

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE
NANOPARTÍCULAS DE MAGHEMITA DISPERSAS EM ÓLEOS
MAGNÉTICOS ISOLANTES**

ELIANE SILVA LEITE

Brasília, agosto de 2013

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE
NANOPARTÍCULAS DE MAGHEMITA DISPERSAS EM ÓLEOS
MAGNÉTICOS ISOLANTES**

ELIANE SILVA LEITE

ORIENTADOR: PROF. DR. PAULO CÉSAR DE MORAIS

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. KALIL SKEFF NETO

Tese apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Física
como parte dos requisitos para
a obtenção do título de Doutor
em Física.

Brasília, agosto de 2013

“Estudo das propriedades magnéticas de nanopartículas e maghemita dispersas em óleos magnéticos isolantes”


Por


Eliane Silva Leite

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


Aprovada por:

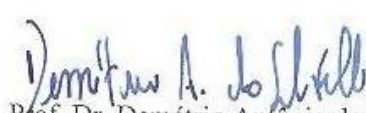

Prof. Paulo César de Moraes
IF/UnB


Prof. José Antônio Huamani Coaquira
IF/UnB


Prof. Sebastião William da Silva
IF/UnB


Profa. Luciene Batista da Silveira
UNIR


Prof. Paulo Eduardo M. N. de Souza
IF/UnB


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

Dedicatória,

*A Deus pela presença constante em minha vida,
aos meus amados pais, José e Maria, pelo imensurável amor e exemplos de vida,
aos meus queridos irmãos Eliézer, Christiane e Neiliane,
e aos meus sobrinhos, meus grandes amores.*

Agradecimentos

A DEUS, pela força e presença em minha vida.

Aos meus amatíssimos pais, meus maravilhosos irmãos e meus lindos e amados sobrinhos pela preocupação ao achar que a tia estudava e trabalhava demais.

Aos meus orientadores, prof. Dr. Paulo César de Moraes e prof. Dr. Kalil Skeff Neto, pelo apoio e aprendizado.

Aos meus familiares tão amados: vó, bisavó, tios e tias, primos e primas, cunhado, pelo carinho de sempre.

A minha querida prima Queila, em especial, pelo imensurável apoio na reta final dessa jornada.

Aos meus amados amigos, Josenildo e Clodoaldo, pelo inenarrável companheirismo, cumplicidade e pelo incentivo de sempre.

Aos meus amigos que começaram comigo essa trajetória: Anailde, Juliano, Priscilla e Dieime, e aos que foram inseridos ao longo do caminho, Franciscarlos, Camila Messias, Fábio Nagakomi, Fernando, André, Leandro, Gustavo, Fábio (rede), Raysa, Pedro Dias, Fermin, Regina, Márcio, Letícia, Clever, Áderson, Thiago Trufini e todos os outros que não foram mencionados aqui, pela amizade e as superações juntos ao longo do Doutorado.

A todos os amigos que sempre ficaram na torcida por essa conquista.

Aos meus orientandos e alunos do Curso de Engenharia de Pesca e Aquicultura pela torcida.

Ao prof. Dr. José Antonio H. Coaquira, pelas medidas realizadas no Laboratório de Caracterização Magnética do Instituto de Física da Universidade de Brasília.

Ao prof. Dr. Aderbal Carlos de Oliveira e Dr. Vijayendra Kumar Garg, pelas medidas realizadas no Laboratório de Ciência dos Materiais.

Ao prof. Dr. Osni Silva, pelas medidas realizadas no Laboratório de Ressonância Magnética do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás.

Ao Wesley Renato Viali, Luiza Reino e a prof^a. Dr^a. Patrícia Pommé Confessori Sartoratto pelo preparo das amostras estudadas neste trabalho.

Ao Leandro Figueiredo, Fernando M. L. de Oliveira e ao Cléver R. Stein pelas medidas de birrefringência.

A Sandra e ao Thalles da Secretaria de Pós-Graduação pelo auxílio prestado.

Ao CNPq pela concessão de bolsa de estudos.

Mesmo que a rota da minha vida me conduza a uma estrela, nem por isso fui dispensado de percorrer os caminhos do mundo.

José Saramago

E nós sabemos que Deus coopera em tudo para o bem daqueles que o amam.
Romanos, 8:28

Resumo

Nesta Tese foram estudadas as propriedades magnéticas de nanopartículas de maghemita funcionalizadas com ácido oléico, dispersas em óleos magnéticos isolantes, usando as técnicas de magnetização, birrefringência magnética estática e ressonância paramagnética eletrônica. O conjunto de resultados experimentais obtido a partir dessas técnicas, relacionados às propriedades magnéticas desses fluidos (óleos magnéticos), juntamente com os resultados da técnica de apoio Espectroscopia Mössbauer, são apresentados, visando construir uma compreensão mais profunda da relação entre as propriedades magnéticas das nanopartículas, suspensas nos fluidos magnéticos, em função de alguns parâmetros magnéticos. Além disso, mostramos que temperaturas de transição características desses materiais são sensíveis ao padrão da distribuição de partículas (determinada através da microscopia eletrônica de transmissão), na região de temperaturas onde esses materiais apresentam propriedades superparamagnéticas ou ordenamento magnético, sendo que a interpretação das propriedades magnéticas deve levar em conta tais distribuições.

Os resultados de espectroscopia Mössbauer mostram o caráter magnético das nanopartículas, assim como os resultados de magnetização. Nos resultados experimentais de ressonância paramagnética eletrônica dos óleos magnéticos, foram encontradas duas temperaturas de transição; sendo a primeira associada a uma mudança no ordenamento magnético das partículas, possivelmente a temperatura de bloqueio (T_B); ao passo que a segunda, supomos ser a temperatura de descongelamento do solvente, transição sólido-líquido.

Admitimos que o conjunto de partículas magneticamente ordenadas apresenta uma distribuição de temperatura $P(T, T_B)$, onde assumimos que o máximo dessa distribuição está em torno da temperatura de bloqueio (T_B) do sistema, relacionada à distribuição de tamanho

das partículas. A temperatura de bloqueio, estimada a partir das curvas ZFC e FC, está próxima do valor de T_B ajustado a partir da magnetização e próxima do valor de T_B ajustado na ressonância magnética eletrônica. Para a análise dos resultados experimentais de magnetização e birrefringência magnética estática foi utilizado o modelo proposto pelo grupo, apresentado respectivamente nas seções 3.1.1 e 3.2.1, que leva em consideração o estudo da magnetização de partículas isoladas e interações partícula-partícula, podendo ser do tipo aglomerados (*clusters* com duas ou mais nanopartículas). Nos modelos da magnetização e birrefringência magnética estática, comprovamos a inclusão do termo da susceptibilidade rotacional. Evidenciamos, também, no modelo da magnetização, à temperatura ambiente, a necessidade de inserir a contribuição da susceptibilidade. Ainda se tratando do modelo, o efeito da viscosidade magnética é observado nos resultados de birrefringência magnética estática e comprovado também no estudo das medidas de magnetização.

Palavras-chave: Nanopartículas magnéticas, fluidos magnéticos, magnetização, birrefringência magnética estática, ressonância magnética, temperatura de transição de fase.

Abstract

In this thesis we studied the magnetic properties of functionalized maghemite nanoparticles with oleic acid dispersed in insulating magnetic oils, using measurements of magnetization, static magnetic birefringence and electron paramagnetic resonance. The set of experimental results obtained from these techniques related to the magnetic properties of the magnetic fluids (magnetic oils), including the results of the support Mössbauer spectroscopy technique, are presented in order to construct a deeper understanding of the relationships of the magnetic properties of nanoparticles, suspended in magnetic fluids, as function of some magnetic parameters. Furthermore, we show that characteristic transition temperatures are sensitive to the pattern of particle distribution (determined by transmission electron microscopy) in the region of temperatures in which these materials show superparamagnetic properties or a magnetic ordering and the interpretation of the magnetic properties should take into account such distribution.

Mössbauer spectroscopy results show the magnetic character of nanoparticles, as well as the magnetization results. From the experimental results of electron paramagnetic resonance of magnetic oils we found two transition temperatures; the first one associated with a change in the magnetic particle ordering, a possible blocking temperature (T_B), whereas the second temperature we presume to be the melting point of the solvent, the solid-liquid transition.

We understand the magnetically ordered/arranged set of particles has a $P(T, T_B)$ temperature distribution, in which we assume the maximum is around the blocking temperature (T_B) of the system, related to the distribution of particle sizes. The blocking temperature, estimated from the ZFC and FC curves, is close to the value of T_B adjusted from magnetization and close to the value of T_B found from the magnetic resonance. Data to analyze the experimental results of magnetization and static magnetic birefringence the model

proposed by the group, presented respectively in sections 3.1.1 and 3.2.1, which takes into account the study of the magnetization of isolated particles, particle-particle interactions and clusters (clusters with two or more nanoparticles) was used. In the model of magnetization and static magnetic birefringence, the rotational susceptibility term was included. In addition we found evidence for the contribution of the rotational susceptibility in the magnetization model at room temperature. Still addressing the model, the effect of magnetic viscosity is observed in the results of static magnetic birefringence and also found in the study of the magnetization.

Keywords: Magnetic nanoparticles, magnetic fluids, magnetization, static magnetic birefringence, electromagnetic resonance, transition phase temperature.

Sumário

Lista de figuras	xiv
Lista de tabelas	xxii
Lista de abreviaturas e símbolos	xxiii
Capítulo 1	1
Introdução	1
Capítulo 2	4
Fluidos magnéticos	4
2.1 – Estabilidade dos fluidos magnéticos: Interações atrativas e repulsivas	5
2.1.1 – Fluido magnético surfactado	10
2.1.2 – Fluido magnético iônico	11
2.2 – Propriedades magnéticas	12
2.2.1 – Tipos de ordenamento magnético	12
2.2.2 – Materiais magnéticos com estrutura cristalina do tipo espinélio	13
2.2.3 – Maghemita e magnetita	15
2.2.4 – Superparamagnetismo	15
2.3 – Preparação dos fluidos magnéticos	19
2.4 – Aplicações dos fluidos magnéticos	20
2.4.1 – Aplicações industriais	20
Capítulo 3	22
3.1 – Magnetização	22

3.1.1 – Modelo utilizado para análise da magnetização	25
3.2 – Birrefringência magnética estática	29
3.2.1 – Origem e modelos de birrefringência magnética estática	30
3.2.2 – Obtenção dos dados de birrefringência magnética estática	36
3.3 – Considerações dos modelos	38
Capítulo 4	40
Ressonância paramagnética eletrônica	40
Capítulo 5	46
Amostras e Técnicas de Caracterização	46
5.1 – Síntese das amostras	46
5.2 – Difração de raios-X	51
5.3 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	53
5.4 – Espectroscopia Mössbauer	55
5.4.1 – Medidas de Espectroscopia Mössbauer	59
Capítulo 6	62
Resultados experimentais	62
6.1 – Medidas de Magnetização	62
6.2 – Medidas de birrefringência magnética estática	66
6.3 – Medidas de ressonância paramagnética eletrônica	67
Capítulo 7	71
Análise dos resultados experimentais	71
7.1 – Análise dos resultados de ressonância paramagnética eletrônica	71
7.2 – Análise dos resultados de magnetização	79
7.3 – Análise dos resultados de birrefringência	95
Conclusões e Perspectivas	107
Referências	109

Lista de figuras

- Figura 2.1 – Esquema típico de duas partículas de um fluido magnético onde δ é a espessura da camada protetora (iônica ou molecular) dependendo do tipo de fluido magnético, X_S é a distância entre as superfícies das partículas, R é a distância centro a centro e D é o diâmetro da nanopartícula..... 6
- Figura 2.2 – Representação esquemática de dímeros: (A) tipo *fanning* e (B) tipo coerente (CULLITY; GRAHAM, 2009). 8
- Figura 2.3 – Esquema de fluido magnético surfactado: as partículas não se aglomeram devido às moléculas do surfactante. 11
- Figura 2.4 – Esquema de fluido magnético iônico: partículas em equilíbrio com a presença de repulsão eletrostática. 12
- Figura 2.5 – Estrutura de parte da célula unitária da ferrita do tipo espinélio, realçando as coordenações dos sítios O e T (SILVEIRA, 2006). 14
- Figura 2.6 – Magnetização (M) versus campo magnético aplicado (H), representando o comportamento de materiais ferromagnéticos, superparamagnéticos e paramagnéticos sob a ação de um campo magnético aplicado. Ver figura original referência (COLLINS, DENH; MULAY, 1967)..... 16
- Figura 2.7 – Variação do campo coercivo (h_c) com o diâmetro (D) da partícula. Esta representação ilustra as regiões onde a partícula possui monodomínio

($D < D_{\max}$) ou multidomínio ($D > D_{\max}$). Na região em que ($D < D_c$) a partícula possui comportamento superparamagnético (CULLITY; GRAHAM, 2009).	17
Figura 3.1 – Diagrama do magnetômetro de amostra vibrante (FONER, 1996).	25
Figura 3.2 – Curva de histerese ilustrando os trechos V, X e Y na temperatura de 10 K.	26
Figura 3.3 – Crio-microscopia de transmissão. Na figura a) micrografia a campo nulo, enquanto b) no campo de saturação (BUTTER et al., 2003).	30
Figura 3.4 – Sinal de birrefringência normalizado para duas amostras de NiFe_2O_4 com concentrações diferentes ($2,54 \times 10^{16}$ e $7,63 \times 10^{16}$ part/cm ³). O gráfico inserido mostra o sinal de BME em função de H^2 a baixos campos (SKEFF NETO et al., 2001).	34
Figura 3.5 – Diagrama em blocos utilizado na medida de birrefringência magnética estática.	37
Figura 4.1 – Representação do momento magnético ($\vec{\mu}$) de um sítio (partícula), precessando em torno do campo magnético aplicado (\vec{H}).	40
Figura 4.2 – Representação do efeito de \vec{H}_1 sobre o movimento de $\vec{\mu}$	41
Figura 4.3 – Quebra de degenerescência de um estado $S=1/2$, pelo efeito Zeeman, em dois estados E_+ e E_- , onde $\Delta E = g\mu_B H_{ef}$	43
Figura 4.4 – Diagrama em blocos do Espectrômetro Bruker ESP-300.	44
Figura 4.5 – Espectro típico (primeira derivada da curva de absorção) de um fluido magnético à temperatura ambiente – 300 K.	45

Figura 5.1 – Esquema geral para a produção das amostras de fluidos magnéticos....	50
Figura 5.2 – Difratoograma de raios-X do pó das nanopartículas de maghemita (amostra SLM).	52
Figura 5.3 – Difratoograma de raios-X do padrão da maghemita <i>bulk</i> (GREAVES, 1983). A linha representa apenas os resultados experimentais, não é ajuste.	52
Figura 5.4 – MET das nanopartículas de maghemita para amostra SLM.	54
Figura 5.5 – Histograma para nanopartículas da amostra SLM, maghemita pó, a partir de micrografias de MET.	55
Figura 5.6 – Representação da absorção nuclear ressonante de um fóton.	56
Figura 5.7 – Espectro Mössbauer à temperatura ambiente (300 K) da amostra pó SLM.	60
Figura 5.8 – Espectro Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido (77 K) da amostra pó SLM.	60
Figura 5.9 – Espectro Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido (77 K) da amostra de fluido magnético SL.	61
Figura 6.1 – Ciclos de histerese para as temperaturas de 10, 30, 50, 100, 150, 200, 250 e 300 K, no intervalo de campo de -20 a +20 kOe, trecho V, X e Y, para o fluido magnético SL.	63
Figura 6.2 – Curva de histerese, do trecho X, em várias temperaturas para o fluido magnético SL.	63
Figura 6.3 – Ciclos de histerese, trechos X e Y, nas temperaturas de 10 e 300 K, (a) para toda a extensão de campo aplicado; (b) ampliação da figura (a) para o	

campo variando de -1 a 1 kOe.	64
Figura 6.4 – Curvas FC e ZFC para a amostra de fluido magnético SL no campo magnético aplicado de aproximadamente 50 e 100 Oe. As setas indicam o sentido de aumento da temperatura.	65
Figura 6.5 – Sinal de birrefringência para a amostra SL da curva “mãe” (1:1) e para as três diluições.	66
Figura 6.6 – Espectros (primeira derivada da curva de absorção) obtidos para a amostra MF8M à base de nanopartículas dispersas em óleo mineral, na concentração de $5,31 \times 10^{16}$ partícula/cm ³ , em várias temperaturas.	68
Figura 6.7 – Espectros (primeira derivada da curva de absorção) obtidos para a amostra MF8V à base de nanopartículas dispersas em óleo vegetal, na concentração de $3,56 \times 10^{16}$ partícula/cm ³ , em várias temperaturas.	68
Figura 6.8 – Campo de ressonância (H_r) do fluido magnético MF8M em função da temperatura (T).	69
Figura 6.9 – Campo de ressonância (H_r) do fluido magnético MF8V em função da temperatura (T).	70
Figura 7.1 – Espectros (primeira derivada da curva de absorção) obtidos para a amostra MF8M à base de nanopartículas de maghemita dispersas em óleo mineral, na temperatura de 300 K, ajustado com quatro contribuições.	72
Figura 7.2 – Espectros (primeira derivada da curva de absorção) obtidos para a amostra MF8V à base de nanopartículas de maghemita dispersas em óleo vegetal, na temperatura de 300 K, ajustado com quatro contribuições.	73
Figura 7.3 – Espectros (curva de absorção) obtidos para a amostra MF8M à base de nanopartículas de maghemita dispersas em óleo mineral, na temperatura de 300	

K.	74
Figura 7.4 – Espectros (curva de absorção) obtidos para a amostra MF8V à base de nanopartículas de maghemita dispersas em óleo mineral, na temperatura de 300 K.	74
Figura 7.5 – Campo de ressonância (H_r) do fluido magnético MF8V em função da temperatura (T).	75
Figura 7.6 – Campo de ressonância médio teórico ($H_{r,\text{médio}}$), juntamente com a contribuição LA, do fluido magnético MF8V em função da temperatura (T).	76
Figura 7.7 – Campo de ressonância médio experimental, juntamente com as contribuições LA e GB, ajustados por uma função linear nos respectivos trechos, para o fluido magnético MF8V em função da temperatura (T).	77
Figura 7.8 – Curvas FC e ZFC para a amostra de fluido magnético SL no campo magnético aplicado de aproximadamente 100 Oe. As setas em preto indicam o sentido de aumento do tempo.	79
Figura 7.9 – Comportamento de M_s^3 como função da temperatura para o trecho V.	81
Figura 7.10 – Comportamento de M_s^3 como função da temperatura, para o trecho X.	82
Figura 7.11 – Comportamento de M_s^3 como função da temperatura, para o trecho Y.	82
Figura 7.12 – Comportamento da M_s^3 como função da temperatura para a média dos trechos V, X e Y.	83
Figura 7.13 – Curva de magnetização (trecho X) para amostra de fluido magnético SL, à temperatura ambiente, sem as contribuições proposta no modelo.	86

Figura 7.14 – Razão da magnetização experimental pela magnetização calculada (ajuste teórico) para fluido magnético SL, na temperatura ambiente, sem as contribuições do modelo apresentado nesta tese.	87
Figura 7.15 – Contribuições das funções $F_a(H)$ e $F_b(H)$ incluídas no modelo para correção do ajuste, na temperatura ambiente, cuja origem está na susceptibilidade..	88
Figura 7.16 – Curva de magnetização normalizada (trecho X) para amostra de fluido magnético SL, à temperatura ambiente, com as contribuições proposta no modelo (equação 3.5).	89
Figura 7.17 – Razão da magnetização experimental pela magnetização calculada (ajuste teórico) para a amostra de fluido magnético SL, considerando as contribuições do modelo apresentado neste trabalho.	89
Figura 7.18 – Curva de magnetização para amostra de fluido magnético SL, na temperatura de 10 K.	90
Figura 7.19 – Curva de magnetização normalizada M/M_s para amostra de fluido magnético SL, à temperatura de 10 K, com a contribuição das funções de ajuste $F_a(H)$ e $F_b(H)$	91
Figura 7.20 – Curva de magnetização normalizada M/M_s para amostra de fluido magnético SL, à temperatura de 10 K, com a contribuição das funções de ajuste identificadas na figura.	92
Figura 7.21 – Campo coercivo experimental médio para os trechos X e Y.	92
Figura 7.22 – Diferença na magnetização entre as temperaturas 10 e 300 K, para os trechos X e Y, da amostra de fluido magnético SL.	94
Figura 7.23 – Diferença na magnetização entre as temperaturas de 5 e 300 K, para	

a amostra de nanocompósito de albumina (FIGUEIREDO, 2009).	95
Figura 7.24 – Birrefringência magnética estática normalizada para a amostra SL, na diluição de 1:8, em função do campo magnético aplicado. Os símbolos representam os dados experimentais e a linha cheia (preta) o ajuste segundo o modelo (equação 3.21).	97
Figura 7.25 – Birrefringência magnética estática para a amostra SL considerando a fração de aglomerados do tipo <i>a</i> , do tipo <i>b</i> e partículas isoladas (<i>p</i>).	98
Figura 7.26 – Ampliação do sinal de birrefringência magnética estática para baixos campos da amostra SL considerando a fração de aglomerados do tipo <i>a</i> , do tipo <i>b</i> e partículas isoladas (<i>p</i>).	98
Figura 7.27 – Birrefringência magnética estática normalizada para a amostra de fluido magnético PAB01, na temperatura de 300 K, com varredura de campo no intervalo de – 4kOe a 4 kOe.	100
Figura 7.28 – Birrefringência magnética estática normalizada para a amostra de fluido magnético PAB01, na temperatura de 300 K, com varredura de campo no intervalo de 4kOe a – 4 kOe.	101
Figura 7.29 – Birrefringência magnética estática para amostra de fluido magnético PAB01, variando o campo aplicado para um ciclo completo no intervalo $-4 \text{ kOe} < H < 4 \text{ kOe}$ (efeito da viscosidade magnética).	102
Figura 7.30 – Curva de magnetização para amostra de fluido magnético SL à temperatura ambiente, trechos X e Y (efeito da viscosidade magnética).	103
Figura 7.31 – Ampliação da curva de histerese da figura 7.30 em baixos campo, trecho positivo, para amostra de fluido magnético SL à temperatura ambiente, trechos X e Y (efeito da viscosidade magnética).	103

- Figura 7.32 – Derivada normalizada da contribuição da susceptibilidade rotacional na curva de birrefringência em função do campo aplicado. 104
- Figura 7.33 – Derivada normalizada da contribuição da susceptibilidade rotacional na curva de magnetização (trecho X), do fluido SL, em função do campo aplicado.. 105
- Figura 7.34 – Espectro (primeira derivada da curva de absorção) do fluido magnético MF8V à temperatura ambiente. 105

Lista de tabelas

Tabela 5.1 – Descrição dos códigos e denominações das amostras resultados da síntese.	50
Tabela 7.1 – Parâmetros obtidos pelo ajuste utilizando a equação 7.1 do fluido magnético SL, onde T_c é a temperatura crítica, T_B é o valor ajustado da temperatura de bloqueio e σ a sua correspondente polidispersão, o erro dos parâmetros encontra indicado ao lado. (a) identifica T_c fixo e (b) T_c constante.	84
Tabela 7.2 – Valores experimentais de h_c obtidos para os trechos V, X e Y.	93

Lista de abreviaturas e símbolos

A (%) – área relativa.

A – sítio de simetria tetraédrica.

A – constante.

A_H – constante de Hamaker.

A_i – constante inicial.

AO – ácido oleico.

B – sítio de simetria octaédrica.

B_i – constante.

B_h – constante.

BME – birrefringência magnética estática.

$C_{a,b}$ – constante.

C_Q – fração volumétrica do número de partículas nos aglomerados.

D – diâmetro.

D_M – diâmetro médio.

D_{\max} – diâmetro máximo.

D_C – diâmetro crítico.

e – carga elementar.

e_s – espessura interna do porta-amostra.

E_{VDW} – energia de interação de Van der Waals.

E_{ES} – energia de interação estérica.

E_{EL} – energia de interação eletrostática.

E_D – energia de interação dipolar magnética.

EM – Espectroscopia Mössbauer.

E_γ – energia dos raios- γ emitido.

E_e – energia do núcleo no estado excitado.

E_f – energia do núcleo no estado fundamental.

E_0 – amplitude do campo elétrico.

F_a – fração de aglomerados de partículas do tipo- a .

F_b – fração de aglomerados de partículas do tipo- b .

FCC – cúbica de face centrada.

FM – fluido magnético.

$F_{a,b}(H)$ – função distribuição do campo de anisotropia das partículas para magnetização

$f_{a,b}(H)$ – função de interação partícula-partícula para magnetização

g – fator- g de Landé

g_a – aceleração da gravidade

$G_{a,b}(H)$ – função distribuição do campo de anisotropia das partículas para birrefringência.

$g_{a,b}(H)$ – função de interação partícula-partícula para birrefringência.

GA – contribuição gaussiana A.

GB – contribuição gaussiana B.

h – constante de Planck.

HF – campo hiperfino.

h_c – campo coercivo.

H – campo magnético.

\bar{H} – campo magnético modal.

$H_{a,b}^M$ – campo modal onde a função é máxima.

H_D – campo de desmagnetização.

H_E – campo de ressonância para elétron livre.

H_{EK} – campo de anisotropia.

H_X – campo de troca.

H_r^{ef} – campo de ressonância efetivo.

H_r – campo de ressonância.

H_{Zeeman} – campo externo Zeeman.

IS – deslocamento isomérico.

I – intensidade de sinal da birrefringência.

J – momento angular total.

k_B – constante de Boltzmann.

K_1 – constante de anisotropia.

LA – contribuição Lorentziana A.

LB – contribuição Lorentziana B.

$L'(X)$ – função de Langevin de primeira ordem.

$L''(X)$ – função de Langevin de segunda ordem.

L – momento angular orbital.

m – momento de quadrupolo elétrico.

M – magnetização.

M_s – magnetização de saturação do bulk.

M_s^p – magnetização de saturação da partícula.

M_s^{ef} – magnetização efetiva.

M_a – contribuição da magnetização dos aglomerados tipo-*a*.

M_b – contribuição da magnetização dos aglomerados tipo-*b*.

MET – microscopia eletrônica de transmissão.

MF8M – código/nomenclatura para amostra de fluido magnético a base de maghemita dispersa em óleo mineral parafínico.

MF8V – código/nomenclatura para amostra de fluido magnético a base de maghemita dispersa em óleo vegetal.

N – número de partículas na amostra.

N_A – número de Avogadro.

\bar{N}_V – número de vizinhos.

NL – nitrogênio líquido.

n_i – concentração de íons.

n_e – índice de refração do eixo extraordinário.

n_o – índice de refração do eixo ordinário.

n_{\parallel} – índice de refração do eixo paralelo.

n_{\perp} – índice de refração do eixo perpendicular.

O – octaédrico.

$P(D)$ – distribuição log-normal.

PAB01 – código/nomenclatura para amostra de fluido magnético a base de maghemita dispersa em óleo mineral parafínico.

Q – número de partículas nos aglomerados.

$Q_{a,b}$ – número de partículas nos aglomerados do tipo- a e do tipo- b .

QS – desdobramento quadrupolar.

R – distância centro a centro entre partículas adjacentes.

RM – ressonância paramagnética eletrônica.

S – momento angular de spin.

SLM – código/nomenclatura para amostra pó de maghemita.

SLM – código/nomenclatura para amostra de fluido magnético a base de maghemita dispersa em óleo mineral naftênico.

t_m – tempo de medida.

t_{\perp} – coeficiente de transmissão perpendicular.

t_{\parallel} – coeficiente de transmissão paralelo.

T – tetraédrico.

TA – temperatura ambiente.

T – temperatura absoluta.

T_C – temperatura de Curie.

T_c – temperatura crítica.

T_c^{ef} – temperatura crítica efetiva.

T_N – temperatura de Néel.

T_B – temperatura de bloqueio.

u.a. – unidade arbitrária.

V – trecho na curva de magnetização com campo magnético aplicado de zero a +20 kOe.

V – volume.

V_c – volume crítico.

V_H – volume hidrodinâmico.

X – trecho na curva de magnetização com campo magnético aplicado de +20 a -20 kOe.

X – argumento da função Langevin.

X_Q – argumento da função Langevin modificada para número de partículas nos aglomerados.

X_a – argumento para interações de partículas do tipo a .

X_b – argumento para interações de partículas do tipo b .

X_S – menor distância entre superfícies interagentes.

Y – trecho na curva de magnetização com campo magnético aplicado de -20 a $+20$ kOe.

Y_p – concentração de partículas isoladas.

Y_a – concentração de aglomerados de partículas do tipo- a .

Y_b – concentração de aglomerados de partículas do tipo- b .

χ_{\parallel}^{el} – susceptibilidade elétrica relativa na direção paralela ao campo elétrico incidente.

χ_{\perp}^{el} – susceptibilidade elétrica relativa na direção perpendicular ao campo elétrico incidente.

$\chi_{a,b}$ – susceptibilidade magnética rotacional.

δ – espessura da camada protetora.

μ_B – magnéton de Bohr.

μ – momento magnético.

$\mu(rot)$ – permeabilidade magnética rotacional.

μ_0 – constante de permeabilidade magnética do vácuo.

ρ – densidade da partícula.

$\Delta\rho$ – diferença nas densidades.

Δn – birrefringência.

Δn_Q – birrefringência do número de partículas nos aglomerados.

δn_0 – birrefringência característica de uma partícula no fluido.

ξ – densidade superficial de moléculas adsorvidas na superfície (coeficiente de *grafting*).

ε_{el} – permissividade elétrica do meio.

σ_c – densidade superficial de carga.

σ_H – polidispersão associada às partículas nos aglomerado com Q partículas.

σ – polidispersão do diâmetro.

σ_B – polidispersão da temperatura de bloqueio.

ϕ – fração volumétrica.

ε – constante dielétrica.

τ – tempo de relaxação.

τ_N – tempo de relaxação de Néel.

τ_B – tempo de relaxação Browniana.

τ_0 – fator pré-exponencial da ordem de 10^{-9} – 10^{-10} s.

η – viscosidade do líquido.

λ – comprimento de onda.

ω_r – frequência de ressonância.

ν – frequência de micro-ondas.

γ – razão giromagnética.

γ – gama.

Fe_3O_4 – magnetita.

$\gamma - Fe_2O_3$ – maghemita.

Capítulo 1

Introdução

Dentre os vários propósitos da ciência, sobressai-se o de proporcionar à humanidade melhorias, buscando sempre meios para o desenvolvimento tecnológico. Atualmente, a nanociência tem permitido grandes avanços em diversas áreas. Dentro desse ramo da ciência, o estudo dos fluidos magnéticos (FMs) tem crescido permanentemente, com avanço de pesquisas nos mais diversos campos. Novas ideias vêm surgindo à medida que se desenvolve um maior controle das propriedades dos fluidos magnéticos, tendo como vertentes principais as aplicações tecnológicas (industriais) (SEGAL et al., 2000; MOSINIEWICZ-SZABLEWSKA; SAFARIKOVA; SAFARIK, 2007) e biomédicas (MORAIS, 2003; TARTAJ et al., 2003; CUNHA, 2006; PANKHURST et al., 2009).

Dentre as aplicações industriais com a utilização de fluidos magnéticos, uma possível será em transformadores de alta tensão (SEGAL et al, 2000; VIALI; SARTORATTO, 2006; CUNHA; COUTO; MARCELINO, 2007; SKUMIEL; HORNOWSKI; JÓZEFCZAK, 2011). O foco principal do uso dos fluidos magnéticos em transformadores de potência está na possibilidade do aumento da eficiência do sistema de refrigeração, e conseqüentemente o aumento da eficiência dessa máquina.

Os transformadores são dispositivos importantes dentro de qualquer sistema elétrico e estão envolvidos nos processos de transmissão e distribuição de energia elétrica. O transformador mais comum é aquele que contém as suas peças internas imersas em óleo isolante diamagnético, usado como líquido para refrigeração, resfriando as partes mais

quentes por processos de convecção térmica. O desempenho desse equipamento está associado, dentre outros, com o isolamento e as características de refrigeração do óleo isolante (VIALI et al., 2010). Logo, se o conjunto refrigerador é otimizado, o transformador aquece menos e como consequência há um “ganho” de potência com o aumento da eficiência da refrigeração.

O desenvolvimento de óleos magnéticos isolantes para transformadores de alta voltagem com o propósito de aumentar a performance do aparelho é um desafio que requer investigações fundamentais no campo da físico-química, propriedades elétricas, magnéticas e de engenharia (SARTORATTO et al., 2005; REINO, 2012). Nesse sentido, pesquisas com fluidos magnéticos para aplicação em transformadores de alta voltagem vêm sendo realizadas com materiais desenvolvidos nos laboratórios da Universidade de Brasília (UnB) e da Universidade Federal de Goiás (UFG), a partir de nanopartículas de óxidos de ferro (ferritas). Esse grupo de pesquisa vem investigando os fluidos magnéticos para aplicação em transformadores sob vários aspectos, tais como: propriedades elétricas em função da fração volumétrica de nanopartículas (SARTORATTO et al., 2005); propriedades magnéticas de nanopartículas de maghemita funcionalizadas com ácido oléico e dispersas em óleo isolante mineral e vegetal (LEITE, 2009); estabilidade coloidal em função do tipo de óleo usado como dispersante, da fração volumétrica, da temperatura e do teor de água (VIALI, 2009); características físicas, químicas, elétricas, magnéticas e reológicas dos fluidos magnéticos visando uma condição adequada para aplicação em transformadores (REINO, 2012).

Para essa aplicação, os fluidos magnéticos devem ser compostos de nanopartículas magnéticas dispersas em óleo isolante mineral ou vegetal, resultando em dispersões coloidais estáveis. As nanopartículas magnéticas diluídas em óleo, apresentam melhores características dielétricas e térmicas, em relação aos óleos convencionais. Contudo, o principal desafio tecnológico é desenvolver fluidos magnéticos altamente estáveis, capazes de operar em temperaturas elevadas e altas voltagens, por longos períodos de tempo (SARTORATTO et al., 2005; LEITE et al., 2010). Como exemplo, um fluido magnético à base de nanopartículas de óxidos de ferro (ferritas) dispersas em óleo é capaz de operar em temperatura acima de 100° C, por um longo período de tempo (REINO, 2012), sendo que a temperatura de operação do aparelho pode chegar a 105° C, conforme a norma técnica de isolamento sólida (NBR 7034, 1981).

Considerando que a preparação de um óleo magnético isolante estável para aplicação em transformador é um processo complexo, envolvendo múltiplos passos, ainda não dominados completamente para ser colocado ao mercado, é importante construir uma

compreensão mais profunda da relação entre a estabilidade e as propriedades magnéticas das nanopartículas, levando em conta as distribuições destas no fluido. Sendo assim, para entendimento das propriedades magnéticas das nanopartículas dispersa nesse fluido, é imprescindível que alguns testes magnéticos sejam feitos para o melhor conhecimento do comportamento desses fluidos e chegar ao produto final capaz de atingir o mercado. Logo, o comportamento das nanopartículas magnéticas suspensas nos FMs, em função de alguns parâmetros magnéticos, foi a motivação para a realização deste trabalho.

Portanto, esta tese tem como objetivo estudar as propriedades magnéticas de nanopartículas de maghemita funcionalizadas com ácido oléico, dispersas em óleos magnéticos isolantes por meio das técnicas de magnetização, birrefringência magnética estática e ressonância paramagnética eletrônica. O conjunto de resultados experimentais dessas técnicas, relacionados às propriedades magnéticas desses fluidos, juntamente com os resultados da técnica de Espectroscopia Mössbauer que aqui foi considerada como uma técnica de apoio, serão apresentados visando mostrar que temperaturas de transição características desses materiais são sensíveis ao padrão da distribuição de partícula (determinada por meio da microscopia eletrônica de transmissão), na região de temperaturas onde estes materiais apresentam propriedades superparamagnéticas ou ordenado magneticamente, sendo que a interpretação das propriedades magnéticas delas deve levar em conta essas distribuições.

Este trabalho está disposto na seguinte ordem, no capítulo 2 são descritas as principais características e propriedades dos fluidos magnéticos, fatores críticos para estabilidade e algumas das suas principais aplicações; no capítulo 3 é apresentado as técnicas de magnetização e birrefringência magnética estática e os modelos utilizados para análise dos resultados experimentais obtidos com essas técnicas; no capítulo 4 apresenta-se a técnica de ressonância paramagnética eletrônica e as condições para alcançar a ressonância; no capítulo 5 são apresentadas as amostras, suas características e propriedades a partir das técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão e Espectroscopia Mössbauer; no capítulo 6 são mostrados os dados experimentais das técnicas de magnetização, birrefringência magnética estática e ressonância paramagnética eletrônica; no capítulo 7 analisa-se os resultados experimentais dos dados apresentados no capítulo anterior, encaminhando as conclusões e citando as perspectivas futuras deste trabalho.

Capítulo 2

Fluidos magnéticos

Fluidos magnéticos (FMs), ou ferrofluidos, são suspensões coloidais de partículas magnéticas (diâmetro tipicamente da ordem de 10 nm) dispersas em um fluido carreador apropriado (AUERNHAMMER; BRAND, 2000), usualmente óleos sintéticos ou água, dependendo da aplicação (CUNHA, 2006), formando um sistema estável (MORAIS et al., 2005a). Nos fluidos magnéticos estáveis não ocorre nem a aglomeração das partículas nem a separação de fases sob a ação de agentes externos, como campo magnético, temperatura, gravidade, etc. As interações entre as partículas magnéticas e o fluido carreador são tais que o material se comporta como um sistema homogêneo (LACAVA, 2006), ou seja, sob a aplicação de um campo magnético a suspensão é deslocada como um todo e não somente as nanopartículas magnéticas em suspensão.

Os fluidos magnéticos são formados pela combinação de uma fase dispersa, sólida, magnética, homoganeamente distribuída em uma fase dispersante, líquida, de natureza polar (água), ou apolar (OLIVEIRA et al., 2006) (hexano, benzeno, óleos minerais), orgânica ou inorgânica.

Desde a primeira preparação dos fluidos magnéticos, na década de 60, até os dias atuais ocorreu um enorme progresso na compreensão da física fundamental desses materiais (MASSART, 1982; CABUIL, 1987; TOURINHO et al., 1996). Hoje, os fluidos magnéticos são usualmente preparados por meio de sínteses químicas, e podem ser identificados como

iônicos ou surfactados, sendo estabilizados pela ação balanceada de várias forças de interação, repulsivas e atrativas.

2.1 – Estabilidade dos fluidos magnéticos: Interações atrativas e repulsivas

Um fluido magnético é considerado estável quando as partículas dispersas permanecem em suspensão por um longo período de tempo. A estabilidade do fluido é de extrema importância para as aplicações tecnológicas, sendo o resultado de um equilíbrio entre as interações partícula-partícula e as interações das partículas com as moléculas do solvente. O grande desafio de se produzir fluidos magnéticos é alcançar a ultra-estabilidade. Na intenção de obter um fluido magnético homogêneo e estável é necessário controlar as diferentes interações que atuam entre as partículas e as interações das mesmas com as moléculas do fluido carreador.

A estabilidade em um fluido magnético é determinada pelas interações intrínsecas, como a interação dipolar magnética e de Van der Waals, que tendem a atrair as partículas, ou pelas interações extrínsecas, como a temperatura e o campo gravitacional. Considerando essas interações no FM, o aspecto chave para a estabilidade coloidal (não existir aglomeração entre as nanopartículas magnética) é o equilíbrio entre as interações atrativas e repulsivas (BERKOVSKI; BASHTOVOY, 1996). Além do movimento térmico das nanopartículas no líquido (movimento Browniano), as interações repulsivas estérica e eletrostática atuam contra as interações atrativas de Van der Waals e dipolar magnética (OLIVEIRA et al., 2006).

A estabilidade coloidal do fluido magnético é frequentemente dependente do tamanho das partículas, da mesma forma que esse tamanho influencia nas propriedades magnéticas do fluido (BERKOVSKI; BASHTOVOY, 1996). Para que a dispersão coloidal permaneça estável é primordial que as partículas magnéticas sejam quimicamente estáveis e pequenas o suficiente para que fiquem suspensas no líquido, de modo que o movimento Browniano contribua para se opor à tendência de precipitação e aglomeração das nanopartículas devido à ação da força gravitacional.

A figura 2.1 mostra o esquema básico de duas partículas magnéticas no sistema fluido magnético, onde δ representa a espessura da camada protetora iônica ou molecular, D é o

diâmetro da nanopartícula, X_S é a menor distância entre as superfícies interagentes e R é a distância centro a centro entre duas partículas interagentes.

