

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE ÓLEOS MAGNÉTICOS  
ISOLANTES PARA APLICAÇÃO EM TRANSFORMADORES**

ELIANE SILVA LEITE

Brasília, fevereiro de 2009

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE FÍSICA

**CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE ÓLEOS MAGNÉTICOS  
ISOLANTES PARA APLICAÇÃO EM TRANSFORMADORES**

ELIANE SILVA LEITE

ORIENTADOR: Prof. Dr. PAULO CÉSAR DE MORAIS

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação  
em Física como parte dos  
requisitos para a obtenção do  
título de Mestre em Física

Brasília, fevereiro de 2009

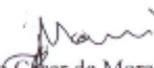
**CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE ÓLEOS MAGNÉTICOS ISOLANTES  
PARA APLICAÇÃO EM TRANSFORMADORES**

**Por**

**Eliane Silva Leite**

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

Aprovada por:

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

  
Prof. Dr. José Antônio Huamani Coaquira  
IF/UnB

  
Prof. Dr. Judes Gonçalves dos Santos  
UNIR

  
Profa. Dra. Yánessa Carvalho de Andrade  
Coordenadora de Pós-Graduação  
Instituto de Física

Aos meus amados pais, José e Maria, pelo enorme amor, carinho e dedicação. Aos meus queridos irmãos Eliézer, Christiane e Neiliane, aos meus lindos sobrinhos e ao meu cunhado. Aos meus familiares, tão amados pelo carinho de sempre.

## **Agradecimentos**

A DEUS, criador dos céus e da terra, meu Senhor.

Aos meus amatíssimos pais, aos meus maravilhosos irmãos, aos meus lindos e fofos sobrinhos e ao meu cunhado pelo verdadeiro amor e incentivo que eles sempre destinaram a mim.

A minha querida prima Queila, pela confiança e por ter seguido na carreira de Física.

Aos meus familiares, tão amados pelo carinho de sempre.

Ao prof. Dr. Paulo César, pela orientação.

A Ana, pela amizade e por estar comigo na mesma jornada.

Aos meus amigos da Física que vieram de Rondônia, Juliano, Priscila e Dieime e aos outros amigos físicos não menos importantes que os anteriores Rogério e Deise que fazia parte do trio parada dura, pela cumplicidade e amizade e também ao Franciscarlos.

Aos meus maravilhosos amigos... que não citei os nomes aqui mas que tenho sempre no coração, pela força e apoio.

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

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

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

Ao Wesley Renato Viali e a prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Patrícia Pommé Confessori Sartoratto pelo preparo das amostras de trabalho e pelas medidas de raios-X (IQ-UFG).

Ao prof. Dr. Judes Gonçalves dos Santos e sua esposa prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Luciene Batista da Silveira, pelo incentivo a iniciar este trabalho.

Ao prof. Dr. Kalil Skeff Neto, pelas informações e discussões.

Ao Leandro Carlos Figueiredo, pelo pronto auxílio que sempre disponibilizou.

A Débora de Oliveira Cintra e Silva e ao Fernando M. L. de Oliveira, pela grande ajuda nas medidas realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Biologia da Universidade de Brasília.

A Célia Regina da Secretaria de Pós-Graduação pelo auxílio prestado.

A “galera” da Colina, Eneida, Milene, Juliana, Rosana, pela companhia e por ter tornado os dias em Brasília mais agradáveis e familiares.

A CAPES pela concessão de bolsa de estudos.

“Devemos acreditar que temos um dom para alguma coisa e que, custe o que custar, havemos de consegui-la.”

Marie Curie

# Sumário

<b>Resumo</b> . . . . .	<b>x</b>
<b>Abstract</b> . . . . .	<b>xi</b>
<b>Lista de figuras</b> . . . . .	<b>xii</b>
<b>Lista de tabelas</b> . . . . .	<b>xvii</b>
<b>Lista de abreviaturas e símbolos</b> . . . . .	<b>xix</b>
<b>1 – Introdução</b> . . . . .	<b>1</b>
1.1 – Fluidos magnéticos . . . . .	1
1.1.1 – Estabilidade dos fluidos magnéticos: Interações atrativas e repulsivas . . . . .	5
1.1.2 – Fluido magnético surfactado . . . . .	7
1.1.3 – Fluido magnético iônico . . . . .	8
1.1.4 – Fluido magnético biocompatível . . . . .	9
1.2 – Aplicações dos fluidos magnéticos . . . . .	10
1.2.1 – Aplicações biomédicas . . . . .	10
1.2.2 – Aplicações industriais . . . . .	11
1.3 – Motivação . . . . .	14
<b>2 – Fluidos magnéticos para aplicação em transformadores</b> . . . . .	<b>17</b>
2.1 – Preparação dos fluidos magnéticos . . . . .	17
2.1.1 – Síntese das amostras . . . . .	18
2.2 – Materiais magnéticos com estrutura cristalina do tipo espinélio . . . . .	23
2.3 – Maghemita e magnetita . . . . .	25
2.4 – Superparamagnetismo . . . . .	26

