

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**INVESTIGAÇÃO DE PROPRIEDADES ÓPTICAS DE
ÓLEOS MAGNÉTICOS ISOLANTES**

ANAILDE FERREIRA DA SILVA

Brasília – DF
Fevereiro, 2009.

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

**INVESTIGAÇÃO DE PROPRIEDADES ÓPTICAS DE
ÓLEOS MAGNÉTICOS ISOLANTES**

ANAILDE FERREIRA DA SILVA

ORIENTADOR: Prof. Dr. PAULO CÉSAR DE MORAIS

Dissertação apresentada ao programa
de Pós-Graduação em Física como
parte dos requisitos à obtenção do
título de Mestre em Física.

Brasília – DF
Fevereiro, 2009.

**INVESTIGAÇÃO DE PROPRIEDADES ÓPTICAS DE ÓLEOS MAGNÉTICOS
ISOLANTES**

Por

Anailde Ferreira da Silva

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

Aprovada por:


Prof. Dr. Paulo César de Moraes
(Orientador) IF/UnB


Prof. Dra. Maria Aparecida Godoy Soler Pajanian
IF/UnB


Prof. Dra. Luciene Batista da Silveira
UNIR


Prof. Dra. Vanessa Carvalho de Andrade
Coordenadora de Pós-Graduação
Instituto de Física

Aos meus pais, José e Ageni por todo apoio, compreensão, carinho, incentivo e muito amor que sempre me deram.

A minha irmã, Zenilde e a minha sobrinha Maria Luiza, pelo apoio e incentivo.

Agradecimentos

Em primeiro lugar a Deus, porque se não fosse por Ele esse trabalho não seria realizado.

À minha eterna família que sempre me apoiaram em todos os momentos da minha vida.

Ao professor Dr. Paulo César de Moraes pela orientação.

Aos meus amigos Eliane Silva Leite, Juliano Alves de Deus, Priscila Paci Araujo e Dieme Custódia da Silva pela amizade, companheirismo e confiança nessa longa caminhada de nossas vidas.

Ao meu amigo Franciscarlos Gomes da Silva pelas conversas.

À professora Patrícia P. C. Sartoratto e Wesley Renato Viali do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás pela síntese das amostras e a realização das medidas de raios-X.

À Débora de Oliveira Cintra e Silva e Fernando Mendes Lucas de Oliveira pela realização da medida de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao Fábio Nakagomi pelo apoio técnico no desenvolvimento das medidas Raman no Laboratório de Espectroscopia Ótica.

Ao professor Aderbal Carlos de Oliveira do Instituto de Física - Universidade de Brasília, pelas medidas de fotoacústica e pelas discussões.

Ao professor Sebastião Willian da Silva do Grupo de Nanoestrutura e Magnéticas do Instituto de Física – Universidade de Brasília, pelas discussões realizadas.

Ao Leandro Carlos Figueiredo pela imensa ajuda e tempo disponibilizado durante o período de ajustes dos dados experimentais.

Ao professor Kalil Skeff Neto pelas discussões.

À Célia Regina e demais funcionários da secretaria de Pós – Graduação que sempre me atenderam com disponibilidade.

Aos demais colegas da Pós-graduação e a todos aqueles que direta e indiretamente contribuíram na execução deste trabalho.

Às professoras Dr^{as} Luciene Batista da Silveria e Maria Aparecida Godoy Soler Pajanian por participarem da banca de defesa.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

Nesta dissertação foram empregadas às técnicas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão para estimar o diâmetro médio das nanopartículas magnéticas. A técnica de espectroscopia fotoacústica foi utilizada para investigar o efeito da diluição sobre a cobertura superficial de nanopartículas magnéticas em amostras de fluidos magnéticos à base de óleo mineral e vegetal. Mudanças perceptíveis na intensidade do sinal fotoacústico na região da banda L (0,64 a 0,83 μm) foram discutidas em termos do fenômeno da dessorção da camada molecular da nanopartícula decorrente da diluição do fluido magnético. O modelo de ajuste proposto nesta dissertação pressupõe que o mecanismo responsável pela dessorção das moléculas da superfície da nanopartícula para o líquido carreador é o gradiente de pressão osmótica estabelecido entre a superfície da nanopartícula/líquido carreador. Assume-se uma relação linear entre a intensidade do sinal fotoacústico na região da banda L com a densidade de moléculas de cobertura molecular (grafting) na superfície das nanopartículas. O modelo de ajuste dos dados experimentais fornece uma descrição analítica para o processo de redução do grafting (densidade superficial de moléculas adsorvidas na superfície da nanopartícula) após a diluição das amostras do fluido magnético. Por último utilizou-se a técnica de espectroscopia Raman nas amostras de maghemita (pó), cujos resultados obtidos serão analisados em trabalhos futuros.

Abstract

In this dissertation were employed the techniques of X-ray diffraction and transmission electron microscopy to estimate the average diameter of nanoparticles. The technique of photoacoustic spectroscopy was used to investigate the effect of the sample dilution on the nanoparticle's surface-coating in magnetic fluids based on mineral and vegetable insulating oil. Changes on the intensity of the photoacoustic band L (0.64 to 0.83 μm) signal were discussed in terms of desorption of the molecular layer at the nanoparticle surface driven by the dilution procedure. The model proposed in this dissertation to explain the data claims that the driving mechanism behind the molecular desorption in the osmotic pressure gradient at the interface nanoparticle surface-liquid carrier. A linear relationship between the intensity of the band L photoacoustic signal and the molecular surface grafting is assumed. The model proposed herein provides the explanation for the nanoparticle surface grafting reduction upon dilution of the magnetic fluid sample. Finally used the technique of Raman spectroscopy in samples of maghemite (powder), whose results will be analyzed in future work.

Sumário

Lista de figuras	xi
Lista de tabelas	xvi
Lista de abreviaturas e símbolos	xvii
1 – Introdução	1
1.1 Motivação	1
2 - Fluidos magnéticos	4
2.1 Fluido magnético surfactado	5
2.2 Fluido magnético iônico	6
2.3 Fluido magnético biocompatível	7
2.4 Estabilidade dos fluidos magnéticos	8
2.4.1 Interação dipolar magnética	8
2.4.2 Interação de Van der Waals	9
2.4.3 Interação estérica	10
2.4.4 Interação eletrostática	10
2.5 Aplicações tecnológicas.....	11
2.5.1 Biológicas e biomédicas	11
2.5.2 Industriais	12
2.6 Síntese	13
2.7 Materiais investigados	18
2.8 Estrutura cristalina e comportamento magnético das ferritas	19

2.9 Superparamagnetismo	21
3 - Técnicas de caracterização	24
3.1 Difração de raios-x	24
3.2 Microscopia eletrônica de transmissão	27
3.3 Espectroscopia fotoacústica	30
3.3.1 O efeito fotoacústico	32
3.3.2 Mecanismo de absorção	32
3.3.3 Modelos teóricos	34
3.3.4 Equação da difusão de calor	35
3.3.5 Modelo unidimensional de Rosencwaig-Gersho	37
3.3.6 Produção do sinal acústico	41
3.3.7 Intensidade do sinal fotoacústico	42
3.3.8 Espectroscopia fotoacústica em fluidos magnéticos	43
3.3.9 Aparato Experimental	44
3.4 Espectroscopia Raman	45
3.4.1 O efeito Raman	46
3.4.2 Espectroscopia Raman em ferritas do tipo espinélio	50
3.4.3 Aparato experimental	58
4 – Resultados experimentais	59
5 – Conclusão e perspectivas	68
Referências	70

Lista de figuras

2.1	Representação de um fluido magnético surfactado: as partículas não se aglomeram devido à barreira física formada pelas moléculas do surfactante.....	5
2.2	Representação de um fluido magnético iônico: as partículas não se aglomeram devido à repulsão eletrostática entre elas	7
2.3	Representação de duas partículas de um fluido magnético, onde ν é a espessura da camada protetora (iônica e/ou molecular), D é o diâmetro da partícula, l é a distância entre as superfícies interagentes e r é a distância entre os centros das partículas	9
2.4	Diagrama esquemático do processo de síntese dos fluidos magnéticos à base de óleo mineral e vegetal sem aquecer e aquecido, obtidos a partir da amostra maghemita (PNH8-AO) do grupo 1.....	14
2.5	Diagrama esquemático do processo de síntese dos fluidos magnéticos à base de óleo mineral aquecido obtido a partir da amostra maghemita (PAB01-AO) do grupo 2.....	14
2.6	Célula unitária de uma estrutura espinélio cúbico. As esferas maiores representam os átomos de oxigênio, as esferas negras representam os íons em sítios tetraédricos e as esferas cinza os íons em sítios octaédricos (VERWEY; HEILMANN, 1947)	19

2.7	Variação do campo coercivo (H_{ci}) com o diâmetro (D) da partícula. Esta representação mostra as regiões onde a partícula apresenta monodomínio ($D < D_{máx}$) ou multidomínio ($D > D_{máx}$). Na região em que ($D < D_C$) a partícula possui comportamento superparamagnético (CULLITY, 1972)	21
3.1	Difratograma de raios-X das nanopartículas de maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$), amostra PNH8.....	25
3.2	Difratograma de raios-X das nanopartículas de maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$) amostra PAB01-AO	26
3.3	Micrografia das nanopartículas de maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$) amostra de FMPAB01 obtida por Microscopia eletrônica de transmissão	28
3.4	Histograma da polidispersão das nanopartículas de maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$) amostra de FMPAB01 resultante da contagem dos diâmetros das nanopartículas nas micrografias obtida por microscopia eletrônica de transmissão. O melhor ajuste é representado pela linha contínua e foi encontrado usando a distribuição log-normal dada pela equação 3.2	29
3.5	Representação de uma célula fotoacústica (IZIDA, T., 2007)	32
3.6	Mecanismo de absorção óptica para três amostras com características diferentes. À distância l_p representa a penetração onde a radiação é reduzida a $1/e$	33
3.7	Efeito da difusão de calor em uma amostra a partir de um pulso	34
3.8	Representação do fluxo de calor através de um elemento de volume dV	36
3.9	Representação de uma célula fotoacústica para o modelo de difusão unidimensional de Rosencwaig and Gersho (BENTO, 1987)	38

3.10	Distribuição de temperatura para vários ωt na camada de gás em contato com a superfície da amostra (CESAR, 1985)	41
3.11	Espectro fotoacústico de duas amostras de magnetita – CMF (CMF1 e CMF2) e duas amostras de ferrita de cobalto – UMF (UMF1 e UMF2) (OLIVEIRA, et al., 2002).....	43
3.12	Montagem experimental utilizada para obtenção dos espectros de fotoacústica (AVELINO et al., 2006)	45
3.13	Espectro Raman à temperatura ambiente de um monocristal de silício exibindo a diferença de intensidade para os espalhamentos Stokes e anti-Stokes (SANTOS, 2008)	48
3.14	Mecanismo de espalhamento de um fóton de energia $\hbar\omega_E$ (SANTOS, 2008)	48
3.15	Representação dos modos normais de vibração ativos em Raman para a estrutura espinélio cúbica (VERBLE, 1974)	51
3.16	Espectro Raman de nanopartículas de maghemita sem cobertura de ácido oleico (amostra PNH8), obtido para diferentes potências de excitação (0,2; 0,3; 0,5; 0,8; 1,2 mW)	54
3.17	Espectro Raman de nanopartículas de maghemita sem cobertura de ácido oleico (amostra PNH8), obtido para diferentes potências de excitação (2,0; 3,1; 5,0; 8,0; 12,0 mW)	54
3.18	Espectro Raman de nanopartículas de maghemita funcionalizada com ácido oleico (amostra PNH8-AO), obtido para diferentes potências de excitação (0,2; 0,3; 0,5; 0,8; 1,2 mW)	55

3.19	Espectro Raman de nanopartículas de maghemita funcionalizada com ácido oleico (amostra PNH8-AO), obtido para diferentes potências de excitação (2,0; 3,1; 5,0; 8,0; 12,0 mW)	55
3.20	Espectro Raman de nanopartículas de maghemita sem cobertura de ácido oleico (amostra PAB01), obtido para diferentes potências de excitação (0,2; 0,3; 0,5; 0,8; 1,2 mW)	56
3.21	Espectro Raman de nanopartículas de maghemita sem cobertura de ácido oleico (amostra PAB01), obtido para diferentes potências de excitação (2,0; 3,1; 5,0; 8,0; 12,0 mW)	56
3.22	Espectro Raman de nanopartículas de maghemita funcionalizada com ácido oleico (amostra PAB01-AO), obtido para diferentes potências de excitação (0,2; 0,3; 0,5; 0,8; 1,2 mW)	57
3.23	Espectro Raman de nanopartículas de maghemita funcionalizada com ácido oleico (amostra PAB01-AO), obtido para diferentes potências de excitação (2,0; 3,1; 5,0; 8,0; 12,0 mW)	57
3.24	Detalhe do esquema experimental das medidas Raman	58
4.1	Espectro de fotoacústica da amostra FMOM-S (sem aquecer) com as respectivas diluições	60
4.2	Espectro de fotoacústica da amostra FMOM (aquecida) com as respectivas diluições (MORAIS et al., 2009)	61
4.3	Espectro de fotoacústica da amostra FMOV-S (sem aquecer) com as respectivas diluições	61

4.4	Espectro de fotoacústica da amostra FMOV (aquecida) com as respectivas diluições	62
4.5	Área normalizada versus a concentração normalizada da nanopartícula (amostra FMOM-S). A área sob o espectro fotoacústico foi obtida a partir do espectro obtido na faixa de comprimento de onda 0,64 a 0,83 μm	64
4.6	Área normalizada versus a concentração normalizada da nanopartícula (amostra FMOM). A área sob o espectro fotoacústico foi obtida a partir do espectro obtido na faixa de comprimento de onda 0,64 a 0,83 μm (MORAIS et al., 2009).	65
4.7	Área normalizada versus a concentração normalizada da nanopartícula (amostra FMOV-S). A área sob o espectro fotoacústico foi obtida a partir do espectro obtido na faixa de comprimento de onda 0,64 a 0,83 μm	65
4.8	Área normalizada versus a concentração normalizada da nanopartícula (amostra FMOV). A área sob o espectro fotoacústico foi obtida a partir do espectro obtido na faixa de comprimento de onda 0,64 a 0,83 μm	66

Lista de tabelas

2.1	Amostras investigadas	18
3.1	Dados de difração de raios-X	26
3.2	Posição dos picos de difratograma de raios-X da amostra PNH8, comparados com a ficha padrão JCPDS-ICDD (9-629) da magnetita (Fe_3O_4) e (1346) da maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$)	27
3.3	Posição do pico de difração de raios-X da amostra PAB01, comparado com a ficha padrão JCPDS-ICDD (1346) da maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$)	27
3.4	Dados da microscopia eletrônica de transmissão	29
3.5	Frequência dos modos vibracionais da magnetita em diferentes estudos	52
3.6	Frequência dos modos vibracionais da maghemita em diferentes estudos	52
4.1	Parâmetros obtidos	66

Lista de abreviaturas e símbolos

Fe_3O_4 - magnetita

$\gamma - Fe_2O_3$ - maghemita

FMOM-S – fluido magnético à base de óleo mineral sem aquecer

FMOM – fluido magnético à base de óleo mineral (aquecido)

FMOV-S – fluido magnético à base de óleo vegetal sem aquecer

FMOV – fluido magnético à base de óleo vegetal (aquecido)

FMPAB01 – fluido magnético à base de óleo mineral

PNH8 – amostra de maghemita pó sem cobertura

PNH8-AO – amostra de maghemita pó coberta com ácido oleico

PAB01 – amostra de maghemita pó sem cobertura

PAB01-AO – amostra de maghemita pó coberta com ácido oleico

MET- microscopia eletrônica de transmissão

AO – ácido oleico

pH – potencial hidrogeniônico

rpm – rotação por minuto

T_c - temperatura de Curie

v- espessura da camada protetora

D - diâmetro da partícula

l - distância entre as superfícies interagentes

r - distância entre os centros das partículas

\vec{m}_1 - momento magnético 1

\vec{m}_2 - momento magnético 2

μ_0 - permeabilidade magnética

E_{dd} - interação dipolar magnética
 E_V - interação de Van der Waals
 E_r - interação estérica
 E_{EL} - interação eletrostática
 A - constante de Hamaker
 ξ - concentração de moléculas
 K_B - constante de Boltzmann
 T - temperatura absoluta do sistema
 ρ - densidade superficial
 f_k - força iônica
 n_i - concentração de íons
 N_A - número de Avogadro
 e - carga elementar
 ε - constante dielétrica
 K_aV - barreira de energia de anisotropia
 V_0 - volume crítico
 V_h - volume hidrodinâmico
 η - viscosidade do fluido
 m - momento magnético
 H - campo magnético
 k - fator de correção
 β - largura a meia altura
 θ - ângulo do pico mais intenso
 D_M - diâmetro médio obtido por raios-X
 D_{MET} - diâmetro médio obtido por microscopia eletrônica de transmissão
 σ - desvio padrão
 L_0 - comprimento da amostra
 L_β - comprimento de absorção óptica
 α_T - difusividade térmica

ω_0 - frequência de modulação
 f - frequência do chopper mecânico
 μ - comprimento de difusão térmica
 σ_s - coeficiente complexo de difusão térmica
 η_A - eficiência quântica não radioativa.
 $\vec{\Phi}$ - fluxo de calor
 k_C - condutividade térmica
 $T_\theta(\vec{r}, t)$ - função que descreve a temperatura
 ρ_1 - densidade de massa
 c - calor específico
 L - comprimento da célula fotoacústica
 λ_L - comprimento de onda
 β_A - coeficiente de absorção óptica
 $2\pi\mu_g$ - espessura da camada limite de gás
 α - tensor de polarizabilidade
 ω_E - frequência de vibração
 K - constante de proporcionalidade
 D_{MAX} - diâmetro máximo
 D_C - diâmetro crítico
 λ - comprimento de onda de raios-X
 \hbar - constante de Planck

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

Atualmente, a nanociência e a nanotecnologia não são mais promessas para o futuro, elas já estão presentes no mercado mundial sob a forma de produtos tecnologicamente sofisticados. A nanotecnologia é uma área muito ampla e interdisciplinar uma vez que se baseia nos mais diversificados tipos de materiais (polímeros, cerâmicas, metais, semicondutores, compósitos e biomateriais) nanoestruturados em escala nanométrica - nanoestruturados – de modo a formar blocos de construção (*building blocks*) como *clusters*, nanopartículas, nanotubos e nanofibras, que por sua vez são formados a partir de átomos ou moléculas. Dessa forma, a síntese controlada desses blocos de construção e seu subsequente arranjo para formar materiais e/ou dispositivos nanoestruturados constituem os objetivos centrais da nanotecnologia (DURAN et al., 2006).

Dentro desse cenário promissor uma categoria de nanomateriais vem ganhando importante destaque nas últimas décadas: os fluidos magnéticos. Esses materiais apresentam uma grande versatilidade, pois unem propriedades dos materiais no estado líquido com propriedades magnéticas presente em sólidos. Fluidos magnéticos são suspensões coloidais ultra-estável (MORAIS et al., 2001), consistindo de partículas de tamanho nanométrico, principalmente à base de óxidos de ferro (ferritas), dispersos em um solvente apropriado, tendo portanto, comportamento superparamagnético.

O principal desafio encontrado nos métodos desenvolvidos para a preparação de fluidos magnéticos é a obtenção de sistemas dispersos com controle do tamanho, da forma

e das propriedades físico-química superficiais. O domínio sobre as variáveis durante a síntese, por exemplo, possibilita um maior controle sobre as características das partículas (cristalinidade, distribuição de tamanho, formato e estabilidade química), que por sua vez influenciam as propriedades magnéticas dos materiais, determinando sua aplicação tecnológica (DURAN et al., 2006).

Por associarem o magnetismo, característica de sólidos, a uma matriz líquida, os fluidos magnéticos constituem uma classe importantíssima de novos materiais com inúmeras aplicações como, por exemplo, a utilização de fluidos magnéticos em transformadores com o objetivo de aumentar a capacidade de isolamento e resfriamento (SEGAL et al., 2000; SARTORATO et al., 2005). Esta aplicação deu origem ao projeto de pesquisa e desenvolvimento de óleos isolantes magnéticos para transformadores, e vem sendo liderada pelo Grupo de Nanoestruturas Semicondutoras e Magnéticas do Instituto de Física da Universidade de Brasília - UnB.

O transformador é um equipamento importante na malha elétrica e suas aplicações se estendem desde grandes indústrias a pequenos consumidores. Devido à importância desse dispositivo o seu perfeito funcionamento é fundamental para que haja garantia da operação de um sistema elétrico. Falhas no funcionamento dos transformadores de potência podem causar sérios danos econômicos nos mais variados setores da sociedade (ALMEIDA et al., 2007). Nos transformadores de médio e grande porte são usados óleos minerais isolantes, diamagnético, para o processo de refrigeração. Porém, o processo de convecção apresenta baixa eficiência no procedimento da troca de calor, ocasionando consideráveis perdas de energia (MORAIS, 2007). Contudo, no desenvolvimento do projeto citado, estudos revelam que fluidos magnéticos diluídos compostos por nanopartículas de maghemita funcionalizada em ácido oleico e dispersas em óleo isolante mineral ou vegetal, apresentam propriedades elétricas adequadas para sua utilização em transformadores. Assim, com esta tecnologia, espera-se que os transformadores sejam refrigerados com mais eficiência e não dissipem tanta energia.

O desenvolvimento de fluidos magnéticos para utilização em transformadores de alta voltagem inicia-se com o processo de síntese de nanopartículas que, após serem funcionalizadas com moléculas orgânicas, possam ser dispersas em óleo, seja ele mineral ou vegetal isolante, resultando em dispersões coloidais estáveis com propriedades elétricas

adequadas, capaz de operar nas temperaturas elevadas do transformador, por longos períodos de tempo.

Esta dissertação tem como objetivo investigar o efeito da diluição sobre a cobertura superficial de nanopartículas magnéticas em amostras de fluidos magnéticos à base de óleo mineral isolante parafínico e vegetal isolante Envirotemp[®] FR3[™]. Com este propósito, a técnica de espectroscopia fotoacústica foi utilizada na caracterização dos fluidos. Em particular, apesar da simplicidade instrumental da espectroscopia fotoacústica, os dados experimentais obtidos de amostras de fluidos magnéticos, revelam detalhes importantes em relação às propriedades da nanopartícula, da estrutura da superfície da nanopartícula bem como as características da camada de cobertura (OLIVEIRA et al., 2002).

Esta dissertação foi organizada da seguinte forma: no Capítulo 2 são descritos os tipos de fluidos magnéticos, os parâmetros associados às nanopartículas para alcançar a estabilidade coloidal, aplicações tecnológicas, síntese de nanopartículas, materiais investigados, estrutura cristalina e comportamento magnético das ferritas enfatizando o superparamagnetismo. No capítulo 3 são abordadas as técnicas de caracterização, como difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia fotoacústica e espectroscopia Raman. Por fim, os resultados e discussões de fotoacústica são relatados no Capítulo 4 e as conclusões gerais no Capítulo 5 finalizam o trabalho.

Capítulo 2

Fluidos magnéticos

Fluidos magnéticos são sistemas coloidais ultra-estáveis consistindo de nanopartícula monodomínio magnético dispersa em líquido carreador orgânico ou inorgânico (MORAIS et al., 1999). Esses materiais possuem as características físicas do líquido carreador associadas à capacidade de resposta a um campo magnético aplicado.