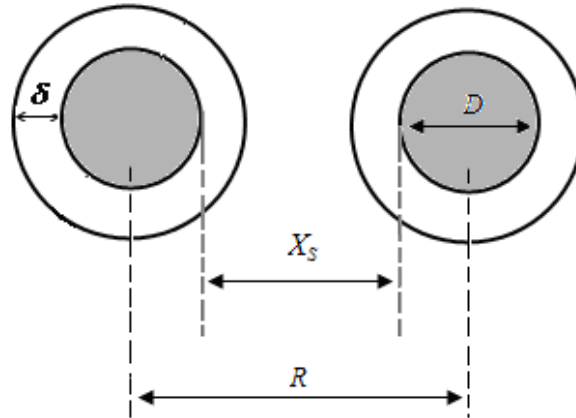


Figura 2.1 – Esquema típico de duas partículas de um fluido magnético onde δ é a espessura da camada protetora (iônica ou molecular) dependendo do tipo de fluido magnético, X_S é a distância entre as superfícies das partículas, R é a distância centro a centro e D é o diâmetro da nanopartícula.

Como dito anteriormente, para atingir a estabilidade coloidal, propriedade fundamental desses fluidos, é necessário que as interações atrativas e repulsivas se equilibrem, onde se destacam as interações de Van der Waals (E_{VDW}), dipolar magnética (E_D), estérica (E_{ES}), eletrostática (E_{EL}), gravitacional e o movimento Browniano. Estas interações serão abordadas na sequência.

Interação de Van der Waals

A força de Van der Waals, de natureza atrativa, surge espontaneamente devido à interação de dipolos oscilante. É uma interação de natureza quântica, onde as flutuações dos elétrons orbitais, devido a perturbações das nuvens eletrônicas e dos movimentos vibracionais das moléculas, acabam por gerar o aparecimento de um dipolo instantâneo. A energia devido à interação atrativa de Van der Waals (E_{VDW}) entre partículas esféricas idênticas é dada por:

$$E_{VDW} = -\frac{A_H}{6} \left[\frac{2}{S^2 - 4} + \frac{2}{S^2} + \ln \frac{S^2 - 4}{S^2} \right], \quad (2.1)$$

onde A_H é a constante de Hamaker que depende das propriedades da partícula e do solvente no qual a mesma está suspensa, possuindo intensidade da ordem de 10^{-19} N.m para o Fe, Fe_2O_3 , ou Fe_3O_4 em hidrocarbonetos, $S = \frac{2X_s}{D} + 2$, sendo D o diâmetro da nanopartícula e X_s a menor distância entre as superfícies das nanopartículas interagentes, como mostrado na figura 2.1 (ROSENSWEIG, 1985).

Interação Dipolar Magnética

Outra interação atrativa está associada à interação dipolar magnética (E_D) entre duas nanopartículas, decorrente da presença do momento magnético. Essa energia depende tanto da posição quanto da orientação dos momentos de dipolos magnéticos $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$ separados pela distância R (centro a centro). Ela é dada por:

$$E_D = \frac{1}{4\pi\mu_0} \left[\frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{R^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{R})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{R})}{R^5} \right], \quad (2.2)$$

onde em unidades SI, μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo ($\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ weber/A.m), $\mu = \mu_0 M_s V$ é o momento magnético de cada partícula, sendo M_s a magnetização de saturação do material e V o volume da partícula (ROSENSWEIG, 1985). A maior energia entre duas partículas será dada quando essas estiverem alinhadas.

Neste trabalho, será considerada a situação que envolve a interação de duas partículas onde seus momentos magnéticos podem estar ordenados de duas formas e apresentar dois possíveis movimentos quando submetidas, a um campo magnético e a variação de temperatura. Esse conjunto de duas partículas é denominado dímero e as formas como seus momentos magnéticos estão ordenados e se movimentam são designados modos *fanning* ou coerente.

No modo *fanning* os momentos magnéticos das esferas não estão ordenados paralelamente num ponto de contato (figura 2.2). Algumas variações de energia são, portanto, introduzidas, mas elas são essencialmente de curto alcance, o que significa que no modo *fanning* os momentos contribuem para a energia total somente com uma pequena fração.

Assim, a mudança na energia total é considerada pequena, e pode ser ainda menor se considerarmos esferas isoladas (CULLITY; GRAHAM, 2009). Nesse modo, a forma como os momentos magnéticos giram quando submetidos a campos magnéticos pode ser simétrico ou antissimétrico, dependendo da variação angular na rotação destes. Porém, o vetor M_s de cada esfera gira em planos de rotação em direções alternadas.

No modo coerente os momentos magnéticos das esferas são ordenados paralelos num ponto de contato (figura 2.2), isso faz com que a variação de energia seja considerada forte, sendo da ordem de três vezes o valor da energia existente no modo *fanning*. Assim, a mudança na energia total é considerada grande. Se a área de contato entre as esferas é grande as forças de troca favorecem este modo. Os vetores M_s de todas as esferas são sempre paralelos. A coercividade calculada para este modo é então comparada com o que é calculado para a rotação coerente de um esferoide prolato, com mesma razão axial dos dímeros (CULLITY; GRAHAM, 2009).

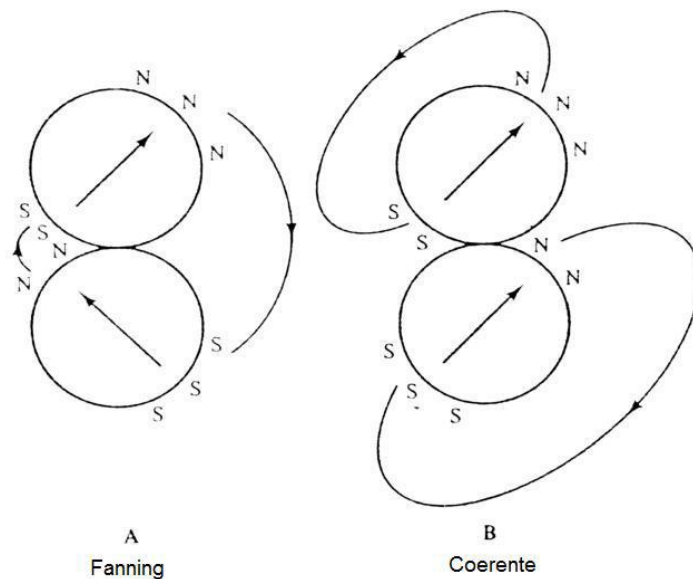


Figura 2.2 – Representação esquemática de dímeros: (A) tipo *fanning* e (B) tipo coerente (CULLITY; GRAHAM, 2009).

Interação Estérica

A repulsão estérica, presente nos fluidos magnéticos surfactados, é devida à adsorção de moléculas na superfície das partículas, de maneira a permitir uma separação entre as mesmas por meio do contato físico das moléculas superficiais. Nesse caso, a energia por

unidade de área associada à interação estérica (E_{ES}) entre duas partículas esféricas idênticas é dada por:

$$E_{ES} = 2\pi D^2 \xi \left[2 - \frac{S}{l} \ln \left(\frac{2+2l}{S} \right) - \frac{S-2}{l} \right] (k_B T), \quad (2.3)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, ξ é a densidade superficial de moléculas adsorvidas na superfície da nanopartícula (denominado coeficiente de *grafting*) com valores típicos entre 10^{15} e 10^{18} ligante/ m^2 e $l = 2\delta/D$, onde δ (figura 2.1) é a espessura da camada iônica ou molecular na superfície da nanopartícula, e S é definido como na interação de Van der Waals (ROSENSWEIG, 1985).

Interação Eletrostática

A energia associada à interação eletrostática entre duas partículas esféricas idênticas (E_{EL}), com densidade superficial de carga σ_c , em um solvente iônico de constante dielétrica ε e força iônica $f_K = \sum_i n_i Z_i^2$, onde n_i é a concentração de íons de carga Z , dispersos no solvente é dada por (BOCKRIS; KHAN, 1993):

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

onde R é a distância centro a centro entre as duas partículas interagentes (figura 2.1), D o diâmetro da nanopartícula e $\lambda_{BK} = 2 \times 10^3 N_A e^2 \frac{f_K}{\varepsilon k_B T}$, sendo N_A o número de Avogadro, e a carga elementar, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

Força gravitacional e movimento Browniano

Para que não ocorra à precipitação das partículas do fluido devido à ação da força gravitacional é imprescindível que o tamanho dessas seja pequeno o bastante para que o movimento Browniano permita sua dispersão no líquido carreador. Admitindo que as

nanopartículas magnéticas do fluido sejam esféricas de diâmetro D , para que as mesmas fiquem dispersas em um meio líquido de viscosidade η , o diâmetro médio é dado por (SHILJOMIS, 1974),

$$D_M \leq \sqrt[7]{\frac{\eta^2 k_B T}{\rho_s (\Delta\rho)^2 g_a^2}}, \quad (2.5)$$

onde ρ_s é a densidade da partícula, $\Delta\rho$ é a diferença nas densidades ($\Delta\rho = \rho_s - \rho_l$) da partícula e do fluido (ρ_l), e g_a a aceleração gravitacional.

Dependendo das interações preponderantes para se obter a estabilidade dos fluidos magnéticos, classificam os mesmos como surfactados (a repulsão estérica é que tem papel fundamental na estabilidade coloidal desse fluido e se contrapõe às forças de Van der Waals e de dipolo magnético) ou iônicos (nesses a repulsão eletrostática é quem exerce esse papel).

2.1.1 – Fluido magnético surfactado

Nos fluidos magnéticos surfactados a superfície da nanopartícula é recoberta por uma camada molecular (da ordem de 1 a 3 nm de espessura) chamada surfactante, que adere à superfície da partícula criando uma repulsão entre elas, formando uma barreira mecânica que impede a aglomeração e promove a estabilidade do fluido. Os surfactantes são moléculas que consistem de duas regiões bem definidas, uma que é solúvel em óleo (hidrofóbica – parte apolar) e outra que é solúvel em água (hidrofílica – parte polar). Para a compatibilidade com a parte apolar o líquido dispersante consiste de hidrocarbonetos. A parte polar consiste usualmente de grupos funcionais que interagem fortemente com a água (especialmente grupos hidroxílicos, carboxílicos e aminos) (TOURINHO et al., 1996). Usualmente, a parte polar é voltada para a superfície da nanopartícula ficando a parte apolar voltada para o solvente, conforme figura 2.3.

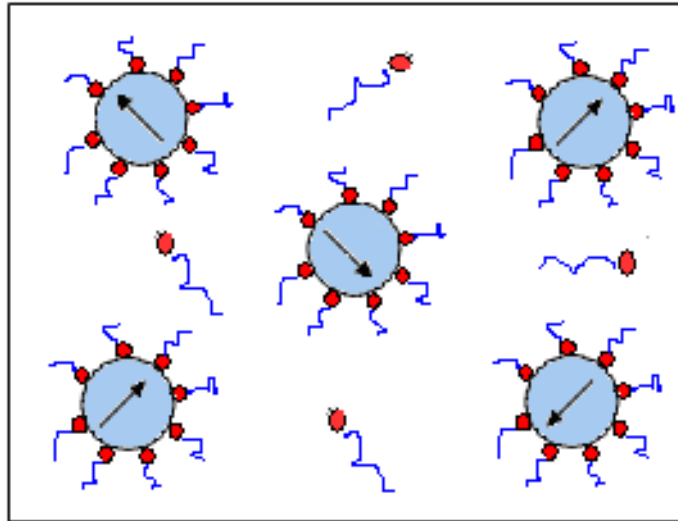


Figura 2.3 – Esquema de fluido magnético surfactado: as partículas não se aglomeram devido às moléculas do surfactante.

Como os fluidos magnéticos surfactados permitem o uso de solventes com alto ponto de ebulição, esta formulação é a mais utilizada industrialmente, pois resulta num fluido estável em função da temperatura, condição imprescindível para a maioria das aplicações industriais.

2.1.2 – Fluido magnético iônico

Existem dois tipos de fluidos magnéticos iônicos, básico (aniônico) e ácido (catiônico). Nesses fluidos as nanopartículas se repelem por possuírem as superfícies eletricamente carregadas, condição alcançada pela adsorção de íons à superfície da nanopartícula por meio de reação ácido-base; o solvente é normalmente água e a nanopartícula é carregada com densidade superficial de carga, ver esquema figura 2.4. Aqui, a estabilidade depende da densidade superficial de carga do nanocristal (FANYAO; OLIVEIRA; MORAIS, 2004) e está associada à repulsão eletrostática.

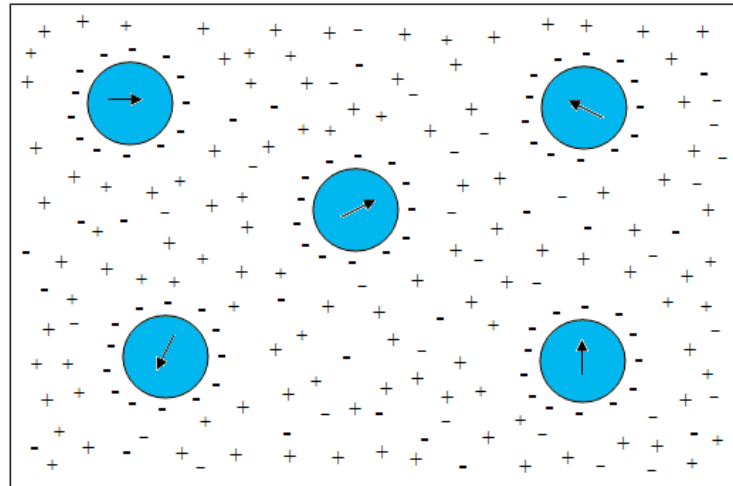


Figura 2.4 – Esquema de fluido magnético iônico: partículas em equilíbrio com a presença de repulsão eletrostática.

A densidade superficial de carga das partículas é uma função do pH do meio, as superfícies das partículas são carregadas positivamente em meio ácido ($\text{pH} < 7$) e negativamente em meio básico ($\text{pH} > 7$) (MASSART; ROGER; CABUIL, 1995).

2.2 - Propriedades magnéticas

2.2.1 – Tipos de ordenamento magnético

As formas de ordenamento magnético nos sólidos são várias. As diferenças de ordenamento são devidas à orientação, magnitude e topologia dos spins no material e são classificados em: ferromagnético, antiferromagnético, ferrimagnético, paramagnético e diamagnético. O comportamento superparamagnético será visto na seção 2.2.4.

No ordenamento ferromagnético os spins são alinhados paralelamente e, em um mesmo domínio, possuem momento magnético total não nulo. Materiais ferromagnéticos caracterizam-se por apresentar uma magnetização espontânea; esta magnetização está relacionada ao fato desses materiais possuírem spins altamente correlacionados, que se alinham paralelamente quando submetidos a temperaturas abaixo da temperatura de Curie (T_C), fazendo com que exista um campo interno sem a presença de um campo externo.

Para o ordenamento antiferromagnético os spins são de mesma magnitude e se alinham antiparalelamente, tendo momento magnético total nulo. Nesses materiais, à medida

que a temperatura diminui, a susceptibilidade aumenta, mas passa por um máximo a uma temperatura crítica chamada temperatura de Néel (T_N). O material é paramagnético para temperaturas acima da temperatura de Néel e antiferromagnético abaixo dela, apresentando magnetização espontânea a baixas temperaturas.

Agora no ordenamento ferrimagnético os spins estão alinhados antiparalelamente e possuem magnitude distinta, conduzindo a um momento magnético total não nulo dentro de um domínio magnético. Os materiais ferrimagnéticos caracterizam-se por possuírem spins que se opõem, como nos materiais antiferromagnéticos, em sub-redes diferentes, porém os spins possuem magnitudes diferentes o que faz permanecer uma magnetização espontânea dentro de um domínio.

Para o ordenamento paramagnético a orientação dos spins é aleatória, tendendo a se alinharem paralelamente ao campo magnético externo aplicado. Nos materiais paramagnéticos a magnetização é nula na ausência de campo, porém quando submetido a um campo magnético externo os momentos magnéticos se alinham na direção do campo; a magnetização diminui com o aumento da temperatura.

O ordenamento diamagnético é o comportamento magnético de átomos ou moléculas que não apresentam um momento magnético total. Contudo, os elétrons dos materiais diamagnéticos, quando submetidos a um campo magnético externo, tendem a criar uma corrente em torno do átomo de maneira a se opor ao campo aplicado, sendo considerado o mais fraco dos ordenamentos. O diamagnetismo está presente em todos os materiais, mas só é facilmente observado quando não existem outros tipos de comportamento magnético superposto.

2.2.2 – Materiais magnéticos com estrutura cristalina do tipo espinélio

As nanopartículas utilizadas na síntese de fluidos magnéticos, em sua grande maioria, são estruturas do tipo espinélio ($MgAl_2O_4$), sendo comumente chamadas de ferritas cúbicas. As nanopartículas magnéticas de óxidos metálicos, como por exemplo, ferritas cúbicas e ferritas hexagonais, têm sido tradicionalmente a base de preparação de fluidos magnéticos altamente estáveis (TEIXEIRA et al., 2008).

A estrutura espinélio é um exemplo que permite um ordenamento tipo ferrimagnético, constituindo um grupo com características semelhantes aos materiais ferromagnéticos, ambos possuindo uma magnetização espontânea (CRANGLE, 1977). É espontaneamente

magnetizada a temperaturas abaixo da temperatura de Curie (T_c) e torna-se paramagnética acima desta temperatura.

A estrutura cristalina espinélio apresenta como característica uma rede cúbica de face centrada (FCC). Essa estrutura tem uma célula unitária com 32 íons de oxigênio (O^{2-}) e aresta de aproximadamente 8\AA . A fórmula geral das ferritas do tipo espinélio é dada por $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4$, sendo M^{2+} um cátion bivalente (Fe, Co, Zn, Mg, Mn, Cu, Cd ou Ni) e Fe^{3+} o cátion trivalente. Na figura 2.5 temos a representação de parte da célula unitária com suas possíveis coordenações; os sítios do tipo T (tetraédrico) e os sítios do tipo O (octaédrico).

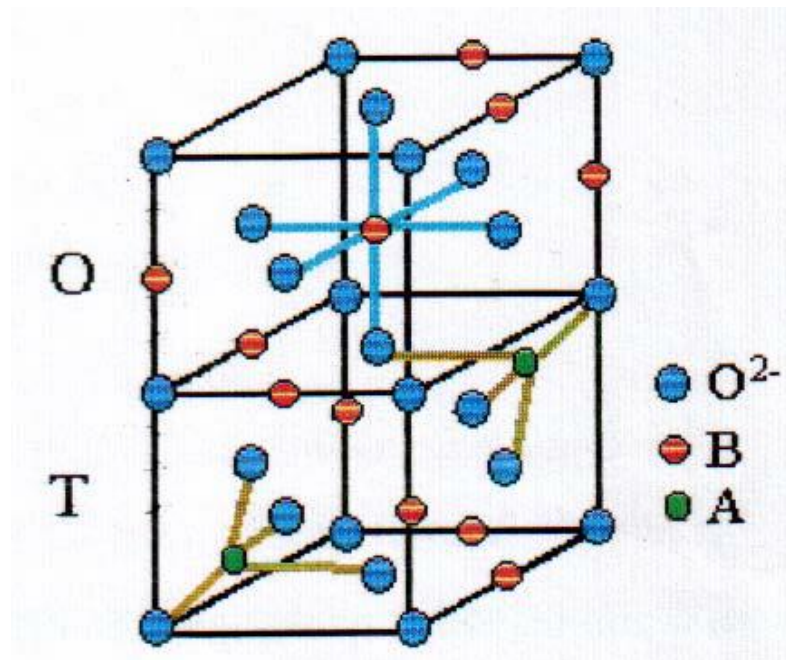


Figura 2.5 – Estrutura de parte da célula unitária da ferrita do tipo espinélio, realçando as coordenações dos sítios O e T (SILVEIRA, 2006).

Essa estrutura cúbica possui 64 interstícios que são rodeados por 4 íons de oxigênio (O^{2-}) que definem os sítios de simetria tetraédrica (A) e 32 interstícios rodeados por 6 íons de oxigênio (O^{2-}) que definem os sítios de simetria octaédrica (B). No entanto, apenas $1/8$ dos sítios tetraédricos e $1/2$ dos sítios octaédricos são preenchidos por cátions metálicos.

De acordo com a ocupação dos sítios tetraédricos e octaédricos pelos íons metálicos, a estrutura cristalina pode ser classificada como espinélio direto [metal divalente M^{2+} nos sítios tetraédricos e Fe^{3+} nos sítios octaédricos, sendo sua fórmula representada por $(M^{2+})_A(Fe^{3+})_BO_4^{2-}$], inverso [nos sítios tetraédricos apenas Fe^{3+} e nos octaédricos o metal

divalente M^{2+} e o Fe^{3+} , sendo representado por $(Fe^{3+})_A(Fe^{3+}M^{2+})_BO_4^{-2}]$, ou misto (ambos os sítios com proporções variadas dos metais relacionados) (CRANGLE, 1977).

2.2.3 – Maghemita e magnetita

A maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$), material investigado neste trabalho, é uma fase metaestável da magnetita (Fe_3O_4), ela pode ser obtida a partir da oxidação da magnetita, processo que pode ser natural ou induzido. A maghemita e a magnetita são similares em propriedades físicas e estruturas cristalinas, ambas apresentam uma estrutura espinélio inversa. Entretanto, a estrutura da maghemita pode ser vista como uma forma de magnetita deficiente em ferro, pois ela difere da estrutura cúbica da magnetita por meio das vacâncias dos cátions bivalentes nas sub-redes localizados nos sítios octaédricos (B) (AN; SHIM; KIM, 2005). A maghemita é estruturalmente composta somente de íons de Fe^{3+} , com metade dos íons de Fe^{3+} em sítios tetraédricos e a outra metade em sítios octaédricos. Por outro lado, a magnetita apresenta íons Fe^{2+} e Fe^{3+} numa razão molar de 1:2, onde metade dos íons Fe^{3+} estão em sítios tetraédricos e a outra metade em sítios octaédricos, e os íons Fe^{2+} estão somente em sítios octaédricos (AN; SHIM; KIM, 2005).

Contudo, as duas fases possuem parâmetros de rede similares, sendo 8,396Å para magnetita e 8,346 Å para maghemita (THOREK et al., 2006). Ambas exibem comportamento ferrimagnético; porém a maghemita tem uma magnetização de saturação levemente menor comparada à magnetita. As diferenças em suas respostas magnéticas são devido à interação entre as duas sub-redes, compostas pelos sítios tetraédricos e octaédricos. A vantagem da maghemita sobre a magnetita é a sua alta estabilidade térmica e química. Devido à estabilidade e à biocompatibilidade a maghemita é usada em uma variedade de aplicações biomédicas e tecnológicas (DROFENIK et al., 2008). Apesar das partículas de ferrita apresentarem caráter ferrimagnético, o fluido magnético tem comportamento superparamagnético (CUI; REN, 2008).

2.2.4 – Superparamagnetismo

Partículas magnéticas em escala nanométrica quando submetidas a campo magnético respondem de forma particular, mostrando comportamento superparamagnético (CUI; REN,

2008). Esta particularidade é devida ao momento magnético total ($\mu \cong 10^3 \mu_B$), que está entre o paramagnético ($\mu \cong 10 \mu_B$) e o ferromagnético ($\mu \cong 10^4 \mu_B$), onde μ_B é o magnéton de Bohr ($\mu_B = 9,27 \times 10^{-21}$ erg/Oe) (CULLITY; GRAHAM, 2009), ver figura 2.6.

O fenômeno superparamagnético foi primeiro observado por Elmore em uma suspensão coloidal de Fe_3O_4 (ELMORE, 1938). No entanto, o termo superparamagnético foi introduzido por Bean e Livingston (1959), pelo fato do material apresentar comportamento semelhante aos materiais paramagnéticos, porém apresentando uma magnetização de saturação duas ordens de grandeza maior, como visto na figura 2.6.

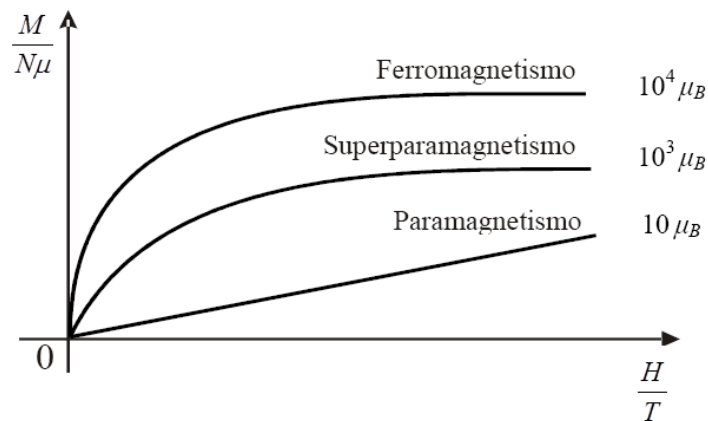


Figura 2.6 – Magnetização (M) versus campo magnético aplicado (H), representando o comportamento de materiais ferromagnéticos, superparamagnéticos e paramagnéticos sob a ação de um campo magnético aplicado. Ver figura original referência (COLLINS, DENH; MULAY, 1967).

As partículas superparamagnéticas são muito pequenas (dimensões nanométricas), sendo consideradas monodomínios magnéticos. Os primeiros pesquisadores a descreverem essas partículas como monodomínios magnéticos foram Frenkel e Dorfman (KITTEL, 1948). Contudo, a primeira estimativa do diâmetro crítico (D_c) a partir do qual a partícula é dita monodomínio foi apresentada por Kittel em 1946 (KITTEL, 1946). Kittel estimou o raio para partícula superparamagnética esférica em aproximadamente 15 nm (BEAN; LIVINGSTON, 1959).

Atualmente, sabe-se que existe um diâmetro máximo (D_{max}) que caracteriza o ponto de transição entre o monodomínio e o multidomínio magnético. As partículas magnéticas com diâmetro $D < D_c$ possuem comportamento superparamagnético, usualmente denominado superparamagnetismo intrínseco (ver figura 2.7).

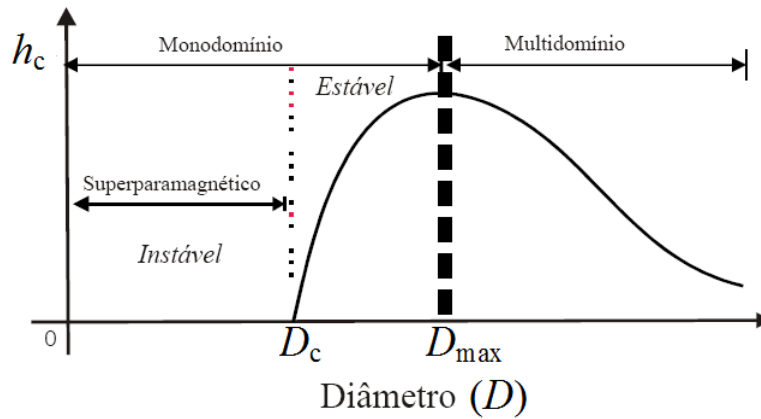


Figura 2.7 – Variação do campo coercivo (h_c) com o diâmetro (D) da partícula. Esta representação ilustra as regiões onde a partícula possui monodomínio ($D < D_{max}$) ou multidomínio ($D > D_{max}$). Na região em que ($D < D_c$) a partícula possui comportamento superparamagnético (CULLITY; GRAHAM, 2009).

Como um fluido magnético em geral é formado por partículas magnéticas com uma polidispersão em diâmetros, a uma dada temperatura podem existir partículas não superparamagnéticas dispersas nele. Entretanto, o fluido magnético ainda pode apresentar o fenômeno de superparamagnetismo. Isso deriva do fato de que partículas suspensas num líquido carreador podem girar livremente devido à agitação térmica (movimento Browniano), caracterizando superparamagnetismo extrínseco.

Assim, partículas magnéticas em um fluido magnético podem apresentar dois mecanismos distintos de relaxação; a relaxação de Néel e a relaxação Browniana, que levam ao superparamagnetismo intrínseco e extrínseco, respectivamente. Na relaxação de Néel o momento magnético da partícula não está rigidamente acoplado a ela, podendo se afastar da direção do eixo de fácil magnetização. Para a relaxação Browniana, o momento magnético da partícula se alinha na direção do eixo de fácil magnetização, podendo se reorientar pela rotação da partícula no interior do fluido carreador.

Na relaxação de Néel a flutuação do momento magnético depende fortemente da temperatura e do volume V da nanopartícula. Esse processo, termicamente ativado, é descrito pelo tempo de relaxação de Néel τ_N das nanopartículas (KNOBEL, 2000):

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right), \quad (2.6)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e τ_0 o fator pré-exponencial da ordem de $10^{-9} - 10^{-10}$ s.

As partículas serão ditas superparamagnéticas, a uma dada temperatura, se o tempo de relaxação dos momentos magnéticos (τ) for menor que o tempo necessário para realizar uma medida (t_m), ou seja, se $\tau < t_m$. Caso contrário ($t_m < \tau$), a partícula é dita bloqueada. Para uma nanopartícula uniaxial analisada com técnicas apresentando tempo de medida da ordem de 100 s o volume crítico (V_c) é:

$$V_c = \frac{25k_B T}{K}, \quad (2.7)$$

e a temperatura de bloqueio (T_B), dependente da barreira de energia $\Delta E = KV$, onde K é a constante de anisotropia magnética, é (KNOBEL, 2000):

$$T_B = \frac{KV_c}{25k_B}. \quad (2.8)$$

Quando $\tau < t_m$ a magnetização de uma amostra comporta-se superparamagneticamente, seguindo uma função de Langevin de primeira ordem [$L'(X)$], dependente do campo e da temperatura:

$$L'(X) = \coth(X) - \left(\frac{1}{X}\right), \quad (2.9)$$

onde $X = \frac{\mu H}{k_B T}$ (BEAN; LIVINGSTON, 1959).

No superparamagnetismo extrínseco (relaxação Browniana) a relaxação ocorre por causa da rotação das partículas no fluido. O tempo de relaxação passa a ser dado por:

$$\tau_B = \frac{3V_H \eta}{k_B T}, \quad (2.10)$$

sendo V_H o volume hidrodinâmico da nanopartícula (volume físico acrescido da camada adsorvida à partícula) e η a viscosidade do líquido carreador (MORAIS et al., 1997).

O material superparamagnético caracteriza-se pela ausência de histerese e campo coercivo (BEAN; LIVINGSTON, 1959). A coercividade é o campo magnético reverso necessário para forçar a magnetização residual a reverter seu estado para o de indução nula; sua dependência com o diâmetro pode ser observado na figura 2.7. A diminuição do campo coercivo com a redução do diâmetro é causada pelo efeito térmico. Quando a dimensão é muito pequena o efeito térmico é predominante e a coercividade é nula, ocorrendo o fenômeno do superparamagnetismo.

2.3 – Preparação dos fluidos magnéticos

Para produzir fluidos magnéticos com propriedades adequadas para as mais diversas aplicações é necessário ter como material de partida nanopartículas magnéticas estáveis, com propriedades físicas e químicas bem definidas. Desse modo, a busca por técnicas simples de produção de nanopartículas em larga escala tem sido constante. As técnicas de preparação devem proporcionar alto controle das variáveis do material, tais como: dimensão, cristalinidade, estabilidade química e estrutural, baixa polidispersão em diâmetro e que produzam FMs estáveis.

Em quase todas as aplicações o método de preparação dos nanomateriais representa um dos mais importantes desafios que determinará o tamanho e forma da nanopartícula, a distribuição em tamanho, a superfície química das partículas e conseqüentemente as propriedades magnéticas. O método de preparação determina ainda o grau de defeitos da estrutura ou impurezas na partícula, bem como a distribuição de tais defeitos dentro da partícula e, portanto, seu comportamento magnético (TARTAJ et al., 2003).

A preparação da nanopartícula pode ser feita por métodos físicos ou químicos. Entre os métodos químicos podemos citar o método de coprecipitação em meio aquoso, que é o método mais comum para produção de nanopartículas magnéticas (THOREK et al., 2006). O método de coprecipitação por hidrólise alcalina foi utilizado na obtenção das amostras estudadas neste trabalho. A síntese das amostras estudadas neste trabalho será descrita no capítulo 5.

2.4 – Aplicações dos fluidos magnéticos

A utilização de fluidos magnéticos, seja qual for a área de aplicação, está ligada essencialmente à característica física intrínseca a eles de poder ser controlados por um campo magnético externo. A partir dessa premissa o estudo dos fluidos magnéticos tem crescido permanentemente com avanço de pesquisas nos mais diversos campos; inúmeras são as aplicações dos FMs nas áreas de engenharias e ciências dos materiais, assim como os investimentos para aplicações tecnológicas (industriais) e biomédicas, sendo esta última pesquisada de forma considerável, assumindo a fronteira deste campo científico que progride com enorme velocidade. Como a caracterização dos fluidos magnéticos deste trabalho tem o foco voltado para a aplicação industrial, na sequência, serão explicitadas algumas das aplicações mais relevantes nessa área utilizando-se os fluidos magnéticos.

2.4.1 – Aplicações industriais

O interesse industrial pelo fluido magnético iniciou-se em 1965, quando foi identificado o problema de fluxo de combustível na ausência da gravidade, em veículos espaciais da NASA (BERGER et al., 1999). A caracterização e compreensão das propriedades magnéticas de pequenas partículas tem sido o desafio de décadas e motivado intensas pesquisas e atividades (YOON et al., 2005), visando as aplicações tecnológicas.

As aplicações industriais dos fluidos magnéticos são várias, grande parte delas relacionadas a solventes apolares. Dentre as aplicações consolidadas é possível citar os selos magnéticos, alto-falantes, separação magnética, mapeamento de domínios (LIQUIDS RESEARCH LIMITED, 2008), conforme comentários a seguir.

O funcionamento do selo magnético baseia-se no acúmulo de uma pequena quantidade de fluido em torno dos polos de um ímã permanente, formando um retentor magnético (BERKOVSKI; BASHTOVOY, 1996). Os selos magnéticos proporcionam o mínimo de contaminação e são empregados em uma ampla gama de aplicações industriais, incluindo na indústria de semicondutores, telas de LCD, painéis solares e dispositivos de LED, bem como maquinaria industrial e robôs de limpeza (EAGLEBURGMANN, 2013). Portanto, o uso do selo magnético vai desde os discos rígidos de computadores a refinarias e fábricas de produtos químicos, protegendo assim o meio ambiente (BORBÁTH et al., 2006).

Nos alto-falantes, o fluido magnético opera de três maneiras diferentes: primeiro, retirando calor das bobinas de forma mais eficiente; segundo, garantindo o alinhamento concêntrico da peça polar com a bobina; terceiro, agindo como amortecedor para vibração mecânica do sistema (ROSENSWEIG et al., 2008).

Na separação magnética o sistema consiste de um ímã (eletromagneto), uma câmara de separação, o fluido magnético e o material a ser separado. No mapeamento de domínios o fluido é atraído para a região onde o gradiente de campo é máximo, demarcando dessa forma o contorno dos domínios magnéticos na superfície de mídias magnéticas, materiais cristalinos, rochas magnéticas e ligas metálicas. Nessa aplicação, o fluido é empregado sobre o material em análise, ou o material magnético é imerso no fluido.

As aplicações atuais para fluidos magnéticos incluem ainda: suporte para proteção de ambientes abrasivos; tintas magnéticas (código de barras) (LIQUIDS RESEARCH LIMITED, 2008); amortecedores com fluidos magnéticos; acelerômetros (BERKOVSKI; BASHTOVOY, 1996); separação de óleo e água, onde processos de extração do petróleo e de controle de desastres ecológicos podem ser beneficiados (CUNHA; SOBRAL, 2004).

Além das aplicações industriais concretizadas com a utilização de fluidos magnéticos mencionadas anteriormente, uma possível aplicação industrial desses fluidos será em transformadores de alta tensão. Pesquisas vêm sendo desenvolvidas no sentido de obter um fluido magnético com propriedades adequadas para utilização em transformadores, com a finalidade de aumentar a eficiência de resfriamento e isolamento dos mesmos, com vistas ao incremento da performance do dispositivo (RAJ; MOSKOWITZ, 1995; SEGAL, 1999; SEGAL et al., 2000; VIALI; SARTORATTO, 2006; SKUMIEL; HORNOWSKI; JÓZEFCZAK, 2011; LEITE et al., 2012).

Capítulo 3

Para o estudo das propriedades de fluidos magnéticos são necessárias técnicas de caracterização consolidadas, bem como, para avaliar os modelos e metodologias propostas. Desse modo, neste capítulo, faremos uma breve discussão sobre duas das três técnicas principais utilizadas neste trabalho, sendo magnetização e birrefringência magnética estática, assim como a descrição dos modelos empregados para análise dos resultados experimentais destas técnicas. A terceira técnica principal a ser considerada, ressonância paramagnética eletrônica, será abordada no próximo capítulo.

3.1 – Magnetização

A magnetização representa o estado magnético do material. Quando os materiais estão na presença de um campo magnético eles respondem de maneira particular, conforme as propriedades de seus átomos e moléculas individuais, bem como das interações entre esses. As propriedades magnéticas do material podem ser descritas pela magnetização (M), sendo essa definida como:

$$\vec{M} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^n \vec{\mu}_i, \quad (3.1)$$

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

A medida de magnetização para um conjunto de partículas, depende das características da partícula, do campo aplicado e de uma função de distribuição relacionada com a polidispersividade do material:

$$M(H) = M_s \int M(H, D) P(D) dD, \quad (3.2)$$

onde $M(H, D)$ é a contribuição para magnetização de cada partícula dada por (BACRI; PERZYNSKI, 1991):

$$M(H, D) = L'(X) = \left(\coth(X) - \frac{1}{X} \right), \quad (3.3)$$

sendo $L'(X)$ a função de Langevin de primeira ordem, com $X = \frac{\mu H}{k_B T}$, onde μ é o momento magnético da nanopartícula dado por $\mu = \pi \mu_0 D^3 M_s / 6$, μ_0 é a constante de permeabilidade do vácuo, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ weber/A.m (McCURRIE, 1994), M_s é a magnetização de saturação do material *bulk* (volumétrico) dada por $M_s = M_s^p \phi$, sendo M_s^p a magnetização de saturação da partícula e ϕ a fração volumétrica das nanopartículas. $P(D)$ é a probabilidade de distribuição de diâmetros, do tipo log-normal modificada:

$$P(D) = \frac{\exp(-\sigma^2/2)}{D_M \sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\ln^2 \frac{D}{D_M}}{2\sigma^2}\right), \quad (3.4)$$

onde D é o diâmetro das partículas, D_M é o diâmetro médio das nanopartículas e σ é a polidispersão ou desvio padrão do diâmetro.

As medidas de magnetização vão fornecer informações dos óxidos de ferro que se encontram nas amostras estudadas. De acordo com as informações obtidas a partir de medidas

de magnetização do material particulado, em diferentes temperaturas, é possível entender o comportamento magnético das partículas e das interações entre elas. Nas medidas realizadas da variação da magnetização em função da temperatura podemos identificar temperaturas características da amostra, como por exemplo: temperatura de bloqueio (T_B), temperatura de Curie (T_C) e temperatura de Néel (T_N), que são importantes para a compreensão do ordenamento dos momentos magnéticos das partículas. Além disso, medidas de magnetização em função de campos magnéticos aplicados são usadas para identificar o comportamento diamagnético, paramagnético, superparamagnético, ferromagnético, ferrimagnético e antiferromagnético.

As curvas de magnetização de nanopartículas (fluidos magnéticos) em função da temperatura podem ser obtidas por meio dos processos de FC (Field Cooled) e ZFC (Zero Field Cooled). No processo FC a amostra, inicialmente à temperatura ambiente, é submetida a um campo magnético e em seguida congelada. Mede-se então a magnetização da amostra com o aumento progressivo da temperatura. No caso do processo ZFC a amostra é congelada na ausência de campo magnético; depois de congelada, aplica-se um campo à amostra e obtêm-se as medidas da magnetização com o aumento progressivo da temperatura. Neste caso, os eixos de fácil magnetização das partículas são orientados de modo aleatório.

