



DISSERTAÇÃO

**Determinação experimental do campo de anisotropia
de nanopartículas a base de ferrita de cobalto**

Marlos Campos Aquino

Brasília, Janeiro de 2019

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

“Determinação experimental do campo de anisotropia de nanopartículas a base de ferrita de cobalto.”

Por

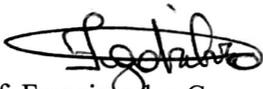
Marlos Campos Aquino.

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

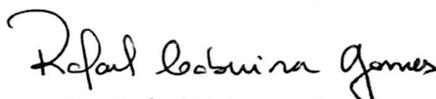
Aprovada por:



Prof. Jérôme Depeyrot
IF/UnB



Prof. Franciscarlos Gomes da Silva
FUP/UnB



Dr. Rafael Cabreira Gomes
FUP/UnB

Prof. Dr. Geraldo Magela e Silva
Coordenador de Pós-Graduação
Instituto de Física

FICHA CATALOGRÁFICA

AQUINO, MARLOS CAMPOS

Determinação experimental do campo de anisotropia de nanopartículas a base de ferrita de cobalto [Distrito Federal] 2019.

xvi, 48 p., 210 x 297 mm (IFD/UnB, Mestre, Mestrado em Física, 2019).

Dissertação - Universidade de Brasília, Instituto de Física.

- | | |
|----------------------|-------------------------|
| 1. Magnetismo | 2. Campo de anisotropia |
| 3. Momento magnético | 4. Stoner-Wohlfarth |
| I. IFD/UnB | II. Título (série) |

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

CAMPOS, A. (2019). *Determinação experimental do campo de anisotropia de nanopartículas a base de ferrita de cobalto*.

Dissertação, Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 48 p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Marlos Campos Aquino

TÍTULO: **Determinação experimental do campo de anisotropia de nanopartículas a base de ferrita de cobalto**.

GRAU: Mestre em Física ANO: 2019

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta Dissertação e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. Os autores reservam outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa Dissertação pode ser reproduzida sem autorização por escrito dos autores.

Marlos Campos Aquino

Instituto de Física - IFD

Universidade de Brasília (UnB)

Campus Darcy Ribeiro

CEP 70919-970 - Brasília - DF - Brasil

Agradecimentos

Eu gostaria de dedicar este trabalho, primeiramente, ao meu professor e orientador, Jérôme Depeyrot, que mesmo nesta situação peculiar com a qual eu me encontro, continuou com o trabalho apesar do esforço extra, e que no decorrer da minha graduação me ensinou coisas não somente relacionadas ao conteúdo acadêmico mas também, e tão importante quanto, da vida.

Eu dedico também a minha mãe, Lourdes Campos Pereira, as minhas irmãs, meu irmão e aos meus sobrinhos, que estiveram sempre do meu lado nos momentos mais difíceis, e ainda continuam me apoiando, foi muito importante o carinho e atenção que eles me deram eu serei eternamente grato. Dedico à minha esposa, Arlene Borges de Paiva, que entrou na minha vida de uma maneira particular e tem sempre me apoiado, e que, por algum motivo, enxerga o sentido das coisas que eu não sou capaz de enxergar, sou grato pela maravilhosa filha. Dedico à todos os meus amigos, da minha cidade natal, Cassino, onde eu cresci e aprendi o conceito de amizade.

Sou muito grato, também, ao Guilherme Gomide que usou muitas horas do seu tempo em tirar minhas dúvidas, além dos vários conceitos ligados a pesquisa, esteve sempre disposto a explicar sempre que eu o procurava.

Dedico também aos meus amigos e companheiros da Universidade de Brasília, aos que não estão mais na universidade e aos que ainda estão por aqui, eles fazem definitivamente parte de uma importante e inesquecível etapa da minha vida: Hugo, Caio, Priscila, e a muitos outros.

Marlos Campos Aquino

RESUMO

Em estudo do campo de anisotropia de nanopartículas baseados em ferrita de cobalto e dispersas em meio líquido foi investigada com ajuda da técnica de medida da magnetização DC. Esta baseia na variação da magnetização no ferrofluido em função do campo magnético (H) aplicado a baixas temperaturas. As medidas foram realizadas em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM-PPMS) e a variação da anisotropia na amostra foi investigada através ciclos de histerese a baixas temperaturas e analisadas utilizando a teoria de Stoner-Wohlfarth.

As medidas obtidas foram analisadas por três modelos diferentes: extrapolação linear, inflexão e aproximação a saturação. Os resultados obtidos por cada método foram comparados pelo programa de computador.

A utilização de três métodos matemáticos para determinação do campo de anisotropia e a comparação entre elas foi o foco desse trabalho, cujo o intuito, mostrar o quanto uma abordagem é mais precisa em relação a outra.

ABSTRACT

A study of the anisotropic field of cobalt ferrite nanoparticles in liquid environment was investigated by the DC technique of magnetization analysis, which is based on the magnetization in relation to the magnetic field applied at low temperatures. The measurements were made by using in magnetometer of vibrating sample (VSM-PPMS). The variation of the sample anisotropy was investigated by cycles of histerese under low temperatures and analysed using the Stoner-Wohlfarth theory.

The measurements obtained were then analysed by three mathematical methods: linear extrapolation, inflexion and approximation to saturation. The results from each method were compared using the computer.

The aim of the current study was to use three different mathematical methods to determine the anisotropic field and to compare them to demonstrate which approach is more precise.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	DO MAGNETISMO AOS MATERIAIS INVESTIGADOS	3
2.1	FLUIDOS MAGNÉTICOS OU NANOCOÍDES MAGNÉTICOS	7
2.2	INTERAÇÕES INTERPARTÍCULAS - ESTABILIDADE COÍDAL	10
2.3	NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS DO TIPO ESPINÉLIO	12
2.3.1	ESTRUTURA CRISTALINA	12
2.3.2	MAGNETISMO NAS FERRITAS	13
2.4	SÍNTESE QUÍMICA DOS FERROFLUIDOS	15
2.4.1	DAS PARTÍCULAS À PEPTIZAÇÃO	15
2.4.2	MODELO CORE@SHELL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA	17
2.4.3	MAGNETIZAÇÃO DE FLUIDOS MAGNÉTICOS EM TEMPERATURA AMBIENTE	18
3	MÉTODOS EXPERIMENTAIS	20
3.1	ORDENAMENTOS MAGNÉTICOS	20
3.2	ANISOTROPIA MAGNÉTICA	21
3.3	PARTÍCULAS MONODOMÍNIOS	23
3.4	RELAXAÇÃO SUPERPARAMAGNÉTICA	25
3.5	MODELO DE STONER-WOHLFARTH	26
3.6	LEI DE APROXIMAÇÃO A SATURAÇÃO	29
3.7	DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO CAMPO DE ANISOTROPIA	31
3.7.1	MÉTODO DA EXTRAPOLAÇÃO LINEAR	31
3.7.2	MÉTODO DA INFLEXÃO	32
3.7.3	MÉTODO DE APROXIMAÇÃO A SATURAÇÃO	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1	CARACTERIZAÇÃO BÁSICA DA AMOSTRA INVESTIGADA	37
4.1.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	37
4.1.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	39
4.1.3	COMPOSIÇÃO QUÍMICA - MODELO CORE-SHELL	40
4.1.4	MAGNETIZAÇÃO EM TEMPERATURA AMBIENTE	40
4.2	VARIAÇÕES TÉRMICAS DA MAGNETIZAÇÃO E DA ANISOTROPIA	41
4.3	DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO CAMPO DE ANISOTROPIA	42
4.3.1	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	42
4.3.2	ANÁLISE COMPARATIVA	43
5	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	45

LISTA DE FIGURAS

2.1	Visualização de linhas de campo para diferentes configurações de fontes de campo magnético. Nessas são utilizadas limalhas de ferro se posicionam acompanhando as linhas de campo. (a) Imã com formato de barra, (b) um fio conduzindo corrente elétrica que atravessa perpendicularmente a uma superfície com limalha de ferro, (c) um laço circular também conduzindo corrente elétrica, (d) um solenoide com núcleo de ar conduzindo corrente elétrica, (e) ilustração dos polos magnéticos em um imã, por convenção assume-se que as linhas de campo partem do polo norte até o polo sul do imã, em seu exterior. Extraídas e adaptadas de [16].	3
2.2	Torque sobre um dipolo magnético imerso num campo magnético externo.	4
2.3	Representação das linhas de campo geradas por um dipolo magnético[6].	5
2.4	(a) Espira percorrida por uma corrente I no sentido anti-horário, o momento angular orbital \vec{L} e o momento magnético $\vec{\mu}$ que derivam seus sentidos a partir regra da mão direita, $\vec{\mu}$ tem um sentido oposto devido o sinal da carga do elétron, (b) um elétron em um percurso circular análogo à espira de corrente.	6
2.5	Números de artigos indexados no ScienceDirect contendo a palavra "magnetic nanoparticles" até 20 de Dezembro de 2018.	7
2.6	A ação de um campo magnético externo modela o fluidomagnético.(Autor: Steve Jurvetson, Flickr).	8
2.7	(a) Fluido magnético surfactado. (b) Fluido magnético com dupla camada elétrica (EDL-MF).	9
2.8	Ilustração dos momentos magnéticos associados a partículas distintas.	10
2.9	Perfis do potencial DLVO de colóides de dupla camada elétrica, em função da distância normalizada interpartículas κD , para diferentes concentrações de carga superficial (σ). As linhas tracejadas representam o potencial de van der Waals e potencial eletrostático. Imagem de [28], adaptada de [27].	11
2.10	À esquerda, a forma que a magnetita, Fe_3O_4 , é encontrada na natureza. À direita, dispositivos eletrônicos que utilizam esse material em diversos aparelhos. Adaptação de [3].	12
2.11	(A) Uma pequena parte do núcleo, um pequeno cubo dividido em 8 partes, nas quais ilustrado na cor cinza e roxo, (B) Cubo roxo em detalhes, com átomos de oxigênio em seu vértices e no centro de cada face, cfc (C) Vista interior do cubo roxo, ligações entre os átomos de oxigênio formando tetraedros, denominados sítios, com íons metálicos no seu centro, (D) Dois sítios tetraédricos, em destaque, no interior do cubo roxo, (E) Cubo cinza, também na configuração cfc, (F) No interior do cubo cinza, do interstício de simetria octaédrica, também denominado sítios, (G) Um sítio octaédrico no interior do cubo cinza, com seu íon no centro. Fonte: Adaptado de [6. p.179].	14

2.12	Esquema dos orbitais p e d envolvidos na interação de supertroca.	15
2.13	Esquema do protocolo de síntese química de ferrofluidos, destacados as principais etapas. Fonte: [8, p.16].....	16
3.1	Curvas de magnetizações medidas em diferentes orientações cristalográficas para monocristais de ferro e cobalto.[14]	23
3.2	(a) Monodomínio, amostra espontaneamente magnetizada ;(b) e (c) surgimento de domínios com magnetizações opostas ;(d) e (e) Amostra já apresentando estruturas de domínios de fechamento[14].	24
3.3	(a) Região monodomínio, onde a resultante é \vec{M} ; (b) Regiões com momentos magnéticos com orientações diferentes, ou seja, mutidomínios, cuja resultante é \vec{m}	24
3.4	(a) Uma amostra de um material magnético contendo vários domínios, cada domínio tem a sua própria orientação no momento magnético, \vec{M} , um retângulo imaginário de cor amarela seleciona duas partes de dois domínios diferentes, divididos por uma região preta.(b) Momentos magnéticos distribuídos ao longo da pequena amostra, se a transição de uma região para outra configurar uma rotação, na qual o vetor se mantém paralelo a superfície, temos o modelo de Néel; (c) distribuição dos momentos magnéticos ao longo da superfície configura uma rotação, sendo que um dos momentos é perpendicular a superfície, nesse caso o modelo de Bloch [12].	24
3.5	Partícula na forma de um elipsóide, no eixo horizontal, em vermelho, direção onde, nesse caso, o campo magnético, \vec{H} , atua. A direção de fácil magnetização está representado numa linha verde. A seta em azul é o vetor magnetização e o plano Ω possui infinitas direções, nas quais a magnetização é menos provável.	26
3.6	Dois setas em azul, apontando dois valores nos quais ϵ tem o menor valor, sendo os dois valores mais prováveis para $\theta = 0$ rad e $\theta = \pi$ rad, na ausência de um campo externo.	27
3.7	extraída da referência [23]. Com a aplicação do campo, h, com $\alpha = 30^\circ$,(a),(b) o ponto preto é onde temos o mínimo de energia, sendo que este se altera com o campo h.(c) quando surge um ponto de sela, o ponto salta para o outro mínimo, que está representado em (d), com o intuito de manter o sistema sempre estável[15]. O processo contrário ocorre em (e), (f) e (g). Em (h), o ciclo de histerese, onde cada ponto corresponde aos gráficos citados.	28
3.8	Na linha pontilhada de vermelho é a curva de primeira magnetização, ou curva virgem, a amostra se encontrava com magnetização nula e ao receber um campo magnético externo H chegou até a saturação M_s . Quando o campo externo decresce até a um valor nulo, uma magnetização remanente permanece na amostra, mesmo decrescendo, \vec{H} tem um valor no qual a magnetização é nula, esse valor é chamado de campo coersivo H_c . O ciclo é fechado quando \vec{H} volta a crescer até a magnetização for máxima.	29

3.9	Rotação devido a magnetização e contra a anisotropia magnética (Chikazumi, 1997).....	30
3.10	(a) Gráfico exemplo, onde a reta em azul, evidência que apenas um conjunto pontos experimentais pertecem a reta. (b) Uma ampliação de parte do gráfico (a), mostra alguns pontos que entram em ruptura com a reta em questão.....	32
3.11	(a) pontos experimentais da curva virgem, cada ponto, 1,2 e 3, possuem inclinações diferentes, (b) Na ordenada, valores das inclinações, sendo a indicação 2 o trecho de maior inclinação.	33
3.12	(a) Alguns pontos experimentais, (b) vários tipos de funções que podem fazer uma aproximação aos pontos experimentais, mas apenas um deles será o melhor ajuste, (c) para os mesmos pontos experimentais, uma reta generalizada é utilizada, a distância da reta até o ponto experimental é a lateral do quadrado, cuja soma das áreas deverá ser mínima, (d) uma polinômio de ordem igual ou maior que 2 usado para o mesmo fim do item b, (e) uma curva exponencial utilizado para fazer o melhor ajuste, mas a soma das áreas ainda é maior do que a do item c, (f) um outro tipo de função com expoente menor que um.	34
4.1	Difratogramas para a amostra Ferrita de cobalto em função do módulo do vetor de espalhamento q	38
4.2	Histogramas oriunos da observação e medidas dos diâmetros das partículas nas imagens de microscopia. Gráfico obtido de [8. p. 29].....	39
4.3	Curva de magnetização em função do campo a temperatura ambiente para a amostra estudada, evidenciando o comportamento superparamagnético. Em vermelho, o ajuste com formalismo de Langevin. No detalhe, a aproximação em alto campo, onde é extrapolada a magnetização de saturação.	41
4.4	Curvas de magnetização e constante de anisotropia em função da temperatura, retiradas da referência [8].No detalhe, a dependência térmica do campo de anisotropia calculados através das duas outras grandezas.	41
4.5	Três curvas: Extrapolação linear, ponto de inflexão e lei de aproximação à saturação.	42
4.6	Curva do campo de anisotropia teórico, H_k , e a curva coersiva, H_c , acrescidas as curvas dos três métodos anteriormente citados.	43

LISTA DE TABELAS

3.1	Comportamento magnético (Mathew et al, 2007).	22
3.2	Constantes de anisotropia magnetocristalinas para o Fe e Co. [14].	23
4.1	Dados relativos à caracterização química, estrutural e morfológica das amostras a base de ferrita de cobalto investigadas. χ_{Co} é a fração de cobalto em relação aos metais totais. $\frac{\phi_{core}}{\phi_p}$ é a fração volumétrica relativa do núcleo, enquanto $\frac{\phi_{shell}}{\phi_p}$ a fração volumétrica relativa da camada superficial. e representa a espessura da camada superficial de maguemita, calculada utilizando o diâmetro determinado pelo método de Scherrer (d_{RX}). a é o parâmetro de malha. Os dados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão foram d_0 e σ , o diâmetro mediano e o índice de polidispersão da distribuição log-normal, respectivamente [8. p.37].....	40

LISTA DE SIMBOLOS

Símbolos latino

\hbar	Planck's Constant
e	número de Euler

Símbolos Gregos

ϵ	densidade de energia
τ	tempo de relaxação ou período
σ	densidade superficial de carga ou índice de polidispersão
μ	momento magnético
π	constante pi
λ	comprimemto de onda
ξ	parâmetro de Langevin

Acrônimo

AAS	espectroscopia absorção atômica
EDL-MF	fluidos magnéticos com dupla camada elétrica
TEM	microscopia eletrônica de transmissão
HRTEM	microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

1 INTRODUÇÃO

O físico norte-americano Richard P. Feynman, 1918 - 1988, na noite de 29 de dezembro de 1959, disse na palestra de encerramento do encontro da Sociedade Americana de Física, intitulada "Há mais espaços lá embaixo", que é possível a manipulação de átomos em escala nanométrica (um nanômetro equivale a bilionésima parte do metro). Vanguardista nos estudos sobre o controle e manipulação da matéria em escala atômica, introduziu o conceito de nanotecnologia em conjunto com os seus trabalhos na área de física teórica, porém, sem utilizar o prefixo "nano". Considerada a semente da nanotecnologia, aquela palestra soa, até hoje, como uma inspiração para novas descobertas. Contudo, na base de dados do Instituto de Informações Científicas (ISI, na sigla inglesa), nanotecnologia, nanociência e nanomateriais só foram incorporados aos textos acadêmicos a partir de 1987, um ano antes da morte do cientista, não sabemos se Feynman chegou a ler os primeiros trabalhos com o prefixo 'nano', o fato é que desde então a quantidade de trabalhos científicos em torno do tema cresceu exponencialmente. O ISI, Institute of Scientific Information, registra um pouco mais de 8 mil artigos contendo a palavra: nanotecnologia, nanociência ou nanomaterial [1]. No decorrer dos anos, uma grande quantidade de aplicações práticas, tem se mostrado viável, tornando a nanotecnologia uma área muito procurada por pesquisadores de diversas áreas, tais como a biotecnologia, robótica, engenharia espacial, etc. Dentre as aplicações de nanopartículas magnéticas, podem ser destacadas a entrega e liberação de drogas (fármacos, hormônios), insumos agropecuários (fertilizantes, vacinas, pesticidas) e cosméticos (essências e cremes); desenvolvimento de superfícies funcionais (embalagens ativas para proteção de alimentos); elaboração de sensores para diagnóstico de doenças, infecções e contaminações (detecção rápida e sensível); desenvolvimento de sistemas de transferência de genes (eficiência aumentada); produção de pontos quânticos (fontes alternativas para imagem por fluorescência); produção de nanopartículas superparamagnéticas (utilizadas, por exemplo, para a biosseparação seletiva e magnetodiálise); controle de pragas/patógenos (efeitos tóxicos); desenvolvimento de catalisadores (eficácia aumentada); desenvolvimento de sistemas de biorremediação (utilizados para remoção de metais pesados); e aplicações na indústria têxtil (na produção de tecidos com propriedades distintas, incluindo a ação antibacteriana). Na pesquisa, aqui estudada, a anisotropia de nanopartículas é investigada através da análise da técnica de magnetização DC, que consiste na magnetização em função do campo magnético aplicado a baixa temperatura; medidas foram realizadas em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM-PPMS).

