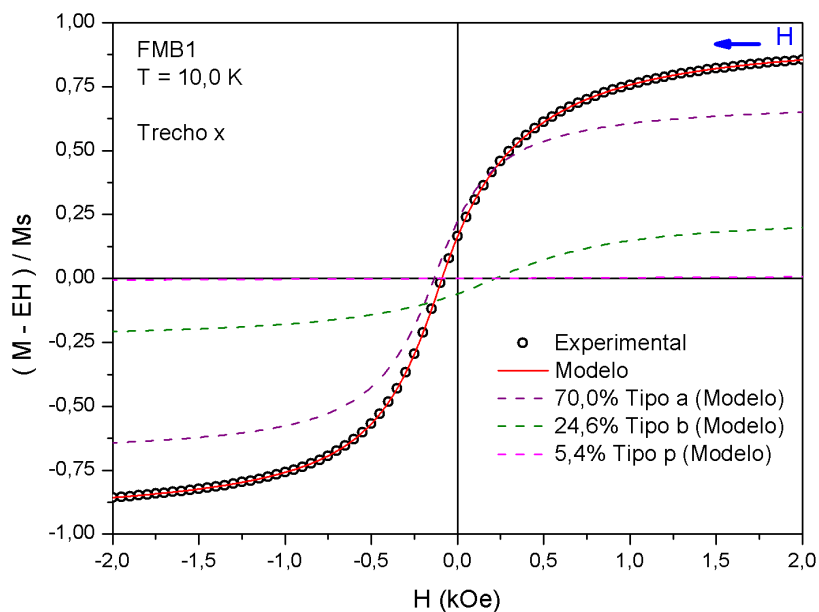


Figura 8.10: Curva de magnetização trecho x da amostra FMB1 com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.

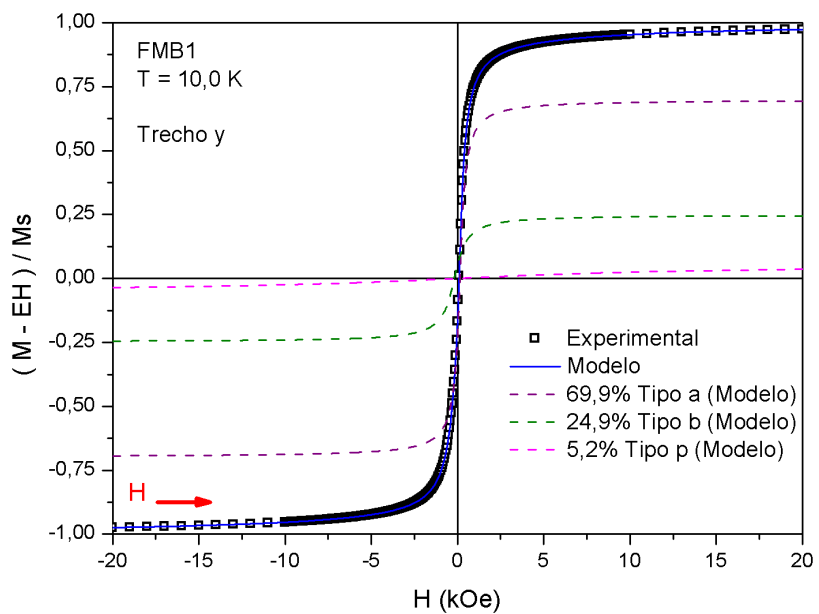


Figura 8.11: Curva de magnetização trecho y da amostra FMB1 com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.

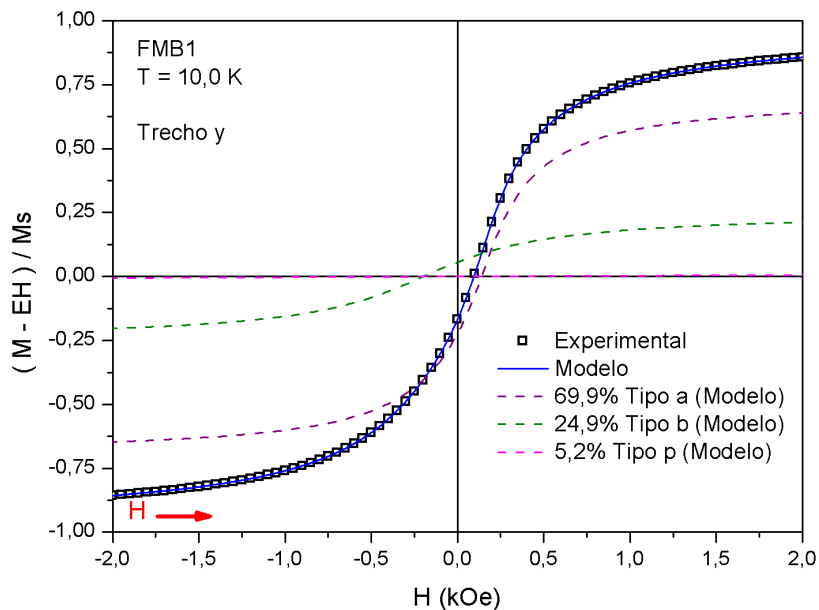


Figura 8.12: Curva de magnetização trecho y da amostra FMB1 com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.

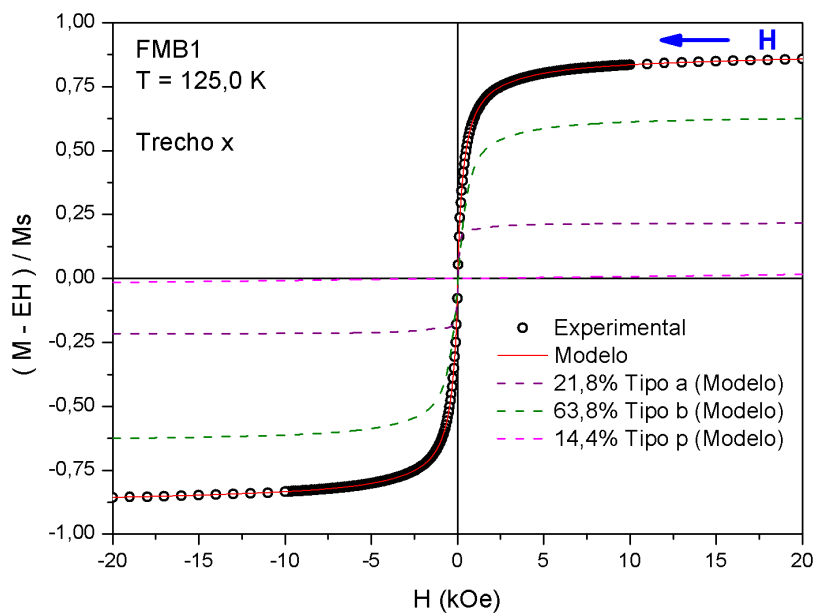


Figura 8.13: Curva de magnetização trecho x da amostra FMB1 com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.

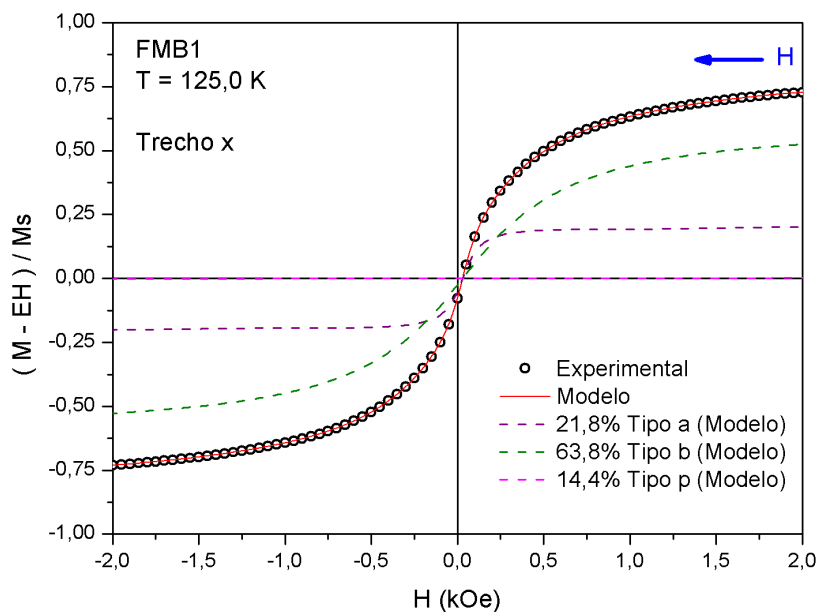


Figura 8.14: Curva de magnetização trecho x da amostra FMB1 com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.

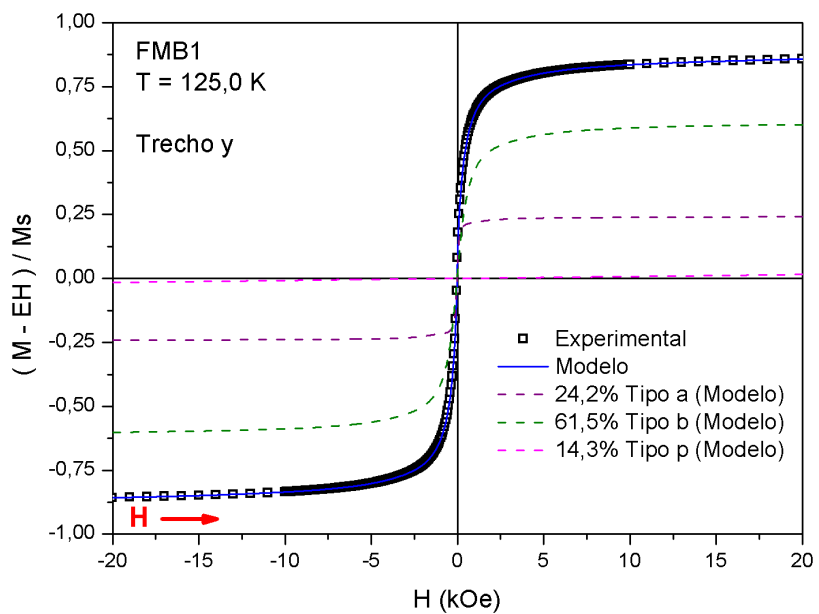


Figura 8.15: Curva de magnetização trecho y da amostra FMB1 com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.

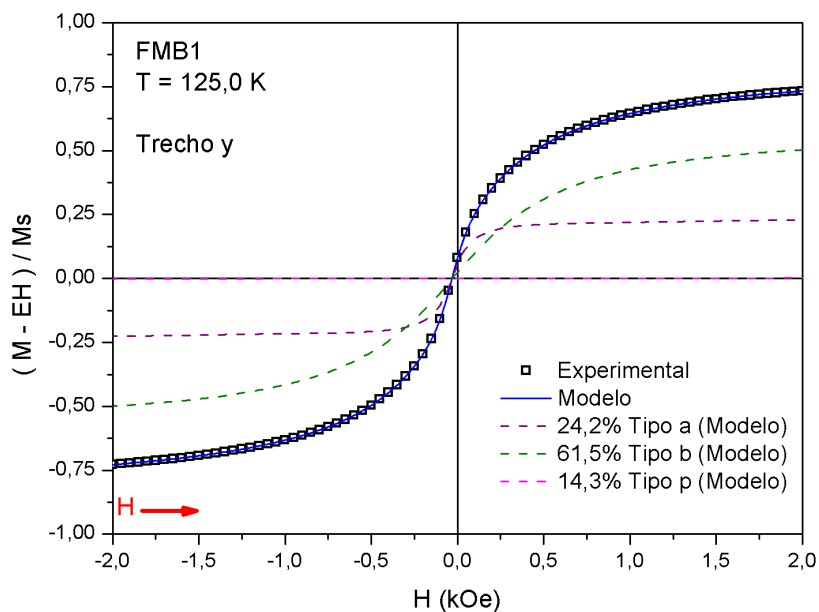


Figura 8.16: Curva de magnetização trecho y da amostra FMB1 com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.

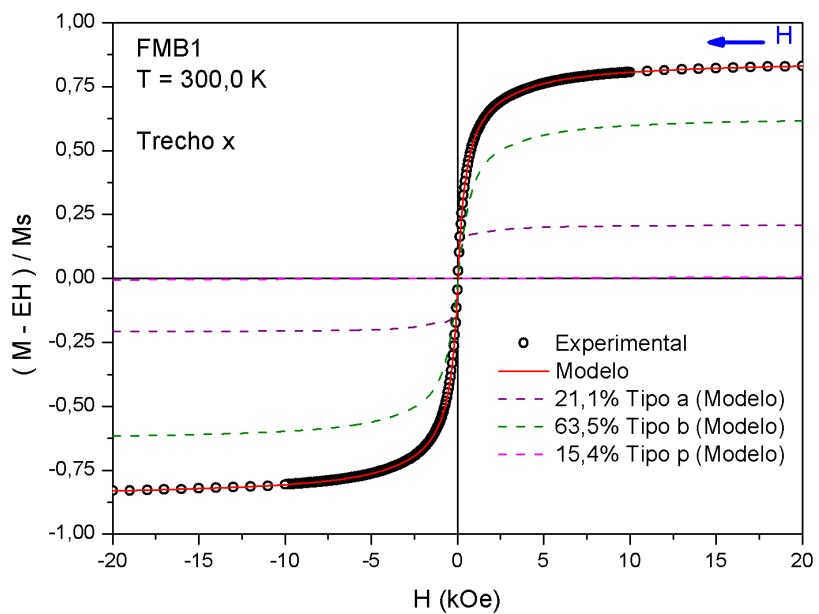


Figura 8.17: Curva de magnetização trecho x da amostra FMB1 com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.

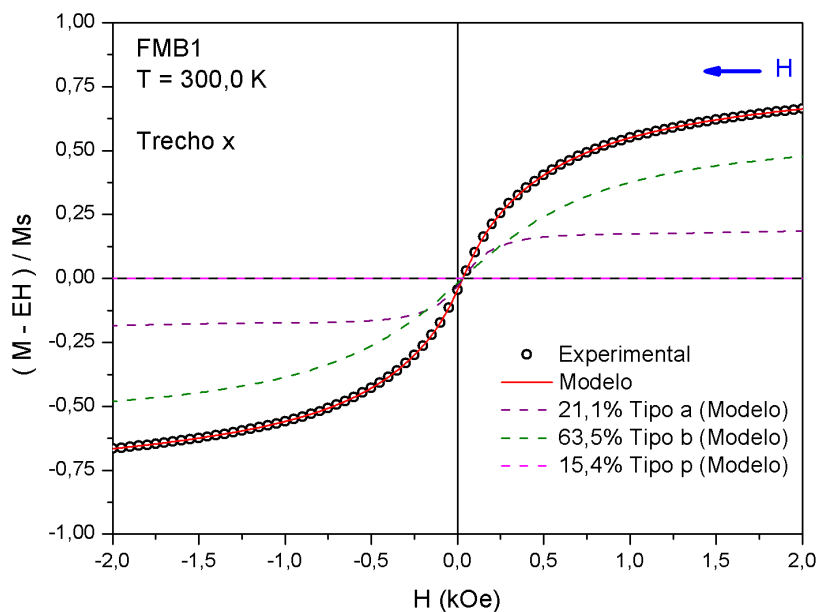


Figura 8.18: Curva de magnetização trecho x da amostra FMB1 com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.

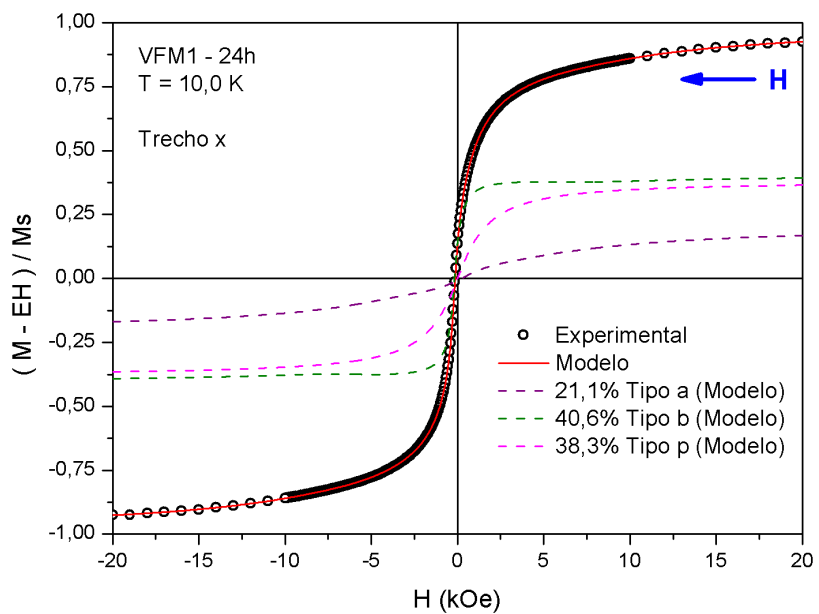


Figura 8.19: Curva de magnetização trecho x da amostra VFM1-24h com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.

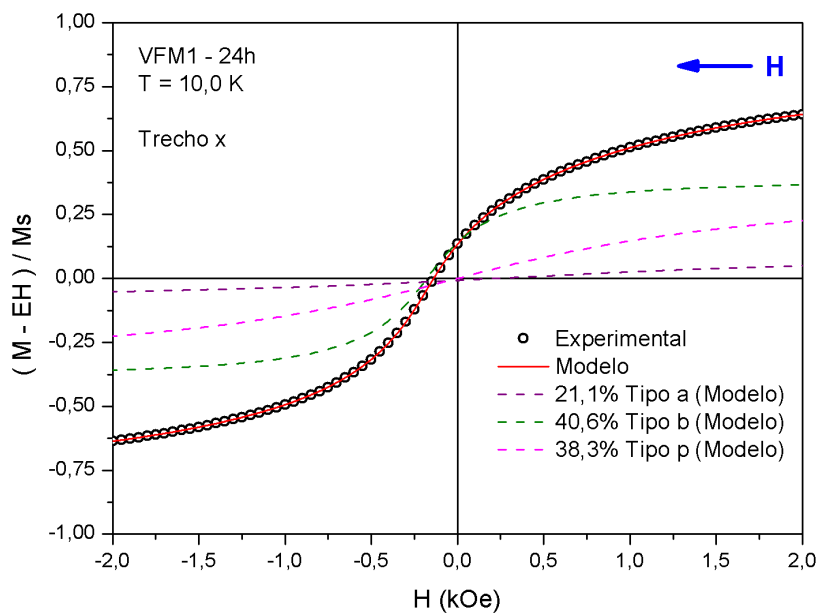


Figura 8.20: Curva de magnetização trecho x da amostra VFM1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.