Relatos históricos mostram que as primeiras tentativas para produzir fluidos magnéticos foram realizadas em 1779 por Knight, seguidos por Bitter e Elmore (TOURINHO et al., 1998). Embora não totalmente estáveis esses colóides são semelhantes aos empregados atualmente. Com o objetivo de utilizá-lo em ambientes de baixa gravidade, Papell produziu em 1965 para a NASA, o primeiro fluido magnético ultra-estável utilizado para a movimentação de combustível em propulsores de foguetes (PAPELL, 1965).

Entre 1965 e 1969, fluidos magnéticos começaram a ser produzidos em querosene e outros solventes como água, fluorocarbono e ésteres. É interessante notar que até o primeiro trimestre da década de 70 tais fluidos foram obtidos pela suspensão de partículas usando-se o processo de moagem (ROSENSWEIG, 1975). Ainda, na década de 70, o método químico proposto por Khalafalla e Reimers permitiu a produção de fluidos surfactados à base de magnetita (KHALAFALLA; REIMERS, 1973). Por outro lado, a síntese química proposta por Massart, em 1979, permitiu que nanopartículas de magnetita pudessem ser dispersas em solventes polares, sem a necessidade de surfactante (MASSART, 1981). O método de Massart tornou-se o mais utilizado por ser mais rápido e

prático que o método de moagem, além de permitir melhor controle sobre a dispersão do diâmetro das partículas.

Sendo assim, para uma particular aplicação de fluidos magnéticos, é necessário entender o comportamento do sistema de partículas magnéticas, com implicações práticas importantes. Apresentamos a seguir alguns tipos de fluidos magnéticos.

2.1 Fluido magnético surfactado

Durante a síntese de nanopartículas magnéticas é introduzido um agente tensoativo, denominado surfactante. Este é derivado dos termos Surface active agent – Agente ativo de superfície (HUNTER, 1994). Surfactante são moléculas que apresentam um grupo polar (hidrofílico) que se liga à superfície da nanopartícula, enquanto a parte apolar (hidrofóbica) fica voltada para o solvente, ou seja, o líquido carreador. Esse agente dispersante que adere à superfície da nanopartícula forma uma barreira física (ROSENSWEIG, 1975) contra a aglomeração (repulsão estérica), proporcionando a estabilidade do colóide, conforme se observa na figura 2.1.

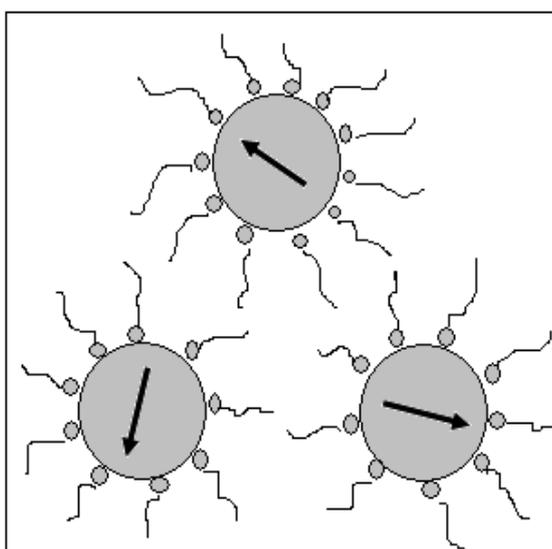


Figura 2.1: Representação de um fluido magnético surfactado: as partículas não se aglomeram devido à barreira física formada pelas moléculas do surfactante.

Podemos organizar de duas formas a camada de surfactante sobre a superfície das nanopartículas: Se as partículas estão dispersas em um meio apolar, como o óleo, apenas

uma camada de surfactante é necessária para formar a cobertura externa hidrofóbica. Por outro lado, se as partículas estiverem dispersas em um meio polar, como a água, uma dupla camada de surfactante é necessária para formar a cobertura hidrofílica. Esses procedimentos garantem a qualidade do fluido magnético.

2.2 Fluido magnético iônico

Fluidos magnéticos iônicos são caracterizados pela presença de densidade de carga elétrica em torno da superfície das nanopartículas magnéticas. A densidade é estabelecida a partir de reações ácido-base associada à superfície da nanopartícula. Normalmente, o líquido carreador é a água, e o pH da solução pode variar entre 2 a 12, determinando a densidade e o sinal da carga na superfície da partícula (FANYAO; MORAIS, 2000).

A estabilidade coloidal dos fluidos magnéticos iônicos é obtida por meio da repulsão eletrostática entre as partículas, graças à presença e possibilidade de modulação da densidade de carga elétrica criada na superfície das nanopartículas (BACRI; PERZYNSKY, 1986). Neste caso, a densidade de carga superficial e a força iônica do meio devem ser precisamente controladas de modo que a repulsão eletrostática compense a atração dipolar magnética que favorece a precipitação das nanopartículas.

Nos fluidos magnéticos iônicos, em meio aquoso com baixo pH, surge uma densidade de cargas positivas devido à transferência de prótons do meio para a superfície da nanopartícula. Analogamente, uma densidade de cargas negativas na superfície da nanopartícula é obtida para fluidos magnéticos iônicos com altos valores de pH, que resulta da transferência de prótons da superfície da nanopartícula para o meio aquoso, deixando, pois, átomos de oxigênio carregados negativamente na superfície da nanopartícula (MORAIS et al., 2006), de acordo com a figura 2.2.

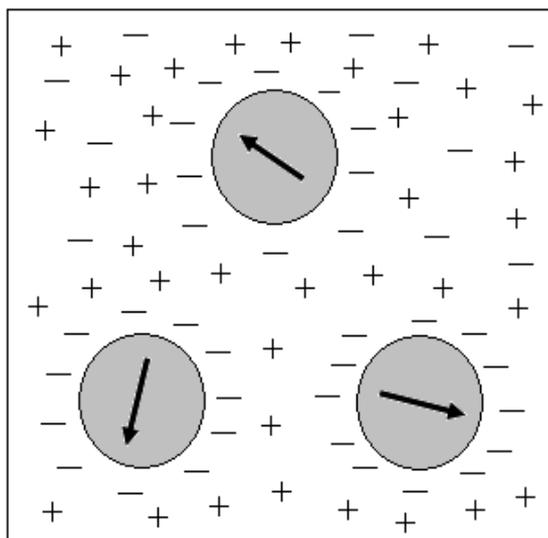


Figura 2.2: Representação de um fluido magnético iônico: as partículas não se aglomeram devido à repulsão eletrostática entre elas.

2.3 Fluido magnético biocompatível

Fluidos magnéticos biocompatíveis são aqueles constituídos por um núcleo magnético encapsulado por moléculas biocompatíveis e dispersos em meio fisiológico tornando-se um colóide ultra-estável (MORAIS et al., 2005). Normalmente fluidos magnéticos biocompatíveis utilizam água como meio carreador (SAFARIK; SAFARIKOVA, 2002), facilitando a organização da molécula na superfície da nanopartícula.

No processo de cobertura de nanopartículas magnéticas podem ser usadas moléculas biocompatíveis como por exemplo: peptídeo (TIEFENAUER et al., 1993), citrato (DOMINGO et al., 2001), entre outros. Porém, para adsorção, as moléculas devem possuir mais de um grupo funcional encarregado de peptizar as partículas em um meio, fornecendo cargas elétricas, através de equilíbrios químicos do tipo ácido-base. Além disso, a natureza físico-química e as propriedades da camada molecular quimiosorvida na superfície da nanopartícula desempenham um papel importante na estabilidade do fluido magnético (LACAVA et al., 1999).

A biocompatibilidade de fluidos magnéticos depende da adequação do pH, salinidade e toxicidade (LACAVA et al., 1999). Entretanto, um fluido convencional não apresenta tais adequações para ser aplicado em meio biológico. Além disso, nanopartículas

sem cobertura adequada não podem ser usadas diretamente em aplicações biológicas, pois serão reconhecidas como corpos estranhos.

De forma geral, as nanopartículas magnéticas contidas em um fluido têm recebido atenção especial por oferecem uma variedade de aplicações em diversos campos da nanotecnologia.

2.4 Estabilidade dos fluidos magnéticos

Fluidos magnéticos são considerados estáveis quando as nanopartículas magnéticas que o constituem permanecem em suspensão por longo período.

Partículas magnéticas pequenas acrescidas da agitação térmica do líquido dispersante já seriam suficientes para manter a estabilidade do fluido magnético devido ao movimento Browniano que dificulta a sedimentação das partículas pela ação da força gravitacional (DAOUD; WILLIANS, 1999). No entanto, as interações atrativas (dipolar magnética e Van der Waals) entre partículas tendem a desestabilizar o colóide, levando-o à aglomeração e posterior floculação. Para evitar esse problema é preciso balancear as interações que atuam entre as partículas e da partícula com moléculas do líquido carreador. É necessário acrescentar à superfície das nanopartículas uma camada de cargas elétricas (repulsão eletrostática) ou adsorver moléculas na mesma (repulsão estérica) (ROSENSWEIG, 1975), denominadas interações repulsivas. Estas interações repulsivas estabilizarão o colóide mantendo as partículas em suspensão no meio, sendo possível utilizá-lo em diversas aplicações.

As equações que serão apresentadas a seguir podem ser utilizadas para estimar os parâmetros associados às nanopartículas que levem à estabilidade dos fluidos magnéticos contra a floculação (figura 2.3).

2.4.1 Interação dipolar magnética

Fluidos magnéticos típicos contêm aproximadamente 10^{16} partícula/cm³ (SOUSA et al., 2001). Assim, a probabilidade de ficarem aglomeradas devido à atração dipolar

magnética é elevada. Nessas condições para melhor visualização das interações entre os dipolos magnéticos (interação atrativa), devemos considerar duas partículas separadas por uma distância r (centro a centro), conforme representado na figura 2.3.

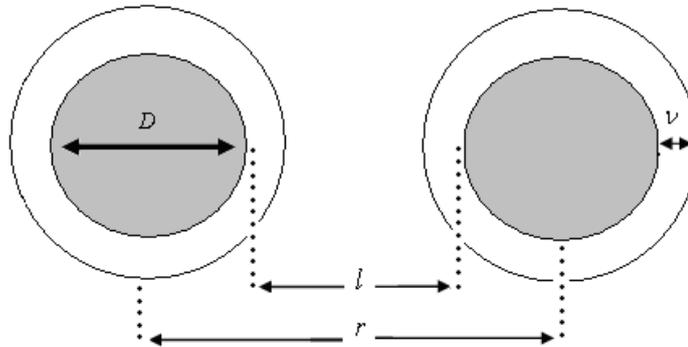


Figura 2.3: Representação de duas partículas de um fluido magnético, onde ν é a espessura da camada protetora (iônica e/ou molecular), D é o diâmetro da partícula, l é a distância entre as superfícies interagentes e r é a distância entre os centros das partículas.

A energia de interação entre duas partículas com momento magnético \vec{m}_1 e \vec{m}_2 é dada por (ROSENSWEIG, 1997):

$$E_{dd} = \frac{1}{4\pi\mu_0} \left[\frac{\vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2}{r^3} - \frac{3}{r^5} (\vec{m}_1 \cdot \vec{r})(\vec{m}_2 \cdot \vec{r}) \right], \quad (2.1)$$

onde $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H.m é a permeabilidade magnética do vácuo.

2.4.2 Interação de Van der Waals

A interação de Van der Waals é também atrativa. Surge espontaneamente por causa das flutuações da energia associada ao dipolo elétrico. Assim, a energia de interação de Van der Waals (E_v) entre duas partículas esféricas idênticas é dada por (ROSENSWEIG, 1997):

$$E_v = -\frac{A}{6} \left[\frac{2}{l^2 + 4l} + \frac{2}{(l+2)^2} + \ln \frac{l^2 + 4l}{(l+2)^2} \right], \quad (2.2)$$

onde l é a distância entre as superfícies interagentes. A é a conhecida constante de Hamaker, sendo da ordem de 10^{-19} N.m para amostras de fluidos magnéticos de magnetita e maghemita em hidrocarbonetos. Esta constante depende do número de átomos por unidade de volume e da polarizabilidade do meio.

2.4.3 Interação estérica

O objetivo da interação estérica é evitar a ocorrência de aglomeração entre nanopartículas de fluidos magnéticos surfactados. Para isto deverá existir um mecanismo de repulsão (interação repulsiva) que utiliza longas cadeias moleculares adsorvidas na superfície da nanopartícula. Essas cadeias se agregam formando uma barreira e realizando um trabalho mecânico de repulsão.

A energia de repulsão estérica por unidade de área entre duas partículas esféricas idênticas é dada por (ROSENSWEIG, 1997):

$$\frac{E_r}{K_B T} = \frac{\pi D^2 \xi}{2} \left[2 - \frac{l+2}{t} \ln \left(\frac{1+t}{1+l/2} \right) - \frac{l}{t} \right], \quad (2.3)$$

onde l foi definido na seção 2.4.2, ξ representa a concentração de moléculas adsorvidas na superfície da nanopartícula, $t = 2\nu/D$, sendo ν é a espessura da camada protetora (iônica e/ou molecular), D é o diâmetro da partícula, K_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta do sistema.

2.4.4 Interação eletrostática

A interação eletrostática é outro tipo de interação repulsiva. É usada para obter a estabilidade de fluidos magnéticos iônicos. As nanopartículas desses fluidos possuem uma dupla camada elétrica em torno da superfície, formada por duas partes: a parte interna, com

íons adsorvidos e uma região difusa, na qual se distribuem os contra-íons em excesso e os co-íons (SHAW, 1975).

A energia associada à repulsão eletrostática entre duas esferas idênticas com densidade superficial ρ , em um solvente iônico de constante dielétrica ε e a força iônica $f_K = \sum_i n_i Z_i^2$, em que n_i é a concentração de íons de carga Z_i dispersos no solvente é dada por (BOCKRIS, 1993):

$$E_{EL} = \frac{\pi\rho^2 D^4}{4\varepsilon r} \exp\left(\frac{-r}{\lambda_{BK}}\right), \quad (2.4)$$

onde $\lambda_{BK} = 2 \times 10^3 N_A e^2 \frac{f_K}{\varepsilon K_B T}$, N_A é o número de Avogadro, e a carga elementar, K_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta do sistema.

2.5 Aplicações tecnológicas

Atualmente, com o advento da nanociência e da nanotecnologia, as nanopartículas magnéticas têm encontrado inúmeras aplicações biológicas, biomédicas, industriais (MASSART et al., 1995) entre outras. Porém, para aplicações dos fluidos magnéticos é necessário que as partículas sejam quimicamente estáveis, tenham um tamanho adequado para produzir soluções coloidais (TOURINHO et al., 1990) e possuam grande poder de magnetização.

Algumas das aplicações biológicas, biomédicas e industriais mais relevantes das nanopartículas magnéticas são consideradas a seguir.

2.5.1 Biológicas e biomédicas

Para aplicações de natureza biológica e biomédica foram desenvolvidos fluidos magnéticos biocompatíveis (OLIVEIRA et al., 2006). O comportamento magnético das

nanopartículas desses fluidos é distribuído por todo líquido. Assim, as nanopartículas podem ser guiadas ou localizadas em um alvo específico por gradientes de campos magnéticos externos (LACAVA et al., 1999).

Entre as aplicações biológicas mais importantes destacam-se as biomédicas. De maneira geral compreendem as que envolvem sua administração *in vivo* classificada como terapêuticas e diagnósticas e *in vitro* compreendendo essencialmente as aplicações diagnósticas. Nas aplicações biomédicas as nanopartículas devem atravessar a parede dos vasos sanguíneos e se acumular especificamente nas células alvo, sem dano às células normais. Estas características podem ser atingidas por meio do recobrimento das nanopartículas com um material biologicamente ativo (DURAN et al., 2006). Por outro lado, em vez de estarem na forma de um fluido magnético, as nanopartículas magnéticas podem estar encapsuladas em lipossomas (YANASE et al., 1998), vesículas similares a estruturas celulares, que apresentam características adequadas para aplicações biomédicas.

Em particular, existem na literatura vários trabalhos relacionados à utilização de fluidos magnéticos em aplicações biomédicas, dentre algumas podemos citar: a magnetohipertermia e carreadores de drogas (PAVON; OKAMOTO, 2007) na terapia do câncer, agentes de contrastes em imagens de ressonância magnética nuclear no diagnóstico de câncer (CLEMENT et al., 1991), na separação magnética de células ou moléculas biológicas variadas (SAFARIK; SAFARIKOVA, 2002), em marcadores para células alvo (GODOY MORAIS et al., 2004), entre outras.

2.5.2 Industriais

O avanço tecnológico no campo industrial está intimamente ligado ao melhoramento no processo de síntese de fluidos magnéticos, sendo a maioria deles baseados em solventes apolares. Dentre algumas aplicações dos fluidos magnéticos podemos citar sua utilização em dispositivos acústicos como, por exemplo, o alto falante (*site* DA LIQUIDS RESEARCH LIMITED). Neste dispositivo o fluido magnético é utilizado para dissipar o calor emitido por suas bobinas magnéticas melhorando a qualidade do som gerado. Como separador magnético (CUNHA; SOBRAL, 2004) de materiais, por exemplo, na área ambiental, onde as nanopartículas magnéticas podem ser utilizadas

durante a coleta, recuperação e limpeza da área afetada por um vazamento de óleo. Em tintas magnéticas (códigos de barras) (*site* DA LIQUIDS RESEARCH LIMITED) entre outras aplicações.

Além dessas aplicações consolidadas temos também a utilização de fluidos magnéticos em transformadores, que vem sendo desenvolvido pelo Grupo de Nanoestruturas e Semicondutoras e Magnéticas do Instituto de Física da Universidade de Brasília - UnB, com o objetivo de aumentar a capacidade de isolamento e resfriamento (SARTORATTO et al., 2005).

2.6 Síntese

Nos últimos anos, as técnicas de síntese de fluidos magnéticos vêm sendo aprimoradas e há vários trabalhos na literatura mostrando os progressos na preparação de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (THOREK et al., 2006).

As nanopartículas magnéticas podem ser preparadas por técnicas físicas e químicas ou uma mistura de ambas. As técnicas físicas incluem a deposição de vapor (GLAVEE et al., 1991), a redução de tamanho por meio de moagem de partículas micrométricas (CHINNASAMY et al., 2001) entre outras. Entre alguns métodos químicos podemos citar: a microemulsão (MOUMEN; PILENI, 1996) e a coprecipitação por meio de hidrólise alcalina em meio aquoso (MASSART, 1981).

Neste trabalho serão tratados os procedimentos de síntese de dois grupos (1 e 2) de nanopartículas de magnetita, a que deram origem às nanopartículas de maghemita, sendo esta a componente fundamental dos fluidos investigados nesse trabalho.

As amostras de maghemita coberta com ácido oleico foram obtidas utilizando-se o procedimento padrão encontrado na literatura (VAN EWIJK et al., 1999) e, pode ser resumida por três passos principais: a produção da nanopartícula de magnetita, oxidação da mesma e o tratamento da superfície para adsorção de ácido oleico. Em seguida, as nanopartículas são dispersas em um solvente adequado para produção do fluido magnético. As figuras 2.4 e 2.5 apresentam o diagrama esquemático do processo de síntese de nanopartículas. Todas as amostras estudadas nesse trabalho foram preparadas no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás – UFG.

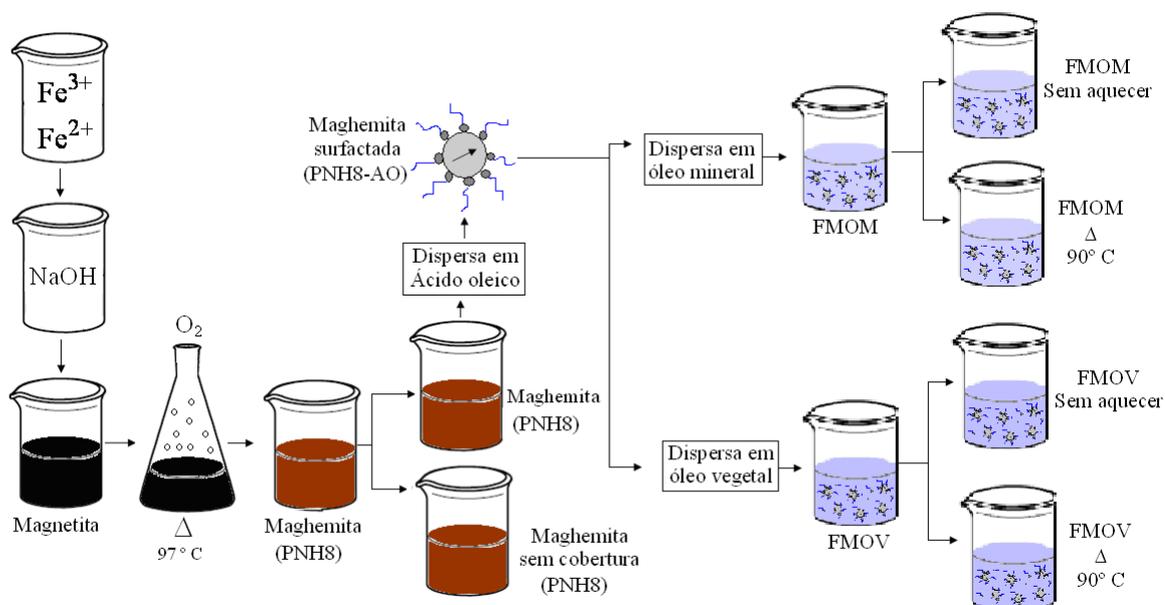


Figura 2.4: Diagrama esquemático do processo de síntese dos fluidos magnéticos à base de óleo mineral e vegetal sem aquecer e aquecido, obtidos a partir da amostra maghemita (PNH8-AO) do grupo 1.

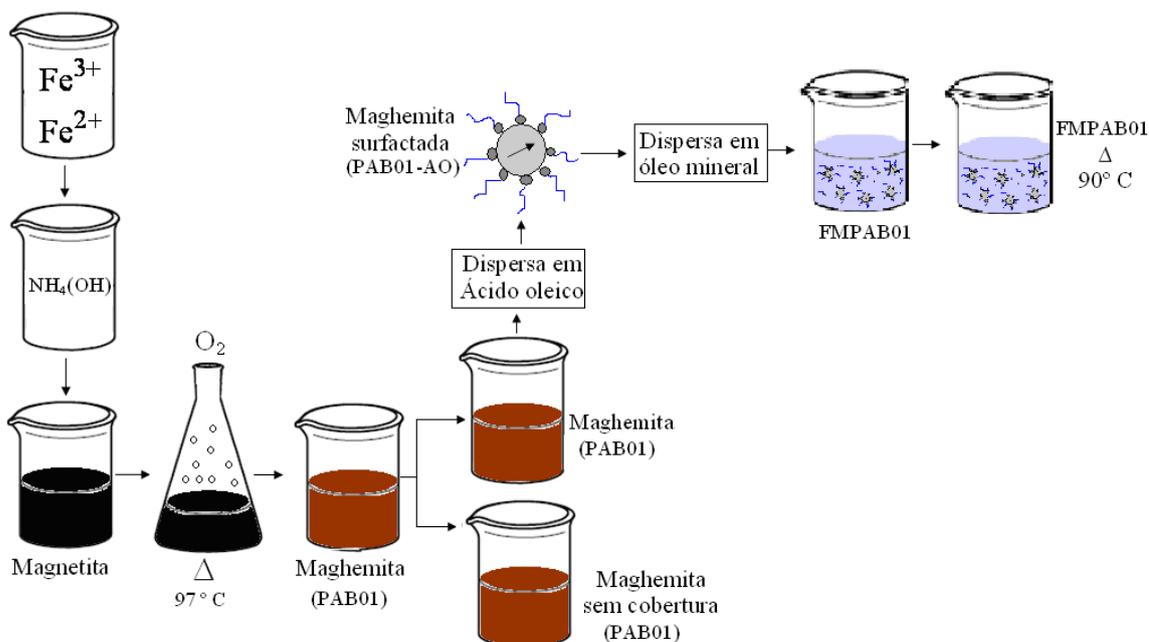


Figura 2.5: Diagrama esquemático do processo de síntese dos fluidos magnéticos à base de óleo mineral aquecido obtido a partir da amostra maghemita (PAB01-AO) do grupo 2.