Medidas magnéticas ZFC e FC são ferramentas importantes para estudo de todas as classes de materiais magnéticos que sofrem transição de fase térmica, são sensíveis à influência do tamanho da partícula, morfologia e interações entre partículas (MACHALA; ZBORIL; GEDANKEN, 2007). As curvas ZFC e FC são comumente utilizadas para estimar a temperatura de bloqueio (T_B) da amostra. Na literatura encontra basicamente duas linhas teóricas para a definição da temperatura de bloqueio da amostra; uma está associada ao pico (máximo) da curva ZFC da amostra (DUTTA et al., 2004; YOON et al., 2005; VERMA; JOY, 2005), enquanto a outra considera que T_B é onde as curvas ZFC e FC coincidem (PROZOROV et al., 1998; CANNAS et al., 2002). T_B separa um estado bloqueado de um estado não bloqueado na janela de tempo experimental (DORMANN; FIORANI; TRONC, 1999; KNOBEL, 2000). Acima de T_B os materiais exibem comportamento superparamagnético (PROZOROV et al., 1998), na teoria do superparamagnetismo T_B representa a temperatura abaixo da qual o sistema apresenta um ordenamento magnético. O valor de T_B para um determinado material (nanoestruturado) depende do tempo de medida da técnica experimental utilizada.

As medidas de magnetização (M) de um material podem ser realizadas em função do campo magnético externo aplicado (H), curvas $M \times H$; ou em função da temperatura (T), curvas $M \times T$. Elas podem ser obtidas utilizando, por exemplo, um aparelho PPMS (Physical Property Measurement System), usando o método VSM (Vibrating Sample Magnetometer – magnetômetro de amostra vibrante), esquema apresentado na figura 3.1, sendo este o aparelho utilizado para a obtenção das medidas de magnetização deste trabalho.

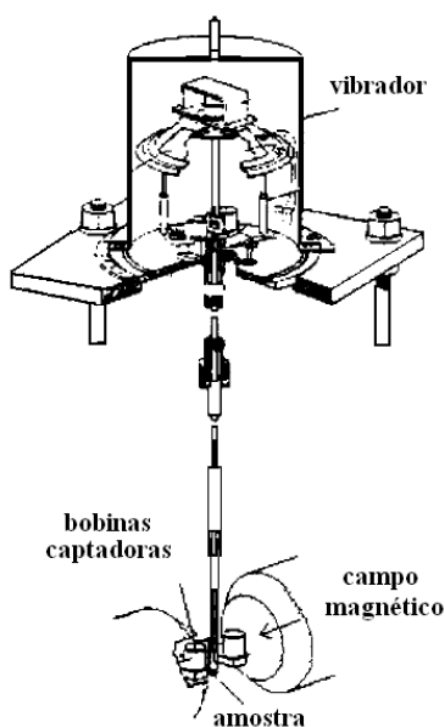


Figura 3.1 – Diagrama do magnetômetro de amostra vibrante (FONER, 1996).

O método de amostra vibrante é baseado na mudança de fluxo magnético nas bobinas sensoras, quando a amostra é colocada em presença de campo magnético externo DC e fixada na ponta de uma haste de sustentação. A outra extremidade da haste é fixada em um dispositivo vibratório. A variação temporal e periódica do fluxo de campo magnético produzido pelo momento magnético da amostra na região das bobinas sensoras induz uma força eletromotriz (fem) na mesma, proporcional ao valor do momento magnético da amostra.

3.1.1 - Modelo utilizado para análise da magnetização

A proposta do modelo de ajuste para os dados de magnetização neste trabalho, leva em consideração o formalismo aplicado ao estudo da magnetização de partículas isoladas e

interações partícula-partícula (dipolo-dipolo), podendo ser do tipo aglomerados (*clusters* com duas ou mais nanopartículas). O modelo fornece uma explicação para a ocorrência de mudanças na curvatura das curvas de magnetização para experimentos realizados em diferentes temperaturas, bem como a possibilidade de ajuste para todos os trechos da curva de histerese. No trecho de histerese identificado como (V) o campo magnético, por exemplo, varia de zero a +20 kOe; no trecho identificado como (X) o campo magnético H varia, por exemplo, de +20 a -20 kOe; e no trecho identificado como (Y) a variação do campo magnético é de -20 a +20 kOe, como ilustrado na figura 3.2. A identificação do problema foi verificada quando se realiza a comparação de trechos semelhantes entre as curvas de magnetização para diferentes temperaturas.

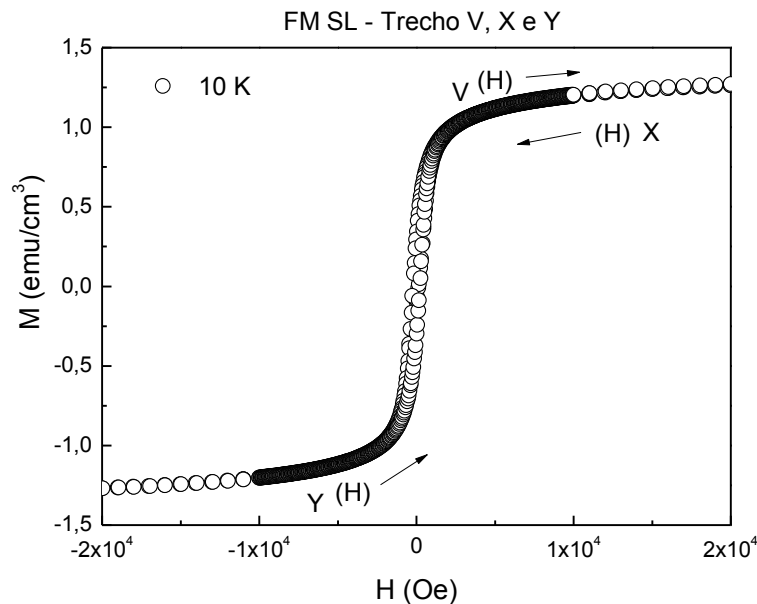


Figura 3.2 - Curva de histerese ilustrando os trechos V, X e Y na temperatura de 10 K.

A base da discussão desse modelo vem de alguns trabalhos anteriores (FIGUEIREDO, 2009; STEIN, 2011; OLIVEIRA, 2013), que realizaram um estudo pormenorizado da magnetização de partículas isoladas e suas interações por meio de aglomerados.

Para análise das curvas de magnetização deste trabalho será utilizado o modelo apresentado por Oliveira (2013), no qual a equação da magnetização é descrita como:

$$M(T, H) = M_s \int_0^{\infty} [L'(X_p)Y_p + L'(X_a)Y_a + L'(X_b)Y_b] P(D) dD + aH, \quad (3.5)$$

onde o termo a representa a contribuição diamagnética do material (do fluido carreador, por exemplo) ($a < 0$), ou a contribuição paramagnética $a = \chi_a$ ($a > 0$) da amostra; H é o campo magnético; M_s é a magnetização de saturação da amostra; $L'(X_i) = \coth(X_i) - 1/X_i$ é a função Langevin de primeira ordem “modificada” com $X_i = X_p, X_a$ e X_b , sendo que $X_p = \mu H / k_B T$ é o argumento para partículas não interagentes (isoladas), $\mu = \pi D^3 M_s^p / 6$ é o momento magnético de cada partícula, M_s^p a magnetização da partícula em unidade de densidade que pode ser escrita como $M_s^p = M_s \rho$, onde ρ é a densidade ($4,86 \text{ g/cm}^3$) para $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (DUTTA et al., 2004), k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta; X_a e X_b são os argumentos para interações de partículas do tipo a e do tipo b , respectivamente. Y_i ($i = p, a$ e b) é a concentração (fração) de partículas isoladas (Y_p) e dos tipos de aglomerados, tal que $Y_p + Y_a + Y_b = 1$, onde Y_a são aglomerados do tipo- a e Y_b são aglomerados do tipo- b . Finalmente $P(D)$ é a função distribuição log-normal (equação 3.4), expressa em termos do diâmetro D das partículas magnéticas.

Para os termos em X , partícula isolada ($Q = 1$) e aglomerados de partículas ($Q \geq 2$), temos (OLIVEIRA, 2013):

$$X = \begin{cases} \frac{\pi M_s^p D^3 H}{6 k_B T}, & \text{para } Q = 1, \\ \frac{\pi M_s^{ef} D^3 (H \pm h_c)}{6 k_B T}, & \text{para } Q \geq 2, \end{cases} \quad (3.6)$$

onde a magnetização efetiva (M_s^{ef}) dos aglomerados levará em conta a função distribuição do campo de anisotropia das partículas [$F(H)$], em torno de um campo modal ($H_{a,b}^M$) onde a função é máxima, com dispersão σ_H , e considerará a interação dos momentos magnéticos [$f(H)$] de uma dada partícula, onde \bar{N}_v é o número de vizinhos:

$$\begin{cases} \bar{N}_v = 1, & \text{se } Q_a = 1 \text{ (partículas monodomínio)}, \\ \bar{N}_v = Q - 1, & \text{se } Q_{a,b} \geq 2 \text{ (aglomerados de partículas)}, \end{cases} \quad (3.7)$$

sendo dada por (OLIVEIRA, 2013):

$$M_s^{ef} = M_s^p Q_{a,b} \left\{ 1 + Q_{a,b} M_s^p \phi(D) Y_{a,b} \bar{N}_V \left[\frac{A}{(H - h_c)} + B_i + \frac{B_h}{H_{a,b}^M} f_{a,b}(H) F_{a,b}(H) \right] \right\}, \quad (3.8 a)$$

com a susceptibilidade rotacional descrita por:

$$\chi_{a,b}(rot) = Q_{a,b} M_s^p \phi(D) Y_{a,b} \bar{N}_V \left[\frac{A}{(H - h_c)} + B_i + \frac{B_h}{H_{a,b}^M} f_{a,b}(H) F_{a,b}(H) \right], \quad (3.8 b)$$

$Q_{a,b}$ representa os tipos de aglomerados de partículas (tipo a e tipo b) existentes na amostra; $\phi(D)$ a fração volumétrica das partículas presente no fluido com uma distribuição de diâmetros a ser definida na próxima seção; $Y_{a,b}$ a concentração de agregados de Q -partículas, normalizada por $\sum Y_Q = 1$; B_i e B_h são constantes de ajuste; A uma constante que independe da variação de $(H - h_c)$, h_c é o campo coercivo; e $H_{a,b}^M$ representa o campo modal máximo na distribuição de campo proveniente das interações. A função de interação partícula-partícula, $f_{a,b}(H)$, é dada por (OLIVEIRA, 2013):

$$f_{a,b}(H, h_c) = \tanh \left(\frac{\pi D^3 Q_{a,b} M_s^p \bar{N}_V \phi(D) Y_{a,b} (H - h_c)}{6k_B T} \right), \quad (3.9)$$

sendo a distribuição em torno do campo de anisotropia descrita por (OLIVEIRA, 2013):

$$F_{a,b}[H, h_c] = A_i + \exp \left[\frac{-\ln^2(H + h_c) / H_{a,b}^M}{2\sigma_{a,b}^2} \right], \text{ para } H > 0. \quad (3.10)$$

A função 3.10 pode ser expressa, alternativamente, por:

$$\begin{cases} F_{a,b}(H, h_c) = A_i + \{1 - [\tanh(C_{a,b} W_{a,b})]^2\} \\ W_{a,b} = [H_{a,b}^M / (H - h_c)] + [(H - h_c) / H_{a,b}^M] \end{cases}, \text{ para } 0 < H < 0, \quad (3.11)$$

onde $C_{a,b}$ é uma constante e A_i é uma constante inicial da função. Assim, temos as expressões de ajuste utilizadas neste trabalho. A função $F(H)$, que dependendo do meio em que as nanopartículas se encontram (sólido ou líquido com baixa ou alta viscosidade), pode ser do tipo lorentziana, gaussiana ou log-normal. Nas equações anteriores h_c representa o campo coercitivo, no caso de materiais nanoestruturados ele será próximo de zero à temperatura ambiente (a curva de magnetização não tem histerese) e diferente de zero a baixas temperaturas (apresentando histerese). Quando $h_c \neq 0$ temos uma indicação de que há interação partícula-partícula ou domínios magnéticos (partículas multidomínios).

A partir deste modelo será possível relacionar a concentração de agregados e partículas isoladas e as contribuições destes na magnetização total do fluido magnético, permitindo concluir se existem interações partícula-partícula na forma de aglomerados.

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

3.2 – Birrefringência magnética estática

A técnica de birrefringência magnética estática (BME) baseia-se nas características ópticas e magnéticas. Os fluidos magnéticos homogêneos são, em geral, isotrópicos com relação à transmissão de luz devido à disposição aleatória das partículas que o compõem. Porém, esses fluidos quando na presença de um campo magnético perderá seu caráter aleatório de disposição das partículas, dando origem a dois eixos ópticos, um paralelo e outro perpendicular ao campo aplicado, tornando-se opticamente anisotrópicos. Isso ocorre devido ao alinhamento dos momentos magnéticos das partículas com o campo e a possível formação de aglomerados na suspensão, passando o fluido a apresentar o fenômeno de birrefringência magneto-óptica que será brevemente tratada nessa seção.

Os materiais birrefringentes são materiais que apresentam propriedades anisotrópicas, relacionada muitas vezes à presença de direções cristalinas que possuem diferentes índices de refração no mesmo meio, ou seja, suas características ópticas não são homogêneas espacialmente.

Como os cristais anisotrópicos apresentam uma organização cristalina diferente na direção dos eixos ópticos, temos assim índices de refração diferentes e uma birrefringência (Δn) associada:

$$\Delta n = n_e - n_o, \quad (3.12)$$

onde n_e e n_o são os índices de refração dos eixos extraordinário e ordinário, respectivamente, sendo relativamente equivalentes aos eixos paralelo e perpendicular ao campo aplicado.

A técnica de birrefringência magnética estática aplicada aos FMs, onde um feixe de luz ao atravessar o fluido magnético sofre variações na intensidade transmitida quando um campo magnético é aplicado, permite calcular o diâmetro médio das partículas, a dispersão em torno desse diâmetro e a formação de aglomerados, dentre outras propriedades dos fluidos.

3.2.1 – Origem e modelos de birrefringência magnética estática

Por causa do critério aleatório da disposição das partículas, devido ao movimento Browniano, os fluidos magnéticos não possuem diferença na velocidade de propagação da luz ao longo de diferentes eixos ópticos, sendo assim isotrópicos. No entanto, quando esse mesmo fluido é colocado na presença de um campo magnético externo, esta simetria é quebrada, figura 3.3 (BUTTER et al., 2003).

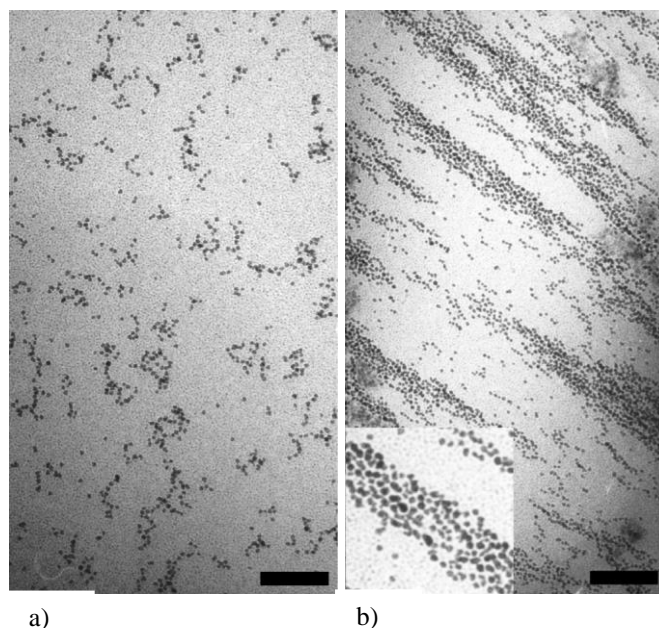


Figura 3.3 - Crio-microscopia de transmissão. Na figura a) micrografia a campo nulo, enquanto b) no campo de saturação (BUTTER et al., 2003).

Devido ao fato das partículas possuírem um momento magnético aleatório associado, $\vec{\mu}$, quando submetidas a um campo magnético externo elas tendem a se alinhar a ele. Esse processo de alinhamento acaba por gerar uma anisotropia e o surgimento da birrefringência magnética estática:

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}, \quad (3.13)$$

onde n_{\parallel} e n_{\perp} são, respectivamente, os índices de refração ao longo dos eixos paralelo e perpendicular à direção do campo magnético aplicado, sendo equivalentes aos eixos extraordinário e ordinário, respectivamente. Ademais, a birrefringência (Δn) é proporcional ao campo externo aplicado.

Em uma primeira aproximação, a birrefringência óptica é devida à antissimetria do tensor susceptibilidade elétrica do meio com relação ao campo elétrico da luz incidente na amostra (BACRI; PERZYNSKI, 1996). A origem da antissimetria do tensor susceptibilidade elétrica decorre das partículas componentes do fluido não serem perfeitamente esféricas e da anisotropia cristalina intrínseca do material magnético de que é formado o núcleo, sendo essa desprezível na maioria das vezes (SKIBIN; CHEKANOV; RAIZER, 1977).

Assim, podemos redefinir a expressão da birrefringência em função dos elementos do tensor susceptibilidade elétrica por unidade de volume como (BACRI; PERZYNSKI, 1991):

$$\Delta n \cong \frac{\phi(D)(\chi_{\parallel}^{el} - \chi_{\perp}^{el})}{2\sqrt{\varepsilon_{el}}}, \quad (3.14)$$

onde χ_{\parallel}^{el} e χ_{\perp}^{el} são, respectivamente, a susceptibilidade elétrica relativa por unidade de volume na direção paralela e perpendicular ao campo elétrico incidente, ε_{el} é a permissividade elétrica do meio, assumindo que a fração volumétrica das partículas presente no fluido (ϕ) é descrita por meio da distribuição de diâmetros $P(D)$, com $D \ll \lambda$ (comprimento de onda da luz incidente):

$$\phi(D) = \frac{\pi}{6} N \int D^3 P(D) dD = 1, \quad (3.15)$$

sendo N o número de partículas na amostra.

Como mencionado anteriormente, na ausência de campo magnético externo ocorre uma distribuição aleatória das partículas, assim como de seus momentos magnéticos. Quando o fluido é submetido a um campo magnético externo (\vec{H}) as partículas tendem a se alinhar, de tal forma que a uma dada intensidade de campo a maioria delas ficará com seus momentos de dipolo magnético ($\vec{\mu}$) alinhados na direção de \vec{H} . Assim, a birrefringência do fluido magnético alcançará seu valor de saturação (Δn_s):

$$\Delta n_s = \phi(D)\delta n_0 = \frac{\phi(D)(\chi_{\parallel}^{el} - \chi_{\perp}^{el})}{2\sqrt{\epsilon_{el}}}, \quad (3.16)$$

onde δn_0 é a birrefringência característica de uma partícula no fluido magnético.

Contudo, levando em conta a estatística das possíveis orientações do momento de dipolo magnético devido ao movimento Browniano e o acréscimo da intensidade do campo magnético, perpendicular ao raio de luz incidente na amostra, tem-se a expressão para a birrefringência dada pela função Langevin de segunda ordem [$L''(X)$] (BACRI; PERZYNSKI, 1996):

$$\Delta n(H) = \Delta n_s L''(X) = \Delta n_s \left(1 - \frac{3}{X} \coth(X) + \frac{3}{X^2} \right), \quad (3.17)$$

onde $X = \frac{\mu H}{k_B T}$, sendo $\vec{\mu}$ o momento de dipolo magnético de cada partícula, dado por

$\mu = \pi D^3 M_s^p / 6$. Em X o termo do numerador correspondente à energia magnética e o termo no denominador à energia térmica associada ao movimento aleatório.

Da equação 3.17 temos o comportamento para baixos campos, sendo quadrática a dependência do sinal da birrefringência com o campo magnético externo:

$$\Delta n = \Delta n_s \left(\frac{X^2}{15} \right). \quad (3.18)$$

Contudo, em alguns casos, essa situação limite não é constatada (SKEFF NETO et al., 2001; BAKUZIS et al. 2001), mostrando, desse modo, ineficiente a baixos campos, ou seja, desvio nos dados experimentais. Com a finalidade de corrigir essa deficiência, Xu e Ridler (1997) propuseram algumas modificações que mais tarde foram complementadas por Skeff Neto e colaboradores (2001). Assim, o sinal de birrefringência seria um somatório da contribuição de partículas isoladas e de agregados de partículas, especialmente devido à interação entre as partículas e da anisotropia causada pela formação de aglomerados.

A maioria da contribuição para a anisotropia óptica apresentada pelos fluidos magnéticos, quando na presença de campo magnético, teria sua origem no surgimento de aglomerados, podendo coexistir monômeros (partículas isoladas), e aglomerados com números distintos de partículas agregadas, sendo definido como Q -mero ($Q = 1, 2, 3, \dots$), gerando um somatório de contribuições para o sinal resultante (XU; RIDLER, 1997), dado por:

$$\Delta n = \sum_Q C_Q \Delta n_Q, \quad (3.19)$$

sendo C_Q a fração volumétrica de Q -mero no volume total de partículas do fluido magnético, tal que $\sum_Q C_Q = 1$, e Δn_Q é a contribuição da birrefringência do Q -mero.

Com a finalidade de reduzir as discrepâncias a baixas e altas intensidades de H , foi incluída, no modelo, a dependência da susceptibilidade magnética rotacional associada às estruturas das cadeias formadas (SKEFF NETO et al., 2001). A inclusão desse termo, que inclui a dependência da permeabilidade magnética com o campo magnético, no modelo de ajuste da birrefringência proporcionou um melhor entendimento dos resultados experimentais, conforme apresentados na figura 3.4.

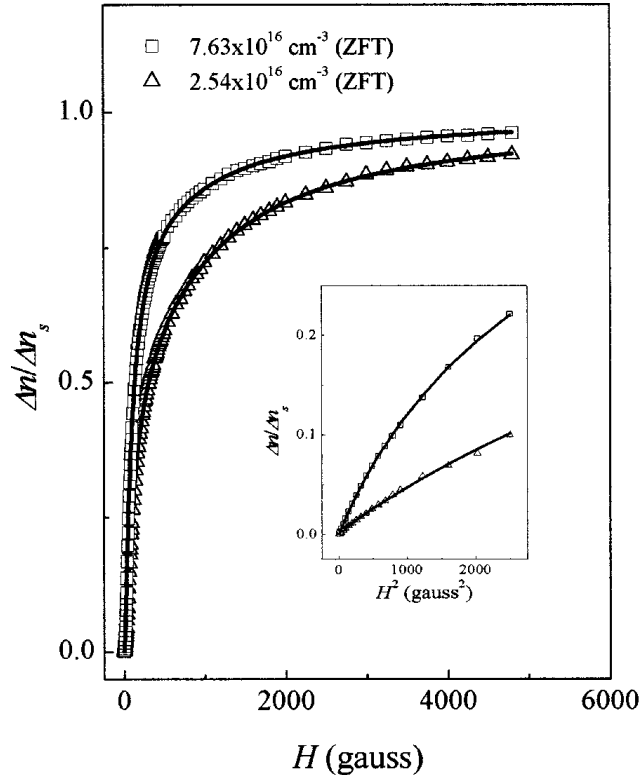


Figura 3.4 – Sinal de birrefringência normalizado para duas amostras de NiFe_2O_4 com concentrações diferentes ($2,54 \times 10^{16}$ e $7,63 \times 10^{16}$ part/cm³). O gráfico inserido mostra o sinal de BME em função de H^2 a baixos campos (SKEFF NETO et al., 2001).

Em conformidade com essa proposta (SKEFF NETO et al., 2001), a contribuição da magnetização devido à estrutura Q -mero, é considerada da seguinte forma:

$$M_Q = QM_s^p[1 + \beta C_Q P_Q(H)], \quad (3.20)$$

sendo β uma constante de ajuste obtida dos dados experimentais; $M_s^p = \rho M_s$ é a magnetização de saturação da partícula, sendo ρ a densidade da partícula e M_s a magnetização de saturação do *bulk*; $P_Q(H)$ é uma função do tipo log-normal. O modelo pode ser assim descrito em função do diâmetro, D_M , do campo magnético modal (\bar{H}) e de suas respectivas dispersões (SKEFF NETO et al., 2001):

$$\Delta n(H; D_M, \sigma, \bar{H}, \sigma_H) = \Delta n_s \int [\sum_Q C_Q \Delta n_Q(H, D)] D^3 P(D) dD, \quad (3.21)$$

onde σ_H é a polidispersão associada às partículas nos aglomerado com Q partículas, e $P(D)$ é uma função do tipo log-normal, com $\Delta n_Q(H, D)$ dado por:

$$\Delta n_Q(H, D) = \left[1 - \frac{3}{X_Q} \coth(X_Q) + \frac{3}{X_Q^2} \right], \quad (3.22)$$

com os respectivos valores para X_Q ,

$$X_Q = \begin{cases} \frac{\pi M_s^p D^3 H}{6k_B T}, & \text{para } Q = 1, \\ \frac{\pi M_s^{ef} D^3 H}{6k_B T}, & \text{para } Q \geq 2, \end{cases} \quad (3.23)$$

onde, $M_s^{ef} = Q M_s [1 + \beta \phi(D) M_s^p C_Q P_Q(H)]$ é a magnetização efetiva do aglomerado.

A partir desse modelo (SKEFF NETO et al., 2001), várias considerações e revisões foram realizadas. No sentido de contribuir com a consolidação do modelo (GONÇALVES, 2004) foram utilizadas distribuições de aglomerados de partículas (GRAVINA, 2005) e interações partícula-partícula (FIGUEIREDO, 2009; OLIVEIRA, 2009). O modelo ainda foi testado no caso de estudo de tratamento hidrotermal de partículas para promoção de variação de diâmetros (STEIN, 2011; OLIVEIRA 2013). Em adição, o modelo utilizado neste trabalho leva em conta a magnetização efetiva das cadeias, incluindo a distribuição do campo de anisotropia das partículas [$G_{a,b}(H)$], em torno de um campo modal (H_Q^M), onde a função é máxima, com dispersão σ_H . Finalmente, o modelo aqui utilizado considera a interação partícula-partícula com uma vizinhança \bar{N}_V modulada por uma função $g_{a,b}(H)$, onde:

$$\begin{cases} \bar{N}_V = 1, & \text{se } Q_a = 1 \text{ (partículas monodomínio),} \\ \bar{N}_V = Q - 1, & \text{se } Q_{a,b} \geq 2 \text{ (aglomerados de partículas).} \end{cases} \quad (3.24)$$

Assim, a magnetização efetiva do aglomerado será dada por (OLIVEIRA, 2013):

$$M_s^{ef} = M_s^p Q_{a,b} \left\{ 1 + Q_{a,b} M_s^p \phi(D) Y_{a,b} \bar{N}_V \left[B_i + \frac{B_h}{H_Q^M} g_{a,b}(H) G_{a,b}(H) \right] \right\}, \quad (3.25)$$

onde $Q_{a,b}$ representa os tipos de aglomerados de partículas existentes na amostra, $Y_{a,b}$ a concentração de agregados de Q -partículas, normalizada por $\sum Y_Q = 1$, B_i e B_h são constantes, H_Q^M é o campo modal onde a função $G_{a,b}(H)$ é máxima, e $g_{a,b}(H)$ é a função de interação partícula-partícula dada por (OLIVEIRA, 2013):

$$g_{a,b}(H) = \tanh\left(\frac{\pi D^3 Q_{a,b} M_s^p \bar{N}_V \phi(D) Y_{a,b} H}{6k_B T}\right). \quad (3.26)$$

A função distribuição do campo de anisotropia é dada por (OLIVEIRA, 2013):

$$G_{a,b}(H) = A_i + \exp\left[\frac{-\ln^2(H/H_{a,b}^M)}{2\sigma_{a,b}^2}\right], \quad H > 0. \quad (3.27)$$

A função 3.27 pode ser expressa, alternativamente, por:

$$\begin{cases} G_{a,b}(H) = A_i + \{1 - [\tanh(C_{a,b} W_{a,b})]^2\} \\ W_{a,b} = (H_{a,b}^M / H) + (H / H_{a,b}^M) \end{cases}, \quad \text{para } 0 < H < 0, \quad (3.28)$$

onde $C_{a,b}$ é uma constante e A_i uma constante inicial da função.

Dessa forma, temos as expressões de ajustes utilizadas nos resultados de birrefringência magnética estática deste trabalho.

3.2.2 – Obtenção dos dados de birrefringência magnética estática

O aparato experimental utilizado para realizar as medidas de birrefringência magnética estática está mostrado no diagrama em blocos da figura 3.5.

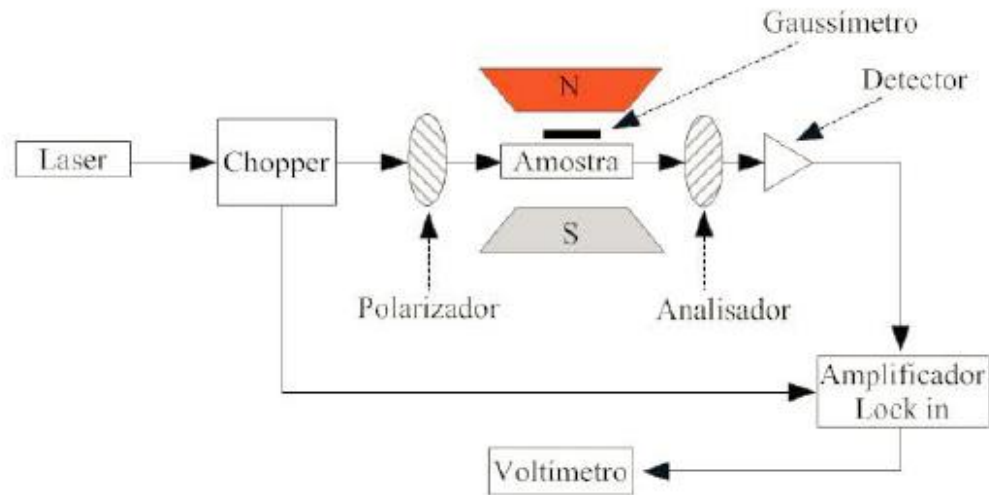


Figura 3.5 – Diagrama em blocos utilizado na medida de birrefringência magnética estática.

O laser de comprimento de onda $\lambda = 632 \text{ nm}$ é a fonte de luz usada. Durante o experimento o feixe de luz atravessa um chooper para ser modulado, em seguida um polarizador para ser linearmente polarizado e na sequência a amostra, inserida no porta-amostras de quartzo com espessura interna de 1 mm e posicionada no centro do eletroímã. Ao sair da amostra o feixe de luz atravessa o analisador e atinge o foto-detector do tipo semicondutor, que transmite o sinal para o amplificador lock-in ligado ao voltímetro onde são obtidas as medidas do experimento (SKEFF NETO et al., 2001). O lock-in acoplado ao chooper tem a função de eliminar os ruídos e amplificar o sinal. O campo magnético aplicado no porta-amostra é gerado por meio de um conjunto de duas bobinas acoplado a uma fonte de corrente contínua, cuja intensidade pode ser regulada dentro do intervalo de 0 a 4000 Oe, sendo a intensidade do campo magnético gerado medida por meio do gaussímetro.

O sinal da birrefringência magnética estática é proporcional à intensidade luminosa (I) medida no detector, podendo ser descrita da seguinte forma (BACRI; PERZYNSKI, 1991):

$$I = \frac{E_0^2}{2} \sqrt{t_{\parallel} t_{\perp}} \left\{ \begin{array}{l} \cosh \Psi'' [\cos^2(\alpha + \beta) + \cos^2(\alpha - \beta)] + \\ 2 \sinh \Psi'' \cos(\alpha + \beta) \cos(\alpha - \beta) + \\ \cos \Psi' [\cos^2(\alpha - \beta) + \cos^2(\alpha + \beta)] \end{array} \right\} \quad (3.29)$$

onde E_0 é a amplitude do campo elétrico do feixe de luz incidente na amostra; t_{\parallel} e t_{\perp} são respectivamente os coeficientes de transmissão paralelo e perpendicular ao campo aplicado;

$\Psi' = 2\pi e_s \Delta n / \lambda$ é a diferença de fase entre os raios ordinário e extraordinário, sendo e_s a espessura interna do porta-amostra e Δn a diferença entre os índices de refração paralelo e perpendicular. O parâmetro Ψ'' é um termo obtido a partir da relação $e^{-\Psi''} = \sqrt{t_{\parallel} / t_{\perp}}$; os termos α e β são, respectivamente, os ângulos de orientação do polarizador e analisador em relação ao eixo óptico.

Na montagem experimental utilizada o polarizador e analisador estão cruzados, e ao mesmo tempo cada um está orientado a um ângulo de $\alpha = \beta = 45^\circ$ com relação ao campo aplicado, sendo o feixe de luz perpendicular a esse plano. Considerando essa geometria e os coeficientes de transmissão aproximadamente iguais, a intensidade do sinal passa a ser:

$$I = E_0^2 t_{\parallel} \left[\text{sen}^2 \left(\frac{\Psi'}{2} \right) \right] \cong E_0^2 t_{\parallel} \left[\text{sen}^2 \left(\frac{\pi e_s \Delta n}{\lambda} \right) \right]. \quad 3.30$$

Para pequenos valores no argumento $(\pi e_s \Delta n / \lambda)$, o que geralmente ocorre na birrefringência magnética estática, a função seno é aproximadamente o próprio argumento. Sendo assim, a birrefringência é proporcional a \sqrt{I} que passa pelo sistema polarizador, amostra e analisador.

3.3 - Considerações dos modelos

Os modelos anteriormente descritos seguem a mesma fenomenologia em termos do argumento da função Langevin modificada, o formalismo se aplica aos resultados experimentais das técnicas de magnetização e birrefringência magnética estática, sendo que a Langevin modificada é de primeira ordem no caso da magnetização e de segunda ordem para a birrefringência. Temos assim a evidência (comprovação) do modelo em duas técnicas diferentes.

Como já mencionado anteriormente, as funções $F_{a,b}(H)$ e $G_{a,b}(H)$ podem ser do tipo lorentziana, gaussiana ou log-normal (para $0 < H$), dependendo do meio em que a nanopartícula se encontra. A escolha deverá levar em consideração a questão da simetria (número de partícula nos aglomerados), tipo de material (alta ou baixa viscosidade no caso de matriz líquida), interação forte ou fraca entre as partículas, e a variação de campo magnético aplicado em todo o intervalo do experimento. Como a função log-normal não atende todo o

intervalo de variação de campo magnético ($H < 0$), ela só é válida para valores positivos ($H > 0$), sendo assim, as funções (3.10) e (3.27) são propostas respectivamente do tipo das funções (3.11) e (3.28), que são numericamente idênticas à log-normal e válidas para todo o intervalo de campo ($0 < H < 0$).

O produto das funções $f_{a,b}(H)F_{a,b}(H)$ (equação 3.8a e 3.8b) e $g_{a,b}(H)G_{a,b}(H)$ (equação 3.25) é análogo aos trabalhos de Preisach (STANCU; PAPUSOI, 1994; BORCIA et al., 2003), que propõe uma função de distribuição para a magnetização expressa como o produto de duas distribuições estatística, dos campos de interação (H_i) e coercivo (H_c), $P(H_i, H_c) = P_i(H_i)P_c(H_c)$. Em muitos artigos as funções distribuições de Preisach são consideradas gaussianas, lorentzianas ou log-normal, ambas como uma função do campo de interação e do campo coercivo (STANCU; PAPUSOI, 1994; BORCIA et al., 2003).

Capítulo 4

Ressonância paramagnética eletrônica

O fenômeno de ressonância magnética é observado em sistemas que possuem momento magnético eletrônico ou nuclear. O termo ressonância indica sintonia entre a frequência do campo de radiação aplicado e a frequência típica do sistema magnético em estudo. Na ressonância paramagnética eletrônica, o sistema de spin eletrônico absorve ressonantemente energia de microondas (GHz) quando a frequência do campo de microondas for idêntica à frequência de precessão do momento magnético associado ao spin.

A ressonância ferromagnética é característica de sistemas com spins fortemente acoplados, que tendem a se alinhar paralelamente. Ela pode ser descrita tanto pela visão semiclássica do movimento natural de um spin eletrônico num campo magnético (figura 4.1), quanto pela visão quântica das transições de spins entre dois estados de energia.

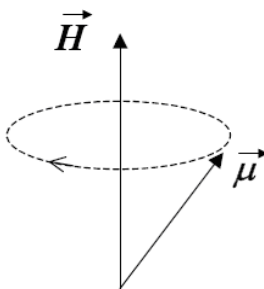


Figura 4.1 – Representação do momento magnético ($\vec{\mu}$) de um sítio (partícula), precessando em torno do campo magnético aplicado (\vec{H}).

A consideração básica para a ressonância paramagnética eletrônica em nanopartículas pode ser encontrada em vários trabalhos (MORAIS, 1987; 1997; BAKUZIS, 1999). Para compreender a descrição analítica da ressonância paramagnética eletrônica pode-se adotar o sistema de coordenadas como na figura 4.2. Se o sistema magnético for submetido a um campo de perturbação \vec{H}_1 , perpendicular ao campo aplicado (\vec{H}), observa-se uma alteração na precessão angular, por conta da componente do torque dada por, $\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{H}_1$, decorrente da interação entre o campo perpendicular e o momento magnético $\vec{\mu}$. Quando a frequência de \vec{H}_1 for igual à frequência de precessão o sistema absorverá energia, mudando o ângulo θ e produzindo o fenômeno de ressonância.

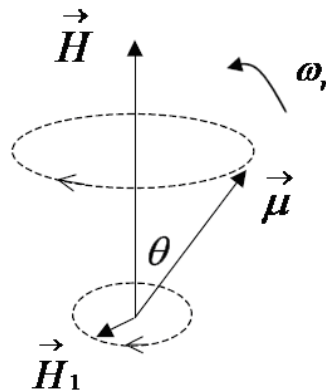


Figura 4.2 – Representação do efeito de \vec{H}_1 sobre o movimento de $\vec{\mu}$.

De forma simplificada, podemos dizer que a condição de ressonância depende das condições experimentais, ou seja, da frequência de microondas e do campo magnético efetivo (H_r^{ef}) atuando sobre os sistemas de spins, satisfazendo a frequência de ressonância ω_r , também chamada de frequência de precessão de Larmor:

$$\omega_r = \gamma H_r^{ef}, \quad (4.1)$$

onde γ é a constante giromagnética, diretamente proporcional ao produto do fator-g pela carga do elétron e inversamente proporcional à massa do elétron. No caso particular de

nanopartículas magnéticas o campo efetivo na equação 4.1 pode ser escrito como (AHARONI, 1997, GONÇALVES et. al., 2001):

$$H_r^{ef} = H_E + (H_D + H_X + H_{EK}), \quad (4.2)$$

onde identificamos H_E como o campo de ressonância para o elétron livre, H_D o campo de desmagnetização, H_X o campo de troca e H_{EK} o campo de anisotropia efetiva. Na equação 4.2 é importante considerar os respectivos sinais das contribuições dos campos.

Condição de ressonância

Na experiência de ressonância paramagnética eletrônica mede-se, fundamentalmente, a absorção de microondas pelos centros magnéticos presentes na amostra em função da intensidade do campo aplicado. Isto é devido à energia de microondas ($h\nu$) que causa transições entre os níveis de energia do sistema de spins da amostra.

A energia de interação entre o momento magnético de um elétron com spin \vec{S} em um ambiente isotrópico e em presença de um campo magnético externo (\vec{H}) é dada pelo termo Zeeman:

$$H_{Zeeman} = g\mu_B \vec{H} \cdot \vec{S}, \quad (4.3)$$

onde g é o fator- g de Landé e μ_B é o magnéton de Bohr. O efeito Zeeman indica claramente que os níveis de energia dependente dos estados de spin, se separam em várias componentes na presença de um campo magnético externo. Na equação 4.3 o fator- g , ou fator de desdobramento espectroscópico, surge da intensidade do acoplamento spin-órbita no sistema de spins. De uma forma mais geral, o fator- g é dado pela fórmula de Landé (EISBERG; RESNICK, 1998):

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (4.4)$$

onde J é o momento angular total, S é o momento angular de spin e L é o momento angular orbital do centro magnético.

Após a aplicação do campo magnético, supondo um sistema de dois níveis, a diferença de energia entre dois estados distintos pode ser representada como na figura 4.3.