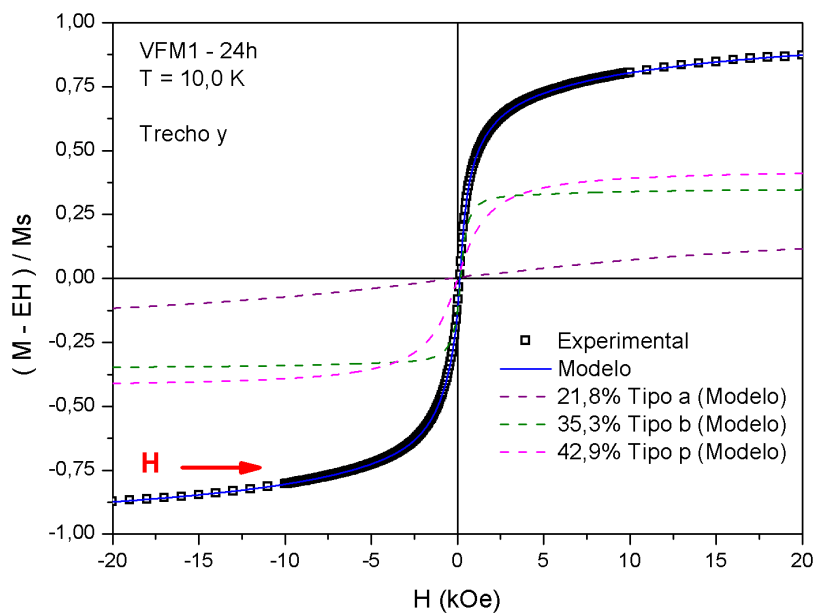


Figura 8.21: Curva de magnetização trecho y da amostra VFM1-24h com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.

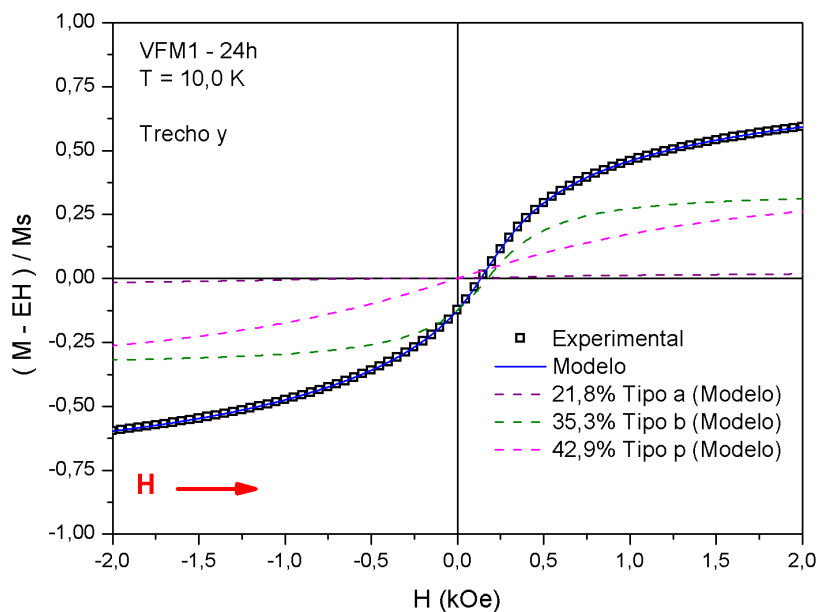


Figura 8.22: Curva de magnetização trecho y da amostra VFM1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.

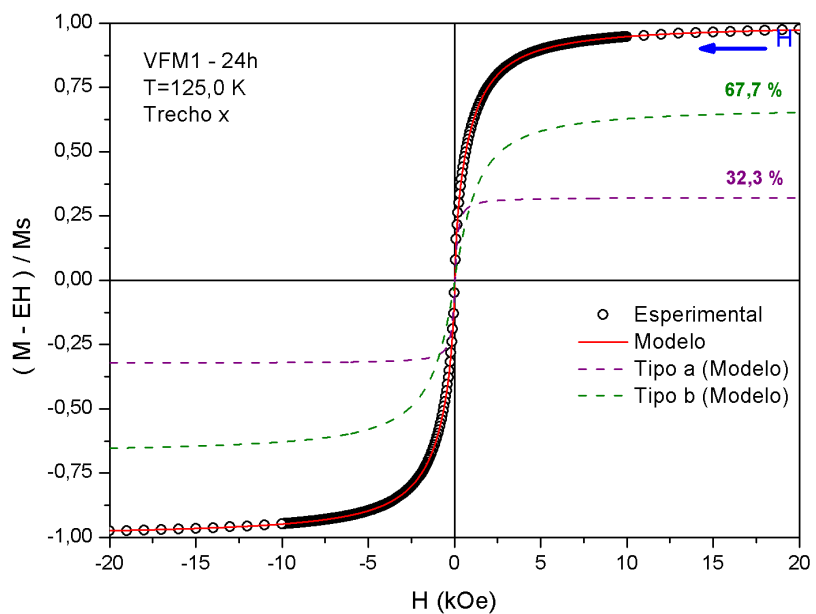


Figura 8.23: Curva de magnetização trecho x da amostra VFM1-24h com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.

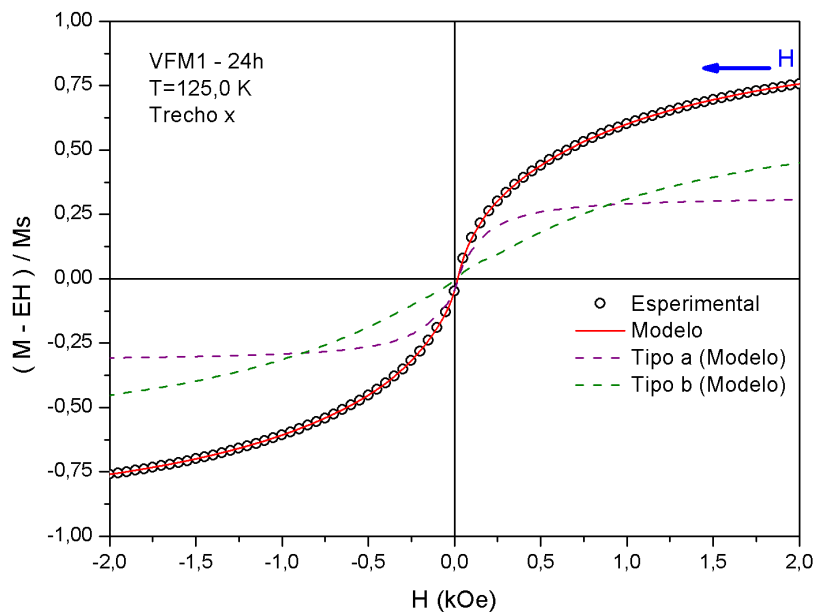


Figura 8.24: Curva de magnetização trecho x da amostra VFM1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.

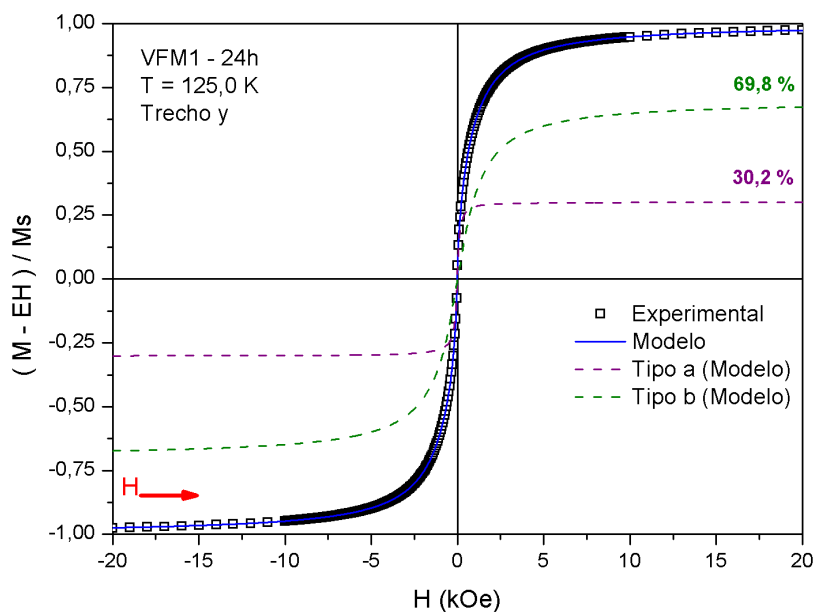


Figura 8.25: Curva de magnetização trecho y da amostra VFM1-24h com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.

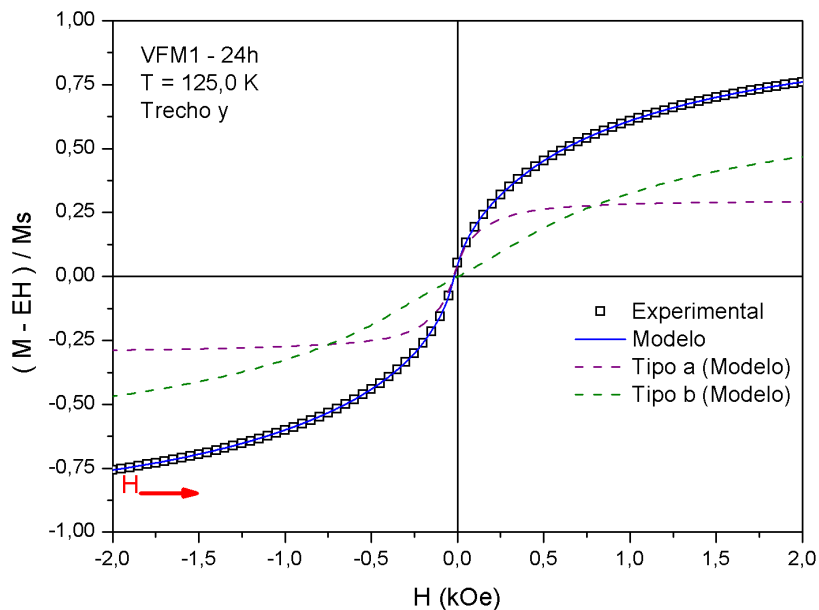


Figura 8.26: Curva de magnetização trecho y da amostra VFM1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.

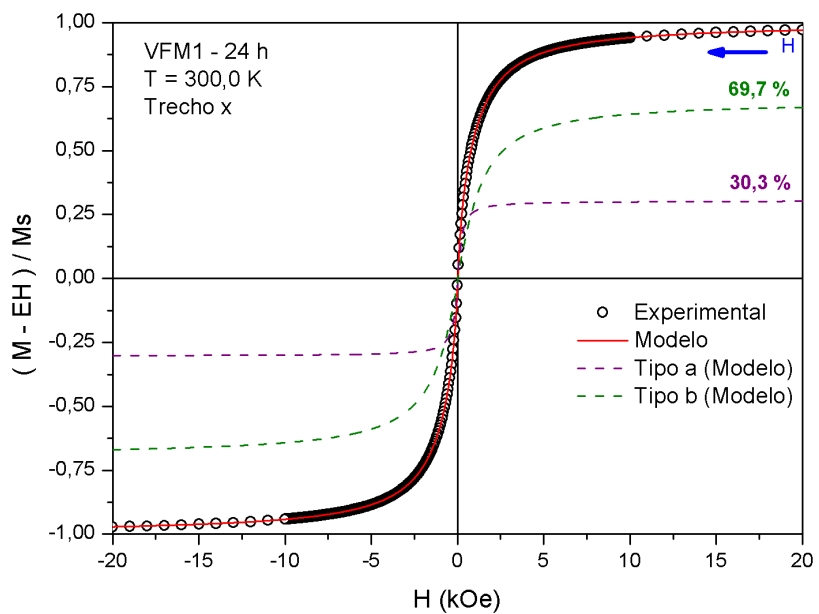


Figura 8.27: Curva de magnetização trecho x da amostra VFM1-24h com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b.

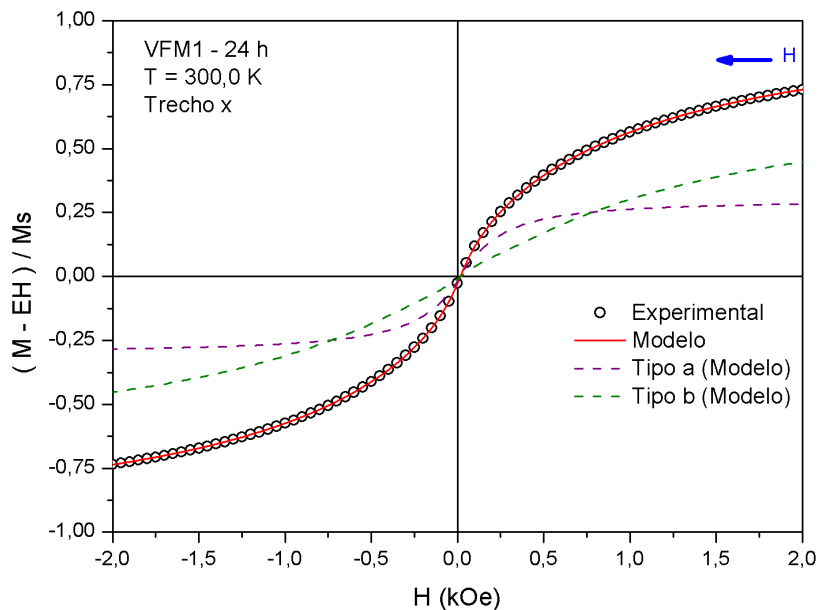


Figura 8.28: Curva de magnetização trecho x da amostra VFM1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.

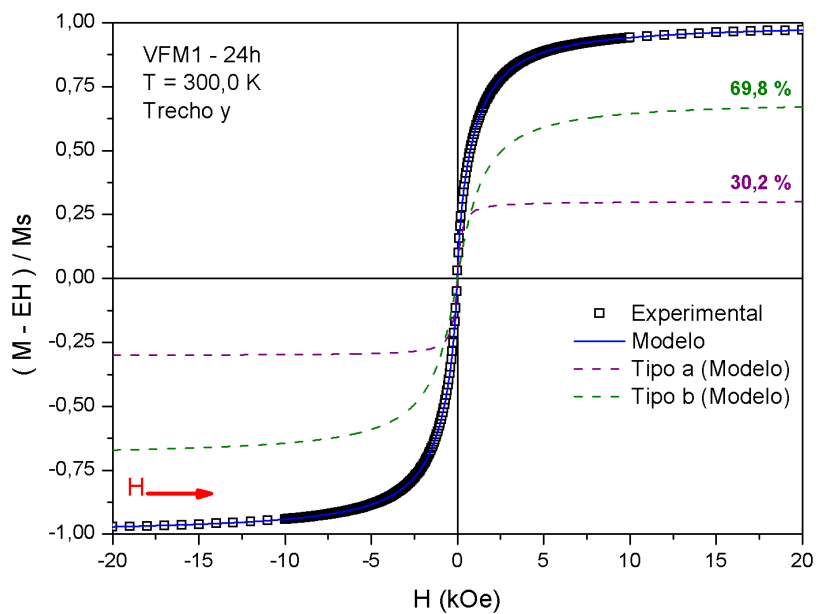


Figura 8.29: Curva de magnetização trecho y da amostra VFM1-24h com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.

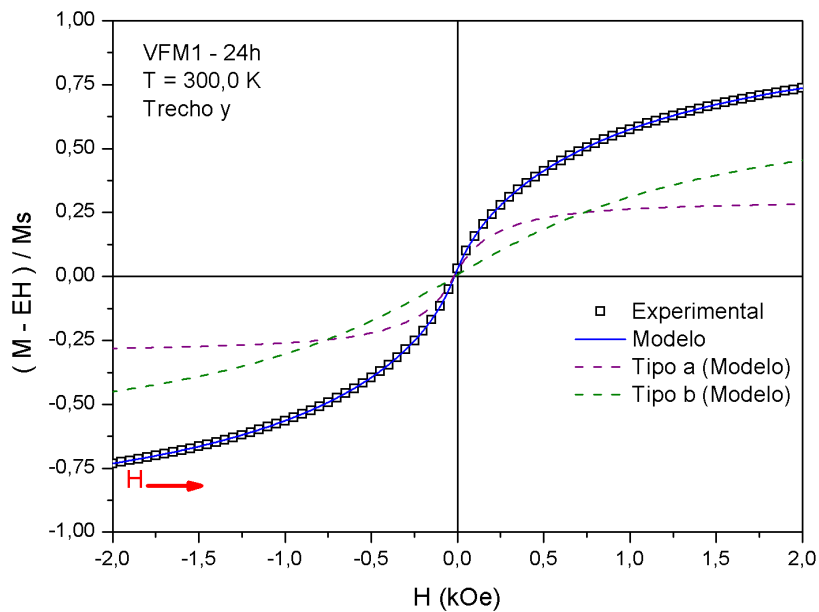


Figura 8.30: Curva de magnetização trecho y da amostra VFM1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.

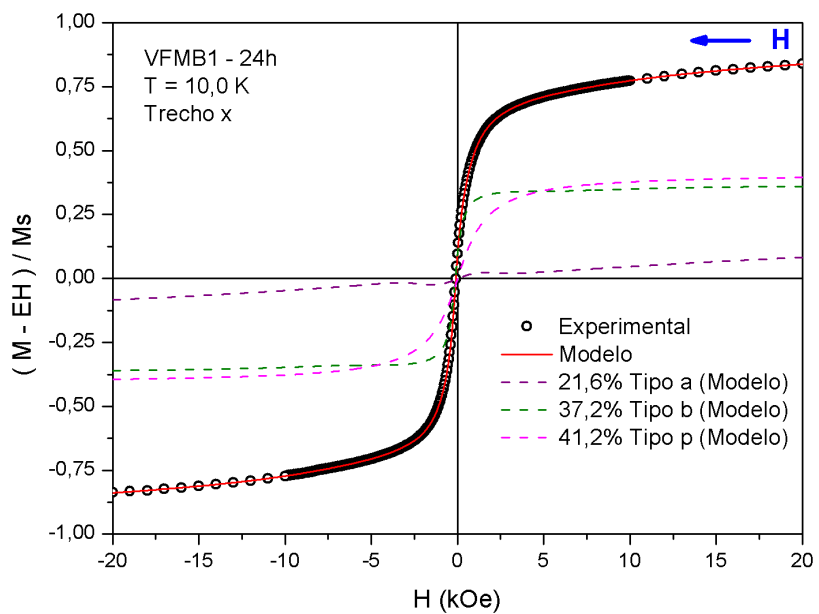


Figura 8.31: Curva de magnetização trecho x da amostra VFMB1-24h com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.