<b>3 – Caracterização . . . . .</b>	<b>31</b>
3.1 – Difração de raios-X . . . . .	31
3.2 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET) . . . . .	34
3.3 – Magnetização . . . . .	37
3.4 – Ressonância magnética . . . . .	45
<b>4 – Estudo de nanopartículas de maghemita por espectroscopia Mössbauer . . . . .</b>	<b>57</b>
4.1 – Introdução à espectroscopia Mössbauer . . . . .	57
4.2 – Medidas de espectroscopia Mössbauer . . . . .	60
4.3 – Análise dos dados . . . . .	64
<b>5 – Conclusões e Perspectivas . . . . .</b>	<b>69</b>
5.1 – Conclusões . . . . .	69
5.2 – Perspectivas . . . . .	70
<b>Referências . . . . .</b>	<b>72</b>

## Resumo

Nesta dissertação foram investigadas as propriedades magnéticas de nanopartículas magnéticas, assim como as propriedades magnéticas dos fluidos magnéticos (FMs) dessas nanopartículas funcionalizadas com ácido oléico (AO) e dispersas em óleo isolante mineral e vegetal para verificar a possibilidade de aplicação dessas partículas em óleo isolante magnético para uso em transformador. Nanopartículas foram sintetizadas por coprecipitação em meio aquoso alcalino dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  e oxidada para obtenção da maghemita recoberta com ácido oléico. Foram realizadas medidas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão para obtenção das fases e dos diâmetros médios. Espectroscopia Mössbauer, medidas de magnetização e de ressonância magnética foram utilizadas na investigação dos materiais. A análise dos resultados Mössbauer nos forneceu informação a respeito da razão (fase) magnetita-maghemita, indicando o grau de oxidação da amostra. A análise dos parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer para a amostra em pó, bem como para o FM obtido indicou, tanto na temperatura ambiente quanto na temperatura do nitrogênio líquido, uma mistura de magnetita e maghemita, sendo a maior componente (fase) da amostra composta de magnetita, apesar do processo de oxidação que a nanopartícula de magnetita foi submetida. Essa descoberta indicou que a eficiência do processo de oxidação é fortemente dependente do tamanho da partícula. O resultado da análise dos dados Mössbauer é consistente com os resultados observados nos dados de raios-X, indicando um sistema bifásico de magnetita e maghemita. Os resultados de magnetização e ressonância magnética não foram analisados neste trabalho, ficando como perspectiva de trabalhos futuros.

## Abstract

In this dissertation the magnetic properties of magnetic nanoparticles as well as the corresponding mineral and vegetable insulating oil-based magnetic fluids (MFs) containing the oleic acid (OA)-coated nanoparticles were investigated with the aim to explore their application in transformers. Magnetite nanoparticles were synthesized by co-precipitation of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  in alkaline medium following their oxidation to produce maghemite. X-ray diffraction and transmission electron microscopy were performed to obtain the material's phases and the average nanoparticle diameter. Mössbauer spectroscopy, magnetization measurements and magnetic resonance were used to investigate the as-produced materials. Analysis of the Mössbauer data provided the magnetite-to-maghemite content in the samples, indicating the yield of the oxidation route. The hyperfine parameters obtained from the Mössbauer spectra of both the powder and the MF samples, at room and at liquid nitrogen temperatures, indicated the presence of magnetite and maghemite, being magnetite the dominant phase, despite the oxidation process the sample was submitted to. This finding indicated that the efficiency of the oxidation process employed strongly depends on the particle size. Analysis of the Mössbauer data is consistent with the analysis of the X-ray data in supporting the presence of dual-phased maghemite-magnetite system. Analysis of the magnetization and the magnetic resonance data will be performed in the near future.