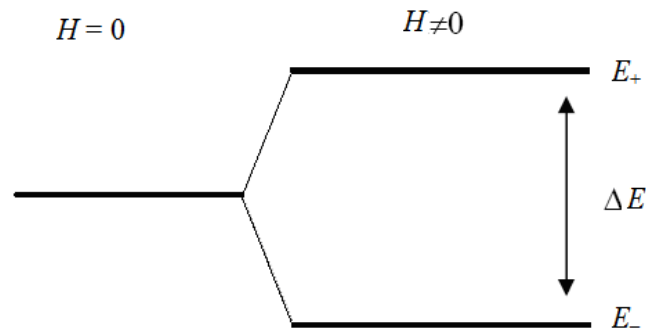


Figura 4.3 – Quebra de degenerescência de um estado $S=1/2$, pelo efeito Zeeman, em dois estados E_+ e E_- , onde $\Delta E = g\mu_B H_{ef}$.

A condição de ressonância para o sistema de dois níveis é alcançada quando a energia $h\nu$ dos fótons incidentes, necessária para induzir a transição entre os estados, for igual à ΔE entre os níveis de energia:

$$h\nu = \Delta E = g\mu_B H_{ef}, \quad (4.5)$$

onde h é a constante de Planck, ν a frequência de microondas e ΔE a diferença de energia entre os níveis. A equação 4.1 também define a condição de ressonância obtida por meio da análise semiclássica.

Durante a experiência, a condição de ressonância pode ser atingida de duas maneiras; manter a frequência ν fixa e variar o campo H ou, manter o campo H fixo e variar a frequência ν . Por razões técnicas, é mais fácil manter a frequência ν de microondas fixa e variar a intensidade do campo magnético DC aplicado sobre a amostra. Essa foi a condição utilizada neste trabalho.

As medidas de ressonância paramagnética eletrônica podem ser obtidas utilizando um espectrômetro BRUKER ESP-300, esse espectrômetro possui um sistema de fluxo de nitrogênio que permite variar a temperatura da amostra. A figura 4.4, mostra um diagrama em blocos do espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica. Este foi o espectrômetro utilizado para obter os espectros de ressonância paramagnética eletrônica deste trabalho.

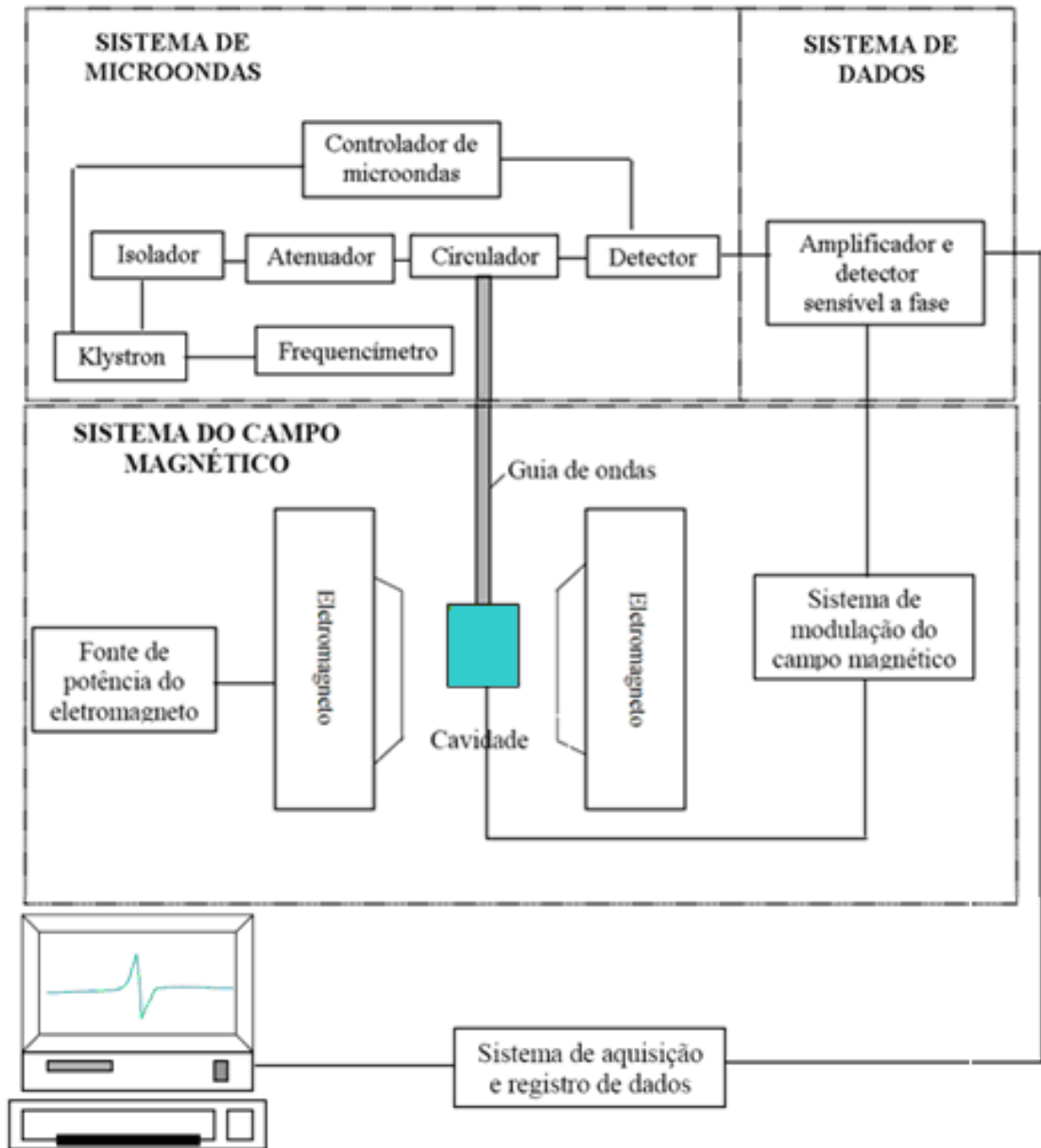


Figura 4.4 – Diagrama em blocos do Espectrômetro Bruker ESP-300.

A técnica de ressonância magnética tem-se mostrado bastante eficaz no estudo de fluidos magnéticos. A análise dos dados de ressonância permite a determinação da constante de anisotropia das nanopartículas magnéticas do fluido e também o estudo das interações partícula-partícula e partícula-fluido. A figura 4.5 mostra o espectro típico da derivada da curva de absorção de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) para um fluido magnético, onde é evidente a assimetria do espectro, típico das diferentes contribuições no resultado de

ressonância, por exemplo, devido à absorção referente ao elétron livre, anisotropia no formato das partículas e interação partícula-partícula.

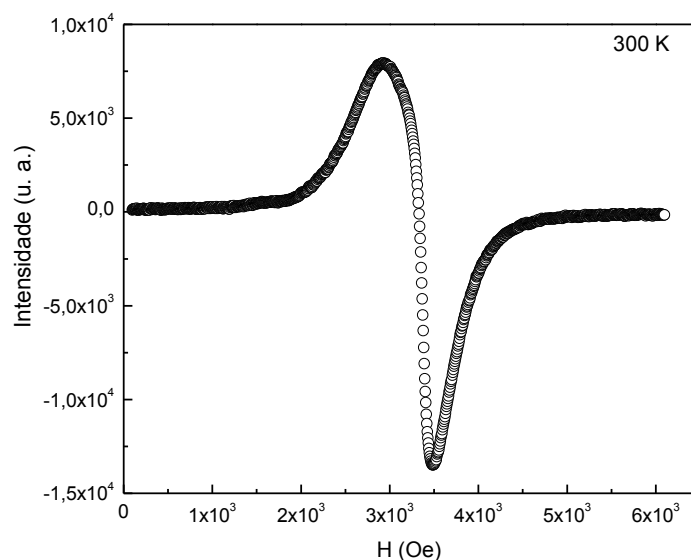


Figura 4.5 – Espectro típico (primeira derivada da curva de absorção) de um fluido magnético à temperatura ambiente – 300 K.

Como já mencionada, a técnica de ressonância paramagnética eletrônica têm sido empregada com sucesso para estudo de amostras de fluidos magnéticos, portanto os resultados de ressonância que serão apresentados na seção 6.3, serão utilizados para fornecer informações sobre as interações das estruturas magnéticas e das temperaturas de transição de fase dos solventes utilizados na preparação destes tipos de fluidos, como será discutido na seção 7.1.

Capítulo 5

Amostras e Caracterização básica

A preparação das amostras pode ser realizada por vários métodos físicos ou químicos. Entre os métodos químicos podemos citar a coprecipitação em meio aquoso (condensação química), sendo o mais comum para produção de nanopartículas magnéticas (THOREK et al, 2006). O método de coprecipitação por hidrólise alcalina foi utilizado na síntese das amostras estudadas neste trabalho, sendo o procedimento da síntese abordado na sequência.

Neste capítulo, também faremos alguns breves comentários sobre as técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e Espectroscopia Mössbauer, sendo estas “técnicas de apoio” ao trabalho realizado.

5.1 – Síntese das amostras

Fluidos magnéticos à base de nanopartículas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e óleo isolante apresentam propriedades elétricas adequadas para aplicação em transformadores, quando em baixas concentrações (CUNHA; COUTO; MARCELINO, 2007). Para tal se faz necessário o desenvolvimento de um fluido magnético com alta estabilidade coloidal, na temperatura de operação do aparelho (VIALI; SARTORATTO, 2006).

O desenvolvimento de tecnologia para obtenção de fluidos magnéticos com potencial para a utilização em transformadores, inicia-se com a síntese de nanopartículas que, após

serem funcionalizadas com moléculas orgânicas, possam ser dispersas em óleo isolante, resultando em um colóide estável, com propriedades elétricas adequadas nas condições de operação do transformador.

As amostras de maghemita obtidas da oxidação da magnetita foram preparadas utilizando-se o procedimento padrão encontrado na literatura (MASSART, 1981; VAN EWIJK; VROEGE; PHILIPSE, 1999). As amostras investigadas foram preparadas por Luiza Reino, sob a orientação da professora Patrícia Pommé C. Sartoratto, no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás – UFG. A síntese foi realizada em três etapas principais: precipitação da nanopartícula de magnetita, oxidação da mesma e tratamento superficial das nanopartículas para adsorção de ácido oléico. O ácido oléico promove a passivação superficial da nanopartícula e torna a partícula estável numa variedade de meios orgânicos (VIALI et al., 2010). Após essas etapas, as nanopartículas foram diluídas em um meio adequado (óleo naftênico) para produção do fluido magnético.

Precipitação da magnetita

A síntese das nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) foi realizada por meio da coprecipitação em meio aquoso alcalino dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . Foram preparadas duas soluções de cloreto de ferro a partir de 20,27 g de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ e 7,45 g de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, dissolvidos separadamente e completado o volume de cada solução para 150 mL com água destilada. As duas soluções foram misturadas e colocadas em um funil de decantação de 500 mL. Essa mistura foi lentamente gotejada sobre uma solução de NaOH (hidróxido de sódio) mantendo o sistema sob agitação mecânica magnética de aproximadamente 700 rpm, por mais de 15 minutos à temperatura ambiente. A solução de NaOH foi preparada dissolvendo-se 30,00 g de NaOH em 500 mL de água destilada.

Após o gotejamento, formou-se um precipitado negro e magnético, típico da magnetita, que foi mantido sob agitação por mais 15 minutos em temperatura ambiente. Após a etapa de agitação, o precipitado foi deixado em repouso por alguns minutos para decantação. Em seguida, o sólido foi isolado por separação magnética e lavado várias vezes com água destilada até que o pH da suspensão resultante ficasse em torno de sete. O próximo passo foi submeter o sólido ao processo de oxidação.

Oxidação das nanopartículas de magnetita

A oxidação das nanopartículas de magnetita para maghemita foi realizada por borbulhamento com gás oxigênio. Ao material precursor sólido ainda úmido, formado por nanopartículas de magnetita lavadas, foi adicionado 250 mL de água destilada e após agitação magnética da mistura por 15 minutos o pH foi reduzido para três, adicionando-se HCl (ácido clorídrico) concentrado, para o favorecimento da oxidação. A suspensão foi submetida ao borbulhamento com oxigênio, sob agitação magnética por um período de três horas, durante o qual a temperatura da suspensão foi mantida a 95°C.

Depois de decorrido o tempo do borbulhamento com oxigênio, a suspensão teve uma mudança de cor, indo de preta para marrom/laranja, indicando a oxidação de magnetita para maghemita. Após resfriamento da suspensão resultante, as nanopartículas foram lavadas com água destilada, e separadas em duas alíquotas, uma para caracterização do sólido, e outra para o processo de revestimento com ácido oléico (AO). A alíquota separada para caracterização do sólido foi denominada amostra SLM.

Revestimento das nanopartículas com ácido oléico

Nesta etapa as partículas de maghemita foram suspensas em água destilada e submetidas à sonicação por aproximadamente 10 minutos, para romper os possíveis agregados de partículas que se formaram durante o processo de oxidação. Em seguida, a suspensão (pH ácido) foi agitada e aquecida (60° C) por alguns minutos e o ácido oléico foi adicionado, mantendo-se continuamente o aquecimento e a agitação na suspensão. Em média são 18 mL de ácido oléico para 1 g de maghemita. O pH da suspensão foi então ajustado para próximo de seis pela adição gota a gota de uma solução de NH₄OH (hidróxido de amônia) visto que o pH entre seis e oito é favorável ao processo de ligação do ácido oléico à superfície das nanopartículas, mantendo a mistura sob aquecimento e velocidade de agitação constante por duas horas, quando as nanopartículas passaram para fase orgânica.

A fase orgânica foi separada da fase aquosa em funil de decantação. A fase orgânica composta pelas nanopartículas recobertas e excesso de ácido oléico, foi lavada várias vezes utilizando uma solução de etanol e ácido oléico (0,1 mmol/L) (VAN EWIJK; VROEGE; PHILIPSE, 1999) visando à remoção de excesso de AO. Em seguida, foi feita outra sequência de lavagens das nanopartículas revestidas com uma solução de etanol e oleilamina (0,01

mmol/L). Esse procedimento foi adotado visando remover moléculas de ácido oléico que pudessem estar fisicamente adsorvidas à superfície das nanopartículas. O excesso de etanol foi removido com fluxo de nitrogênio. As nanopartículas revestidas foram utilizadas para a preparação do fluido magnético.

Preparação dos fluidos magnéticos

Após o processo de revestimento das partículas com ácido oléico, essas foram utilizadas para preparar o fluido magnético orgânico à base de óleo mineral isolante tipo A (naftênico). Na preparação, as partículas foram dispersas inicialmente em 30 mL de ciclohexano, para facilitar a dispersão das partículas em óleo naftênico e poder ser eliminado por aquecimento em etapas subsequentes. Em seguida, 100 mL de óleo mineral naftênico foi adicionado. A suspensão obtida ficou sob agitação constante por 48 horas à temperatura ambiente. Em seguida, o fluido de aparência brilhante e avermelhado foi submetido ao processo de secagem, para a remoção do ciclohexano e redução do teor de água, sendo colocado em um balão de fundo redondo conectado a uma bomba de vácuo e imerso em banho de óleo à temperatura de 90°C, sob agitação constante, por 84 horas.

Ao final desse processo, o fluido magnético concentrado em óleo naftênico estava pronto para caracterização, sendo a amostra de fluido magnético designada SL, tendo o pó SLM como seu precursor. A concentração do fluido magnético SL é de $2,80 \times 10^{16}$ partículas por mL.

A figura 5.1 apresenta um esquema geral para a síntese descrita anteriormente, incluindo a etapa de precipitação da magnetita, oxidação das nanopartículas de magnetita, revestimento com ácido oléico das nanopartículas oxidadas à maghemita e a preparação do fluido magnético.

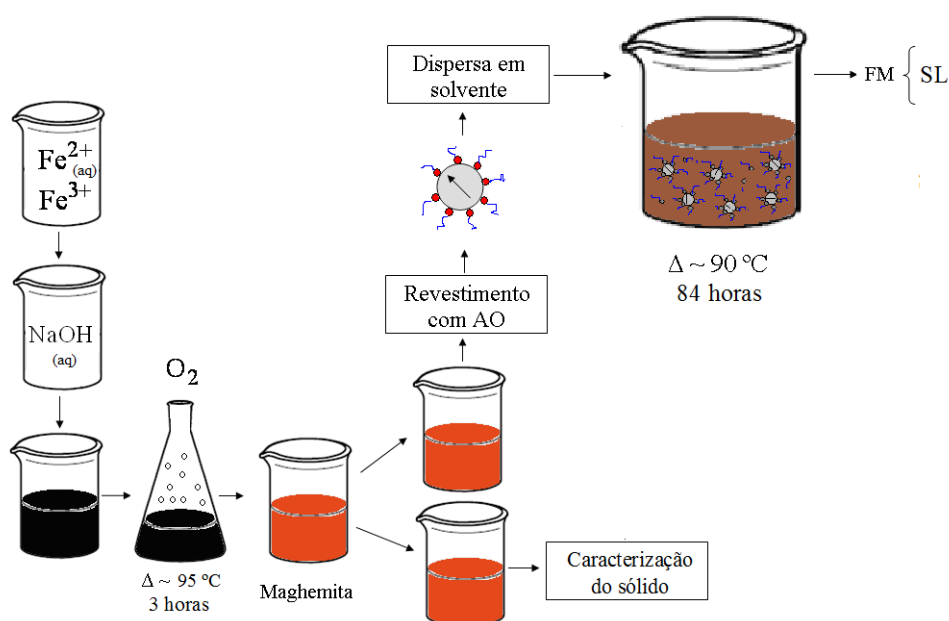


Figura 5.1 – Esquema geral para a produção das amostras de fluidos magnéticos.

A tabela 5.1 apresenta as denominações que serão utilizadas nesta tese para as amostras de pó e de fluido magnético, de acordo com os procedimentos de síntese descritos anteriormente, juntamente com as técnicas de caracterização que serão utilizadas para análise.

Tabela 5.1 – Descrição dos códigos e denominações das amostras resultadas da síntese.

Nome/Código	Tipo	Concentração (N)	Técnicas de caracterização
SLM	Pó	-	Raios-X, Microscopia eletrônica de transmissão, Espectroscopia Mössbauer.
SL	FM	$2,80 \times 10^{16}$ partícula/mL	Espectroscopia Mössbauer, Magnetização, Birrefringência magnética estática
MF8M*	FM	$5,31 \times 10^{16}$ partícula/mL	Ressonância paramagnética eletrônica
MF8V*	FM	$3,56 \times 10^{16}$ partícula/mL	Ressonância paramagnética eletrônica
PAB01**	FM	$1,12 \times 10^{16}$ partícula/mL	Birrefringência magnética estática

* Esses fluidos magnéticos de nanopartículas de maghemita recobertas com ácido oleico e dispersas em óleo mineral parafínico (MF8M) e óleo vegetal (MF8V), foram preparados em um procedimento de síntese semelhante ao descrito anteriormente e foram caracterizados no

meu trabalho de dissertação de mestrado (LEITE, 2009). ** A síntese do fluido magnético PAB01, constituído de nanopartículas de maghemita recobertas com ácido oleico e dispersas em óleo mineral parafínico, foi descrita no trabalho de dissertação de mestrado de Leite (2009) e Silva (2009).

5.2 – Difração de raios-X

A difração de raios-X é uma das primeiras medidas a serem feitas para a caracterização das nanopartículas. As medidas são realizadas para investigar a estrutura cristalina, fornecer o diâmetro médio das nanopartículas e calcular o *strain* (deformação). Os raios-X são ondas eletromagnéticas que possuem comprimentos de onda de alguns ângstroms (0,1 nm), ou seja, da mesma ordem de grandeza da separação interatômica dos átomos em um cristal (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2003).

Por meio da análise do espectro de difração de raios-X ou difratograma do material magnético (na forma de pó), pode-se determinar os parâmetros estruturais das nanopartículas. Esses parâmetros fornecem informações sobre a estrutura cristalina, sendo possível distinguir os coeficientes que definem os planos de difração (índices de Miller) e também estimar o diâmetro médio das nanopartículas magnéticas.

A estimativa do diâmetro médio D_M das nanopartículas, pode ser obtida pela determinação da largura à meia altura (full-width at half maximum – FWHM) do pico de reflexão mais intenso, usando a relação de Scherrer (CULLITY, 1978):

$$D_M = 0,9 \frac{\lambda}{B \cos \theta}, \quad (5.1)$$

onde 0,9 é o fator de correção que depende do formato das nanopartículas, neste caso para partículas esféricas, λ é o comprimento de onda dos raios-X utilizados, θ é o ângulo de difração (ângulo de Bragg) e B é a largura de linha à meia altura corrigida em relação à uma amostra padrão, que pode ser dada por exemplo, por uma gaussiana ou uma lorentziana. A amostra padrão utilizada foi o silício cristalino.

O refinamento dos dados experimentais obtidos por difração de raios-X pode ser alcançado por meio de métodos de ajuste, por exemplo, o método de Rietveld. Para o difratograma da amostra SLM, figura 5.2, não foi realizado o ajuste dos dados experimentais por meio de equações matemáticas, devido à má qualidade (ruído) nos resultados obtidos.

Entretanto, comparando o resultado do difratograma da referida amostra com os dados da posição e intensidade do padrão da maghemita *bulk* (volumétrica), figura 5.3 (GREAVES, 1983), visualizamos semelhanças, sendo que o alargamento nos picos da amostra de nanopartículas mostra que a estrutura formada possui baixa cristalinidade, formando nanopartículas. Como essencialmente nos interessávamos o valor do diâmetro médio das nanopartículas, sendo que este resultado pode ser obtido por meio da microscopia eletrônica de transmissão, não foi repetida a medida para ajuste dos dados desta amostra.

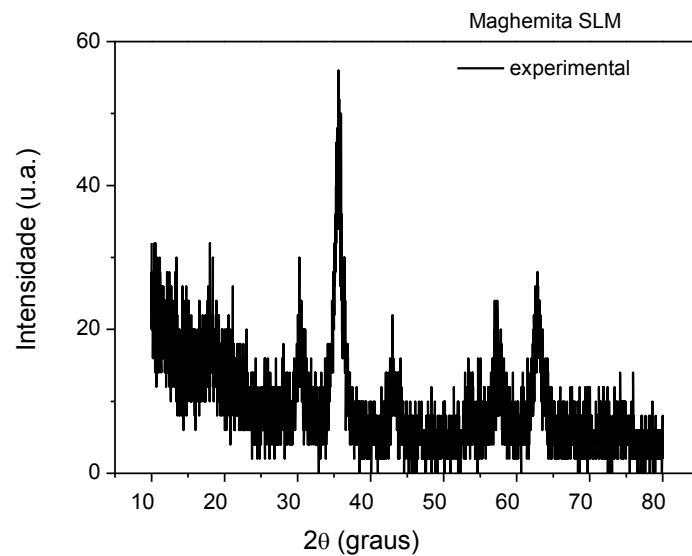


Figura 5.2 – Difratograma de raios-X do pó das nanopartículas de maghemita (amostra SLM).

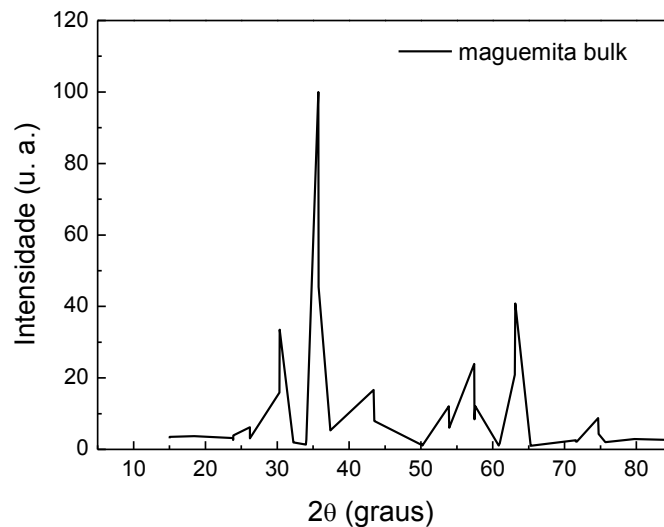


Figura 5.3 – Difratograma de raios-X do padrão da maghemita *bulk* (GREAVES, 1983). A linha representa apenas os resultados experimentais, não é ajuste.

A medida de difração de raios-X, foi realizada no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás – UFG. A mesma foi efetuada com varredura no intervalo de 10° a 80° (2θ), com velocidade de $2^\circ/\text{min}$, com um tempo de 0,60 segundos por ponto. O difratômetro utilizado foi o Shimadzu modelo XRD 6000, usando uma linha $K\alpha$ ($\lambda = 1,54056\text{\AA}$) de um tubo de Cu, operando em 40kV e 30mA.

Lembramos que o valor do diâmetro fornecido pela técnica de raios-X é uma estimativa. O valor mais preciso do diâmetro médio das nanopartículas é determinado na seção seguinte, por microscopia eletrônica de transmissão.

5.3 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

O tamanho das nanopartículas (tamanho do cristalito) pode ser obtido a partir da análise dos espectros de raios-X. Entretanto, esse método fornece um tamanho médio e nenhuma informação sobre a polidispersão, sendo este parâmetro importante para entender as propriedades das nanopartículas. No entanto, a Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET nos fornece a polidispersão, o valor do diâmetro físico das partículas com maior precisão que a técnica de raios-X, além de informar a morfologia das nanopartículas.

Usualmente, o experimento de microscopia eletrônica de transmissão inicia-se com a preparação da amostra, diluindo-a o suficiente para se obter imagens de boa qualidade necessárias para realizar a contagem e determinar o diâmetro de cada nanopartícula. Após a diluição, a amostra é pipetada em uma tela de microscópio coberta com um polímero (Formvar) e seca à temperatura ambiente com a finalidade de obter a fixação da partícula e a evaporação do solvente. Para as amostras estudadas foram preparadas telas a partir da diluição da amostra pó tendo como solvente água destilada (figura 5.4).

A observação da figura 5.4, indica que as nanopartículas de maghemita são aproximadamente esféricas e polidispersas em tamanho. O histograma é obtido medindo-se o diâmetro de um número grande de nanopartículas nas imagens obtidas. Os parâmetros que descrevem os perfis de tamanho das nanopartículas são adquiridos ajustando-se o histograma de tamanho medido com uma distribuição log-normal modificada $P(D)$, equação 3.4.

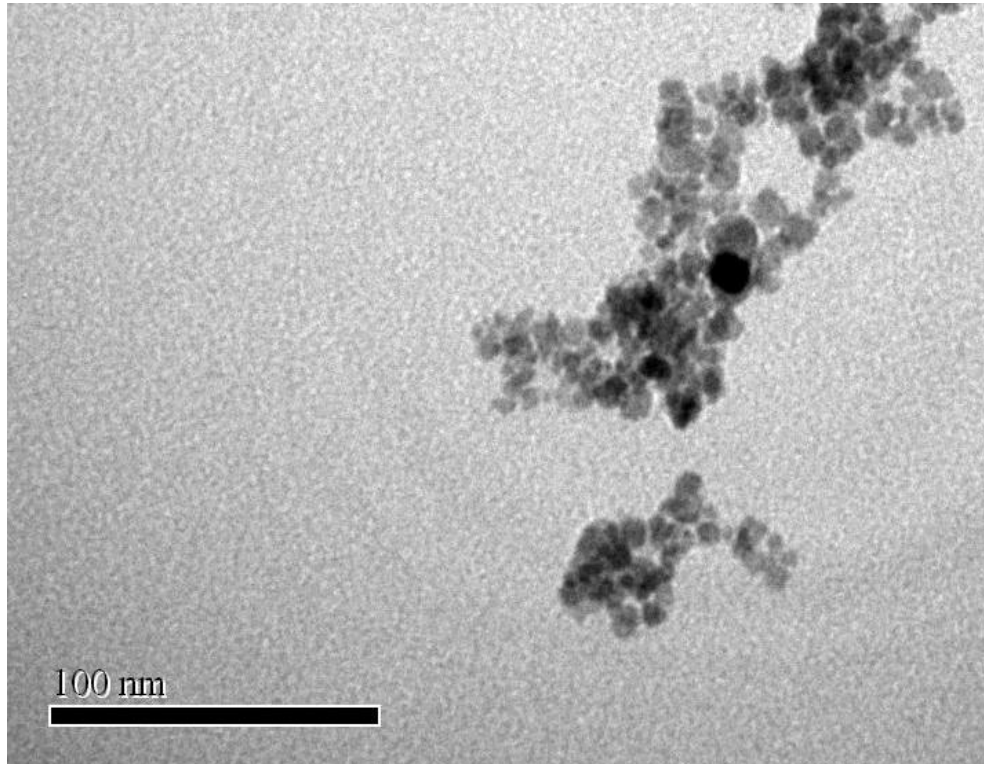


Figura 5.4 – MET das nanopartículas de maghemita para amostra SLM.

Com as imagens obtidas da amostra SLM (figura 5.4) as partículas foram contadas ($n=741$) e o histograma traçado utilizando para a contagem o programa ImageJ (ABRAMOFF; MAGALHÃES; RAM, 2004). A metodologia para a construção do histograma (figura 5.5) foi realizada tomando considerações estatísticas e a relação de Sturges. O diâmetro médio da nanopartícula foi obtido por meio do ajuste usando a equação 3.4, sendo que a linha sólida na figura 5.5 representa a curva de ajuste dos dados experimentais. O diâmetro médio D_M calculado é de $7,0 \pm 0,1$ nm, com dispersão σ de $0,17 \pm 0,01$.

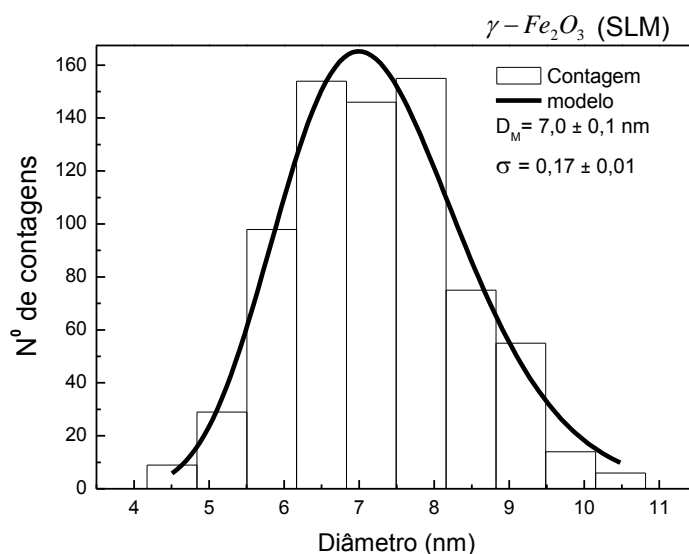


Figura 5.5 – Histograma para nanopartículas da amostra SLM, maghemita pó, a partir de micrografias de MET.

As imagens foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de transmissão modelo JEOL 1011 (JEOL, Tóquio-Japão), tensão de 80 kV, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Biologia – Universidade de Brasília.

5.4 – Espectroscopia Mössbauer

A base do efeito Mössbauer é a emissão sem recuo de raios- γ pelo núcleo emissor (excitado) e a subsequente absorção ressonante desses raios- γ por outro núcleo, não excitado, idêntico ao núcleo emissor (COHEN, 1976; PIRES, 2004). O processo de absorção ressonante só é possível se o fóton emitido tem energia exatamente igual àquela que o átomo absorvedor necessita para mudar para um estado excitado (ver figura 5.6).

A técnica de Espectroscopia Mössbauer (EM) permite obter informações sobre as propriedades do átomo em estudo, relacionadas à estrutura química (distribuição dos íons na estrutura cristalina, estado de oxidação entre outras) e propriedades magnéticas (campo magnético interno, anisotropia magnética, entre outras), quantificando a radiação absorvida ressonantemente pela amostra em estudo. Ela permite determinar as propriedades magnéticas de nanopartículas na ausência de campo externamente aplicado (PAPAEFTHYMIU; DOMINGUEZ; SCORZELLI, 2003).

A aplicação mais comum da Espectroscopia Mössbauer no magnetismo é a caracterização de materiais por meio da determinação da temperatura de transição de fase, da análise de fase, e da relação entre estruturas cristalinas e os campos magnéticos internos dos materiais (PIRES, 2004).

O efeito Mössbauer foi observado experimentalmente por Rudolf L. Mössbauer em seus estudos de doutorado, em 1957, ao analisar a absorção ressonante para radiação emitida por transições nucleares, esquema apresentado na figura 5.6. Até então, pensava ser impossível núcleos absorverem e emitirem raios- γ de modo ressonante. Acreditava-se que devido à conservação do momento, os fótons- γ emitidos ou absorvidos pelos átomos perderiam parte de sua energia devido ao recuo, eliminando assim qualquer chance dos raios- γ serem novamente absorvidos por outro núcleo. Mössbauer recebeu o Prêmio Nobel de Física pelo seu trabalho, em 1961, devido à repercussão e as possibilidades de aplicação da técnica (GREENWOOD; GIBB, 1971).

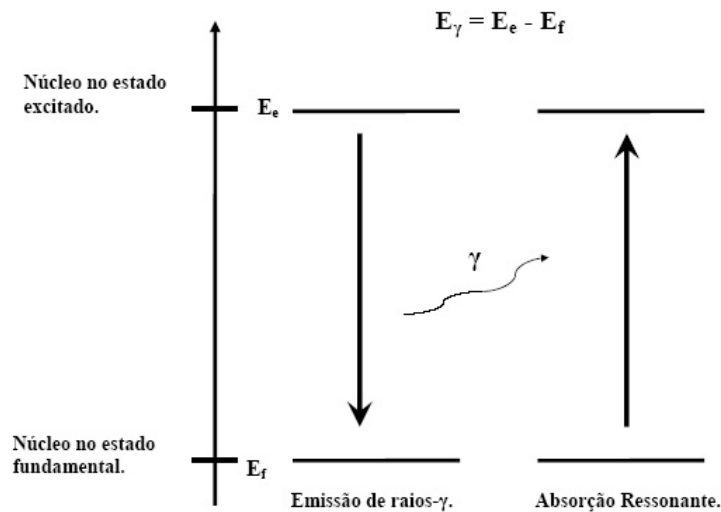


Figura 5.6 – Representação da absorção nuclear ressonante de um fóton.

O grande mérito de Mössbauer foi notar que para o efeito ressonante acontecer o núcleo alvo e o núcleo fonte precisam estar presos a uma matriz sólida, onde o momento de recuo devido à emissão e à absorção dos raios- γ é absorvido pelo sólido como um todo, cuja massa pode ser considerada infinita em relação ao núcleo, resultando em uma perda de energia por recuo desprezível. A emissão (ou absorção) sem recuo não ocorre em líquidos ou gases (ALVES; GARG, R; GARG, V., 1981).

Apesar da técnica ser, em princípio, limitada para estudo de átomos em sólidos, é frequentemente possível investigar espécies dissolvidas (fluidos magnéticos) pelo congelamento das soluções, fazendo a medida no sólido resultante (COHEN, 1976). Sendo assim, foi realizada medida Mössbauer a nitrogênio líquido do fluido magnético SL, para comparar com o resultado das medidas realizadas com a nanopartícula da amostra SLM (pó) precursora desses fluidos magnéticos.

Em um experimento Mössbauer não é a energia dos raios- γ que é determinada, mas o deslocamento nos níveis de energia nuclear. Portanto, a espectroscopia Mössbauer é usada para medir as alterações de posição de níveis de energia resultante das interações do núcleo com elétrons, campos elétricos e campos magnéticos em sua vizinhança e obter deste modo informações sobre as propriedades dos materiais. Essas interações, que provocam alterações no ambiente nuclear representadas no espectro Mössbauer, são chamadas de interações hiperfinas. As interações hiperfinas são: interação monopolar elétrica, interação quadrupolar elétrica e interação dipolar magnética.

A **interação monopolar elétrica** dá origem a um deslocamento no espectro Mössbauer chamado deslocamento isomérico – IS (da expressão em inglês Isomer Shift). O deslocamento isomérico origina-se do deslocamento nos níveis de energia resultado da interação eletrostática, Coulombiana, entre a carga nuclear, que está contida em um volume finito, com os elétrons que tem probabilidade finita de se localizar no núcleo, geralmente os elétrons-s. Nos espectros Mössbauer, usando amostras emissora e absorvedora ligeiramente diferentes, evidencia-se densidades eletrônicas também ligeiramente diferentes, o que provoca um deslocamento no valor de energia em que ocorre a absorção ressonante.

Embora o efeito do raio nuclear seja o principal fator para determinar o deslocamento na linha de ressonância, o movimento térmico do núcleo emissor e/ou absorvedor é outro efeito que dá origem ao deslocamento isomérico. Este efeito é conhecido como deslocamento Doppler de segunda ordem; a varredura em energia é realizada por meio do efeito Doppler. Assim, os parâmetros de energia são expressos em unidades de velocidade, em geral em mm/s. Experimentalmente, o deslocamento isomérico é a distância mínima ao ponto de velocidade zero. Ainda que não possamos medir esta mudança de energia diretamente, é possível comparar valores por meio de uma referência adequada (GREENWOOD; GIBB, 1971).

A **interação quadrupolar elétrica** provoca um desdobramento dos níveis de energia nuclear. O desdobramento quadrupolar (QS), da expressão inglês Quadrupole Splitting, é

resultado da interação entre o gradiente do campo elétrico na posição do núcleo e o momento de quadrupolo elétrico nuclear ($m = eQ$). Essa interação é resultante da presença de um momento de quadrupolo nuclear não nulo, em um sítio de simetria de carga elétrica não cúbica.

Em muitas situações os núcleos apresentam uma distribuição de carga nuclear sem simetria esférica, que podem ser detectadas por meio de mudanças no desdobramento quadrupolar. Esse fenômeno está relacionado à quebra da degenerescência dos níveis nucleares com spin maior que $\frac{1}{2}$. Portanto, o momento de quadrupolo nuclear tem relação com a esfericidade nuclear; quando o núcleo tem simetria esférica (spin 0 ou $\frac{1}{2}$) não se observa desdobramento quadrupolar. O estado fundamental do ^{57}Fe , com spin $\frac{1}{2}$, possui momento de quadrupolo igual a zero, quando o spin é maior que $\frac{1}{2}$ existe uma distribuição não esférica de carga no núcleo, gerando um momento de quadrupolo diferente de zero, capaz de interagir com o gradiente de campo elétrico gerado no sítio.

A **interação dipolar magnética ou efeito Zeeman** é decorrente da interação entre o momento de dipolo intrínseco nuclear e o campo magnético efetivo presente em seu sítio, resultante de várias fontes, como por exemplo, campo aplicado, campo desmagnetizante, campo de Lorentz, campo dipolar e campo hiperfino, provocando um desdobramento com certo número de linhas, dependendo do spin nuclear. Portanto, o núcleo Mössbauer quando submetido a um campo magnético efetivo estará sujeito ao efeito Zeeman, caracterizado pela separação das linhas espectrais, cuja magnitude é proporcional à intensidade do campo magnético efetivo experimentado pelo núcleo.

No caso de termos dois ou mais sítios magnéticos distintos, o espectro Mössbauer deverá dar o campo interno em cada um individualmente, enquanto que a magnetização macroscópica nos apresenta uma média.

A observação do comportamento magnético das nanopartículas depende do tempo de medida (t_m) da técnica experimental, com relação ao tempo de relaxação (τ) típico da nanopartícula, dado pela equação abaixo (KNOBEL, 2000):

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right), \quad (5.2)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e τ_0 é o fator dependente do material, da ordem de $10^{-9} - 10^{-10}$ s. A relaxação do spin depende fortemente da temperatura,

do volume (V) da nanopartícula e da densidade de anisotropia magnética (K) das nanoestruturas (PAPAEFTHYMIU, 2004). Na espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe o tempo de medida é da ordem de 10^{-8} a 10^{-9} s. Este tempo é igual ao período de precessão de Larmor que é o tempo de precessão do momento magnético nuclear no campo magnético hiperfino (LIMA et al., 2006). Logo, para um $t_m \ll \tau$, observa-se um espectro magnético (seis linhas) enquanto que para $t_m \gg \tau$ observa-se um espectro paramagnético (com uma ou duas linhas). No tempo intermediário, $t_m \sim \tau$, tem-se um espectro com linhas alargadas e colapsadas (BODKER et al., 1992). Linhas Mössbauer alargadas aparecem também quando a amostra tem diferentes números de primeiros vizinhos de Fe na estrutura, ou ainda quando os vizinhos estão posicionados de maneira desordenada na rede cristalina.