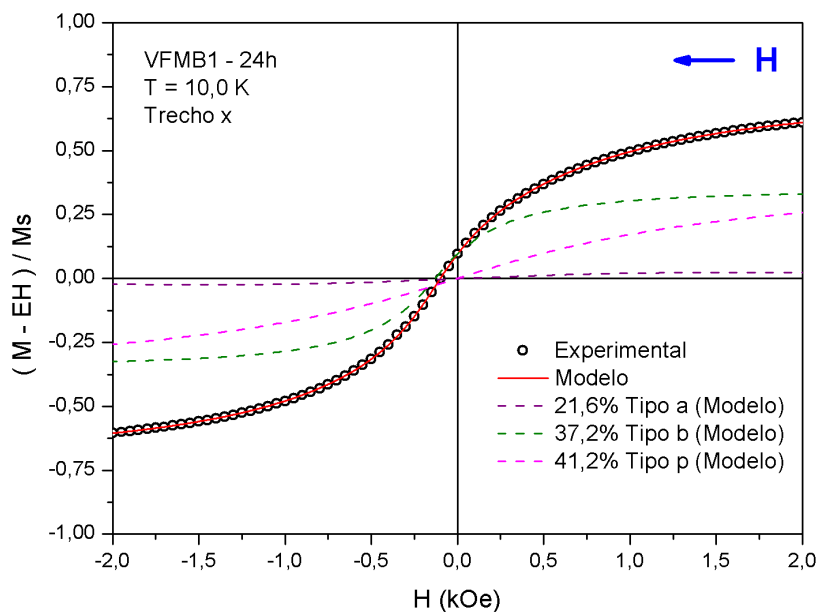


Figura 8.32: Curva de magnetização trecho x da amostra VFMB1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.

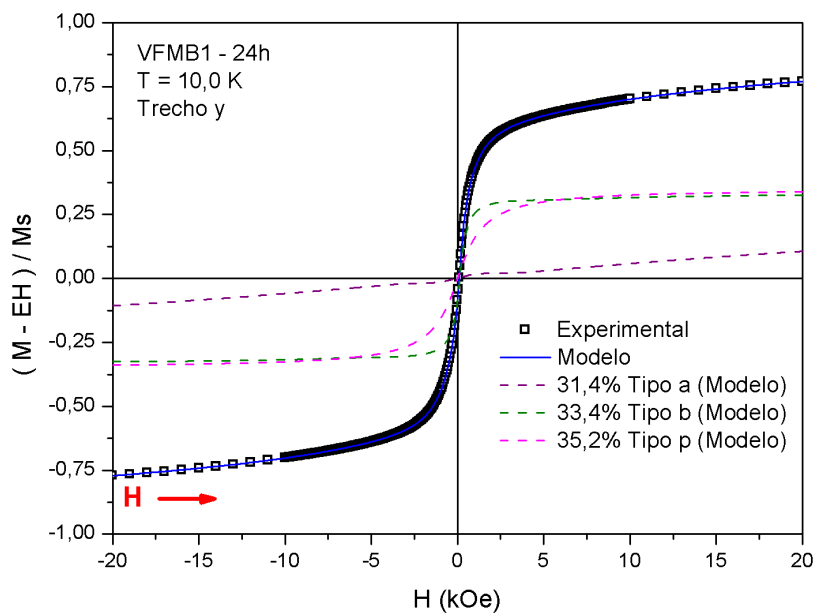


Figura 8.33: Curva de magnetização trecho y da amostra VFMB1-24h com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.

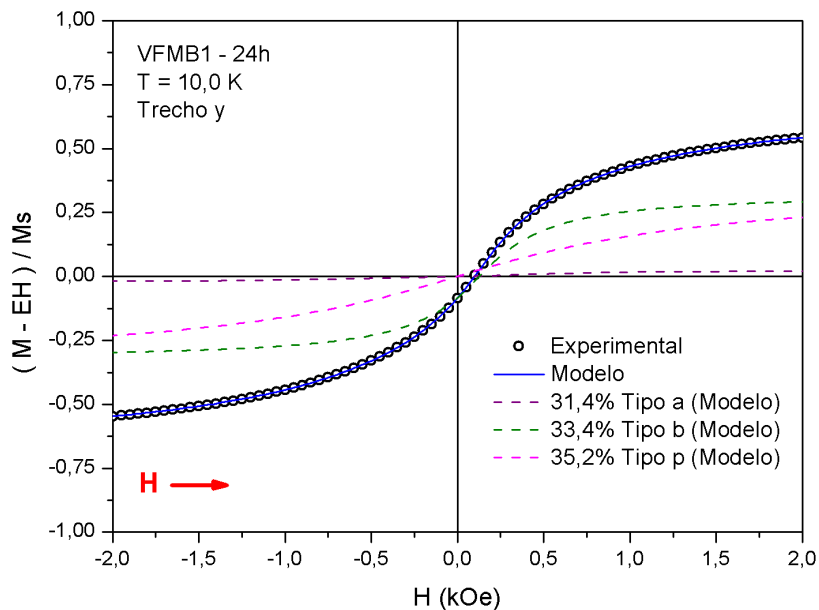


Figura 8.34: Curva de magnetização trecho y da amostra VFMB1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.

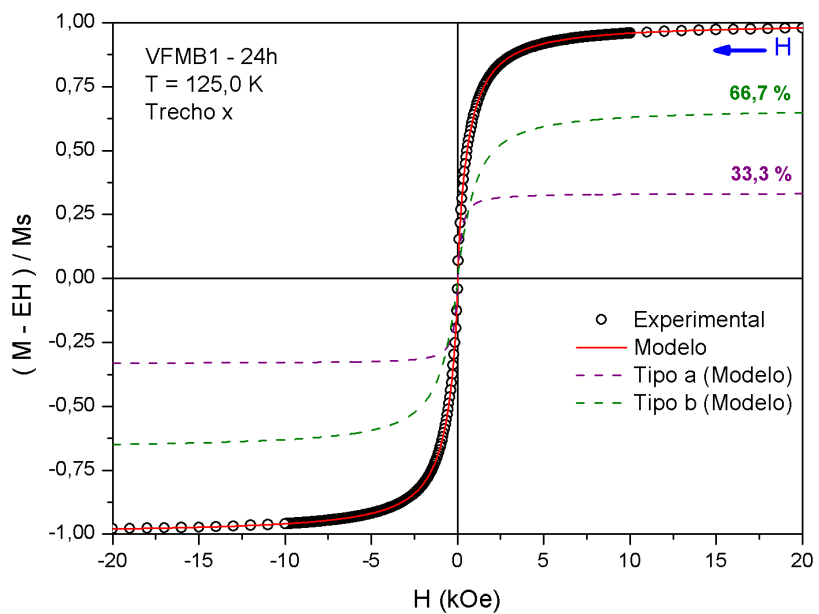


Figura 8.35: Curva de magnetização trecho x da amostra VFMB1-24h com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.

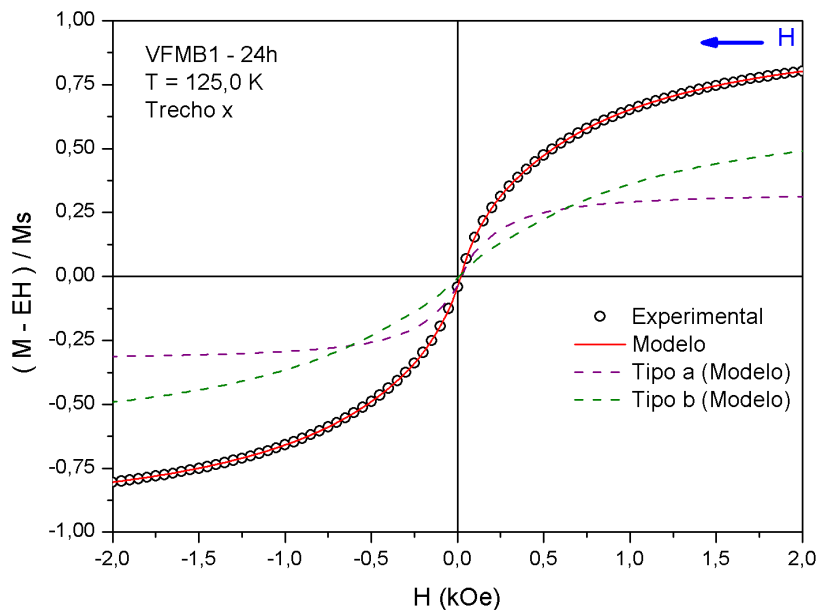


Figura 8.36: Curva de magnetização trecho x da amostra VFMB1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.

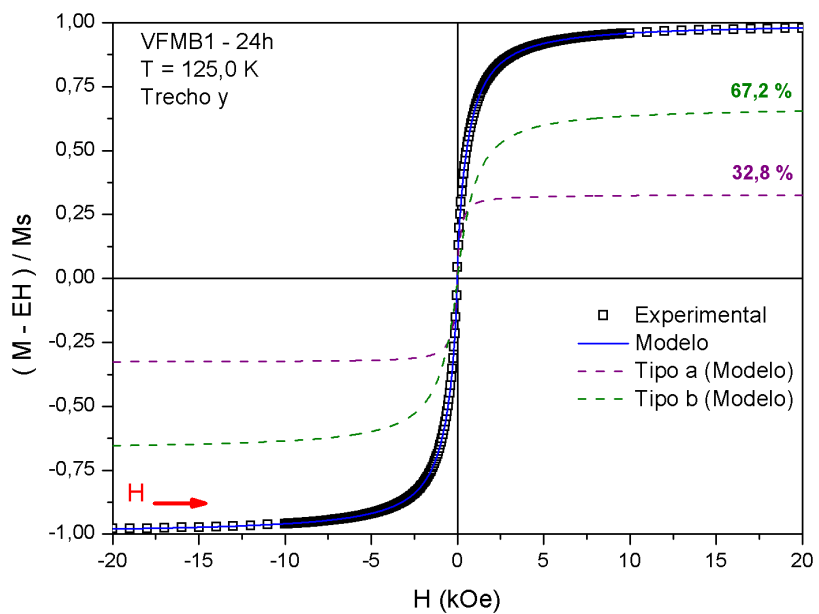


Figura 8.37: Curva de magnetização trecho y da amostra VFMB1-24h com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.

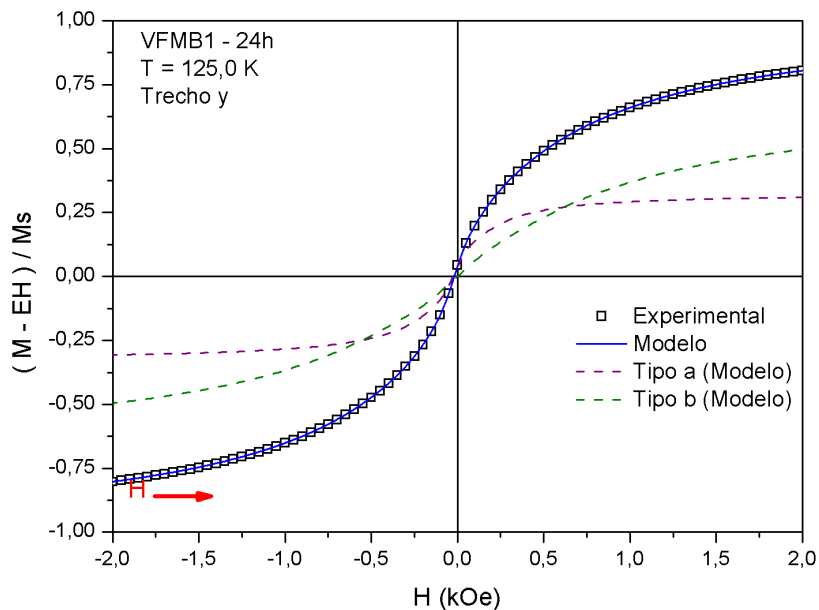


Figura 8.38: Curva de magnetização trecho y da amostra VFMB1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.

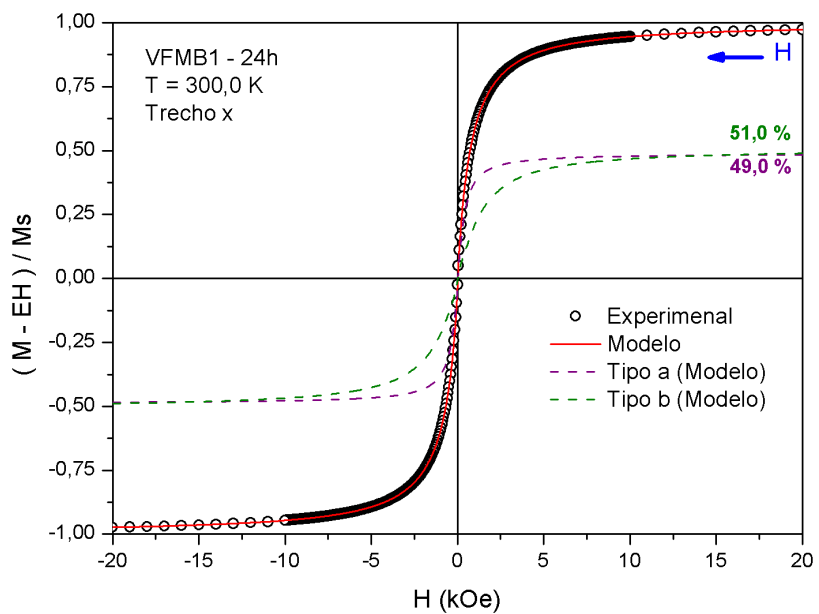


Figura 8.39: Curva de magnetização trecho x da amostra VFMB1-24h com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.

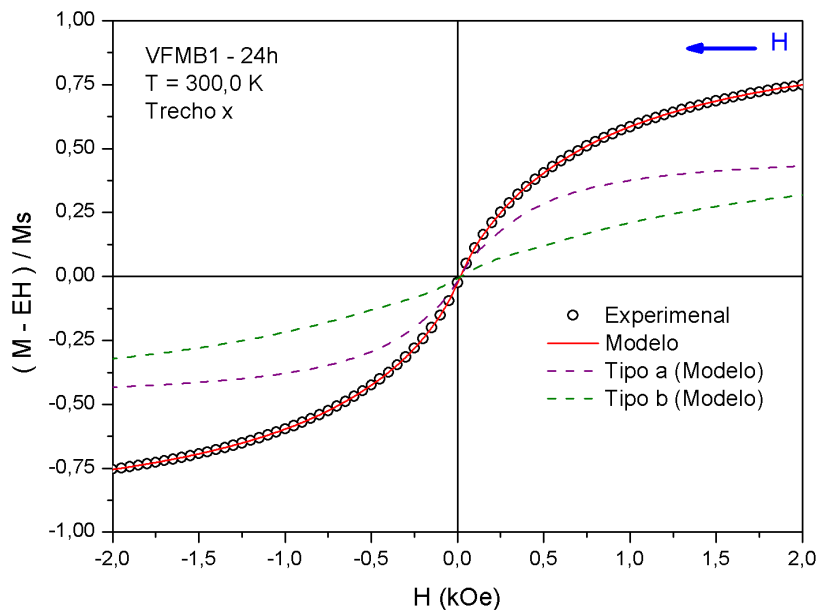


Figura 8.40: Curva de magnetização trecho x da amostra VFMB1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.

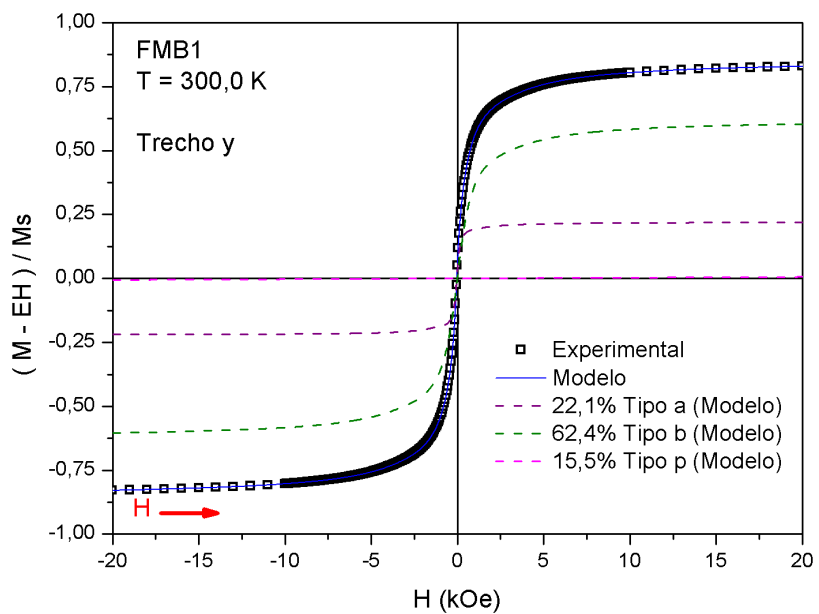


Figura 8.41: Curva de magnetização trecho y da amostra FMB1 com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.

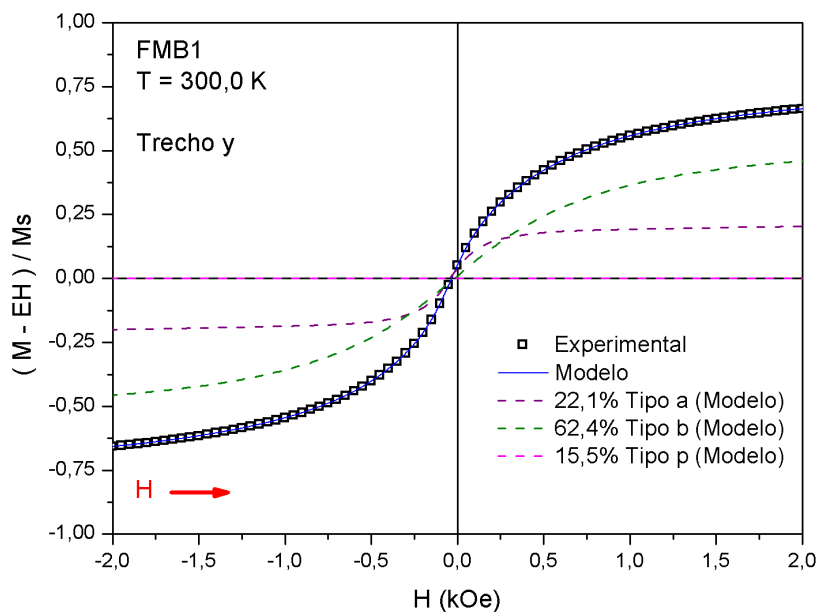


Figura 8.42: Curva de magnetização trecho y da amostra FMB1 com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a, b e p.