No capítulo 2, uma breve explicação sobre os princípios magnéticos, e suas unidades, sua geometria e condições necessárias para que o fenômeno magnético se evidencie. Algumas relações matemáticas são descritas, dando uma explicação formal e quantitativa ao fenômeno, além de um conceito qualitativo, focando as origens do magnetismo, que envolve o movimento de cargas elétricas, até seus efeitos, como o torque e a magnetização. Diante esse cenário, introduz-se um conceito básico sobre fluidos magnéticos ou nanocoloides magnéticos em meio aquoso, desde de sua síntese dividida em algumas etapas até sua composição final. Ainda, a condições de esta-

bilidade coloidal serão abordados para uma melhor elucidção dos efeitos envolvidos, materiais como a ferritas do tipo espinélio, será descrita e ilustrada para uma melhor compreensão do processo de magnetização. A caracterização de tais materiais sob um campo magnético externo a temperatura ambiente é abordada, para exemplificar o uso do modelo de Langevin.

No capítulo 3, uma introdução aos domínios magnéticos se faz necessária com intuito de detalhar as paredes de domínio e a formação de partículas monodomínios magnéticos abaixo de um certo tamanho. Em seguida, o conceito de anisotropia magnética é apresentado e utilizado no modelo de Stoner-Wohlfarth, cujo intuito é explicar o ciclo de histerese. Três métodos de determinação do campo de anisotropia são abordados, a extrapolação linear, o método da inflexão e a lei de aproximação a saturação, foram utilizadas para determinar o campo de anisotropia de amostra de nanopartículas a base de Ferrita de cobalto. No capítulo 4, uma exposição dos dados obtidos pelos três métodos citados assim como uma breve análise comparativa.

2 DO MAGNETISMO AOS MATERIAIS INVESTIGADOS

O estudo das propriedades magnéticas da matéria exige a definição de um conjunto de conceitos e grandezas físicas. Dentre elas, temos as grandezas mensuráveis que permitem a caracterização quantitativa dos problemas de magnetismo. Destacam-se a intensidade de campo magnético, ou vetor de intensidade de campo magnético, \vec{H} , cuja origem está associada, usualmente, com correntes ou cargas elétricas em movimento. Historicamente, a relação entre \vec{H} e as correntes que percorrem o interior de um condutor, foi descoberta pelo físico dinamarquês Hans Christian Oersted, em 1819 (contudo, o campo \vec{H} , cuja unidade no sistema internacional de medidas, S.I, é o A/m (Ampère por metro) também pode em originado por um ímã permanente[16], onde aparentemente não há corrente elétrica, porém a um nível atômico do material encontra-se movimento de cargas que descrevem órbitas em volta dos núcleos dos átomos do material. Um gradiente de energia induzido é considerado, quando um campo magnético é imposto sobre um volume espacial, por meio de alguns dos fenômenos citado anteriormente, onde objetos perto da fonte de campo estão sob uma força, que pode ser detectada de diversas maneiras, por exemplo, determinando a aceleração de uma carga elétrica movendo-se na região de ação do campo, medindo a força que atua sobre um condutor pelo qual flui uma corrente elétrica, determinando o torque sobre um ímã com formato de um ímã, e até mesmo estudando a reorientação dos spin dos elétrons de alguns materiais[16].

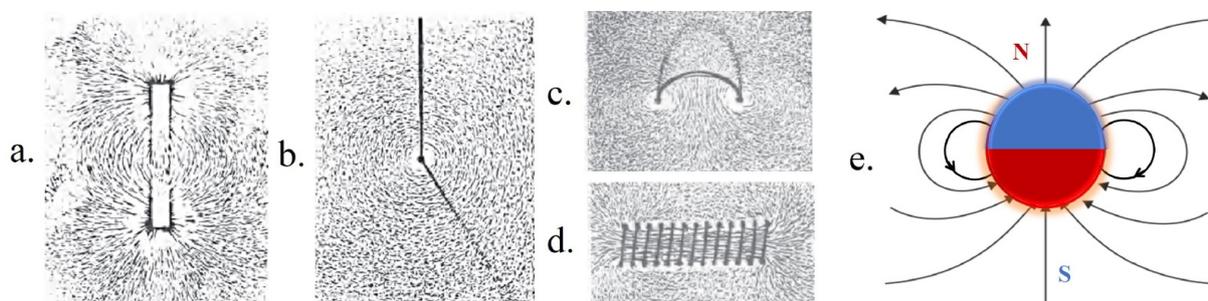


Figura 2.1: Visualização de linhas de campo para diferentes configurações de fontes de campo magnético. Nessas são utilizadas limalhas de ferro se posicionam acompanhando as linhas de campo. (a) Ímã com formato de barra, (b) um fio conduzindo corrente elétrica que atravessa perpendicularmente a uma superfície com limalha de ferro, (c) um laço circular também conduzindo corrente elétrica, (d) um solenoide com núcleo de ar conduzindo corrente elétrica, (e) ilustração dos polos magnéticos em um ímã, por convenção assume-se que as linhas de campo partem do polo norte até o polo sul do ímã, em seu exterior. Extraídas e adaptadas de [16].

Sempre presentes nos ímãs, nos polos magnéticos são dois pontos equidistantes e bem diferenciados. A força estabelecida entre eles foi estudada pelo físico francês Charles-Augustin de Coulomb, que percebeu que esta é proporcional ao produto da intensidade dos polos individuais P_1 e P_2 e inversamente proporcional ao quadrado da distância que os separam [6]:

$$F = k \frac{P_1 P_2}{d^2} \quad (2.1)$$

Se a constante de proporcionalidade k for tomada igual a 1 e se a força \vec{F} é medida em dynes, d sendo expresso em cm então a equação (2.1) fornece a definição de intensidade de polo no sistema CGS. Um campo magnético é criado no espaço em volta de um polo magnético e esse campo produz uma força atuando sobre um segundo polo próximo:

$$F = kPH \quad (2.2)$$

Se k for igual a 1, a equação 2.3 define H. Juntas, as equações (2.1) e (2.2) permitem escrever:

$$H = \frac{P}{d^2} \quad (2.3)$$

A ação do campo faz com que um material próximo ao ímã experimente um processo de magnetização, cujos detalhes serão mencionados em seções posteriores. Outra característica sobre corpos sob a influência de um campo magnético é o momento magnético, ilustrado na figura 2.3, fundamental no estudo do magnetismo. Para entender esse conceito, adotaremos um ímã no formato de barra de comprimento l , posicionado em um ângulo θ sob a ação de um campo magnético \vec{H}_z que está orientado na direção z (Figura 2.2a). Partindo dessa configuração, a ação do campo magnético impõe um torque, como na força, sobre o ímã, que tem a tendência em alinhá-lo paralelamente ao campo [6] Figura 2.2b .

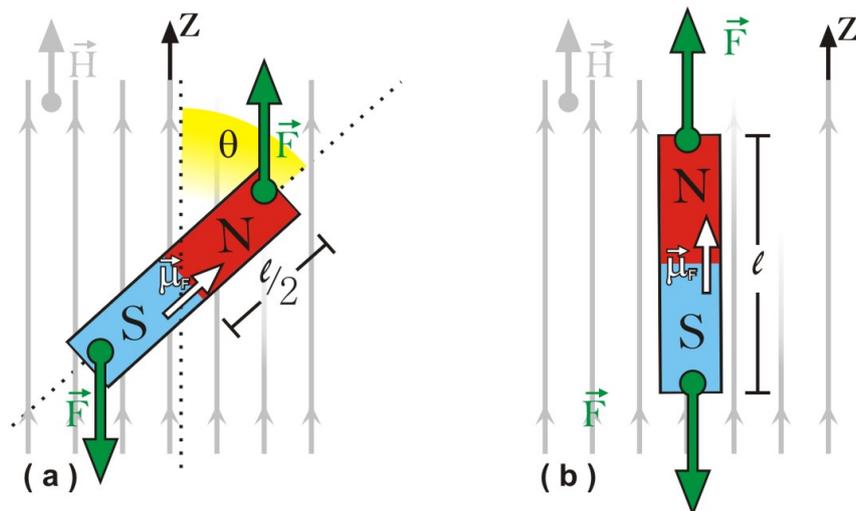


Figura 2.2: Torque sobre um dipolo magnético imerso num campo magnético externo.

O momento da força é calculado pela equação $\vec{\mu}_F = \vec{l} \times \vec{F}$, considerando $k = 1$, $\mu_F =$

$PH\text{sen}(\theta)$. Agora, considerando $H = 1 \text{ Oe}$, $\theta = 90^\circ$, o torque pode ser escrito como: $\mu_F = Pl$, sendo μ_F o momento magnético do ímã. E é o vetor relacionado com o momento da força exercida sobre o ímã pelo campo magnético, no nosso caso, o ângulo é de 90° . Se o ímã consegue se posicionar de tal forma que se mantenha alinhado ao campo magnético externo, o torque será nulo.

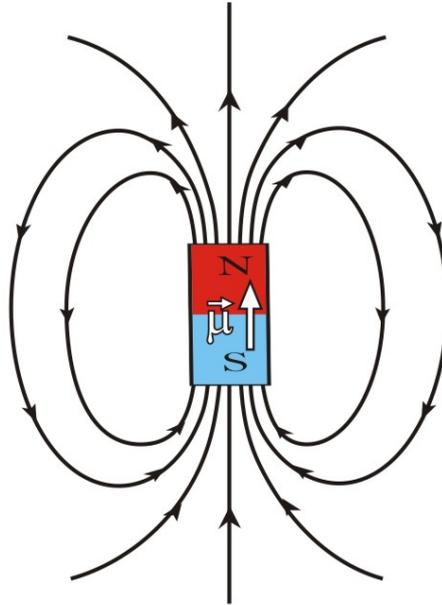


Figura 2.3: Representação das linhas de campo geradas por um dipolo magnético[6].

Na matéria, o magnetismo tem sua origem no movimento dos elétrons em volta dos prótons. Podemos considerar essa situação, como fosse uma espira de raio r percorrida por uma corrente \mathcal{I} . Quando um campo magnético externo atua sobre a espira, nela é exercida um torque no qual é possível associar o momento angular orbital \vec{L} com momento magnético $\vec{\mu}_M$, cuja intensidade é dada por:

$$\mu_M = \mathcal{I}A, \quad (2.4)$$

onde $A = \pi r^2$ representa a área da espira. Isso significa que o momento magnético possui unidades de $A\text{m}^2$ no S.I. O momento angular orbital e o momento magnético são antiparalelos ao plano da espira ainda depende também da direção da corrente ao longo da espira, tendo um sinal que depende da regra da mão direita ver figura 2.4:

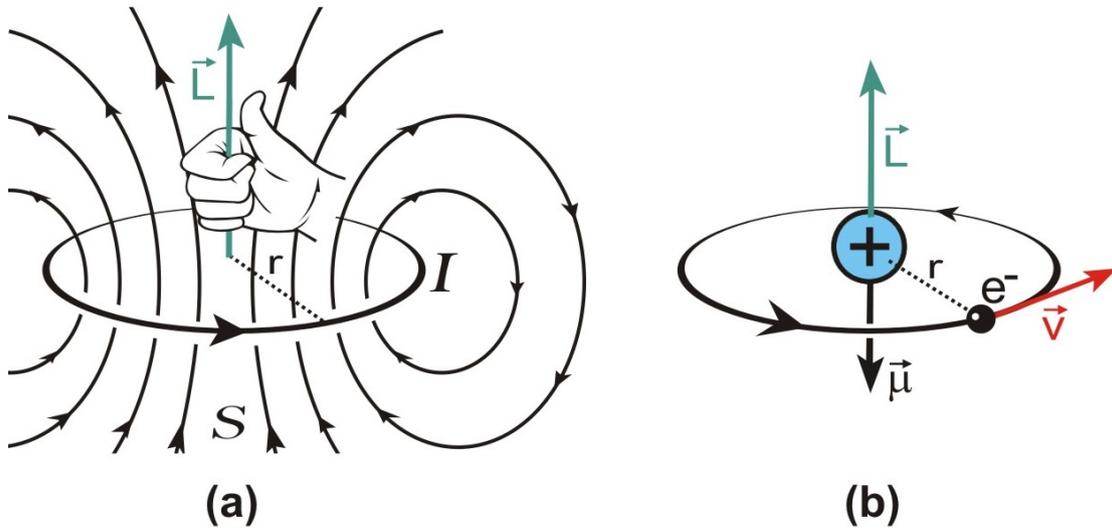


Figura 2.4: (a) Espira percorrida por uma corrente \mathcal{I} no sentido anti-horário, o momento angular orbital \vec{L} e o momento magnético $\vec{\mu}$ que derivam seus sentidos a partir regra da mão direita, $\vec{\mu}$ tem um sentido oposto devido o sinal da carga do elétron, (b) um elétron em um percurso circular análogo à espira de corrente.

O primeiro passo para calcular o momento magnético de um elétron descrevendo uma órbita circular de raio r é determinar a corrente elétrica equivalente:

$$\mathcal{I} = -\frac{e}{\tau}, \quad (2.5)$$

onde $-e$ é a carga do elétron e τ o período orbital, $\tau = 2\pi r/v$, v sendo a velocidade tangencial do elétron. O modelo atômico clássico de Bohr descreve órbitas circulares, onde o momento angular clássico pode ser calculado por:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}, \quad (2.6)$$

onde $\vec{p} = m\vec{v}$ é o momento linear na teoria de Bohr, o momento angular orbital é quantizado:

$$\vec{L} = m_e \vec{v} r = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar, \quad (2.7)$$

sendo n o número quântico principal que indica o nível de energia ocupado pelo elétron, m_e a massa do elétron, $h = 6,625610^{-34} J \cdot s$ é a constante de Planck. Combinando as equações (2.4), (2.5) e (2.7), podemos calcular o momento magnético do elétron:

$$\mu_e = -\frac{e\hbar}{2m_e} = -\mu_B \quad (2.8)$$

onde μ_B é conhecido como magnéton de Bohr tendo valor aproximadamente igual a $9,274 \times 10^{-24} Am^2$ [6]. Associado ao núcleo e responsável pelo fenômeno do paramagnetismo nuclear, temos um momento magnético nuclear, μ_{MN} , que pode ser obtido pela equação a seguir:

$$\mu_{MN} = \frac{e\hbar}{2m_p} = -\mu_N \quad (2.9)$$

onde m_p é a massa do próton e μ_N é o magnéton nuclear $5,051 \times 10^{-27} Am^2$. Contudo, este momento magnético é desprezado por sua magnetude ser muito pequena quando comparada com a intensidade do momento magnético orbital do elétron [6] em relação as massas dos dois $m_p/m_e \approx 1836$.

A compreensão das propriedades magnéticas, descritas até aqui, é de extrema importância para o entendimento dos efeitos magnéticos em outros materiais, como por exemplo, os fluídos magnéticos, que veremos a seguir.

2.1 FLUIDOS MAGNÉTICOS OU NANOCOLOIDES MAGNÉTICOS

O tema nanopartículas magnéticas, tem crescido o interesse nos últimos 18 anos. Segundo o site ScienceDirect, informação reforçada pelo gráfico na figura 2.5, artigos que fazem referência ao tema, mostra que cada vez mais laboratórios tem investigado a inúmeras propriedades desses materiais, que por sua vez, tem trago inúmeros benefícios na qualidade de vida em várias áreas das necessidades humanas.

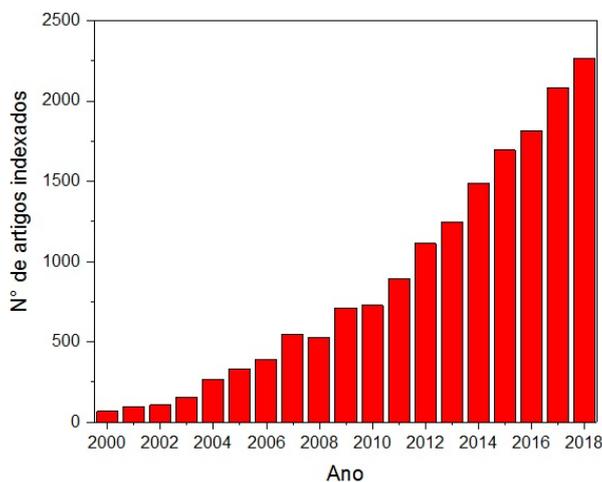


Figura 2.5: Números de artigos indexados no ScienceDirect contendo a palavra "magnetic nanoparticles" até 20 de Dezembro de 2018.

Na nanotecnologia, se destacam os fluídos ou nanocoloides magnéticos, que, entre várias propriedades físicas curiosas, apresentam propriedades magnéticas quando estes são submetidos a campos magnéticos externos, além de combinar propriedades de líquido. Outras características

serão mais detalhadas ao longo desse trabalho, tais como características inerentes à resposta magnética. Coloides são misturas homogêneas de pelo menos dois componentes com estados físicos diferentes: sólido, líquido ou gasoso. Os coloides são sistemas nos quais pelo menos um dos componentes da mistura apresenta uma dimensão no intervalo de 1 a 1000 nanômetros. Um nanocoloide ou fluido magnéticos contém nano partículas magnéticas, dispersas num meio carreador que se encontra no estado líquido.



Figura 2.6: A ação de um campo magnético externo modela o fluidomagnético.(Autor: Steve Jurvetson, Flickr).

Nos anos sessenta, Rosensweig[18] desenvolve um primeiro método chamado de *top down*, que consiste na moagem do material magnético maciço por um determinado tempo (alguns dias) na presença de surfactantes e de um solvente compatível. Esse método de obtenção das nanopartículas por moagem é uma centrifugação que permite conservar somente as menores partículas em torno de um tamanho médio de 10 nm. Elas são em seguida dispersas dentro de um líquido carreador, em geral não-polar (óleos ou solventes orgânicos). Nesse caso, os ferrofluidos são chamados de surfactados (figura 2.7a) em referência à presença de surfactantes adsorvidos na superfície das partículas, introduzindo uma repulsão do tipo estérica para contrabalançar as atrações interpartículas.

Contudo, esse método ainda apresenta limitações: por um lado, o processo de moagem introduz uma grande polidispersão no tamanho das partículas; por outro lado, a superfície das partículas é recoberta por agentes tensoativos adsorvidos. O método ainda demanda vários dias de moagem, é custoso e limitado aos óxidos magnéticos maciços pré-existentes.

O segundo método para se obter fluido magnético utiliza um processo de síntese das nanopartículas chamado de *bottom-up*, sem a presença de tensoativos. Ele foi proposto por Massart[19] no final dos anos 70 e foi desenvolvido inicialmente para finas partículas de magnetita. Essas são quimicamente sintetizadas via condensação química dos íons de Fe^{+3} e Fe^{+2} em meio alcalino. A superfície das partículas obtidas por esse procedimento é rica em sítios metálicos hidratados capazes de trocar prótons com o seio da dispersão e de conferir uma densidade de carga negativa, positiva ou nula às partículas, segundo o pH do meio. A estabilidade da solução coloidal é alcançada introduzindo uma repulsão eletrostática entre as nanopartículas (figura 2.7b) e, nesse caso, os fluidos magnéticos são chamados de ferrofluidos estabilizados por dupla camada elétrica

(Electric Double Layered Magnetic Fluid ou EDL-MF). Esse procedimento é mais rápido, mais barato e mais versátil que o anterior, pois vários parâmetros podem ser variados durante a síntese a fim de controlar as propriedades físico-químicas das partículas obtidas e, conseqüentemente da solução coloidal. Por exemplo, nos anos 80 foi possível a preparação de ferrofluidos constituídos de nanopartículas de ferritas de manganês e de cobalto[20] mostrando assim que era também admissível estender esse método de síntese coloidal a várias ferritas do tipo espinélio. Ainda, em razão da sua reatividade química elevada, as partículas podem ser peptizadas em diferentes meios polares graças à repulsão eletrostática, em solvente apolares com a ajuda de tensoativos mas também em meios biológicos após adsorção de moléculas polifuncionalizadas. Hoje nanopartículas de várias ferritas são também sintetizadas utilizando esse método[21].