Coprecipitação

As nanopartículas de magnetita, obtidas pelo método de coprecipitação química em meio alcalino dos íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} , serão descritas a seguir.

Grupo 1

Primeiramente dissolveu-se 7,46 g de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ e 20,57 g de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ em 500 mL de água destilada. Essa mistura foi adicionada a 500 mL de hidróxido de sódio (NaOH) $1,5 \text{ mol/L}^{-1}$ à velocidade constante sob agitação mecânica de 2000 rpm à temperatura ambiente.

Grupo 2

Semelhante ao processo anterior dissolveu-se 10,93 g $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ e 27,03 g de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ em 1140 mL de água destilada contendo 10 mL de ácido clorídrico (HCL) para evitar a hidrólise. Essa mistura foi adicionada a 60 mL de uma solução de hidróxido de amônio ($NH_4(OH)$) a 25% sob agitação mecânica de 2000 rpm, à temperatura ambiente.

Os processos de nucleação e crescimento das nanopartículas de magnetita iniciam-se ao se adicionar à solução contendo íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} a solução alcalina. O precipitado negro e magnético formado foi isolado por decantação e lavado com água destilada até obter um pH igual a 7. O próximo passo consiste na oxidação das partículas de magnetita pelo método de borbulhamento de oxigênio.

Oxidação por borbulhamento de oxigênio

Ao material precursor sólido ainda úmido, formado por nanopartículas de magnetita, foi adicionada água destilada e o pH foi ajustado para 3,5 com uma solução de ácido clorídrico (HCL) $1,0 \text{ mol/L}$. A suspensão foi submetida a aquecimento a 97° C e

borbulhamento de oxigênio, sob agitação magnética. Foram utilizados dois diferentes tempos de oxidação por borbulhamento de O_2 : 3 e 7 horas. Após resfriamento, a suspensão foi centrifugada e o sólido foi lavado várias vezes, sendo posteriormente separado por centrifugação.

Após oxidação as amostras de magnetita dos grupos 1 e 2, foram separadas cada uma em dois lotes. Um dos lotes dos grupos 1 e 2 deram origem às amostras oxidadas não cobertas nomeada PNH8 e PAB01 respectivamente. O outro lote dos grupos 1 e 2 foram submetidos ao processo de recobrimento com ácido oléico sendo nomeada PNH8-AO e PAB01-AO respectivamente conforme descrito a seguir.

Recobrimento das nanopartículas com ácido oléico

O recobrimento iniciou-se com a magnetita oxidada ainda úmida. Esta foi suspensa em 100 mL de água destilada sob agitação magnética e o pH ajustado para 6 com solução de hidróxido de amônio ($NH_4(OH)$) 25%. Sobre a suspensão (amostras do grupo 1 e 2), à temperatura ambiente, foram adicionados 30 mL de ácido oléico sendo que apenas na amostra do grupo 2 além do ácido oleico foi acrescentado 2 mL de oleilamina, sob agitação por 30 minutos.

A fase orgânica composta pelas nanopartículas revestidas com ácido oléico (amostra surfactada) foi isolada da fase aquosa em funil de decantação e lavada 3 vezes com etanol. O processo de lavagem é necessário para retirar o excesso de ácido oleico, obtendo-se por centrifugação os sólidos, dos quais uma parte foi separada para caracterização e a outra para a preparação dos fluidos magnéticos.

Preparação de fluidos magnéticos

As nanopartículas revestidas com ácido oleico tiveram o excesso de etanol removido com fluxo de nitrogênio. Após este processo foram preparados os fluidos magnéticos orgânicos, utilizando como solvente óleo mineral isolante parafínico e óleo vegetal isolante Envirotemp[®] FR3[™].

O óleo mineral isolante é obtido do petróleo bruto, através da destilação fracionada e tratamento físico-químico (TURUNEN et al., 1995), sendo destinado à utilização em transformadores, chaves elétricas, reatores, disjuntores etc. Atualmente o óleo mineral isolante parafínico comercializado pela Petrobrás é do tipo B (ÓLEO ISOLANTE). Já o óleo vegetal isolante denominado fluido Envirotemp[®] FR3[™] é um material dielétrico resistente ao fogo, à base de éster natural, sendo também formulado para aplicações em transformadores (MANUAL B900-00092P).

O fluido magnético, utilizando as amostras recoberta com ácido oleico (grupo 1), foi obtido adicionando-se 4 g de nanopartícula em 100 mL de óleo mineral isolante parafínico dando origem aos fluidos magnéticos à base de óleo mineral sem aquecer (FMOM-S). A mesma quantidade de nanopartícula coberta com ácido oleico foi adicionada em 100 mL de óleo vegetal Envirotemp[®] FR3[™] originando as amostras de fluido magnético à base de óleo vegetal sem aquecer (FMOV-S). Entretanto, estes fluidos foram separados cada um em duas partes. Uma parte deu origem aos fluidos magnéticos sem aquecer, os quais receberam a nomenclatura das siglas apresentadas anteriormente. A outra parte foi submetida ao aquecimento a 90° C sob vácuo por 80 horas, sendo nomeadas FMOM (fluido magnético à base de óleo mineral aquecido) e FMOV (fluido magnético à base de óleo vegetal aquecido).

O último fluido produzido é denominado fluido magnético à base de óleo mineral (FMPAB01-AO) onde foi utilizada a amostra oxidada recoberta com ácido oleico (grupo 2). Neste fluido foi disperso 8 g de nanopartículas em uma mistura 2:1 de óleo isolante mineral parafínico e 1-octadeceno. Este fluido foi mantido sob agitação por tombamento durante 48 horas, centrifugado a 3000 rpm por 15 minutos e submetido ao aquecimento a 90 ° C sob vácuo por 80 horas.

2.7 Materiais investigados

A tabela 2.1 apresenta o resumo das amostras que foram sintetizadas e as respectivas técnicas que serão utilizadas para caracterização.

Tabela 2.1: Amostras investigadas.

Amostra: maghemita		Raios-X	Microscopia Eletrônica de Transmissão	Espectroscopia Fotoacústica	Espectroscopia Raman
Pó	PNH8	X			X
	PNH8-AO				X
	PAB01				X
	PAB01-AO	X			X
Fluidos	FMOM-S			X	
	FMOM			X	
	FMOV-S			X	
	FMOV			X	
	FMPAB01		X		

As concentrações dos fluidos aquecidos e sem aquecer é a mesma sendo dados por: $2,12 \times 10^{16}$ partícula/cm³ para a amostra denominada FMOM-S e FMOM, $1,42 \times 10^{16}$ partícula/cm³ para a amostra FMOV-S e FMOV e $1,12 \times 10^{16}$ partícula/cm³ para a amostra FMPAB01.

2.8 Estrutura cristalina e comportamento magnético das ferritas

A síntese por coprecipitação química produz ferritas com estrutura cristalina do tipo espinélio podendo ser representadas pela fórmula geral MFe_2O_4 , onde M é um cátion divalente, normalmente um metal de transição (*Co, Ni, Mn, Cu, Zn e Cd*) (ALCÂNTARA, 2007). A denominação espinélio é uma analogia ao mineral espinélio ($Mg_2Al_2O_4$).

Na estrutura das ferritas os ânions de oxigênio acomodam-se formando uma estrutura cúbica de face centrada (cfc) e os cátions distribuem-se preenchendo os espaços entre os átomos de oxigênio, ocupando sítios tetraédricos, (sítio A) e octaédricos, (sítio B). A célula primitiva unitária das ferritas é romboédrica onde os sítios tetraédricos apresentam simetria T_d , os octaédricos possuem simetria D_{3d} , e os átomos de oxigênio apresentam simetrias C_{3v} .

A célula unitária da estrutura espinélio possui aresta com cerca de 8Å com 32 átomos de oxigênio formando 64 intercítios de simetria tetraédrica e 32 intercítio de simetria octaédrica, dentre os quais somente 8 sítios tetraédricos e 16 octaédricos são ocupados por cátions metálicos. Quando um dos cátions metálicos é o ferro trivalente, esses materiais são chamados de ferritas. A configuração dos átomos da célula unitária pode ser vista na figura 2.6.

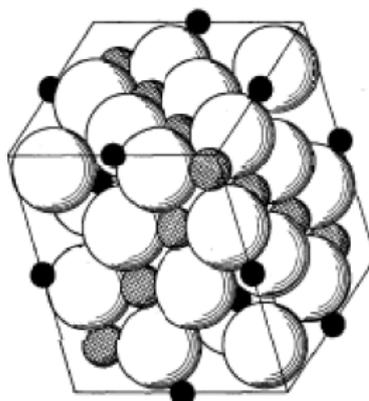


Figura 2.6: Célula unitária de uma estrutura espinélio cúbico. As esferas maiores representam os átomos de oxigênio, as esferas negras representam os íons em sítios tetraédricos e as esferas cinza os íons em sítios octaédricos (VERWEY; HEILMANN, 1947).

De acordo com a ocupação dos sítios por cátions metálicos a estrutura espinélio pode ser classificada de três formas. Quando todos os íons divalente M^{2+} ocupam os sítios A e todos os Fe^{3+} ocupam o sítio B a estrutura é denominada espinélio normal. Já na estrutura espinélio inversa, os sítios A são totalmente ocupados por metade dos Fe^{3+} e o restante juntamente com os íons divalente M^{2+} ocupam o sítio B. A distribuição dos íons divalente ocorrendo em ambos os sítios gera a estrutura espinélio mista. Para caracterizar o espinélio misto é necessário fornecer o grau de inversão. Este é devido à alta eletronegatividade do oxigênio em relação aos íons metálicos da estrutura, visto que favorece forte ligação de caráter iônico com cátions divalente e trivalente. A fórmula química que descreve esse grau é dada por (NAKAGOMI, 2008):



onde δ é o parâmetro de inversão. Os íons entre parênteses ocupam o sítio A e os íons entre colchetes o sítio B. Note que para a estrutura espinélio normal $\delta=1$ enquanto que para a estrutura inversa tem-se $\delta=0$.

A maghemita, ferrita investigada neste trabalho, é muito similar à magnetita na estrutura cristalina. Ambas exibem comportamento ferrimagnético, mas a maghemita tem a magnetização de saturação menor.

Qualitativamente, materiais ferrimagnético são similares aos ferromagnéticos, pois são espontaneamente magnetizados em temperatura abaixo da temperatura de Curie (T_C) e tornam-se paramagnéticos acima desta temperatura. No entanto, a magnetização de materiais ferrimagnéticos é resultante da interação entre duas subredes magnetizadas em sentidos opostos, sendo cada subrede ferromagneticamente ordenada (MC CURRIE, 1994).

A maghemita, como a magnetita, apresenta uma estrutura espinélio cúbica inversa e apresenta deficiência em cátions, pois não exibem Fe^{3+} suficientes para o preenchimento de todos os sítios de coordenação $Fe-O$. A maghemita pode ser representada pela seguinte fórmula estrutural: $Fe_{21,33}^{3+} \square_{2,67} O_{32}$, onde $\square_{2,67}$ representa as vacâncias catiônicas nos sítios octaédricos (FERGUSON; HASS, 1958). Contudo, devido a essas vacâncias, a maghemita torna-se um material menos cristalino que a magnetita.

O comportamento magnético das nanopartículas é influenciado pelo efeito de tamanho que se torna mais relevante quando o tamanho diminui. Um efeito de tamanho muito estudado é o superparamagnetismo que será descrito a seguir.

2.9 Superparamagnetismo

O comportamento superparamagnético foi observado por Elmore numa suspensão coloidal de nanopartículas de magnetita (ELMORE, 1938). Entretanto, outros pesquisadores deram suas contribuições ao esclarecimento deste fenômeno que está fortemente relacionado com o tempo de relaxação do momento magnético da partícula.

Devido ao seu pequeno tamanho acredita-se que partículas de um fluido magnético sejam monodomínio magnético. Entretanto, em 1930, os pesquisadores Frenkel e Dorfman foram os primeiros a sugerirem a existência de monodomínio magnético (FRENKEL; DORFMAN, 1930). No entanto, a primeira estimativa de diâmetro crítico (D_C) a partir do qual um material é dito monodomínio magnético foi proposta por Kittel em 1946 (KITTEL, 1946). Note que existe um diâmetro máximo (D_{MAX}) que caracteriza o ponto de transição entre um monodomínio e um multidomínio, como observado na figura 2.7.

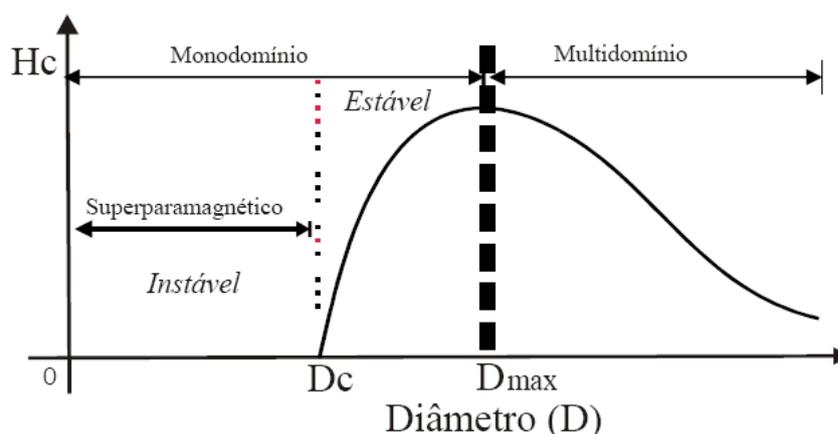


Figura 2.7: Variação do campo coercivo (H_{c_i}) com o diâmetro (d) da partícula. Esta representação mostra as regiões onde a partícula apresenta monodomínio ($d < D_{máx}$) ou multidomínio ($d > D_{MAX}$). Na região em que ($d < D_c$) a partícula possui comportamento superparamagnético (CULLITY, 1972).

Em uma partícula monodomínio magnético o momento magnético está orientado segundo a direção definida pelo eixo de fácil magnetização da partícula. O alinhamento nesta direção é determinado pela existência de uma barreira de energia de anisotropia de altura $K_a V$ (KNOBEL, 2000). Como consequência do tamanho nanométrico das partículas a barreira de energia é pequena e pode se tornar comparável à energia térmica do sistema. Neste caso há uma probabilidade do momento magnético mudar de um sentido para outro em relação ao eixo de fácil magnetização, mesmo em presença de campo magnético aplicado em um intervalo de tempo característico τ . Neste formalismo, o mecanismo de relaxação do momento magnético é um processo termicamente ativado caracterizado por um tempo de relaxação mais conhecido como relaxação de Néel-Brown dado por (KNOBEL, 2000):

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_a V}{K_B T}\right), \quad (2.6)$$

onde τ_0 é um tempo característico da ordem de 10^{-9} s (POPPLEWELL; SAKHNINI, 1995), K_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta do sistema.

Assim, a uma dada temperatura, uma partícula é superparamagnética se o tempo de relaxação τ do momento magnético for menor que o tempo necessário para realizar uma medida t_m . Se τ for maior que t_m o momento magnético não flutua durante a medida e a partícula permanece no chamado estado bloqueado. Deste modo, para um volume crítico V_0 e t_m conhecido haverá uma temperatura de bloqueio e para uma temperatura absoluta fixa T um volume crítico limitará os dois regimes (bloqueado e superparamagnético). Contudo, o volume crítico para o superparamagnetismo é diretamente proporcional à temperatura de bloqueio, ou seja, quanto maior for à temperatura de bloqueio, maior será o volume crítico das partículas para que elas se tornem superparamagnéticas (KNOBEL, 2000).

Para o caso em que partículas monodomínio magnéticos estão dispersas num líquido carreador a orientação dos momentos das partículas, e a relaxação dos mesmos, dependem do movimento Browniano e, por consequência, da viscosidade do fluido η . Este processo é caracterizado por um tempo de relaxação característico chamado de relaxação Browniana dado por (MORAIS et al., 1997):

$$\tau_b = \frac{3\eta V_h}{K_B T}, \quad (2.7)$$

onde V_h é o volume hidrodinâmico.

Em um fluido magnético na ausência de campo aplicado os momentos magnéticos estão aleatoriamente orientados e o material não apresenta nenhuma magnetização. Entretanto, na presença de campo magnético externo, o momento magnético associado à partícula tende a se orientar na direção do campo, seja girando em relação ao eixo de fácil magnetização da estrutura cristalina da partícula, denominado superparamagnetismo intrínseco, ou girando com a partícula, caracterizando o superparamagnetismo extrínseco. O processo de relaxação depende do tamanho das partículas: assim, partículas magnéticas com diâmetro $D < D_c$ possuem comportamento superparamagnético. Neste caso caracteriza-se pela ausência de coercividade.

O comportamento de partículas superparamagnéticas é semelhante ao das partículas paramagnéticas, porém com momento magnético total bem maior. Portanto, podem ser descritos pela mesma teoria clássica de Langevin para o paramagnetismo. Sendo assim, para partículas em um estado superparamagnético, a magnetização do conjunto de partículas é descrita pela função de Langevin de primeira ordem dada por (BEAN; LIVINGSTON, 1959):

$$L(x) = \coth x - 1/x, \quad (2.8)$$

onde $x = mH/K_B T$ sendo m o momento magnético, H é campo magnético.

Capítulo 3

Técnicas de caracterização

Para aplicação de fluidos magnéticos é necessário que eles sejam caracterizados por técnicas físicas básicas dando informações sobre as nanopartículas em suspensão quanto ao seu formato, dimensões, distribuição de tamanhos, composição, natureza de cobertura, propriedades magnéticas etc. A seguir serão discutidas algumas técnicas de caracterização tais como: difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia fotoacústica e espectroscopia Raman.

3.1 Difração de raios-x

A difração de raios – X é uma técnica empregada para análise de partículas microscópicas (na forma de pó) apresentando-se como uma das principais ferramentas na identificação das fases presentes em materiais policristalinos. A técnica baseia-se no fenômeno de difração observado quando raios-X, de mesmo comprimento de onda, são refletidos pelos planos dos átomos e/ou moléculas que formam o cristal.

A identificação da partícula pode ser obtida comparando o difratograma obtido pela técnica de difração de raios – X com dados conhecidos da literatura. A análise do difratograma fornece informações sobre a estrutura cristalina, constante de rede e diâmetro médio da nanopartícula. A estimativa do diâmetro médio pode ser obtida a partir da largura

a meia altura (full-width at half maximum: FWHM) do pico de reflexão mais intenso, usando a relação de Scherrer (CULLITY, 1978).

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (3.1)$$

onde 0,9 é o fator de correção considerando o formato da partícula, λ é o comprimento de onda dos raios-x incidente, $\beta = \sqrt{\beta^2_{amostra} - \beta^2_{padrão}}$ é o valor corrigido da largura de linha a meia altura e θ é o ângulo do pico mais intenso. Para ferritas do tipo espinélio, θ corresponde ao plano de difração [311].

Os difratogramas de raios-X das amostras de $\gamma - Fe_2O_3$ (PNH8 e PAB01) estão representados nas figuras 3.1 e 3.2. O melhor ajuste está representado pela linha sólida e foi obtido por uma função lorentziana. Usando a relação de Scherrer foi possível estimar o diâmetro médio das nanopartículas cujos valores estão indicados na tabela 3.1.

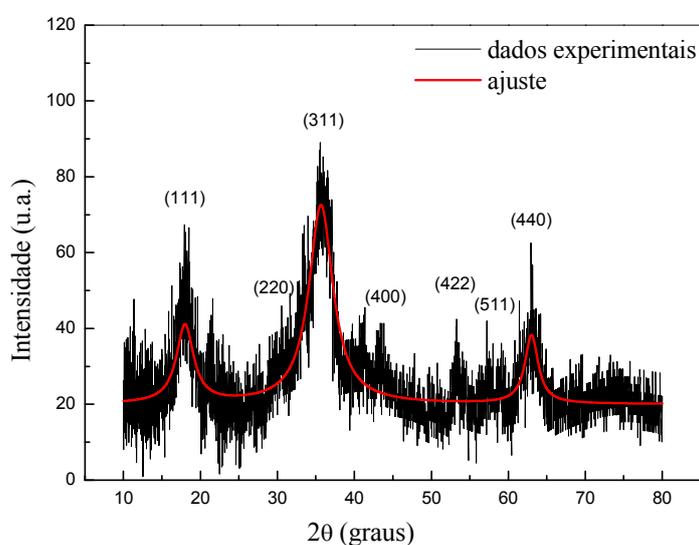


Figura 3.1: Difratograma de raios-X das nanopartículas de maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$), amostra PNH8.

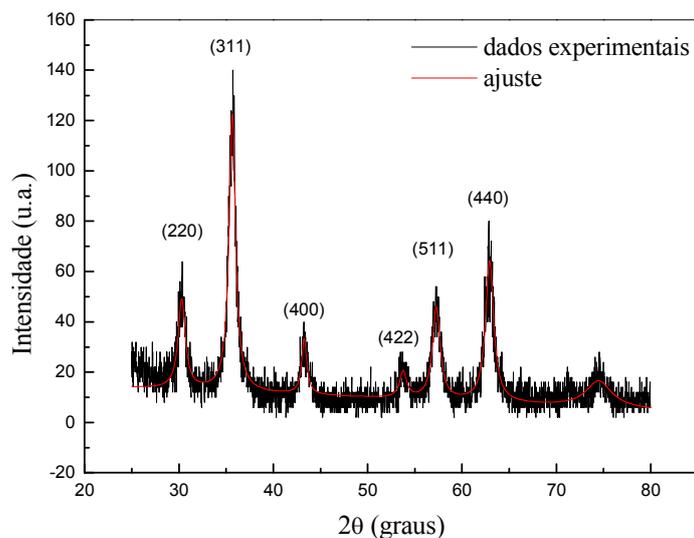


Figura 3.2: Difratoograma de raios-X das nanopartículas de maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$) amostra PAB01-AO.

Tabela 3.1: Dados de difração de raios-X.

Amostra		$\langle D_M \rangle$ (nm)
$\gamma - Fe_2O_3$	PNH8	2,23
	PAB01	10,2

Na figura 3.1 observam-se os dados da difração de raios-X para a amostra PNH8. Esses dados apresentam linhas típicas de reflexão associadas à Fe_3O_4 e $\gamma - Fe_2O_3$, conforme fichas padrões JCPDS-ICDD 9-629 e 1346 para a Fe_3O_4 e $\gamma - Fe_2O_3$, respectivamente, cujos dados obtidos constam na tabela 3.2. Já para a amostra PAB01 (figura 3.2) os dados da difração de raios-X estão de acordo com a ficha padrão JCPDS-ICDD 1346 para $\gamma - Fe_2O_3$, conforme indicado na tabela 3.3.