## Lista de figuras

1.1 – Esquema típico de duas partículas de um fluido magnético onde $\delta$ é a espessura da camada protetora (iônica ou molecular) dependendo do tipo de fluido magnético, $X$ é a distância entre as superfícies das partículas, $R$ é a distância centro a centro e $D$ é o diâmetro da nanopartícula . . . . .	4
1.2 – Esquema de fluido magnético surfactado: as partículas não se aglomeram devido às moléculas do surfactante. . . . .	7
1.3 – Esquema de fluido magnético iônico: partículas em equilíbrio com a presença de repulsão eletrostática. . . . .	8
1.4 – Representação esquemática do selo magnético ( <a href="http://www.liquidsresearch.co.uk">www.liquidsresearch.co.uk</a> )..	12
1.5 – Esquema de alto-falante típico detalhado ( <a href="http://www.liquidsresearch.co.uk">www.liquidsresearch.co.uk</a> ). . . . .	12
1.6 – Esquema dos componentes de um sistema de separação magnética ( <a href="http://www.liquidsresearch.co.uk">www.liquidsresearch.co.uk</a> ). . . . .	13
1.7 – Detecção de domínios na superfície de filme fino ( <a href="http://www.liquidsresearch.co.uk">www.liquidsresearch.co.uk</a> ). . . . .	13
2.1 – Esquema geral para a síntese das amostras provenientes do grupo A. . . . .	22
2.2 – Estrutura de parte da célula unitária da ferrita do tipo espinélio realçando as coordenações dos sítios O e T (SILVEIRA, 2006). . . . .	24

2.3 – Magnetização ( $M$ ) versus campo magnético aplicado ( $H$ ), representando o comportamento de materiais ferromagnéticos, superparamagnéticos e paramagnéticos sob a ação de um campo magnético aplicado. . . . .	26
2.4 – Variação do campo coercivo ( $H_c$ ) com o diâmetro ( $D$ ) da partícula. Esta representação ilustra as regiões onde a partícula possui monodomínio ( $D < D_{\max}$ ) ou multidomínio ( $D > D_{\max}$ ). Na região em que ( $D < D_c$ ) a partícula possui comportamento superparamagnético (CULLITY, 1972). . . . .	27
2.5 – Esquema da barreira de energia $\Delta E$ a ser superada pelo momento magnético de uma nanopartícula. . . . .	29
3.1 – Difratoograma de raios-X do pó das nanopartículas de maghemita (amostra PNH8) utilizado na preparação dos fluidos magnéticos. . . . .	32
3.2 – Difratoograma de raios-X das nanopartículas de maghemita (amostra PAB01) utilizado na preparação dos fluidos magnéticos. . . . .	33
3.3 – MET das nanopartículas de FMs à base de óleo mineral. . . . .	35
3.4 – MET das nanopartículas de maghemita para amostra PAB01. . . . .	36
3.5 – Histograma para nanopartículas da amostra PAB01, maghemita pó, a partir de micrografias de MET. . . . .	37
3.6 – Curvas de magnetização à temperatura ambiente (300 K) e à temperatura de Hélio líquido (4 K) para as amostras PNH8, PAB01 e PAB01-AO. . . . .	41
3.7 – Curvas de FC e ZFC para a amostra PNH8. . . . .	42
3.8 – Curvas de FC e ZFC para a amostra PAB01. . . . .	42

3.9 – Curvas de FC e ZFC para a amostra PAB01-AO. . . . .	43
3.10 – Curvas de magnetização da amostra PNH8 à temperatura ambiente (300K) e à temperatura de Hélio líquido (4K). . . . .	43
3.11 – Curvas de magnetização da amostra PAB01 à temperatura ambiente (300K) e à temperatura de Hélio líquido (4K). . . . .	44
3.12 – Curvas de magnetização da amostra PAB01-AO à temperatura ambiente (300K) e à temperatura de Hélio líquido (4K). . . . .	44
3.13 – Representação do momento magnético ( $\vec{\mu}$ ) de um sítio (partícula), precessando em torno do campo magnético ( $\vec{H}$ ). . . . .	45
3.14 – Representação do efeito de $\vec{H}_1$ sobre o movimento de $\vec{\mu}$ . . . . .	47
3.15 – Quebra de degenerescência de um estado $S=1/2$ , pelo efeito Zeeman em dois estados $E_+$ e $E_-$ . . . . .	48
3.16 – Diagrama de blocos do Espectrômetro Bruker ESP-300. . . . .	50
3.17 – Espectros (primeira derivada da curva de absorção) obtidos para a amostra MF8M à base de nanopartículas de maghemita dispersas em óleo mineral, na concentração de $5,31 \times 10^{16}$ partícula/cm <sup>3</sup> em várias temperaturas. . . . .	51
3.18 – Espectros (primeira derivada da curva de absorção) obtidos para a amostra MF8V à base de nanopartículas de maghemita dispersas em óleo vegetal, na concentração de $3,56 \times 10^{16}$ partícula/cm <sup>3</sup> em várias temperaturas. . . . .	52
3.19 – Espectros de ressonância obtidos em várias orientações para o fluido magnético MF8M à base de nanopartículas de maghemita, contendo $5,31 \times 10^{16}$ partícula/cm <sup>3</sup> , na temperatura de 111 K. . . . .	53