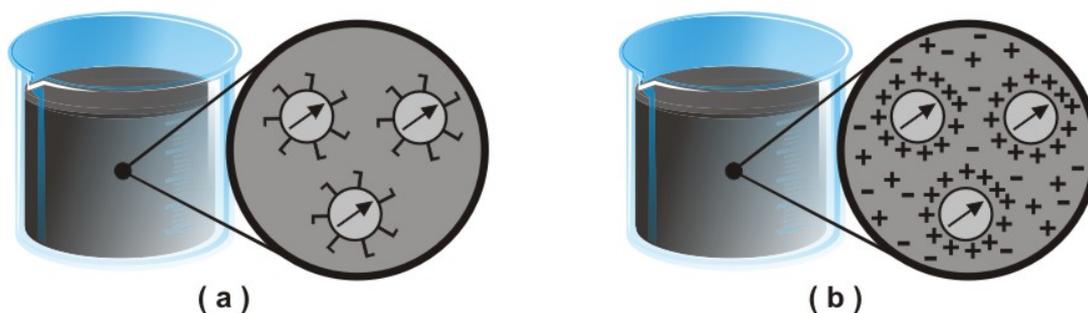


Figura 2.7: (a) Fluido magnético surfactado. (b) Fluido magnético com dupla camada elétrica (EDL-MF).

Nesse contexto, apresentaremos os materiais estudados durante o desenvolvimento deste trabalho de mestrado. É importante destacar que as partículas utilizadas neste trabalho são partículas de ferritas de cobalto utilizadas na obtenção de Fluidos Magnéticos De Dupla Camada Elétrica (EDL-MF) que foram sintetizadas no laboratório do Grupo de Fluidos complexos da Universidade de Brasília, em Brasília, Brasil.

Na primeira parte deste capítulo Dissertamos sobre o processo de elaboração dos fluidos via coprecipitação hidrotérmica. Veremos que, apesar da estabilidade poder ser alcançada com o balanço das interações interpartículas e das partículas com o meio, as ferritas devem passar por um tratamento químico de superfície para que elas não sejam dissolvidas devido ao pH ácido da solução em que elas são elaboradas. Por fim discute-se as características a respeito da estrutura cristalina e do comportamento magnético das nanopartículas, tanto na forma de material maciço quanto na forma de nano material, e como as propriedades podem ser alteradas devido à redução de tamanho. Mostraremos também a resposta magnética de um nanocolóide magnético devido à aplicação de um campo magnético, já que a distribuição dos momentos magnéticos no fluido é resultado de uma competição entre a energia térmica e a energia magnética.

Além de estarem em constante agitação térmica, contudo, campos externos como o campo gravitacional também interage com as partículas, podendo fazer com que estas sedimentem, por isso, o diâmetro da partícula é um parâmetro importante, para que tal fenômeno ocorra, além da sua forma.

2.2 INTERAÇÕES INTERPARTÍCULAS - ESTABILIDADE COLOIDAL

Um coloide, de uma forma geral é um sistema constituído por duas fases, as partículas dispersas no meio líquido estão no estado sólido, estas interagem uma com as outras por meio de grandezas elétricas. Partículas de uma dispersão submetidas a um campo gravitacional tendem a sedimentar com o tempo. Neste contexto, a obtenção de um colóide estável a longo prazo é possível através da dispersão de partículas pequenas. Nesse caso, o termo de agitação browniana $k_B T$ é da ordem da energia de atração gravitacional [26].

Pode-se estimar um diâmetro crítico para que a sedimentação não ocorra. No caso de uma única nanopartícula de magnetita Fe_3O_4 , o diâmetro crítico para que não ocorra sedimentação é de 15,5 nm [26]. Em um fluido magnético real há uma grande concentração de nanopartículas, portanto, deve-se considerar as interações entre partículas.

Nanopartículas de um colóide (magnético ou não) estão suscetíveis à força atrativa de Van der Waals. No caso de partículas esféricas dispersas em meio aquoso, a interação de Van der Waals depende do diâmetro das partículas, da distância interpartícula e da constante de Hamaker, da ordem de $10^{-19} J$ para partículas de óxido de ferro dispersas em hidrocarbonetos [26].

No caso específico de colóides magnéticos, a fase dispersa é composta por nanopartículas magnéticas que individualmente apresentam momentos magnéticos não-nulos. A interação dipolar magnética entre uma partícula e suas vizinhas será dependente da orientação relativa dos momentos magnéticos e do produto de suas intensidades (ver Figura 2.8). Geralmente apresenta-se como uma interação de caráter atrativo, o que pode induzir a formação de agregados.



Figura 2.8: Ilustração dos momentos magnéticos associados a partículas distintas.

Em um fluido magnético, a distância entre as partículas é um parâmetro que pode ser estrategicamente ajustado através da concentração de partículas no colóide. Neste contexto, quanto mais diluído for o sistema, maior será a distância média entre as partículas.

Em dispersões coloidais, as interações atrativas (Van der Waals e dipolar magnética) devem ser compensadas por interações de caráter repulsivo a fim de impedir o processo de agregação, que poderia levar à coagulação do colóide. Assim, as nanopartículas podem ser estabilizadas com moléculas que propiciam uma barreira física, levando a uma repulsão do tipo estérica, ou por meio da introdução de uma barreira eletrostática através de uma densidade de cargas superficiais. Neste trabalho, os fluidos magnéticos de interesse são os de dupla camada elétrica (EDL-MF), onde a repulsão ocorre pela introdução de uma densidade superficial de cargas na superfície das

nanopartículas, que é blindada por contra-íons presentes no solvente [27].

O pH da solução é responsável por fixar o valor da densidade superficial de carga através dos equilíbrios ácido-base existente entre a superfície e a solução, e pela blindagem do potencial eletrostático (devido à força iônica).

Conforme elucidado anteriormente, a estabilidade coloidal decorre do delicado equilíbrio entre interações atrativas e repulsivas, de maneira que algumas perturbações nos parâmetros que determinam estas interações podem deslocar o equilíbrio termodinâmico e afetar a estabilidade reversivelmente ou irreversivelmente, dependendo da magnitude destas perturbações.

Em colóides convencionais, o potencial de par resultante de interações atrativas de van der Waals (VDW) com interações repulsivas eletrostáticas pode ser descrito pela teoria DLVO, desenvolvida por Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek [27].

A Figura 2.9 ilustra perfis típicos do potencial de par dados pela teoria DLVO para colóides de dupla camada elétrica, considerando diferentes concentrações de carga superficial. As linhas tracejadas representam a interação atrativa de VDW e a repulsão eletrostática.

É válido ressaltar que, em colóides magnéticos, devemos considerar também a contribuição dipolar magnética.

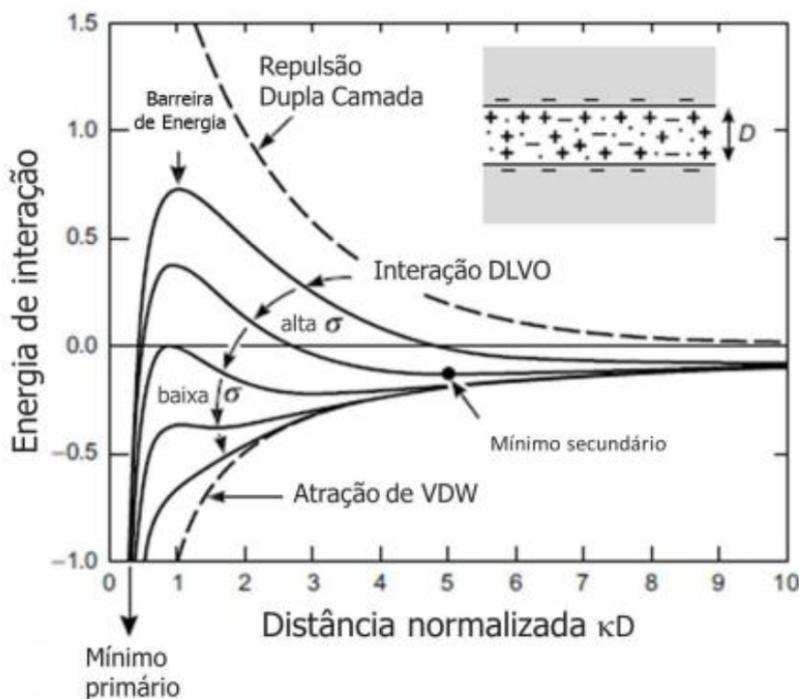


Figura 2.9: Perfis do potencial DLVO de colóides de dupla camada elétrica, em função da distância normalizada interpartículas κD , para diferentes concentrações de carga superficial (σ). As linhas tracejadas representam o potencial de van der Waals e potencial eletrostático. Imagem de [28], adaptada de [27].

2.3 NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS DO TIPO ESPINÉLIO

Há uma classe de materiais baseados em óxido de ferro, de fórmula química MFe_2O_4 , chamado Ferritas, acrescido a um ou mais metais de transição [2]. Na indústria, as ferritas têm sido amplamente utilizadas como materiais magnéticos para aplicações em baixa e alta frequência. Atualmente, essa classe de materiais tem sido extensivamente estudada para futuras aplicações em spintrônica. A ferrita de cobalto, $CoFe_2O_4$, a ferrita de Manganês, $MnFe_2O_4$, e a ferrita de níquel, $NiFe_2O_4$, são fortes candidatos para materiais de filtros de spin: recentemente, a ferrita de níquel demonstrou uma eficiência de 22% para este propósito [4][5].



Figura 2.10: À esquerda, a forma que a magnetita, Fe_3O_4 , é encontrada na natureza. À direita, dispositivos eletrônicos que utilizam esse material em diversos aparelhos. Adaptação de [3].

2.3.1 Estrutura Cristalina

As ferritas estudadas nesse trabalho têm uma fórmula geral química MFe_2O_4 , onde M representa um íon metálico divalente e têm estrutura do tipo espinélio, assim denominada por sua estrutura ser similar à do mineral espinélio ($MgAl_2O_4$). Esse arranjo é constituído de um empacotamento cúbico compacto de 32 átomos de oxigênio, formando 64 interstícios de simetria tetraédrica (Sítios A) e 32 interstícios de simetria octaédrica (Sítios B). Esses sítios são parcialmente ocupados: 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos são preenchidos pelos cátions metálicos divalentes M^{2+} (Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}) e pelos cátions Fe^{3+} . No entanto, a fórmula química não traz informações sobre a posição dos cátions na estrutura, de modo

que é mais interessante utilizar a fórmula cristalográfica, que nos informa sobre a composição e distribuição entre os sítios A e B:

$$\left[M_{(1-y)}^{2+} Fe_y^{3+} \right]_A \left[Fe_{(2-y)}^{3+} M_y^{2+} \right]_B O_4^{2-} \quad (2.10)$$

onde y é o parâmetro de ocupação dos íons metálicos.

Quando os cátions M^{2+} estão apenas nos sítios A, ou seja, quando o parâmetro de rede for igual a 1 ($y = 1$), o espinélio é classificado como normal ou direto. Caso o parâmetro de rede for igual a 0 ($y = 0$), ou seja, quando todos os cátions metálicos M^{2+} estiverem no sítio B, o espinélio é dito como inverso. Agora, quando o parâmetro de rede y assumir um valor no intervalo ($0 < y < 1$), o espinélio é dito como misto. Em outras palavras, o espinélio misto é obtido quando os cátions M^{2+} e Fe^{3+} ocupam tanto as posições tetraédricas como as octaédricas, por exemplo, para uma ferrita com parâmetro de rede y igual a 0,2 temos $\left[M_{0,8}^{2+} Fe_{0,2}^{3+} \right]_A \left[Fe_{1,8}^{3+} M_{0,2}^{2+} \right]_B O_4^{2-}$.

Na figura 2.11d e 2.11g está ilustrada os sítios A (simetria tetraédrica) e sítios B (simetria octaédrica), respectivamente, tendo como base em seus vértices ânions de oxigênio O_4^{2-} .

2.3.2 Magnetismo nas Ferritas

As ferritas exibem propriedades magnéticas associadas as interações que podem existir entre os spins dos metais. Na estrutura cristalográfica da ferrita as interações entre os spins ocorrem em átomos adjacentes e podem induzir alinhamentos paralelos ou antiparalelos entre os spins desses átomos, essas interações são denominadas interações de troca. Os cátions metálicos no interior das ferritas que se encontram dentro dos sítios intersticiais são sempre mediados pelo oxigênio e denominadas interações de super-troca (superexchange)[24]. Essas interações acontecem porque as funções de onda dos orbitais p do oxigênio se sobrepõem às funções de onda dos orbitais $3d$ dos cátions, como mostrado na figura 2.12. Os dois elétrons da última camada do oxigênio estão desemparelhados, polarizando os cátions adjacentes do metal de transição que se acoplam antiparalelamente [29].

Louis Néel, quem postulou que os momentos magnéticos das ferritas são a soma dos momentos das sub-redes (sítios A e B) individuais, sendo assim, os momentos magnéticos dos cátions nos sítios A e B se alinham paralelamente um respeito dos outros, por causa da interação de troca, no entanto entre os sítios A e B a disposição é antiparalela, e como há dois vezes mais sítios B do que sítios A, há um momento total ou não nulo de spins que produzem o ordenamento ferrimagnético do cristal.

Existem diferentes tipos de interações magnéticas que influenciama relação entre os momentos magnéticos de spin em um sólido, originando um ordenamento magnético de longo alcance. Entre estes tipos de interações se encontram a interação dipolar magnética e a interação de troca.

A configuração dos momentos magnéticos na ferrita de cobalto, que lhe conferem seu com-

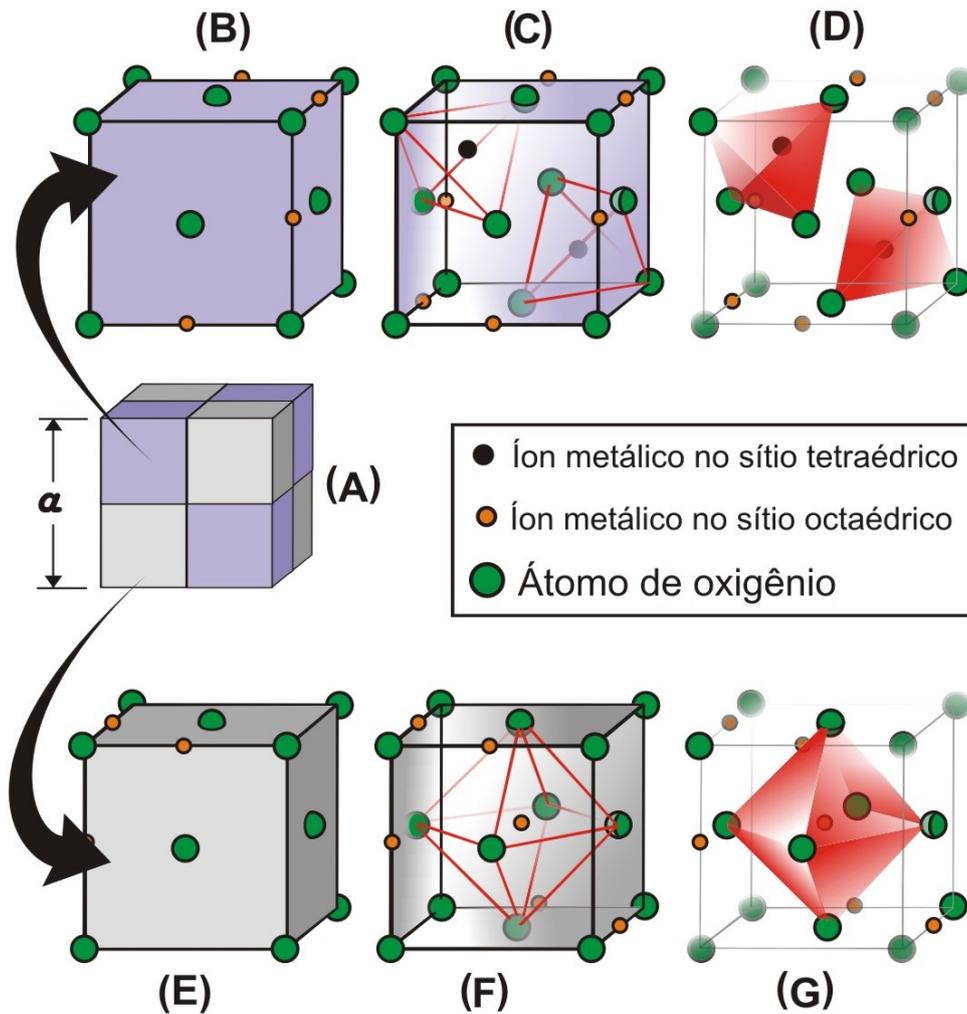


Figura 2.11: (A) Uma pequena parte do núcleo, um pequeno cubo dividido em 8 partes, nas quais ilustrado na cor cinza e roxo, (B) Cubo roxo em detalhes, com átomos de oxigênio em seu vértices e no centro de cada face, cfc (C) Vista interior do cubo roxo, ligações entre os átomos de oxigênio formando tetraedros, denominados sítios, com íons metálicos no seu centro, (D) Dois sítios tetraédricos, em destaque, no interior do cubo roxo, (E) Cubo cinza, também na configuração cfc, (F) No interior do cubo cinza, do interstício de simetria octaédrica, também denominado sítios, (G) Um sítio octaédrico no interior do cubo cinza, com seu íon no centro. Fonte: Adaptado de [6. p.179].

portamento ferrimagnético, se esboça no diagrama na tabela

Conhecendo a configuração nos quais os íons se distribuem nos sítios A e B é possível calcular a magnetização de saturação dessas ferritas, levando em conta a diferença entre os momentos relacionados a cada sub-rede, onde somamos as contribuições de todos os sítios A e sítios B, obtendo um valor em kA/m:

$$m_s(0) = \frac{N_A \rho}{M_M} \left| \sum_B n_{B,B} - \sum_A n_{B,A} \right| \mu_B, \quad (2.11)$$

Na equação 2.11, N_A é o número de Avogadro, M_M a massa molar da ferrita estudada, ρ sua densidade e $n_{B,i}$ é o número de magnétons de Bohr associado ao sítio i por malha elementar.

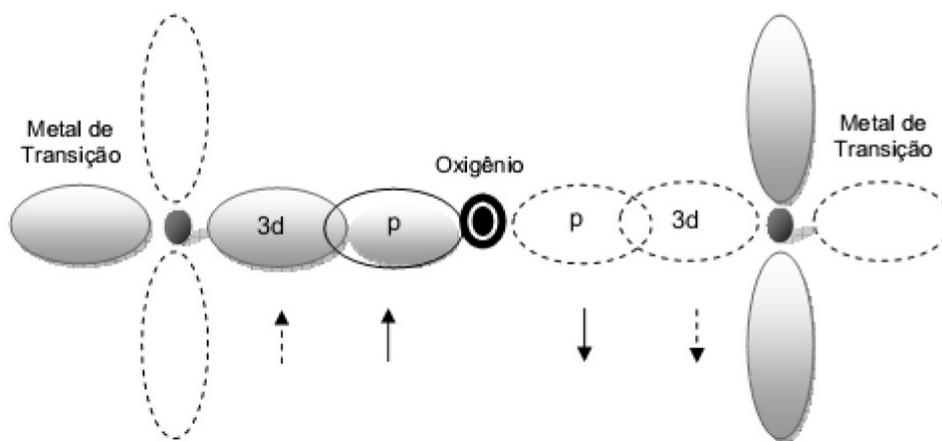


Figura 2.12: Esquema dos orbitais p e d envolvidos na interação de supertroca.