Tabela 3.2: Posição dos picos de difratograma de raios-X da amostra PNH8, comparados com a ficha padrão JCPDS-ICDD (9-629) da magnetita (Fe_3O_4) e (1346) da maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$).

hkl	JCPDS-ICDD		PNH8 (2θ)
	Fe_3O_4 (2θ)	$\gamma - Fe_2O_3$ (2θ)	
(111)	18,27	18,38	18,02
(220)	30,09	30,24	30,44
(311)	35,42	35,63	35,66
(400)	43,05	43,28	43,26
(422)	53,39	53,73	53,06
(511)	56,94	57,27	58,34
(440)	62,51	62,92	63,02

Tabela 3.3: Posição do pico de difração de raios-X da amostra PAB01, comparado com a ficha padrão JCPDS-ICDD (1346) da $\gamma - Fe_2O_3$.

hkl	JCPDS-ICDD	PAB01
	$\gamma - Fe_2O_3$ (2θ)	$\gamma - Fe_2O_3$ (2θ)
(311)	35,63	35,64

A análise dos difratogramas de raios-X das figuras 3.1 e 3.2 revelam a estrutura espinélio cúbica. Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um equipamento Shimadzu modelo XRD-6000, com radiação $Cu - K\alpha$, ($\lambda = 1,54056$), $40kV$, $30mA$ e varredura contínua no intervalo $10 - 80^\circ$ (2θ), em passos de $2^\circ/\text{min}$. As medidas foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás – UFG.

3.2 Microscopia eletrônica de transmissão

A Microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica que faz uso de um feixe de elétrons com comprimento de onda da ordem de $0,01$ nm. Os elétrons são gerados pelo aquecimento de um filamento de tungstênio e posteriormente acelerados por uma

diferença de potencial de 60 a 300 kV entre o catodo e anodo. O poder de resolução do microscópio pode ser avaliado pelo aumento proporcionado pela técnica, sendo possível chegar a 500000 vezes. Com essa resolução existe possibilidade de observar estruturas com dimensões próximas a 0,1 nm.

A técnica de MET permite a visualização das partículas, sendo possível observar a morfologia e medir diretamente o seu diâmetro. Os parâmetros que descrevem os perfis de tamanho das partículas podem ser obtidos, ajustando-se o histograma de tamanhos medidos com uma função do tipo log-normal $P(D)$ dada por (PAYET et al., 1998):

$$P(D) = \frac{1}{D\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-\ln^2(D/D_{MET})}{2\sigma^2}\right), \quad (3.2)$$

onde D é o diâmetro da partícula e D_{MET} é o diâmetro médio obtido por microscopia eletrônica de transmissão e σ é o desvio padrão do diâmetro ou dispersão. Estes parâmetros definem a polidispersividade da amostra.

A figura 3.3 é uma das micrografias obtida por MET. A partir da análise de várias micrografias constrói-se um histograma (figura 3.4). Este, para o caso de partículas esféricas, foi obtido medindo-se o diâmetro de um grande número de partículas nas imagens obtidas (PAYET et al., 1998). Após esta etapa, o histograma foi ajustado usando a equação 3.2, obtendo-se o diâmetro e a dispersão, conforme observado na tabela 3.4.

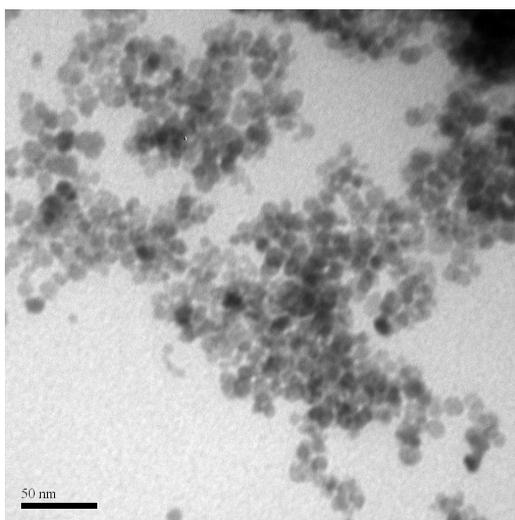


Figura 3.3: Micrografia das nanopartículas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) amostra de FMPAB01 obtida por Microscopia eletrônica de transmissão.

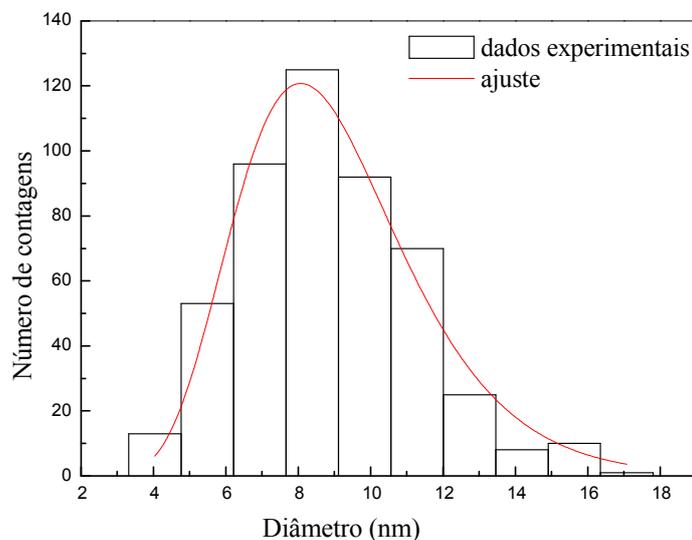


Figura 3.4: Histograma da polidispersão das nanopartículas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) amostra de FMPAB01 resultante da contagem dos diâmetros das nanopartículas nas micrografias obtida por microscopia eletrônica de transmissão. O melhor ajuste é representado pela linha contínua e foi encontrado usando a distribuição log-normal dada pela equação 3.2.

Tabela 3.4: Dados da microscopia eletrônica de transmissão.

Parâmetro	FM - $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
$\langle D_{MET} \rangle$ (nm)	8,74
σ	0,28

Os dados de microscopia eletrônica obtidos acima pertence à amostra PAB01. Entretanto, não foi possível obter as micrografias para a amostra PNH8. O motivo pode ser devido ao pequeno tamanho da partícula.

As micrografias das amostras de maghemita funcionalizada em com ácido oleico (fluidos) foram obtidas em um microscópio eletrônico modelo JEOL 100 CXII do Laboratório de microscopia eletrônica de transmissão do Instituto de Biologia – Universidade de Brasília – UnB.

3.3 Espectroscopia fotoacústica

Breve histórico

Em 1880 Alexandre Graham Bell (BELL, 1880) descobriu que um feixe de luz solar periodicamente modulado incidindo sobre uma amostra colocada em uma célula fechada produzia um som audível por meio de um tubo ligado à célula. Na época o fenômeno foi denominado “efeito opticoacústico”.

A partir de 1881 várias hipóteses (RAYLEIGH; MERCADIER; PREECE, 1881) foram levantadas a fim de explicar o efeito, mas o fenômeno foi considerado apenas uma curiosidade devida em parte à inconveniência de se trabalhar com luz solar e das baixas intensidades obtidas com outras fontes de luz, tornando-se sem interesse prático e sendo logo esquecido.

Várias décadas depois o efeito opticoacústico renasceu na Rússia, quando Veingerav (VEINGERAV, 1938) criou o chamado espectrofone para estudo de gases, servindo para analisar concentrações em misturas gasosas, sendo construídos então os detectores pneumáticos usados como analisadores de gases ou simplesmente como detectores para longos comprimentos de onda da radiação infravermelha.

No entanto, com a introdução do laser, utilizado como fonte de radiação coerente e monocromática, o efeito opticoacústico foi redescoberto tendo realmente um grande desenvolvimento, beneficiando-se do aumento do brilho espectral, mostrando-se uma técnica espectroscópica alternativa muito sensível e precisa, com uma gama de aplicações diversificadas.

Kerr e Atwood foram os primeiros a utilizar um laser como fonte de radiação incidente num espectrofone em um experimento (KERR; ATWOOD, 1968). Eles mediram um fraco espectro de absorção de uma linha de vapor de H_2O com pico de absorção de $3 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$. No entanto, em 1971 Kreuser (KREUSER, 1971) realizou o primeiro experimento em medidas de baixas concentrações gasosas, conseguindo uma sensibilidade de 10^{-8} cm^{-1} . A partir daí o efeito opticoacústico passou a ser chamado na literatura de efeito fotoacústico, para evitar possíveis enganos com o efeito acústico-óptico usado como moduladores de lasers.

Embora a técnica da espectroscopia fotoacústica em gases tenha sido completamente desenvolvida, o efeito fotoacústico em sólidos e líquidos ficou esquecido por um bom tempo. Somente por volta de 1973 o fenômeno foi reativado, surgindo os primeiros modelos teóricos para explicá-lo, em particular em sólidos (PARKER, 1973).

Uma das principais vantagens da espectroscopia fotoacústica é que ela permite obter um espectro semelhante aos espectros de absorção óptica em qualquer tipo de material sólido ou semi-sólido, seja este cristalino, em pó ou amorfo. Esta capacidade baseia-se no fato de que somente a luz absorvida é convertida em som. Além disso, verificou-se experimentalmente que é possível obter o espectro de amostras opticamente opacas (ROSENCWAIG; GERSHO, 1976). No entanto, para realização de medidas são necessários apenas alguns miligramas de amostra, não sendo necessários submetê-la a qualquer tratamento. Além do mais, se aplica a uma larga faixa do espectro eletromagnético dando informação tanto pela intensidade quanto pela fase do sinal.

A espectroscopia fotoacústica é uma excelente técnica experimental para análise de superfície de amostras. No entanto, apenas recentemente é que tem sido utilizada na investigação de amostras de fluidos magnéticos (MORAIS et al., 2003).

3.3.1 O efeito fotoacústico

A técnica consiste em utilizar uma radiação modulada incidente sobre a amostra colocada dentro de uma célula fechada contendo gás, que pode ser ar, em contato com amostra, conforme ilustrado na figura 3.5.

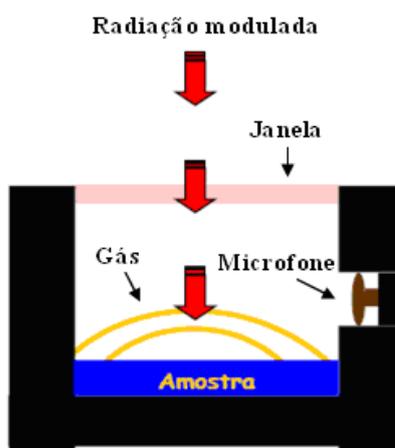


Figura 3.5: Representação de uma célula fotoacústica (IZIDA, T., 2007).

Se o fóton incidente for absorvido pela amostra ocorrerá uma excitação envolvendo os níveis de energia do material e uma subsequente deexcitação, com geração de calor através do mecanismo de transferência de energia (SILVEIRA, 2006). O calor gerado se difundirá até a superfície da amostra de forma periódica e será conduzido para o gás, que irá se contrair e se expandir periodicamente com o calor, produzindo assim ondas de pressão que podem ser facilmente detectadas como um sinal acústico por um microfone sensível localizado dentro da célula fotoacústica.

A quantidade de calor gerado no material é proporcional à variação de pressão na célula. Isto implica em dizer que a intensidade do sinal acústico, detectado por essa alteração de pressão, está, então, diretamente relacionada com a quantidade de radiação absorvida pela amostra.

3.3.2 Mecanismo de absorção

Quando uma radiação incide em uma amostra a radiação pode ou não ser absorvida totalmente na superfície e, à medida que a radiação penetra no material as moléculas deste

vão interagindo com os fótons, fazendo com que a intensidade da radiação diminua exponencialmente. A distância de penetração da radiação no material, até onde sua intensidade reduz-se a um fator de $1/e$, caracteriza a absorção óptica (BENTO, 1987) e o parâmetro que mede essa absorção é chamado comprimento de absorção óptica l_β e l_0 é o comprimento da amostra, como se observa na figura 3.6.

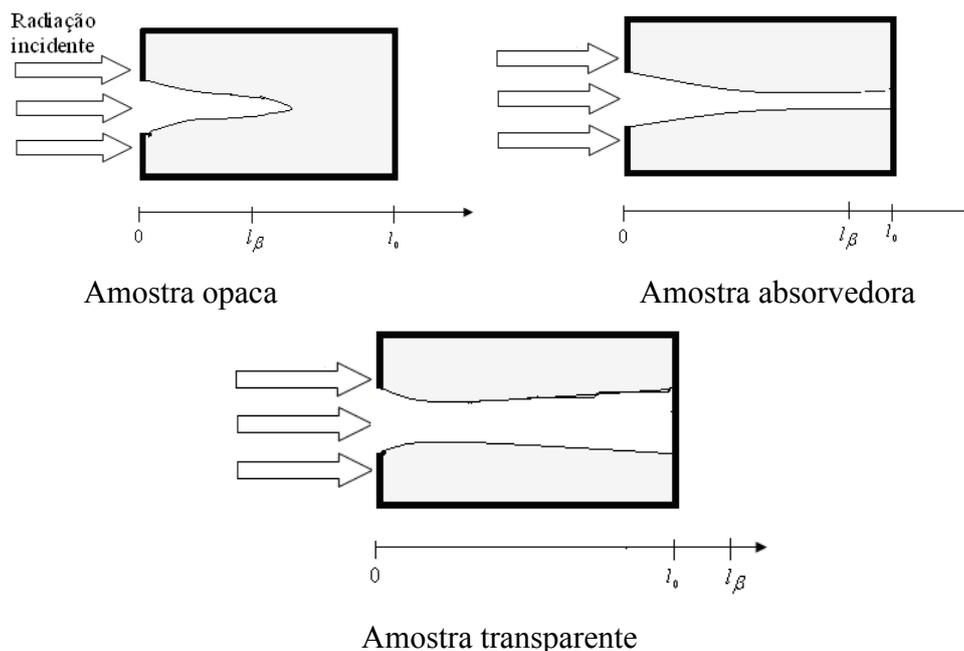


Figura 3.6: Mecanismo de absorção óptica para três amostras com características diferentes. À distância l_β representa a penetração onde a radiação é reduzida a $1/e$.

A absorção da energia radiante pela amostra é seguida por uma conversão em energia cinética e transferência de calor através da amostra para a interface sólido-gás, necessária para a produção do efeito fotoacústico. As características térmicas da amostra devem afetar a natureza do sinal fotoacústico e, em particular, a difusividade térmica α_T , que mede a velocidade com que o calor se propaga pela amostra. Se um ponto for aquecido o calor gerado nesse ponto difundirá para outros pontos da amostra, que sofrerão um aumento e diminuição de temperatura, semelhante a um pulso, conforme se observa na figura 3.7 (BENTO, 1987). Os pontos P_0 e P_1 representam a profundidade de penetração da radiação e as temperaturas no interior da amostra são dadas por T_0 e T_1 .

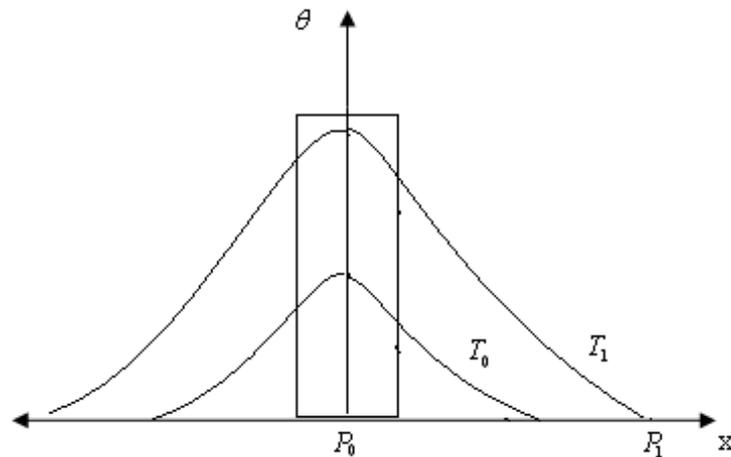


Figura 3.7: Efeito da difusão de calor em uma amostra a partir de um pulso.

No efeito fotoacústico todos os pontos da amostra dentro do comprimento de absorção óptico geram calor de forma periódica. A difusão a partir de um ponto, neste caso, se dará em ciclos correspondentes à frequência de modulação da luz incidente dada por $\omega_0 = 2\pi f$, onde f é a frequência do modulador mecânico. Define-se assim o comprimento de difusão térmica μ , cuja magnitude de oscilação térmica se atenua a um valor correspondente a $1/e$. Este parâmetro usado para analisar a transmissão periódica de calor é expresso por $\mu = (2\alpha_T/\omega_0)^{1/2}$ e indica a atenuação da oscilação térmica (BENTO, 1987).

3.3.3 Modelos teóricos

A utilização do efeito fotoacústico em sólidos, bem como os primeiros modelos teóricos para explicar o fenômeno, apareceram a partir de 1973 (PARKER, 1973). Posteriormente, Rosencwaig e Gersho desenvolveram o modelo unidimensional da difusão térmica chamada “pistão térmico”, que tem explicado a maioria dos resultados experimentais obtidos em fotoacústica. Este modelo baseia-se no fato de que o calor gerado na amostra (sólido) é transferido para o gás, onde uma pequena camada de gás próxima à superfície da amostra responde termicamente às variações de temperatura na superfície do

material. A expansão desta camada causa um efeito de pistão sobre o resto do gás, o que dá origem às ondas de pressão (ROSENCWAIG; GERSHO, 1976).

Efeitos de expansão térmica do sólido, chamado “pistão mecânico”, foram estudadas por McDonald e Wetsel, onde amostras de grande espessura e fraca absorção eram utilizadas (MCDONALD; WETSEL, 1978). Outros autores (BENNET; FORMAN, 1976; AAMODT et al., 1977) desenvolveram modelos unidimensionais utilizando equações acústicas e térmicas acopladas, chegando à conclusão de que os resultados coincidem com o modelo de Rosencwaig e Gersho nas mesmas condições experimentais para amostras sólidas.

Esses e outros autores desenvolveram a teoria para explicar o efeito fotoacústico em sólidos. Especificamente, iremos abordar o modelo unidimensional de Rosencwaig e Gersho. Antes, porém é necessário discutir o conceito matemático da equação da difusão de calor que será abordado na seção seguinte.

3.3.4 Equação da difusão de calor

Sabe-se que qualquer luz absorvida por um sólido é convertida em parte ou totalmente em calor, por processo não radiativo. Sendo assim, considere um fluxo de calor $\vec{\Phi}(\vec{r}, t)$ atravessando um elemento de volume dV . O fluxo de calor é definido como a quantidade de calor que atravessa o elemento de volume de unidade de área perpendicular à direção do fluxo, na unidade de tempo, conforme observado na figura 3.8. A maior parte dos fenômenos de difusão de calor obedece à equação linear de Fourier (lei de Fourier) para o fluxo de calor dado por (BENTO, 1987):

$$\vec{\Phi}(\vec{r}, t) = -k_c \cdot \vec{\nabla} T_\theta(\vec{r}, t) \quad (3.3)$$

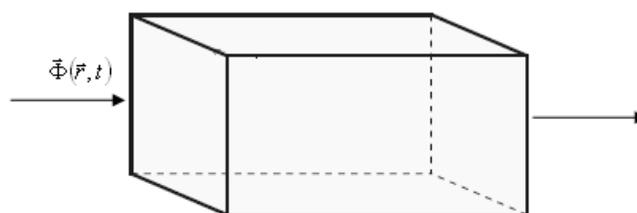


Figura 3.8: Representação do fluxo de calor através de um elemento de volume dV .

onde k_C é a condutividade térmica do material, e $T_\theta(\vec{r}, t)$ é a função que descreve a temperatura (BENTO, 1987). O sinal negativo da equação 3.3 surge porque o fluxo de calor ocorre em sentido oposto ao gradiente de temperatura.

O elemento de volume dV experimenta uma variação temporal na quantidade de calor nele depositada devido ao gradiente de temperatura. Esta quantidade é dada pelo fluxo de calor que entra e sai do volume, somada à fonte de calor gerada no elemento de volume, sendo assim temos (BENTO, 1987):

$$\frac{\partial}{\partial t} Q(\vec{r}, t) = - \iint_S \vec{\Phi}(\vec{r}, t) \cdot d\vec{S} + \iiint_V f(\vec{r}, t) \cdot dV \quad (3.4)$$

A temperatura do sistema será elevada pela quantidade de calor $\partial Q / \partial t$ armazenada no elemento de volume. Considerando a calorimetria a variação temporal é dada pela seguinte equação (BENTO, 1987):

$$\frac{\partial}{\partial t} Q(\vec{r}, t) = \iiint_V c \cdot \rho_1 \cdot \frac{\partial}{\partial t} T_\theta(\vec{r}, t) \cdot dV \quad (3.5)$$

onde ρ_1 é a densidade de massa e c é o calor específico. Admitindo-se que dV seja pequeno, para que todo o volume esteja sob a mesma temperatura T_θ , a equação 3.4 assume a forma:

$$- \iint_S \vec{\Phi}(\vec{r}, t) \cdot d\vec{S} = \iiint_V \left(c \cdot \rho_1 \cdot \frac{\partial}{\partial t} T_\theta(\vec{r}, t) - f(\vec{r}, t) \right) \cdot dV \quad (3.6)$$

onde a integral do lado esquerdo pode ser transformada pelo teorema da divergência, em uma integral de volume dada por:

$$-\iiint_V \vec{\nabla} \cdot \vec{\Phi}(\vec{r}, t) \cdot dV = \iiint_V \left(c \cdot \rho_1 \cdot \frac{\partial}{\partial t} T_\theta(\vec{r}, t) - f(\vec{r}, t) \right) dV \quad (3.7)$$

onde a equação da difusão de calor é expressa por:

$$\nabla^2 T_\theta(\vec{r}, t) - \frac{1}{\alpha_T} \frac{\partial}{\partial t} T_\theta(\vec{r}, t) = -\frac{f(\vec{r}, t)}{k_C} \quad (3.8)$$

sendo a difusidade térmica dada por: $\alpha_T = k_C / \rho_1 c$ onde k_C a condutividade térmica do material.

Para o caso unidimensional, a equação 3.8 pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} T_x(x, t) - \frac{1}{\alpha_T} \frac{\partial}{\partial t} T_x(x, t) = -\frac{f_x(x, t)}{k_C} \quad (3.9)$$

3.3.5 Modelo unidimensional de Rosencwaig-Gersho

O modelo unidimensional da flutuação da temperatura ocorrida dentro da célula fotoacústica resultante da energia absorvida da luz incidente pelo sólido foi desenvolvido por Rosencwaig-Gersho (ROSENCWAIG; GERSHO, 1976). Neste modelo considera-se uma célula fotoacústica, conforme a figura 3.9. A célula constitui de uma cápsula cilíndrica. Dentro dela encontra-se a amostra sólida na forma de um disco ao fundo da célula por um isolante térmico. A outra extremidade da cápsula é lacrada com uma lâmina de quartzo transparente para a radiação incidente. No interior da célula, além da amostra, existe ar atmosférico ou outro gás que não absorva a radiação incidente, e um microfone para detectar as variações de pressão no interior do sistema. O gás funciona como um pistão sobre a amostra. A amostra tem comprimento L_s , o suporte L_b e a coluna de gás L_g e $2\pi\mu_g$ é a espessura da camada limite de gás. Considera-se que o gás e o suporte são transparentes, isto é, não absorvem luz.