3.20 – Espectros de ressonância obtidos em várias orientações para o fluido magnético MF8V à base de nanopartículas de maghemita, contendo $3,56 \times 10^{16}$ partícula/cm <sup>3</sup> , na temperatura de 115 K. . . . .	53
3.21 – Dependência angular do campo de ressonância efetivo para a amostra de fluido magnético MF8M, na temperatura de 111 K. . . . .	54
3.22 – Dependência angular do campo de ressonância efetivo para a amostra de fluido magnético MF8V, na temperatura de 115 K. . . . .	54
3.23 – Campo de ressonância ( $Hr$ ) do fluido magnético MF8M em função da temperatura ( $T$ ). . . . .	55
3.24 – Campo de ressonância ( $Hr$ ) do fluido magnético MF8V em função da temperatura ( $T$ ). . . . .	55
3.25 – Dependência da largura de linha ( $\Delta Hr$ ) com o inverso da temperatura ( $T$ ) para o fluido magnético MF8M. . . . .	56
3.26 – Dependência da largura de linha ( $\Delta Hr$ ) com o inverso da temperatura ( $T$ ) para o fluido magnético MF8V. . . . .	56
4.1 – Absorção ressonante de um fóton. . . . .	58
4.2 – Espectrômetro Mössbauer (IF-UnB). . . . .	60
4.3 – Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da amostra PNH8 (maghemita) (LEITE et al., 2009). . . . .	61
4.4 – Espectro Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido da amostra PNH8 (maghemita) (LEITE et al., 2009; MORAIS et al., 2009). . . . .	61
4.5 – Espectro Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido da amostra MF8M. . . . .	63

4.6 – Espectro Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido da amostra MF8V. . . . .	64
4.7 – Difratoograma de raios-X da amostra PNH8 depois do processo de oxidação. As linhas de magnetita e maghemita são indicadas com setas longas e curtas, respectivamente (LEITE et al., 2009). . . . .	67
4.8 – Representação esquemática do modelo no qual nanopartículas de maghemita são formadas por um núcleo de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ com a camada externa de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	68

## Lista de tabelas

2.1 – Amostras investigadas no trabalho com as respectivas técnicas de caracterização. . . . .	22
2.2 – Tipos de estruturas da ferrita com as suas respectivas fórmulas. . . . .	25
3.1 – Diâmetros médios das nanopartículas. Dados da difração de raios-X. . . . .	33
3.2 – Linhas ( $2\theta$ ) padrão de raios-X da maghemita (ficha JCPDS-ICDD, nº 1346), magnetita (ficha JCPDS-ICDD 9-629) e os valores aproximados das linhas ( $2\theta$ ) identificados na amostra de estudo PNH8. . . . .	34
3.3 – Dados de difração de raios-X (ficha JCPDS-ICDD, nº 1346), amostra PAB01. . . . .	34
3.4 – Diâmetro médio das nanopartículas. Dados de MET. . . . .	37
4.1 – Parâmetros Mössbauer da amostra de maghemita PNH8. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao $\alpha$ -Fe; QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A(%) = área relativa. . . . .	62
4.2 – Parâmetros Mössbauer a nitrogênio líquido para os fluidos magnéticos MF8M e MF8V. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao $\alpha$ -Fe; QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A(%) = área relativa. . . . .	64
4.3 – Parâmetros Mössbauer da amostra PNH8 incluindo os parâmetros hiperfinos	

da literatura. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha$ -Fe; QS =  
desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A(%) = área relativa. . . . . 65