2.4 SÍNTESE QUÍMICA DOS FERROFLUIDOS

Tanto nas áreas físicas e biomédicas, certas aplicações requerem partículas com determinadas propriedades, principalmente as magnéticas, que por sua vez, dependem de características morfológicas e estruturais das partículas, que serão determinadas pelo método de síntese e o registro térmico da amostra. Um método barato e simples para sintetizar nanopartículas do tipo ferrita de cobalto, devido as suas propriedades peculiares, é a coprecipitação hidrotérmica, apesar de trazer desvantagens como a grande dispersão de tamanhos nas amostras produzidas. Esse método é ideal para fabricação de ferrofluidos do tipo EDL, pois todo processo, da elaboração até a peptização, é em meio aquoso [8, p. 15]. A coprecipitação hidrotérmica para síntese de nanopartículas a base de ferrita começa com a preparação de uma solução de sais, mantendo uma proporção dos metais de transição escolhidos, fazendo que a estequiometria da ferrita desejada seja mantida em 2:1 de Fe^{3+} e M^{2+} , ferrita simples do tipo MFe_2O_4 . A coprecipitação ocorre em meio alcalino em uma temperatura de 100° , com formação de precipitado de nanopartículas de ferrita [8, p.16]. O processo de síntese química dos ferrofluidos é baseada num processo desenvolvido e aprimorado no grupo de fluidos complexos da UnB. Neste trabalho, optou-se pela coprecipitação hidrotérmica por se tratar de um método em meio aquoso versátil e de baixa complexidade, que propicia o controle de diversos parâmetros e por se tratar do método mais usual para a elaboração de fluidos magnéticos de dupla camada elétrica [22]. O método utiliza a estabilização via repulsão eletrostática através da criação na superfície das partículas de uma densidade de cargas [19]. Este permite a produção de ferrofluidos a base de nanopartículas de ferrita com tamanho médio entre 2 e 15nm[8].

2.4.1 Das partículas à peptização

Esta seção é dedicada à apresentação das sínteses realizadas para obtenção das nanopartículas e fluidos magnéticos. Os fluidos magnéticos de dupla camada elétrica (EDL-MF) são obtidos através da dispersão coloidal de nanopartículas magnéticas (com diâmetros de até cerca de ~ 15

nm) em meio aquoso ácido (ou básico) com força iônica controlada. A rota geral de produção dos EDL-MF é dividida em três etapas principais (ver Figura 2.14), que foram previamente descritas para fluidos magnéticos baseados em ferritas de Mn, Zn, Co, Ni, Cu, etc. [22].

Etapa 1 – Obtenção das nanopartículas: As nanopartículas utilizadas para a elaboração de EDL-MF são geralmente obtidas via coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino. A condensação ocorre por meio de dois processos físicos distintos sendo iniciada pela nucleação, onde ocorre a formação dos germes cristalinos, seguida do crescimento cristalino, onde os nanocristais crescem até atingir o tamanho final. Ao fim da reação, as nanopartículas são obtidas na forma de um precipitado magnético hidratado, e, por serem obtidas em meio alcalino, apresentam cargas superficiais negativas.

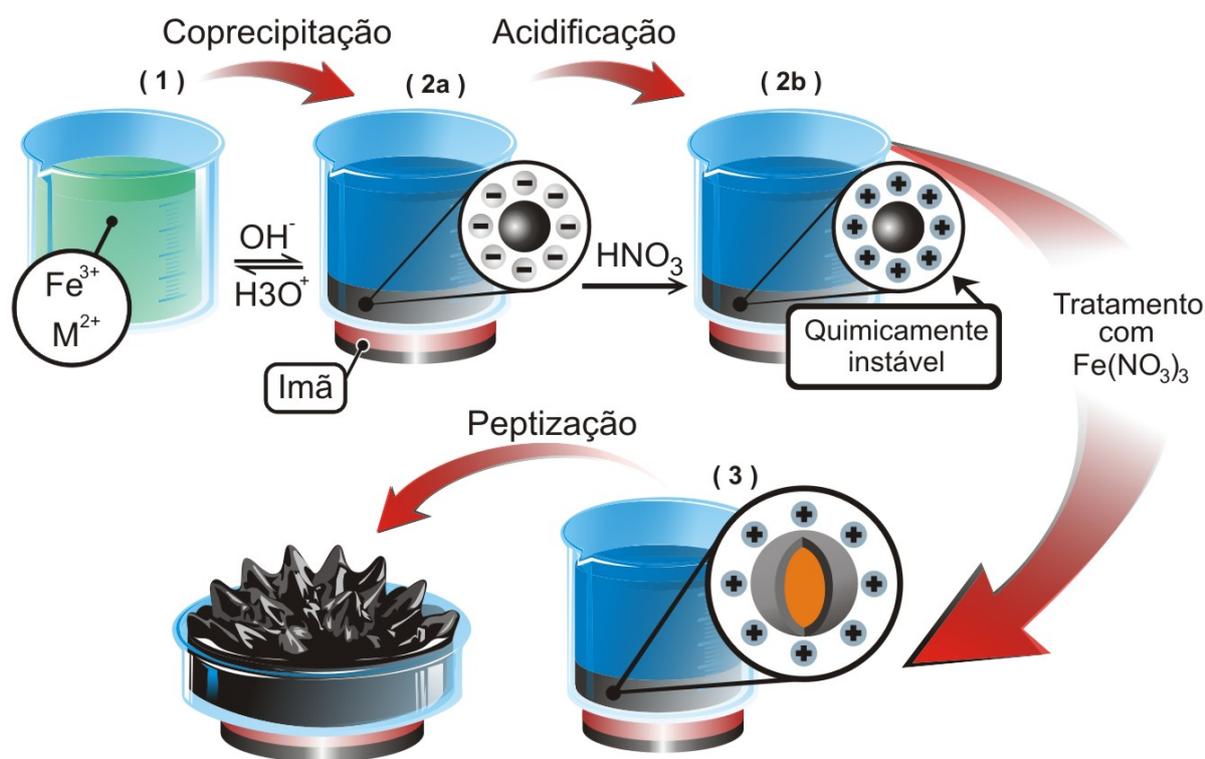


Figura 2.13: Esquema do protocolo de síntese química de ferrofluidos, destacados as principais etapas. Fonte: [8, p.16]

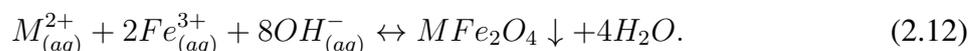
Etapa 2 - Acidificação / tratamento de superfície: . Após a coprecipitação, o precipitado é submetido a sucessivas lavagens com água para diminuição da força iônica presente no seio da dispersão. Em seguida, o precipitado é submetido a um processo de acidificação em um banho com HNO_3 (etapa2(a)) para promover a inversão de carga superficial das nanopartículas, bem como a dissolução de possíveis subprodutos secundários que possam ter sido formados na etapa 1. Neste estágio, uma vez que a taxa de remoção dos cátions metálicos divalentes em meio ácido é maior que do ferro trivalente, as nanopartículas apresentarão uma fina camada superficial rica em ferro [30], entretanto, estas ainda serão quimicamente instáveis em meio ácido, degradando-se com o tempo. O precipitado é então submetido a um tratamento superficial (etapa 2(b)) com

nitrito férrico ($Fe(NO_2)_3$) sob ebulição, visando o enriquecimento em ferro na superfície da nanopartículas, que protegerá as mesmas da dissolução em meio ácido. Após esta etapa, as nanopartículas apresentam uma estrutura química core-shell (do inglês núcleo-casca), onde o núcleo é composto por uma ferrita e a casca superficial é formada por maguemita. A caracterização das nanopartículas e fluidos magnéticos, bem como a caracterização química, estrutural e morfológica destes nanomateriais.

Etapa 3 - Ajuste da força iônica e peptização: Ao término do tratamento superficial, a força iônica é demasiadamente alta, inviabilizando a peptização para obtenção de fluidos magnéticos estáveis. Assim, são realizadas sucessivas lavagens com acetona (C_3H_6O) até que a força iônica seja suficientemente pequena e possibilite a peptização, ou seja, a obtenção de um fluido magnético estável a $pH \sim 2$.

A obtenção de nanopartículas via coprecipitação hidrotérmica consiste em uma abordagem bottom-up (de baixo para cima), inicialmente proposta para a obtenção de partículas de magnetita (Fe_3O_4) com dimensões nanométricas (< 100 nm) através da condensação de uma mistura contendo íons Fe^{2+} e Fe^{3+} quando entram em contato com uma solução alcalina.

A coprecipitação hidrotérmica é também utilizada para a obtenção de ferritas do tipo MFe_2O_4 , que envolvem outros metais divalentes M^{2+} em substituição ao Fe^{2+} (podendo ser Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , etc.). Neste caso, entretanto, a reação ocorre sob ebulição e agitação vigorosa. O balanço geral da reação é dado por:



Todavia, a reação acima não descreve as etapas intermediárias de hidrólise, polimerização, formação de dímeros e policondensação inorgânica [10]. As diversas condições físico-químicas da base aliadas à natureza dos metais envolvidos, são determinantes no que concerne à cinética da reação e, portanto, essenciais para o controle de composição do nanomaterial bem como tamanho e morfologia. Neste contexto, a versatilidade da coprecipitação hidrotérmica deve-se aos diversos parâmetros de síntese que podem ser convenientemente controlados para obtenção de partículas de diferentes características físico-químicas.

2.4.2 Modelo Core@Shell de composição química

A fração molar em metal divalente é definida por:

$$\chi_M = \frac{[M^{2+}]}{[M^{2+}] + [Fe^{3+}]} \quad (2.13)$$

onde $[Fe^{3+}]$ e $[M^{2+}]$ são as concentrações molares de cada ion. Verificou-se que há uma redução na grandeza χ_M induzida pelo tratamento hidrotérmico com nitrato férrico (vide figura 2.13, etapa 2b) [22]. Geralmente após a etapa de coprecipitação, as nanopartículas obtidas têm a composição química da ferrita com $\chi_M = 0,33$. O tratamento de superfície induz o enriquecimento em ferro de uma camada superficial e esta composição química heterogênia é bem levada em conta considerando núcleo de ferrita recoberta por uma casca de maguemita ($\gamma - Fe_2O_3$). As frações em volume de cada fase é dada por:

$$\phi_{core} = [M^{2+}]V_M^{core}, \quad (2.14)$$

$$\phi_{shell} = \frac{[Fe^{3+}] - 2[M^{2+}]}{2}V_M^{shell}, \quad (2.15)$$

Sendo, V_M^{core} o volume molar do núcleo e V_M^{shell} o volume molar da camada superficial de maguemita. A fração volumétrica das partículas no fluido, ϕ_p , é a soma de ϕ_{core} e ϕ_{shell} e as frações percentuais de ferrita é $\frac{\phi_{core}}{\phi_p}$, de maguemita $\frac{\phi_{shell}}{\phi_p}$.

Na prática, a concentração de metais nas partículas é verificada por espectroscopia de absorção atômica, AAS - Atomic Absorption Spectroscopy. Utilizando esse equipamento, modelo SOLAAR S4 da Thermo Scientific, foi possível determinar as concentrações de metais em nossas amostras, os resultados obtidos mostram que $\frac{\phi_{shell}}{\phi_p} = 29\%$ e que a espessura da camada de $\gamma - Fe_2O_3$ é menor do que $1[8.p.37]$.

2.4.3 Magnetização de fluidos magnéticos em temperatura ambiente

A magnetização de nanopartículas magnéticas em temperatura ambiente pode ser medida em dispersões diluídas onde a interação dipolar entre partículas vizinhas é desprezível. Nesse caso a magnetização intrínseca é deduzida de uma medida efetuada com um conjunto de partículas independentes. Podem ser tratado estatisticamente através do modelo de Langevin, onde o ensemble de partículas segue a formulação clássica do paramagnetismo, desde que, tratemos com momentos magnéticos mais intensos, o momento magnético de uma nanopartícula de ferrita é da ordem de $10^4 \mu_B$.

Em presença de um campo magnético externo, \vec{H} , a orientação resultante do momento magnético de cada partícula está associado ao equilíbrio entre a energia magnética ($U_{mag.} = -\mu_o \vec{l} \vec{H}$) e energia térmica, formando assim, um sistema de momentos magnéticos iguais, sem interação, onde a média pode ser calculada utilizando uma distribuição de Boltzmann [9]:

$$\begin{cases} M = M_s \phi L_1(\xi), \\ L_1(\xi) = \coth \xi - \frac{1}{\xi} \\ \xi = \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T} \end{cases} \quad (2.18 - 2),$$

onde ξ é o parâmetro de Langevin, $L_1(\xi)$ é a primeira função de Langevin, M_s é a magnetização das nanopartículas e ϕ a fração volumétrica de nanopartículas da dispersão.

Considerando que o método de síntese de nanopartículas induz uma polidispersão no tamanho das partículas, temos que modificar [10] o modelo exposto acima, que considera somente partículas de mesmo tamanho. Na prática, utilizamos uma função de distribuição de tamanhos $P(D)$, que podem ser avaliados por meio de imagens de microscopia eletrônica de transmissão que fornecem histogramas de tamanhos. Estes podem ser ajustados melhor com uma distribuição do tipo log-normal de largura σ [31 - 32], dada por:

$$P(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}d\sigma} \exp \left[-\frac{\ln^2(D/D_0)}{2\sigma^2} \right], \quad (2.16)$$

onde, D_0 é o diâmetro característico, calculado por $\ln D_0 = \langle \ln D \rangle$. $\langle D \rangle$ é o diâmetro médio, dado por $D_0 \exp(-\sigma^2/2)$ e D_{mp} é o diâmetro mais provável obtido por $D_0 \exp(-\sigma^2)$ [9 - 10].

Nesse sentido, para obtermos a magnetização do colóide diluído de fração volumétrica pequena, ϕ , utilizamos a média ponderada da contribuição de cada partícula:

$$\frac{M}{M_s \phi} = \frac{\int D^3 L_1[\xi(D)] P(D) dD}{\int D^3 P(D) dD}, \quad (2.17)$$

Quando $H \rightarrow \infty$, $L_1(\xi) = 1 - \frac{1}{\xi}$ e a magnetização varia lenericamente com o inverso do campo assim permitindo a extrapolação do valor de M_s . Esse modelo será aplicado aos parâmetros do capítulo 4 para determinar a magnetização em 300K das nanopartículas assim como as características D_0 (Diâmetro mediano) e σ (polidispersão) da função log-normal que representa a distribuição de tamanhos da amostra.

3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Num nível global as nanopartículas exibem direções preferenciais segundo sua estrutura cristalina, também conhecidas como eixos fáceis, ao longo dos quais os momentos magnéticos tendem a se alinhar. Esta característica é denominada anisotropia magneto-cristalina e pode ser de tipo uniaxial ou cúbica, sendo que uma anisotropia uniaxial corresponde a uma única direção de preferência.

Nesse capítulo serão abordados três diferentes métodos para a obtenção do campo de anisotropia, mas antes, uma fundamentação teórica sobre algumas características magnéticas é de suma importância, sendo que a compreensão de tais detalhes tornam as explicações mais coesas fundamentadas nesses princípios.

3.1 ORDENAMENTOS MAGNÉTICOS

No cristal, o momento magnético ao longo da estrutura, pode se alinhar paralelamente ou antiparalelamente à uma direção de fácil orientação, que está associada a uma dada energia, chamada energia de anisotropia, E_a , que deriva de diversas origens, toda matéria que interage com um campo magnético apresenta uma resposta diferente, que dependerá essencialmente da sua estrutura eletrônica, tais materiais podem ser classificados em tipos de materiais magnéticos, que podem ser divididos de acordo com a orientação de seus momentos magnéticos com relação ao campo externo aplicado, como detalhado na figura 3.1. Estas se dividem por diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos [6].

No **diamagnetismo**, os materiais se caracterizam por terem átomos com camadas eletrônicas totalmente preenchidas, onde os momentos magnéticos orbitais e de spin resultam em momento magnético total nulo. E portanto, o diamagnetismo é fraco e não é uma forma permanente de magnetismo esse fenômeno se evidencia quando é aplicado um campo externo ao material, seu efeito é induzido pela mudança de direção do movimento orbital eletrônico, portanto, materiais sob tais efeitos terão resposta magnética, magnetização, negativa, ou seja, contrária ao campo, com susceptibilidade na ordem de 10^{-4} [17].

No **paramagnetismo**, diferentemente dos materiais diamagnéticos, os átomos individuais têm camadas eletrônicas incompletas, resultando momento magnético mesmo na ausência de campo magnético, entretanto, o momento magnético médio total de toda a amostra é zero, pois os momentos magnéticos dos átomos individuais não interagem entre si, não havendo ordenamento magnético de longo alcance e com isso, momentos magnéticos individuais permanecerão orientados para direções aleatória, devido a ativação térmica. No caso de um campo magnético externo atuando sobre a amostra paramagnética, devido ao torque resultante sobre os momentos magné-

ticos ocorrerá um alinhamento na magnetização do material na direção do campo isto indica que os materiais paramagnéticos reforçam o campo aplicado, tendo uma susceptibilidade magnética positiva da ordem de 10^{-4} ou 10^{-5} .

No **ferromagnetismo** existe uma magnetização espontânea ainda na ausência de campo magnético, a qual se manifesta unicamente abaixo de uma temperatura crítica conhecida como temperatura de Curie. Acima desta temperatura o material experimenta um comportamento de tipo paramagnético.

Neste tipo de material existe uma forte interação entre os momentos magnéticos dos spins dos átomos vizinhos, que faz com que eles se alinhem paralelamente. Este tipo de interação, recebe o nome de interação de troca positiva, cujo efeito sobre os momentos é semelhante ao provocado por um campo magnético aplicado chamado de campo molecular [14].

No **ferrimagnetismo** os spins de redes cristalinas diferentes mas acopladas se alinham antiparalelamente, porém o momento magnético é diferente de zero, já que as redes não se compensam magneticamente entre elas. Um estudo exaustivo deste tipo de ordenamento e as suas consequências foi feito pelo físico francês Louis Néel quem analisou um tipo de óxidos magnéticos conhecidos como Ferritas (Fe_3O_4) [14], daí o nome de ferrimagnetismo.

No **antiferromagnetismo** como no paramagnetismo, na ausência de um campo magnético a magnetização é nula. No entanto, nos materiais antiferromagnéticos os momentos magnéticos de átomos vizinhos se alinham antiparalelamente como resultado da interação de troca negativa. Diferentemente dos ferrimagnetos as subredes cristalinas acopladas em um antiferromagneto se compensam mutuamente, ocasionando um momento magnético total nulo.