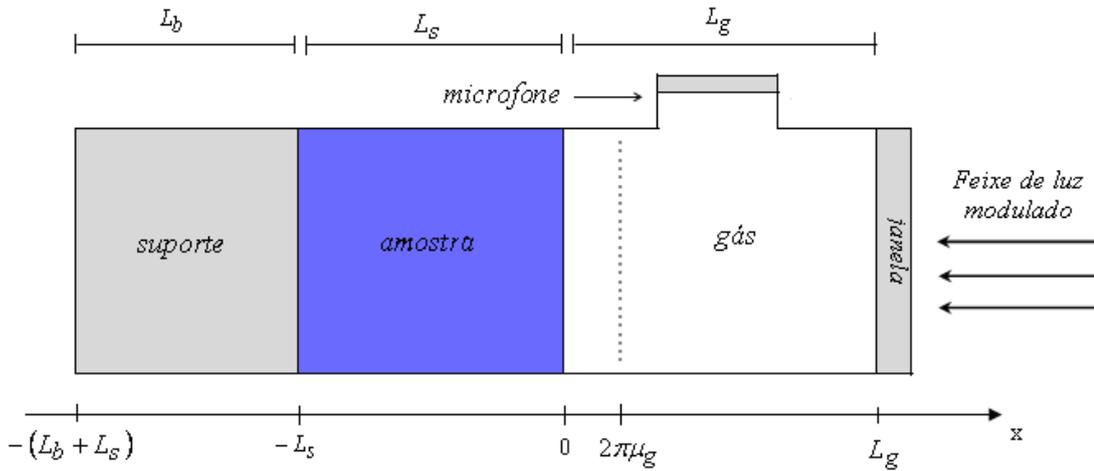


Figura 3.9: Representação de uma célula fotoacústica para o modelo de difusão unidimensional de Rosencwaig and Gersho (BENTO, 1987).

A intensidade do feixe de luz monocromática que incide no sólido com comprimento de onda λ_L é dada por:

$$I(x, t) = \frac{1}{2} I_0 (1 + \exp(j\omega t)) \quad (3.10)$$

onde I_0 é o fluxo de luz monocromática incidente dado em (w/cm^2) .

Para uma amostra que possui absorção homogênea, a atenuação da intensidade da radiação, ou seja, a intensidade de luz absorvida até uma profundidade x é expressa por:

$$I_a(x, t) = I(x, t) e^{-\beta_A x} \quad (3.11)$$

onde β_A denota o coeficiente de absorção óptico da amostra dado em (cm^{-1}) para o comprimento de onda λ_L .

Considerando $\partial I_a / \partial x = f(x, t)$ e derivando a equação 3.11, teremos a fonte de calor gerada no elemento de volume dada por:

$$f(x, t) = \frac{-\beta_A}{2} I_0 \eta_A e^{-\beta_A x} (1 + e^{j\omega t}) \quad (3.12)$$

A inclusão do fator η_A na equação 3.12 diz respeito a taxa de radiação absorvida para um particular comprimento de onda que será convertido em calor durante o processo de deexcitação não radioativo, ou seja, η_A é a eficiência quântica não radioativa.

Substituindo a equação 3.12 em 3.9, teremos a equação da difusão de calor que descreve a propagação de calor de um meio com difusividade térmica α_T . A equação da difusão de calor abordada na seção 3.3.4 foi discutida em termos da difusividade térmica α_T e da função $T_x(x,t)$ que descreve a temperatura. Essas formas são convencionais para o tratamento desenvolvido ao longo dessa seção. Entretanto, quando as interfaces da célula fotoacústica são consideradas, ou seja, suporte (b), amostra (s) e gás (g), a convenção que será adotada nos sub-índices da difusividade térmica e da função que descreve a temperatura, serão as siglas das interfaces da célula fotoacústica apresenta acima.

Sendo assim, para a interface amostra-gás da célula fotoacústica a equação da difusão de calor é expressa por:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} T_s(x,t) - \frac{1}{\alpha_{T_s}} \frac{\partial}{\partial t} T_s(x,t) = \frac{-\beta_A}{2k_c} I_0 \eta_A e^{(-\beta_A x)} (1 + e^{j\omega t}), \quad -L_s < x < 0 \quad (3.13)$$

Em particular, se não há fontes de calor presente na interface gás e suporte, a equação da difusão de calor para essas regiões pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} T_g(x,t) - \frac{1}{\alpha_{T_g}} \frac{\partial}{\partial t} T_g(x,t) = 0, \quad 0 < x < L_g \quad (3.14)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} T_b(x,t) - \frac{1}{\alpha_{T_b}} \frac{\partial}{\partial t} T_b(x,t) = 0, \quad -(L_b + L_s) < x < L_s \quad (3.15)$$

As equações 3.13 a 3.15 podem ser resolvidas pelo método de separação de variáveis e as respectivas soluções são descritas abaixo:

$$T_s(x,t) = \left(B e^{\sigma_s x} + C e^{-\sigma_s x} - D e^{\beta_A x} \right) e^{j\omega t} \quad (3.16)$$

$$T_g(x,t) = E e^{-\sigma_g x} e^{j\omega t} \quad (3.17)$$

$$T_b(x,t) = F e^{(\sigma_b(x+L_s))} e^{j\omega t} \quad (3.18)$$

onde

$$\sigma_s^2 = j\omega/\alpha_T \quad (3.19)$$

$$\sigma_s = (1+i)(\omega/2\alpha_T)^{1/2} \quad (3.20)$$

$$D = \frac{\beta_A}{2k_c} \eta_A \quad E = \frac{\beta_A}{2k_s(\beta_A^2 - \sigma_s^2)} \quad (3.21)$$

satisfazendo as equações 3.16 a 3.18 onde σ_s é o coeficiente complexo de difusão térmica.

As condições de contorno de (ROSENCWAIG; GERSHO, 1976) para a continuidade da temperatura e do fluxo de calor nas interfaces da célula fotoacústica são dadas por:

$$T_{\theta i}(x,t) = T_{\theta j}(x,t) \quad (3.22)$$

$$k_i \cdot \frac{\partial}{\partial x} T_{\theta i}(x,t) = k_j \cdot \frac{\partial}{\partial x} T_{\theta j}(x,t) \quad (3.23)$$

onde os índices i e j representa os meios adjacentes (b, s, g) da célula fotoacústica.

Aplicando as condições de contorno Rosencwaig e Gersho nas equações 3.16 a 3.18 determinaremos os coeficientes B , C , D , E e F , obtendo-se assim a distribuição de temperatura na célula em termos dos parâmetros ópticos e térmicos. A solução geral explícita para a temperatura na célula é da seguinte forma:

$$T_{\theta}(0) = \frac{\beta_A I_0}{2k_s(\beta_A^2 - \sigma_s^2)} \frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s L} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s L} + 2(b-r)e^{-\beta_A L}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s L} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s L}} \quad (3.24)$$

onde os parâmetros que relacionam as interfaces da célula fotoacústica são dados por:

$$b = \frac{k_b a_b}{k_s a_s} \quad (3.25)$$

$$g = \frac{k_g a_g}{k_s a_s} \quad (3.26)$$

$$r = (1+i) \frac{\beta_A}{2a_s} \quad (3.27)$$

sendo b e g as constantes de acoplamento entre as interfaces suporte-amostra e amostra-gás, respectivamente. A constante g é em geral desprezível ($g \ll 1$). A equação 3.24 é a solução para o caso unidimensional no modelo de difusão de calor Rosencwaig e Gersho na interface amostra-gás.

3.3.6 Produção do sinal acústico

O sinal acústico associado ao efeito fotoacústico é originado pela flutuação periódica da temperatura que ocorre na pequena camada de gás próxima à superfície da amostra, devido à propagação do calor produzido na amostra. Apenas uma pequena camada de gás responde termicamente à variação de temperatura na superfície da amostra conforme observado na figura 3.10. Esta camada limite de gás possui espessura $2\pi\mu_g$ e funciona como um pistão vibratório.

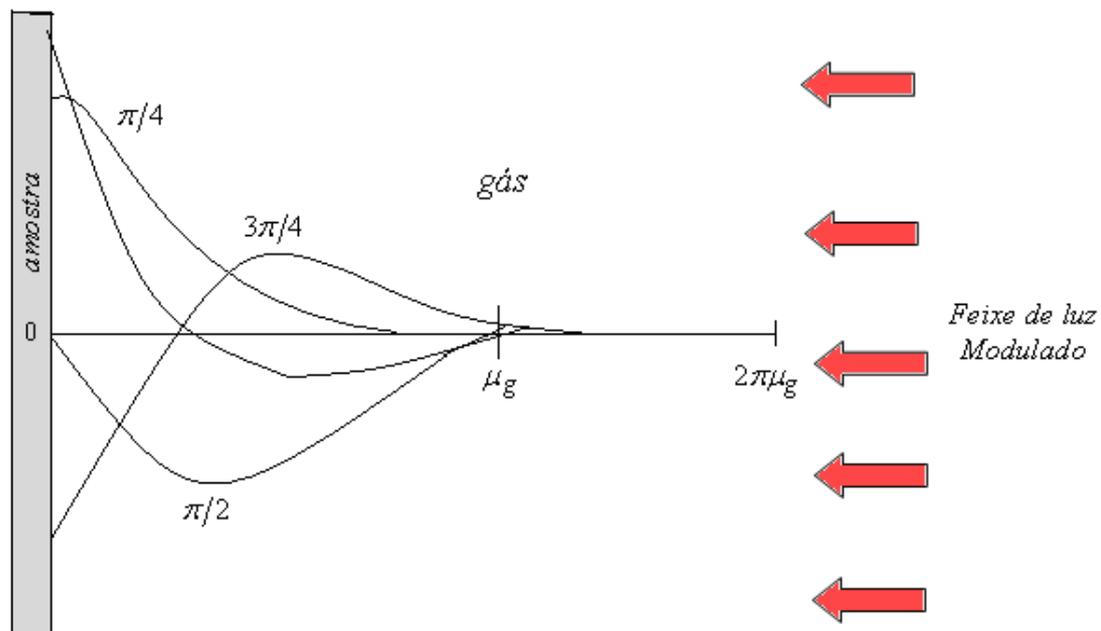


Figura 3.10: Distribuição de temperatura para vários ωt na camada de gás em contato com a superfície da amostra (CESAR, 1985).

A flutuação térmica periódica oscila no tempo e depende de quão longe esteja à interface amostra-gás sendo expressa pela equação abaixo:

$$T_g(x,t) = T_\theta(0)e^{\alpha_{Tg}x} e^{j\omega t}, \quad (3.28)$$

Considera-se que somente as oscilações dentro da camada de gás de espessura $2\pi\mu_g$, contribuem para a produção do sinal acústico. Assumindo o modelo gás ideal com $PV^\gamma = \text{constante}$ e $\gamma = C_p/C_v$, sendo C_p o calor específico à pressão constante e C_v à volume constante. Assim, a variação física da pressão será a parte real da equação abaixo:

$$\delta_M P(t) = \frac{\gamma P_A}{\sqrt{2l_g a_g T_0}} T_\theta(0) e^{j\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right)}, \quad (3.29)$$

onde P_A e T_0 são respectivamente a pressão e a temperatura do meio e $\exp^{-j\pi/4}$ fornece a defasagem devido ao pistão vibratório.

O sinal fotoacústico é obtido da componente não temporal da variação de pressão, contendo uma intensidade e uma fase, sendo expressa por (BENTO, 1987):

$$S_F = \left| \frac{\gamma P_0 T_\theta(0)}{l_g \sigma_g T_0} \right| e^{j\Phi_F} \quad (3.30)$$

Como só pontos da amostra que estão dentro do comprimento de difusão μ , geram calor a fase Φ_F representa a média ponderada dos tempos de atenuação da oscilação térmica de cada ponto na superfície da amostra.

3.3.7 Intensidade sinal fotoacústico

A intensidade do sinal fotoacústico depende linearmente da radiação incidente na amostra, sendo proporcional a temperatura na interface amostra-gás. Como a temperatura depende da quantidade de radiação transformada em calor, a intensidade do sinal

fotoacústico fica relacionada diretamente com as propriedades de absorção, difusão e profundidade na amostra onde a radiação é absorvida.

3.3.8 Espectroscopia fotoacústica em fluidos magnéticos

De acordo com trabalhos publicados na literatura, as características observadas nos espectros fotoacústicos em amostras de fluidos magnéticos têm sido descrito em termos de três bandas distintas: L, S e C (OLIVEIRA et al., 2002; MORAIS et al., 2006), conforme se observa na figura 3.11 para duas amostras de magnetita e ferrita de cobalto.

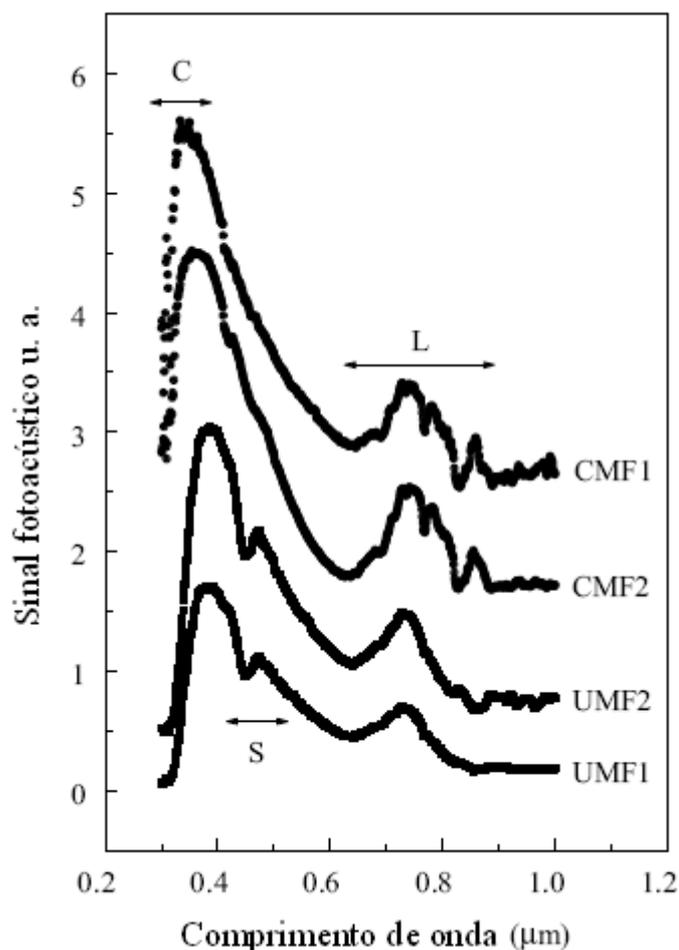


Figura 3.11: Espectro fotoacústico de duas amostras de magnetita – CMF (CMF1 e CMF2) e duas amostras de ferrita de cobalto – UMF (UMF1 e UMF2) (OLIVEIRA, et al., 2002).

A banda L, localizada aproximadamente na região de $0,7 \mu\text{m}$, tem sido associada à camada de cobertura na superfície de nanopartículas. Contudo, a banda L pode ser usada para investigar o grupo molecular químico adsorvido na superfície de nanopartículas, indicando o grau do grafting da cobertura (MORAIS et al, 2005). A banda S, aproximadamente em torno de $0,5 \mu\text{m}$, mostra a interação da camada de cobertura sobre a superfície da nanopartícula durante a síntese química, a qual é particularmente enriquecida com o grupo hidroxila. No caso de nanopartículas de óxido de ferro a banda S pode ser quantitativamente usada para obter o grafting da superfície associado à camada de polyoxy-hidroxy (MORAIS et al., 2005). Finalmente, a banda C, observada em pequeno comprimento de onda na faixa espectral de ($0,3$ a $0,4 \mu\text{m}$), é discutida em termos da absorção óptica da nanopartícula (MORAIS et al., 2005).

3.3.9 Aparato Experimental

O arranjo experimental utilizado neste trabalho para a obtenção dos espectros fotoacústicos está esquematizado na figura 3.12. A fonte de luz utilizada consiste de uma lâmpada de arco de xenônio de 150 watts. A luz gerada pela lâmpada passa por um modulador (chopper). Um sensor fotoelétrico no “chopper” fornece ao amplificador lock-in o sinal de referência de modulação em relação ao qual é estabelecido o sinal. A luz é difratada em um monocromador Spex modelo 1680. A luz atinge então a amostra, gerando o sinal fotoacústico que é captado por um microfone no interior da célula fotoacústica. Este sinal é enviado para o amplificador lock-in, que amplifica e retifica as componentes do sinal que possuem a mesma frequência de modulação do sinal de referência, eliminando sinais ruins. A seguir o sinal é enviado para um microcomputador onde é processado.

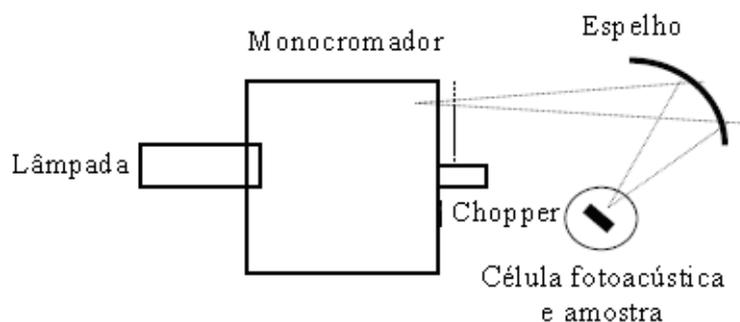


Figura 3.12: Montagem experimental utilizada para obtenção dos espectros de fotoacústica (AVELINO et al., 2006).

A fim de minimizar o ruído durante o experimento de fotoacústica foi construído uma célula fotoacústica com dupla parede. Este novo dispositivo consiste de duas células com paredes concêntricas com janelas de UV-quartzo. O espaço entre as paredes foi construído com ar à pressão ambiente (AVELINO et al., 2006).

3.4 Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman é uma técnica baseada na interação radiação-matéria. Ela pode ser descrita como uma técnica de análise onde são estudadas as correlações entre as propriedades de um feixe de luz incidente e aquelas do feixe de luz espalhado inelasticamente pela amostra. Este fenômeno foi previsto teoricamente por Smekal (SMEKAL, 1923) e observado experimentalmente em 1928 por Sir C. V. Raman e seu aluno K. S. Krishnan (RAMAN, 1928).

Durante uma série de experimentos Raman observou que ao passar uma radiação monocromática por substâncias sólidas e líquidas, havia luz espalhada com frequência diferente da incidente. Inicialmente, Raman utilizou como fonte de radiação a luz solar. Esta foi coletada por um espelho e monocromatizada por vários filtros para uma câmara escura (RAMAN, 1930).

3.4.1 O efeito Raman

O efeito Raman consiste no espalhamento inelástico da luz pela matéria. A radiação espalhada pode ter uma frequência igual à da radiação incidente (espalhamento de Rayleigh) ou apresentar frequências maiores ou menores (espalhamento Raman anti-Stokes e Stokes, respectivamente). As diferenças entre as energias da radiação incidente e espalhada estão relacionadas às diversas propriedades vibracionais de cada material.

O efeito Raman pode ser explicado tanto pela teoria clássica como pela teoria quântica, e a atividade do efeito está ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação incidente (SALA, 1995).

No tratamento clássico, quando um feixe de luz monocromática incide em uma molécula de polarizabilidade α , os elétrons da molécula deslocam-se em relação aos seus núcleos. Como resultado do deslocamento eletrônico, produz-se um momento dipolar oscilante. Para melhor compreensão, considere o campo elétrico da luz incidente dado por:

$$\vec{E} = E_0 \cos(\omega_E t), \quad (3.31)$$

onde E_0 é a amplitude e ω_E a frequência de vibração.

O momento de dipolo \vec{P} gerado pelo campo elétrico, descrito em primeira ordem é dado por (SALA, 1995):

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}, \quad (3.32)$$

onde α é o tensor polarizabilidade da molécula, que na visão clássica, pode ser considerado como uma medida da facilidade com que os elétrons podem ser deslocados para produzir o dipolo elétrico, sob a ação do campo externo.

A polarizabilidade não é a mesma para diferentes direções de \vec{E} . Assim, a componente x de \vec{E} depende das componentes y e z. Portanto a polarizabilidade ao longo dos diferentes eixos é escrita da seguinte forma (STRAUGHAN, 1976):

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ P_y &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ P_z &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \end{aligned} \quad (3.33)$$

onde por exemplo P_z é o momento de dipolo elétrico induzido na direção do eixo z. Os coeficientes $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \dots, \alpha_{zz}$, são independentes da direção de \vec{E} e \vec{P} , definindo então o tensor de polarizabilidade α .

A radiação incidente sobre as moléculas provoca vibrações moleculares, afetando a polarizabilidade da molécula. Esta pode ser expressa por uma expansão em Taylor em função das coordenadas normais de vibração Q em primeira ordem, dada por (SZYMANSKI, 1967):

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q + \dots \quad (3.34)$$

onde $Q = Q_0 \cos(\omega_E t)$. Aqui ω_E representa a frequência de vibração.

Substituindo as equações (3.31) e (3.34) em (3.32), teremos a expressão para o momento de dipolo induzido.

$$\vec{P} = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_E t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 \cos(\omega_E t) \cos(\omega_1 t), \quad (3.35)$$

Usando identidades trigonométricas adequadas a equação (3.35) pode ser escrita como:

$$\vec{P} = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_E t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 [\cos(\omega_E - \omega_1)t + \cos(\omega_E + \omega_1)t], \quad (3.36)$$

Podemos observar na equação acima que o primeiro termo dá origem ao espalhamento elástico de luz conhecido como espalhamento Rayleigh uma vez que este só depende da frequência ω_E . Já o segundo termo está intimamente relacionado ao aparecimento dos efeitos Raman anti-Stokes ($\omega_E + \omega_1$) e Stokes ($\omega_E - \omega_1$), mas isto só ocorre se tivermos (SALA, 1995):

$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \neq 0$, ou seja, deve haver necessariamente uma variação da polarizabilidade elétrica da molécula devido a um pequeno deslocamento da coordenada Q .

Observando o espectro Raman do silício (figura 3.13) é possível diagnosticar que o pico Raman Stokes é mais intenso que o anti-Stokes. Contudo o modelo clássico não prevê essa diferença de intensidade, por não levar em conta a natureza quantizada da energia vibracional das moléculas, portanto, é necessário analisar o fenômeno quanticamente.

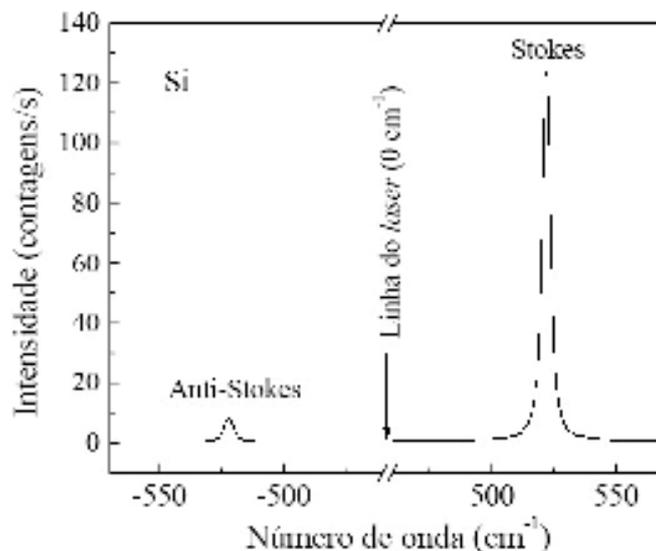


Figura 3.13: Espectro Raman à temperatura ambiente de um monocristal de silício exibindo a diferença de intensidade para os espalhamentos Stokes e anti-Stokes (SANTOS, 2008).