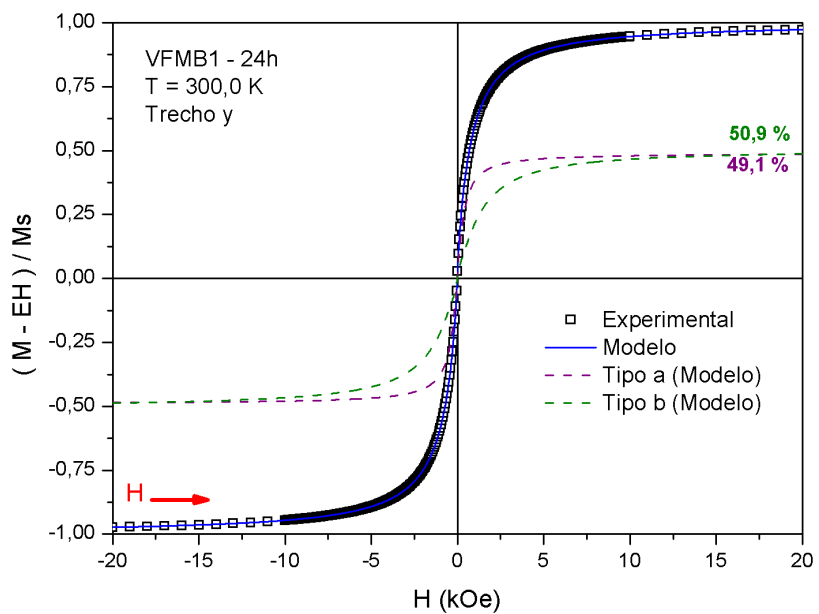


Figura 8.43: Curva de magnetização trecho y da amostra VFMB1-24h com H variando de -20 à 20 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.

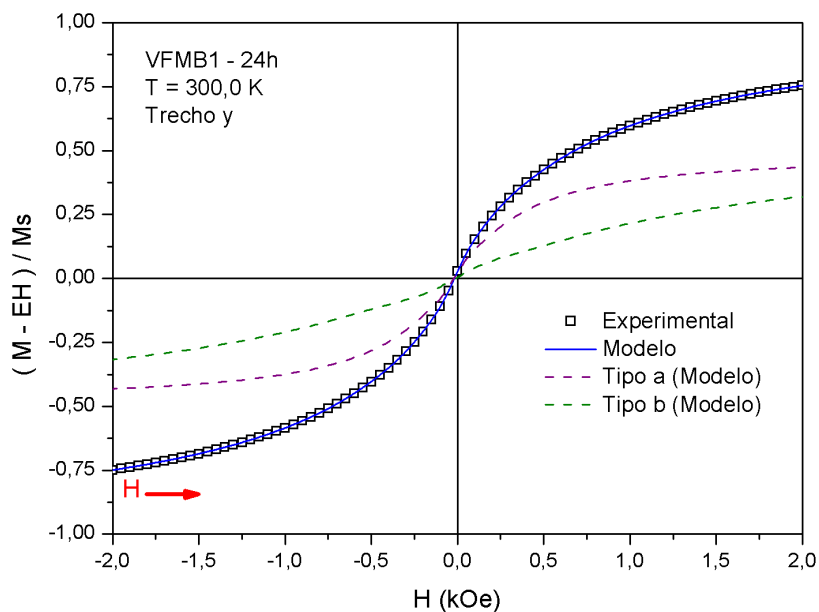


Figura 8.44: Curva de magnetização trecho y da amostra VFMB1-24h com H variando de -2,0 à 2,0 kOe ajuste com as contribuições do tipo a e b.

A seguir os parâmetros obtidos através dos ajustes são relacionados nas Tabelas 8.1, 8.2, 8.3 e 8.4 para uma melhor visualização e comparação entre as amostras. Nas Tabelas 8.1 e 8.2 são relacionadas as frações de cada contribuição (a , b e p) e as quantidades de partículas (Q_i) em cada uma delas por trechos (x e y) em duas temperaturas. Para $Q_i = 2$ são estruturas tipo dímeros e $Q_i > 2$ são agregados com mais de duas partículas, sendo que a explicação para os valores não inteiros provavelmente está associado com tamanhos diferentes das nanopartículas. Observa-se em todas as amostras a formação de estruturas tipo dímeros para as temperaturas de 4 K e 10 K.

Tabela 8.1: Parâmetros obtidos pelos ajustes das curvas MXH, trecho x.

Amostra T (K)	FAG x	Fp x	Fa x	Fb x	Qa x	Qb x
FMI (4,3 K)	100,0 %	0,0 %	47,8 %	52,2 %	2,0	2,0
FMI (298,1 K)	84,8 %	15,2 %	42,9 %	41,9 %	4,7	2,0
FMB1 (10,0 K)	94,6 %	5,4 %	70,0 %	24,6 %	2,0	2,0
FMB1 (300,0K)	84,6 %	15,4 %	21,1 %	63,5 %	5,0	2,0
VFM1 (10,0 K)	61,7 %	38,3 %	21,1 %	40,6 %	2,0	2,0
VFM1 (300,0 K)	100,0 %	0,0 %	30,3 %	69,7 %	5,0	2,0
VFMB1 (10,0 K)	58,8 %	41,2 %	21,6 %	37,2 %	2,0	2,0
VFMB1 (300,0 K)	100,0 %	0,0%	49,0 %	51,0 %	6,0	2,0

Unidade de Qa e Qb = unidades;

Tabela 8.2: Parâmetros obtidos pelos ajustes das curvas MXH, trecho y.

Amostra T (K)	FAG y	Fp y	Fa y	Fb y	Qa y	Qb y
FMI (4,3 K)	100,0 %	0,0 %	45,1 %	54,9 %	2,0	2,0
FMI (298,1 K)	84,7 %	15,3 %	45,0 %	39,7 %	4,5	2,0
FMB1 (10,0 K)	94,8 %	5,2 %	69,9 %	24,9 %	2,0	2,0
FMB1 (300,0K)	84,5 %	15,5 %	22,1 %	62,4 %	5,0	2,0
VFM1 (10,0 K)	57,1 %	42,9 %	21,8 %	35,3 %	2,0	2,0
VFM1 (300,0 K)	100,0 %	0,0 %	30,2 %	69,8 %	5,0	2,0
VFMB1 (10,0 K)	64,8 %	35,2 %	31,4 %	33,4 %	2,0	2,0
VFMB1 (300,0 K)	100,0 %	0,0 %	49,1 %	50,9 %	6,0	2,0

Unidade de Qa e Qb = unidades;

A Tabela 8.3 apresenta os valores obtidos pelos ajustes de cada trecho dos parâmetros Qa e Qb e os valores de campo modal (H) onde as funções $F_i(H)$ são máximas, sendo HMa para o máximo da função $F_a(H)$ e HGb para o máximo da função $F_b(H)$. As informações dos diâmetros e polidispersão foram obtidas por MET.

Tabela 8.3: Parâmetros obtidos pelos ajustes das curvas MXH.

Amostra	Temperatura	MET		MXH (Trecho x)				MXH (Trecho y)			
		$\langle D \rangle$	σ	Qa	Qb	HMa	HGb	Qa	Qb	HMa	HGb
	K	nm		unid.	unid.	Oe	Oe	unid.	unid.	Oe	Oe
FMI	4,3	7,1	0,16	2,0	2,0	2122,7	-134,1	2,0	2,0	1266,4	+134,1
FMI	298,1	7,1	0,16	4,7	2,0	1534,7	0	4,5	2,0	1537,7	0
FMB1	10,0	6,1	0,15	2,0	2,0	159,0	-89,0	2,0	2,0	159,0	+89,0
FMB1	300,0	6,1	0,15	5,0	2,0	727,2	+30,0	5,0	2,0	727,2	-30,0
VFM1	10,0	5,7	0,16	2,0	2,0	1859,0	-130,0	2,0	2,0	380,2	+130,0
VFM1	300,0	5,7	0,16	5,0	2,0	377,6	+30,0	5,0	2,0	1902,8	-32,1
VFMB1	10,0	5,7	0,17	2,0	2,0	1802,6	-100,0	2,0	2,0	378,0	+100,0
VFMB1	300,0	5,7	0,17	6,0	2,0	578,0	+20,0	6,0	2,0	2013,2	-20,0

Na Tabela 8.4 são apresentados os valores de Q_i e os valores obtidos para a constante A_i de cada trecho (x e y), sendo esse parâmetro fundamental nos ajustes para obter um menor erro. Os valores dessa constante, que variam inversamente com o campo aplicado, estão relacionados com a magnetização remanente (M_R). Valores de diâmetros médios e polidispersão foram obtidos por MET.

Tabela 8.4: Parâmetros obtidos pelos ajustes das curvas MXH.

Amostra T (K)	Temperatura (K)	MET		MXH (Trecho x)				MXH (Trecho y)			
		$\langle D \rangle$	σ	Qa	Qb	Aa	Ab	Qa	Qb	Aa	Ab
FMI	4,3	7,1	0,16	2,0	2,0	-0,03	2,4	2,0	2,0	-3,4	0,1
FMI	298,1	7,1	0,16	4,7	2,0	-11,2	6,0	4,5	2,0	14,4	21,4
FMB1	10,0	6,1	0,15	2,0	2,0	2208,4	-4636,2	2,0	2,0	-2203,9	4120,6
FMB1	300,0	6,1	0,15	5,0	2,0	-3472,6	-6094,0	5,0	2,0	4662,8	3706,0
VFM1	10,0	5,7	0,16	2,0	2,0	-11,6	69,2	2,0	2,0	0,3	-69,5
VFM1	300,0	5,7	0,16	5,0	2,0	-36,8	-84,9	5,0	2,0	48,0	67,3
VFMB1	10,0	5,7	0,17	2,0	2,0	-1,1	41,9	2,0	2,0	-0,3	-35,2
VFMB1	300,0	5,7	0,17	6,0	2,0	-7,4	-129,1	6,0	2,0	9,4	88,2

Conforme pôde ser observado nas Tabelas, em todas as amostras foi constatado a presença de dímeros e agregados maiores com $Q \geq 2$, os CMs na temperatura ambiente apresentaram 100% de agregados.

O modelo apresentado para estudo da magnetização é coerente com os resultados experimentais, fornecendo informações sobre a formação de aglomerados de partículas e sua dinâmica quando se varia a temperatura da amostra. Os resultados mostram ainda que as interações entre partículas podem ser explicadas em termos da componente relacionada a susceptibilidade magnética. Esses resultados são confirmados através do perfil da diferença de magnetização em diferentes temperaturas.

Capítulo 9

Resultados Experimentais e Análises - Parte V

9.1 Análises dos compósitos - curvas com as três temperaturas

Nesses próximos gráficos foram plotados os pontos experimentais dos trechos x dos ciclos de histereses nas três temperaturas juntas e seus respectivos ajustes; figuras 9.1 e 9.2 não estão normalizados. Através das curvas com as três temperaturas é possível observar a evolução do comportamento magnético dos CMs.

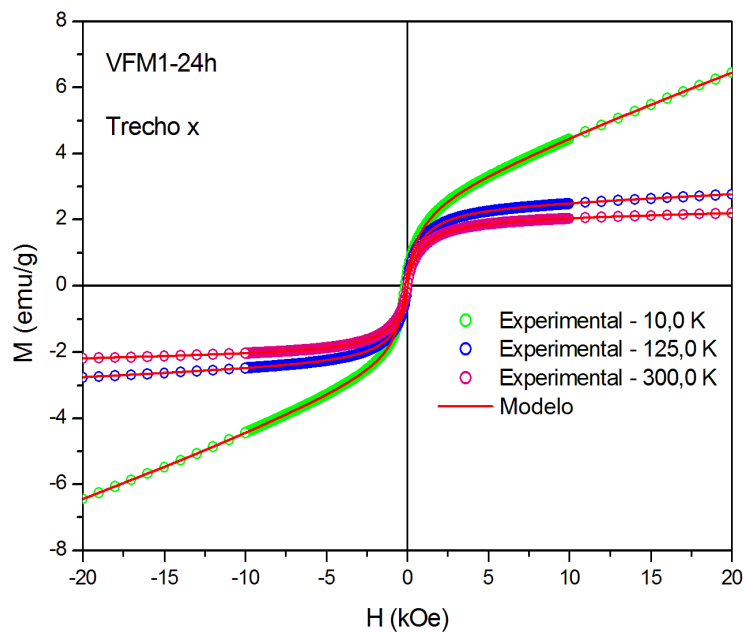


Figura 9.1: Dados experimentais e ajustes com H variando de -20,0 à 20,0 kOe do trecho x do ciclo de histerese da amostra VFM1-24h.

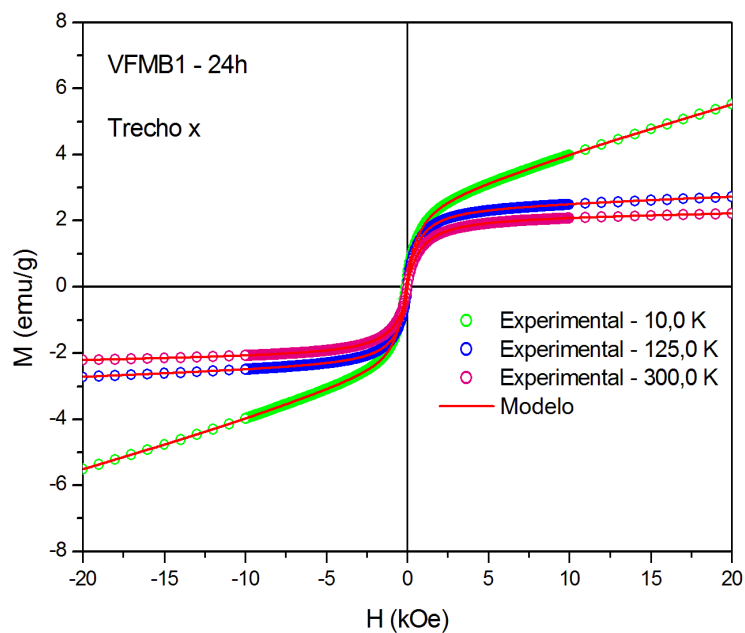


Figura 9.2: Dados experimentais e ajustes com H variando de -20,0 à 20,0 kOe do trecho x do ciclo de histerese da amostra VFMB1-24h.

É possível observar a semelhança entre os comportamentos magnéticos quando varia-se a temperatura dos dois compósitos em cada medida, o que era esperado, uma vez que a diferença entre eles é a cobertura apresentada nas nanopartículas adsorvidas no compósito VFMB1-24h.

9.2 Análises dos compósitos com suas contribuições lineares

Nas figuras a seguir é possível observar o comportamento paramagnético dos dois compósitos VFM1-24h e VFMB1-24h através dos ajustes realizados com o modelo proposto nesse trabalho. Foram plotados os pontos experimentais em círculos abertos do trecho x do ciclo de histerese, o ajuste em linha sólida vermelha e suas contribuições em linhas tracejadas: linear (EH) e a magnetização subtraindo a contribuição linear (M-EH) para cada uma das temperaturas trabalhadas.

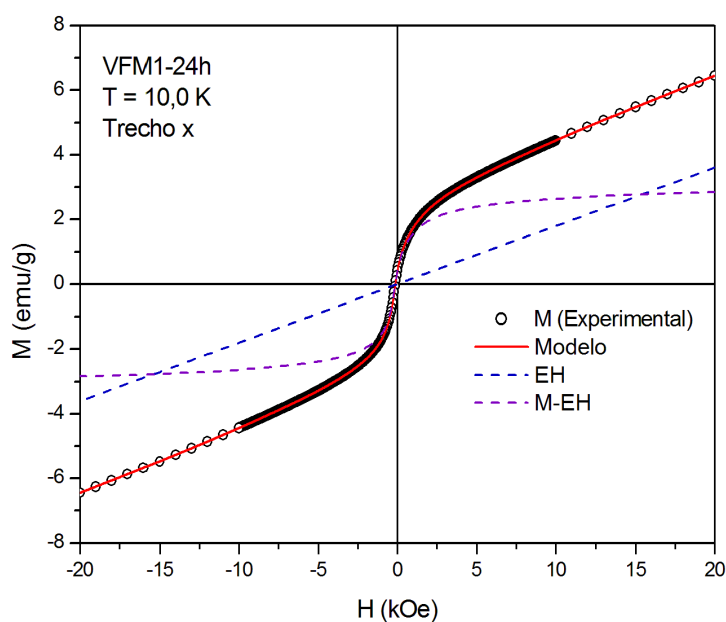


Figura 9.3: Dados experimentais e ajuste com H variando de -20,0 à 20,0 kOe da amostra VFM1-24h na temperatura de 10,0 K.

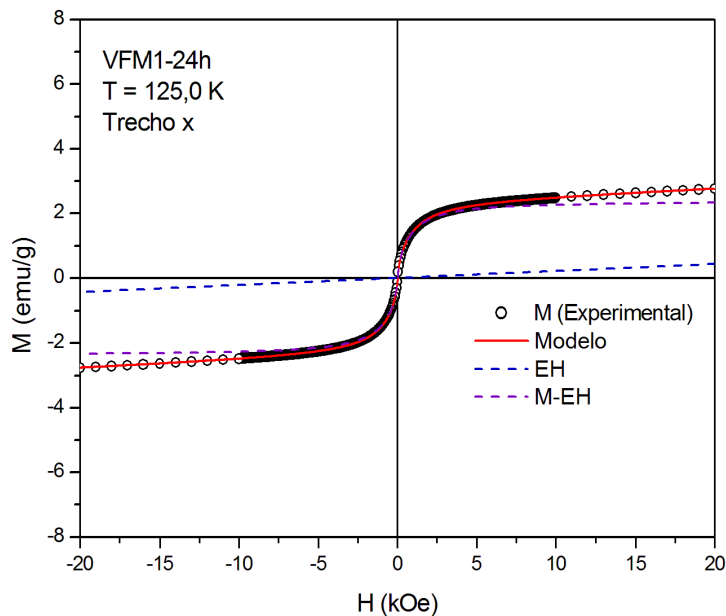


Figura 9.4: Dados experimentais e ajuste com H variando de -20,0 à 20,0 da amostra VFM1-24h na temperatura de 125,0 K.

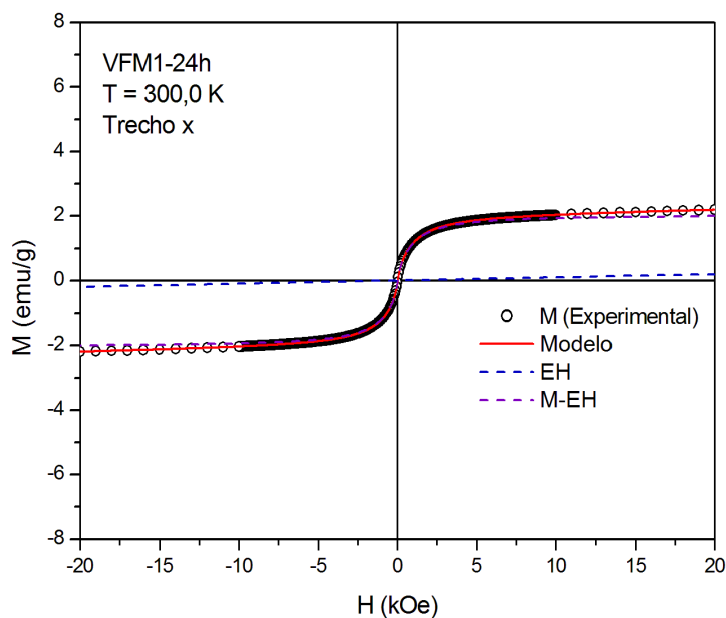


Figura 9.5: Dados experimentais e ajuste com H variando de -20,0 à 20,0 kOe da amostra VFM1-24h na temperatura de 300,0 K.