5.4.1 – Medidas de Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer deste trabalho foram obtidos utilizando um transdutor WEISS de fabricação alemã, operando com velocidade de 0 a 20 mm/s em modo de aceleração constante. Como fonte de radiação foi utilizada uma fonte de ^{57}Co de 50 mCi em matriz de Ródio (Rh). O sistema de velocidade foi calibrado com uma folha fina de Fe. As medidas foram realizadas no Laboratório de Ciência dos Materiais do Instituto de Física da Universidade de Brasília (UnB), pelos professores Vijayendra Kumar Garg e Aderbal Carlos de Oliveira. As medidas foram obtidas à temperatura ambiente (300 K) e à temperatura de nitrogênio líquido (77 K). Nas medidas à temperatura de 77 K utilizamos um criostato JANIS, acoplado a um controlador de temperatura, e nitrogênio líquido para baixar a temperatura. As amostras foram colocadas em porta-amostra (teflon) com 1,6 cm de diâmetro e 0,7 cm de espessura, transparente a radiação- γ . A utilização da técnica de espectroscopia Mössbauer neste trabalho, foi para observar se a amostra apresentava comportamento magnético e em qual temperatura.

A figura 5.7 apresenta o espectro Mössbauer da amostra SLM (pó de maghemita sem cobertura de AO) na temperatura ambiente (TA); o espectro Mössbauer foi ajustado com um sexteto e um dubleto. A figura 5.8 apresenta o espectro Mössbauer da mesma amostra, na temperatura de nitrogênio líquido (NL), ajustado com três sextetos.

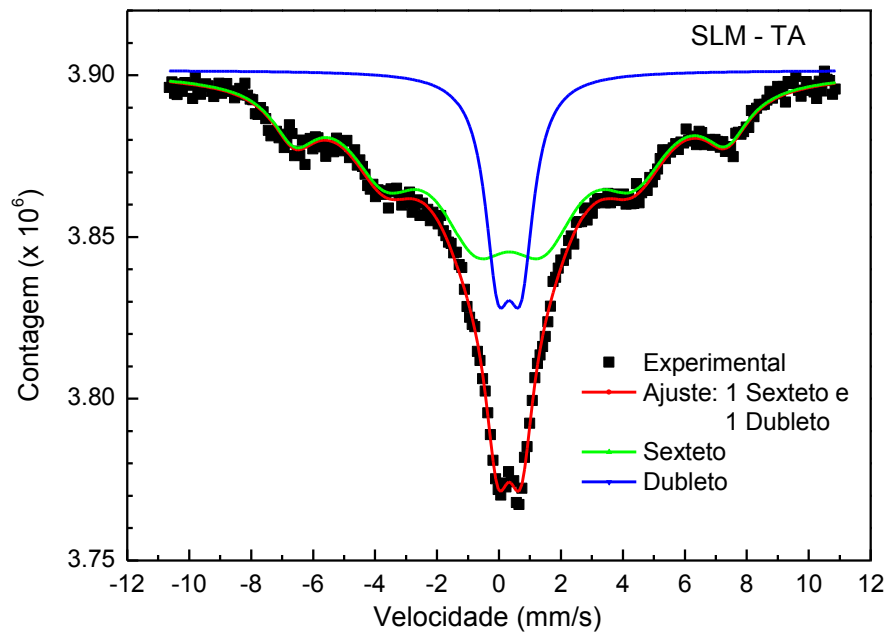


Figura 5.7 – Espectro Mössbauer à temperatura ambiente (300 K) da amostra pó SLM.

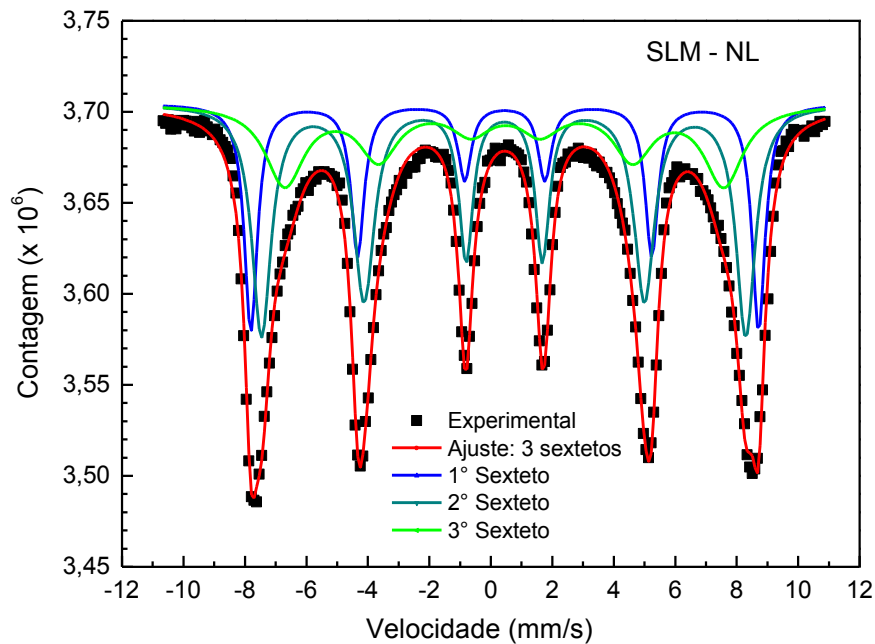


Figura 5.8 – Espectro Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido (77 K) da amostra pó SLM.

Analisando o espectro Mössbauer da amostra SLM em função da temperatura, vemos o caráter magnético das partículas (efeito Zeeman) na temperatura de nitrogênio líquido (figura 5.8). No entanto, quando observamos a medida dessa amostra à temperatura ambiente (ver figura 5.7), vemos o decréscimo da intensidade das linhas magnéticas (sexteto), porém

ainda temos um percentual de partículas que apresentam ordenamento magnético (devido à polidispersão); e o aumento da intensidade da linha paramagnética (dubleto).

Também foi realizada a medida Mössbauer com o fluido magnético SL à temperatura de nitrogênio líquido. Como já mencionado, esse fluido magnético é formado por nanopartículas (pó da amostra SLM) funcionalizadas com ácido oléico e dispersas em óleo isolante mineral naftênico. A figura 5.9 mostra o espectro Mössbauer para o referido FM ajustado com quatro sextetos e um dubleto. Os sextetos apresentam características de alargamentos assimétricos e indica a presença de distribuição de campos hiperfinos. Todos os espectros Mössbauer foram ajustados utilizando o programa de ajuste Mosswin.

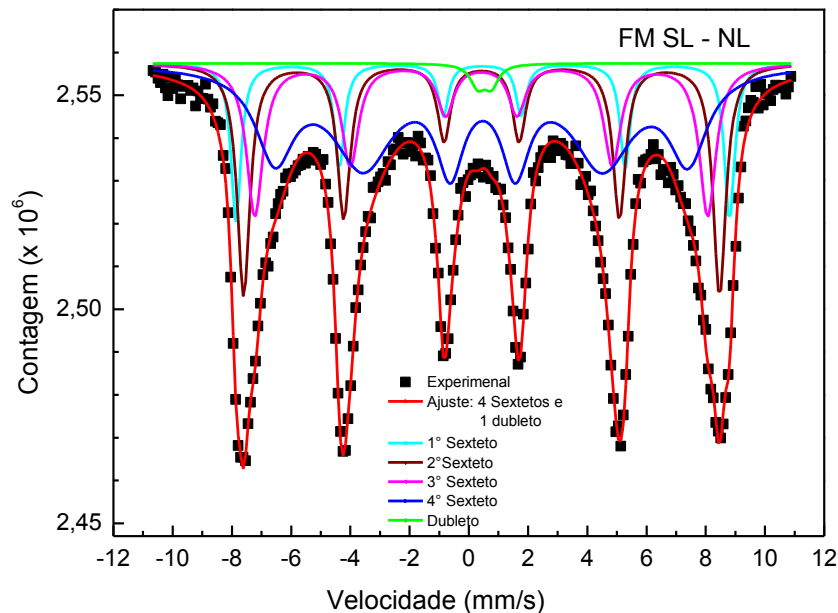


Figura 5.9 – Espectro Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido (77 K) da amostra de fluido magnético SL.

O comportamento dos espectros Mössbauer poderia ser discutido em termos do comportamento do campo magnético interno com a temperatura, considerando que existe uma distribuição de partículas com uma determinada polidispersão (MORAIS; SKEFF NETO, 1983). Anteriormente, análise similar foi realizada por Skeff Neto e Miranda (1978), levando em conta a presença de uma distribuição de partícula centrada em torno de somente um diâmetro.

Capítulo 6

Resultados experimentais

Este capítulo será dedicado à apresentação dos resultados experimentais utilizando as técnicas de magnetização, birrefringência magnética estática e ressonância magnética eletrônica.

6.1 – Medidas de Magnetização

As medidas de magnetização foram realizadas utilizando um aparelho PPMS, como mencionado na seção 3.1, do Laboratório do Instituto de Física da Academia de Ciências da Polônia em Varsóvia – Polônia, sob os cuidados da Dra. Ewa Mosiniewicz-Szablewska. Para realizar as medidas da amostra de fluido magnético SL, nas temperaturas de 10 a 300 K, foram utilizadas 34,8 mg de amostra e volume de 0,0586 cm³. Para as medidas de 350 a 450 K foram utilizadas 30,3 mg de amostra.

Os ciclos de histerese para a amostra de fluido magnético SL, foram obtidos nas temperaturas de 10, 30, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 e 450 K, figura 6.1. O campo magnético externo DC (H) variou no intervalo de -20 a $+20$ kOe, onde trecho V corresponde ao campo aplicado de zero a $+20$ kOe, trecho X ao campo aplicado de $+20$ a -20 kOe, e trecho Y campo aplicado de -20 a $+20$ kOe. O ciclo de histerese é representado pelo gráfico da magnetização (M) do material em função do campo magnético externo aplicado (H). O

ciclo mostra quanto o material se magnetiza sob a influência de um campo magnético DC aplicado e o quanto de magnetização permanece depois que esse campo é desligado. A figura 6.2 mostra a curva de histerese da amostra SL, para o trecho X (H aplicado de + 20 a - 20 kOe) para as temperaturas medidas citadas anteriormente.

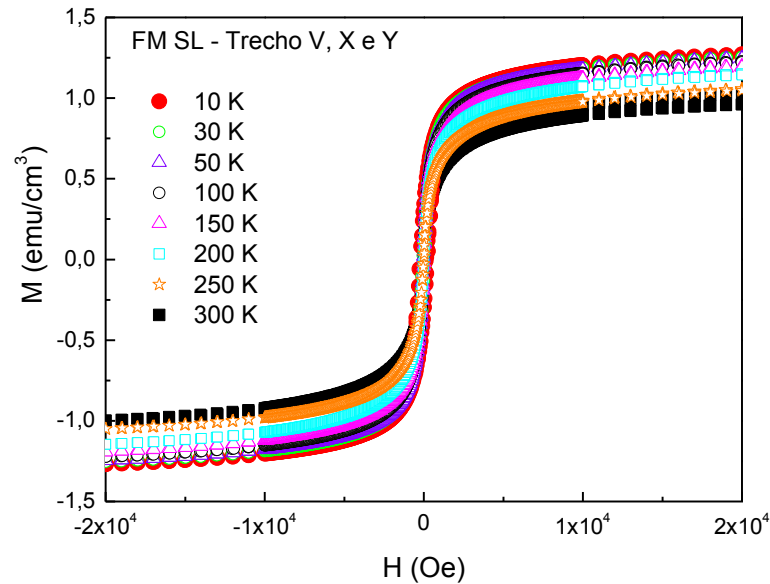


Figura 6.1 - Ciclo de histerese para as temperaturas de 10, 30, 50, 100, 150, 200, 250 e 300 K, no intervalo de campo de -20 a +20 kOe, trecho V, X e Y, para o fluido magnético SL.

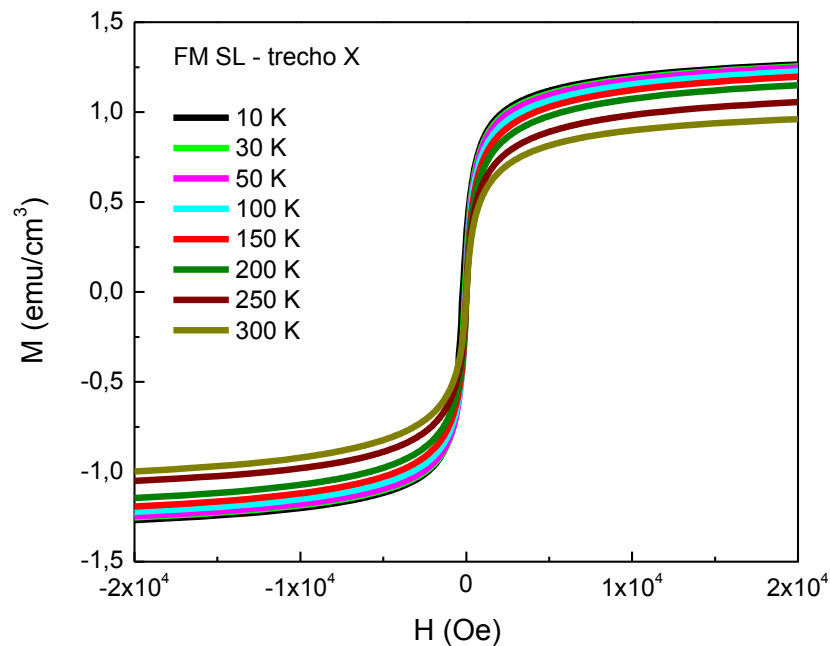


Figura 6.2 - Curva de histerese, do trecho X, em várias temperaturas para o fluido magnético SL.

Na figura 6.3 temos os ciclos de histerese para duas temperaturas, 10 e 300 K. A figura 6.3 (a) mostra os ciclos de histerese para todo o limite de campo magnético aplicado, trecho X (H aplicado de + 20 a - 20 kOe) e trecho Y (H aplicado de - 20 a + 20 kOe); enquanto que a figura 6.3 (b) mostra uma ampliação dos ciclos. Os ciclos completos das demais temperaturas não foram apresentados para evitar superposição. Os ajustes, segundo o modelo proposto na seção 3.1.1, serão apresentados no próximo capítulo.

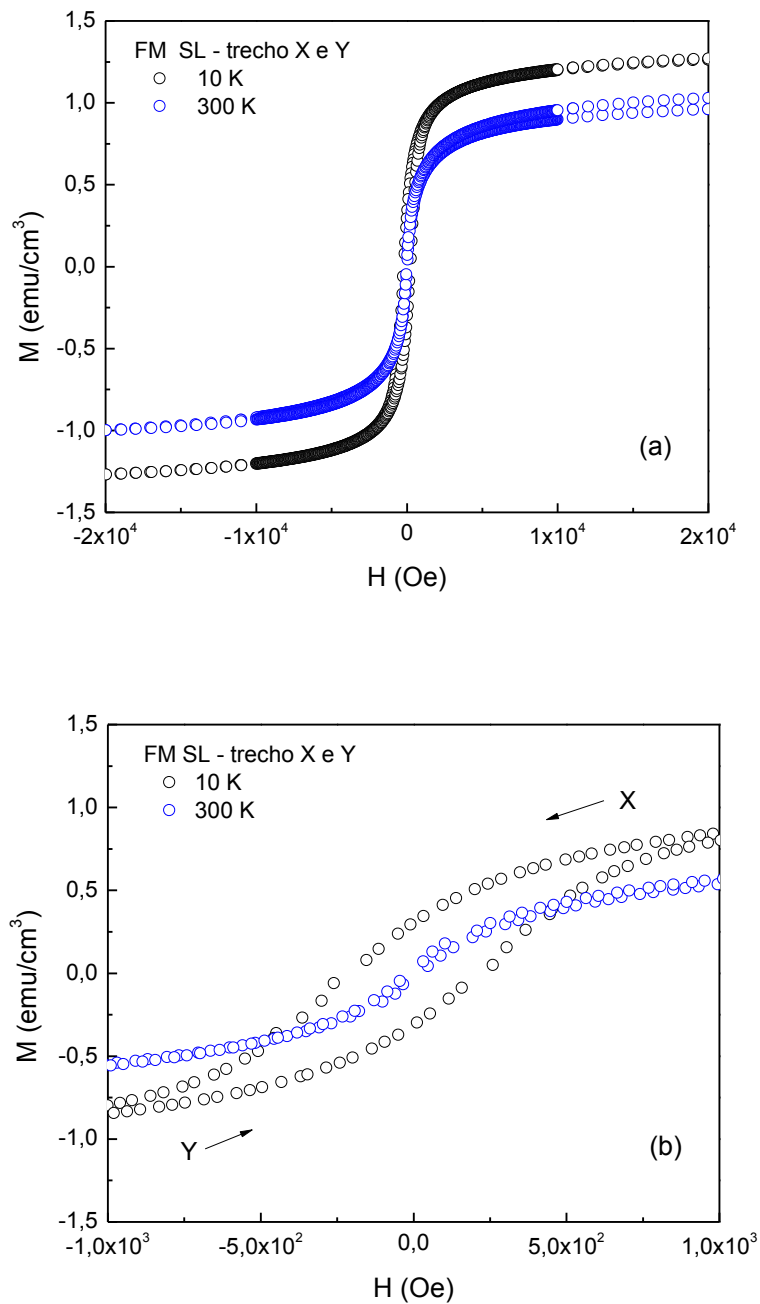


Figura 6.3 - Ciclos de histerese, trechos X e Y, nas temperaturas de 10 e 300 K, (a) para toda a extensão de campo aplicado; (b) ampliação da figura (a) para o campo variando de -1 a 1 kOe.

As curvas ZFC e FC estão apresentadas na figura 6.4. A curva ZFC foi obtida, congelando a amostra de fluido magnético SL desde a temperatura ambiente (300 K), até a temperatura de hélio líquido (4 K), em campo externo nulo. Em seguida, distintos campos magnéticos foram aplicados, de 50 Oe e 100 Oe, e a medida de magnetização foi realizada elevando-se a temperatura até a temperatura de 300K, figura 6.4. Na curva de magnetização FC, a amostra SL à temperatura ambiente foi submetida aos distintos campos de aproximadamente 50 Oe e 100 Oe, sendo congelada em seguida até a temperatura de 4 K (figura 6.4). Com o aumento progressivo da temperatura foi realizada a medida de magnetização.

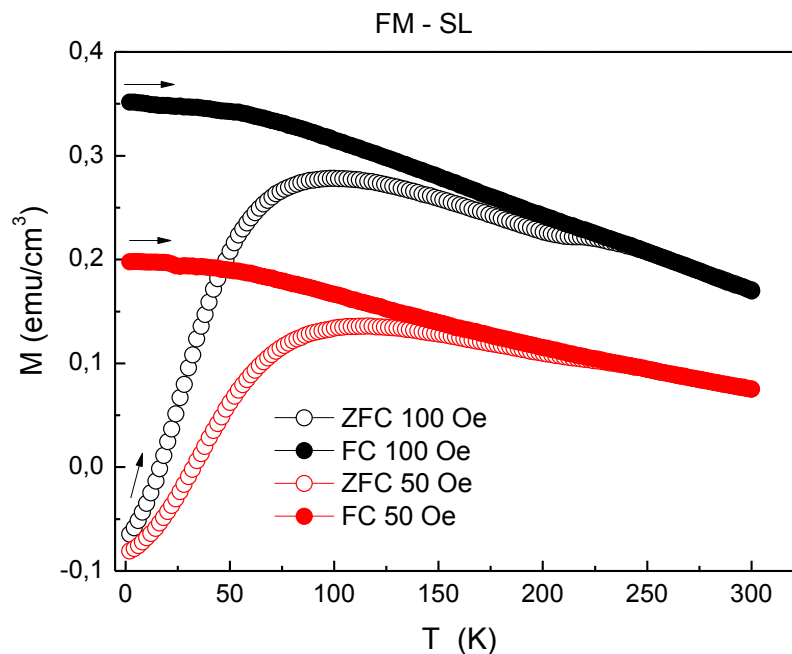


Figura 6.4 - Curvas FC e ZFC para a amostra de fluido magnético SL no campo magnético aplicado de aproximadamente 50 e 100 Oe. As setas indicam o sentido de aumento da temperatura.

Como já mencionado, as curvas ZFC e FC são comumente utilizadas para definir a temperatura de bloqueio (T_B) da amostra. O máximo da curva ZFC nas medidas de magnetização em função da temperatura ($M \times T$) depende do campo constante aplicado durante a medida de magnetização, podendo representar a dependência com a temperatura da reorientação do momento magnético associado à nanopartícula (MORAIS et al., 2000b). O máximo na curva desloca para baixas temperaturas com o aumento do campo aplicado, como podemos observar na figura 6.4.

Dormann, Bessais e Fiorani (1988), relatam que T_B corresponde à temperatura média (T_m) do máximo da susceptibilidade. Além disso, cálculos teóricos tem mostrado que a

temperatura média depende da distribuição do volume da partícula (KHATER et al., 1987, apud DORMANN; BESSAIS; FIORANI, 1988). Porém, nenhum modelo prevê a variação da distribuição de volume com a temperatura (DORMANN; BESSAIS; FIORANI, 1988). Na literatura considera-se que há uma distribuição de volume, mas não apresenta um modelo.

6.2 – Medidas de birrefringência magnética estática

As medidas de birrefringência magnética estática foram realizadas na amostra “mãe” (1:1) e em três diluições, constituindo a sequência das diluições 1:2, 1:4 e 1:8. As diluições e as medidas foram obtidas no Laboratório de Nanoestruturas Magnéticas – LNM, do Instituto de Física da Universidade de Brasília. Para evitar o envelhecimento das amostras diluídas, as medidas de birrefringência magnética estática foram realizadas imediatamente após realizar cada diluição, sendo que a amostra “mãe” e cada diluição foram submetidas apenas uma vez ao campo aplicado. A figura 6.5 mostra o sinal de birrefringência para a amostra de fluido magnético SL. As medidas de birrefringência foram realizadas pelo Leandro Figueiredo, Fernando Mendes Lucas e Cléver Reis Stein.

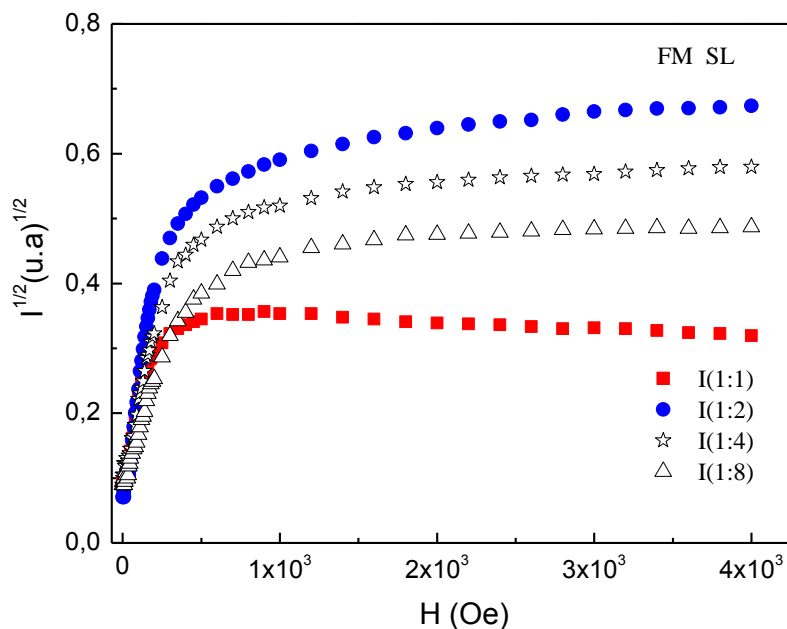


Figura 6.5 – Sinal de birrefringência para a amostra SL da curva “mãe” (1:1) e para as três diluições.

A análise dos resultados de birrefringência magnética estática será realizada no próximo capítulo utilizando o modelo apresentado na seção 3.2.1.

6.3 – Medidas de ressonância paramagnética eletrônica

No experimento de ressonância paramagnética eletrônica a amostra é colocada dentro de uma cavidade ressonante, ficando exposta a um campo magnético estático, a um campo de microondas percorrendo em uma guia de ondas, e a um campo magnético de modulação tipicamente de 100 kHz. O valor do campo magnético aplicado para o qual a absorção da energia pela amostra é máxima é o campo de ressonância (H_r). O espectro de ressonância é analisado com relação aos seguintes aspectos: forma, intensidade, posição, largura e multiplicidade da linha.

Como citado no capítulo 4, as medidas foram realizadas utilizando um espectrômetro BRUKER ESP-300. Os espectros para ambos os fluidos magnéticos surfactados à base de nanopartículas de maghemita dispersas em óleo mineral (MF8M) e óleo vegetal (MF8V), foram obtidos utilizando uma fonte de microondas (Klystron) operando na faixa de frequência conhecida como banda-X (9 a 10 GHz), em campo de modulação com frequência de 100 kHz e potência de microondas de 2,0 mW. As medidas de ressonância paramagnética eletrônica para as amostras de fluidos magnéticos MF8M e MF8V, foram realizadas, por mim e pelo professor Osni Silva, em função da variação de temperatura, no Laboratório de Ressonância Magnética do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás – UFG.

As figuras 6.6 e 6.7 mostram respectivamente, os espectros típicos de ressonância paramagnética eletrônica (primeira derivada da curva de absorção) das amostras de fluidos magnéticos MF8M e MF8V, em função da variação de temperatura. Os espectros foram coletados congelando as amostras na ausência de campo magnético externo até a temperatura mais baixa, 115 K. A partir desta condição os espectros foram obtidos esquentando-se as amostras até a temperatura mais alta, 360 K. A temperatura variou na faixa de 115 a 360 K, em passos de 10 K, até a temperatura de 285 K e passos de 15 K a partir dessa temperatura. A varredura foi realizada sempre no mesmo intervalo de campo magnético (99 a 6.099 gauss) e a quantidade de amostra utilizada para as medidas dos dois materiais foi de 2 μ L.

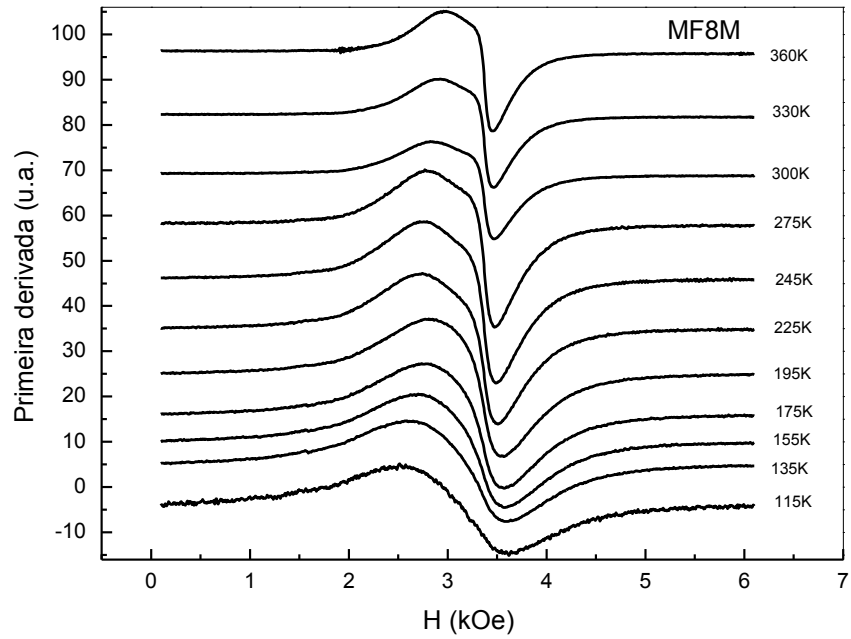


Figura 6.6 – Espectros (primeira derivada da curva de absorção) obtidos para a amostra MF8M à base de nanopartículas dispersas em óleo mineral, na concentração de $5,31 \times 10^{16}$ partícula/cm³, em várias temperaturas.

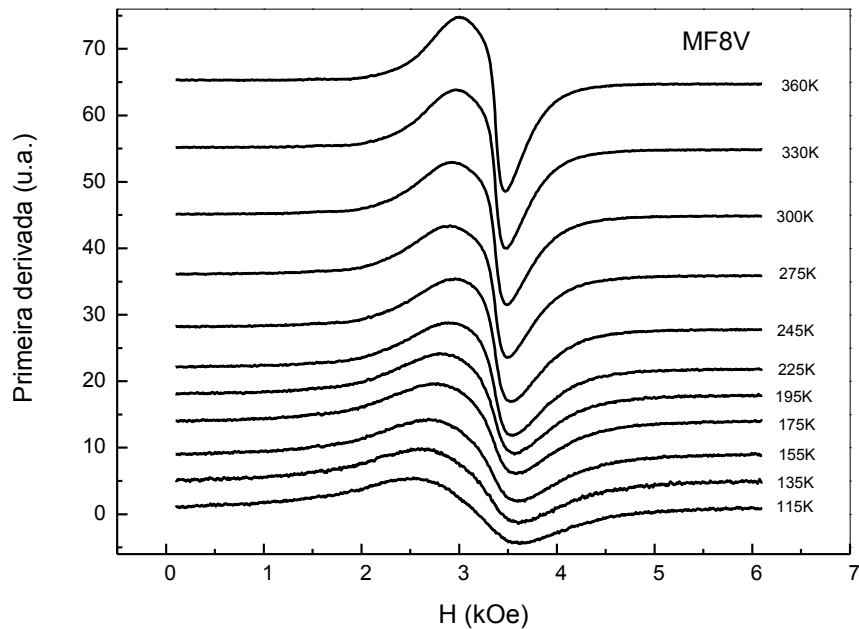


Figura 6.7 – Espectros (primeira derivada da curva de absorção) obtidos para a amostra MF8V à base de nanopartículas dispersas em óleo vegetal, na concentração de $3,56 \times 10^{16}$ partícula/cm³, em várias temperaturas.

Os espectros obtidos para os fluidos das figuras 6.6 e 6.7, foram descritos e discutidos inicialmente por duas contribuições forma lorentzianas (LA e LB), respectivamente figuras 6.8 e 6.9, resultados apresentados no trabalho publicado (LEITE et al., 2012), sendo estas contribuições supostas ser devidas as partículas isoladas e aglomerados de partículas presentes no fluido magnético. Pode-se verificar nas figuras que para uma das contribuições o campo de ressonância aumenta com a temperatura, porém revelando uma estrutura, com um ligeiro acréscimo seguido por uma subsequente queda no campo de ressonância, onde acredita ocorrer uma transição de fase. A outra contribuição permanece praticamente constante em toda faixa de temperatura. Isto ocorre para ambos os fluidos (LEITE et al., 2012).

A cúspide observada nas curvas de ressonância em função da temperatura para ambos os fluidos magnéticos MF8M e MF8V, figuras 6.8 e 6.9, para a contribuição LB foi associada ao ponto de fusão do óleo isolante (LEITE et al., 2012).

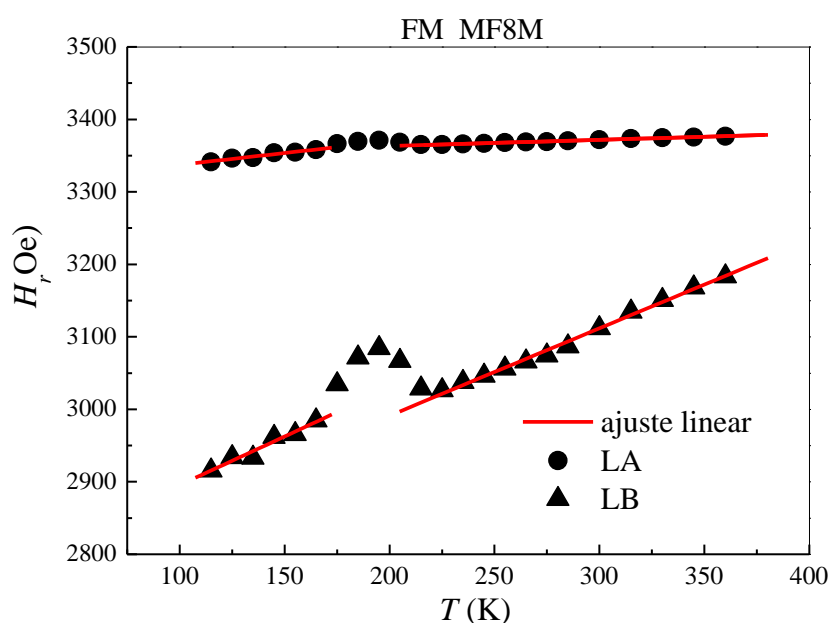


Figura 6.8 – Campo de ressonância (H_r) do fluido magnético MF8M em função da temperatura (T).

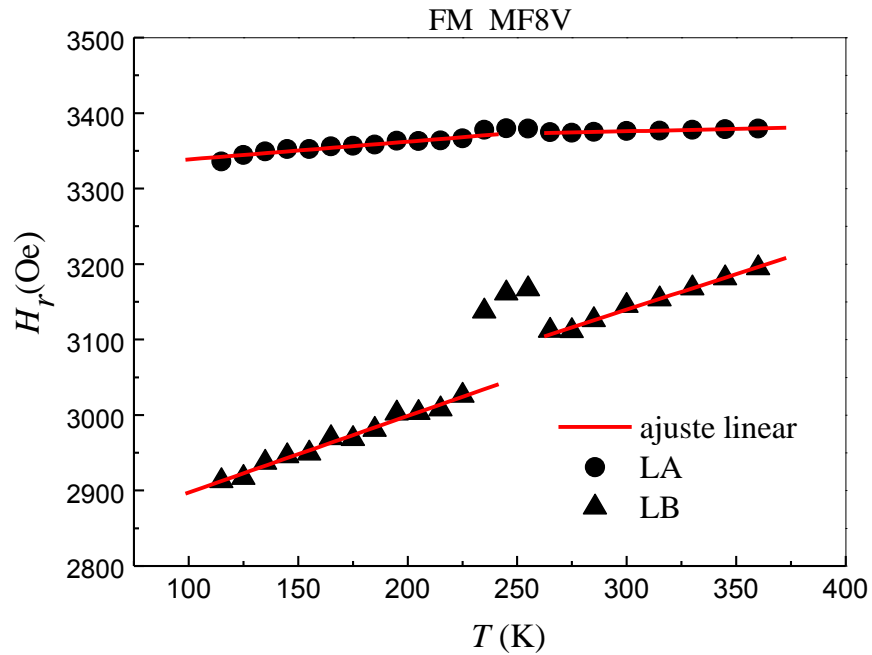


Figura 6.9 – Campo de ressonância (H_r) do fluido magnético MF8V em função da temperatura (T).

Os resultados do campo de ressonância magnética em função da temperatura ($H_r \times T$), para os fluidos MF8M e MF8V, foram novamente analisados aonde relacionamos a quatro contribuições, sendo atribuídas as partículas isoladas e aglomerados de partículas, consistindo em duas lorentzianas e duas gaussianas, cuja deconvolução para ambos os fluidos magnéticos estão apresentados na seção 7.1, pois queríamos utilizar os resultados de ressonância paramagnética eletrônica para comparar com os resultados de magnetização e birrefringência magnética estática, levando em consideração os ordenamentos magnéticos e suas temperaturas críticas.

Capítulo 7

Análise dos resultados experimentais

Neste capítulo analisaremos os resultados experimentais das técnicas de ressonância magnética eletrônica, magnetização e birrefringência magnética estática, apresentados no capítulo anterior.

7.1 - Análise dos resultados de ressonância paramagnética eletrônica

No estudo do fluido magnético, via técnica de ressonância magnética eletrônica, o momento magnético da nanopartícula corresponde, em princípio, à unidade ressonante do sistema. Então, é usual considerar a técnica como uma sonda através da qual informações, tanto sobre o sistema como da partícula em si, podem ser analisadas. A dependência do campo de ressonância com a temperatura, bem como a multiplicidade de linhas do espectro de ressonância, podem indicar a formação de aglomerados de partículas (MORAIS et al., 2000a). A forma assimétrica nos espectros é também um indicativo da presença de diferentes estruturas magnéticas na amostra, já que temos diferentes contribuições, partículas isoladas e aglomerados de partículas com suas respectivas características magnéticas (MORAIS et al., 2005a).

Na análise dos espectros de ressonância magnética eletrônica, apresentados nas figuras 6.6 e 6.7, tendo em vista a multiplicidade de linhas, conseguiu um ajuste satisfatório das curvas de ressonância com a soma de quatro contribuições, sendo duas lorentzianas (LA e LB) e duas gaussianas (GA e GB), cujos resultados para a temperatura de 300 K dos fluidos magnéticos MF8M e MF8V são apresentados, respectivamente, nas figuras 7.1 e 7.2. Independente do tipo de solvente, por exemplo, óleo vegetal ou mineral, os resultados são os mesmos, onde a contribuição depende essencialmente do caroço (partícula recoberta com ácido oleico).

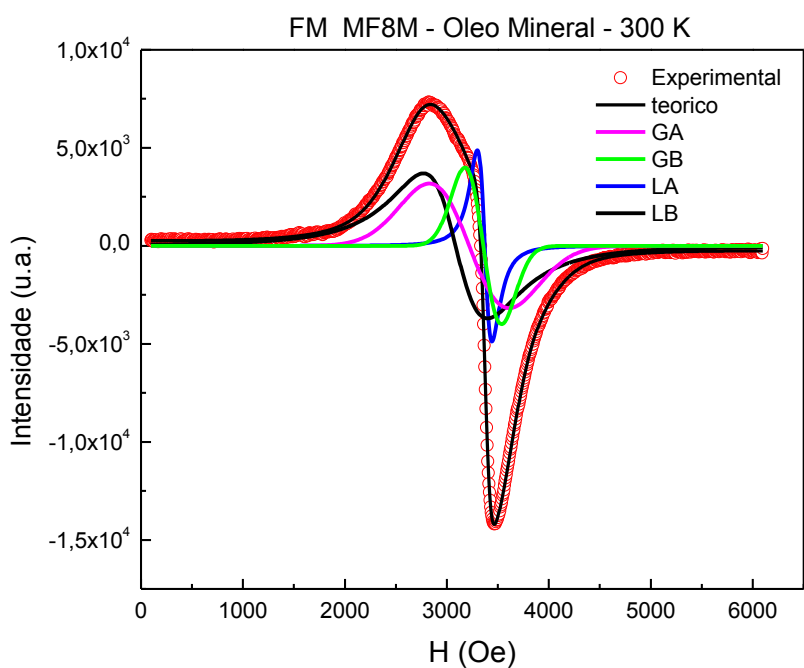


Figura 7.1 – Espectros (primeira derivada da curva de absorção) obtidos para a amostra MF8M à base de nanopartículas de maghemita dispersas em óleo mineral, na temperatura de 300 K, ajustado com quatro contribuições.

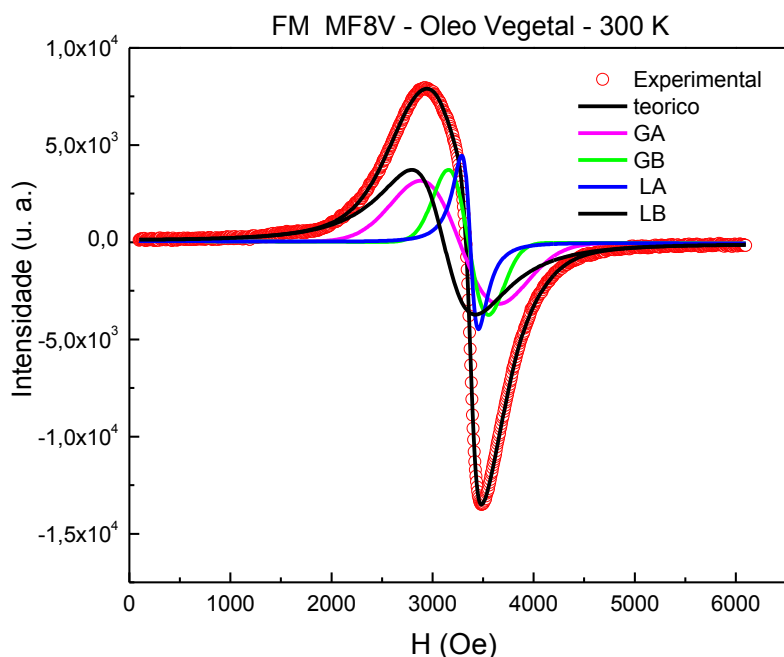


Figura 7.2 – Espectros (primeira derivada da curva de absorção) obtidos para a amostra MF8V à base de nanopartículas de maghemita dispersas em óleo vegetal, na temperatura de 300 K, ajustado com quatro contribuições.

Os espectros de ressonância, também podem ser apresentados pelas curvas de absorção, que é a medida efetuada pelo espectrômetro, e apresentada na sua forma de primeira ou segunda derivada, quando previamente definida no equipamento ou no sistema de aquisição dos dados.