3.2 ANISOTROPIA MAGNÉTICA

Numa rede cristalina, os momentos magnéticos de cada átomo tem uma direção na qual o alinhamento é mais provável, ou seja, mais fácil, sendo que essa orientação minimiza a energia. Essa direção de fácil alinhamento é chamada direção de fácil magnetização, direção na qual, dois sentidos são possíveis. , mas em cristais, grandezas elétricas e magnéticas, em geral, dependem da direção, essa dependência na direção dizemos que se tratam de materiais anisotrópicos, ao contrário dos isotrópicos que não tem essa dependência direcional. A essa tendência direcional espontânea dos momentos magnéticos, foi dado o nome de anisotropia magnética. Materiais de alta anisotropia magnética é necessário um intenso campo magnético para desmagnetizar, o que por sua vez, está associado a altos valores de coercividade. São denominados materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos duros. Numa situação contrária, é um campo externo quando a anisotropia é pequena, conseqüentemente, a coercividade também é pequena, afeta facilmente a magnetização do material. Chamamos esses materiais de ferromagnéticos ou ferrimagnéticos

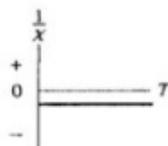
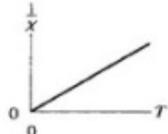
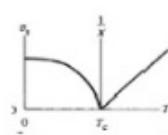
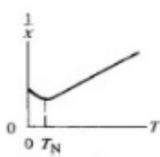
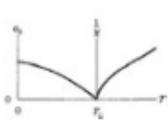
Classificação	Representação dos momentos dos spin	Susceptibilidade magnética
Diamagnetismo	 <p>Momento individual nulo, alinhamento contrário ao campo.</p>	
Paramagnetismo	 <p>Momentos desalinhados, alinhamento com o campo</p>	
Ferromagnetismo	 <p>Momentos individuais dos átomos alinhados</p>	
Antiferromagnetismo	 <p>Momentos alternados de átomo para átomo</p>	
Ferrimagnetismo	 <p>Momentos alternados são iguais</p>	

Tabela 3.1: Comportamento magnético (Mathew et al, 2007).

moles. As curvas de histerese em materiais ferro ou ferrimagnéticos são principalmente relacionadas com a anisotropia magnética, que pode ter diversas origens: intrínsecas ou induzidas. Como exemplo, mostramos na figura 3.1 o caso do ferro e o cobalto, onde o primeiro possui anisotropia cúbica, o segundo apresenta anisotropia uniaxial, devido a estrutura cristalina hcp. As curvas mostram a dependência da magnetização com a orientação cristalográfica. No caso *Fe* (simetria cúbica) a direção de fácil magnetização é a direção [100] enquanto no caso do *Co* (simetria hexagonal) esta corresponde ao eixo *c* da malha hexagonal.

É uma tarefa muito difícil, no que diz respeito a obtenção teórica dos valores teóricos de anisotropia magnetocristalina, contudo, é comum obter valores por medidas experimentais, a tabela 3.2, mostra valores típicos para as constantes de anisotropia cristalina dos elementos citados.

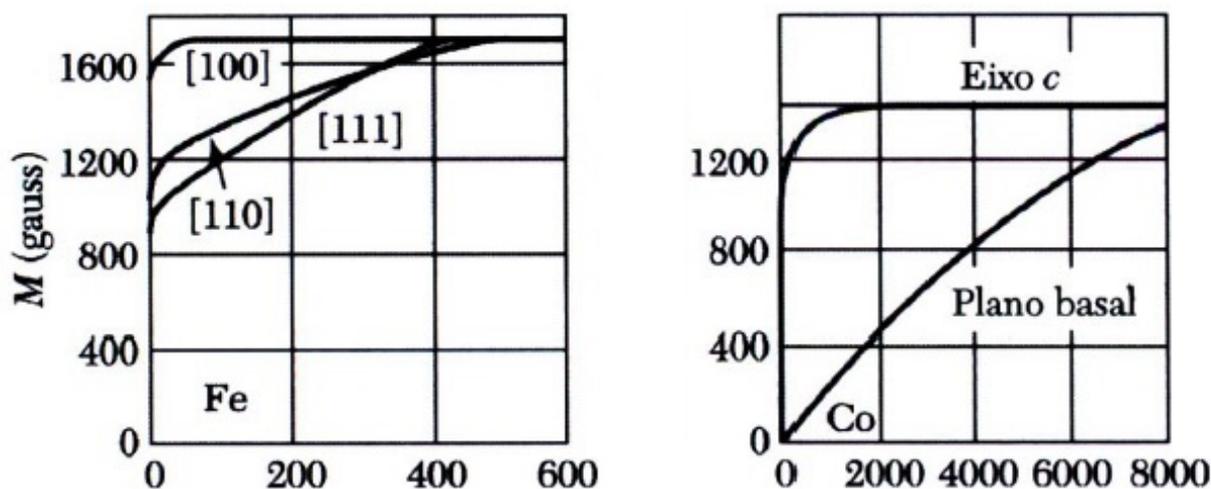


Figura 3.1: Curvas de magnetizações medidas em diferentes orientações cristalográficas para monocristais de ferro e cobalto.[14]

Elemento	Estrutura	$K_1 (10^4 \text{erg/cm}^3)$	$K_2 (10^4 \text{erg/cm}^3)$
Fe	b.c.c	48	5
Co	hexagonal	410	100

Tabela 3.2: Constantes de anisotropia magnetocristalinas para o Fe e Co. [14].

3.3 PARTÍCULAS MONODOMÍNIOS

Partículas dispersas em um ferrofluido são melhor compreendidas, no aspecto magnético, utilizando um conceito extremamente necessário: domínio magnético. Esses domínios magnéticos são regiões de um determinado material, onde a magnetização é constante. Esse conceito torna mais fácil a compreensão de certos fenômenos, como por exemplo, porque o material pode se encontrar desmagnetizado, mesmo se internamente apresenta magnetização espontânea. Teoricamente, num material maciço, seria necessária muita energia para manter os domínios alinhados. Considerando os 3 tipos de interações principais que existem em qualquer material ferromagnético, interação de troca, interação dipolar e energia de anisotropia magnetocristalina a minimização de energia leva à formação de domínios elementares nos quais a magnetização é orientada em uma das direções de fácil magnetização. A figura 3.2 ilustra a formação de domínios magnéticos com o intuito do sistema ferromagnético atinja um estado de estabilidade energética.

As regiões onde há um transição de um domínio para o outro, são denominados paredes de domínio, que podem ser classificados de dois tipos: paredes de Bloch e de Néel.

Ao longo das paredes, na figura 3.4 representada como regiões em preto, os momentos magnéticos se distribuem de uma forma contínua, nas duas formas citadas, contudo, podemos determinar a largura dessa parede, além disso, quando consideramos tamanhos da amostra consideravelmente pequenas, podemos considerar um diâmetro crítico para as partículas, sendo que a proporção, de spins na região da parede, aumenta. O valor obtido experimentalmente, do diâmetro crítico para

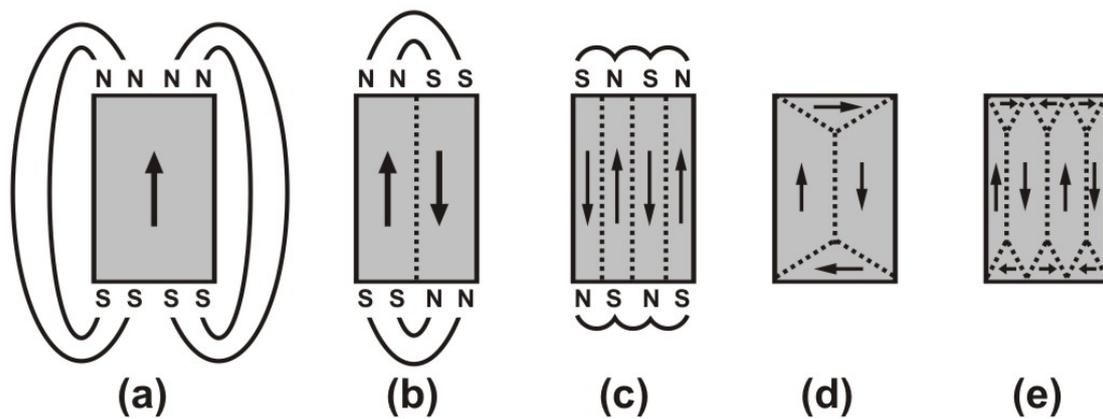


Figura 3.2: (a) Monodomínio, amostra espontaneamente magnetizada ;(b) e (c) surgimento de domínios com magnetizações opostas ;(d) e (e) Amostra já apresentando estruturas de domínios de fechamento[14].

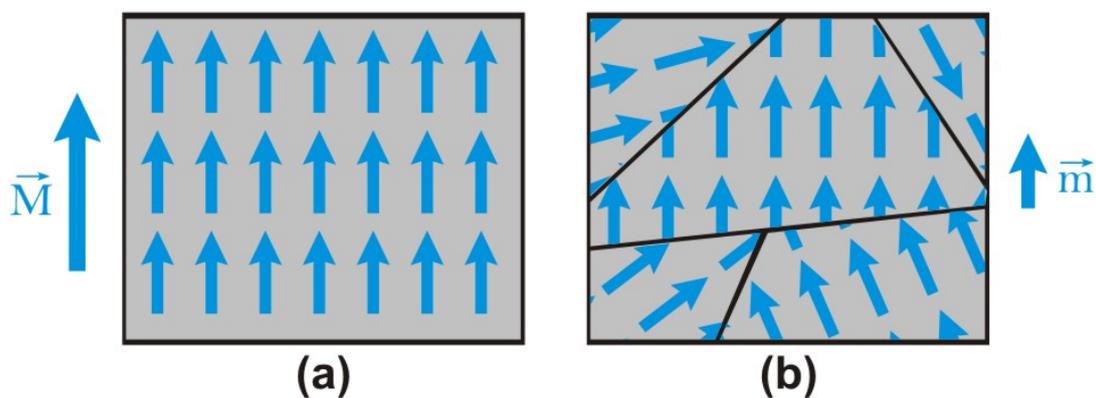


Figura 3.3: (a) Região monodomínio, onde a resultante é \vec{M} ; (b) Regiões com momentos magnéticos com orientações diferentes, ou seja, mutidomínios, cuja resultante é \vec{m} .

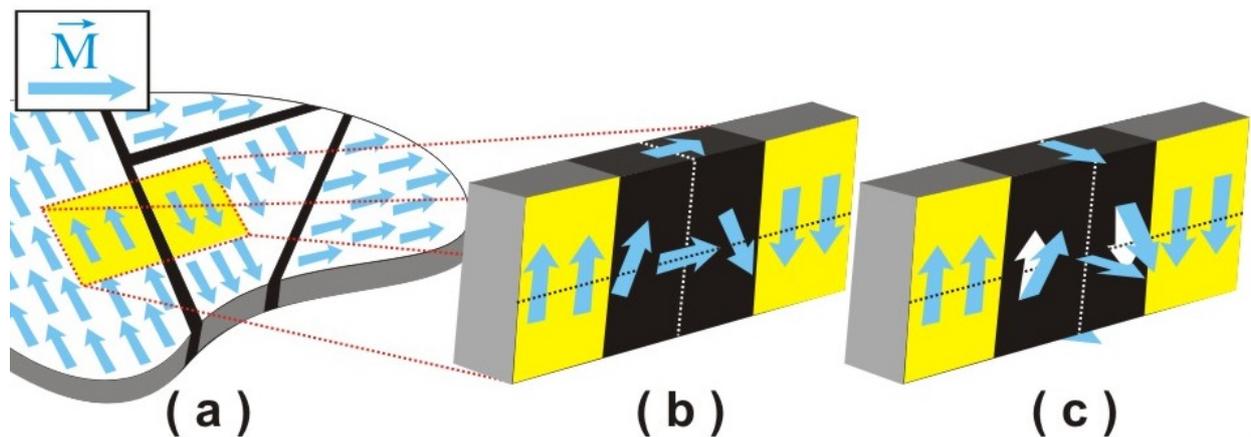


Figura 3.4: (a) Uma amostra de um material magnético contendo vários domínios, cada domínio tem a sua própria orientação no momento magnético, \vec{M} , um retângulo imaginário de cor amarela seleciona duas partes de dois domínios diferentes, divididos por uma região preta.(b) Momentos magnéticos distribuídos ao longo da pequena amostra, se a transição de uma região para outra configurar uma rotação, na qual o vetor se mantém paralelo a superfície, temos o modelo de Néel; (c) distribuição dos momentos magnéticos ao longo da superfície configura uma rotação, sendo que um dos momentos é perpendicular a superfície, nesse caso o modelo de Bloch [12].

nanopartículas esféricas é de 50nm para o $CoFe_2O_4$. Podemos utilizar a equação 3.1 para determinar o diâmetro crítico[11]. Sendo A a constante da energia da interação de Exchange e m_s a magnetização de saturação do material.

$$D_c = \frac{2\sqrt{A}}{m_s}, \quad (3.1)$$

Partículas aqui estudadas são inferiores ao diâmetro crítico, D_c , também são inferiores às dimensões típicas da parede de Bloch, devido as suas dimensões nanométricas e consequentemente, teremos um único domínio em toda a partícula, de modo que podemos utilizar a equação 3.2 para relacionar o momento magnético em função da magnetização de saturação, M_s , e do volume da partícula[11]:

$$\mu = M_s V. \quad (3.2)$$

3.4 RELAXAÇÃO SUPERPARAMAGNÉTICA

A agitação do momento magnético de uma partícula monodomínio é um processo termicamente ativado com um tempo de relaxação, τ , descrito pela equação:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (3.3)$$

onde $k_B T$ é a energia térmica, E_a a barreira de energia que separa as diferentes configurações angulares do momento magnético da partícula. O valor τ_0 , que é uma constante de proporcionalidade, está associada à frequência de tentativas de vencer a barreira, $\tau_0 = 1/f_0$, o valor varia de 10^{-9} até 10^{-12} segundos, que depende muito pouco da temperatura. Se o tempo de relaxação médio, $\langle\tau\rangle$, do sistema é maior que o tempo característico de medida, τ_m , então, o sistema se encontra no estado bloqueado, em outras palavras, cada partícula terá seu momento magnético total impedido de ser revertido durante a medida, contudo, se τ é menor do que o tempo de medida, $\tau < \tau_m$, então o momento magnético de cada partícula estará oscilando rapidamente em qualquer direção e a média temporal da magnetização do sistema durante a medida será nula, esta situação, ou estado, é parecido com o estado paramagnético, exceto pelo valor dos momentos envolvidos, na ordem de milhares de magnétons de Bohr, podemos chamá-lo de superparamagnético. A transição do estado superparamagnético para o estado bloqueado ocorre numa temperatura chamada temperatura de bloqueio (T_B), é entendida como a temperatura onde o tempo de relaxação é igual ao de medida, $\tau(T_B) = \tau_m$, sendo que τ depende da temperatura. Para um campo magnético constante, DC, τ_m está na ordem de 10^2 segundos. T_B é sempre uma média das temperaturas de bloqueio das nanopartículas que compõem o sistema, uma vez que em sistemas reais há uma distribuição de tamanho, que se traduz em uma distribuição de barreiras de energia de anisotro-

pia[33].

3.5 MODELO DE STONER-WOHLFARTH

O modelo de Stoner-Wohlfarth, também chamado de rotação coerente, proposto em 1948, [13], descreve as propriedades magnéticas de uma partícula ferromagnética, cujo tamanho favorece a configuração monodomínio. Quando um campo magnético aplicado provoca a rotação do momento da partícula da direção de fácil magnetização para a direção do campo, esta rotação ocorre em oposição a uma força restauradora relacionada com a anisotropia. Tratamos o problema em termos de anisotropia de forma, o formato de um elipsóide alongado facilitando a visualização do único eixo de fácil magnetização (anisotropia uniaxial). A figura 3.5 mostra uma partícula exposta a um campo magnético uniforme externo estático, \vec{H} , que forma um ângulo α com a direção de fácil magnetização, o vetor momento magnético, \vec{M} , formando um ângulo θ com a direção de fácil magnetização.

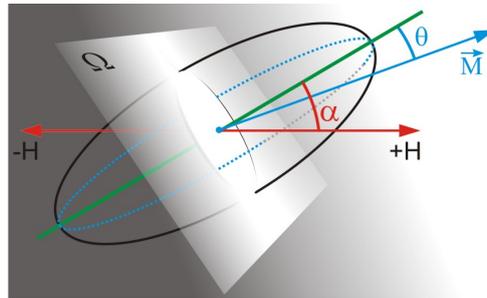


Figura 3.5: Partícula na forma de um elipsóide, no eixo horizontal, em vermelho, direção onde, nesse caso, o campo magnético, \vec{H} , atua. A direção de fácil magnetização está representado numa linha verde. A seta em azul é o vetor magnetização e o plano Ω possui infinitas direções, nas quais a magnetização é menos provável.

Utiliza-se expansão em séries de funções trigonométricas para expressar a densidade energia de anisotropia ϵ cristalina com apenas um eixo de fácil magnetização:

$$\epsilon = K_0 + K_1 \text{sen}^2(\theta) + K_2 \text{sen}^4(\theta) + \dots + K_n \text{sen}^{2n}(\theta) \quad (3.4)$$

Segundo [8, p. 45], K_n é a constante de anisotropia de ordem n e quanto maior os valores das constantes K_n , maior será o caráter anisotrópico do material. Considerando que K_1 é muito maior do que os outros termos de maior ordem, dessa forma podemos utilizar somente o termo com $n = 1$, sendo que K_0 não tem um vínculo direcional. Portanto, escrevemos:

$$\epsilon = K_u \text{sen}^2(\theta). \quad (3.5)$$

onde K_u é a constante de anisotropia uniaxial da partícula.

A figura 3.6 representa a densidade de energia de anisotropia em função de θ .

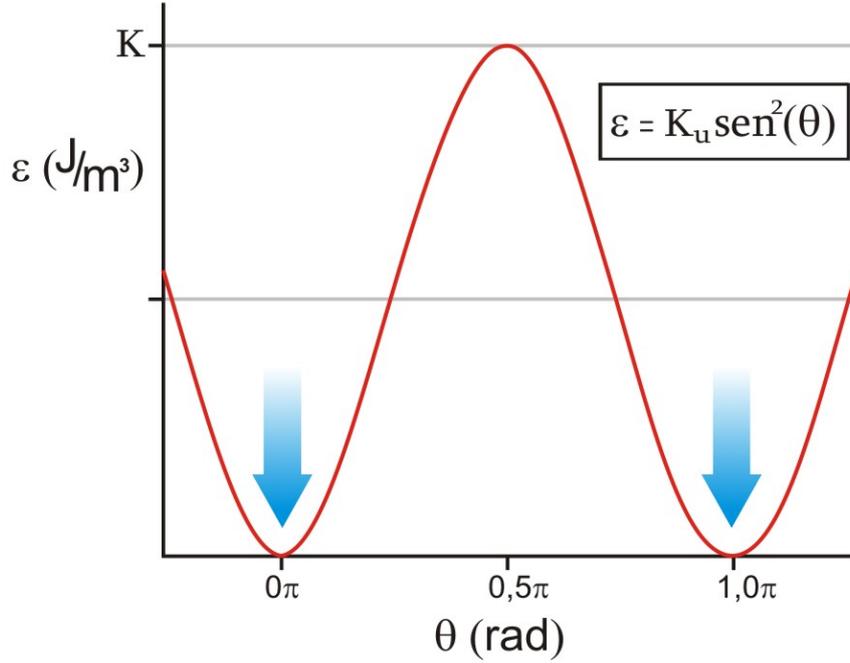


Figura 3.6: Duas setas em azul, apontando dois valores nos quais ϵ tem o menor valor, sendo os dois valores mais prováveis para $\theta = 0 \text{ rad}$ e $\theta = \pi \text{ rad}$, na ausência de um campo externo.