4.4 – Parâmetros Mössbauer dos fluidos magnéticos MF8M e MF8V incluindo os  
parâmetros hiperfinos da literatura. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico  
relativo ao  $\alpha$ -Fe; QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A(%) =  
área relativa. . . . . 66

## Lista de abreviaturas e símbolos

$A(\%)$  – área relativa

A – sítio de simetria tetraédrica

B – sítio de simetria octaédrica

$D$  – diâmetro

$\langle D \rangle$  – diâmetro médio

$D_{\max}$  – diâmetro máximo

$D_c$  – diâmetro crítico

$D_{RX}$  – diâmetro de raios-X

$e$  – carga elementar

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

$E_{ES}$  – energia de interação estérica

$E_{EL}$  – energia de interação eletrostática

$E_D$  – energia de interação dipolar magnética

$E_K$  – energia magnetocristalina

$E_p$  – energia potencial magnética

EM – espectroscopia Mössbauer

$E_\gamma$  – energia dos raios- $\gamma$  emitido

$E_e$  – energia do núcleo no estado excitado

$E_f$  – energia do núcleo no estado fundamental

FM – fluido magnético

$g$  – fator- $g$  de Landé

$h$  – constante de Planck

hkl – índices de difração

H – campo hiperfino

$H$  – campo magnético  
 $H_c$  – campo coercivo  
 $H_D$  – campo de desmagnetização  
 $H_{ex}$  – campo de troca  
 $H_r$  – campo de ressonância  
 $H_{ef}$  – campo efetivo  
 $H_{Zeeman}$  – campo externo Zeeman  
 $IS$  – deslocamento isomérico  
 $J$  – momento angular total  
 $k_B$  – constante de Boltzmann  
 $K_{eff}$  – anisotropia efetiva  
 $L$  – momento angular orbital.  
 $m$  – momento de quadrupolo elétrico  
 $M$  – magnetização  
 $M_s$  – magnetização de saturação  
 $M_b$  – magnetização do material bulk  
MET – microscopia eletrônica de transmissão  
 $N_A$  – número de Avogadro  
 $n$  – número de centros magnéticos por partícula  
 $n_i$  – concentração de íons  
O – octaédrico  
 $P(D)$  – distribuição log-normal  
QS – desdobramento quadrupolar  
 $R$  – distância centro a centro entre partículas adjacentes  
RM – ressonância magnética  
 $S$  – momento angular de spin  
 $t_m$  – tempo de medida  
T – tetraédrico  
 $T$  – temperatura  
 $T_c$  – temperatura de Curie  
 $T_B$  – temperatura de bloqueio  
u.a. – unidade arbitrária  
 $V$  – volume

$V_c$  – volume crítico  
 $V_H$  – volume hidrodinâmico  
 $X$  – menor distância entre superfícies interagentes  
 $\delta$  – espessura da camada protetora  
 $\mu_B$  – magnéton de Bohr  
 $\mu$  – momento magnético  
 $\mu_0$  – constante de permeabilidade  
 $\rho$  – densidade superficial de carga  
 $\xi$  – coeficiente de grafting  
 $\varepsilon$  – constante dielétrica  
 $\Delta E$  – energia de anisotropia magnetocristalina  
 $\tau$  – tempo de relaxação  
 $\eta$  – viscosidade do líquido  
 $\lambda$  – comprimento de onda  
 $\sigma$  – desvio padrão do diâmetro  
 $\omega_r$  – frequência de ressonância  
 $\nu$  – frequência de microondas  
 $\Delta H_r$  – largura de linha de ressonância  
 $\gamma$  – razão giromagnética  
 $\gamma$  – gama  
 $Fe_3O_4$  – magnetita  
 $\gamma - Fe_2O_3$  – maghemita

# Capítulo 1

## Introdução

Neste capítulo realizaremos uma breve discussão sobre os fluidos magnéticos, incluindo os tipos existentes. Citaremos algumas aplicações industriais e biomédicas dos fluidos magnéticos. Por fim faremos um breve relato sobre a motivação do trabalho.