Com a análise das curvas nas três temperaturas foi possível obter os coeficientes lineares para cada compósito e gerar o gráfico da figura 9.6. A figura 9.6 demonstra os coeficientes lineares (EH) obtidos dos ajustes do trecho x dos ciclos de histerese das medidas MXH da amostra VFM1-24h nas três temperaturas 10,0 K, 125,0 K e 300,0 K; o comportamento linear é característico de materiais paramagnéticos e obedecem a Lei de Curie (CULLITY; GRAHAM, 2009).

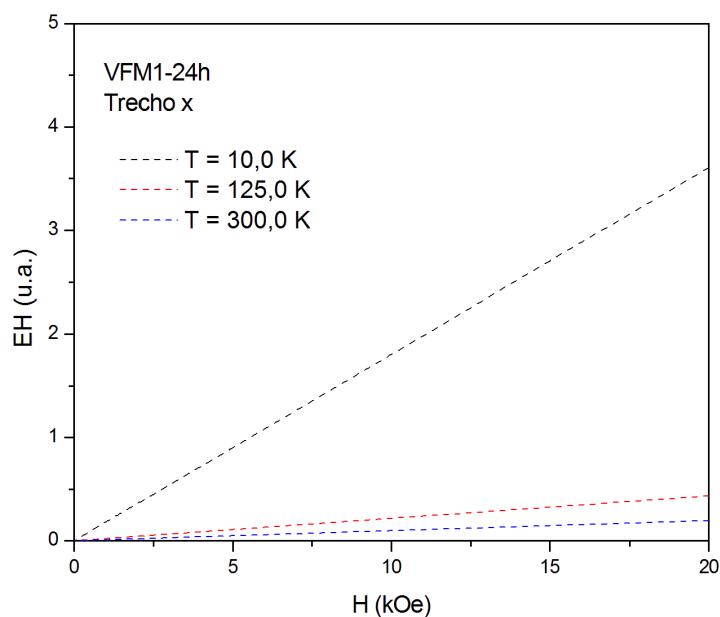


Figura 9.6: Coeficientes lineares (EH) obtidos dos ajustes \times campo (H) em termos da temperatura (T).

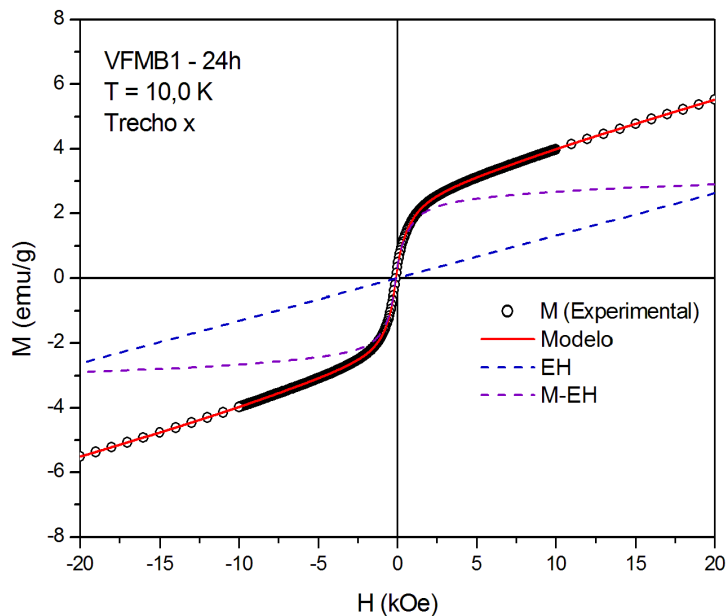


Figura 9.7: Dados experimentais e ajuste com H variando de -20,0 à 20,0 kOe da amostra VFMB1-24h na temperatura de 10,0 K.

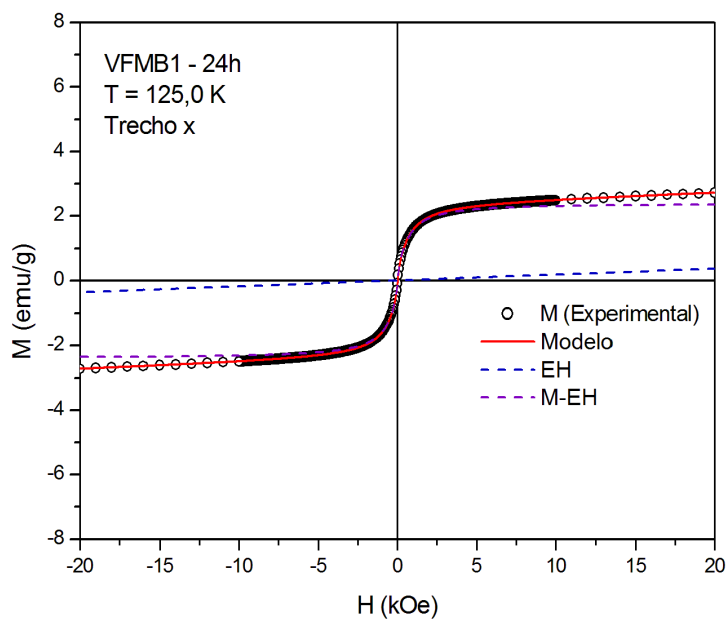


Figura 9.8: Dados experimentais e ajuste com H variando de -20,0 à 20,0 da amostra VFMB1-24h na temperatura de 125,0 K.

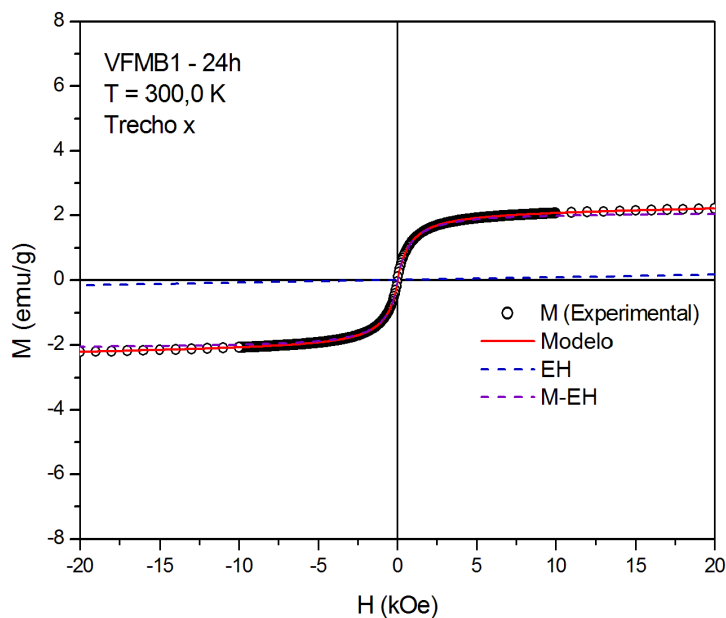


Figura 9.9: Dados experimentais e ajuste com H variando de -20,0 à 20,0 kOe da amostra VFMB1-24h na temperatura de 300,0 K.

De forma semelhante à amostra VFM1-24h, foi possível obter os coeficientes lineares com a análise das curvas da amostra VFMB1-24h nas três temperaturas e gerar o gráfico da figura 9.10. A figura 9.10 demonstra os coeficientes lineares (EH) obtidos dos ajustes do trecho x dos ciclos de histerese das medidas MXH da amostra VFMB1-24h nas três temperaturas, 10,0 K, 125,0 K e 300,0 K.

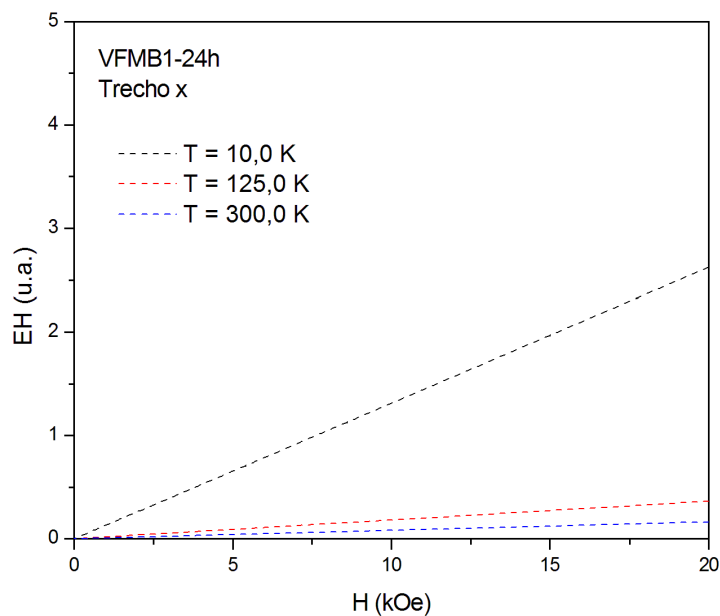


Figura 9.10: Coeficientes lineares (EH) obtidos dos ajustes \times campo (H) em termos da temperatura (T).

Com os coeficientes lineares (EH), obtidos dos ajustes do trecho x dos ciclos de histerese das medidas MXH das amostras VFM1-24h e VFMB1-24h nas três temperaturas, 10,0 K, 125,0 K e 300,0 K, foi possível plotar o gráfico apresentado na figura 9.11, nela os pontos dos coeficientes podem ser ajustados obedecendo a Lei de Curie como é esperado em alguns materiais paramagnéticos (CULLITY; GRAHAM, 2009).

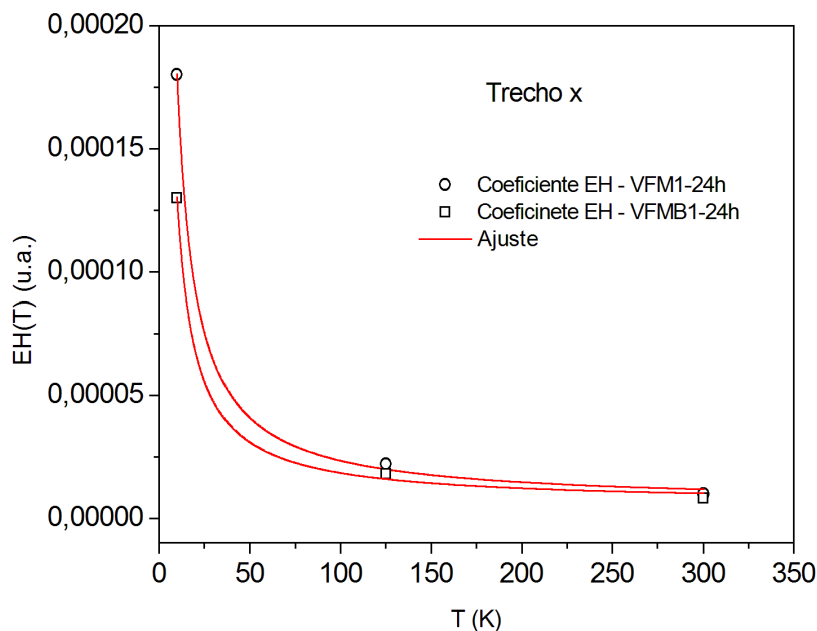


Figura 9.11: Curva dos coeficientes lineares (EH) obtidos dos ajustes por temperatura (T).

A teoria de Langevin de paramagnetismo, a qual leva à lei de Curie, baseia-se no pressuposto de que os momentos magnéticos dos átomos ou moléculas não interagem uns com os outros, mas são sensíveis a um campo aplicado e a agitação térmica, assim, no modelo utilizado a contribuição paramagética foi obtida pelo termo EH na equação 4.20 e devida a VM, dessa forma identificou-se como paramagnética a matriz (VM) dos CMs.

9.3 Comparando VFM1-24h com VFMB1-24h

As figuras 9.12, 9.13, 9.14, 9.15, 9.16, 9.17, 9.18 e 9.19 comparam os dois compósitos VFM1-24h e VFMB1-24h, as linhas tracejadas foram utilizadas para os pontos experimentais e as linhas contínuas para as curvas teóricas; optou-se por essa metodologia para que fosse possível visualizar as diferenças entre as duas amostras. Foram subtraídas as contribuições lineares (EH) das curvas e normalizadas.

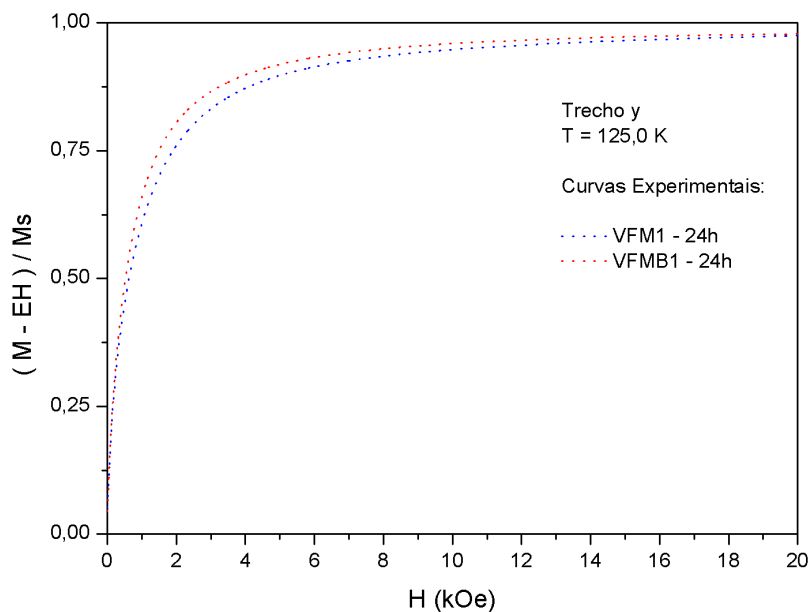


Figura 9.12: Curvas de magnetização experimental de 0 à 20 kOe na temperatura de 125,0 K, normalizadas e sem a contribuição linear EH das amostras VFM1-24h e VFMB1-24h.

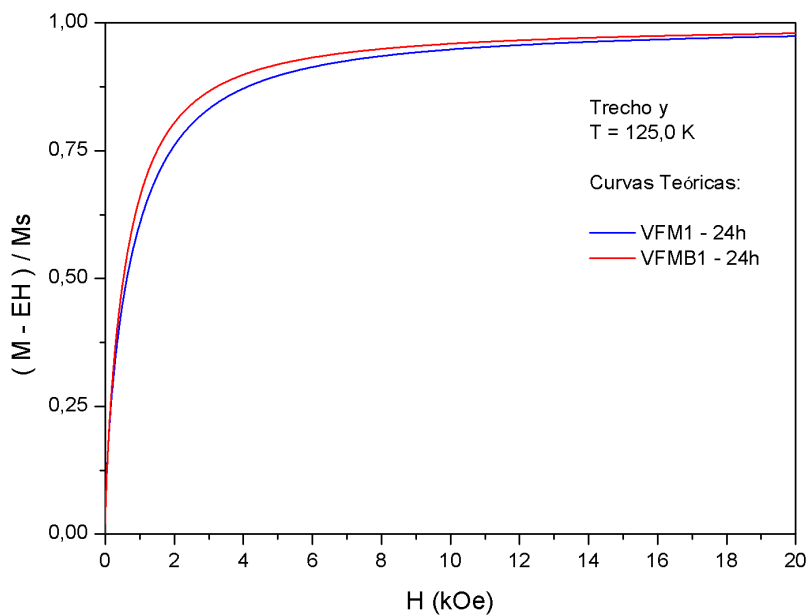


Figura 9.13: Curvas de magnetização teóricas de 0 à 20 kOe na temperatura de 125,0 K, normalizadas e sem a contribuição linear EH das amostras VFM1-24h e VFMB1-24h.

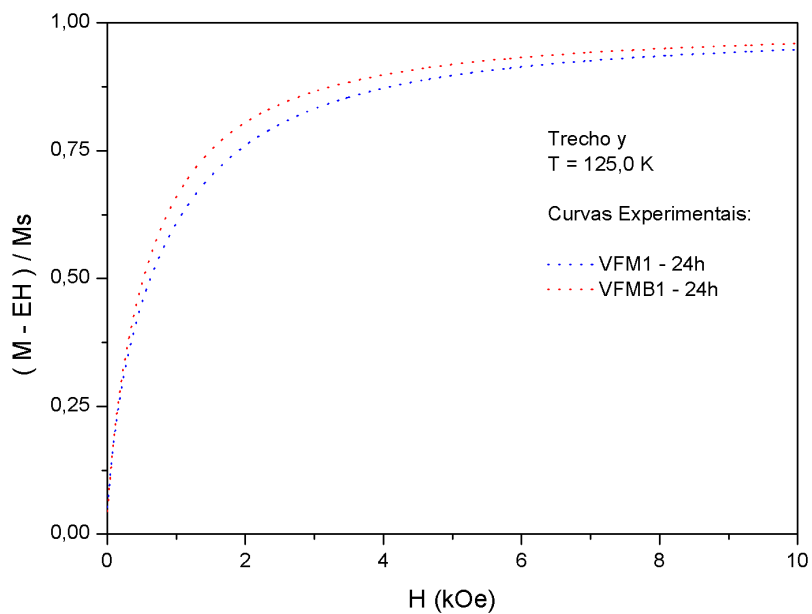


Figura 9.14: Curvas de magnetização experimental de 0 à 10 kOe na temperatura de 125,0 K, normalizadas e sem a contribuição linear EH das amostras VFMB1-24h e VFM1-24h.

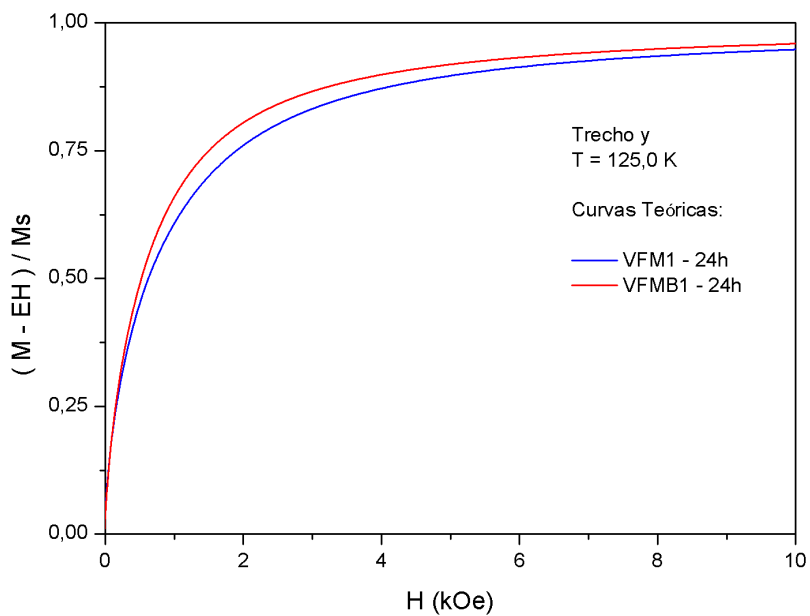


Figura 9.15: Curvas de magnetização teóricas de 0 à 10 kOe na temperatura de 125,0 K, normalizadas e sem a contribuição linear EH das amostras VFMB1-24h e VFM1-24h.