Do ponto de vista quântico quando um fóton de energia $\hbar\omega_E$ incide sobre um material as moléculas que o compõe podem absorver esta energia e serem excitadas para um nível de energia virtual, ocasionando três tipos de espalhamento, conforme observado na figura 3.14.

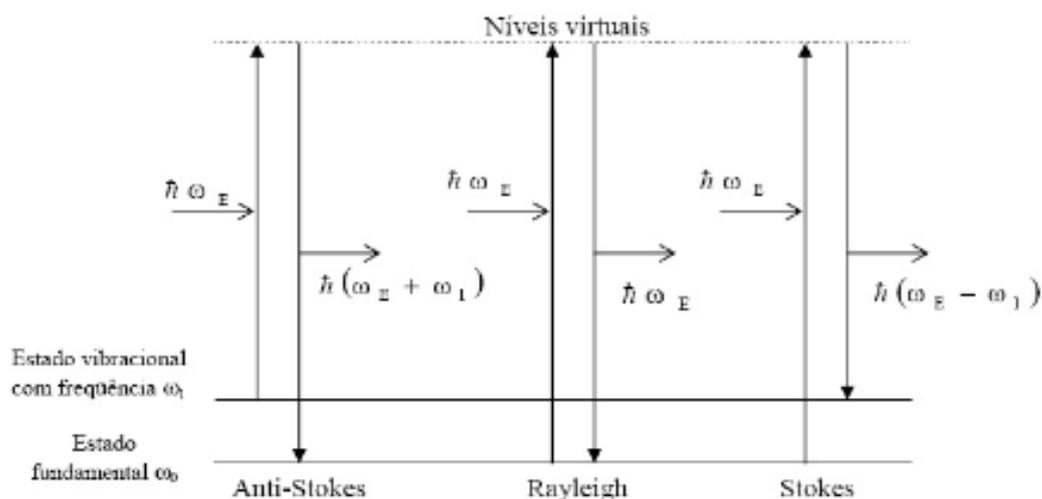


Figura 3.14: Mecanismo de espalhamento de um fóton de energia $\hbar\omega_E$ (SANTOS, 2008).

No espalhamento Raman anti-Stokes o fóton incide nas moléculas que estão em um estado vibracional excitado e após a interação retornam ao estado fundamental emitindo um fóton de energia maior que a incidente $\hbar(\omega_E + \omega_1)$. No espalhamento de Rayleigh a molécula volta ao estado vibracional inicial após interação com o fóton incidente, emitindo um fóton de mesma frequência. Já no espalhamento Raman Stokes as moléculas que constituem a amostra estão no estado fundamental, elas absorvem esta energia, são excitadas para um estado virtual e decaem para um estado vibracional excitado, emitindo um fóton de energia menor que a incidente $\hbar(\omega_E - \omega_1)$.

Com relação às diferenças na intensidade das linhas Stokes e anti-Stokes abordada anteriormente, observa-se que de acordo com o modelo quântico, em uma amostra à temperatura ambiente, o número de moléculas que estão no estado fundamental é muito maior que o de moléculas já excitadas termicamente. Portanto, o número de processos do tipo Stokes é maior que o número de processos anti-Stokes, o que já era de se esperar, uma vez que a população dos estados excitados segue a distribuição de Boltzmann (SALA, 1995).

O efeito Raman abordado até aqui, foi ocasionado por vibrações moleculares. Além destas existem também vibrações da rede cristalina (fônons). Estes contribuem para a variação da polarizabilidade α , propriedade tensorial dos materiais, durante o espalhamento da luz.

A energia de vibração da rede cristalina é quantizada. Entretanto, no espalhamento Raman de primeira ordem, um fóton é espalhado inelasticamente por uma molécula, criando ou aniquilando um fônon. Assim, pela regra de seleção temos que se \vec{k}_i e \vec{k}_e são, respectivamente, os vetores de onda da luz incidente e espalhada, a condição para a conservação do momentum é:

$$\hbar\vec{k}_i \pm \hbar\vec{k}_e = \hbar\vec{q}_0 \quad (3.37)$$

onde \hbar é a constante de Planck e q_0 o momentum do fônon envolvido no processo Raman.

O espalhamento Raman em cristais é governado não só pela conservação do momento, mas também pela conservação da energia dado por:

$$\hbar\omega_i \pm \hbar\omega_e = \hbar\omega, \quad (3.38)$$

Se $\omega = 0$, o espalhamento é elástico e é denominado espalhamento de Rayleigh. Se $\omega \neq 0$, o espalhamento é inelástico sendo denominado espalhamento Raman. Assim, o sinal positivo indica um espalhamento anti-Stokes e o negativo um espalhamento Stokes.

Se a variação na modulação é pequena em comparação à radiação incidente ($\omega \ll \omega_i$), temos que:

$$\hbar\omega_e \cong \hbar\omega_i \quad (3.39)$$

$$k_i \cong k_e = \frac{2\pi}{\lambda_i} \quad (3.40)$$

Para um comprimento de onda muito grande comparado com as distâncias interatômicas a , têm-se:

$$\frac{2\pi}{k_{\max}} \gg a \quad (3.41)$$

O espalhamento Raman de primeira ordem excita apenas fônons com frequências próximas ao centro da zona de Brillouin. Esta regra de seleção imposta é uma consequência direta da existência da periodicidade da rede e da simetria dos elementos constituintes devido à conservação do momento.

3.4.2 Espectroscopia Raman em ferritas do tipo espinélio

A análise da simetria dos sítios e posição dos modos de vibração de óxidos de ferro com estrutura espinélio tem sido estudada por vários autores: (VERBLE, 1974; DEGIORGI et al., 1987; HART et al., 1976; GRAVES et al., 1988 e GASPAROV et al, 2000). Os resultados destes estudos variam de forma significativa, quer no número de modos Raman observados quer nas posições e atribuições (SHEBANOVA; LAZOR, 2003). De acordo com Kreisel ferritas contendo $Fe^{(3+)}O_4$, sítio tetraédrico, são caracterizadas por uma banda A_{1g} na região entre 660 – 720 cm^{-1} , enquanto os modos observados na região 460 – 640 cm^{-1} são originados por vibrações do sítio octaédrico contendo $Fe^{(3+)}O_6$ (KREISEL et al., 1998).

Óxidos de ferro, tais como magnetita, maghemita entre outros, pertencem ao grupo espacial $O_h^7(Fd3m)$ e a teoria de grupos prediz para essa estrutura, os seguintes modos vibracionais (GUPTA, 2002):

$$\Gamma = A_{1g}(\text{R}) + E_g(\text{R}) + T_{1g} + 3T_{2g}(\text{R}) + 2A_{2u} + 5T_{1u}(\text{IR}) + 2T_{2u}, \quad (3.42)$$

onde R e IR denotam respectivamente atividades dos modos Raman e Infravermelho.

Alguns autores afirmam que somente os sítios de simetria T_d e C_{3v} ocupado por íons Fe^{3+} e O^{2-} respectivamente, contribuem para atividade Raman (SHEBANOVA; LAZOR, 2003; WHITE; DEANGELIS, 1967). Segundo eles, os cinco modos ativos em Raman mostrados na equação 3.42, e na figura 3.15 possuem comportamento que podem ser descritos da seguinte forma: A_{1g} , estiramento simétrico da ligação dos átomos de oxigênio em relação aos átomos de ferro situados no sítio tetraédrico; E_g , flexão simétrica das ligações desses átomos de oxigênio. Dentre os modos T_{2g} têm-se: T_{2g}^1 caracterizado pelo movimento de translação dos cinco átomos; T_{2g}^2 estiramento assimétrico das ligações dos átomos de oxigênio e T_{2g}^3 flexão assimétrica das ligações dos átomos de oxigênio em relação aos átomos de ferro (WHITE; DEANGELIS, 1967).

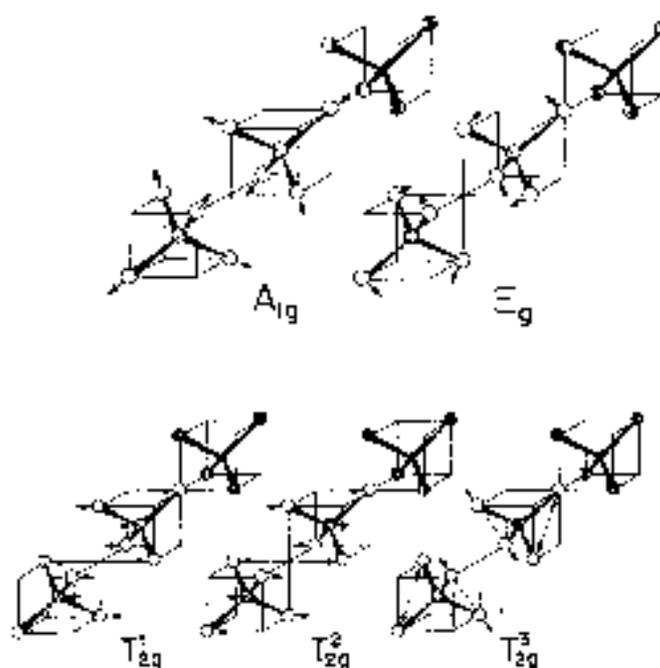


Figura 3.15: Representação dos modos normais de vibração ativos em Raman para a estrutura espinélio cúbica (VERBLE, 1974).

Existem na literatura vários trabalhos usando espectroscopia Raman em materiais com estrutura espinélio, na investigação dos modos vibracionais ativos em Raman. Contudo, existem divergências sobre a correta identificação dos modos e frequências Raman características de alguns óxidos de ferro como, por exemplo, a magnetita, maghemita entre outros. Para ter uma idéia da diversidade de resultados, as tabelas 3.5 e 3.6 apresentam algumas das referências encontradas na literatura sobre as frequências dos modos Raman observada na magnetita e maghemita.

Tabela 3.5: Frequência dos modos vibracionais da magnetita em diferentes estudos.

Referências	Modos ativos em Raman (cm^{-1})							
VERBLE, 1974.	680	560	-	420	320	300	-	-
GRAVES et al., 1988.	706	576	-	490	-	336	-	230
ODZIEMKOWSKI et al., 1994.	669	540	-	415	319	-	294	-
GASPAROV et al., 2000.	670	540	-	-	308	-	-	193
GUPTA et al., 2002.	669	540	-	410	-	300		-
SHEBANOVA; LAZOR, 2003.	668	538	-	450-490		306		193

Tabela 3.6: Frequência dos modos vibracionais da maghemita em diferentes estudos.

Referências	Modos ativos em Raman (cm^{-1})				
DE FARIA et al., 1997.	714	-	500	-	350
RUBIM et al., 2001.	700	-	502	-	360
CHOURPA I. et al., 2005.	703	-	502	-	330
LEGODI; WAAL, 2007.	721	665	507	390	344

Como pode ser observado nas tabelas 3.5 e 3.6, para os três modos mais intensos da magnetita e maghemita, há uma conformidade sobre as frequências.

Vários fatores contribuem para o surgimento ou não de alguns modos vibracionais em ferritas. Os principais são aqueles que afetam diretamente a simetria do arranjo cristalino como, por exemplo, vacâncias, cátions em intersítios, composições químicas não

estequiométricas, distorções nas dimensões das partículas que podem ser ocasionadas pelas rotas de síntese. Além disso, a possibilidade de induzir o processo de oxidação via laser (aquecimento) pode levar à transformação da magnetita em outros óxidos como a maghemita ou hematita.

Conforme mencionado na seção 2.8, a maghemita possui vacâncias em seus sítios octaédricos. A distribuição dessas vacâncias não é ordenada ocasionando estruturas largas e assimétricas no espectro Raman. A maioria dos autores afirma que a maghemita apresenta três bandas em torno de 360-380, 500 e 660-720 cm^{-1} (CHOURPA et al., 2005).

Vários trabalhos envolvendo a maghemita vêm sendo investigadas e recentemente Soler et al., estudaram nanopartículas de maghemita coberta com ácido oleico (AO) suspensas em amostras de fluidos magnéticos, com o objetivo de avaliar a estabilidade do colóide (SOLER et al., 2007).

Já a hematita é considerada uma forma polimorfa da maghemita. A célula primitiva é hexagonal e pertence ao grupo de simetria espacial D_{3d}^6 . O espectro apresenta sete modos ativos em Raman, sendo eles (DE FARIA et al., 1997): dois modos A_{1g} e cinco E_g . No espectro Raman da hematita observa-se intensidades Raman bem mais intensas em comparação a outros óxidos. Isto se deve ao fato da seção de choque de espalhamento ser maior que os observados na magnetita e maghemita.

As figuras de 3.16 a 3.23 mostram os espectros Raman obtido para as amostras de nanopartícula de maghemita não coberta e funcionalizada com ácido oleico (AO) para diferentes potências de excitação (0,2 a 12,0 mW).

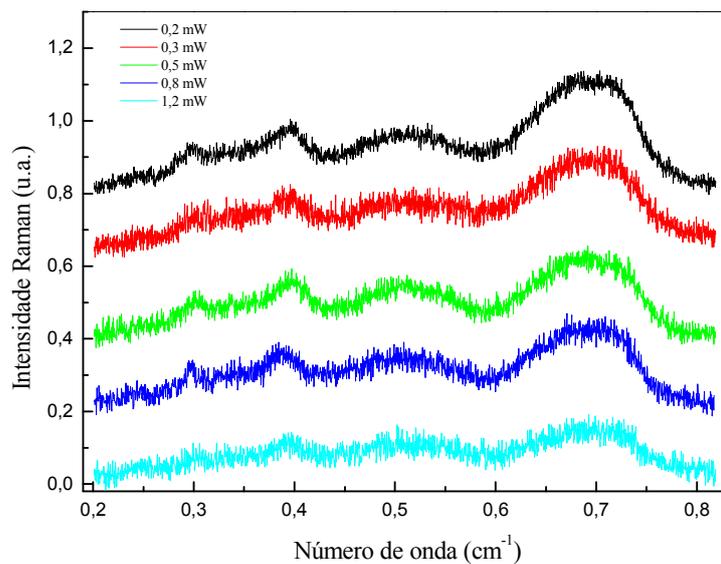


Figura 3.16: Espectro Raman de nanopartículas de maghemita sem cobertura de ácido oleico (amostra PNH8), obtido para diferentes potências de excitação (0,2; 0,3; 0,5; 0,8; 1,2 mW).

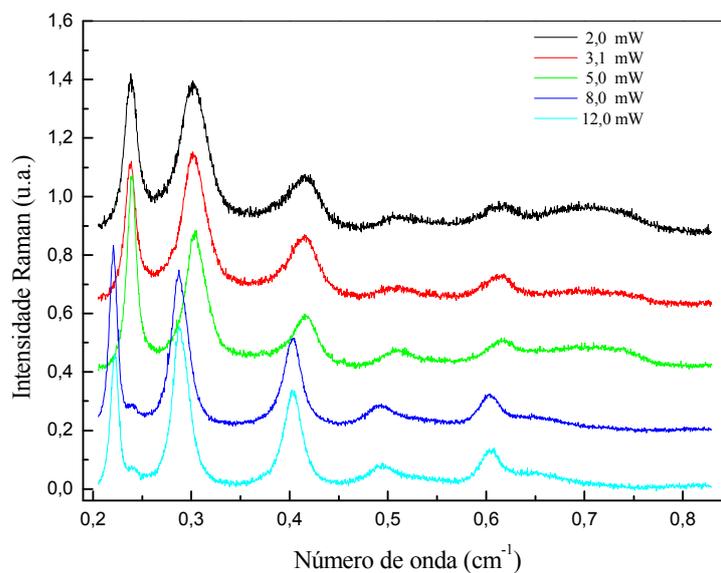


Figura 3.17: Espectro Raman de nanopartículas de maghemita sem cobertura de ácido oleico (amostra PNH8), obtido para diferentes potências de excitação (2,0; 3,1; 5,0; 8,0; 12,0 mW).

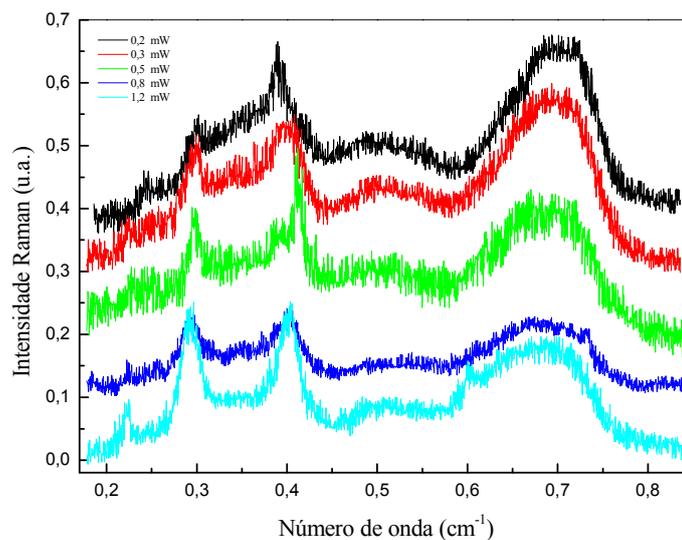


Figura 3.18: Espectro Raman de nanopartículas de maghemita funcionalizada com ácido oleico (amostra PNH8-AO), obtido para diferentes potências de excitação (0,2; 0,3; 0,5; 0,8; 1,2 mW).

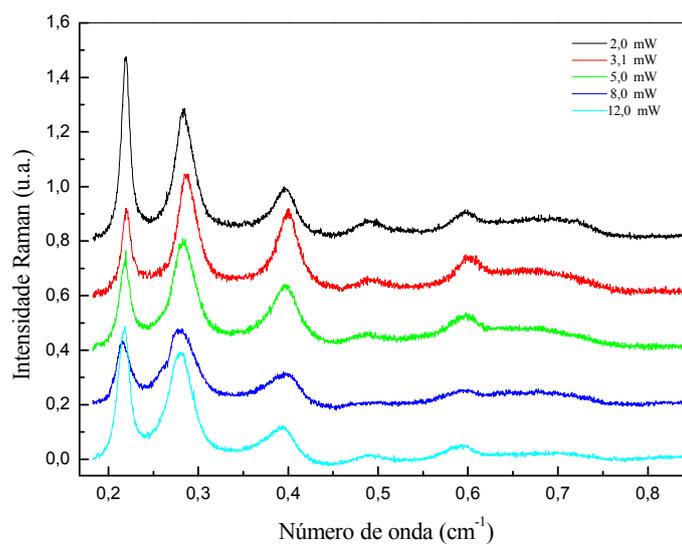


Figura 3.19: Espectro Raman de nanopartículas de maghemita funcionalizada com ácido oleico (amostra PNH8-AO), obtido para diferentes potências de excitação (2,0; 3,1; 5,0; 8,0; 12,0 mW).

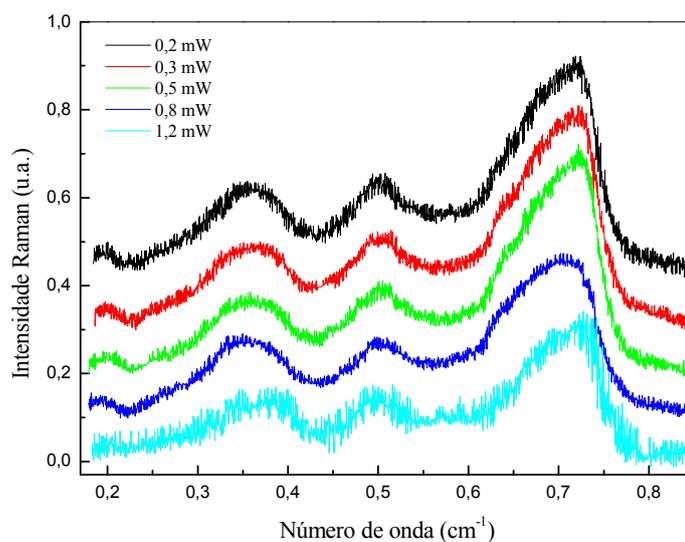


Figura 3.20: Espectro Raman de nanopartículas de maghemita sem cobertura de ácido oleico (amostra PAB01), obtido para diferentes potências de excitação (0,2; 0,3; 0,5; 0,8; 1,2 mW).

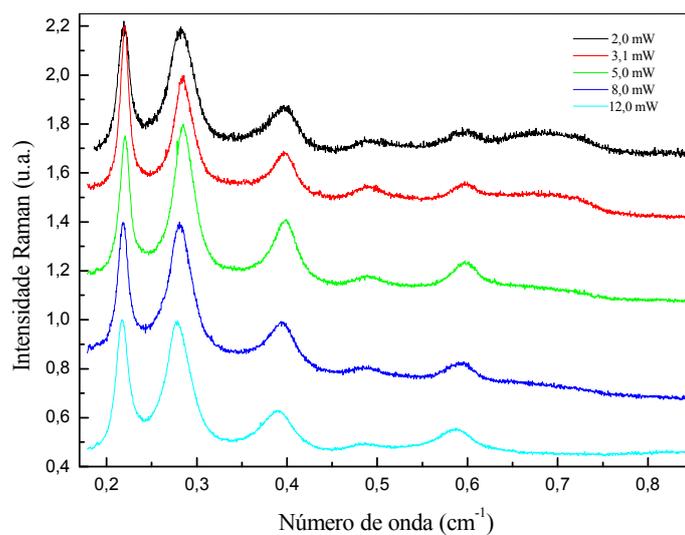


Figura 3.21: Espectro Raman de nanopartículas de maghemita sem cobertura de ácido oleico (amostra PAB01), obtido para diferentes potências de excitação (2,0; 3,1; 5,0; 8,0; 12,0 mW).

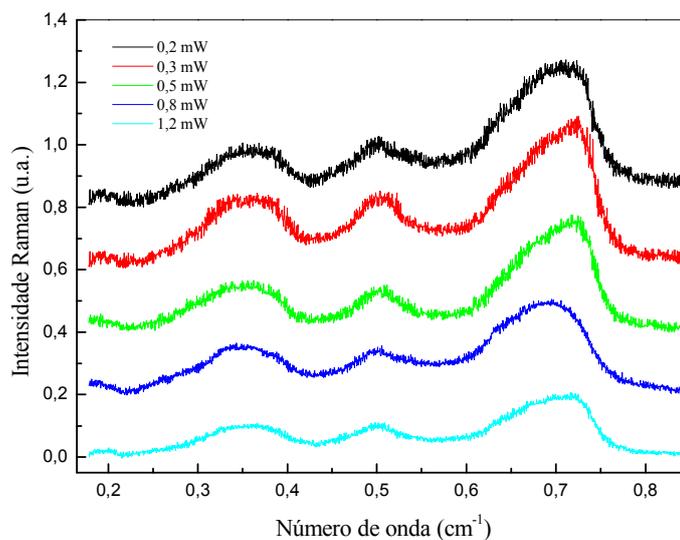


Figura 3.22: Espectro Raman de nanopartículas de maghemita funcionalizada com ácido oleico (amostra PAB01-AO), obtido para diferentes potências de excitação (0,2; 0,3; 0,5; 0,8; 1,2 mW).