As curvas de absorção para os fluidos magnéticos à base de óleo mineral (MF8M) e óleo vegetal (MF8V), respectivamente, figuras 7.3 e 7.4, mostram evidências de diferentes contribuições ao espectro de ressonância. A análise indica quatro contribuições para a curva de ressonância, sendo duas gaussianas (GA e GB) e duas lorentzianas (LA e LB). As figuras 7.3 e 7.4 mostram, respectivamente, a absorção total (AT) resultado da soma das duas contribuições lorentzianas com as duas contribuições gaussianas, para as amostras de fluido magnético MF8M e MF8V, à temperatura ambiente. As curvas de absorção dos fluidos magnéticos apresentadas são idênticas, independentes do tipo de solvente, seja óleo mineral ou óleo vegetal, ver figuras 7.3 e 7.4.

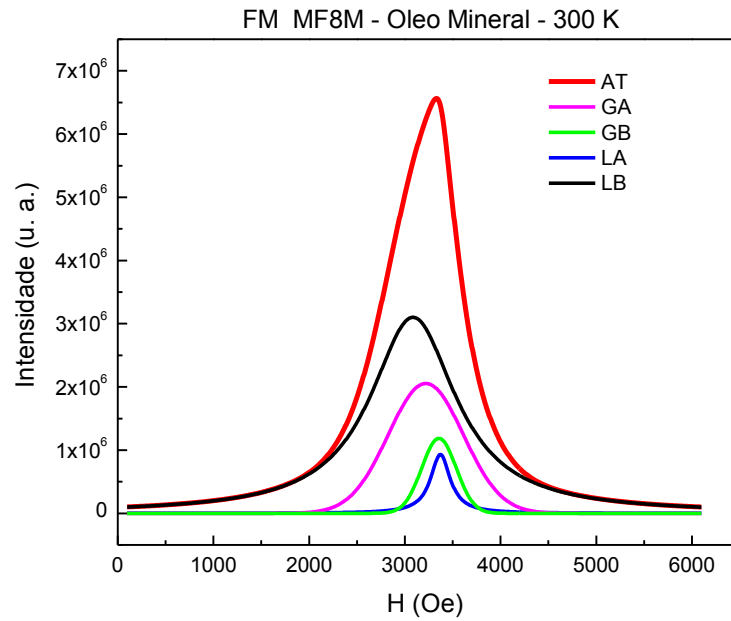


Figura 7.3 – Espectros (curva de absorção) obtidos para a amostra MF8M à base de nanopartículas de maghemita dispersas em óleo mineral, na temperatura de 300 K.

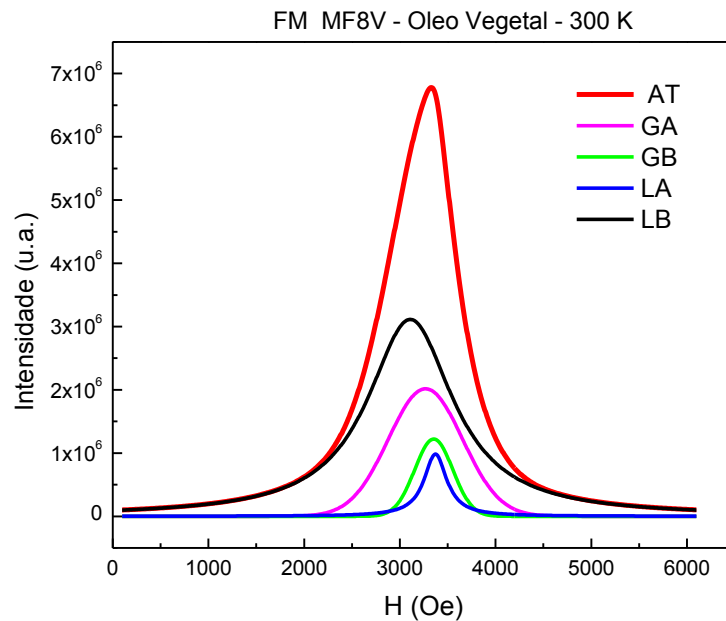


Figura 7.4 – Espectros (curva de absorção) obtidos para a amostra MF8V à base de nanopartículas de maghemita dispersas em óleo vegetal, na temperatura de 300 K.

Como o comportamento para ambos os fluidos magnéticos a base de óleo mineral (MF8M) e óleo vegetal (MF8V) são idênticos independente do solvente, ver figuras 7.3 e 7.4, analisamos apenas as curvas de ressonância para o fluido a base de óleo vegetal, denominado MF8V.

Na figura 7.5 temos a dependência do campo de ressonância em função da temperatura ($H_r \times T$), considerando as quatro contribuições resultantes da deconvolução dos espectros para a amostra de fluido magnético MF8V. O gráfico indica que em duas das contribuições (GA e LB), há um ligeiro acréscimo seguido por uma subsequente queda no campo de ressonância por volta da temperatura de 250 K, onde supomos ser a temperatura de descongelamento do solvente.

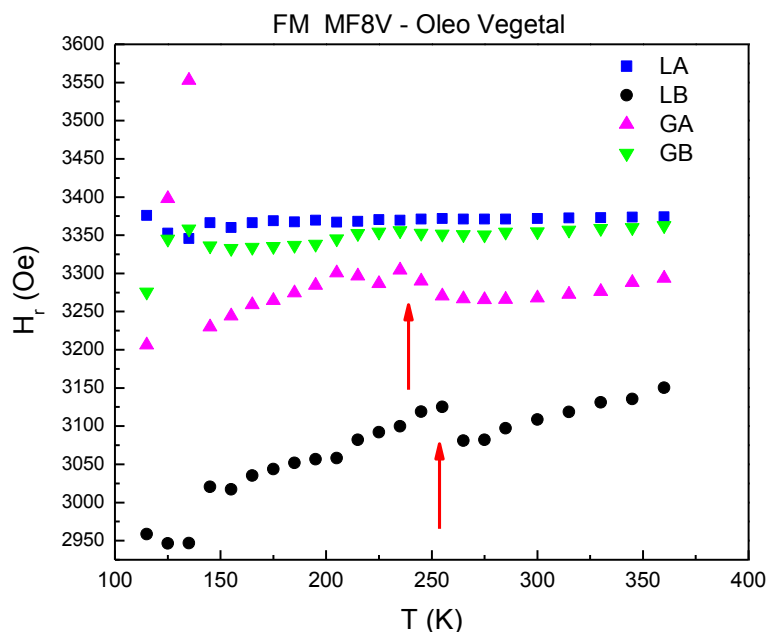


Figura 7.5 – Campo de ressonância (H_r) do fluido magnético MF8V em função da temperatura (T).

A contribuição LA, de mais alto campo, mostra um comportamento quase linear, próximo ao campo de ressonância do elétron livre. A contribuição GB apresenta um comportamento intermediário. Já as contribuições LB e GA mostram comportamentos do campo de ressonância aumentando com a temperatura, com alguns declives nas temperaturas que consideramos características de transição.

A contribuição GA e LB mostram duas temperaturas de transição, sendo a primeira em torno de 135 K e a segunda por volta de 250 K, ver figura 7.5. Nesta segunda transição supomos que a amostra passa do estado sólido para o estado líquido durante a realização da experiência. O ponto de fluidez do óleo vegetal é de 252 K, segundo o Manual B900 – 00092P (2007) sobre informações do produto, fornecido pelo fabricante.

O comportamento das contribuições LA e GB mostram ser decorrente de partículas monodomínio, sendo LA superparamagnética ($h_c = 0$), e GB com $h_c \neq 0$, com valores pequenos. Já as contribuições, GA e LB, são resultantes de dímeros, onde GA são dímeros

próximo a orientação *fanning*, dímeros com energia mais alta se deslocando para campos de ressonância menores em relação a ressonância dos sistema paramagnético (em torno de 3300 Oe), enquanto LB dímeros próximo a orientação coerente (ver figura 7.5).

A figura 7.6 mostra o campo de ressonância médio teórico em função da temperatura ($H_{r,médio}$), resultado da média da soma das quatro contribuições (LA, LB, GA e GB), juntamente com o campo de ressonância da contribuição Lorentz (LA), que atribuímos ao elétron livre. Este gráfico foi feito para observar que no campo de ressonância médio teórico das contribuições também é observado duas transições no campo de ressonância em função da temperatura, uma em torno de 135 K e outra aproximadamente em 250 K (figura 7.6).

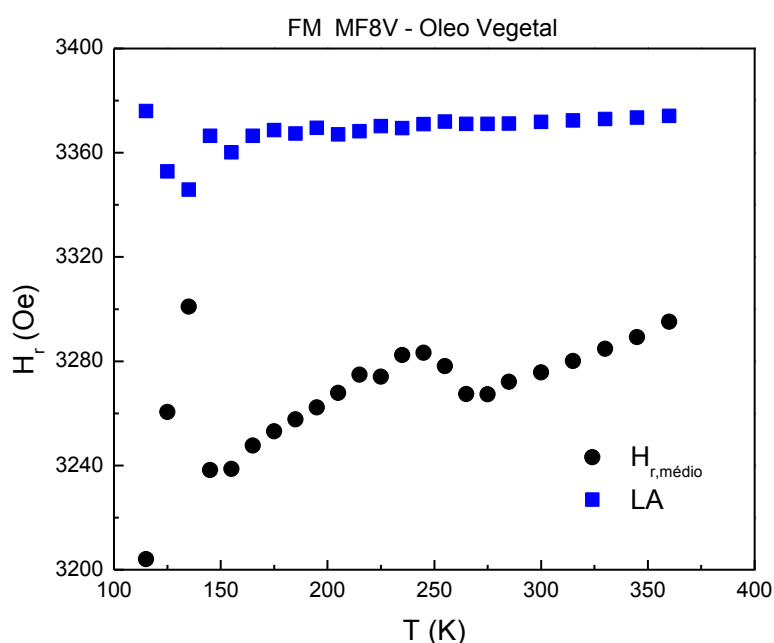


Figura 7.6 – Campo de ressonância médio teórico ($H_{r,médio}$), juntamente com a contribuição LA, do fluido magnético MF8V em função da temperatura (T).

Alguns trabalhos sobre ressonância paramagnética eletrônica em fluidos magnéticos (MORAIS et al., 2000a, 2005a; GONÇALVES et al., 2001; SILVA; LIMA; MORAIS, 2003; SILVEIRA et al., 2003, SANTOS et al., 2004; LEITE et al., 2012) indicam uma relação linear para $H_r \times T$ em amostras de fluidos magnéticos, num determinado trecho de temperatura, que consequentemente sugere uma relação linear entre a anisotropia e a temperatura.

A observação dos pontos nas curvas de ressonância ($H_r \times T$) das figuras 7.5 e 7.6, mostram um comportamento linear num intervalo de temperatura medido, tanto abaixo como acima da temperatura de descongelamento do solvente. Logo, os dados foram ajustados

considerando a relação empírica (GONÇALVES et al., 2001; MORAIS et al., 2005a; LEITE et al., 2012),

$$H_r = A + BT, \quad (7.1)$$

onde $A = H_E + (H_D + H_X + H_{EK})$ é a constante de intercepção e $B = 2 k_{ef}/M_s$ é o declive, sendo k_{ef} o coeficiente dependente do tamanho que está relacionada com a taxa de mudança da temperatura (expresso em unidades de $\text{erg}/\text{cm}^3\text{K}$), cujo resultado do melhor ajuste está apresentado na figura 7.7.

A figura 7.7 mostra o campo de ressonância médio experimental ($H_{r,\text{médio}}$) em função da temperatura (círculos em azul), tirado do aparelho de ressonância paramagnética eletrônica, que pode ser comparado com o campo de ressonância médio resultado da deconvolução das quatro componentes (LA, LB, GA e GB) ajustadas (figura 7.6), sendo evidenciado também o campo de ressonância da contribuição (LA) associada ao elétron livre (quadrados em preto) e a contribuição intermediária (GB), estrelas em preto, todas elas ajustadas por uma função linear nos respectivos trechos, conforme equação 7.1, em seguida feito a extrapolação do ajuste. O gráfico da figura 7.7, foi realizado para analisar as temperaturas próximas à temperatura de transição esperadas para este sistema.

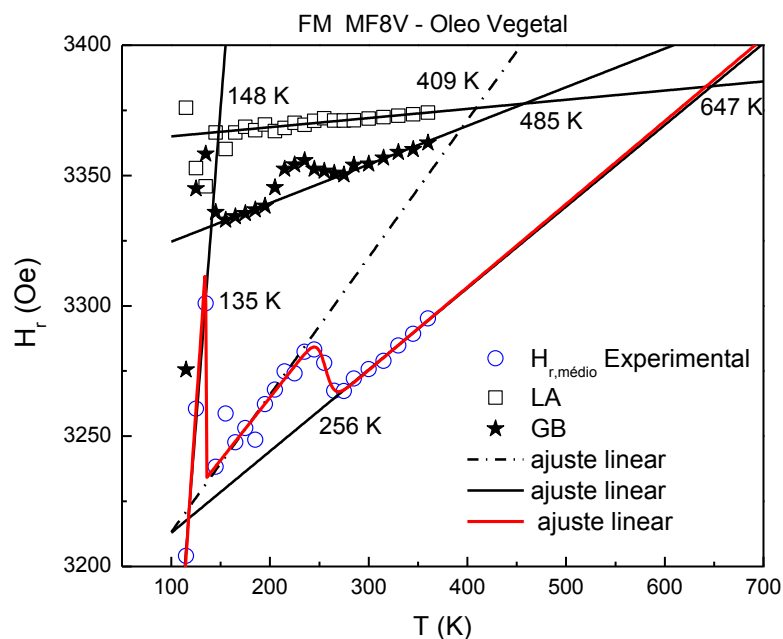


Figura 7.7 – Campo de ressonância médio experimental, juntamente com as contribuições LA e GB, ajustados por uma função linear nos respectivos trechos, para o fluido magnético MF8V em função da temperatura (T).

Nos dados de ressonância aqui apresentados, figura 7.7, vemos trechos aonde ajustamos por uma função linear, realçando as temperaturas de transição do fluido, sendo uma transição em torno de 148 K, onde a linha reta cruza a contribuição LA, podendo essa temperatura estar relacionada à temperatura de bloqueio (T_B) das partículas superparamagnéticas; e a outra transição considerada em 256 K, devido à mudança de fase do solvente, de sólido para líquido, que levam as partículas a se orientarem com o campo aplicado. Ainda associamos a temperatura de 135 K mostrada no gráfico da figura 7.7, a uma mudança no ordenamento magnético das partículas. A partir dessas observações, esperamos que para este material, a temperatura de bloqueio (T_B) possa estar em torno das temperaturas de 135 K e 148 K.

Como o solvente descongelou na temperatura de 256 K, há um deslocamento na curva de ressonância devido ao reordenamento das partículas no fluido, logo, a temperatura de transição da fase ferrimagnética para a paramagnética, devido à extrapolação, muda de 409 K para 647 K, aproximando da temperatura de Curie para maghemita *bulk* (820 – 986 K) (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Para estimar a temperatura de transição de fase ferrimagnética a paramagnética (mudança de ordenamento magnético nos resultados de ressonância), a análise levou em consideração a extrapolação linear.

Do resultado da extrapolação linear, associamos que a temperatura de 485 K está próxima da temperatura de desordenamento do sistema. Sistema vindo de ordenado para desordenado, onde a partir dali todas as partículas passam para fase superparamagnética, já que o sistema é polidisperso, figura 7.7.

A temperatura em que ocorre a transição de fase do fluido magnético (solvente), aproxima da temperatura onde as curvas ZFC e FC do fluido magnético SL se sobrepõe ($T \sim 223$ K), ver figura 7.8. Os dados experimentais mostram que a temperatura apresentada como possível temperatura de bloqueio ($T_B \sim 135$ K), para a curva do campo de ressonância médio experimental (círculos em azul), figura 7.7, é próxima da temperatura de bloqueio estimada da curva ZFC ($T_B \sim 100$ K) para amostra de fluido magnético SL, no campo magnético aplicado de 100 Oe, figura 7.8.

Na literatura encontramos a temperatura de bloqueio estimada em torno do máximo da curva ZFC da amostra (DUTTA et al., 2004; YOON et al., 2005; VERMA; JOY, 2005), também colocam que é onde as curvas FC e ZFC coincidem (PROZOROV et al., 1998; CANNAS et al., 2002), na nossa avaliação onde as curvas FC e ZFC se juntam para este tipo

de amostra, está relacionada à temperatura de descongelamento do solvente, a partir de onde as partículas giram devido a presença do campo aplicado ($H \sim 100$ Oe).

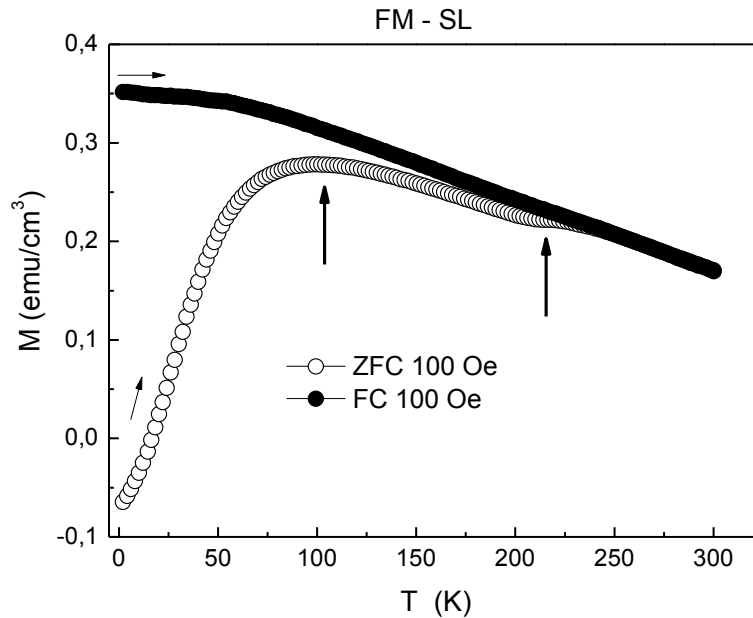


Figura 7.8 – Curvas FC e ZFC para a amostra de fluido magnético SL no campo magnético aplicado de aproximadamente 100 Oe. As setas em preto indicam o sentido de aumento do tempo.

A presença de descontinuidade nas curvas $H_r \times T$, na temperatura de transição sólido/líquido, indica a ocorrência de reordenamento de estruturas magnéticas presentes na amostra, no caso de monômeros espera-se um mínimo de reordenamento. Entretanto, esse reordenamento pode ser maior no caso de estruturas magnéticas mais complexas (aglomerados), a exemplo de dímeros (estruturas Q -mero), ocasionando uma maior descontinuidade.

O reordenamento resulta, por exemplo, da liberação de graus de liberdade translacionais e rotacionais, em relação à direção do campo externo aplicado no experimento de ressonância, acarretando descontinuidades nas propriedades físicas do sistema.

7.2 - Análise dos resultados de magnetização

Para análise dos resultados de magnetização deste trabalho será utilizado o modelo apresentado na seção 3.1.1.

Admitimos que o conjunto de partículas magneticamente ordenadas apresenta uma distribuição de temperatura $P(T, T_B)$, onde assumimos que o máximo dessa distribuição está em torno da temperatura de bloqueio (T_B) do sistema, relacionada à distribuição de tamanho das partículas. A função distribuição usada para as temperaturas de bloqueio é do tipo log-normal. A distribuição pode ser conhecida a partir das medidas de magnetização em função da temperatura, considerando os valores de magnetização de saturação nos trechos V, X e Y.

Para o ajuste das curvas $M_s^3 \times T$ nas figuras 7.9 a 7.12, utilizamos a equação representada pela seguinte lei de potência (SKEFF NETO; MIRANDA, 1978):

$$M(T, T_B) = M_s \left(1 - \frac{T}{T_c^{ef}} \right)^\beta, \quad (7.2)$$

onde,

$$T_c^{ef} = T_c + cP(T, T_B), \quad (7.3)$$

sendo $\beta = 1/3$ utilizado para magnetização, pois o sistema é tridimensional e a amostra é policristalina, T_c^{ef} a temperatura crítica efetiva, T_c a temperatura crítica e $P(T, T_B)$ a distribuição de temperaturas, onde assumimos que o máximo dessa distribuição está em torno da temperatura de bloqueio (T_B) mais provável do sistema. A análise da equação 7.2 é válida para T igual ou menor que T_c ($T \leq T_c$), para $T > T_c$ a magnetização é linear e positiva (paramagnética), e em torno de T_c , se medido, é esperado uma $P(T_c)$, (SKEFF NETO; MIRANDA, 1978). Se tivermos uma $P(D)$ teremos uma $P(T_c)$ e conseqüentemente uma $P(T_B)$.

A figura 7.9 mostra o comportamento da magnetização de saturação ao cubo (M_s^3) como função da temperatura, para o trecho V da amostra de fluido magnético SL, observe que a lei de potência da equação 7.2 é $\beta = 1/3$. Os pontos experimentais, da magnetização de saturação nas temperaturas que foram realizadas as medidas, estão representados pelos símbolos em preto, a linha sólida em vermelho representa a curva teórica para M_s^3 , ajustada considerando a equação 7.2, ilustrando a extrapolação para a temperatura que consideramos como a temperatura crítica mais provável do material ($T_c = 504$ K), estimada pelo ajuste linear

a partir dos pontos mais próximos de T_c (ver gráfico inserido na figura). A temperatura crítica considerada é uma temperatura de transição da fase ordenada para fase desordenada das partículas. A curva em azul representa a distribuição de temperatura $P(T, T_B)$, em torno da temperatura de bloqueio ajustada ($T_B=133$ K) para o material, equação 7.2.

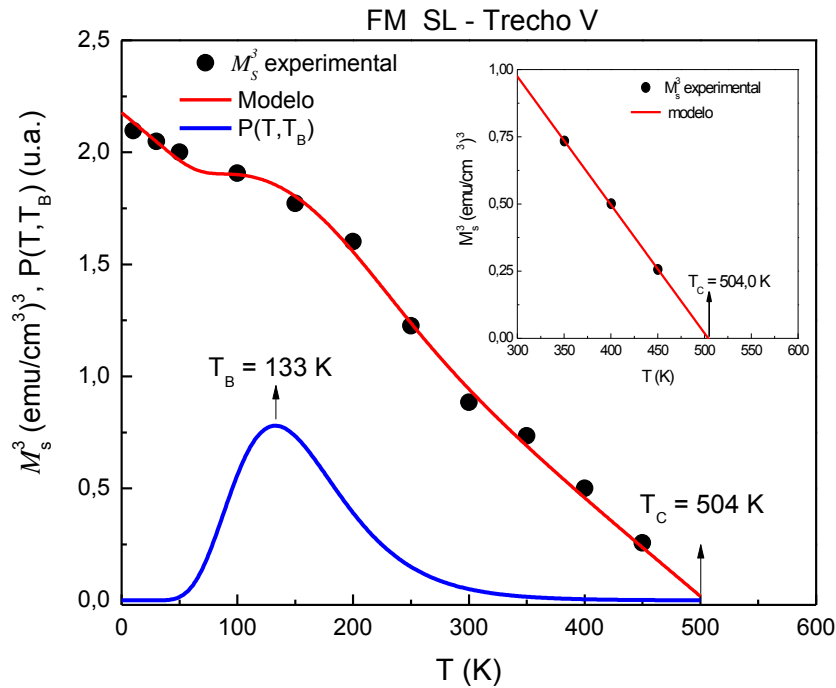


Figura 7.9 – Comportamento de M_s^3 como função da temperatura para o trecho V.

O gráfico da figura 7.10, apresenta o comportamento da magnetização de saturação ao cubo (M_s^3) da amostra do fluido magnético SL como função da temperatura, para o trecho X. Nesse trecho a temperatura crítica encontrada foi de $T_c = 521$ K e a temperatura de bloqueio ajustada $T_B = 106$ K. Já na figura 7.11, temos a magnetização de saturação ao cubo do fluido magnético SL como função da temperatura, para o trecho Y, cujos resultados encontrados para este trecho foram: $T_c = 540$ K e $T_B = 96$ K.

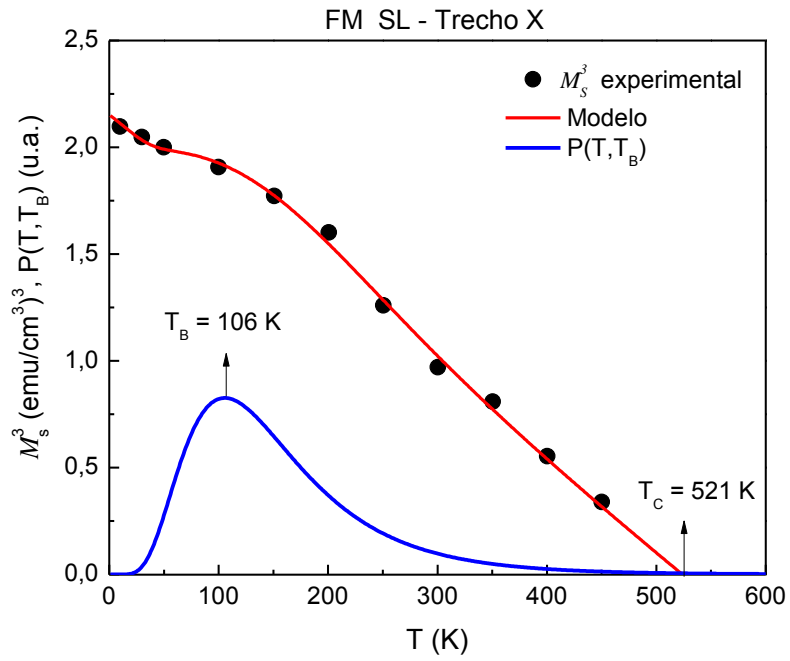


Figura 7.10 – Comportamento de M_s^3 como função da temperatura, para o trecho X.

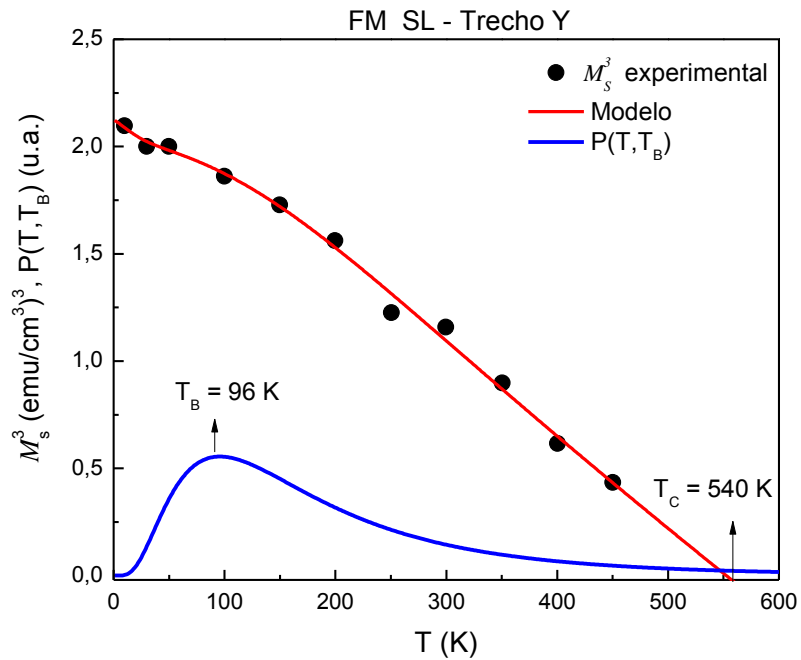


Figura 7.11 – Comportamento de M_s^3 como função da temperatura, para o trecho Y.

Na figura 7.12 temos o comportamento da magnetização de saturação do fluido magnético SL ao cubo (M_s^3) como função da temperatura, onde foi tomada a média das magnetizações de saturação dos trechos V, X e Y ($\overline{V, X, Y}$), para o ajuste adotou o modelo da equação 7.2. Neste caso, os resultados para as temperaturas ajustadas foram de $T_c=495$ K e $T_B=117$ K com polidispersão de $\sigma_B=0,48$. O comportamento linear da linha preta, na figura 7.12, leva em consideração apenas a contribuição $T_c^{ef} = T_c$, na equação 7.2.

A polidispersão encontrada no gráfico da figura 7.12, diverge da polidispersão dos diâmetros das partículas encontrada por microscopia eletrônica de transmissão. Na medida de magnetização é possível enxergar a contribuição magnética das partículas muito pequena (monodomínio magnético) ou muito grande (multidomínio magnético).

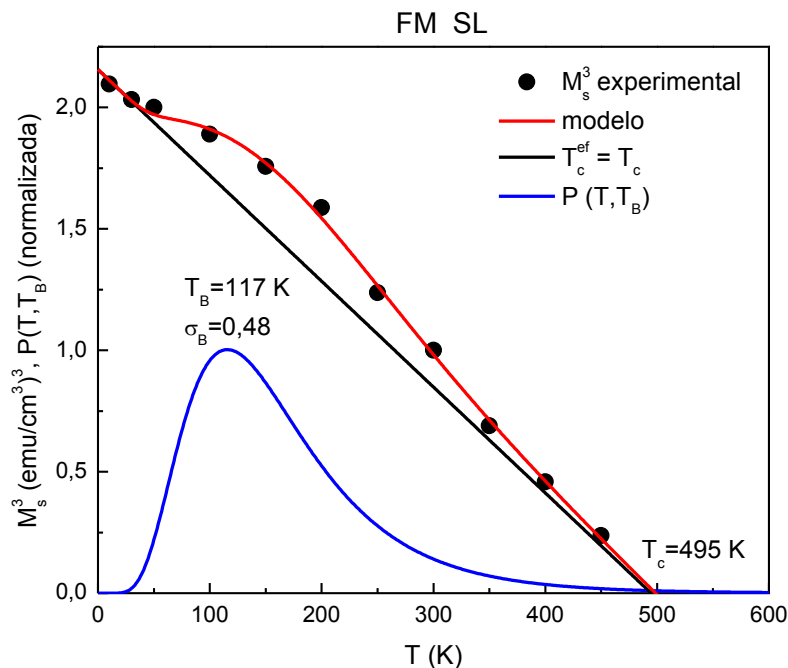


Figura 7.12 – Comportamento da M_s^3 como função da temperatura para a média dos trechos V, X e Y.

Os parâmetros obtidos pelo melhor ajuste, utilizando a equação 7.2, são mostrados na tabela 7.1. Para o comportamento da magnetização de saturação ao cubo (M_s^3) da média das magnetizações de saturação dos trechos V, X e Y, do fluido magnético SL, foram feito dois ajustes, um considerando T_c fixo e outro este liberado. Na tabela 7.1, os valores para $\overline{V, X, Y}$ na linha identificada por (a), são para T_c constante/fixo, calculado pela extrapolação

dos três últimos pontos em torno de T_c , a exemplo das figuras 7.9 a 7.11. Para a linha identificada por (b), para $\overline{V, X, Y}$ na tabela 7.1, os valores são para T_c liberado no ajuste.

Tabela 7.1 – Parâmetros obtidos pelo ajuste utilizando a equação 7.2 do fluido magnético SL, onde T_c é a temperatura crítica, T_B é o valor ajustado da temperatura de bloqueio e σ a sua correspondente polidispersão, o erro dos parâmetros encontra indicado ao lado. (a) identifica T_c fixo e (b) T_c constante.

Trecho		T_c (K)	T_B (K) (± 1)	σ_B ($\pm 0,1$)
V		504	133	0,35
X		521	106	0,38
Y		540	96	0,59
$\overline{V, X, Y}$	(a)	500	132	0,41
	(b)	495 (± 1)	117	0,48

A ideia da presença de uma distribuição de temperaturas críticas [$P(T_c)$] foi proposta por Skeff Neto e Miranda (1978), levando em consideração o estudo (comportamento) da dependência do campo hiperfino dos espectros Mössbauer de nanopartículas magnéticas com a temperatura. Essa proposta foi também comprovada na análise dos dados de magnetização deste trabalho; se existe uma polidispersão na temperatura crítica no comportamento da magnetização, há também uma polidispersão na temperatura de bloqueio $P(T, T_B)$. No estudo da $M_s(T)$ teremos de levar em consideração uma distribuição em T_B , devido ao fato do material consistir de um conjunto de nanopartículas, com distribuição de volumes.

De acordo com o modelo proposto (equação 3.5), temos a contribuição para a magnetização efetiva dada por (OLIVEIRA, 2013), conforme equação 3.8a:

$$M_s^{ef} = M_s^p Q_{a,b} \left\{ 1 + Q_{a,b} M_s^p \phi(D) Y_{a,b} \bar{N}_V \left[\frac{A}{(H - h_c)} + B_i + \frac{B_h}{H_{a,b}^M} f_{a,b}(H) F_{a,b}(H) \right] \right\}, \quad (7.4)$$

onde (idêntico 3.8b),

$$\chi_{a,b}(rot) = Q_{a,b} M_s^p \phi(D) Y_{a,b} \bar{N}_V \left[\frac{A}{(H - h_c)} + B_i + \frac{B_h}{H_{a,b}^M} f_{a,b}(H) F_{a,b}(H) \right], \quad (7.5)$$

é a susceptibilidade rotacional [$\chi(rot)$]. Observe que a relação entre a susceptibilidade rotacional, a magnetização e o campo de anisotropia é dada por (McCURRIE, 1994):

$$\chi(rot) = \frac{M_s}{H_{EK}} = \frac{\mu_0 M_s^2}{2K_1}, \quad (7.6)$$

sendo H_{EK} e K_1 o campo e a constante de anisotropia, respectivamente. Assim, a permeabilidade magnética rotacional será:

$$\mu(rot) = \mu_0 [1 + \chi(rot)] = \mu_0 \left(1 + \frac{\mu_0 M_s^2}{2K_1} \right). \quad (7.7)$$

Note que a permeabilidade magnética é proporcional ao quadrado da magnetização de saturação e inversamente proporcional à constante de anisotropia magnética (McCURRIE, 1994).

A função de interação partícula-partícula, $f_{a,b}$, da equação 7.4, é dada como na equação 3.9 (OLIVEIRA, 2013):

$$f_{a,b}(H, h_c) = \tanh \left(\frac{\pi D^3 Q_{a,b} M_s^p \bar{N}_V \phi(D) Y_{a,b}(H - h_c)}{6k_B T} \right), \quad (7.8)$$

e a função distribuição de campo de anisotropia $F_{a,b}$, da equação 7.4, dada da mesma forma que 3.10 (OLIVEIRA, 2013):

$$F_{a,b}[H, h_c] = A_i + \exp \left[\frac{-\ln^2(H + h_c) / H_{a,b}^M}{2\sigma_{a,b}^2} \right], \text{ para } 0 < H. \quad (7.9)$$

A função 7.9 pode ser expressa, alternativamente, por (idêntica equação 3.11):

$$\begin{cases} F_{a,b}(H, h_c) = A_i + \{1 - [\tanh(C_{a,b} W_{a,b})]^2\} \\ W_{a,b} = [H_{a,b}^M / (H - h_c)] + [(H - h_c) / H_{a,b}^M] \end{cases}, \text{ para } 0 < H < 0, \quad (7.10)$$

onde A_i é uma constante inicial da função.

Nas expressões acima, M_s^{ef} é a magnetização de saturação efetiva, M_s^p a magnetização da partícula em unidade de densidade, $Q_{a,b}$ representa os tipos de aglomerados de partículas existentes na amostra, A é uma constante, B_i e B_h são constantes com dimensão de $1/H$, $Y_{a,b}$ representa a fração de aglomerados de partículas monodomínio ou partículas multidomínio e Y_p a fração de partículas monodomínio isoladas, tal que $Y_a + Y_b + Y_p = 1$ (100%). Na equação 7.4, $H_{a,b}^M$ representa o máximo da distribuição de campo de anisotropia proveniente das interações.

A figura 7.13 apresenta os dados experimentais da curva de magnetização (trecho X) para a amostra de fluido magnético SL, à temperatura ambiente. A linha contínua vermelha representa o melhor ajuste para os dados experimentais utilizando a função Langevin de primeira ordem, sem as contribuições propostas no modelo (equação 7.5), ou seja, sem acrescentar a correção das contribuições de aglomerados, funções de interação e campo de anisotropia.

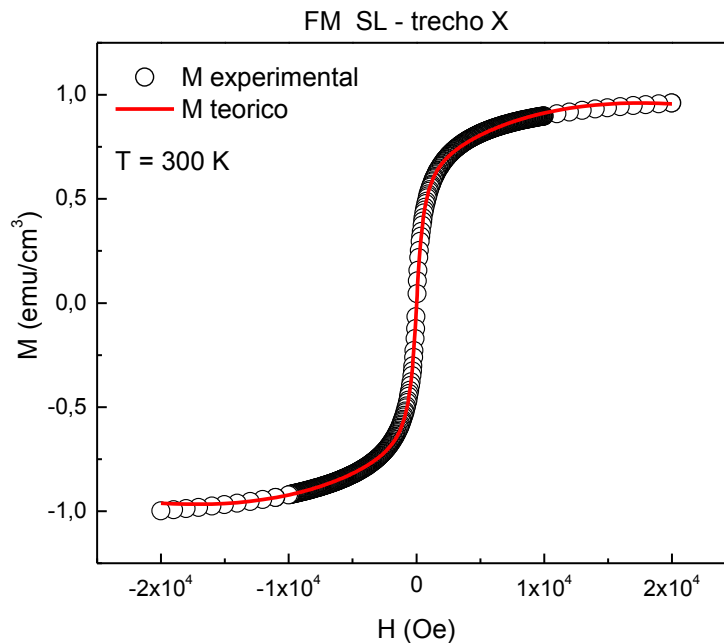


Figura 7.13 – Curva de magnetização (trecho X) para amostra de fluido magnético SL, à temperatura ambiente, sem as contribuições proposta no modelo.

A figura 7.14 mostra a razão da magnetização experimental pela magnetização calculada (RMEMC), ajuste teórico, para fluido magnético SL, utilizando a função de

Langevin de primeira ordem sem as contribuições propostas no modelo, para o ajuste apresentado na figura 7.13 (linha vermelha). Se o modelo considerado para ajustar os dados experimentais da curva de histerese da figura 7.13 fosse bom/ideal, a razão entre magnetização experimental e a calculada (figura 7.14) seria aproximadamente um, o que não ocorre. Para corrigir esse desvio introduzimos as contribuições da susceptibilidade (equação 7.4), onde consideramos as funções de interação partícula-partículas $f_{a,b}(H)$ e função distribuição do campo de anisotropia da partículas $F_{a,b}(H)$.

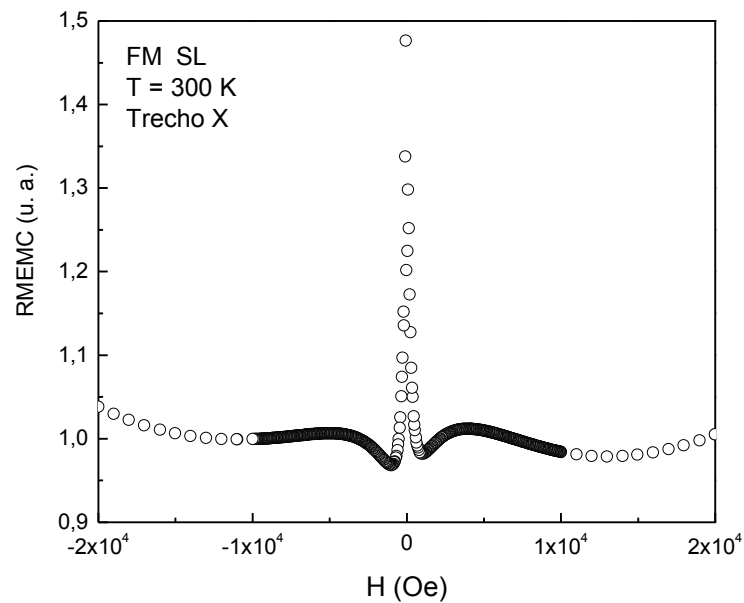


Figura 7.14 – Razão da magnetização experimental pela magnetização calculada (RMEMC), ajuste teórico, para fluido magnético SL, na temperatura ambiente, sem as contribuições do modelo apresentado nesta tese.

Assim, na figura 7.15, apresentamos as contribuições das funções na susceptibilidade, que neste caso, para a curva de magnetização, trecho X, a temperatura ambiente, é essencialmente devido à contribuição das funções $F_{a,b}(H)$. Comparando o resultado das contribuições, figura 7.15, com o resultado da razão sem as contribuições, figura 7.14, vemos que elas são idênticas. As contribuições (figura 7.15) é o que falta para fazer o melhor ajuste como veremos na figura 7.17.