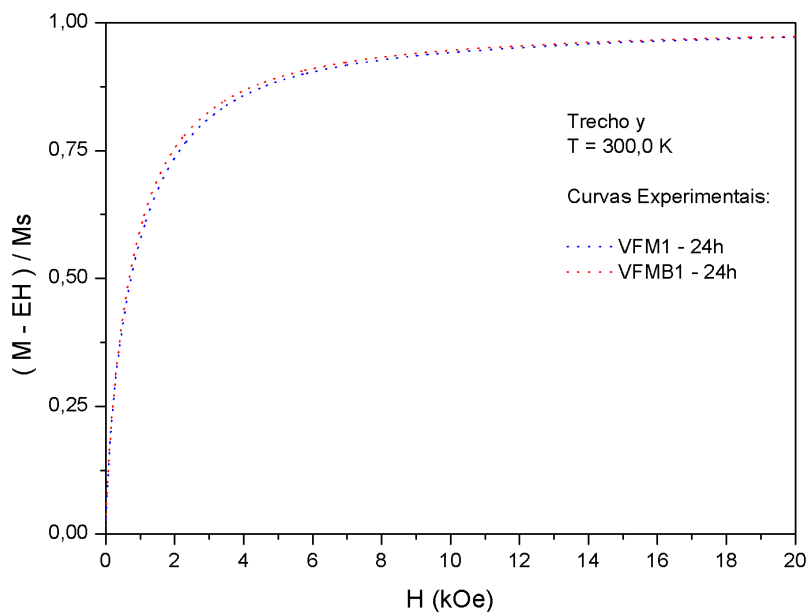


Figura 9.16: Curvas de magnetização experimental de 0 à 20 kOe na temperatura de 300,0 K, normalizadas e sem a contribuição linear EH das amostras VFM1-24h e VFMB1-24h.

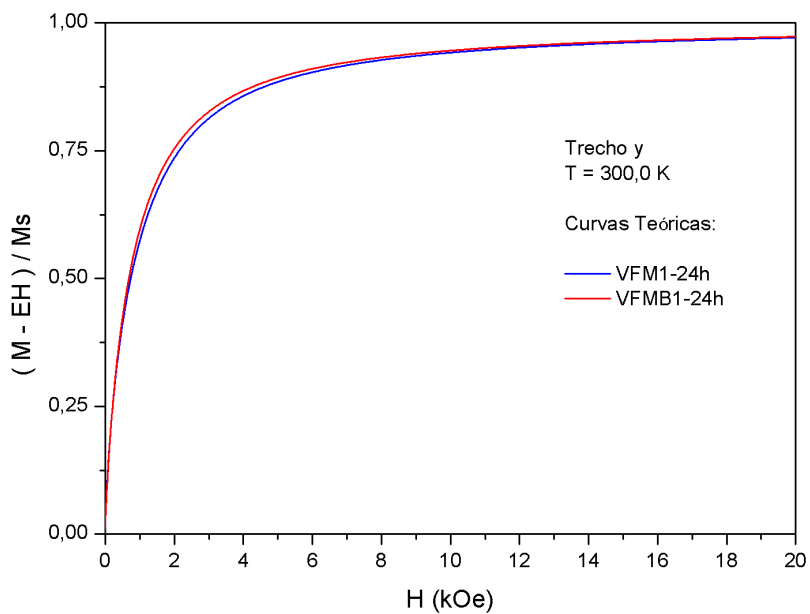


Figura 9.17: Curvas de magnetização teóricas de 0 à 20 kOe na temperatura de 300,0 K, normalizadas e sem a contribuição linear EH das amostras VFM1-24h e VFMB1-24h.

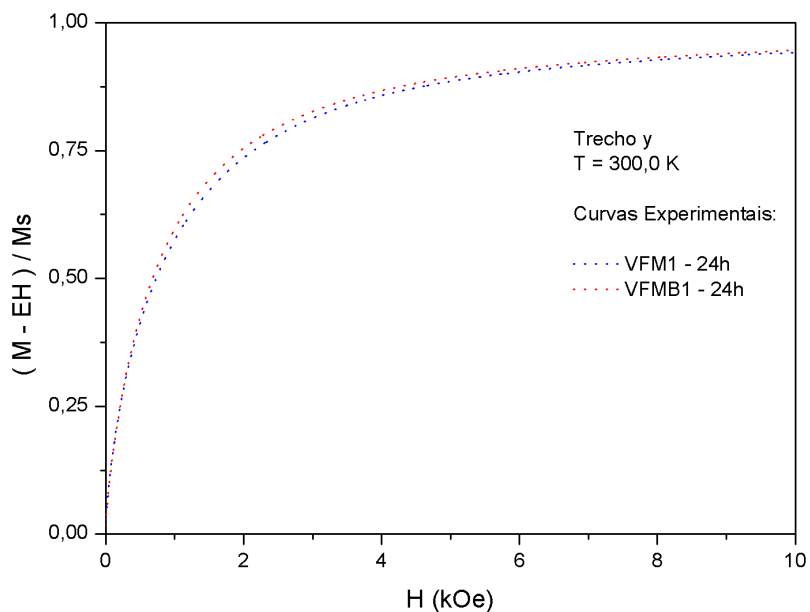


Figura 9.18: Curvas de magnetização experimental de 0 à 10 kOe na temperatura de 300,0 K, normalizadas e sem a contribuição linear EH das amostras VFM1-24h e VFMB1-24h.

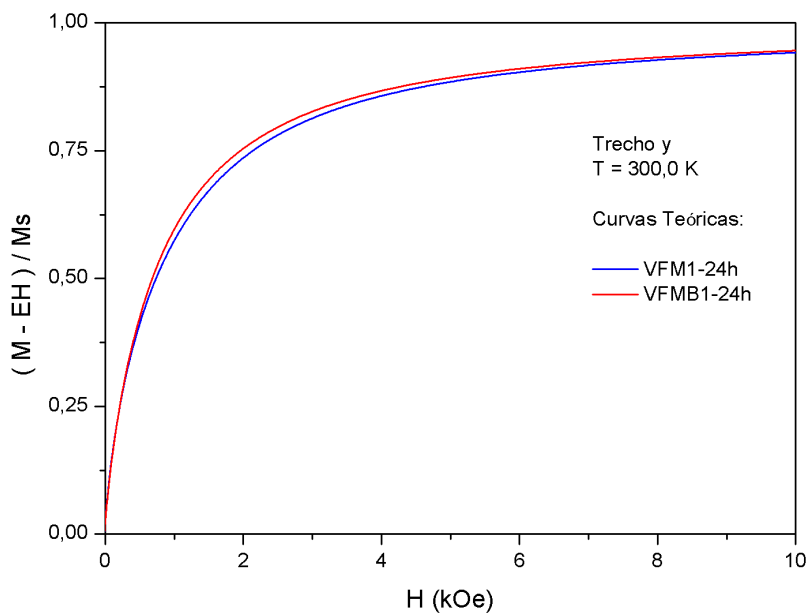


Figura 9.19: Curvas de magnetização teóricas de 0 à 10 kOe na temperatura de 300,0 K, normalizadas e sem a contribuição linear EH das amostras VFM1-24h e VFMB1-24h.

Observa-se nas figuras 9.12 e 9.14 que na temperatura de 125,0 K a curva de magnetização da amostra VFMB1-24h apresentou uma maior magnetização que é mais visível para baixos valores de campo, conforme a temperatura aumenta essa diferença tende a diminuir, mas, ainda assim, ela permanece até a temperatura ambiente. Essa diferença observada é explicada pela diferença nos valores de Q_i nos agregados das nanopartículas em cada amostra, conforme pode ser visto na Tabela 8.3, uma vez que seus diâmetros e polidispersão são praticamente iguais.

9.4 Comparando curvas de BME com curvas de MXH

É interessante observar que a diferença na magnetização entre os dois compósitos verificada anteriormente pode ser comparada com a diferença constatada entre os dois FMs utilizados na preparação dos compósitos nos dados das medidas de BME, onde uma diferença entre os FMs é semelhante a dos compósitos, ou seja, a diferença apresentada nas curvas de magnetização entre os compósitos está coerente com as diferenças apresentadas entre os FMs nas medidas de BME. Como já comentado, essa divergência é devida aos valores de Q -partículas apresentados nos agregados de partículas.

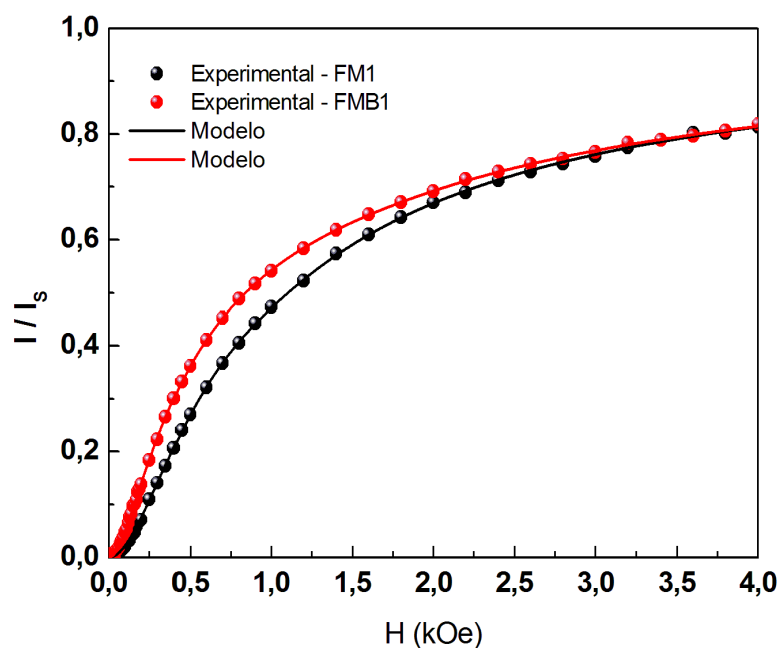


Figura 9.20: Curvas de medidas de BME das amostras FM1 e FMB1 de 0 à 4 kOe em temperatura ambiente ajustadas e normalizadas.

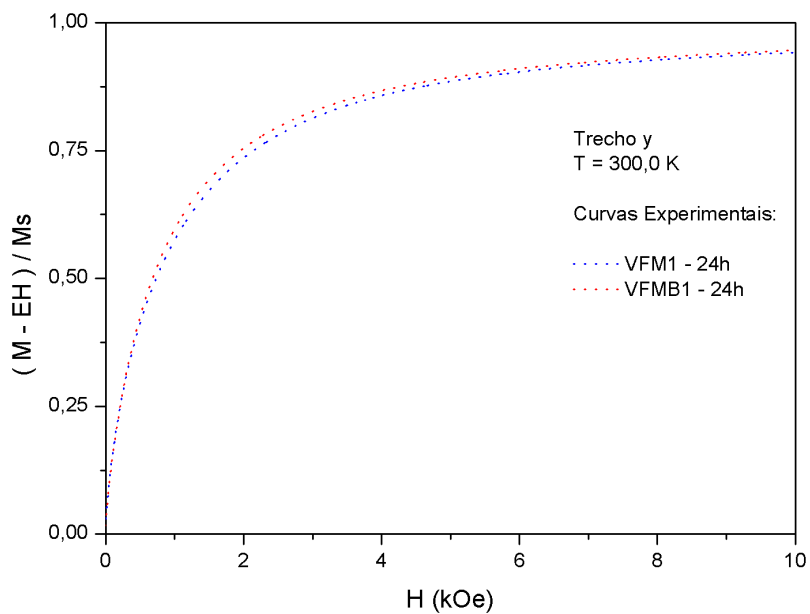


Figura 9.21: Curvas de magnetização experimental de 0 à 10 kOe, normalizadas e sem a contribuição linear EH das amostras VFMB1-24h e VFM1-24h.

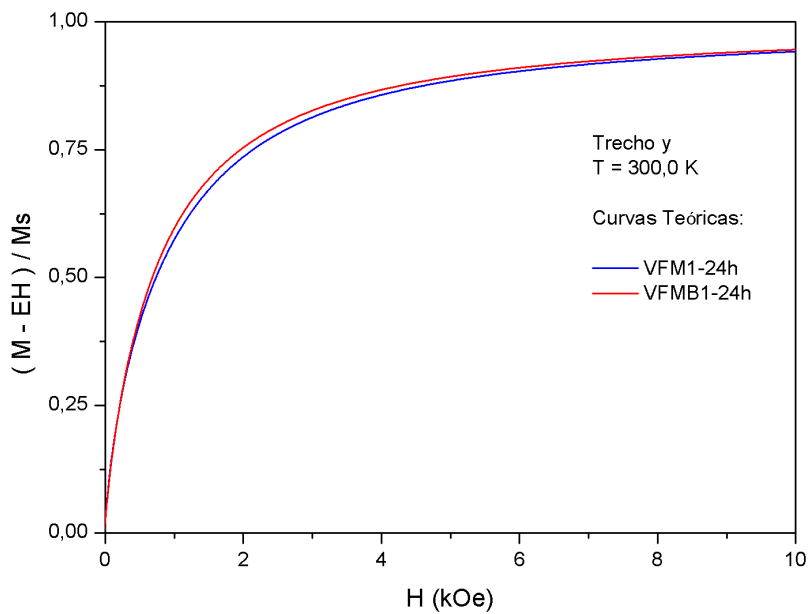


Figura 9.22: Curvas de magnetização teóricas de 0 à 10 kOe, normalizadas e sem a contribuição linear EH das amostras VFMB1-24h e VFM1-24h.

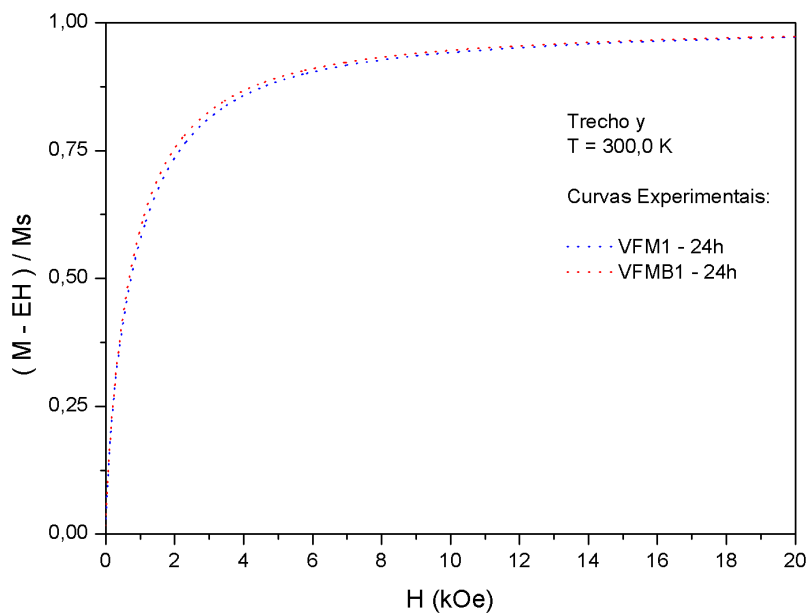


Figura 9.23: Curvas de magnetização experimental de 0 à 20 kOe, normalizadas e sem a contribuição linear EH das amostras VFMB1-24h e VFM1-24h.

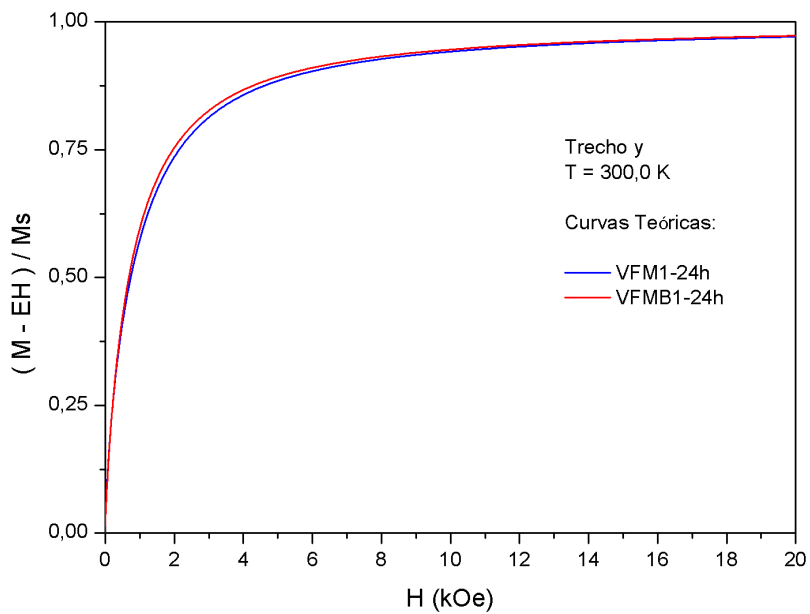


Figura 9.24: Curvas de magnetização teóricas de 0 à 20 kOe, normalizadas e sem a contribuição linear EH das amostras VFMB1-24h e VFM1-24h.

Os valores encontrados para os parâmetros correspondentes aos melhores ajustes das curvas de medidas de BME e magnetização MXH utilizando os respectivos modelos, equação 4.10 e equação 4.20, estão relacionados na tabela a seguir.

Tabela 9.1: Parâmetros obtidos dos ajustes das medidas de BME e magnetização MXH.

BME - T = 300 K								
Amostra	$\langle D \rangle$ nm	σ	FAG %	FP %	FA %	FB %	QA unid.	QB unid.
FM1	5,8	0,17	94	6	0	94	2,0	3,6
FMB1	6,1	0,15	79	21	0	79	2,0	5,8
MXH - Trecho y (apenas para + H) - T = 300 K								
Amostra	$\langle D \rangle$ nm	σ	FAG %	FP %	FA %	FB %	QA unid.	QB unid.
FMB1	6,1	0,15	84,5	15,5	22,1	62,4	5,0	2,0
VFM1	5,7	0,16	100	0	30,2	69,8	5,0	2,0
VFMB1	5,7	0,17	100	0	49,1	50,9	6,0	2,0

Comparando os dados na tabela pode-se observar coerência entre os valores encontrados nos ajustes das duas medidas quando comparado os valores das frações de agregados, partículas isoladas e valores de Q - partículas para a amostra FMB1, onde obteve-se número de partículas nos agregados semelhantes como era esperado.