Somando o termo de energia Zeeman (acoplamento entre o momento da partícula e o campo externo) com a equação 3.6, a energia total da partícula é dada por [6, p.430]:

$$\epsilon = E_a + E_r = K_u \text{sen}^2\theta - \mu_0 M_s H \cos(\alpha - \theta). \quad (3.6)$$

Se dividirmos ambos os membros da equação 3.6 pelo termo $2K_u$, temos:

$$\epsilon_r = \frac{\text{sen}^2\theta}{2} - h \cos(\alpha - \theta). \quad (3.7)$$

onde as grandezas adimensionais ϵ_r e h são definidas por:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{2K_u}; \quad h = \frac{\mu_0 M_s H}{2K_u} = \frac{H}{H_k}, \quad (3.8)$$

onde $H_k = \frac{2K}{\mu_0 M_s}$ é o campo de anisotropia. Na condição de equilíbrio, a magnetização se orienta de modo a minimizar a energia. Matematicamente [13], o mínimo de energia é dada quando:

$$\left(\frac{\partial \epsilon(\theta)}{\partial \theta} \right)_{\theta=\theta'} = 0 \quad e \quad \left(\frac{\partial^2 \epsilon(\theta^2)}{\partial \theta^2} \right)_{\theta=\theta'} > 0. \quad (3.9)$$

Utilizando a definição de campos de anisotropia e normalizando a magnetização como $m =$

M/M_s , escrevemos.

$$[h\text{sen}(\alpha - \theta) - \text{cos}(\theta)\text{sen}(\theta)]_{\theta=\theta'} = 0 \quad (3.10)$$

e a segunda derivada deve ser maior que zero (equilíbrio estável):

$$[h\text{cos}(\alpha - \theta) + \text{cos}(2\theta)]_{\theta=\theta'} > 0 \quad (3.11)$$

Definindo a aplicação do campo magnético da magnetização na direção do campo normalizado pelo valor de saturação, a magnetização longitudinal normalizada é deduzida de $m_x = \text{cos}(\theta - \alpha)$. Para cada valor de α , podemos buscar valores de θ que minimizam a energia para os valores de h . Na figura 3.7, gráfico de $m(h)$, mostra um processo de histerese obtido através da evolução do mínimo de energia para diferentes valores de h , com $\alpha = 30^\circ$.

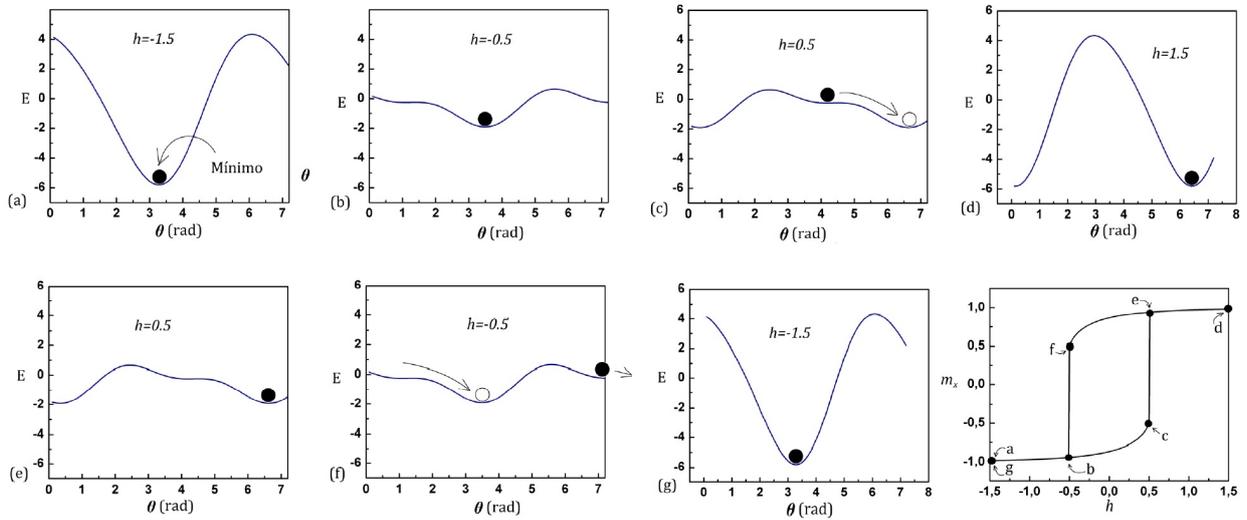


Figura 3.7: extraída da referência [23]. Com a aplicação do campo, h , com $\alpha = 30^\circ$, (a), (b) o ponto preto é onde temos o mínimo de energia, sendo que este se altera com o campo h . (c) quando surge um ponto de sela, o ponto salta para o outro mínimo, que está representado em (d), com o intuito de manter o sistema sempre estável[15]. O processo contrário ocorre em (e), (f) e (g). Em (h), o ciclo de histerese, onde cada ponto corresponde aos gráficos citados.

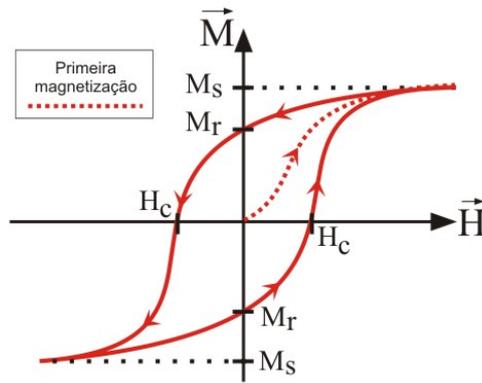


Figura 3.8: Na linha pontilhada de vermelho é a curva de primeira magnetização, ou curva virgem, a amostra se encontrava com magnetização nula e ao receber um campo magnético externo H chegou até a saturação M_s . Quando o campo externo decresce até a um valor nulo, uma magnetização remanente permanece na amostra, mesmo decrescendo, \vec{H} tem um valor no qual a magnetização é nula, esse valor é chamado de campo coercivo H_c . O ciclo é fechado quando \vec{H} volta a crescer até a magnetização for máxima.

A curva de histerese de uma amostra permite a análise da projeção da magnetização ao longo do campo com diferentes intensidades aplicada. O campo varia de uma intensidade inicial, \vec{H}_i , até saturar a amostra no sentido inicialmente aplicado para uma intensidade final, \vec{H}_f , na mesma direção, mas com sentido oposto ao inicial, também capaz de saturar a amostra naquele sentido, voltando novamente para o valor \vec{H}_i , representado na figura 3.8.

3.6 LEI DE APROXIMAÇÃO A SATURAÇÃO

Campos magnéticos externos fortes aplicado a materiais ferromagnéticos induzem um estado de saturação magnética. Baseado na rotação da magnetização, podemos obter informações sobre a constante de anisotropia magnética [34]. Quando o material em questão chega a saturação, a magnetização é paralela ao campo aplicado. Desta forma, podemos escrever a componente de magnetização, em relação a direção do campo.

$$M = M_s \cos\theta = M_s \left(1 - \frac{\theta^2}{2!} + \frac{\theta^3}{3!} \dots \right), \quad (3.12)$$

O torque exercido pelo campo magnético é equilibrado pelo torque devido a anisotropia magnética, $L_H = L_a$, portanto:

$$\mu_0 M_s H \sin\theta = - \frac{\partial E_a}{\partial \theta}. \quad (3.13)$$

Reescrevendo a equação desde que θ seja muito pequeno:

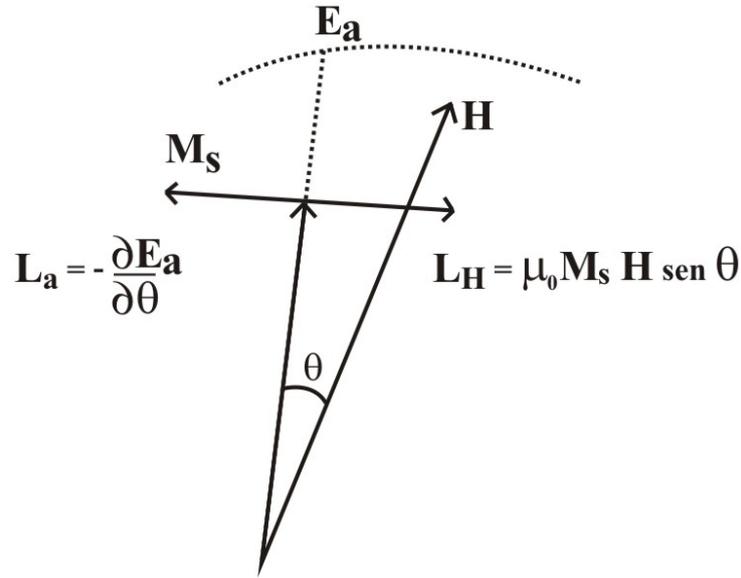


Figura 3.9: Rotação devido a magnetização e contra a anisotropia magnética (Chikazumi, 1997).

$$\theta = -\frac{(\partial E_a / \partial \theta)_{\theta=0}}{\mu_0 M_s H} = \frac{C}{\mu_0 M_s} \frac{1}{H}, \quad (3.14)$$

Substituindo a equação 3.14 na equação 3.12:

$$M = M_s \left(1 - \frac{b}{H^2} + \dots \right), \quad (3.15)$$

onde:

$$b = \frac{1}{2} \frac{C^2}{\mu_0^2 M_s^2}. \quad (3.16)$$

O valor de C pode ser encontrado considerando a rotação da magnetização ao longo do gradiente da energia de anisotropia nas proximidades do campo magnético, temos:

$$C^2 = |\nabla E_a|^2 = \left(\frac{\partial E_a}{\partial \theta} \right)^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial E_a}{\partial \phi} \right)^2, \quad (3.17)$$

onde (θ, ϕ) são ângulos em coordenadas esféricas. Nesse caso podemos escrever de forma geral [34]:

$$M = M_s \left[1 - \frac{1}{2\mu_0^2 H^2 M_s^2} \left(\left(\frac{\partial E_a}{\partial \theta} \right)^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial E_a}{\partial \phi} \right)^2 \right) \right] \quad (3.18)$$

No caso da anisotropia cúbica é possível reescrever a equação 3.17 em função dos cossenos

diretores:

$$b = \frac{8}{105} \frac{K^2}{\mu_0^2 M_s^2} \quad (3.19)$$

Portanto, considerando a equação 3.15, desprezando os termos de ordens superiores a dois e com o acréscimo do um termo linear kH , advindo do próprio aumento da magnetização espontânea do material, [34], obtemos:

$$M = M_s \left[1 - \frac{8}{105} \left(\frac{K}{\mu_0 M_s H} \right)^2 \right] + kH \quad (3.20)$$

Considerando uma anisotropia uniaxial

$$M = M_s \left(1 - \frac{1}{15} \left(\frac{H_a}{H} \right)^2 \right) + kH, \quad (3.21)$$

A equação 3.21 faz um vínculo entre a magnetização do material e o campo de anisotropia. Esta equação é a conhecida lei de aproximação para a saturação magnética e através dessa relação podemos obter a constante de anisotropia cristalina, K .

3.7 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO CAMPO DE ANISOTROPIA

Nesse trabalho, foram exploradas três técnicas para a determinação experimental do campo de anisotropia: método da extrapolação linear, método da inflexão e o método de aproximação a saturação. Através da comparação dos três métodos pretendemos entender melhor qual método mais confiável.

3.7.1 Método da extrapolação linear

Nesse método utiliza-se uma reta no gráfico de primeira magnetização, linha em azul na figura 3.10(a), que abrange uma grande quantidade de pontos experimentais, o ponto de ruptura no qual não faz parte dessa reta, adotamos o último ponto, em destaque na figura 3.10(b), para determinar o valor o valor de \vec{H} , que nesse exemplo vale 1000 Oe[13]. É importante salientar que a precisão desse método não é muito boa, pois o valor obtido, depende da leitura numa escala não tão precisa.

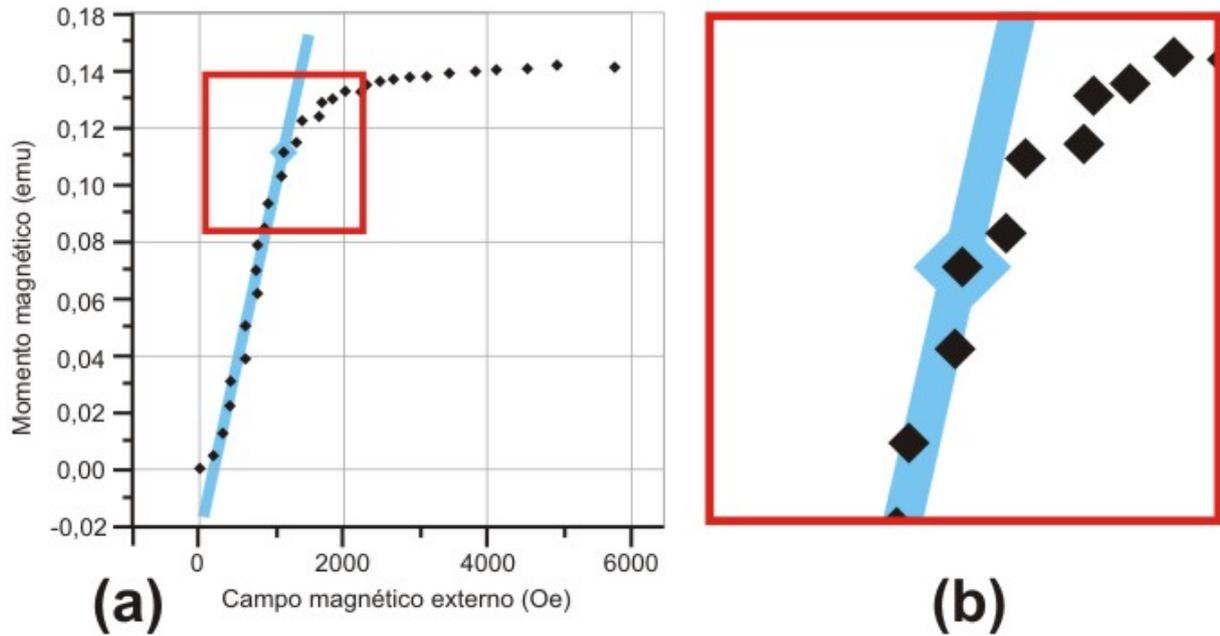


Figura 3.10: (a) Gráfico exemplo, onde a reta em azul, evidência que apenas um conjunto pontos experimentais pertecem a reta. (b) Uma ampliação de parte do gráfico (a), mostra alguns pontos que entram em ruptura com a reta em questão.

3.7.2 Método da inflexão

O método da inflexão consiste em associar o ponto de inflexão da curva $M \times H$ de primeira magnetização ao valor do campo de anisotropia. Isso é feito utilizando-se da primeira derivada sobre os conjuntos de dados coletados, exemplo na figura 3.11(a), desse procedimento, obtemos um segundo gráfico que contém as inclinações de de vários trechos dos dados coletados, que finalmente, buscamos o ponto de máximo, nesse gráfico, onde a segunda derivada seria igual a zero. Dessa forma é possível obter o campo de anisotropia, H_a , o ponto máximo, figura 3.11(b), indicação numerada como 2. Toda essa abordagem, está inspirada na teoria de Stoner-Wohlfarth, onde:

$$\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial \theta^2} = h \cos(\alpha - \theta) + \cos(2\theta) = 0, \quad (3.22)$$

3.7.3 Método de aproximação a saturação

Aqui, o valor do campo de anisotropia é obtido utilizando o método dos mínimos quadrados. Experimentos de uma forma geral, sempre fornecem uma tabela com dados onde podemos associar cada linha da tabela a um ponto, ou um par ordenado, num sistemas de eixos. Contudo, precisamos ajustar linhas retas ou linhas curvas a esses dados para extraírmos certas constantes que estão associadas a grandezas físicas de nosso interesse. Essa abordagem, ou técnica, é chamada de mínimos quadrados. Essa técnica desenvolvida por Carl Friedrich Gauss (1777 - 1855),

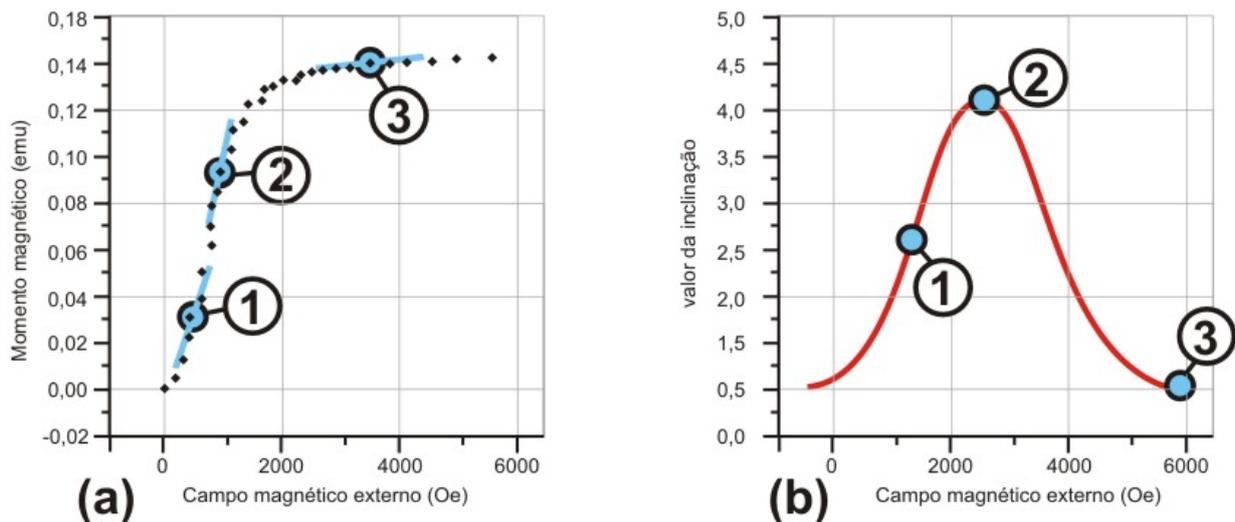


Figura 3.11: (a) pontos experimentais da curva virgem, cada ponto, 1,2 e 3, possuem inclinações diferentes, (b) Na ordenada, valores das inclinações, sendo a indicação 2 o trecho de maior inclinação.

se mostrou a melhor maneira de determinar um parâmetro desconhecido de uma equação, onde a partir do mínimo da soma dos quadrados dos resíduos, posteriormente chamado de mínimos quadrados por Adrien-Marie Legendre (1752 - 1833). Uma breve ilustração do processo com várias funções diferentes na figura 3.12.