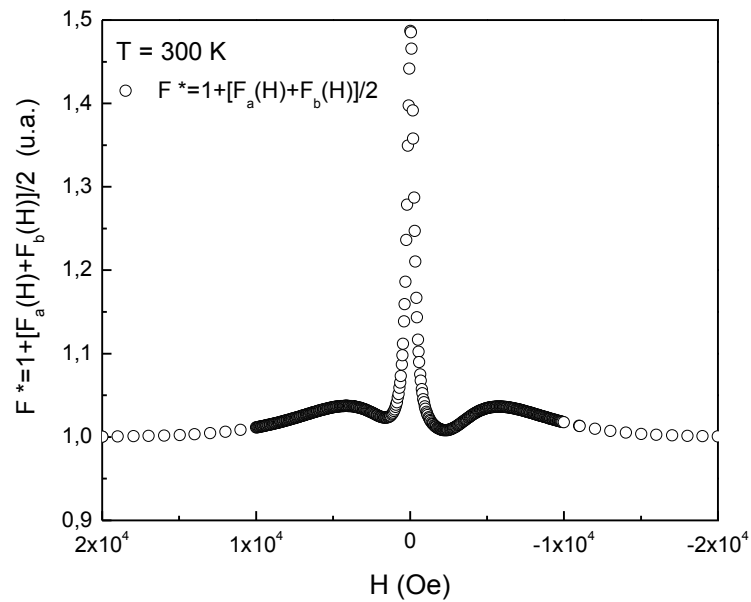


Figura 7.15 – Contribuições das funções $F_a(H)$ e $F_b(H)$ incluídas no modelo para correção do ajuste, na temperatura ambiente, cuja origem está na susceptibilidade.

Deste modo, na figura 7.16, temos novamente o ajuste dos dados experimentais da curva de magnetização, trecho X, para a amostra de fluido magnético SL, a temperatura ambiente com as contribuições propostas no modelo. Na figura 7.16, os símbolos (círculos vazios) representam os pontos experimentais normalizados (M/M_s), a linha vermelha o resultado do ajuste usando o modelo apresentado neste trabalho, a curva identificada por (a) é a função $F_a(H)$ dividida pelo seu máximo, assim como (b) identifica a função $F_b(H)$ dividida pelo seu máximo. A curva estabelecida como (c) na figura 7.16, está relacionada às contribuições para magnetização tipo a , e a curva (d) a contribuição para magnetização tipo b , sendo as magnetizações M_a e M_b , respectivamente. As concentrações de agregados do tipo a ($F_a=62,4\%$) e do tipo b ($F_b=37,6\%$), representam os pesos estatísticos das contribuições. Neste caso, a função $F_b(H)$ é uma Lorentz e $F_a(H)$ a tangente hiperbólica descrita no modelo.

Consideramos as contribuições tipo a e tipo b , pois uma contribuição influencia para baixos campos e outra para altos campos, onde predomina a rotação (a derivada muda de orientação).

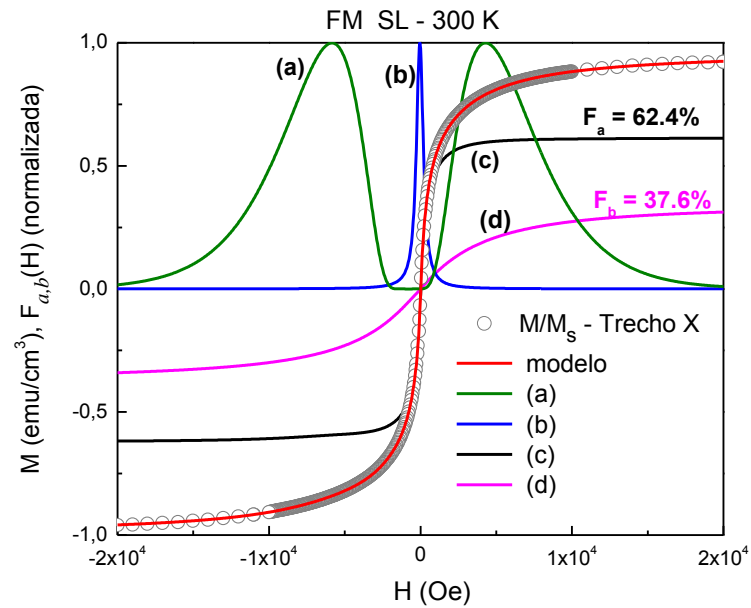


Figura 7.16 – Curva de magnetização normalizada (trecho X) para amostra de fluido magnético SL, à temperatura ambiente, com as contribuições proposta no modelo (equação 3.5).

Portanto, levando em consideração tais contribuições devidas à susceptibilidade, conforme introduzida no modelo, e tomando novamente a razão entre a magnetização experimental e a ajustada, temos como resultado do ajuste para a amostra de fluido magnético SL à temperatura ambiente, o gráfico apresentado na figura 7.17, onde os dados mostram que a razão encontrada é praticamente igual a um.

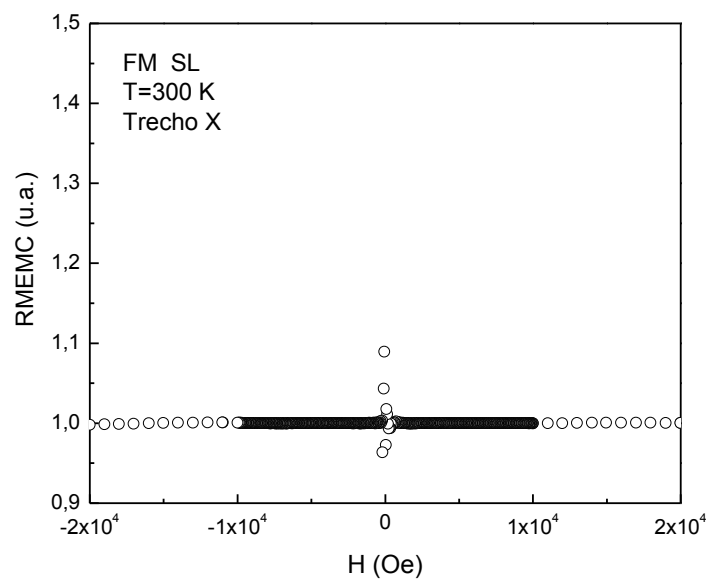


Figura 7.17 – Razão da magnetização experimental pela magnetização calculada (ajuste teórico) para a amostra de fluido magnético SL, considerando as contribuições do modelo apresentado neste trabalho.

A figura 7.18, mostra a curva de magnetização ampliada para amostra de fluido magnético SL, na temperatura de 10 K. A linha em vermelho, sobre os pontos experimentais (símbolos), representa o trecho X e a linha em azul identifica o trecho Y. A representação M_a+M_b identifica a contribuição da magnetização dos aglomerados tipo a e tipo b para cada trecho. Na figura 7.18 evidenciamos uma magnetização remanente com $h_c \neq 0$ (negativo) para o trecho X e $h_c \neq 0$ (positivo) para trecho Y, na nossa análise devido à interação partícula-partícula.

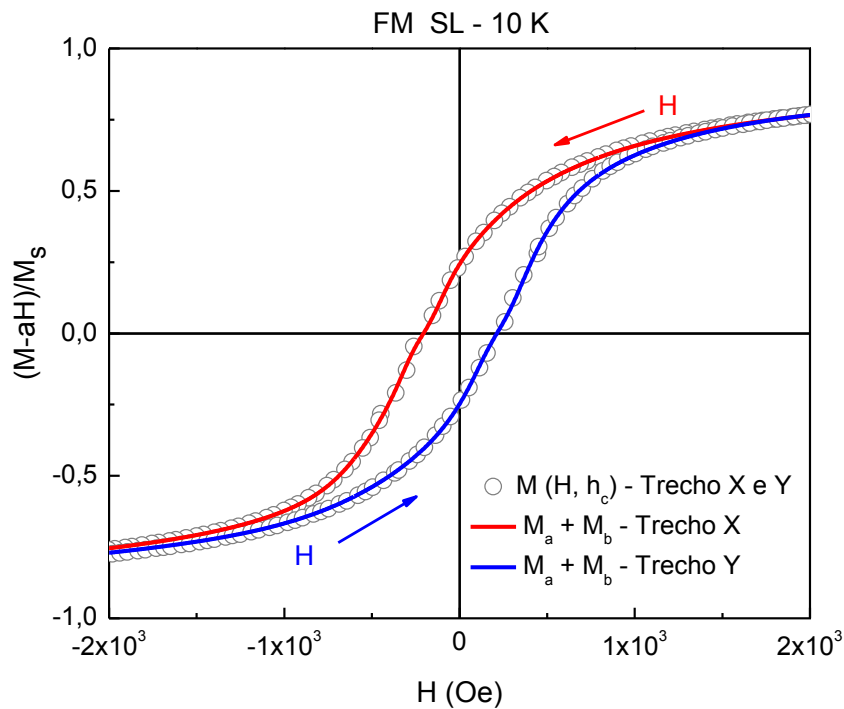


Figura 7.18 – Curva de magnetização para amostra de fluido magnético SL, na temperatura de 10 K.

Na figura 7.19 temos o ajuste para a curva de magnetização, trecho X, na temperatura de 10 K, considerando as contribuições das funções $F_a(H)$ e $F_b(H)$, propostas no modelo, semelhantemente ao que foi apresentado na figura 7.16 (temperatura ambiente). Na figura 7.19 os símbolos representam os pontos experimentais normalizados (M/M_s), a linha vermelha o ajuste considerando o modelo para a magnetização, a curva identificada por (a) é a função $F_a(H)$ e (b) identifica a função $F_b(H)$. As funções $F_a(H)$ e $F_b(H)$ foram normalizadas aos seus valores máximos. Neste caso a função $F_b(H)$ é uma gaussiana e a função $F_a(H)$ é uma tangente hiperbólica.

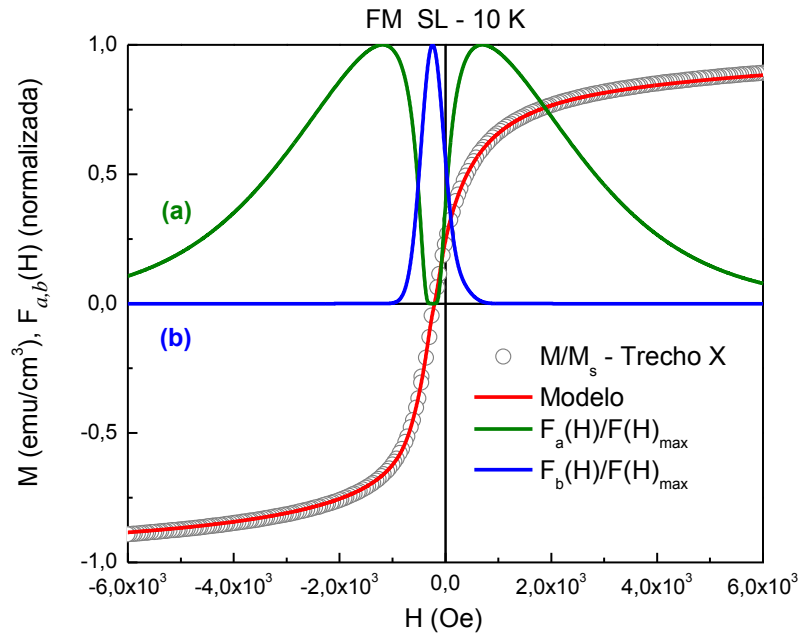


Figura 7.19 – Curva de magnetização normalizada M/M_s para amostra de fluido magnético SL, à temperatura de 10 K, com a contribuição das funções de ajuste $F_a(H)$ e $F_b(H)$.

Na sequência, temos a figura 7.20, que apresenta o ajuste da curva de magnetização do trecho X para o fluido magnético SL, na temperatura de 10 K, considerando o produto das funções de distribuição do campo de anisotropia $F_{a,b}(H)$ e interação partícula-partícula $f_{a,b}(H)$. Nessa temperatura (10 K), faz-se necessário essas considerações, pois abaixo de T_B há interação partícula-partícula. As contribuições das funções $F_{a,b}(H)$ e $f_{a,b}(H)$, mostradas na figura 7.20, dão os parâmetros da interação partícula-partícula e o campo coercivo (h_c).

Acima da temperatura de bloqueio (T_B) as partículas não interagem umas com as outras e não formam agregados, pois $h_c=0$; quando forma agregados $h_c \neq 0$, a partícula interage uma com a outra. É importante observar que T_B não é um valor discreto, existe uma polidispersão (ver figura 7.12). O efeito da polidispersão também é observado em experimentos de espectroscopia Mössbauer. Contudo, abaixo de T_B , as partículas passam a ser ordenadas e têm $h_c \neq 0$, devido à interação partícula-partícula ou a multidomínio magnéticos, surgindo a histerese; na temperatura ambiente, a maioria das partículas são superparamagnéticas, portanto não se observa histerese. A figura 7.21 mostra os resultados experimentais estimados do campo coercivo (h_c médio dos trechos X e Y), em função da temperatura, para o fluido magnético SL, onde é possível observar o decréscimo do h_c com o aumento da temperatura.

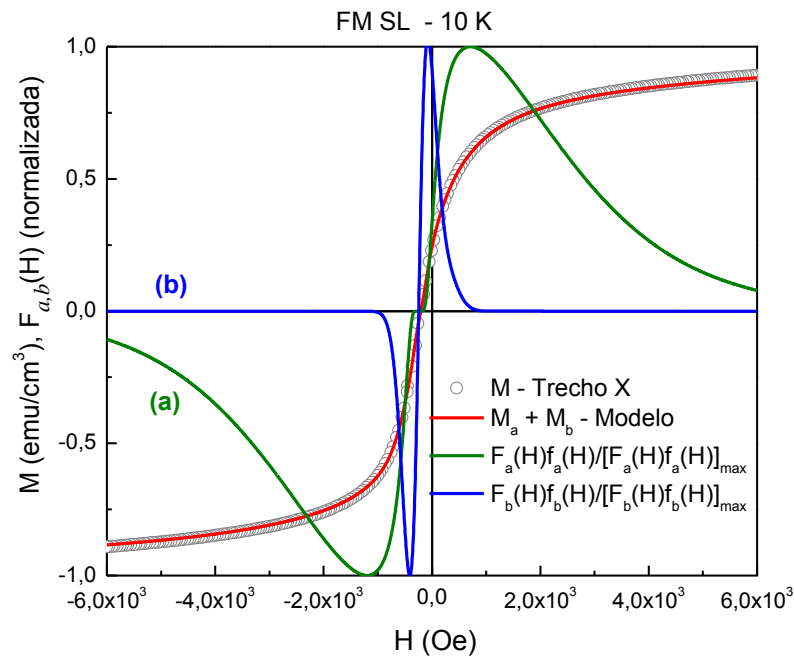


Figura 7.20 – Curva de magnetização normalizada M/M_s para amostra de fluido magnético SL, à temperatura de 10 K, com a contribuição das funções de ajuste identificadas na figura.

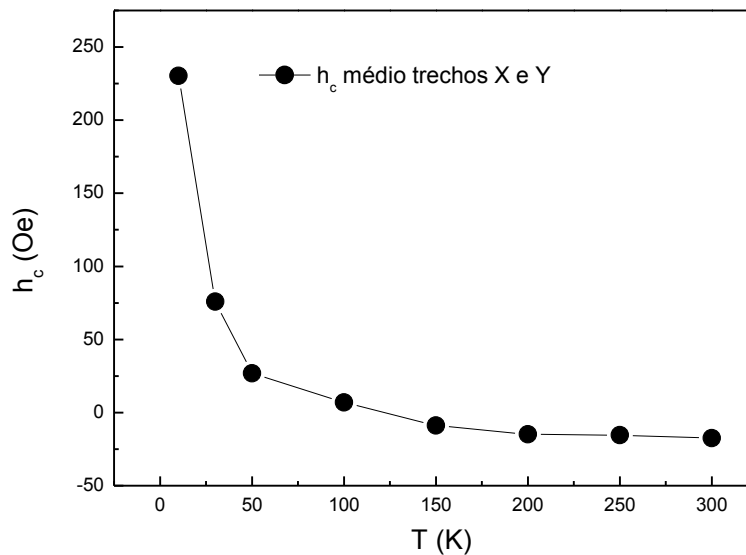


Figura 7.21 – Campo coercivo experimental médio para os trechos X e Y.

A partir dos valores experimentais estimados do campo coercivo (h_c), mostrados na tabela 7.2, observamos que o valor à temperatura ambiente (300 K) é praticamente desprezível comparado com o valor observado a temperatura de 10 K. Os valores experimentais de h_c apresentados na tabela 7.2 foram considerados para realizar o ajuste

teórico utilizando o modelo introduzido neste trabalho. A diferença nos h_c , entre os trechos X e Y, em algumas temperaturas pode ser devido a erro de estimativa.

Tabela 7.2 – Valores experimentais de h_c obtidos para os trechos X e Y.

T (K)	h_c (Oe) – trecho X	h_c (Oe) – trecho Y
10	-244,85	215,60
30	-76,10	75,60
50	-25,40	28,30
100	-4,75	9,05
150	12,90	-4,70
200	16,80	-12,85
250	13,20	-17,70
300	17,85	-17,20

Também dos dados de magnetização, temos os resultados das curvas FC e ZFC, para a amostra de fluido magnético SL, apresentados anteriormente na figura 7.8. A temperatura de bloqueio (T_B) estimada nas curvas ZFC e FC da amostra de fluido magnético SL ($T_B \sim 100$ K, $H \sim 100$ Oe), está próxima da T_B ajustada da magnetização apresentada na tabela 7.1, e próxima da T_B ajustada na ressonância paramagnética eletrônica ($T_B = 135$ K), figura 7.7. Lembramos que a temperatura de bloqueio aferida das curvas FC e ZFC depende do campo constante aplicado (DUTTA et al., 2004).

A temperatura onde as curvas FC e ZFC se juntam (figura 7.8) é em aproximadamente 223 K. Esse ponto de junção das curvas FC e ZFC para este fluido, supomos estar associado ao descongelamento da amostra e não devido à passagem por T_B , conforme previamente discutido. Quando as curvas FC e ZFC coincidem as partículas giram devido ao descongelamento do solvente.

Para concluir as análises de magnetização, consideremos a figura 7.22, que mostra a diferença nos resultados das medidas de magnetização entre as temperaturas de 10 e 300 K, para os trechos X e Y, do fluido magnético SL, ajustada utilizando a contribuição devido a susceptibilidade, equação 7.5, onde para esse ajuste predomina os termos da susceptibilidade da equação 7.11, a seguir. A figura 7.22 apresenta as contribuições das funções $F_{a,b}(H)$ e $f_{a,b}(H)$, sendo que para as curvas denominadas a) temos o produto das funções $[F_{a,b}(H)f_{a,b}(H)]$, e em b) apenas a contribuição da função $f_{a,b}(H)$. Esta diferença (10 – 300 K) nos fornece a contribuição da susceptibilidade, que neste caso é devido à contribuição de

aglomerados de partículas do tipo a e b . A diferença na magnetização entre as temperaturas de 10 e 300 K é essencialmente devida a susceptibilidade. Esse resultado também é observado nos dados de magnetização da amostra de nanocompósito de albumina, a ser publicado, considerando a diferença na magnetização das temperaturas de 5 e 300 K (figura 7.23).

$$\Delta M \sim \chi(\text{rot}) \sim Q_{a,b} M_s^p \phi(D) Y_{a,b} \bar{N}_V \left[\frac{B_h}{H_{a,b}^M} f_{a,b}(H) F_{a,b}(H) \right], \quad (7.11)$$

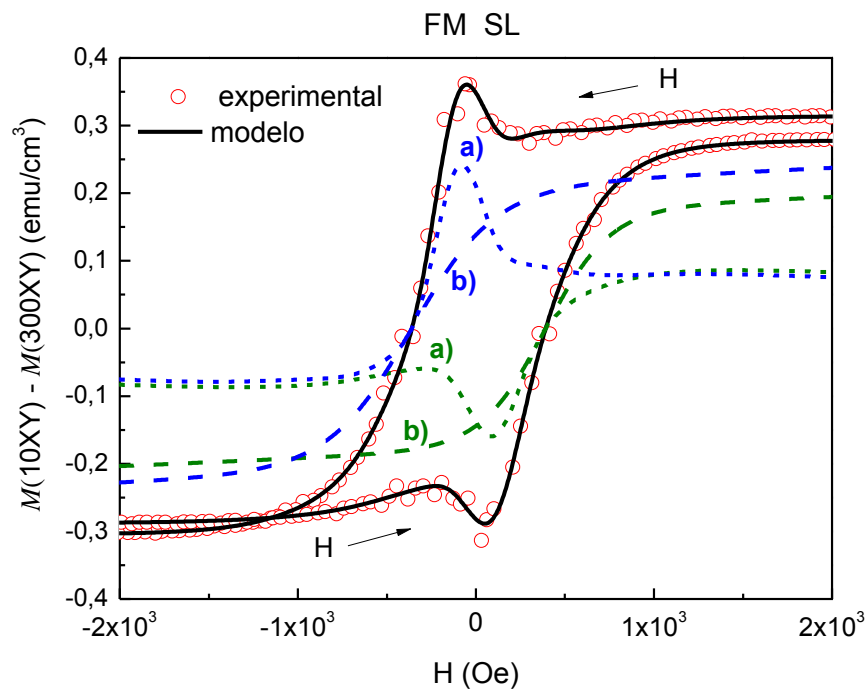


Figura 7.22 – Diferença na magnetização entre as temperaturas 10 e 300 K, para os trechos X e Y, da amostra de fluido magnético SL.

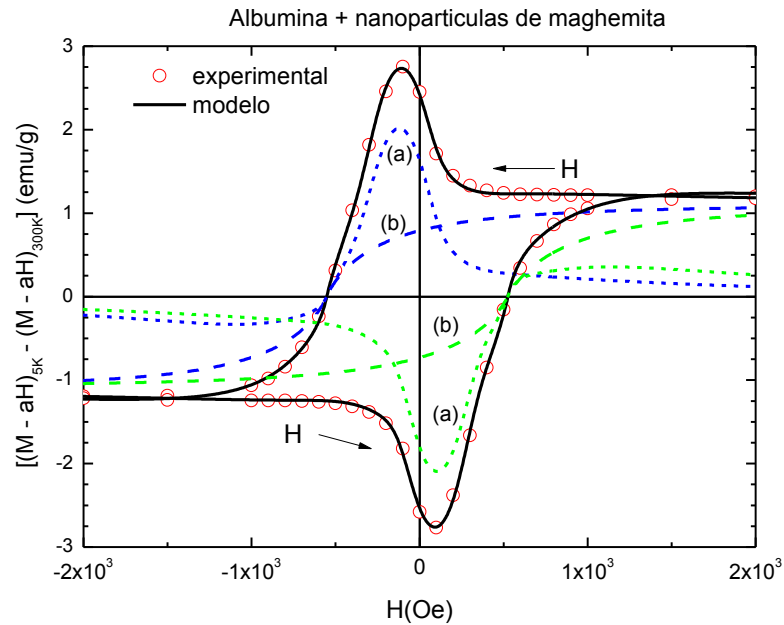


Figura 7.23 – Diferença na magnetização entre as temperaturas de 5 e 300 K, para a amostra de nanocompósito de albumina (FIGUEIREDO, 2009).

Associando os dados de magnetização com ressonância paramagnética eletrônica é possível tirar informações sobre o valor da temperatura de bloqueio do material. As técnicas de ressonância paramagnética eletrônica e magnetização dão as mesmas informações, a menos do tempo de observação da técnica quando considerado. Utilizando as várias técnicas aumentamos a janela de observação, melhorando a percepção da natureza magnética das partículas e as interações entre elas.

7.3 – Análise dos resultados de birrefringência

Utilizando o modelo proposto na seção 3.2.1, os dados experimentais de birrefringência magnética estática (BME) foram analisados e o ajuste, com suas respectivas contribuições, avaliado.

De acordo com o modelo proposto, equação 3.21, temos a contribuição da magnetização efetiva para a birrefringência dada da mesma maneira que para a magnetização, idem a equação 3.25 (OLIVEIRA, 2013):

$$M_s^{ef} = M_s^p Q_{a,b} \left\{ 1 + Q_{a,b} M_s^p \phi(D) Y_{a,b} \bar{N}_v \left[B_i + \frac{B_h}{H_Q^M} g_{a,b}(H) G_{a,b}(H) \right] \right\}, \quad (7.12)$$

onde a susceptibilidade rotacional $[\chi_{a,b}(rot)]$ é dada por:

$$\chi_{a,b}(rot) = Q_{a,b} M_s^p \phi(D) Y_{a,b} \bar{N}_v \left[B_i + \frac{B_h}{H_Q^M} g_{a,b}(H) G_{a,b}(H) \right] \quad (7.13)$$

e a permeabilidade magnética rotacional pela equação:

$$\mu(rot) = \mu_0 [1 + \chi_{a,b}(rot)]. \quad (7.14)$$

A função de interação partícula-partícula $g_{a,b}(H)$ é, como na equação 3.26 (OLIVEIRA, 2013):

$$g_{a,b}(H) = \tanh \left(\frac{\pi D^3 Q_{a,b} M_s^p \bar{N}_v \phi(D) Y_{a,b} H}{6k_B T} \right), \quad (7.15)$$

e a função de distribuição do campo de anisotropia $G_{a,b}(H)$ dada por, idêntica equação 3.27 (OLIVEIRA, 2013):

$$G_{a,b}(H) = A_i + \exp \left[\frac{-\ln^2(H / H_{a,b}^M)}{2\sigma_{a,b}^2} \right], \quad H > 0. \quad (7.16)$$

A função 7.16 pode ser expressa, alternativamente, por (idem equação 3.28):

$$\begin{cases} G_{a,b}(H) = A_i + \{1 - [\tanh(C_{a,b} W_{a,b})]^2\} \\ W_{a,b} = (H_{a,b}^M / H) + (H / H_{a,b}^M) \end{cases}, \quad \text{para } 0 < H < 0, \quad (7.17)$$

onde A_i é uma constante inicial da função.

A figura 7.24 apresenta o resultado proveniente do ajuste com o modelo para birrefringência magnética estática (equação 3.21), para o fluido magnético SL na diluição 1:8. Na figura as funções $G_{a,b}(H)$ utilizadas para ajuste são do tipo da equação 7.17. Os símbolos representam os dados experimentais, intensidade do sinal de birrefringência normalizado com o sinal de saturação (I_s), enquanto que a linha sólida (preta) o ajuste segundo o modelo. As linhas, vermelha e azul representam a distribuição das funções $G_a(H)$ e $G_b(H)$, respectivamente.

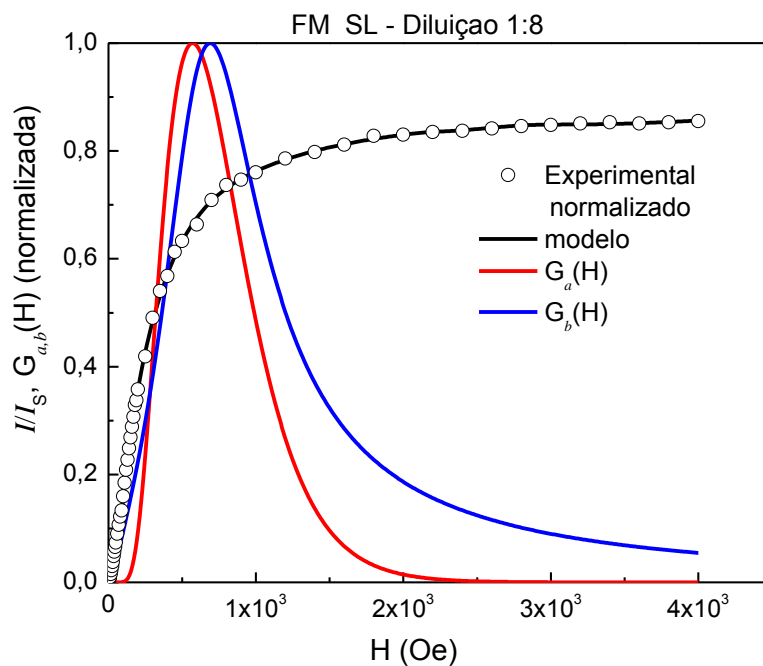


Figura 7.24 – Birrefringência magnética estática normalizada para a amostra SL, na diluição de 1:8, em função do campo magnético aplicado. Os símbolos representam os dados experimentais e a linha cheia (preta) o ajuste segundo o modelo (equação 3.21).

No fluido magnético pode haver interação de partículas na forma de aglomerados e partículas isoladas. Logo, para verificar tal situação, foi considerada a função 7.15 e obtida a contribuição ao sinal de birrefringência, decorrente da presença de partículas isoladas e de aglomerados presentes na amostra de fluido magnético SL (figura 7.25). O resultado apresentado na figura 7.25 mostra que a fração dos aglomerados de partículas do tipo a (F_a) e do tipo b (F_b), são respectivamente, 23% e 53%, enquanto que 24% são de partículas isoladas (F_p). Na figura 7.26 temos uma ampliação da figura 7.25 no trecho para baixos campos, onde observamos que para baixos campos o sinal das contribuições da birrefringência tende para contribuição linear.

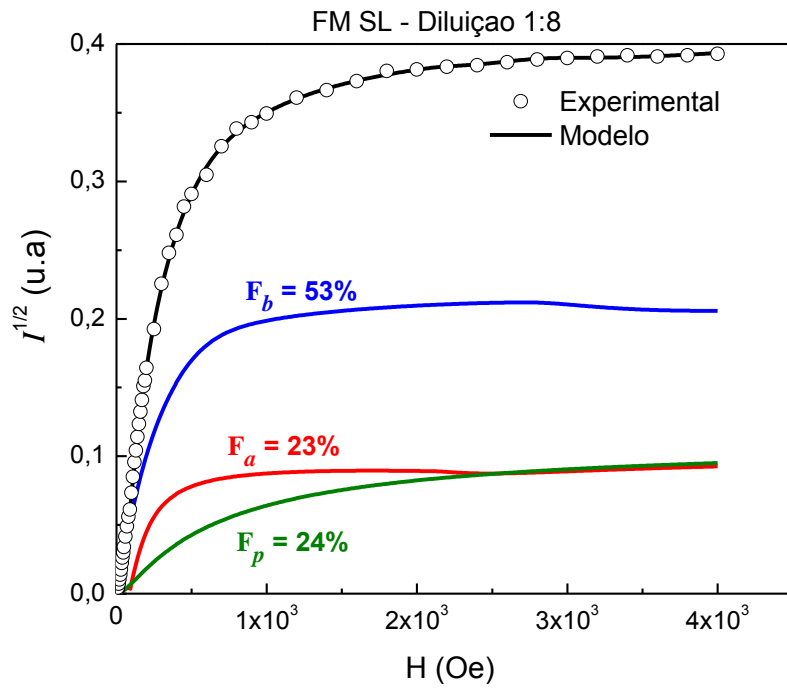


Figura 7.25 – Birrefringência magnética estática para a amostra SL considerando a fração de aglomerados do tipo a , do tipo b e partículas isoladas (p).

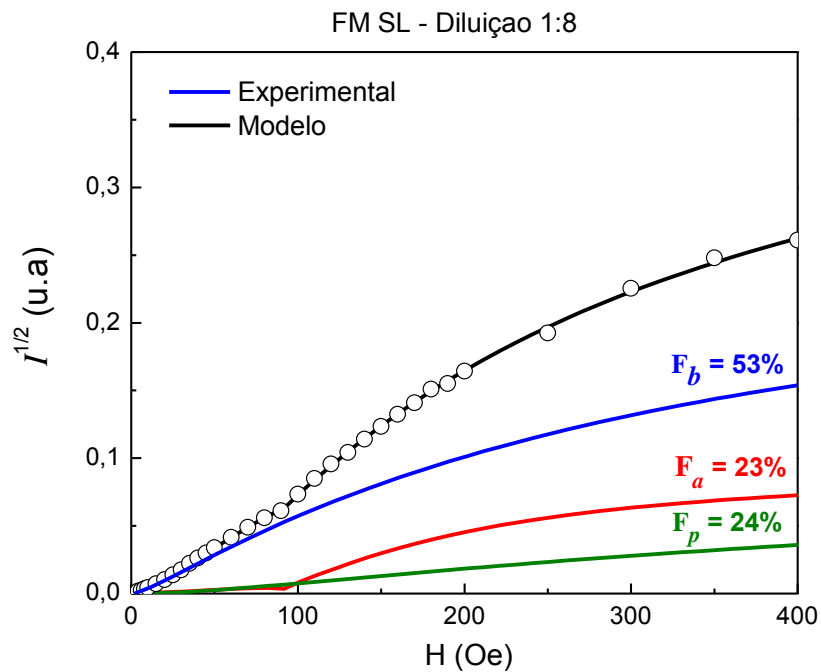


Figura 7.26 – Ampliação do sinal de birrefringência magnética estática para baixos campos da amostra SL considerando a fração de aglomerados do tipo a , do tipo b e partículas isoladas (p).

Os pontos que merecem destaque nos dados de birrefringência magnética estática da figura 7.25 são, que a fração de aglomerados do tipo a possui Q_a da ordem de duas partículas. Da mesma forma, os aglomerados do tipo b dão Q_b igual a duas partículas. Ambas as frações de aglomerados são de dímeros onde a partir desta análise, concluímos que para os aglomerados tipo b (curva azul da figura 7.26) a orientação é tipo coerente, enquanto que para os aglomerados tipo a (curva vermelha da figura 7.26) a orientação é do tipo *fanning*. O dímero coerente é muito sensível ao campo, logo ele responde rapidamente ao campo aplicado, como podemos observar na figura 7.26, ao contrário dos dímeros de orientação *fanning*, que responde fracamente ao campo aplicado.

Para efeito de comparação com os resultados aqui apresentados para o fluido magnético SL, foram utilizados os dados da medida de birrefringência do fluido magnético denominado PAB01 (partículas magnéticas recobertas com ácido oleico e dispersas em óleo isolante parafínico). O fluido magnético SL foi produzido utilizando o mesmo procedimento padrão do fluido PAB01, fluido este que mostrou excelente estabilidade, propriedade tão importante para aplicação pretendida desses fluidos, como óleo refrigerante em transformadores. A síntese do fluido PAB01, assim como sua caracterização básica, foi descrita nos trabalhos de Silva (2009) e Leite (2009).

Na figura 7.27, temos os dados de birrefringência normalizados para a amostra de fluido magnético PAB01, na temperatura de 300 K, com varredura de campo aplicado no intervalo de -4 kOe a 4 kOe, conforme procedimento indicado na figura 7.29. Os símbolos na figura mostram os dados experimentais, a linha contínua preta sobre os símbolos mostra a curva ajustada considerando o modelo (equação 3.21), tomando a soma das contribuições da birrefringência Δn_a (linha tracejada verde) e Δn_b (linha tracejada rosa). A fração de partículas no fluido que estão nos aglomerados do tipo a e do tipo b , tiradas do ajuste com as funções da equação 7.12, foram respectivamente, $F_a=42,3\%$ e $F_b=57,7\%$. Na figura 7.27, a função $G_a(H)$ em vermelho é do tipo tangente hiperbólica, e $G_b(H)$ em azul, do tipo lorentziana.

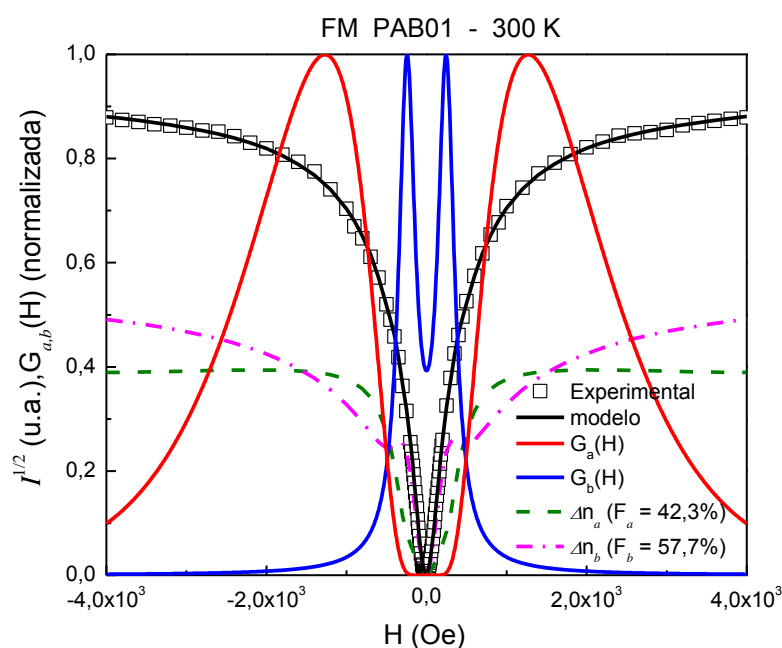


Figura 7.27 – Birrefringência magnética estática normalizada para a amostra de fluido magnético PAB01, na temperatura de 300 K, com varredura de campo no intervalo de -4 kOe a 4 kOe .

Assim, como na figura 7.27, na figura 7.28 temos os dados de birrefringência normalizados para a amostra de fluido magnético PAB01, na temperatura de 300 K, agora com varredura de campo aplicado no intervalo de 4 kOe a -4 kOe , conforme procedimento indicado na figura 7.29. Os símbolos na figura 7.28 mostram os dados experimentais, a linha contínua preta sobre os pontos experimentais representa o ajuste usando o modelo (equação 3.21), considerando a soma das contribuições da birrefringência Δn_a (linha tracejada verde) e Δn_b (linha tracejada rosa). A fração de partículas no fluido que estão nos aglomeradas do tipo a e do tipo b , tiradas do ajuste com a função da equação 7.12, foram respectivamente, $F_a=44,7\%$ e $F_b=55,3\%$. A função $G_a(H)$ em vermelho é do tipo tangente hiperbólica e $G_b(H)$ em azul, do tipo lorentziana, como mostra o gráfico da figura 7.28. Os resultados das medidas de birrefringência das figuras 7.27 e 7.28, possibilitam observar o efeito da viscosidade magnética, que serão comparados com os resultados das medidas de magnetização.

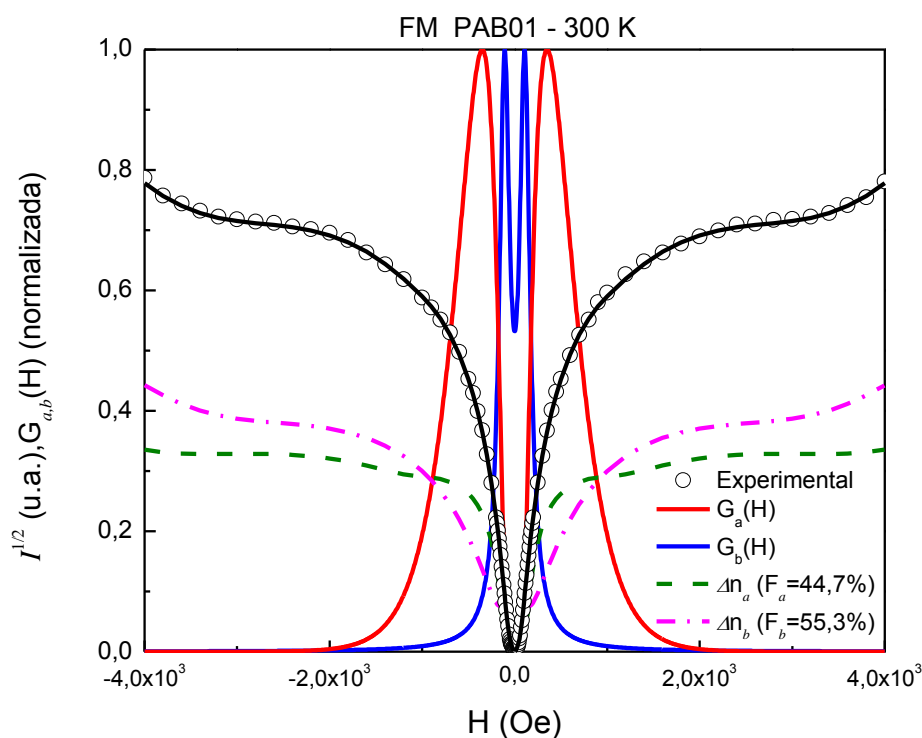


Figura 7.28 – Birrefringência magnética estática normalizada para a amostra de fluido magnético PAB01, na temperatura de 300 K, com varredura de campo no intervalo de 4kOe a – 4 kOe.