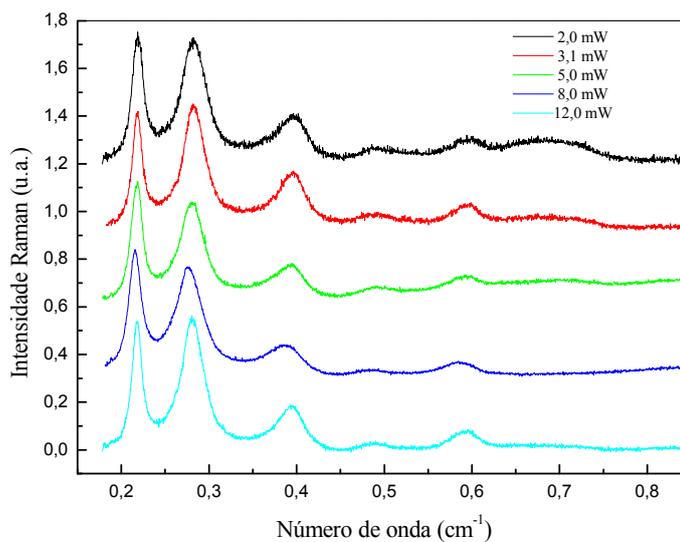


Figura 3.23: Espectro Raman de nanopartículas de maghemita funcionalizada com ácido oleico (amostra PAB01-AO), obtido para diferentes potências de excitação (2,0; 3,1; 5,0; 8,0; 12,0 mW).

3.4.3 Aparato experimental

As medidas de espectroscopia Raman apresentadas neste trabalho foram realizadas em um espectrômetro triplo Jobin-Yvon modelo T64000 em configuração subtrativa utilizando um microscópio óptico (micro-Raman – objetiva de 50X – diâmetro do laser em torno de $5 \mu\text{m}$). Um laser de Argônio, sintonizado no comprimento de onda de 514,4 nm, foi usado para excitar as amostras. A variação da potência de excitação foi realizada com a utilização de filtros de densidade neutra nº 2,0; 1,8; 1,6; 1,4; 1,2; 0,8; 0,6; 0,4 e 0,2. No entanto o sinal Raman foi detectado, utilizando um fotodetector CCD resfriada a nitrogênio líquido. A figura 3.24 apresenta parte do esquema do aparato experimental utilizado (TEIXEIRA, E. 2002).

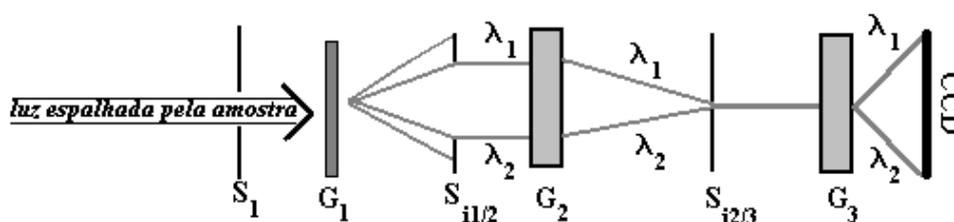


Figura 3.24: Detalhe do esquema experimental das medidas Raman.

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia ótica do Instituto de Física da Universidade de Brasília – UnB.

Capítulo 4

Resultados experimentais

Neste capítulo será apresentado o conjunto de resultados e discussões dos dados experimentais obtidos por meio da técnica de espectroscopia fotoacústica durante o desenvolvimento deste trabalho. As medidas experimentais de fotoacústica foram realizadas no Laboratório de Ciências dos Materiais do Instituto de Física da Universidade de Brasília - UnB. Os dados experimentais obtidos serão analisados usando um simples modelo que será discutido ao longo do texto.

Resultados e discussões

Foram investigadas amostras de fluidos magnéticos contendo nanopartículas de maghemita funcionalizadas com ácido oleico e dispersas em óleo mineral ou vegetal isolante nomeados de: FMOM-S – (fluido magnético à base de óleo mineral sem aquecer), FMOM – (fluido magnético à base de óleo mineral aquecido), FMOV-S – (fluido magnético à base de óleo vegetal sem aquecer) e FMOV – (fluido magnético à base de óleo vegetal aquecido).

Com as características presentes na região da banda L (figuras 4.1 a 4.4), mais precisamente na região de 0,64 a 0,83 μm foi possível investigar o fenômeno da dessorção de moléculas da superfície das nanopartículas nas amostras de fluidos magnéticos, ocasionado pelo processo de diluição. Para isso, a partir das amostras de fluidos magnéticos

citadas acima foram realizadas diluições em cinco proporções diferentes: 1:1, 1:1,5, 1:2,5, 1:3,5 e 1:4,0. A amostra 1:1, por exemplo, foi obtida da mistura de um volume de amostra de fluido magnético com um volume de óleo mineral. O mesmo procedimento foi realizado nas amostras à base de óleo vegetal.

As quatro amostras de fluidos magnéticos investigadas têm sinais fotoacústicos observados na faixa de comprimentos de onda variando de 0,3 a 1,0 μm e todos os espectros foram obtidos à temperatura ambiente.

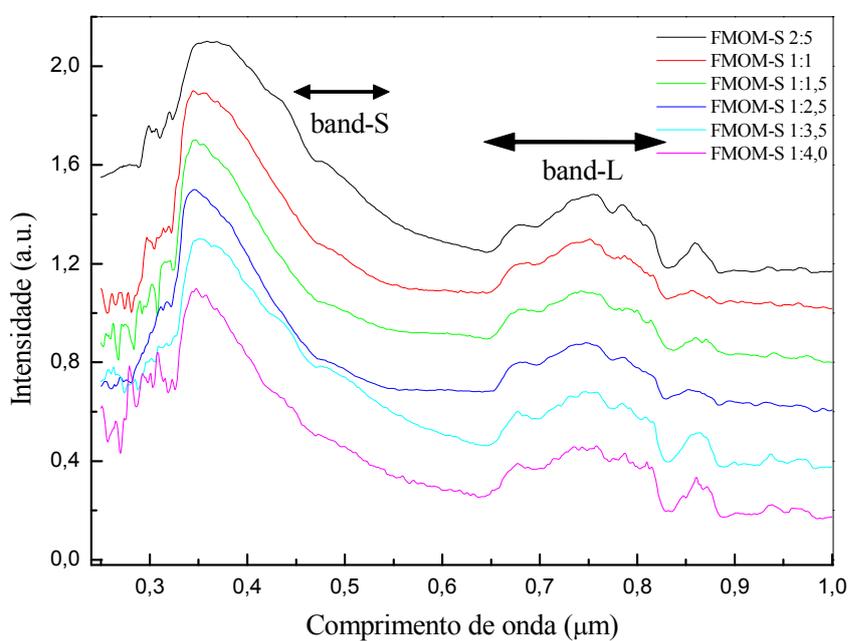


Figura 4.1: Espectro de fotoacústica da amostra FMOM-S (sem aquecer) com as respectivas diluições.

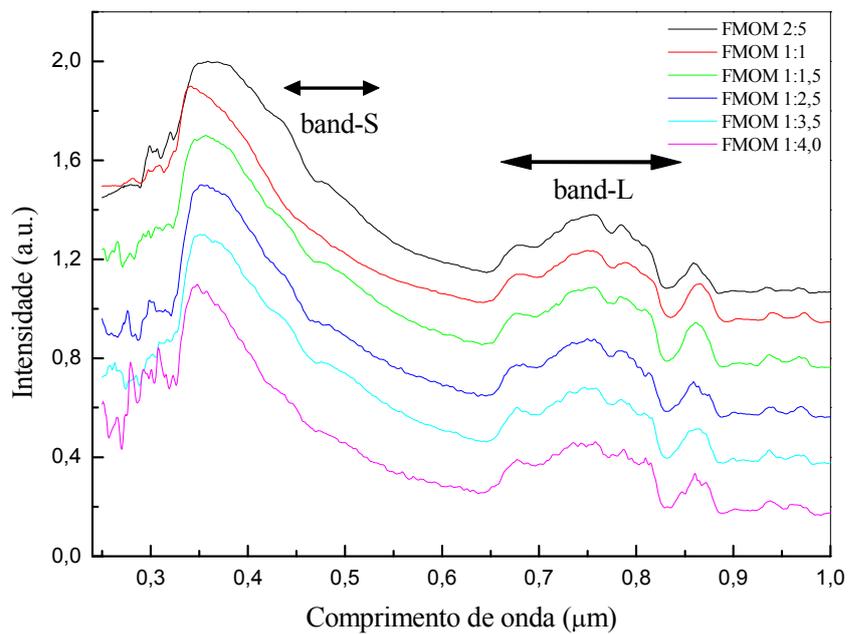


Figura 4.2.: Espectro de fotoacústica da amostra FMOM (aquecida) com as respectivas diluições (MORAIS et al., 2009).

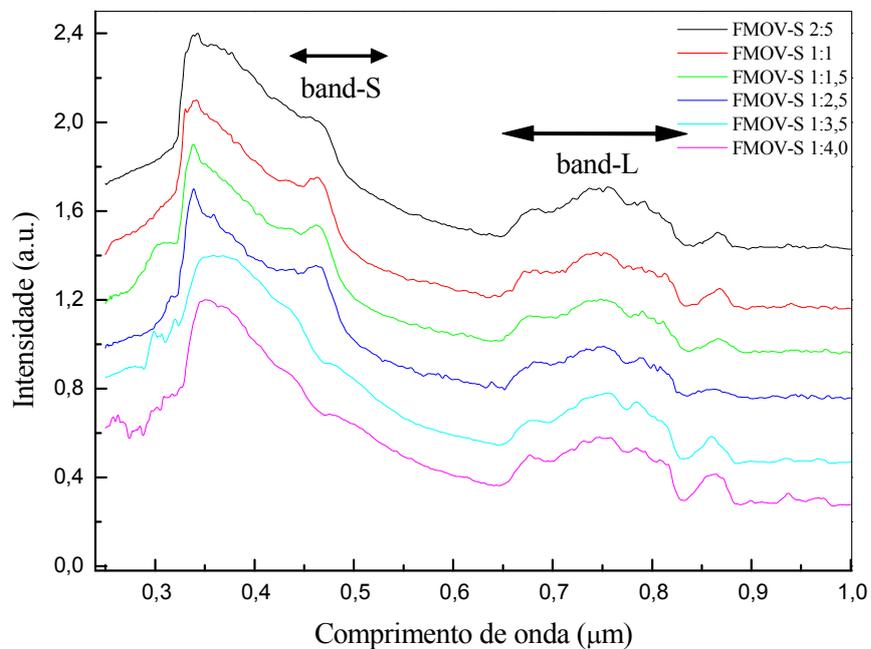


Figura 4.3.: Espectro de fotoacústica da amostra FMOV-S (sem aquecer) com as respectivas diluições.

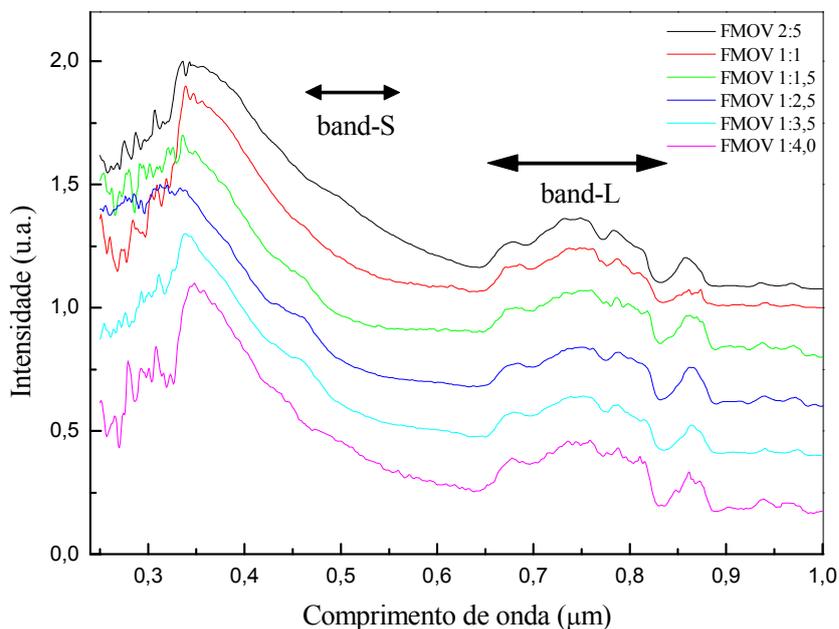


Figura 4.4: Espectro de fotoacústica da amostra FMOV (aquecida) com as respectivas diluições.

Na região de comprimento de onda de $0,64$ a $0,83 \mu\text{m}$ da banda L (figuras 4.1 a 4.4) foi calculada a área dos espectros fotoacústicos das amostras de fluidos magnéticos diluídos e em seguida normalizados em relação à área da amostra inicial (A_0) (amostra na proporção 1:1) dando origem aos dados da área normalizada (A/A_0), onde A representa a área das amostras diluídas e A_0 área da amostra inicial. As proporções 1:1, 1:1,5, 1:2,5, 1:3,5 e 1:4,0 representam as concentrações das amostras. Portanto a concentração de nanopartículas foi normalizada em relação à concentração da amostra inicial (amostra na proporção 1:1) gerando os dados da concentração normalizada de nanopartículas ($c = C/C_0$), onde c é a concentração da amostra na proporção 1:1 que foi tomada como referencial para a normalização das demais concentrações. Esse mesmo procedimento foi realizado em todas as amostras de fluidos magnéticos investigados neste trabalho. Sendo assim, foi possível registrar os dados da área normalizada (A/A_0) em função da concentração normalizada de partículas ($c = C/C_0$) conforme se observa nas figuras 4.5 a 4.8.

O modelo desenvolvido neste trabalho para o fenômeno da dessorção molecular se ajusta muito bem aos dados experimentais obtidos. O modelo refere-se à questão das mudanças observáveis na superfície de nanopartículas de óxidos de ferro após serem diluídas em solvente quase inerte. Em solventes inertes, o líquido carreador consiste de moléculas não interagentes com sítios localizados na superfície de nanopartículas. Após a diluição inicia-se o processo de dessorção da cobertura molecular das nanopartículas. Após o colóide alcançar a condição de equilíbrio um dado número de cobertura de moléculas livres (N_B) encontra-se no líquido carreador, representando um estado de equilíbrio dinâmico. Com a adição de mais solvente, mais dessorção de moléculas da superfície toma lugar, atingindo depois de algum tempo, uma nova condição de equilíbrio dinâmico, com menor quantidade de moléculas na superfície da nanopartícula (N_S).

A origem do processo de dessorção é o gradiente de pressão osmótica ($\Delta\Pi$) relacionado às espécies da cobertura molecular. Entretanto, este gradiente de pressão osmótica é estabelecida entre a superfície composta pelo líquido carreador (Π_B) e pela superfície da nanopartícula (Π_S). Portanto, o aumento da concentração (c) de nanopartículas suspensas no fluido reduz o processo de dessorção. Neste caso, assume-se uma relação linear entre o gradiente de pressão osmótica e o gradiente de cobertura molecular nas duas superfícies, este último sendo dado por:

$$\Delta N = N_B - N_S \quad (4.1)$$

Assim, na condição de estado de equilíbrio tem-se:

$$\frac{dN_S}{dc} \approx (N_B - N_S) \quad (4.2)$$

A equação 4.2 pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{dN_S}{dc} = \frac{N_B - N_S}{C^*} \quad (4.3)$$

A solução da equação diferencial em 4.3 fornece:

$$\frac{N_S}{N_B} = 1 - \exp(-c/C^*), \quad (4.4)$$

Considerando o valor de N_B para as amostras iniciais têm-se $N_B = KN_R$, onde N_R é o valor referencial associado à superfície de nanopartículas. Considerando a relação linear entre a área associada aos espectros fotoacústicos e o número de moléculas associadas à cobertura molecular da nanopartícula tem-se que $N_S/N_R \approx A/A_0$. Sendo assim podemos escrever a equação para área normalizada:

$$\frac{A}{A_0} = K \left[1 - \exp^{-c/C^*} \right] \quad (4.5)$$

onde K representa a constante de proporcionalidade entre (A/A_0) e (N_S/N_R) , representando o valor máximo da razão de área $(A/A_0)_{MÁX}$. A constante C^* representa o valor de concentração normalizada (c) para atingir-se 63,2% de $(A/A_0)_{MÁX}$.

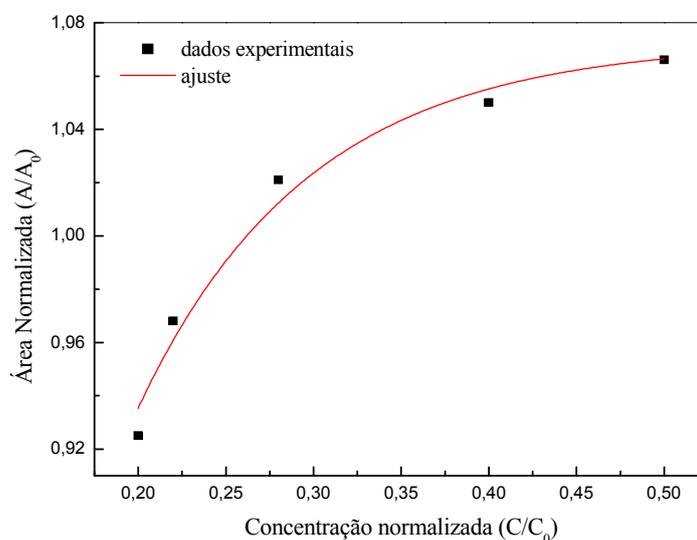


Figura 4.5: Área normalizada versus a concentração normalizada da nanopartícula (amostra FMOM-S). A área sob o espectro fotoacústico foi obtida a partir do espectro obtido na faixa de comprimento de onda 0,64 a 0,83 μm .

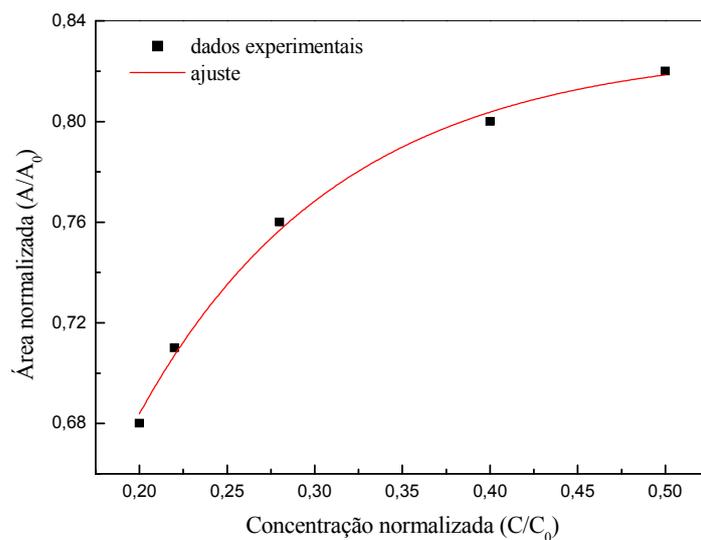


Figura 4.6: Área normalizada versus a concentração normalizada da nanopartícula (amostra FMOM). A área sob o espectro fotoacústico foi obtida a partir do espectro obtido na faixa de comprimento de onda 0,64 a 0,83 μm (MORAIS et al., 2009).

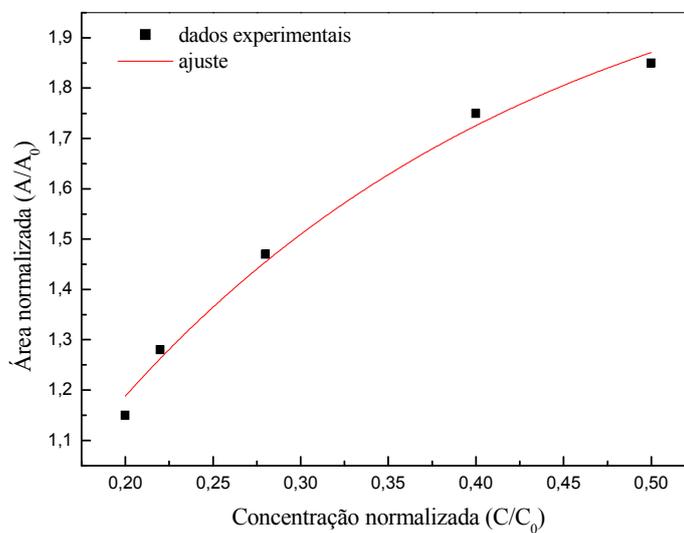


Figura 4.7: Área normalizada versus a concentração normalizada da nanopartícula (amostra FMOV-S). A área sob o espectro fotoacústico foi obtida a partir do espectro obtido na faixa de comprimento de onda 0,64 a 0,83 μm .

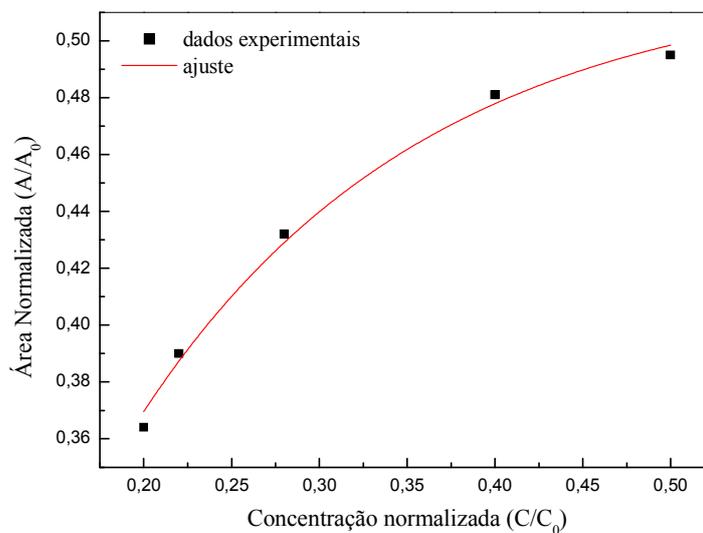


Figura 4.8: Área normalizada versus a concentração normalizada da nanopartícula (amostra FMOV). A área sob o espectro fotoacústico foi obtida a partir do espectro obtido na faixa de comprimento de onda 0,64 a 0,83 μm .

Nas figuras 4.5 a 4.8 os pontos são dados experimentais e a linha sólida representa o melhor ajuste usando a equação 4.5. A tabela 4.1 mostra os resultados numéricos obtidos para a constante de proporcionalidade K e a concentração normalizada de nanopartículas C^* usando a equação 4.5.

Tabela 4.1: Parâmetros obtidos

Amostra: maghemita		Comprimento de onda (Banda-L) 0,64 a 0,83 μm	
		K	C^*
Fluidos	FMOM-S	1,07	0,097
	FMOV-S	2,16	0,25
	FMOM	0,83	0,12
	FMOV	0,52	0,16

Os resultados obtidos da tabela 4.1 mostram que a redução da intensidade do sinal fotoacústico com o aumento da diluição na banda L, foi explicada através do surgimento de um gradiente de pressão osmótica entre as duas superfícies envolvidas, isto é, a superfície

da nanopartícula e a do líquido carreador. Os resultados numéricos de K indicam o valor máximo da área normalizada para as amostras investigadas e a concentração normalizada de nanopartículas reflete a estabilidade dos fluidos magnéticos em relação ao procedimento de diluição. Neste sentido, o fluido magnético à base de óleo mineral apresenta maior estabilidade que o fluido magnético à base de óleo vegetal, no que concerne ao processo de dessorção molecular causado pela diluição. Para um mesmo líquido carreador (óleo vegetal ou mineral) o procedimento de aquecimento afeta a estabilidade da camada molecular de cobertura. As tendências, no entanto, são opostas para os dois tipos de óleos investigados. A estabilidade quanto à dessorção é aumentada devido ao aquecimento para o caso de óleo mineral e reduzida para o caso do óleo vegetal.