Portando, cada ponto experimental é dotado de sua abscissa e sua ordenada, $(x, f(x))$, ou seja, teremos o conjunto desses pontos, $(x_1, f(x_1)), (x_2, f(x_2)), \dots, (x_n, f(x_n))$. Como a intenção é utilizar uma função que se ajuste da melhor forma possível ao longo dos pontos experimentais, a princípio, utilizaremos uma função geral, denotada por $\phi(x) = \alpha_1 g_1(x) + \alpha_2 g_2(x) + \dots + \alpha_n g_n(x)$. A técnica dos mínimos quadrados, consiste na soma das áreas dos quadrados, cujo lado é um segmento de reta que liga o ponto experimental até a linha da função onde se deseja encontrar suas constantes, a soma dessas áreas deve dar o mínimo, sendo que cada área, A , depende dos parâmetros $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ que precisaram ser encontrados, $A(\alpha_1, \alpha_2, \dots)$, pois a variação destes irão alterar a característica da curva que deverá se ajustar aos pontos. Segue que:

$$A(\alpha_1, \alpha_2, \dots) = (f(x) - \phi(x))^2 \quad (3.23)$$

onde a soma de todas as áreas:

$$F(\alpha_1, \alpha_2, \dots) = \sum_{k=1}^n (f(x) - \phi(x))^2 \quad (3.24)$$

substituindo:

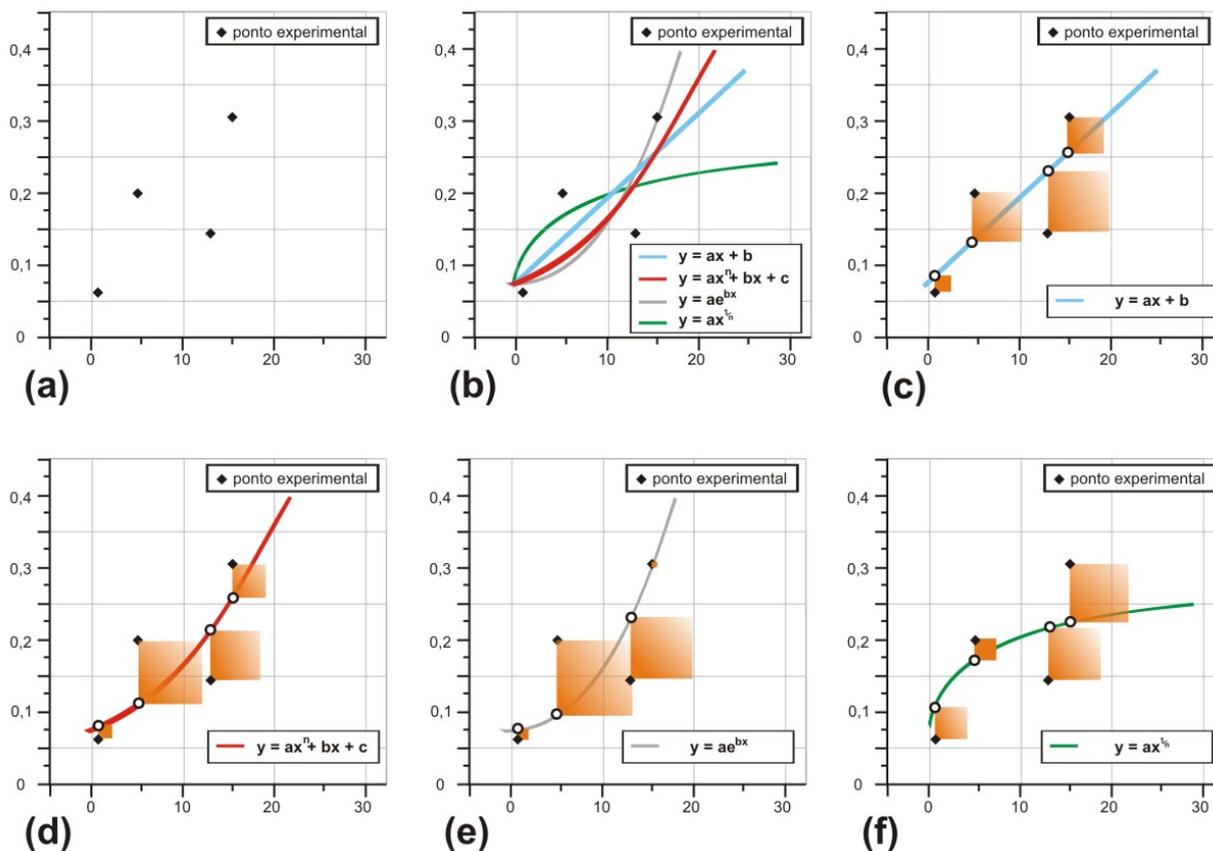


Figura 3.12: (a) Alguns pontos experimentais, (b) vários tipos de funções que podem fazer uma aproximação aos pontos experimentais, mas apenas um deles será o melhor ajuste, (c) para os mesmos pontos experimentais, uma reta generalizada é utilizada, a distância da reta até o ponto experimental é a lateral do quadrado, cuja soma das áreas deverá ser mínima, (d) uma polinômio de ordem igual ou maior que 2 usado para o mesmo fim do item b, (e) uma curva exponencial utilizado para fazer o melhor ajuste, mas a soma das áreas ainda é maior do que a do item c, (f) um outro tipo de função com expoente menor que um.

$$F(\alpha_1, \alpha_2, \dots) = \sum_{k=1}^n (f(x) - (\alpha_1 g_1(x) + \alpha_2 g_2(x) + \dots))^2 \quad (3.25)$$

sendo que $\alpha_1, \alpha_2, + \dots$ são tais que a soma das áreas sejam o mínimo, para isso, o uso da derivada primeira igualada a zero se faz necessária, assim:

$$\frac{\partial F(\alpha_1, \alpha_2, \dots)}{\partial \alpha_1} = 0, \quad \frac{\partial F(\alpha_1, \alpha_2, \dots)}{\partial \alpha_2} = 0, \quad \dots \quad (3.26)$$

fazendo a substituição:

$$\sum_{k=1}^n (f(x) - \alpha_1 g_1(x) - \dots - \alpha_n g_n(x)) g_1(x) = 0 \quad (3.27)$$

$$\sum_{k=1}^n (f(x) - \alpha_1 g_1(x) - \dots - \alpha_n g_n(x)) g_2(x) = 0 \quad (3.28)$$

$$\sum_{k=1}^n (f(x) - \alpha_1 g_1(x) - \dots - \alpha_n g_n(x)) g_3(x) = 0 \quad (3.29)$$

$$\sum_{k=1}^n (f(x) - \alpha_1 g_1(x) - \dots - \alpha_n g_n(x)) g_n(x) = 0 \quad (3.30)$$

Escrevendo a equação $\phi(x) = \alpha_1 g_1(x) + \alpha_2 g_2(x) + \dots + \alpha_n g_n(x)$ numa forma reduzida, podemos escrever sua solução na forma matricial, onde:

$$\overline{g_1(x)} = \begin{pmatrix} g_1(x_1) \\ g_1(x_2) \\ g_1(x_3) \\ g_1(x_4) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \overline{g_2(x)} = \begin{pmatrix} g_2(x_1) \\ g_2(x_2) \\ g_2(x_3) \\ g_2(x_4) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \overline{\phi(x)} = \begin{pmatrix} \phi(x_1) \\ \phi(x_2) \\ \phi(x_3) \\ \phi(x_4) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \overline{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \\ \alpha_4 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (3.31)$$

No nosso estudo, a lei de aproximação a saturação, nos guia ao uso da equação 3.21, que pode ser aplicada ao cálculo dos mínimos quadrados, para isso, cada variável assume tais formatos:

$$m = \left(1 - \frac{H_a^2}{15} \left(\frac{1}{H^2}\right)\right) + kH = \phi(x) = \alpha_1 g_1(x) + \alpha_2 g_2(x) + \dots + \alpha_n g_n(x) \quad (3.32)$$

sendo que: $m(H) = \phi(x)$, $\alpha_1 = -\frac{H_a^2}{15}$, $g_1(x) = \frac{1}{x^2} = \frac{1}{H^2}$, $k = \alpha_2$ e $g_2(x) = x = H$

A vantagem do uso matricial é que podemos tratar os dados utilizando produto interno:

$$\langle \overline{g_i(x)}, \overline{g_j(x)} \rangle = \begin{pmatrix} g_i(x_1) & g_i(x_2) & g_i(x_3) & g_i(x_4) & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} g_j(x_1) \\ g_j(x_2) \\ g_j(x_3) \\ g_j(x_4) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (3.33)$$

Para termos acesso as constantes $\alpha_1, \alpha_2, \dots$, precisamos resolver a equação matricial:

$$\begin{pmatrix} \langle \overline{g_1(x)}, \overline{\phi(x)} \rangle \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle \overline{g_1(x)}, \overline{g_1(x)} \rangle & \dots & \langle \overline{g_1(x)}, \overline{g_n(x)} \rangle \\ \langle \overline{g_2(x)}, \overline{g_1(x)} \rangle & \dots & \langle \overline{g_2(x)}, \overline{g_n(x)} \rangle \\ \vdots & & \vdots \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \overline{g_m(x)}, \overline{g_1(x)} \rangle & \dots & \langle \overline{g_m(x)}, \overline{g_n(x)} \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \\ \alpha_4 \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (3.34)$$

Como a quantidade de pontos é muito grande, se torna impraticável esse cálculo resolvido manualmente, portanto, as mesmas equações matriciais apresentadas até aqui, necessitam ser incluídas num programa de computador, sendo que no mercado já oferecem produtos com soluções do tipo, onde, a manipulação do grande volumes de dados, oriundos dos pontos experimentais, podem ser tratados com mais praticidades e agilidade. Os resultados de cada método estão apresentados no próximo capítulo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A importância na análise da estrutura traz informações sobre a organização das partículas nos ferrofluidos estudados e podem auxiliar na compreensão do comportamento magnéticos das amostras investigadas.

4.1 CARACTERIZAÇÃO BÁSICA DA AMOSTRA INVESTIGADA

Para elucidar os resultados referente ao campo de anisotropia que serão apresentados e discutidos mais à frente, é importante conhecer as características básicas, que incluem a estrutura cristalina, morfologia, distribuição de tamanhos e composição química da amostra investigada.

4.1.1 Difração de Raios-X

A difração de raios X em cristais é um fenômeno que ocorre devido ao arranjo periódico dos átomos na estrutura cristalina. Quando um feixe atinge as proximidades de um átomo, sofre um espalhamento causado pela interação dos campos eletromagnéticos da radiação com a nuvem eletrônica. Neste tipo de espalhamento, os feixes incidente e espalhado possuem o mesmo comprimento de onda, caracterizando um espalhamento elástico. A periodicidade da estrutura cristalina gera famílias de planos que são equivalentes do ponto de vista dos átomos que os compõem. Cada família de planos tem uma distância interplanar característica e define um vetor no espaço recíproco, sendo rotulada pelos chamados índices de Miller [hkl] (Mais informações na referência [28, p. 92]). Em estruturas cúbicas, a distância interplanar para uma família de planos [hkl] é dada por:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (4.1)$$

Devido à própria natureza da radiação eletromagnética, para que haja interferência construtiva, é necessário que a diferença de caminho entre o feixe incidente e o feixe espalhado seja um número inteiro de comprimentos de onda. Interferências construtivas se traduzem em picos de difração, definidos pela condição de Bragg que, em primeira ordem, se escreve:

$$\text{sen}(\theta) = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}, \quad (4.2)$$

onde λ é o comprimento de onda do feixe e 2θ é o ângulo formado entre os feixes incidente e espalhado. Vê-se que, quanto menor for a distância interplanar, maior será o ângulo de espalhamento. Como o espalhamento é elástico, os vetores de onda incidente e espalhado \vec{k} e \vec{k}'

devem possuir o mesmo módulo $k = 2\pi/\lambda$ e podemos obter o módulo do vetor de espalhamento $|\vec{q}| = |\vec{k}' - \vec{k}| = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$, considerando um ângulo de 2θ entre os feixes incidente e espalhado. A vantagem de se usar essa grandeza é que pode-se comparar experimentos de difração realizados com diferentes valores de λ . Nos experimentos de difração, cada tipo de estrutura gera regras de extinção para algumas famílias de planos, gerando uma assinatura através da posição dos picos de interferência construtiva [29], possibilitando uma rápida identificação da estrutura através da posição dos picos de difração, que são indexados a famílias de planos da estrutura cristalina.

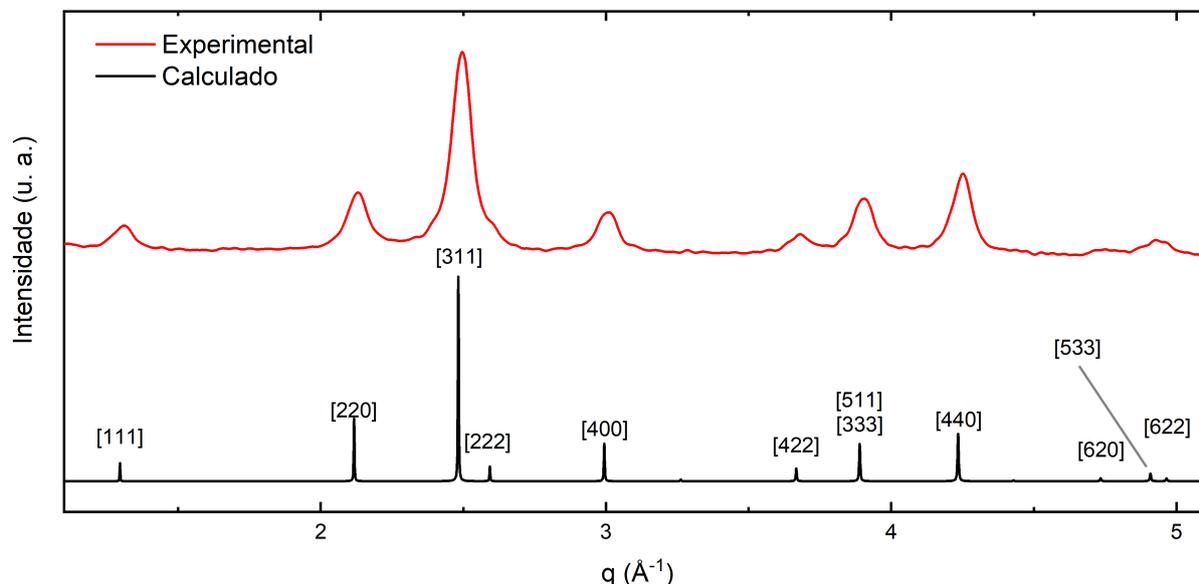


Figura 4.1: Difratogramas para a amostra Ferrita de cobalto em função do módulo do vetor de espalhamento q .

Cada família de planos define uma distância interplanar que segue a equação 4.1, refletindo num pico de difração cuja posição será dada pela equação 4.2. Os picos de difração oriundos de arranjos periódicos infinitos possuem largura desprezível, mas quando ocorre o confinamento da estrutura para dimensões nanométricas, verifica-se um alargamento dos picos. Este resultado foi primeiramente explicado por Paul Scherrer [35, pp. 98-100] e mais tarde generalizado por Patterson [36], dando origem à denominada equação de Scherrer, amplamente utilizada nos dias de hoje para determinação do tamanho cristalino em materiais nanoestruturados:

$$d_{RX} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}, \quad (4.3)$$

onde d_{RX} é o diâmetro da partícula, K é a constante de Scherrer, que vale 0.9 para partículas esféricas, e β é a largura a meia altura, descontada a largura advinda dos efeitos instrumentais. Uma demonstração razoavelmente simples dessa expressão é apresentada em [25, pp. 216-219].

Munindo-se das ferramentas acima discutidas, é possível analisar os difratogramas obtidos para cada uma das duas amostras sintetizadas e obter informações acerca da estrutura e tamanho cristalino. A figura 4.1 apresenta os dois difratogramas, assim como um padrão calculado considerando a estrutura da ferrita de cobalto bulk, identificando os picos de difração. O pico mais

intenso da estrutura espinélio é o [311], que será utilizado para análise das propriedades estruturais básicas. O parâmetro de malha calculado para a amostra estudada foi de 8.38 Å, em bom acordo com o esperado para a ferrita de cobalto bulk (8.394 Å).

Por meio da utilização da equação de Scherrer, o diâmetro cristalino obtido foi de 7.2 nm. Apesar do método de Scherrer fornecer uma boa aproximação do diâmetro médio, ele não traz informações diretas sobre a distribuição em tamanhos, motivo pelo qual é necessário utilizar técnicas que permitam analisar as partículas individualmente. A técnica utilizada nestes casos, adaptada à escala nanométrica, é a microscopia eletrônica de transmissão, que será discutida na seção a seguir.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM - Transmission Electron Microscopy) é uma técnica amplamente utilizada para a determinação da morfologia e da distribuição de tamanhos de sistemas nanoestruturados. Adicionalmente, devido à natureza do fenômeno de espalhamento, é possível obter informações adicionais acerca da estrutura cristalina das nanopartículas [8, p. 26].

As micrografias de TEM com escala na ordem de 50 nm, permitem realizar a observação morfológica geral das partículas, além de possibilitar a medição do tamanho com uma boa estatística (número de partículas superior a 200). Nas imagens de alta resolução (HRTEM - High Resolution TEM), onde a escala se encontra na ordem de 2 a 5 nm, é possível observar os planos cristalinos e verificar a morfologia das partículas de maneira mais detalhada.

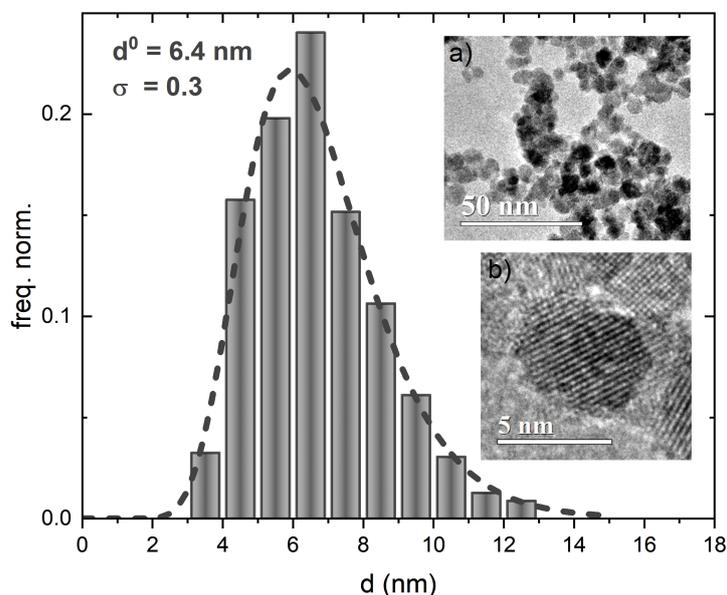


Figura 4.2: Histogramas oriundos da observação e medidas dos diâmetros das partículas nas imagens de microscopia. Gráfico obtido de [8, p. 29].

A figura 4.2 apresenta, em seu detalhe, imagens micrográficas típicas para a amostra investigada assim como uma imagem de alta resolução correspondente. A amostra foi medida num

equipamento da empresa Jeol com tensão de aceleração de 200 kV (JEM2100R) no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução - LabMic, localizado na Universidade Federal de Goiás.

As imagens de alta resolução permitiram verificar a morfologia geral das partículas, que se apresentam com forma esferoidal, sem indicações da presença de faces retas nas partículas, como pode acontecer em ferritas contendo cobalto na composição [37 , 38]. Nesse contexto, as partículas serão aproximadas por esferas perfeitas para a obtenção do histograma de dispersão em tamanhos. Por outro lado, as imagens de alta resolução permitem verificar a estrutura detalhada dos nanocristais.

Além da análise estrutural detalhada de partículas individuais, as imagens de TEM permitiram determinar a distribuição em tamanho da amostra examinada neste trabalho. . O histograma experimental, apresentado na Figura 4.2, se assemelha à distribuição log-normal. Essa distribuição é caracterizada por um diâmetro mediano d_0 e um índice de polidispersão σ , que mede o quanto os diâmetros se distribuem em torno dos valores centrais da distribuição. Os valores obtido para o diâmetro mediano e polidispersão da amostra apresentam boa correlação com aquele obtido pelo método de Scherrer (ver Tabela 4.1).

4.1.3 Composição química - Modelo Core-Shell

Utilizando a técnica de Espectroscopia de Absorção Atômica e o modelo core-shell discutido no capítulo 2, obtemos, pela composição química, os dados coletados na tabela a seguir.