### 1.1 – Fluidos Magnéticos

Os Fluidos Magnéticos (FMs) ou ferrofluidos são suspensões coloidais estáveis contendo partículas magnéticas nanométricas com superfícies revestidas (para prevenir a agregação das partículas) suspensas em fluidos carreadores, que pode ser solvente orgânico ou inorgânico (MORAIS et al., 2002, 2005a). Nos fluidos magnéticos estáveis não ocorre nem a aglomeração das partículas nem a separação de fases sob a ação dos agentes externos, como temperatura, gravidade, etc.

Esses fluidos magnéticos são formados pela combinação de uma fase dispersa, sólida, homogeneamente distribuída em uma fase dispersante, líquida, de natureza polar (água), ou apolar (OLIVEIRA et al., 2006) (hexano, benzeno, óleos minerais e vegetais), orgânica ou inorgânica. As suspensões coloidais formadas por nanopartículas, denominadas monodomínios magnéticos (MORAIS; LIMA, 2006), são dispersas em solventes apropriados cuja concentração situa-se entre  $10^{16}$  e  $10^{17}$  partícula/ $cm^3$  (MORAIS, 2003).

Frenkel e Dorfman foram os primeiros a predizerem que uma partícula de material ferromagnético, abaixo de um tamanho crítico, consistia de um único domínio e atuava como magneto permanente (TARTAJ et al., 2003; KITTEL, 1948). O diâmetro dessa partícula foi

estimado por Kittel como sendo, para partícula esférica, de aproximadamente 15 nm (BEAN; LINVISGTON, 1959).

Os fluidos magnéticos apresentam a fluidez dos líquidos combinado com as propriedades magnéticas dos sólidos. Neles, as interações entre as partículas magnéticas e o fluido carreador são tais que se comportam como um sistema homogêneo (LACAVA, 2006), ou seja, sob a aplicação de um campo magnético a suspensão é deslocada como um todo e não somente as nanopartículas magnéticas.

Historicamente, as primeiras tentativas de se produzir o que hoje designamos fluidos magnéticos por dispersão de partículas magnéticas em um fluido carreador datam de 1779 (TOURINHO et al., 1998). Porém, nessa época, a suspensão permanecia estável por apenas algumas horas. Com o passar dos anos as técnicas de síntese foram se aprimorando e o primeiro fluido magnético ultra-estável foi obtido, em 1965, com a patente do pioneiro Papell trabalhando para a NASA, fluido esse produzido no intuito de controlar o fluxo de combustíveis na ausência de gravidade (TOURINHO et al., 1996; BERGER et al., 1999). Também, no final de década de 60, Rosensweig descreveu a produção de fluidos magnéticos à base de solventes como querosene, água, fluorocarbono e ésteres (TOURINHO et al., 1998), os quais eram produzidos pela suspensão de partículas de magnetita com tamanhos de 6 a 10nm, usando o processo de moagem (MORAIS; LIMA, 2006). Esses fluidos ultra-estáveis eram semelhantes aos utilizados atualmente. No sentido de evitar a aglomeração as partículas eram recobertas com ácido oléico, substância que atuava como dispersante (CHUNG; ISLER, 1978).

No início da década de 70 iniciaram-se pesquisas no sentido de preparar fluidos a partir de nanopartículas ferrimagnéticas sintetizadas quimicamente, tornando o processo mais viável. Khalafalla e Reimers, em 1973, propuseram um método químico de produção de fluidos magnéticos surfactados (recoberto com ácido oléico) à base de magnetita ( $Fe_3O_4$ ) (TOURINHO et al., 1998). No final da década de 70, Massart propôs um novo método de preparação de fluidos magnéticos iônicos por síntese química, o qual consistia na síntese química de nanopartículas dispersas em um solvente polar (meio aquoso) sem a necessidade de surfactante (MASSART, 1982). Porém, ocorreu um problema de estabilidade devido à oxidação, ou seja, a magnetita sintética se transformava em maghemita ( $\gamma-Fe_2O_3$ ). Em 1987, Cabuil (CABUIL, 1987), forçou a oxidação da magnetita em maghemita com sucesso, produzindo fluidos magnéticos iônicos estáveis. Tourinho e colaboradores (TOURINHO et al., 1996) contribuíram para o processo de preparação de fluidos magnéticos relatando a

síntese química de novos fluidos magnéticos iônicos a base de ferritas do tipo espinélio, fluidos estes preparados na Universidade de Brasília (UnB). Desde a primeira preparação dos fluidos magnéticos na década de 60 até os dias atuais ocorreu um enorme progresso na compreensão da física fundamental desses materiais.