Nos resultados dos ajustes realizados utilizando o modelo tanto para os dados de BME quanto para Magnetização, foram obtidos valores de Qui Quadrado (χ'^2) da ordem de 10^{-4} , fazendo com que se tenha uma maior confiança nos valores obtidos. Assim, utilizando os modelos proposto para análise das duas técnicas magnéticas foi possível obter parâmetros que por meio do método tradicional não seria possível, contribuindo assim, com mais um tipo de material caracterizado no qual o modelo de ajuste se aplica.

Conclusões e Perspectivas

Com o intuito de estudar as propriedades magnéticas dos compósitos de vermiculita magnética, contendo nanopartículas de maghemita iônicas e funcionalizadas com bicamada surfactada, utilizando as técnicas experimentais de Birrefringência Magnética Estática e Magnetização, foram realizadas as análises dos resultados experimentais e chegamos às conclusões descritas abaixo.

A técnica de BME utilizada nesse trabalho juntamente com as características dos fluidos magnéticos obtidas por MET, apresentou resultados muito interessantes acerca da interação entre as partículas bem como a existência de estruturas tipo aglomerados nos FMs. A análise dos dados experimentais obtidos por BME mostrou que na região de baixos valores de campo a presença de estruturas de aglomerados magnéticas é proporcional à concentração dos FMs e influencia no sinal de birrefringência; pois, comparando as medidas das amostras estudadas com a amostra padrão K001, que possui medidas em função da concentração, foi possível verificar que a formação de aglomerados é proporcional a concentração da amostra.

Ainda sobre as medidas de BME, uma análise mais detalhada para esses dados em torno da contribuição de cada estrutura, partículas monodomínios, multidomínios, dímeros, trímeros e aglomerados maiores, mostrou que para as amostras dos fluidos magnéticos FM1 e FMB1 o efeito dominante reside na contribuição de aglomerados maiores, com mais de três partículas e com diâmetros diferentes. E ainda, acerca do estudo de BME chegou-se à conclusão que o efeito da diferença do número (Q) das nanopartículas apresentado nos aglomerados dos FMs é observado nos resultados das medidas (Figura 9.20) e comprovado também nas medidas de magnetização dos CMs (Figura 9.21).

Com relação aos estudos realizados utilizando as medidas de Magnetização e o modelo de ajuste proposto, obteve-se as seguintes conclusões: para a obtenção do CM desse trabalho o tempo de adsorção de 1 hora não é ideal, quando é utilizado no processo nanopartículas com cobertura surfactada; devido à polidispersão no diâmetro das nanopartículas, observamos uma polidispersão nos campos de interações entre as nanopartículas que esta associada à polidispersão em seus campos de anisotropias. Na diferença entre a magnetização a 4 K e 300 K comprovamos a inclusão do termo da susceptibilidade no modelo, sendo essa di-

ferença devida exclusivamente à susceptibilidade rotacional (interação partícula-partícula e contribuição devido à anisotropia).

Ainda sobre os resultados obtidos por Magnetização - Para a amostra FMB1, os dados apresentam contribuições de três tipos de estruturas magnéticas, chamadas nesse trabalho de p , a e b , sendo que o FMI não apresentou o tipo p abaixo de T_B ; para os CMs, os dados também apresentaram os três tipos de contribuições de estruturas magnéticas (p , a e b), porém as estruturas do tipo p são constatadas apenas à baixas temperaturas (abaixo de T_B);

A utilização de pelo menos uma contribuição a mais na magnetização comparada com a BME é qualitativamente consistente, uma vez que na Magnetização é detectada também a presença das partículas superparamagnéticas; Sobre as amostras dos CMs, concluiu-se que na temperatura ambiente as contribuições predominantes foram de 100 % de agregados, ou seja, o meio em que as nanopartículas estão influencia diretamente na formação de aglomerados; conclui-se também que a contribuição predominante nas amostras FMB1 e CMs nessa temperatura é devida a dímeros do tipo b .

Concluiu-se também, que abaixo de certa temperatura ($\sim 100\text{K}$), uma separação de fase acontece na amostra que não só muda o ambiente, de um estado homogêneo para uma fase bidispersa, reorganizando a concentração de dímeros e a distância de um novo equilíbrio entre interações.

Assim, concluímos que o modelo apresentado tanto para Magnetização, quanto para BME, se aplica muito bem para o estudo das amostras CMs e FMs (iônicos e híbridos) estudados nesse trabalho.

Como perspectivas futuras desse trabalho, sugerem-se:

- Realizar análises das diferenças na magnetização à baixas temperaturas e temperatura ambiente das demais amostras estudadas;

- Realizar novas medidas de magnetização das amostras FM1, FMB1, VFM1-24h e VFMB1-24h, sendo que as dos FMs na sua forma líquida e pó para outras temperaturas, a fim de obter uma análise mais completa dos seus comportamentos magnéticos em função da temperatura;

- Realizar novas medidas de magnetização das amostras FM2, FMB2, VFM2-24h e VFMB2-24h, sendo que as dos FMs na sua forma líquida e pó com mais de três temperaturas;

- Realizar medidas de BME das amostras FM2 e FMB2, a fim de obter análises dos seus comportamentos magneto-ópticos;
- Realizar medidas de espectroscopia na região do infravermelho da amostra VM, para uma análise complementar sobre a composição da amostra;
- Realizar e analisar medidas de Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica dos FMs e CMs na faixa de temperaturas de 5 a 300 K, na variação de diferentes frequências (banda L, S e X), possibilitando uma melhor análise dos sistemas nanoestruturados, que complementam e reforçam as análises obtidas por BME e Magnetização.

Referências Bibliográficas

ABRAMOFF, M. D; MAGALHÃES, P. J.; RAM, S. J. *Image Processing with ImageJ*. [S.l.], 2004.

ARAÚJO, P. P. *Caracterização magnética de nanocompósitos à base de vermiculita*. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Brasília, 2009.

BACRI, J. C.; PERZYNSKI, R. *Optical Properties of Magnetic Fluids (Magnetic Fluids and Applications Handbook)*. [S.l.: s.n.], 1996.

BACRI, J.-C.; PERZYNSKI, R.; SALIN, D.; SERVAIS, J. Magnetic transient birefringence of ferrofluids: particle size determination. *J. Physique*, v. 48, p. 1385 - 1391, 1987.

BAKUZIS, A. F. et al. Experimental evidence of monomer contribution to the static magnetic birefringence in magnetic fluids. *Journal of Applied Physics*, v. 90, p. 891, 2001.

BAKUZIS, A. F. et al. Zero-field birefringence in magnetic fluids: Temperature, particle size, and concentration dependence. *Journal of Applied Physics*, v. 87, p. 2497, 2000.

BAKUZIS, A. F. *Propriedades magnéticas e magneto-ópticas de fluidos magnéticos*. Tese (Doutorado) - Universidade de Brasília, 2000.

BÁO, S. N.; CARVALHO, S. M. F. *MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO EM BIOLOGIA (MET)*. [S.l.: s.n.], 2008.

BÁO, S. N.; CARVALHO, S. M. F. *MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)*. [S.l.: s.n.], 2009.

BERKOVSKI, B. *Magnetic Fluids and Applications Handbook*. [S.l.: s.n.], 1996.

BERTOTTI, G.; FIORILLO, F. P. M. Reversible and irreversible magnetization in soft ironbased polycrystalline materials. *Journal of Applied Physics*, v. 69, p. 5930, 1991.

BROWN, G. The dioctahedral analogue of vermiculite. *Read*, 1953.

BRUGIN, A. *Avaliação a Biocompatibilidade / Toxicidade de Fluido Magnético Composto de Nanopartículas de Maghemita Recobertas com Citrato em Camundongos Fêmeas Swiss*. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Brasília, 2007.

BUTTER, K. et al. Direct observation of dipolar chains in iron ferrofluids by cryogenic electron microscopy. *Nature Materials*, v. 2, p. 88, 2003.

CARR., W. J. J. *Magnetism and Metallurgy (Principels of Ferromagnetic Behavior)*. [S.l.]: Academic Press, 1969.

CHANTRELL, R. W.; POPPLEWELL, J.; CHARLES, S. W. Measurements of particle size distribution parameters in ferrofluids. *IEEE Transactions on Magnetics*, MAG-14, 1978.

CHARAP, S. H. *Magnetism and Metallurgy (Magnetic Moments in Solids)*. [S.l.]: Academic Press, 1969.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. *The Iron Oxides*. [S.l.]: Wiley-Vch Verlag GmbH & Co., 2003.

CORRÊA, F. A. P. *Avaliação da Biocompatibilidade de Fluido Magnético à Base de Nanopartículas de Maghemita Recobertas por Polifosfato em Camundongos*. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Brasília, 2007.

CRANGLE, J. *The magnetic Properties of Solids*. [S.l.]: General Editor, 1977.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*. 2. ed. [S.l.]:Wiley, 2009.

CULLITY, B. D. *Elements of X - Ray Diffraction*. 2. ed. [S.l.]: Addison Wesley, 1978.

CULLITY, B. D. *Introduction to Magnetic Materials*. [S.l.]: Addison Wesley, 1972.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e Preparação de Amostras*. 2007.

DORMANN, J. L.; BESSAIS, L.; FIORANI, E. D. A dynamic study of small interacting particles: superparamagnetic model and spin-glass laws. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, v. 21, p. 2015 - 2034, 1988.

DORMANN, J. L.; FIORANI, D.; TRONC, E. On the models for interparticle interactions in nanoparticle assemblies: comparison with experimental results. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 202, p. 251 - 267, 1999.

DUTTA, P. et al. Magnetic properties of nearly defect - free maghemite nanocrystals. *Physical Review B*, v. 70, p. 174428, 2004.

EWIJK, G. A.; VROEGE, G. J. V.; PHILIPSE, A. P. Convenient preparation methods for magnetic colloids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 201, p. 31 - 33, 1999.

FIGUEIREDO, L. C. *Sistemas magnéticos nanoparticulados à base de maghemita*. Tese (Doutorado) - Universidade de Brasília, 2009.

FONER, S. Versatile and sensitive vibrating - sample magnetometer. *The Review of Scientific Instruments*, v. 30, p. 548, 1959.

GONÇALVES, G. R. R. *Caracterização Magneto-Óptica e Magnética de Fluidos Magnéticos Iônicos e Surfactado*. Tese (Doutorado) - Universidade de Brasília, 2004.

GRAVINA, P. P. *Estudo de Fluidos Magnéticos Concentrados por Birrefringência Magnética Estática*. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Brasília, 2005.

HECHT, E. *Optics*. 4. ed. [S.l.]: Addison Wesley, 2002.

JAIN, T. K. et al. Iron oxide nanoparticles for sustained delivery of anticancer agents. *Molecular Pharmaceutics*, v. 2, p. 194 - 205, 2005.

JCPDS. Pdf-2 sets 1- 46 database. 1996.

KHALAFALLA, S. E.; REIMERS, G. W. Preparation of dilution-stable aqueous magnetic fluids. *IEEE Transactions on Magnetics*, MAG-16, p. 178 - 183, 1980.

LAVACA, B. M. et al. Particle sizing of magnetite-based magnetic fluid using atomic force microscopy: A comparative study with electron microscopy and birefringence. *Applied Physics Letters*, v. 77, p. 1876 - 1878, 2000.

LAVACA, Z. G. M. et al. Biological effects of magnetic fluids: toxicity studies. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 201, p. 431 - 434, 1999.

LEITE, E. S. *Estudo das Propriedades Magnéticas de Nanopartículas de Maghemita Dispersas em Óleos Magnéticos Isolantes*. Tese (Doutorado) - Universidade de Brasília, 2013.

LIMA, E. C. O. *Processo de obtenção de vermiculita expandida magnética com aplicações em remoção de agentes poluentes*. 2008, PI0513014-0A.

MACAROFF, P. P. et al. Studies of cell toxicity and binding of magnetic nanoparticles with blood stream macromolecules. *Journal of Applied Physics*, v. 99, p. 08S102, 2006.

MARTINS, J. M. *Processo Aperfeiçoado de Hidrofobização de Vermiculita Expandida*. 1992, PI 9004025-A.

MASSART, R. *Magnetic Fluids and Process for Obtaining Them*. 1982, 4.329.241.

MASSART, R.; ROGER, J.; CABUIL, V. New trends in chemistry of magnetic colloids: Polar and non polar magnetic fluids, emulsions, capsules and vesicles. *Brazilian Journal of Physics*, v. 25, p. 135, 1995.

MCCURRIE, R. A. *Ferromagnetic Materials: Structure and Properties*. [S.l.]: Academic Press, 1994.

MORAIS, P. C. et al. Microvibration sample magnetometer: A force - type measurement. *Rev. Sci. Instrum.*, v. 56, p. 411, 1985.

MOSINIEWICZ-SZABLEWSKA, E.; SAFARIKOVA, M.; SAFARIK, I. Magnetic studie sof ferrofluid-modified spruce sawdust. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 40, p. 6490 - 6496, 2007.

OLIVEIRA, F. M. L. *Investigação de Propriedades Magnética e Ópticas de Fluidos Magnéticos Biocompatíveis*. Tese (Doutorado) - Universidade de Brasília, 2009.

OLIVEIRA, F. M. L. *Sedimentação magnética de nanopartículas e estudo das propriedades físicas de fluidos magnéticos*. Tese (Doutorado) - Universidade de Brasília, 2013.

PASQUALE, M. et al. Application of the Preisach and Jiles - Atherton models to the simulation of hysteresis in soft magnetic alloys. *Journal of Applied Physics*, v. 85, p. 4373, 1999.

PEREIRA, A. R. et al. Magnetic birefringence in copper and zinc ferrite-based ionic magnetic fluids. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 37, p. 2657, 2001.

REED, W.; FENDLER, J. H. Anisotropic aggregates as the origin of magnetically induced dichroism in ferrofluids. *Journal of Applied Physics*, v. 59, p. 2914, 1986.

ROSENSWEIG, R. E. *Ferrohydrodynamics*. [S.l.: s.n.], 1997.

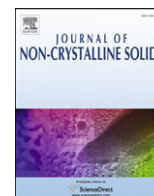
SANTOS, P. S. *Tecnologia de argilas: Aplicadas às argilas brasileiras*. [S.l.: s.n.], 1975.

- SEGAL, V. et al. Experimental study of magnetic colloidal fluids behavior in power transformers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 215-216, p. 513_515, 2000.
- SHTRIKMAN, S.; WOHLFARTH, E. P. The theory of the vogel - fulcher law of spinglasses. *Physics Letters*, v. 85A, p. 467, 1981.
- SILVA, D. C. *Caracterização magnética de nanocompósito à base de maghemita encapsulada em matriz de vermiculita*. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Brasília, 2009.
- SILVA, H. H. A. B. *Caracterização Mineralógica e Filiação da Vermiculita da Mina Cerrado III - Sanclerlândia - GO*. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Brasília, 2006.
- SILVEIRA, D. M. *Adsorção de um ácido graxo utilizado em flotação por vermiculita hidrofóbica*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto, 2005.
- SILVEIRA, L. B. *Estudos de propriedades magnéticas de fluidos e nanocompósitos magnéticos biocompatíveis*. Tese (Doutorado) - Universidade de Brasília, 2006.
- SKEFF-NETO, K. et al. The influence of aggregates and relative permeability on themagnetic birefringence in ionic magnetic fluids. *Journal of Applied Physics*, v. 89, p. 3362, 2001.
- SOLER, M. A. G. et al. Study of molecular surface coating on the stability of maghemite nanoparticles. *Surface Science*, v. 601, p. 3921_3925, 2007.
- STANCU, A.; PAPUSOI, C. Particle orientation distribution and the isothermal remanent magnetization of a fine particle system. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 30, p. 2750, 1994.
- STEIN, C. R. *Investigação Magneto-Óptica de Fluidos Magnéticos Biocompatíveis à Base de Maghemita e Ferrita de Cobalto*. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Brasília, 2011.
- TIPLER, P. A.; MOSCA, G. *Física para Cientistas e Engenheiros*. 6. ed. [S.l.]: LTC, 2009.
- UGARTE, J. F. O.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. *Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações*. [S.l.: s.n.], 2005.

VÉLEZ, P. R. C. *Uso de Biomarcadores de Genotoxicidade e Histopatológicos para Avaliação de Toxicidade de Vermiculita Expandida Magnética e Vermiculita Expandida em Peixes Danio Rerio*. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Brasília, 2013.

XU, M.; RIDLER, P. J. Linear dichroism and birefringence effects in magnetic fluids. *J. Appl. Phys.*, v. 81, p. 326, 1997.

Anexo



Magnetic characterization of vermiculite-based magnetic nanocomposites

D.C. da Silva ^{a,*}, K. Skeff Neto ^a, J.A.H. Coaquira ^a, P.P. Araujo ^a, D.O.S. Cintra ^b, E.C.D. Lima ^c, L.R. Guilherme ^c, E. Mosiniewicz-Szablewska ^d, P.C. Morais ^a

^a Universidade de Brasília, Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, Brasília DF 70910-900, Brazil

^b Universidade de Brasília, Instituto de Ciências Biológicas, Brasília DF 70910-900, Brazil

^c Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química, Goiânia GO 74001-970, Brazil

^d Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Al. Lotnikow 32/46, 02-668 Warsaw, Poland

ARTICLE INFO

Available online 9 June 2010

Keywords

Vermiculite;
Magnetic fluid;
Nanocomposite;
Nanoparticle;
Magnetization

ABSTRACT

This study reports on the temperature dependence of hysteresis loops of magnetic nanocomposites consisting of iron oxide-based nanoparticles supported within exfoliated vermiculite. Two magnetic nanocomposite samples (IMFV and SMFV) were prepared by treating the exfoliated vermiculite with two magnetic fluid samples; an ionic magnetic fluid (IMF) and a surfacted magnetic fluid (SMF). X-ray diffraction and transmission electron microscopy of the magnetic phase powders provided the average diameter and diameter dispersity of the nanosized magnetic particles. The saturation magnetization, supported by the average nanoparticle size obtained from X-ray diffraction measurements, indicates the size-selectivity of the encapsulated nanoparticles by the hosting template. This finding is extremely interesting as it indicates the use of exfoliated vermiculite as a size-sort template for nanosized particles suspended as a colloid.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Magnetic fluids (MFs) are highly stable colloids consisting of nanosized magnetic particles suspended in a hydrophilic or hydrophobic liquid carrier. Besides numerous industrial and biomedical applications MFs can be successfully used to introduce nanosized magnetic particles into a variety of hosting structures and templates [1]. Nanocomposites based on magnetic nanoparticles supported within thermally-expanded vermiculite are extremely interesting for many applications, including its use in removing oil from water after oil spills [2]. Vermiculite is a micaceous mineral of basal cleavage that can expand or exfoliate many times (up to 20 times or more) the original thickness when heated. Exfoliation upon controlled heating modulates the distance between adjacent planes allowing encapsulation of nanosized materials and providing the basis for engineering new material structures addressed to a variety of applications [3]. In the present study we report on the magnetic characterization of two distinct magnetic nanocomposites based on thermally-expanded vermiculite pellets treated with two different MF samples; an ionic magnetic fluid (IMF) and a surfacted magnetic fluid (SMF), the latter consisting of oleic acid-coated nanoparticles suspended in organic medium. Both MF samples contain iron oxide nanoparticles obtained by oxidation of freshly-precipitated nanosized magnetite. Magnetic characterizations include exfoliated vermiculite (EV), exfoliated vermiculite treated with ionic magnetic fluid (IMFV) and exfoliated vermiculite treated with surfacted magnetic fluid (SMFV). Hysteresis

cycles were recorded and analyzed for all investigated materials (EV, IMFV, and SMFV) at low (around liquid Helium temperature) and high temperatures (around room temperature).