Amostra	AAS					XRD		TEM	
	χ_{Co}	$\frac{\phi_{core}}{\phi_p}$	$\frac{\phi_{shell}}{\phi_p}$	ϕ_p	e (nm)	d_{RX} (nm)	a (Å)	d_0 (nm)	σ
Co6	0.24	0.71	0.29	1.02%	<1	7.2	8.38	6.4	0.3

Tabela 4.1: Dados relativos à caracterização química, estrutural e morfológica das amostras a base de ferrita de cobalto investigadas. χ_{Co} é a fração de cobalto em relação aos metais totais. $\frac{\phi_{core}}{\phi_p}$ é a fração volumétrica relativa do núcleo, enquanto $\frac{\phi_{shell}}{\phi_p}$ a fração volumétrica relativa da camada superficial. e representa a espessura da camada superficial de maguemita, calculada utilizando o diâmetro determinado pelo método de Scherrer (d_{RX}). a é o parâmetro de malha. Os dados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão foram d_0 e σ , o diâmetro mediano e o índice de polidispersão da distribuição log-normal, respectivamente [8. p.37].

4.1.4 Magnetização em temperatura ambiente

Utilizando o formalismo de Langevin, já discutido neste trabalho, foi possível determinar a magnetização de saturação a temperatura ambiente e a distribuição de tamanhos da amostra investigada a partir da curva de magnetização em função do campo aplicado.

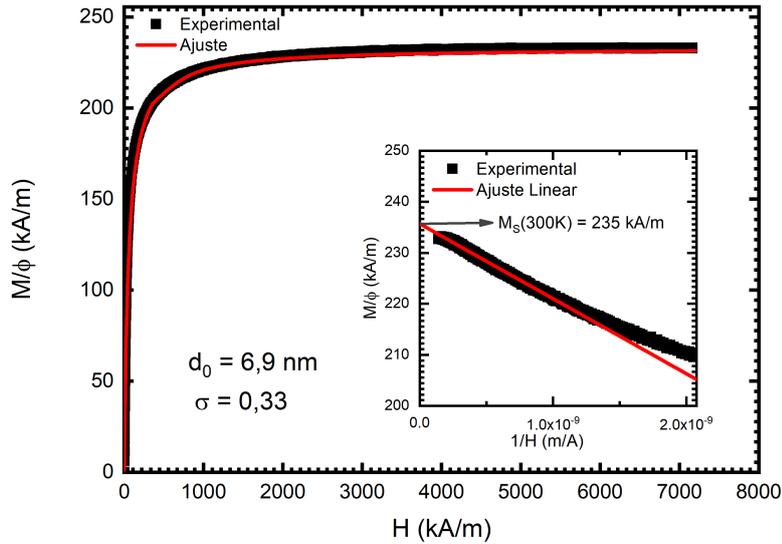


Figura 4.3: Curva de magnetização em função do campo a temperatura ambiente para a amostra estudada, evidenciando o comportamento superparamagnético. Em vermelho, o ajuste com formalismo de Langevin. No detalhe, a aproximação em alto campo, onde é extrapolada a magnetização de saturação.

4.2 VARIAÇÕES TÉRMICAS DA MAGNETIZAÇÃO E DA ANISOTROPIA

Em um trabalho anterior [8] onde a mesma amostra foi investigada, a magnetização de saturação foi determinada experimentalmente a partir de uma medida de magnetização em função da temperatura sob um campo aplicado de 9 T. Adicionalmente, a partir da determinação experimental do campo coercitivo e aplicação do modelo desenvolvido, a constante de anisotropia foi determinada ao longo de todo o intervalo entre 2 e 250 K (ver figura 4.4).

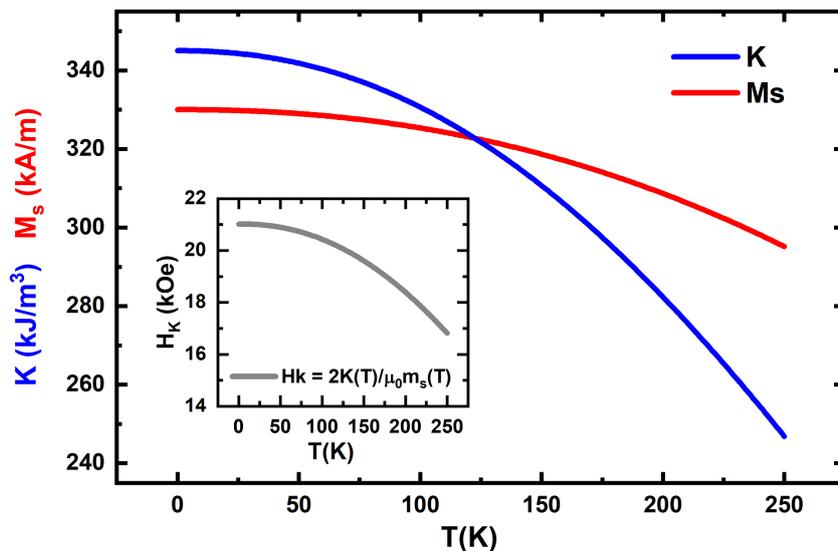


Figura 4.4: Curvas de magnetização e constante de anisotropia em função da temperatura, retiradas da referência [8]. No detalhe, a dependência térmica do campo de anisotropia calculados através das duas outras grandezas.

A partir dos valores de $K(T)$ e $M_S(T)$, podemos determinar um comportamento esperado para o campo de anisotropia $H_K(T) = \frac{2K(T)}{\mu_0 M_S(T)}$. Essa previsão é apresentada no detalhe da figura 4.4.

4.3 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO CAMPO DE ANISOTROPIA

Apresentamos a seguir os resultados experimentais obtidos a partir dos três métodos de determinação do campo de anisotropia H_k . Numa segunda seção, iremos comparar os três métodos baseando-se nos resultados apresentados na Figura 4.4.

4.3.1 Resultados experimentais

A figura 4.5 apresenta a variação térmica do campo de anisotropia determinada curva de magnetização inicial, utilizando a extrapolação linear, o ponto de inflexão e a lei de aproximação à saturação (LAS).

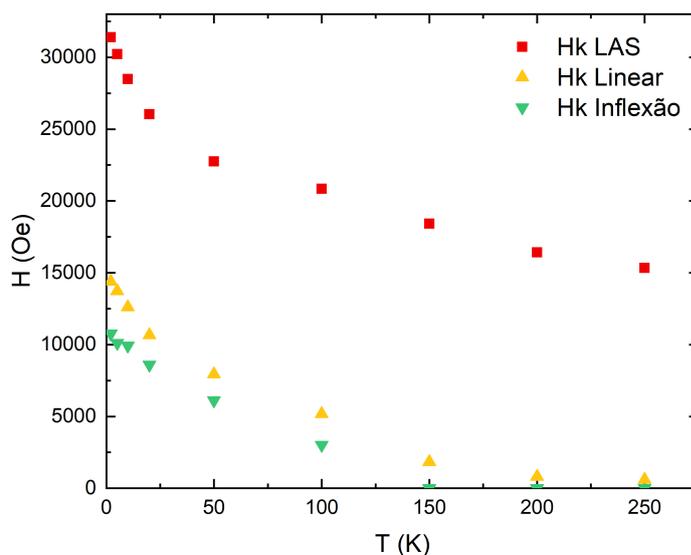


Figura 4.5: Três curvas: Extrapolação linear, ponto de inflexão e lei de aproximação à saturação.

Em uma primeira observação, nota-se uma dependência térmica semelhante com comportamento decrescente, apesar de que o campo de anisotropia determinado pelos métodos da extrapolação linear e do ponto de inflexão, tendem a zero para temperaturas maiores que 200 K. Por outro lado, a LAS mostra um comportamento em mais altas temperaturas que parece estabilizar em valores próximos a 15000 Oe (1.5 T).

Essa diferença entre os dois patamares de campo encontrados indica uma possível diferença na natureza dos processos envolvidos em cada determinação. Para elucidar essa questão, apresen-

tamos na seção a seguir, a comparações entre os métodos juntamente com a dependência térmica da coercividade e a previsão para o campo de anisotropia em função da temperatura.

4.3.2 Análise comparativa

A figura 4.6 é uma modificação da fugura 4.5, onde foram adicionadas as curvas de coercividade em função da temperatura e a dependência térmica do campo de anisotropia extraída do detalhe da Figura 4.4.

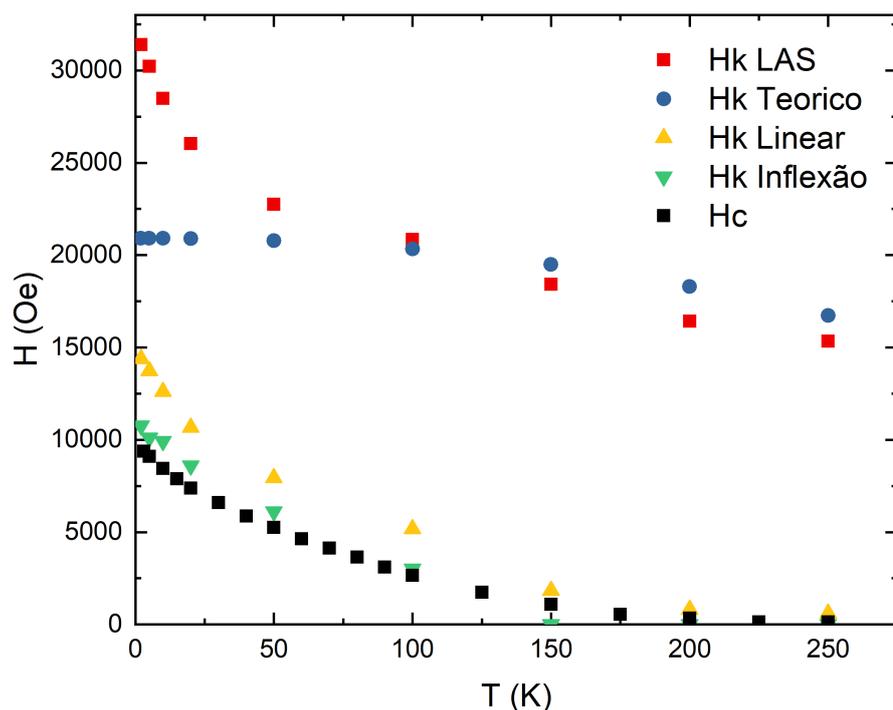


Figura 4.6: Curva do campo de anisotropia teórico, H_k , e a curva coersiva, H_c , acrescidas as curvas dos três métodos anteriormente citados.

É remarcável a similaridade entre os resultados de campo coercitivo em função da temperatura e os valores de campo de anisotropia extraídos pelo método da extrapolação linear e da inflexão, sobretudo este último. Considerando o significado do comportamento assintótico do campo coercitivo, podemos atribuir a essas duas determinações uma interpretação mais compatível com o campo coercitivo do que com o campo de anisotropia. Em outras palavras, os campos magnéticos associados aos métodos da extrapolação linear e da inflexão refletem a transição para o estado superparamagnético, e, portanto, não podem corresponder ao campo de anisotropia.

No que diz respeito ao campo de anisotropia determinado pelo ajuste dos valores de $M(H)$ em alto campo (LAS), verifica-se que sua dependência térmica apresenta duas regiões. Em temperaturas superiores a 100 K, os valores apresentam boa coincidência com a previsão teórica.

Abaixo dessa temperatura, a LAS mostra um aumento abrupto do campo de anisotropia obtido, divergindo da previsão teórica, que mostra um comportamento assintótico (vide platô abaixo de 50 K na figura 4.6).

O bom acordo em alta temperatura da LAS com a previsão teórica indica que, das maneiras investigadas neste trabalho, esta é a mais apropriada para determinar o campo de anisotropia. A não coincidência observada em baixas temperaturas sugere a existência de contribuição anisotrópica adicional. Esta pode ser associada aos campos locais advindos dos spins superficiais frustrados devido à perda de coordenação na interface.

5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foram investigados três métodos de determinação do campo de anisotropia em nanopartículas a base de ferrita de Cobalto: a extrapolação linear, o método da inflexão e a lei de aproximação a saturação. As amostras foram investigadas em sistemas não interagentes (ferrofluido diluído) de modo que a análise dos resultados permitiu retirar informações sobre as características magnéticas intrínsecas das nanopartículas.

A análise das curvas de primeira magnetização pelos diversos métodos indicou que o comportamento dos campos obtidos por meio da extrapolação linear e do ponto de inflexão em função da temperatura correspondem à dependência térmica do campo coercitivo. Nos dois casos, o comportamento assintótico do campo, tendendo a zero em altas temperaturas, indica que esses estão relacionados à transição do estado bloqueado para o estado superparamagnético.

O variação térmica do campo deduzido a partir da Lei de Aproximação à Saturação apresenta duas regiões distintas. Em altas temperaturas, verifica-se uma boa concordância com a previsão teórica, corroborando o uso desse método para a determinação do campo de anisotropia. Em temperaturas mais baixas, é observada um aumento abrupto no campo, provavelmente associado à contribuição anisotrópica adicional devido à existência de campos locais intensos advindos da coordenação reduzida dos cátions magnéticos da interface.

Este trabalho preenche uma lacuna no que diz respeito a uma análise comparativa de técnicas para determinação do campo de anisotropia em sistemas magnéticos nanoestruturados. No futuro, o estudo de ferrofluidos compostos por nanopartículas de tamanhos medianos variados pode auxiliar na compreensão da contribuição dos spins superficiais não compensados.

Referencias

- [1] FEYNMAN, R. **Há mais espaços lá embaixo.** Caltech's Engineering and Science, 1960.
- [2] SOOHOO, R. F. **Theory and Application of Ferrites.** 1960 .
- [3] MAJRPRODUCTS. **Ferrites 7000 series Datasheet.** 2014.
- [4] PÉNICAUD, M. **et al. Calculated electronic band structure and magnetic moments of ferrites.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 103 n. 1-2, p. 212-220, 1992. ISSN 0304-8853.
- [5] LÜDERS, U. **et al. Spin filtering through ferrimagnetic NiFe₂O₄ tunnel barriers.** Applied Physics Letters, v. 88, n. 8, p. 082505, 2006.
- [6] B. D. Cullity and C. D. Graham. **Introduction to magnetic materials.** Wiley, New Jersey, 2nd edition, 2009.
- [7] SCHMID, G., **Nanoparticles - From theory to application** , Second Edition, Wiley - VHC, 2010.
- [8] GOMIDE, G. S. **Uma Contribuição ao nanomagnetismo: dependência térmica da coercividade e da anisotropia magnética em sistemas polidispersos de partículas ferrimagnéticas** Tese - Departamento de Física, UnB, 2018.
- [9] ALVES, C. R. **Efeitos de tamanho finite e interface em nanopartículas e nanocolóides magnéticos.** Tese de doutorado - Instituto de Física, UnB, 2008.
- [10] CAMPOS, A. F. C. **Contribuição ao estudo da densidade superficial de carga na estabilidade de colóides magnéticos: uma abordagem eletroquímica.** Tese de Doutorado - Instituto de Química, UnB, 2005.
- [11] BLUNDELL, S. **Magnetism in condensed matter.** United States: Oxford University Press, 2001.
- [12] PATTON III, C. E, Tese de Doutorado ,California Institute of Technology, California, EUA, 1967.
- [13] STONER, E. C., Wohlfarth, E. P, **Phil. Trans. R. Soc.**, Londres., vol. 240, p 599-642, 1948 .
- [14] C. Kittel,. **Introdução a Física do Estado Sólido.** Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- [15] G. Bertotti,. **Hysteresis in Magnetism: For Physicist, Materials Scientist and Engineers.** San Diego: Academic Press, 1998.

- [16] D. Jiles,. **Introduction to magnetism and magnetic materials**. CRC press, 2015.
- [17] D. GIGNOUX and M.S. CHLENKER, **Magnetism i-fundamentals edited by étienne du trémolet de lacheisserie**. earth, vol. 10, p.14.
- [18] R. Ronsensweig, "**Ferrohydrodynamics**", Cambridge Univ. Press, Cambridge (1985).
- [19] R. Massart, **IEEE Trans. on Magn.** **17**, 1247 (1981).
- [20] F. A. Tourinho. **Thèse de Doctorat d'Etat**, Université Paris 6 (1988).
- [21] M.H. Sousa. **Thèse de Doctorat**, Université Paris 6, Universidade de Brasília (2003).
- [22] M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J. Silva, and M. C. Lara. **Electric Double-Layered Magnetic Fluids Based on Copper, Nickel, and Zinc Ferrite Nanostructures.**, J. Phys. Chem. B, 105(6):1168–1175, 2001.
- [23] Magno. T. L. **Propriedades magnéticas quase-estáticas de filmes ferromagnéticos amorfos de FeCuNbSiB**, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.
- [24] Suzuki, M.; Suzuki, I. S. **Lecture note on solid state physics Superexchange interaction**, Binghamton, New York 13902-6000, U.S.A: Department of Physics, State University of New York at Binghamton 2009.
- [25] C. Hammond. **The Basics of Crystallography**, IUCr texts on crystallography. Oxford University Press, 2001.
- [26] ROSENSWEIG, E. R. **Ferrohydrodynamics**, 1ed. New York. 1985.
- [27] ISRAELACHVILI, J. N. **Intermolecular and Surface Forces**. Third Ed ed., Academic Press - Elsevier, 2011.
- [28] CABREIRA-GOMES, R. **Dispersões de nanopartículas magnéticas do tipo core-shell: propriedades magnéticas e termodifusivas**, Universidade de Brasília Université Pierre et Marie Curie. 2014 .
- [29] O'HANDLEY, Robert C. **Modern magnetic materials: principles and applications**, New York: Wiley, 2000.
- [30] GOMES, J. D. A.; SOUZA, M. H.; TOURINHO, F.A; et al. **Synthesis of Core - Shell Ferrite Nanoparticles for Ferrofluids: Chemical and Magnetic Analysis**. Journal of Physical Chemistry C, v. 112, n. 16, p 6220-6227, 2008.
- [31] TOURINHO F. et al. **Electric double layered magnetic fluids (EDL-MF) based on spinel ferrite nanostructures**. Braz. J. Phys., v.28, 1998.
- [32] GOMES, J. A. **Estudo das propriedades estruturais locais de fluidos magnéticos: da**

nanopartícula à dispersão, Tese de Doutorado – Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

[33] SHLIOMIS, M. I. **Magnetic Fluids**. v 17, p.153, 1974.

[34] CHIKAZUMI, S. **Physics of Ferromagnetism**. Oxford University Press, 2ed, 1997.

[35] P. SCHERRER. **Bestimmung der Größe und der innren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen**. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische klasse, 1918:98-100, 1918.

[36] A. Patterson. **The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination**. Physical Review, 56(10):978-982, 1939.

[37] P. COPPOLA, F.G. SILVA, G. GOMIDE, F.L.O. PAULA, A. F. C. CAMPOS, R. PERZYNSKI, C. KERN, J. DEPEYROT, and R. AQUINO **Hydrothermal synthesis of mixed zinc-cobalt ferrite nanoparticles: structural and magnetic properties**. Journal of Nanoparticle Research, 18(5):138, may 2016.

[38] A. LÓPEZ-ORTEGA, E.LOTTINI, C.DE J. FERNÁNDEZ, AND C. SANGREGORIO. **Exploring the Magnetic Properties of Cobalt-Ferrite Nanoparticles for the Development of a Rare-Earth-Free Permanent Magnet**. Chemistry of Materials, 27(11):4048-4056, 2015.