A figura 7.29 mostra os dados de birrefringência magnética estática para a amostra de fluido magnético PAB01, durante o procedimento de um ciclo de varredura de campo completo, os ciclos separados foram apresentados nas figuras 7.27 e 7.28. Nesse experimento foi aplicado à amostra um campo magnético de – 4 kOe, onde foi aguardado um tempo de aproximadamente 20 minutos para obter a curva A e A', variando o campo aplicado no intervalo de $-4 \text{ kOe} < H < 4 \text{ kOe}$. Ao atingir o campo máximo de 4 kOe, retiramos a amostra, submetemos esta ao ultrassom por 20 minutos para em seguida repetir o experimento começando agora de 4 kOe. Aguardamos aproximadamente 20 minutos no campo de 4 kOe para reverter o sentido do campo de 4 kOe a – 4 kOe, gerando a curva B e B', fechando assim o ciclo de medida. A duração do experimento de A a A' e de B a B', foi de aproximadamente 80 minutos. Os resultados mostram claramente o efeito da viscosidade magnética na permeabilidade magnética, tipo after-effect (CULLITY; GRAHAM, 2009), representando o fenômeno em que a magnetização é parcialmente atrasada após a aplicação de um campo magnético. Isso aparece tanto nos resultados de birrefringência magnética estática, da figura 7.29, como nos resultados experimentais das curvas de magnetização à temperatura ambiente,

para a amostra de fluido magnético SL, figuras 7.30 e 7.31, quando as curvas não coincidem após a aplicação do campo.

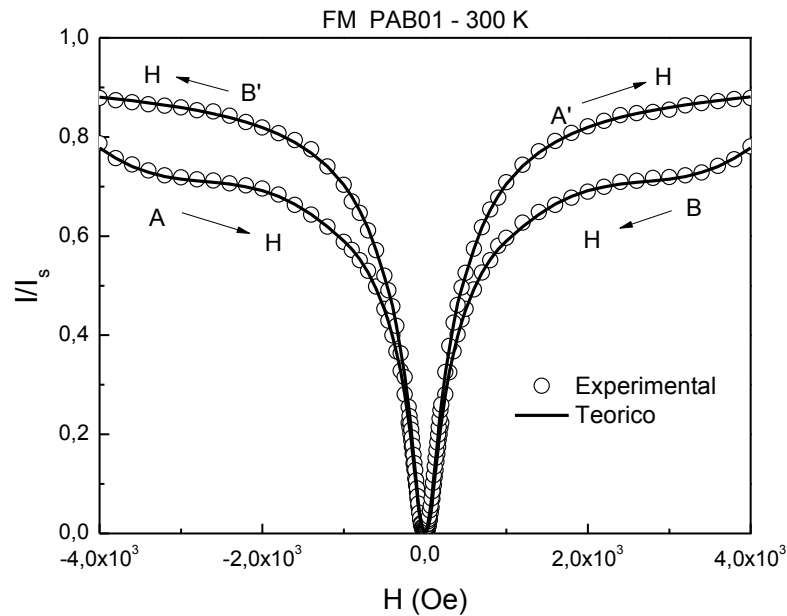


Figura 7.29 – Birrefringência magnética estática para amostra de fluido magnético PAB01, variando o campo aplicado para um ciclo completo no intervalo $-4 \text{ kOe} < H < 4 \text{ kOe}$ (efeito da viscosidade magnética).

O modelo utilizado no ajuste da figura 7.29, trecho A' e B' leva em conta a contribuição da susceptibilidade da equação 7.13. Nos trechos A e B da figura 7.29, o modelo utilizado da birrefringência magnética estática (equação 3.21), leva em consideração na equação 7.13, a contribuição devida a viscosidade magnética dada por:

$$\chi_{a,b}(\text{rot}) = Q_{a,b} M_s^p \phi(D) Y_{a,b} \bar{N}_V \left[B_i \exp(-cH^2) + \frac{B_h}{H_Q^M} g_{a,b}(H) G_{a,b}(H) \right], \quad (7.18)$$

onde o termo $B_i \exp(-cH^2)$ é o termo (contribuição da viscosidade magnética) responsável, pelo ajuste deste resultado, sendo c uma constante.

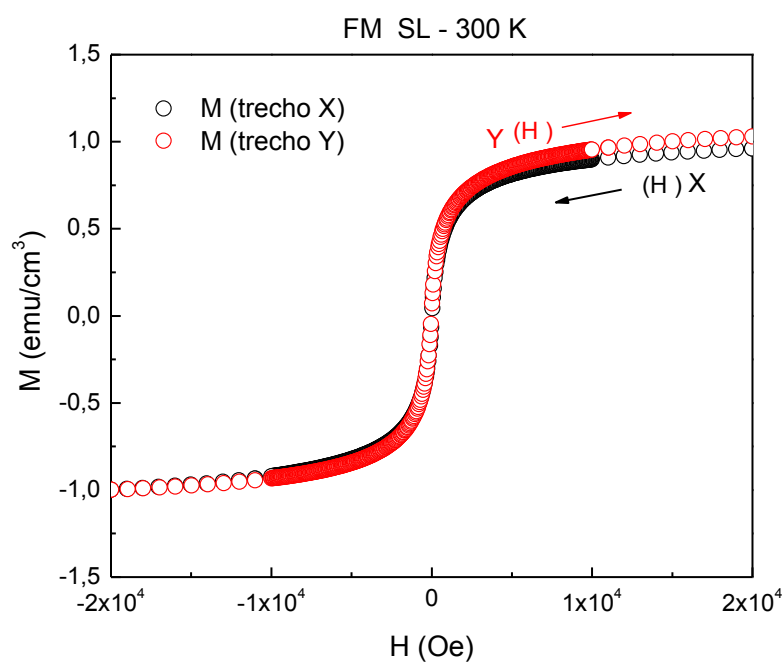


Figura 7.30 – Curva de magnetização para amostra de fluido magnético SL à temperatura ambiente, trechos X e Y (efeito da viscosidade magnética).

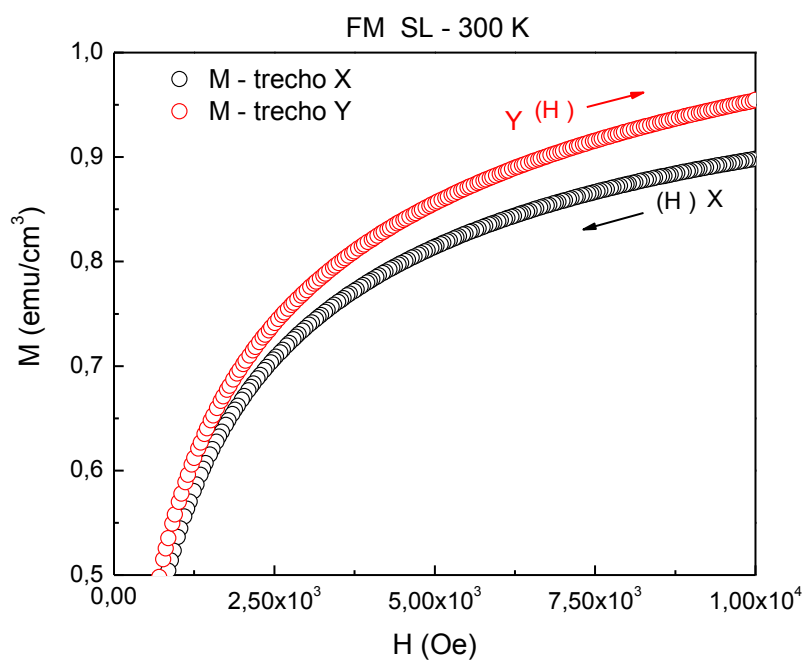


Figura 7.31 – Ampliação da curva de histerese da figura 7.30 em baixos campo, trecho positivo, para amostra de fluido magnético SL à temperatura ambiente, trechos X e Y (efeito da viscosidade magnética).

Adotando os resultados da susceptibilidade (valor teórico) ajustados na curva experimental da birrefringência magnética e magnetização e fazendo as derivadas de ambos, teremos os resultados apresentados, respectivamente nas figuras 7.32 e 7.33.

Na figura 7.32, temos a derivada (normalizada) da contribuição da susceptibilidade rotacional para a curva de birrefringência em função do campo aplicado, para o fluido magnético PAB01, figura 7.27. A birrefringência é mais sensível que a magnetização em relação à rotação do material magnético da amostra, revelando claramente a contribuição da susceptibilidade rotacional. Da mesma forma que para o fluido PAB01, a figura 7.33 mostra a derivada normalizada da contribuição da susceptibilidade rotacional na curva de magnetização em função do campo aplicado, trecho X, do fluido magnético SL, na temperatura ambiente (ver figura 7.16).

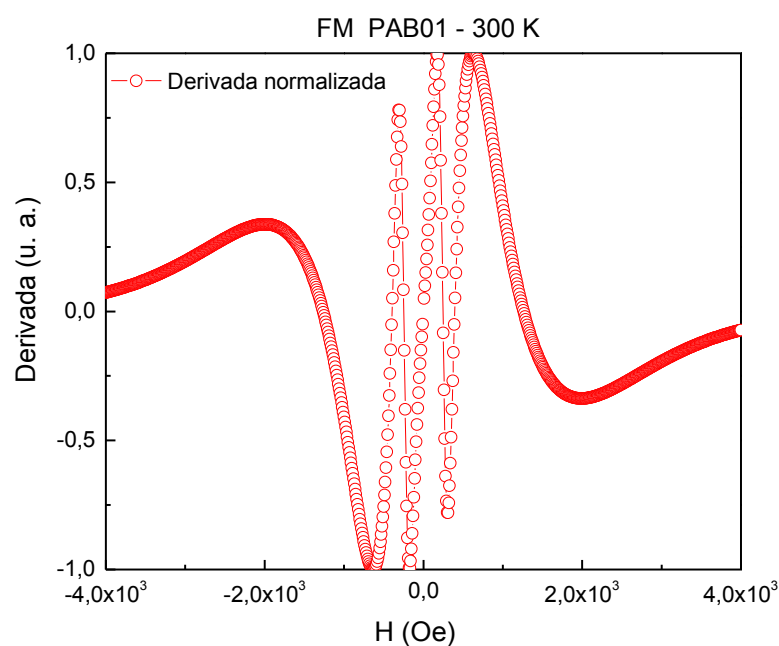


Figura 7.32 – Derivada normalizada da contribuição da susceptibilidade rotacional na curva de birrefringência em função do campo aplicado.

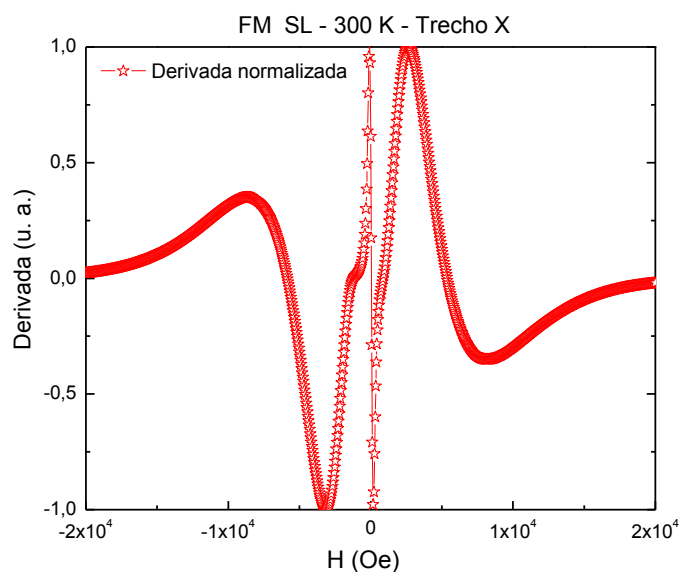


Figura 7.33 – Derivada normalizada da contribuição da susceptibilidade rotacional na curva de magnetização (trecho X), do fluido SL, em função do campo aplicado.

As figuras 7.32 e 7.33 mostram a semelhança na “assinatura” dos resultados da primeira derivada da curva de absorção da ressonância paramagnética eletrônica para o mesmo tipo material magnético (figura 7.34), a menos de uma fase, pois as mesmas tem origem na susceptibilidade. O resultado de ressonância paramagnética eletrônica, figura 7.34, está associado à contribuição da susceptibilidade magnética.

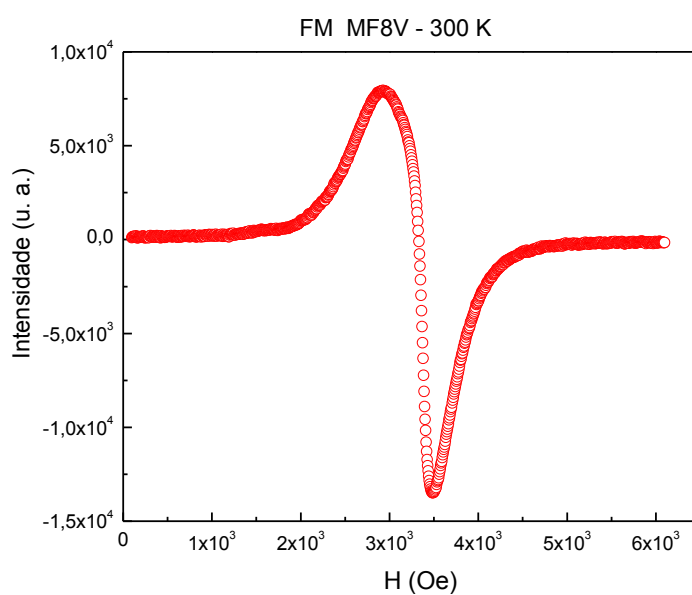


Figura 7.34 – Espectro (primeira derivada da curva de absorção) do fluido magnético MF8V à temperatura ambiente.

O modelo apresentado neste trabalho foi testado em duas técnicas diferentes, magnetização e birrefringência magnética estática, mostrando ainda consistência com os dados das medidas de ressonância paramagnética eletrônica. Assim, é possível estimar o comportamento magnético do material quando analisado por ressonância magnética e vice-versa. Desconhecemos na literatura, até o momento, uma análise abrangendo três técnicas como, ressonância magnética eletrônica, magnetização e birrefringência magnética estática, uma complementando a outra. O ajuste dos dados de ressonância magnética obtido considerando quatro contribuições no campo de ressonância é coerente com as informações obtidas da análise de magnetização e birrefringência magnética estática, realizado para as amostras estudadas.

Conclusões e Perspectivas

Com o intuito de estudar as propriedades magnéticas de nanopartículas de maghemita funcionalizadas e dispersas em óleos magnéticos isolantes, usando as técnicas experimentais de magnetização, birrefringência magnética estática e ressonância paramagnética eletrônica, foram realizadas as análises dos resultados experimentais e chegamos às conclusões a seguir.

Do estudo da ressonância paramagnética eletrônica pode-se concluir que o comportamento das nanopartículas magnéticas é igual para os fluidos à base de óleo mineral e vegetal, independente do tipo de solvente. O estudo do campo de ressonância em função da temperatura (figura 7.7) forneceu informações sobre as temperaturas de transição das amostras estudadas, uma transição relativa ao magnetismo das partículas, fase magneticamente ordenada para fase desordenada; e outra devido à rotação das partículas no solvente (decorrente da transição sólido-líquido); além de possibilitar estimar a temperatura de bloqueio (T_B) do sistema.

Com relação ao estudo da magnetização concluímos que devido à polidispersão no diâmetro observamos uma polidispersão na temperatura de bloqueio, e que devido à distribuição na temperatura de bloqueio temos que considerar o seu efeito no estudo das propriedades magnéticas desses materiais em função da temperatura ($M \times T$).

O valor da temperatura de bloqueio, decorrente do ajuste dos resultados de magnetização em função da temperatura, e dos resultados de ressonância paramagnética eletrônica, podem ser comparados, sendo que a temperatura de bloqueio, estimada a partir das curvas ZFC e FC da amostra de fluido magnético SL ($T_B \sim 100$ K), está próxima do valor de $T_B = 117$ K ajustado a partir da curva de magnetização, cujos dados são apresentada na tabela 7.1, e próxima do valor da temperatura de bloqueio ajustada na ressonância paramagnética eletrônica ($T_B \sim 135$ K), figura 7.7. Portanto, concluímos que o valor de T_B médio fica em

torno de 117 K. As pequenas diferenças encontradas entre as temperaturas de bloqueio das duas técnicas podem ser devidas ao tempo de medida característico de cada técnica experimental.

O valor para temperatura crítica (T_c) estimada a partir da média da curva de magnetização (trechos V, X e Y), de acordo com a tabela 7.1 ($T_c = 500$ K e $T_c = 495$ K), pode ser comparado com o valor estimado a partir do experimento de ressonância paramagnética eletrônica na curva associada às partículas superparamagnéticas ($T_c = 485$ K), figura 7.7. Na diferença entre a magnetização a 10 K e 300 K comprovamos a inclusão, no modelo, do termo da susceptibilidade, sendo esta diferença devida exclusivamente à susceptibilidade rotacional. Evidenciamos, também, no modelo da magnetização, à temperatura ambiente, a necessidade de inserir a contribuição da susceptibilidade (figura 7.13).

A cerca do estudo de birrefringência magnética estática chegamos as seguintes conclusões, que o efeito da viscosidade magnética é observado nos resultados de birrefringência magnética estática (figura 7.29) e comprovado também no estudo das medidas de magnetização (figura 7.31). O estudo da derivada da contribuição da susceptibilidade rotacional resultante do ajuste, tanto nas curvas de magnetização quanto na birrefringência magnética estática, indicam o mesmo comportamento observado na derivada das curvas de ressonância paramagnética eletrônicas destes materiais.

Concluimos que o modelo apresentado tanto para magnetização, quanto para birrefringência magnética estática, se aplica muito bem para o estudo dos fluidos magnéticos à base de óleo.

Como perspectivas futuras deste trabalho, sugere-se a análise dos espectros de ressonância paramagnética eletrônica dos fluidos magnéticos na faixa de temperaturas de 5 a 300 K, nas bandas L, S e X, utilizando equipamento de EPR adquirido recentemente pelo IF/UnB. Este equipamento permitirá fazer uma varredura completa em todo o intervalo de campo aplicado $0 < H < 0$, na variação de diferentes frequências (banda L, S e X), possibilitando uma melhor análise de sistemas nanoestruturados.

Referências

AN, S. Y.; SHIM, IN-B.; KIM, C. S. Easy synthesis and characterization of $\gamma - Fe_2O_3$ nanoparticles for biomedical applications. **J. Appl. Phys.** v. 97, n. 10Q909, p. 10Q909-1 – 10Q909-3. maio. 2005.

ABRAMOFF, M. D; MAGALHÃES, P. J; RAM, S. J. Image Processing with ImageJ. **Biophot. Internat.** v. 11, p. 36-42. jul. 2004.

AHARONI, A. Effect of surface anisotropy on the exchange resonance modes. **J. Appl. Phys.** v. 81, p. 830-833. jan. 1997.

ALVES, K. M. B; GARG, R.; GARG, V. K. A Mössbauer Resonance study of Brazilian Childrenite. **Rev. Ens. Fís.** v.3, n. 1. mar. 1981.

AUERNHAMMER, G. K.; BRAND, H. R. Thermal convection in a rotating layer of a magnetic fluid. **Eur. Phys. J. B.** v. 16, p. 157-168, 2000.

BACRI, J. C.; PERZYNSKI, R. Magnetic fluids in devices. **Magnetic Fluids and Powders - New Technological Materials.** Minsk, U.S.S.R. p. 13, 1991.

BACRI, J. C.; PERZYNSKI, R. Magnetic fluids and applications handbook. Berkovski B (editor in chief). **Magnetic fluids and applications handbook.** Paris: Begell house, inc, 1996.

BAKUZIS, A. F.; MORAIS, P. C.; PELEGRINI, F. Surface and exchange anisotropy fields in MnFe₂O₄ nanoparticles: Size and temperature effects. **J. Appl. Phys.** v. 85, n. 10, p. 7480-7482. maio. 1999.

BAKUZIS, A. F.; SKEFF NETO, K.; SILVA, L. P.; AZEVEDO R. B.; MORAIS P. C. Experimental evidence of monomer contribution to the static magnetic birefringence in magnetic fluids. **J. Appl. Phys.** v. 90, p. 891-895, 2001.

BAKKER, P. M. A.; GRAVE, E.; VANDENBERGHE, R. E.; BOWEN, L. H. Mossbauer study of small-particle maghemite. **Hyperfine Interact.** v. 54, n. 1-4, p.493-498, 1990.

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

BERGER, P.; ADELMAN, N. B.; BECKMAN, K. J.; CAMPBELL, D. J.; ELLIS, A. B.; LISENSKY, G. C. Preparation and Properties of an Aqueous Ferrofluid. **J. Chem. Educ.** v. 76, n. 7, p. 943-948. jul. 1999.

BERKOVSKI, B.; BASHTOVOY, V. **Magnetic Fluids and Applications Handbook.** New York: Begell House, 1996.

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

BODKER, F.; MORUPT, S.; OXBORROW, C. A.; LINDEROTH, S.; MADSEN, M. B.; NIEMANTSVERDIET, J. W. Mossbauer studies of ultrafine iron-containing particles on a carbon support. **J. Phys. Condens. Matter.** v. 4, p. 6555-5568. abr. 1992.

BORCIA, L. D.; CERCHEZ, M.; STANCU, AL.; TUNG, L. D.; SPINU, L. Analytical and experimental study of identification of Preisach-Néel-type models for magnetic nanoparticles system. **J. Appl. Phys.** v. 93, p. 6823-6825, 2003.

BORBÁTH, I.; KACSÓ, Z.; DÁVID, L.; POTENCZ, I.; DOINA BICA; OANA MARINICA; VEKÁS, L. Applications of magnetic nanofluids in rotating seals. Convergence of micro- and nanoengineering. Bucharest; **Romanian Academy Publ.House**. p. 200-210, 2006.

BUTTER, K.; BOMANS, P. H. H; FREDERICK, P. M.; VROEGE G. J.; PHILIPSE, A. P. Direct observation of dipolar chains in iron ferrofluids by cryogenic electron microscopy. **Nature materials**. v. 2, p. 88-91, 2003.

CABUIL, V. Thèse, Université Pierre et Marie Curie, França, 1987.

CABUIL, C.; PERZYNSKI, R.; Magnetic Fluids and Applications Handbook, v. 1. Begell House Publishers, 1996.

CANNAS, C.; CONCAS, G.; GATTESCHI, D.; MUSINU, A.; PICCALUGA, G.; SANGREGORIO, C. How to tailor maghemite particle size in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - SiO_2 nanocomposites. **J. Mater. Chem**. v. 12, p. 3141-3146, 2002.

COHEN, R. L. **Applications of Mossbauer Spectroscopy**. New York: Academic Press, v. 1, 1976.

COLLINS, D.W.; DEHN, J. T; MULAY, L. N. Superparamagnetism and Mössbauer Spectroscopy: A Review an New Results on Iron Dispersion. Mossbauer effect Methodology. v. 3. Edited by I. J. Gruverman, Plenum Press, N. Y, 1967.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. ISBN: 3-527-30274-3, 2003.

CRANGLE, J. **The Magnetic Properties of Solids: The Structures and Properties of Solids** 6. London: Edward Arnold, 1977.

CUI, H.; REN, W. Low temperature and size controlled synthesis of monodispersed $\gamma - Fe_2O_3$ nanoparticles by an epoxide assisted sol-gel route. **J. Sol-Gel Sci. Technol.** v. 47, p. 81-84. fev. 2008.

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

CULLITY, B. D. GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2^o Ed. IEEE Press. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. ISBN 978-0-471-47741-9, 2009.

CUNHA, F. R.; SOBRAL, Y. D. C. Characterization of the physical parameters in a process of magnetic separation and pressure-driven flow of a magnetic fluid. **Physica A**. v. 343, p. 36-64. jun. 2004.

CUNHA, F. R. Sobre a importância dos escoamentos de fluidos magnéticos para aplicações tecnológicas e biomédicas. **Soc. Brasil. Prog. Cienc. (SBPC)**. 58^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência. Santa Catarina. jul. 2006.

CUNHA, F. R.; COUTO, H. L. G.; MARCELINO, N. B. A study on magnetic convection in a narrow rectangular cavity. **Magnetohydrodynamics**. v. 43, p. 421-428, 2007.

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

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

DROFENIK, M.; KRISTL, M.; MAKOVEC, D.; JAGLICIC, Z.; HANZEL, D. Sonochemically assisted synthesis of zinc-doped maghemite. **Ultras. Sonochem.** v. 15, p. 791-798, 2008.

DUTTA, P.; MANIVANNAN, A.; SEEHRA, M. S.; SHAH, N.; HUFFMAN, G. P. Magnetic properties of nearly defect-free maghemite nanocrystals. **Phys. Rev. B.** v. 70, p. 174428-1 174428-7, 2004.

EAGLEBURGMANN. **Magnetic fluid seal.** Disponível em: <http://www.ekk.co.jp/eng/product/semiconductor/catalog/EKK%20Magnetic%20fluid%20seal%20CAT%20N004E-11122.pdf>. Acessado em: 21/04/2013. 2013.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica – Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas.** Rio de Janeiro: Campus, 1998.

ELMORE, W. C. Ferromagnetic Colloid for Studying Magnetic Structures. **Phys. Rev.** v. 54, p. 309-310. jul. 1938.

FANYAO, QU.; OLIVEIRA, R. H.; MORAIS, P. C. Effects of nanocrystal shape on the surface charge density of ionic colloidal nanoparticles. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 272-276, p. 1668-1669, 2004.

FIGUEIREDO, L. C. **Sistemas magnéticos nanoparticulados a base de maghemita.** Tese (Doutorado) – Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

FONER, S. The vibrating sample magnetometer: Experiences of a volunteer. **J. Appl. Phys.** v. 79, p. 4740-4745, 1996.

GOLDEN, D. C.; MING, D. W.; BOWEN, L. H.; MORRIS, R. V.; LAUER JR., H. V. Acidified Oxalate and Dithionite Solubility and Color of Synthetic, Partially Oxidized Al-Magnetites and Their Thermal Oxidation Products. **Clays Clay Miner.** v. 42, n. 1, p. 53-62. fev. 1994.

GONÇALVES, G. R. R.; PEREIRA, A. R.; BAKUZIS, A. F.; SKEFF NETO, K.; PELEGRINI, F.; MORAIS, P. C. Magnetic Resonance of zinc-and copper-ferrite ionic magnetic fluids: temperature effects. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 226-230, p. 1896-1898, 2001.

GONÇALVES, G. R. R. **Caracterização magneto-óptica e magnética de fluidos magnéticos iônicos e surfactados.** Tese (Doutorado) – Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2004.

GRAVINA, P. P. **Estudo de fluidos magnéticos por birrefringência magnética.** Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2005.

GREENWOOD, N. N.; GIBB, T. C. **Mössbauer Spectroscopy.** 1 ed. Chapman and Hall Ltda - London, 1971.

GREAVES, C. A powder neutron diffraction investigation of vacancy ordering and covalence in gamma-Fe₂O₃. **J. Sol. State Chem.** v. 49, p. 325 - 333, 1983.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física – Óptica e Física Moderna.** Tradução Ronaldo Sérgio di Biasi. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC. v. 4. 2003.

KITTEL, C. Theory of the Structure of Ferromagnetic Domains in Films and Small Particles. **Phys. Rev.** v. 70, n. 11, p. 965-971. out. 1946.

KITTEL, C. Domain Theory and the Dependence of the Coercive Force of Fine Ferromagnetic Powders on Particle Size. **Phys. Rev. Lett.** v. 73, p. 810-811. fev. 1948.

KNOBEL, M. Partículas finas: Superparamagnetismo e Magnetoresistência Gigante. **Rev. Bras. Ens. Fís.** v. 22, n. 3, p. 387-395. set. 2000.

LACAVA, Z. G. M. Aplicações Biomédicas das nanopartículas magnéticas. In: DURAN, N., MATTOSO, 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.

LEITE, E. S. **Caracterização magnética de óleos magnéticos isolantes para aplicação em transformadores**. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

LEITE, E. S.; OLIVEIRA, A. C.; GARG, V. K.; SARTORATTO, P. P. C.; VIALI, W. R.; MORAIS, P. C. Mössbauer characterization of surface-coated magnetic nanoparticles for applications in transformers. **Hyperfine Interact.** v. 195, n. 1-3, p. 99-104, 2010.

LEITE, E. S.; SILVA, O.; SKEFF NETO, K.; SARTORATTO, P. P. C.; VIALI, W. R.; MORAIS, P. C. Use of magnetic resonance to investigate magnetic fluids for transformers application. **R. Mex. Fís.** v. S 58 (2), p. 249-252, 2012.

LIMA, E. JR.; BRANDL, A. L.; ARELARO, A. D.; GOYA, G. F. Spin disorder and magnetic anisotropy in Fe_3O_4 nanoparticles. **J. Appl. Phys.** v. 99, n. 083908. p. 083908-1–083908-9. mar. 2006.

LIQUIDS RESEARCH LIMITED. Disponível em:
<<http://www.liquidsresearch.co.uk/products/ferro.asp>>. Acesso em: 09 de setembro de 2008.

MACHALA, L.; ZBORIL, R.; GEDANKEN, A. Amorphous Iron (III) Oxides – A Review. **J. Phys. Chem. B.** v. 111, p. 4003-4018, 2007.

MANUAL B900 – 00092P. Fluido Envirotemp FR3. Cooper Power Systems. Disponível em:
<<http://www.cooperpower.com/Library/pdf/B90000092P.pdf>>. Acesso em: 07 de dezembro de 2007.

MASSART, R. Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media. **IEEE Translations.** . 17, n.2, p. 1247-1248, 1981.

MASSART, R. U. S. Patent 4 329 241. 1982.

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.

MELCHIOR, D.C; WILDEMAN, T.R.; WILLIAMSON, D.L. Mossbauer Investigation of the Transformations of the Iron Minerals in Oil Shale during Retorting. **Fuel** **61**, p. 516-22, 1982.

McCURRIE, R. A. **Ferromagnetic Materials Structure and Properties**. San Diego, Academic Press Limited, 1994.

MORAIS, P.C.; SKEFF NETO, K. Study of magnetism in fine particles of ferric hydroxysulfate by Mössbauer-spectroscopy. **J. Appl. Phys.** v. 54, n. 1, p. 307-314. jan. 1983.

MORAIS, P. C.; LARA, M. C. F. L.; SKEFF NETO, K. Electron spin resonance in superparamagnetic particles disperse in a non-magnetic matrix. **Philophos. Magaz. Let.** v. 55, n. 4, p. 181-183. ab. 1987.

MORAIS, P. C.; TRONCONI, A. L.; TOURINHO, F.A.; F. PELEGRINI. Investigation of the Brownian Relaxation and Hydrodynamic Radius in Magnetic Nanoparticles. **Solid State Commun.** v. 101, n. 9, p. 693-697, 1997.

MORAIS, P. C.; LIMA, E. C. K.; RABELO-D.; REIS A. C.; PELEGRINI F. Magnetic resonance of magnetite nanoparticles dispersed in mesoporous copolymer matrix. **IEEE Trans. Magn.** v. 36 p. 3038–3040, 2000a.

MORAIS, P. C.; TEIXEIRA, C. B.; SKEFF NETO, K.; AZEVEDO, R. B.; LACAVA, Z. G. M.; LACAVA, L. M. Magnetic behavior of zero-field-frozen ferrofluid. **Solid State Commun.** v. 114, p. 59-62. jan. 2000b.

MORAIS, P. C. Fluidos Magnéticos: Aplicações. IV Escola Brasileira de Magnetismo Jorge André Swieca. **Rede Nanobiotec**. MCT/CNPQ. 2003.

MORAIS P. C.; SANTOS J. G.; SKEFF NETO, K.; PELEGRINI F.; CUYPER M. Magnetic resonance of magnetic fluid and magnetoliposome preparations. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 293, p. 526-531. mar. 2005a.

MORRIS, R.V.; LAUER, Jr., H.V.; LAWSON, C. A.; GIBSON, E. K.Jr.; NACE, G.A.; STEWART, C. Spectral and Other Physicochemical Properties of Submicron Powders of Hematite (α -Fe₂O₃), Maghemite (γ -Fe₂O₃), Magnetite (Fe₃O₄), Goethite (α -FeOOH), and Lepidocrocite (γ -FeOOH) Chem.Abstr.103:9419W. **J. Geophys. Res., B** 90(B4), p. 3126-44, 1985.

MOSINIEWICZ-SZABLEWSKA, E.; SAFARIKOVA, M.; SAFARIK. I. Magnetic studies of ferrofluid-modified spruce sawdust. **J. Phys. D: Appl. Phys.** v. 40, p. 6490–6496. ago. 2007.

NBR 7034. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7034 – Classe térmica de isolamento sólida. 1981.

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. Non-Cristal. Sol.** v. 352, p. 3689-3691. ago. 2006.

OLIVEIRA, F. M. L. **Investigação de propriedades magnéticas e ópticas de fluidos magnéticos biocompatíveis.** Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

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

PANKHURST, Q. A.; THANH, N. K. T.; JONES, S. K.; DOBSON, J. Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. **J. of Phys. D: Appl. Phys.** v. 42, 224001 (15pp), 2009.

PAPAEFTHYMIU, G. C., DOMINGUEZ, A. B., SCORZELLI, R. B. Mossbauer characterization of iron oxide nanoclusters grown within aluminosilicate matrices. **Mat. Res. Soc. Symp. Proc.** v. 746, n. R5.1. 2003.

PAPAEFTHYMIU, G. C. Nanometer size clusters and particles: a comparative study of magnetic behavior. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 272-276, p. e1227-e1229, 2004.

PIRES, M. J. M. **Espectroscopia Mössbauer: Tópicos de Física da Matéria Condensada.** IF-Unicamp. 2004.

PORTNOV, A.M.; KOROVUSHKIN, V.V.; YAKUBOVSKAYA, N.YU. Stable Maghemite in Weathered Crust of Yakutia. Dokl. Akad. Nauk. 295 (1), p. 196-199. **Dokl. Acad. Sci.USSR, Earth Sci. Sect.** (Engl. Transl.) 295 (1), p. 154-157, 1987.

PROZOROV, T.; PROZOROV, R.; KOLTYPIN, YU.; FELNER, I.; GEDANKEN, A. Sonochemistry under an Applied Magnetic Field: Determining the shape of a magnetic particle. **J. Phys. Chem. B.** v. 102, p. 10165-10168, 1998.

RAJ, K.; MOSKOWITZ, R. FERROFLUIDICS CORPORATION. **Ferrofluid-cooled Electromagnetic Device and Improved Cooling Method.** US 5462685, 14. 1995.

REINO, L. A. T. **Fluídos magnéticos de maghemita em óleo isolante para utilização em transformadores de potência: Obtenção e avaliação de suas características químicas, físicas, reológicas, magnéticas e elétricas.** Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2012.

ROSENSWEIG, R. E. **Ferrohydrodynamics.** 1 ed. New York: DOVER, 1985.

ROSENSWEIG, R. E.; HIROTA, Y.; TSUDA, S.; RAJ, K. Study of audio speakers containing ferrofluid. **J. Phys.: Cond. Matt.** v. 20, 204147 (5pp), 2008.

SANTOS, J. G.; SILVEIRA, L. B.; GANSAU C.; BUSKE N.; MORAIS P. C. Magnetite-based biocompatible magnetic fluid: Temperature and concentration investigation using Magnetic Resonance. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 272-276, p. 2330–2331, 2004.

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. 10Q917, p. 10Q917-1 – 10Q917-2, 2005.

SEGAL, V. Colloidal Insulating and Cooling Fluid. ABB POWER T&D COMPANY INC. (USA). US 5863455, 14, Jul. 1997, 26. Jan. 1999.

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

SILVA, A. F. **Investigação de propriedades ópticas de óleos magnéticos isolantes.** Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

SILVA, O.; LIMA, E. C. D.; MORAIS P. C. Cadmium Ferrite Ionic Magneti Fluid: Magnetic Resonance Investigation. **J. Appl. Phys.** v. 93, p. 8456–8458, 2003.

SILVEIRA, L. B.; SANTOS, J. G.; PELEGRINI F.; GANSAU C.; BUSKE N.; MORAIS P. C. Magnetic Resonance Study of Zero-Field-Frozen Magnetite-Based Biocompatible Magnetic Fluid. **IEEE Trans. Magn.** v. 39, p. 2642–2644, 2003.

SILVEIRA, L. B. **Estudos de propriedades magnéticas de fluidos e Nanocompósitos magnéticos biocompatíveis.** Tese (Doutorado) – Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

SHILIOMIS, M.I. Magnetic Fluids. **Sov. Phys. Usp.** v. 17, p. 53-169, 1974.

SKEFF NETO, K.; MIRANDA, L. C. Magnetic properties of FeOH_2SO_4 I. Mössbauer spectroscopy. **Solid. Sta. Commun.** v. 28, p.43-48, 1978.

SKEFF NETO, K.; BAKUZIS, A. F.; MORAIS, P. C.; PEREIRA A. R. The influence of aggregates and relative permeability on the magnetic birefringence in ionic magnetic fluids. **J. Appl. Phys.** v. 89, p. 3363-3368, 2001.

SKIBIN, Y. N.; CHEKANOV, V. V.; RAIZER, Y. L. Birefringence in a ferromagnetic liquid. **J. Exp. Theor. Phys.** v. 45, p. 496-498, 1977.

SKUMIEL, A.; HORNOWSKI, T.; JÓZEF CZAK, A. Heating Characteristics of Transformer Oil-Based Magnetic Fluids os Different Magnetic Particle Concentrations. **Int. J. Thermophys.** v. 32, p. 876-885, 2011.

STANCU, A.; PAPUSOI, C. Particle orientation distribution and the isothermal remanent magnetization of a fine particle system. **IEEE Trans. on Magn.** v. 30, p. 2750-2754. Set. 1994.

STEIN, C. R. **Investigação magneto-óptica de fluidos magnéticos biocompatíveis à base de maghemita e ferrita de cobalto.** Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

TARTAJ, P.; MORALES, M. DEL P.; VERDAGUER, S. V.; CARREÑO, T. G.; SERNA, C. J. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. **J. Phys. D: Appl. Phys.** v. 36, p. R182 – R183. mar. 2003.

TEIXEIRA, C. B.; OLAVO, L. S. F.; SKEFF NETO, K.; MORAIS, P. C. Magnetic investigation of iron-nitride-based magnetic fluid. **Hyperfine Interact.** v. 175, p. 113-120. mar. 2008.

THOREK, D. L. J.; CHEN, A. K.; CZUPRYNA, J.; TSOURKAS, A. Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticle Probes for Molecular Imaging. **Biom. Engin. Soc.** v. 34, p. 23-38. jan. 2006.

TOURINHO, F. A.; MORAIS, P. C.; SOUZA, M. H.; MACEDO, L. G. Chemical preparation of new magnetic fluids based on spinel ferrite nanoparticles. **Proc. SPIE**. 3rd ICIM/ECSSM. v. 2779, p. 317-321, 1996.

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

VERMA, S.; JOY, P. A. Magnetic properties of superparamagnetic lithium ferrite nanoparticles. **J. Appl. Phys** v. 98, p. 124312-1 – 124312-9, 2005.

VIALI, W. R.; SARTORATTO, P. P. C. Estudo da estabilidade coloidal de fluidos magnéticos a base de $\gamma-Fe_2O_3$ e óleo mineral isolante. **Soc. Brasil. Quím. (SBQ)**. 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. São Paulo. 2006.

VIALI, W. R. **Síntese e caracterização de nanopartículas de maghemita revestidas com ácido oléico para obtenção de fluidos magnéticos à base de óleos isolantes**. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2009.

VIALI, W. R.; ALCANTARA, G. B.; SARTORATTO, P. P. C.; SOLER, M. A. G.; MOSINIEWICZ-SZABLEWSKA, E.; BARTLOMIEJ ANDRZEJEWSKI, B.; MORAIS, P. C. Investigation of the Molecular Surface Coating on the Stability of Insulating Magnetic Oils. **J. Phys. Chem. C**. v. 114, p. 179–188, 2010.

YOON, M.; KIM, Y.; KIM, Y. M.; VOLKOV, V.; SONG, H. J.; PARK, Y. J.; PARK, I. W. Superparamagnetic properties of nickel nanoparticles in an ion-exchange polymer film. **Mat. Chem. Phys.** v. 91, p. 104 – 107, 2005.

XU, M.; RIDLER, P. J.; Linear dichroism and birefringence effects in magnetic fluids. **J. Appl. Phys.** v. 82. 326-332. 1997.