2. Experimental

The two MF samples employed in this study have been prepared based on the protocol described in the literature [4], with slight differences in regard to the aqueous solutions used. The exfoliated vermiculite (EV) was immersed in the IMF producing the IMFV nanocomposite. Production of the SMFV nanocomposite was accomplished by immersion of EV within the SMF sample. Transmission electron microscopy (TEM) micrographs were recorded from both MF samples using a JOEL JEM 1011 microscope in order to obtain the average diameter and the diameter dispersity of the suspended magnetic nanoparticles. In the sample preparation for TEM micrograph recording one drop of the MF sample containing about 10^{12} particle/mL is deposited on a 300 mesh copper grid covered with formvar and dried at ambient air before recording the TEM micrographs. About 10^3 particles were analyzed from the recorded TEM micrographs and the particles' diameters were evaluated using the ImagePro[®] 4.0 software. The size-dispersity histograms (vertical columns) obtained by counting particles in the TEM micrograph were curve-fitted using the log-normal distribution function [5]:

$$P(D) = \frac{\exp(-2\sigma^2)}{D\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{\ln^2(D/D_M)}{2\sigma^2}\right\} \quad (1)$$

* Corresponding author.

E-mail address: dieime07@gmail.com (D.C. da Silva).

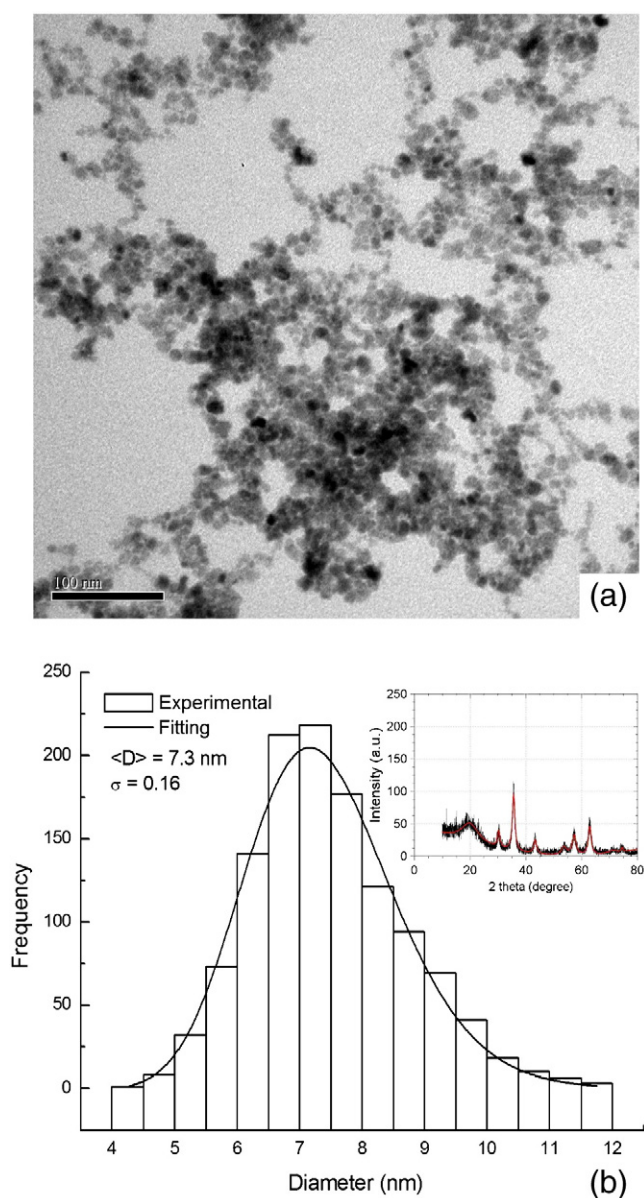


Fig. 1. (a) Typical TEM micrograph of the IMF sample and (b) histogram (vertical bars) used to obtain the average diameter and diameter polydispersity using the log-normal function (solid line). The inset shows the XRD of the powder obtained from drying the IMF sample.

where D is the iron oxide-based nanoparticle diameter, D_M is the average nanoparticle diameter, and σ is the diameter dispersity.

X-ray diffraction (XRD), performed with the Shimadzu model XRD 600 system, was used to identify the phase of the as-produced magnetic nanoparticles, employing the Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54056$), 40 kV e 30 mA. In addition, the Scherrer's relation was used to obtain the average diameter of the nanosized magnetic iron oxide-phase following the protocol reported in the literature [6]. Magnetic measurements (hysteresis loops) were conducted using a

vibrating sample magnetometer equipped with a temperature variable system.

3. Results

Fig. 1(a) and (b) represent respectively a typical TEM micrograph and the size histogram obtained from the IMF sample. Vertical bars in Fig. 1(b) are the experimental data whereas the solid line represents the best fit according to Eq. (1). The curve fitting shown in Fig. 1(b) provides the average particle diameter and diameter dispersion of 7.30 ± 0.03 nm and 0.16 ± 0.01 , respectively. Analysis of the TEM data recorded from the SMF sample provided the average particle diameter and diameter dispersion of 8.50 ± 0.04 nm and 0.19 ± 0.01 , respectively. The inset of Fig. 1(b) shows the X-ray diffraction of the powder obtained from drying the solvent out from the IMF sample. The (311) XRD line was used to estimate the average diameter of the iron oxide nanoparticle suspended in the magnetic fluid samples and incorporated into the vermiculite template. Table 1 collects the average particle diameter obtained from the most intense XRD line (311) as well as the peak positions for the investigated samples (IMF, IMFV, SMFV, SMF, and EV). Fig. 2(a) through (f) represents the hysteresis loops of samples EV, IMFV and SMFV at lower (around liquid Helium temperature) and at higher temperatures (around room temperature), as indicated in the panels. Symbols in Fig. 2 are the experimental data whereas the solid lines are guide to the eyes. All samples exhibited coercivity and remanence at lower and higher temperatures. Table 2 collects the coercivity (H_C), remanence (M_R) and saturation magnetization (M_S) experimental values of all samples. Also, included in Table 2 are the magnetization (M) values at 1 kOe and 5 kOe, obtained at low (near liquid Helium) and at high (near room temperature) temperatures.

4. Discussion

The (311) XRD peak positions shown on Table 1 and related to the magnetic powder obtained from the IMF and SMF samples reveal the incorporated magnetic phase as a mixture of magnetite and maghemite. In fact analysis performed using Mössbauer spectroscopy (data not shown here) confirms the presence of a two-phased material system containing magnetite and maghemite. However, the (311) XRD peak positions shown on Table 1 and related to the magnetic nanocomposite samples (IMFV and SMFV) are slightly shifted from the position expected either for magnetite or maghemite, though they are both above $2\theta = 35^\circ$. This finding may indicate the influence of the vermiculite template itself while hosting nanosized iron oxide-based materials. Interesting to mention here is the average particle size obtained from the analysis of the full width at half height of the (311) XRD line, as quoted in the first line of Table 1. We found the average particle size of the vermiculite-hosted nanoparticles (samples IMFV and SMFV) smaller than the average particle size of the magnetic content within the magnetic fluid samples (IMF and SMF). This means that the template encapsulation is a size-selective process as the exfoliated vermiculite does not incorporate particles from the higher end side of the particle size distribution. Even more interesting is to quote the similarity of the average particle size incorporated within the vermiculite template (7.10 ± 0.07 nm versus 7.20 ± 0.08 nm) regardless the magnetic fluid samples employed (IMF or SMF). We understand this finding assuming that the oleic acid-coating

Table 1

Average particle sizes obtained from the X-ray data and (311) positions for the Bragg's reflection. As obtained from the JCPDS-ICDD files standard peak positions (2θ) of the (311) reflection are 35.631° and 35.423° for maghemite (JCPDS-ICDD #1346) and magnetite (JCPDS-ICDD #9-629), respectively.

Sample	IMF	IMFV	SMFV	SMF	EV
Diameter (nm)	8.80 ± 0.03	7.10 ± 0.07	7.20 ± 0.08	12.80 ± 0.01	7.20 ± 0.07
(311) Peak position 2θ (degree)	35.578 ± 0.007	35.223 ± 0.051	35.094 ± 0.020	35.618 ± 0.003	34.889 ± 0.016

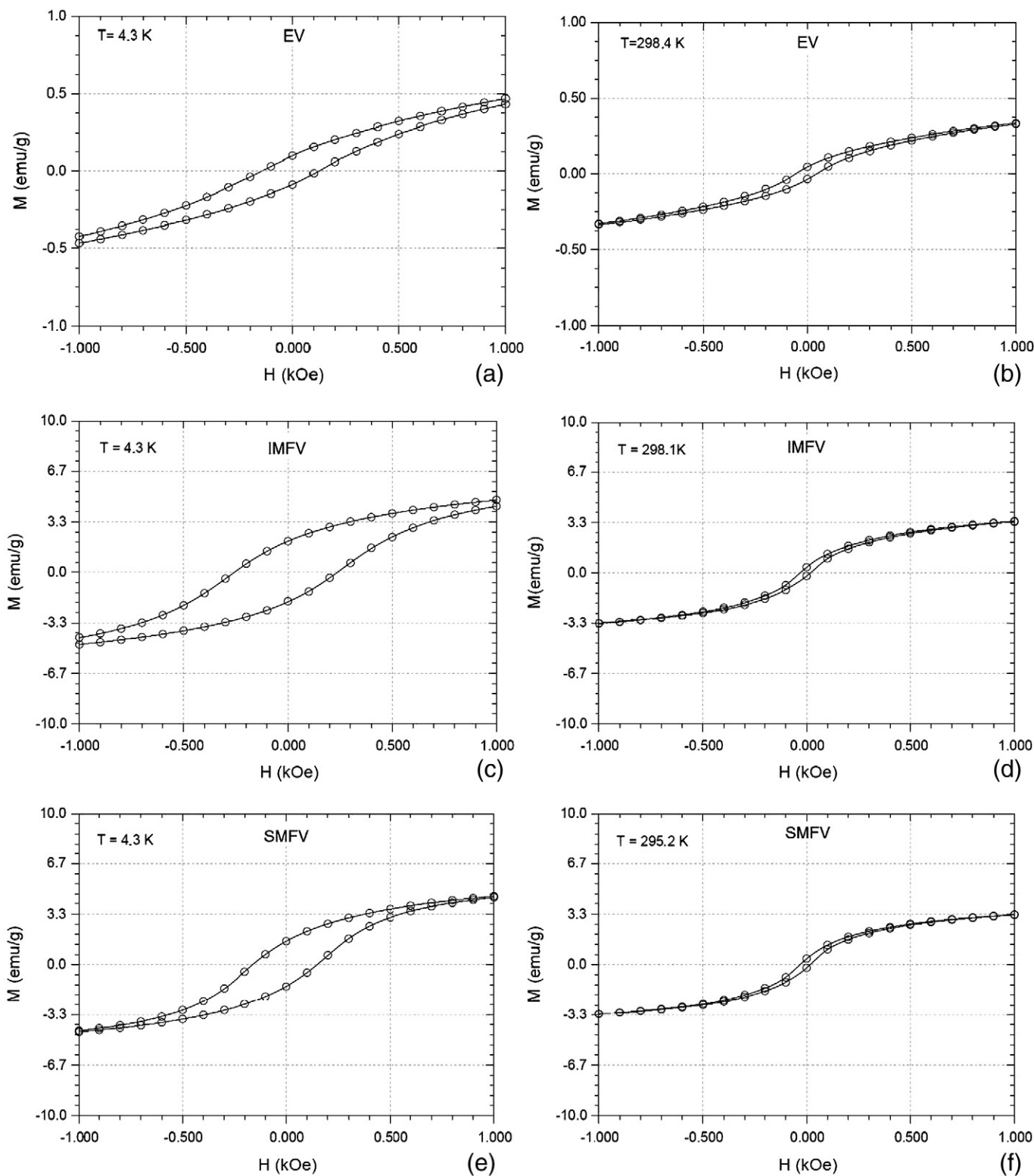


Fig. 2. Hysteresis loops of samples (a) EV (4.3 K), (b) EV (298.4 K), (c) IMFV (4.3 K), (d) IMFV (298.1 K), (e) SMFV (4.3 K), and (f) SMFV (295.2 K).

ressing the nanoparticle's surface is replaced by a more favorable interaction between the nanoparticle surface and the active surface of the hosting template during the encapsulation process. Indeed, it is worth mentioning that the EV sample also presented a native nanosized iron oxide-phase, though quite different from magnetite and maghemite, as revealed by the peak position of most intense XRD data observed below $2\theta = 35^\circ$ ($2\theta = 34.889 \pm 0.016$). Mössbauer

spectroscopy (data not shown here) was used to confirm the presence of less than 20% w.w. of a native iron oxide-phase within the IMFV sample, different from magnetite and maghemite. Therefore, we should not expect a strong influence of the native iron oxide-phase while estimating the average size of the incorporated magnetite and maghemite nanoparticles into the template. Note from the data presented in Table 1 that the native nanosized iron oxide-phase

Table 2

Samples' magnetic parameters obtained from the hysteresis loops.

Sample	IMF	IMFV	SMFV	EV
Temperature (K)	4.3 ± 0.1	298.1 ± 0.1	4.3 ± 0.1	298.4 ± 0.1
M _S (emu/g)	9.00 ± 0.02	6.40 ± 0.01	15.0 ± 0.1	5.30 ± 0.01
M (emu/g) at 1 kOe	5.90 ± 0.01	4.50 ± 0.01	4.78 ± 0.01	3.38 ± 0.01
M (emu/g) at 5 kOe	7.51 ± 0.01	5.80 ± 0.01	7.32 ± 0.01	4.55 ± 0.01
H _C (Oe)	137.5 ± 0.1	26.7 ± 0.1	248.4 ± 0.1	24.6 ± 0.1
M _R (emu/g)	1.55 ± 0.01	0.45 ± 0.01	2.00 ± 0.01	0.29 ± 0.01

incorporated within the EV sample presents an average particle size of 7.20 ± 0.07 nm. Finally, the small discrepancy observed between the values of the average particle diameter as obtained from TEM and XRD (samples IMF and SMF) may be due to the differences while sampling the material using the two techniques. While the particle size histogram obtained from the TEM micrographs is limited to a small number of particles (about 10^3 in this report) the full width at half height of the XRD line represents the sampling of a great number of particles (a fraction of the Avogadro's number). In addition, the sampling across the TEM micrographs picks up mostly the isolated particles for size recording.

As collected on Table 2 the room-temperature saturation magnetization of sample IMF is higher than the values obtained for the nanocomposite samples IMFV and SMFV, the latter presenting the lowest value. This finding is consistent with the picture presented above regarding the hosting of the nanosized iron oxide particles within the EV template. Firstly, because the average nanoparticle size of the encapsulated nanoparticle is smaller than the average particle size of the material suspended within the magnetic fluid samples. As well known from the literature, and in the range of average size of the samples investigated in this study, the saturation magnetization decreases as the nanosized particle size decreases [7]. Secondly, because the magnetic content per unit gram of weight material is smaller for the nanocomposite samples. The slight difference in the room-temperature saturation magnetization of samples IMFV and SMFV, the latter being smaller, could be due to the reduced efficiency in encapsulation of oleic acid-coated (SMF) nanoparticles as compared to surface-uncoated (IMF) ones. Note from Table 2 that the magnetization of samples IMF, IMFV and SMFV, at different field values (1 and 5 kOe), follow the same trend discussed for the saturation magnetization. Indeed, the room-temperature coercive field of samples IMF, IMFV and SMFV follow approximately the trend already discussed for the saturation magnetization. Note that the room temperature coercive field and remanence of samples IMFV and SMFV are about the same. Finally, Table 2 shows that the magnetic properties of sample EV are completely different from samples IMF,

IMFV and SMFV. This finding indicates that a different magnetic phase (different from maghemite or magnetite) more likely loads the EV sample. As quoted above, the presence of a native iron oxide-phase in the EV sample has been confirmed by Mössbauer spectroscopy.

5. Conclusions

In conclusion, data obtained from the hysteresis loops of magnetic nanocomposites consisting of iron oxide-based nanoparticles encapsulated within exfoliated vermiculite revealed the efficiency of the encapsulation process. Saturation magnetization obtained from the unloaded exfoliated vermiculite is used as a control to probe the encapsulation process. Observation regarding the saturation magnetization, supported by the average nanoparticle size obtained from X-ray diffraction measurements, indicates the size-selectivity of the encapsulated nanoparticles by the hosting template. This finding is extremely interesting as it indicates the use of exfoliated vermiculite as a size-sort template for nanosized particles suspended as a colloid. Indeed, the paper highlights the use of the magnetic fluids as an excellent material to encapsulate magnetic nanoparticles in a hosting template.

Acknowledgments

This work was supported by the Brazilian agencies MCT-CNPq, CAPES, and FINATEC.

References

- [1] P.C. Morais, A.C. Oliveira, V.K. Garg, M.L. Silva, E.F.C. Alcântara, F.Q. Soares, D. Rabelo, *Hyperf. Interact.* 179 (2007) 51.
- [2] E.C.O. Lima, G.C.O.F. Almeida, P.P.C. Sartoratto, A.V.S. Neto, D. Rabelo, P.C. Morais, E.B. Vilela, M.A. Novak, J.P. Sinnecker, INPI patent 001639 (2005).
- [3] J.F.O. Ugarte, J.A. Sampaio, S.C.A. França, CETEM-MCT Rio de Janeiro (2005).
- [4] G.A. van Ewijk, G.J. Vroege, A.P. Philipse, *J. Magn. Magn. Mater.* 201 (1999) 31.
- [5] B. Payet, D. Vincent, L. Delaunay, G. Noyel, *J. Magn. Magn. Mater.* 186 (1998) 168.
- [6] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, London, 1978.
- [7] C. Brosseau, J.B. Youssef, P. Talbot, A.M. Konn, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 9243.