Capítulo 5

Conclusão e perspectivas

Com base nos resultados obtidos utilizando a técnica de espectroscopia fotoacústica podemos concluir que as mudanças na intensidade do sinal (redução), representado pela área sob o espectro fotoacústico na região da banda L (0,64 a 0,83 μm), devido à dessorção molecular ocasionada pela adição de solvente, pode ser compreendida pelo surgimento de um gradiente de pressão osmótica na superfície da nanopartícula/líquido carreador. O modelo para o fenômeno da dessorção molecular é o primeiro a ser proposto e fornece uma descrição simples e precisa dos dados experimentais.

Os resultados numéricos do parâmetro C^* (equação 4.5) descrevem o comportamento da estabilidade da cobertura molecular das amostras que foram investigadas neste trabalho. Conclui-se da análise dos dados que amostras de fluidos magnéticos em óleo mineral sem aquecimento apresentam maior estabilidade que o fluido magnético em óleo vegetal sem aquecer, em relação à dessorção da camada molecular das nanopartículas. O aquecimento de um fluido magnético afeta de forma geral a estabilidade de um material seja ele mineral ou vegetal. No entanto, foi possível observar que o aquecimento das amostras investigadas, em relação ao processo de dessorção, produziu um aumento significativo da estabilidade nas amostras de fluidos magnéticos em óleo mineral e uma redução nas amostras em óleo vegetal.

Sendo assim, observa-se que como os fluidos magnéticos à base de óleo mineral apresentaram estabilidade, eles podem vir a ser utilizados em transformadores de alta tensão.

Como perspectivas futuras serão analisadas os dados experimentais das amostras de nanopartículas de maghemita (pó), sem cobertura e funcionalizada em ácido oleico, obtidos por espectroscopia Raman (figuras de 3.16 a 3.23). A análise detalhada compreenderá os modos de vibração bem como um modelo para ajuste dos dados experimentais. Faremos também investigações em amostras de fluidos magnéticos concentrados e diluídos (amostra PAB01), usando a técnica de birrefringência magnética estática.

Referências

AAMODT, L. C.; MURPHY, J. C.; PARKER, J. G. **J. Appl. Phys.** v.48, p.927, 1977.

ALCÂNTARA, G. B. Nanopartículas de maghemita complexadas com ácido oleico. Brasília: 2007.

ALMEIDA, G. N.; RAMOS, A. L. Q. B.; FLEMINGO, J. R.; CASSELLA, R. **Avaliação de Óleos Minerais Isolantes Usados em Transformadores Elétricos Empregando Espectroscopia NIR e Calibração Multivariada.** 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007.

AVELINO, S. R.; OLIVEIRA, F. M. L.; OLIVEIRA, A. C.; MORAIS, P.C. Use of the photoacoustic spectroscopy in the investigation of the dilution process in surface-coated nanoparticles. **J. Non-Crystalline.**, v.352, p.3692-3696, 2006.

BACRI, J. C.; PERZYNSKY, R. Ionic Ferrofluids: Phisico-chemical Aspects. Proceedings of the Workshop on Biophysical Effects of Steady Magnetic Fields – Les Houches, France, Springer Verlag, 1986.

BEAN, C. P.; LIVINGSTON, J. D. Superparamagnetism. **J. Appl. Phys.** v.30. n.4, p.120-129, abr.1959.

BELL, A. G. On the Production and Reproduction of Sound by Light. **A. J. Science.**, v.120, pp. 305-324, 1880.

BENNET, H. S; FORMAN, R. A. **Appl. Opt.** v.15, p. 1313, 1976.

BENTO, A. C. **Aplicações da espectroscopia fotoacústica em materiais transparentes**. Campinas: Dissertação de mestrado, 1987.

BOCKRIS, J.O'M.; KHAN S. U. M. *Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach*. Plenum Press, New York, 1993.

CHINNASAMY, C. N.; NARAYANASAMY, A.; PONPANDIAN, N.; CHATTOPADHYAY.; SHINODA, K.; JEYADEVAN, B.; THOHJU, K.; NAKATSUKA, T.; FURUBAYASHI, T.; NAKATANI, I. Mixed spinel structure in nanocrystalline $NiFe_2O_4$. **Phys. Rev. B**, v.63, n.18, p.184108, maio 2001.

CHOURPA, I.; DOUZIECH-EYROLLES, L.; NGABONI-OKASSA, L.; FOUQUENET, J-F.; COHEN-JONATHAN, S.; SOUC'E, M.; MARCHAIS, H.; DUBOIS, P. Molecular composition of iron oxide nanoparticles, precursors for magnetic drug targeting, as characterized by confocal Raman microspectroscopy. **Analyst**, v.130, n.10, p.1395-1403, out.2005.

CLEMENT, O.; FRIJA, G.; CHAMBON, C.; SCHOUMAN-CHAVES, E.; MOSNIER. J.F.; POUPON, M.F.; BALKAU, B. Radiology, liver tumor in cirrhosis-experimental study with spio-enhanced Mr. Imaging. *Radiol.*, v.180, n.1 1991.

CESAR, C. L. **Aplicações do efeito fotoacústico**. Campinas. Tese de doutorado, 1985.

CULLITY, B. D. **Introduction to Magnetic Materials**, Addison – Wesley Publishing Company, Estados Unidos, 1972.

CULLITY, B. D. **Elements of X-raio Diffraction**, Massachusetts: Addison Wesley: Reading, 1978.

CUNHA, F. R.; SOBRAL, Y. D. **Physica A**, v.36, p.343, 2004.

DAOUD, M.; WILLIANS, C. E. **Soft Matter Physics**, Springer-Verlag, Berlin 1999.

DE FARIA, D.L.A.; SILVA, S.V.; DE OLIVEIRA, M.T. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. **J. Raman. Spec.**, v.28, n.11, p.873-878, nov.1997.

DEGIORGI, L.; BLATTER-MÖRKE, I.; WACHTER, P. **Phys. Rev. B**, v.35, p.5421–5424. 1987.

DOMINGO, J. C.; MERCADAL, M.; PETRIZ, J.; DE MADARIAGA, M. A. **J. Microencapsul.** 18, 41, 2001.

DURAN, N.; MATOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. (ORG.). **Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação.** 1ed. São Paulo: Artliber, v.1, p.175-181, 2006.

ELMORE, W. C., **Phys.** v.54, p.309, 1938.

FANYAO, QU.; MORAIS, P. C. An Oxide Semiconductor Nanoparticle in an Aqueous Medium: A Surface Charge Density Investigation, **J. Phys. Chem. B**, v.104, p.5232-5236, 2000.

FERGUSON, G. A.; HASS, M. Magnetic Structure and Vacancy Distribution in $\gamma - Fe_2O_3$ by Neutron Diffraction. **Phys. Rev.**, v.112, n.4, p.1130-1131, nov.1958.

FRENKEL. J.; DORFMAN, J. **Nature** 126, 274 1930.

GASPAROV, L. V.; TANNER, D. B.; ROMERO, D. B.; BERGER, H.; MARGARITONDO, G.; FORRÓ, L. Infrared and Raman studies of the Verwey transition in magnetite. **Phys. Rev. B**, v.62, n.12, p.7939-7944, set.2000.

GODOY MORAIS, J. P. M.; AZEVEDO, R.B.; SILVA, L.P.; LACAVA, Z.G.M.; BÁO, S.N.; SILVA, O.; PELEGRINI, F.; GANSAU, C.; BUSKE, N.; SAFARIK, I.; SAFARIKOVA, M.; MORAIS, P.C. Magnetic resonance investigation of magnetically labeled Bakers yeast Cells. **J. Magn. Magn. Mater.**, p.272-276, 2004.

GLAVEE, G. N.; KERNIZAN, C. F.; KLABUNDE, K. J.; SORENSEN, C. M.; HADJAPANAYIS, G. C. Clusters of immiscible metals-iron lithium nanoscale bimetallic particle synthesis and behavior under thermal and oxidative treatments,. **Chem. Mater.**, v.3, n.5, p.967-976, set-out.1991.

GRAVES, P. R.; JOHNSTON, C.; CAMPANIELLO, J. J. Raman scattering in spinel structure ferrites. **Mater. Res. Bull.**, v.23, n.11, p.1651-1660, nov.1988.

GUPTA, R.; SOOD, A. K.; METCALF, P.; HONIG, J.M.S. Raman study of stoichiometric and Zn-doped Fe₃O₄. **Phys.Rev. B**, v.65, n.10, p.104430, mar.2002.

HART, T.R.; ADAMS, S.B.; TEMPKIN, H.; IN: BALKANSKI, M.; LEITE, R. S. Porto (Eds.), Proceedings of the 3rd International Conference on Light Scattering in Solids, Flammarion, Paris, p.254–258, 1976.

HUNTER, R. J. **Introduction to Modern Colloid Science**, Oxford University Press, New York, 1994.

IZIDA, T., Distinção de espécies e castas de formigas com a técnica FTIR-PAS: Monografia, 2007.

KERR, E. L.; ATWOOD, J. G. **Appl. Opt.** v.7, p.915, 1968.

KHALAFALLA, S. E.; REIMERS, G.W. **US Patent** 3 764 540, 1973.

KITTEL, C., **Phys. Rev.** 70, 965, 1946.

KNOBEL, M. Partículas Finas: Superparamagnetismo e Magnetoresistência Gigante, **Rev. Bras. Ens. Fis.** v. 22, n.3, set.2000.

KREISEL J.; LUCAZEAU, G.; VICENT, H. Raman Spectra and Vibrational Analysis of BaFe₁₂O₁₉ Hexagonal Ferrite, **J. Solids State Chem.** v.137, p.127-137, 1998.

KREUSER, L. B. **J. Appl.** v.42, p.2934, 1971.

LACAVA, Z. G. M.; AZEVEDO, R. B.; MARTINS, E. V.; LACAVA, L. M.; FREITAS, M. L. L.; GARCIA, V. A. P.; RÉBULA, C. A.; LEMOS, A. P. C.; SOUSA, M. H.; TOURINHO, F. A.; DA SILVA, M. F.; MORAIS, P. C. Biological effects of magnetic fluids: toxicity studies, **J. Magn. Magn. Mater.** v.201, p.431-434, 1999.

LEGODI, M. A.; DE WAAL, D. The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste. **Dyes and Pigments**, v.74, n.1, p.161-168, 2007.

MANUAL B900-00092P. Fluido Envirotemp® FR3™. Cooper Power Systems. Disponível em: <http://74.125.45.132/search?q=cache:9pmOIRILCPkJ:www.cooperpower.com/library/pdf/B90000092P.pdf+Manual+B900-00092P.+Fluido+Envirotemp+FR3&hl=pt-BR&ct=clnk&cd=1&gl=br>, acesso em 2007.

MASSART, R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. **IEEE**, v.17, n.2, p.1247-1248, mar.1981.

MASSART, R.; ROGER, J.; CABUIL, V. New Trends in Chemistry of Magnetic Colloids: Polar and Non Polar Magnetic Fluids, Emulsions, Capsules and Vesicles, **Braz. J. Phys.**, v.25, n.2, p.135-141, jun.1995.

MCDONALD, F. A.; WETSEL, G. C. JR. **J. Appl. Phys.** v.49, p.2313-22, 1978.

MERCADIER, M. E.; **C. R. Acad. Sci.** London v.92, p.409, 1881.

MC CURRIE, R. A. **Ferromagnetic Materials – Structure and Properties**, Academic Press, Cambridge, 1994.

MORAIS, P. C.; TRONCONI, A. L.; TOURINHO, F. A.; PELEGRINI, F. Investigation of the Brownian Relaxation and Hydrodynamics radius in magnetic nanoparticles, **Sol. State Comm.** v.101, n.9, p.693-697, 1997.

MORAIS, P. C.; DA SILVA, S. W.; SOLER, M. A. G.; BUSKE, N. Raman spectroscopy in magnetic fluids, **Biomolecular Engineering**, v.17, p.41–49, 2001.

MORAIS, P. C.; DA SILVA, S. W.; SOLER, M. A. G.; SOUSA, M. H.; TOURINHO, F. A. Raman study of ionic water-based copper and zinc ferrite magnetic fluids. **J. Mag. Mater.**, v.201, p.105-109, 1999.

MORAIS, P. C.; OLIVEIRA, A. C.; TRONCONI, A. L.; GOETZE, T.; BUSKE, N. Photoacoustic spectroscopy: A promising technique to investigate magnetic fluids, **IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS**, v 39, n.5 set.2003.

MORAIS, P.C.; SANTOS, J. G.; SILVEIRA, L. B.; OLIVEIRA, A. C. Dynamic susceptibility investigation of biocompatible magnetic fluids: The surface coating effect, **J. Appl. Phys.** v.97, p.10Q911, 2005.

MORAIS, P.C.; GRAVINA, P.P.; SKEFF NETO, K.; LACAVA, B. M. Birrefringence of maghemite-based magnetic fluid in the highly concentrated regime, **Thin Solid Films**, v.515, p.226-230, 2006.

MORAIS, P. C. SECOM – **Secretaria de Comunicação da Universidade de Brasília (UNB)**, 2007. Disponível em: <http://www.secom.unb.br/bcopauta/nanotecnologia2.htm>, Acesso em 30/12/2007.

MORAIS, P. C.; SILVA, A. F.; LEITE, E. S.; GARG, V. K.; OLIVEIRA, A.C.; VIALI, W. R.; SARTOTATTO, P. P. C. Tailoring magnetic nanoparticle for transformers application. **J. Nanosci. Nanotech.**, 2009.

MOUMEN, N.; PILENI, M. P. New syntheses of cobalt ferrite particles in the range 2-5 nm: Comparison of the magnetic properties of the nanosized particles in dispersed fluid or in powder form. **Chem. Mater.** v.8, n.5, p1128-1134, maio 1996.

NAKAGOMI, F. Efeitos da distribuição da população de cobalto e magnésio nas propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de $Co_xFe_{(3-x)}O_4$ e $Mg_xFe_{(3-x)}O_4$.

ODZIEMKOWSKI, M.; FLIS, J.; IRISH, D. Raman spectral and electrochemical studies of surface-film formation on iron and its alloys with carbon in $Na_2CO_3/NaHCO_3$ solution with reference to stress-corrosion cracking. **Elec. Acta**, v.39, n.14, p.2225-2236, out.1994.

ÓLEO ISOLANTE. RESOLUÇÃO Nº 09/88 de 01/11/88 REGULAMENTO TÉCNICO Nº 06/79-Rev. 2. Disponível em: <http://74.125.45.132/search?q=cache:wnlwU-akRt8J:www.ibp.org.br/services/DocumentManagement/FileDownload.EZTSvc.asp%3FDocumentID%3D%257BD23A50FD-E44D-4889-9EFA2843B5DAC5B3%257D%26ServiceInstUID%3D%257BA792040F-E3D5-4209-91CB-5DD99CEADB13%257D+RESOLU%C3%87%C3%83O+N%C2%BA+09/88+de+01/11/88&hl=pt-BR&ct=clnk&cd=4&gl=br>, acesso em 2008.

OLIVEIRA, A. C.; TRONCONI, A. L.; BUSKE, N.; MORAIS, P. C. Photoacoustic spectroscopy of magnetic fluids **J. Magn. Magn. Mater.**, v.252, p.56-58, 2002.

OLIVEIRA, F.M.L.; AVELINO, S.R.; ELÓI, M.T.A.; GRAVINA, P.P.; SKEFF NETO, K, LIMA, E. C. D., MORAIS, P. C. The influence of the nanoparticles dilution upon the structure of molecular-coated magnetic fluid. **J. of Non-Crystalline Sol.** v.352, p.3689-3691, 2006.

PAPELL, S. S. Low viscosity magnetic fluids obtained by the colloidal suspension of magnetic particles. **US Patent** 3.215.572, 1965.

PARKER, J. G. Optical absorption in glass investigation using an acoustic technique. **Applied. Optics**, v.12(12), p.2974-2977, 1973.

PAVON, L. F.; OKAMOTO, O. K. Aplicações de recursos nanobiotecnológicos em câncer. **Revendo ciências básicas**, Einstein. v.5(1) p.74-77, 2007.

PAYET, B.; VINCENT, D.; DELAUNAY, L.; NOYEL, G. Influence of particle size distribution on the initial susceptibility of magnetic fluids in the Brown relaxation range. **J. Magn. Magn. Mater.**, v.186, n.1-2, p.168-174, jul.1998.

POPPLEWELL, J.; SAKHNINI, L. The dependence of the physical and magnetic properties of magnetic fluids on particle size, **J. Magn. Magn. Mater.**, v.149 pp.72-78 ago.1995.

PREECE, W. A. Proc. R. Soc. London 31.506, 1881.

RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. **A New type of secondary radiation**. v.121, p.501-502, 1928.

RAMAN, C.V. The molecular scattering of light. **Nobel Lecture**, 1930.

RAYLEIGH, L. **Nature**, London, v.23. p.274, 1881.

ROSENSWEIG, R. E. **Ferrofluids compositions and process of making same**, US Patent 3.917.538, 1975.

ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A. Theory of photoacoustic effect with solids. **J. Appl. Phys.**, v.47, n.1, p.64-69, 1976.

ROSENSWEIG, R.E., **Ferrohydrodynamics**, New York: Dover ed. 1997.

RUBIM, J. C.; SOUSA, M. H.; SILVA, J. C. O.; TOURINHO, F. A. Raman spectroscopy as a powerful technique in the characterization of Ferrofluids. **Braz. J. Phys.**, v.31, n.3, p.402-408, set.2001.

SAFARIK, I.; SAFARIKOVA, M. **Monatshefte Für Chemie**, v.133, p.737-759, 2002.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**, São Paulo: Unesp, 1995.

SANTOS, C. M. B. Efeito da variação do processo de síntese nas propriedades estruturais de nanopartículas de $CoFe_2O_4$. Brasília: Dissertação de mestrado, 2008.

SARTORATTO, P. P. C.; NETO, A. V. S.; LIMA, E. C. D.; RODRIGUES DE SÁ, A. L. C.; MORAIS, P. C. Preparation and electrical properties of oil-based magnetic fluids. **J. Appl. Phys.**, v.97, n.10, p.10Q917, maio.2005.

SEGAL, V.; RABINOVICH, A.; NATTRASS, D.; RAJ, K.; NUNES, A. Experimental study of magnetic colloidal fluid behavior in power transformers, **J. Magn. Magn. Mater.** v.215-216, p.513-515, jun. 2000.

SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. São Paulo: Blucher, 1975.

SHEBANOVA, O. N.; LAZOR, P. Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe_2O_4): a new assignment for the vibrational spectrum. **J. Sol. State. Chem.**, v.174, n.2, p.424-430, set.2003.

SILVEIRA, L. B. Estudos de propriedades magnéticas de fluidos magnéticos e nanocompósitos magnéticos biocompatíveis. Brasília: Tese de doutorado, 2006.

site LIQUIDS RESEARCH LIMITED. Suppliers of magnetic fluids to research and industry. Disponível em, <http://liquidsresearch.co.uk/products/ferro.asp>>. Acesso 2008.

SMEKAL, A. Zur Quantentheorie der Dispersion. **Naturwissenschaften**. vol.11, n.43, p.873-875, 1923.

SOLER, M. A. G.; ALCÂNTARA, G. B.; SOARES, F. Q.; VIALI, W. R.; SARTORATTO, P. P. C.; FERNANDEZ, J. R. L.; DA SILVA, S. W.; GARG, V. K.; OLIVEIRA, A. C.; MORAIS, P. C. Study of molecular surface coating on the stability of maghemite nanoparticles. **Surface Science**, v.601, n.18, p.3921-3925, 2007.

SOUSA, M.H.; RUBIM, J. C.; SOBRINHO, P. G.; TOURINHO, F.A. Biocompatible magnetic fluid precursors based on aspartic and glutamic acid modified maghemite nanostructures. **J. Magn. Magn. Mater.**, v.225, n.1-2, p.67-72, 2001.

STRAUGHAN, B. P.; Walker, S. **Spectroscopy**, London, v.2, 1976.

SZYMANSKI, H. A. **Raman Spectroscopy, Theory and practice**. New York, 1967.

TEIXEIRA, E. Espectro vibracional e propriedades dielétricas do Na_2ThF_6 . Ceará: Tese do doutorado, 2002.

TIEFENAUER, L. X.; KUHNE, G.; ANDRES, R. Y. **Bioconjugate Chem.** 4, 347, 1993.

TOURINHO, F. A.; FRANCK, R.; MASSART, R. Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites. **J. Mater. Sci.**, v.25, n.7, p.3249-3254, jul.1990.

TOURINHO, F. A.; DEPEYROT, J.; DA SILVA, G. J.; LARA, M. C. L., Electric double layered magnetic fluids (EDL-MF) based on spinel ferrite nanostructures $\left[\left(M_{1-x}^{+2}Fe_x^{+3}\right)\right]_A\left[\left(Fe_{2-x}^{+3}M_x^{+2}\right)\right]_BO_4^{-2}$. **Braz. J. Phys.** v.28, n.4, p.413-427, dez.1998.

THOREK, D. L. J.; CHEN, A. K., CZUPRYNA, J.; TSOURKAS, A. Superparamagnetic iron oxide nanoparticle probes for molecular imaging. **Annals of Biomedical Engineering.** v.34, n.1, p. 23-38, jan.2006.

TURUNEN, M.; PERANIEMI, S.; AHLGREN, M.; WESTERHOLM, H. Determination of trace elements in heavy oil samples by graphite furnace and cold vapour atomic absorption spectrometry after acid digestion. **Analytica Chimica Acta**, v.311, p.85, jul.1995.

VAN EWIJK, G. A.; VROEGE, G. J.; PHILIPSE, A. P. Convenient preparation methods for magnetic colloids. **J. Magn. Magn. Mater.**, v.201, n.1-3, p.31-33, jul.1999.

VEINGEROV, M. L. **Dokl. Akad. Nauk. SSSR** v.19, p.687, 1938.

VERBLE, J. L. Temperature-dependent light-scattering studies of Verwey transition and electronic disorder in magnetite. **Phys. Rev. B**, v.9, n.12, p.5236-5248, 1974.

VERWEY, E. J. W.; HEILMANN, E. L. Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures – I. Cation Arrangement in Spinel. **The Journal Of Chemical Physics.** v.15, n.4, p.174-180, 1947.

WHITE, W. B.; DEANGELIS, B. A. **Interpretation of the Vibrational Spectra of Spinel. Spectrochimica Acta.** v.23A, p.985-995, 1967.

YANASE, M.; SHINKAI, M.; HONDA, H.; WAKABAYASHI, T.; YOSHIDA, J.; KOBAYASHI, T. Intracellular Hyperthermia for Cancer Using Magnetite Cationic Liposomes: An in vivo Study. **Jpn. J. Cancer Res.** **89**, p.463-470, apr.1998.