Os tipos de fluidos magnéticos podem ser identificados como iônicos ou surfactados sendo estabilizados por várias forças de interação. Eles podem ser preparados com características de fluido biocompatível para aplicação em sistemas biológicos.

Na intenção de obter um fluido magnético homogêneo e estável é necessário controlar as diferentes interações que atuam entre as partículas e as interações das mesmas com as moléculas do fluido carreador. A característica de extrema importância em um fluido magnético é a sua estabilidade coloidal, isto é, a conservação das nanopartículas em suspensão como objetos isolados, impedindo a aglomeração e a subsequente precipitação (MORAIS, 2003).

### **1.1.1 – Estabilidade dos fluidos magnéticos: Interações atrativas e repulsivas**

Um fluido é considerado estável quando as partículas que o constituem permanecem em suspensão por um longo período. A estabilidade do fluido é de extrema importância para aplicação tecnológica, sendo o resultado de um equilíbrio entre as interações partícula-partícula e as interações das partículas com as moléculas do solvente. O grande desafio de se produzir fluidos magnéticos é alcançar a ultra-estabilidade.

A estabilidade em um fluido magnético é determinada pelas interações intrínsecas, como a interação dipolar magnética e de Van der Waals, que tendem a atrair as partículas, ou pelas interações extrínsecas, como a temperatura e o campo gravitacional. Considerando essas interações no FM o aspecto chave para a estabilidade coloidal (não existir aglomeração entre as nanopartículas magnética) é o equilíbrio entre as interações atrativas e repulsivas (BERKOVSKI; BASHTOVOY, 1996). Além do movimento térmico das nanopartículas no líquido (movimento Browniano), as interações repulsivas estérica e eletrostática trabalham contra as interações atrativas de Van de Waals e dipolar magnética (OLIVEIRA et al., 2006). A repulsão estérica tem papel principal na estabilidade do FM surfactado, enquanto que no FM iônico a repulsão eletrostática é quem exerce esse papel (MORAIS, et al. 2000).

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

A figura (1.1) mostra o esquema básico de duas partículas magnéticas no sistema fluido magnético, onde  $\delta$  representa a espessura da camada protetora iônica ou molecular,  $D$  é o diâmetro da partícula,  $X$  é a menor distância entre as superfícies interagentes e  $R$  é a distância centro a centro entre duas partículas interagentes.

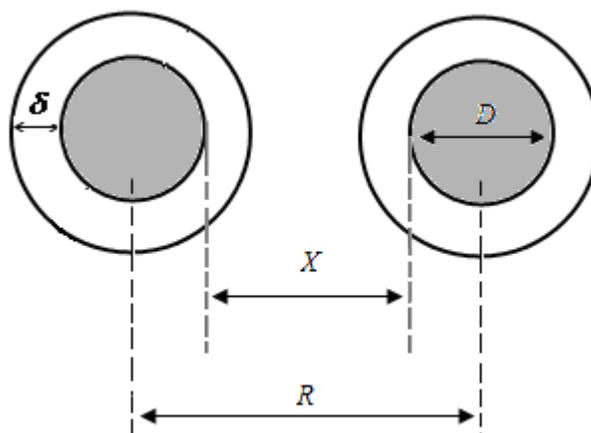


Figura 1.1 – Esquema típico de duas partículas de um fluido magnético onde  $\delta$  é a espessura da camada protetora (iônica ou molecular) dependendo do tipo de fluido magnético,  $X$  é a distância entre as superfícies das partículas,  $R$  é a distância centro a centro e  $D$  é o diâmetro da nanopartícula.

Como dito anteriormente, as interações que determinam a estabilidade coloidal do fluido magnético são as atrativas, do tipo Van der Waals ( $E_{VDW}$ ) e dipolar ( $E_D$ ), por outro lado, as repulsivas, do tipo estérica ( $E_{ES}$ ) e eletrostática ( $E_{EL}$ ). Estas interações serão abordadas em seguida.

### Interação de Van der Waals

As forças de Van der Waals surgem espontaneamente por causa da flutuação da energia dipolo-dipolo elétrico. A energia devido à interação atrativa de Van der Waals ( $E_{VDW}$ ) entre partículas esféricas idênticas é dada por:

$$E_{VDW} = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2}{S^2 - 4} + \frac{2}{S^2} + \ln \frac{S^2 - 4}{S^2} \right], \quad (1.1)$$

onde  $A$  é a constante de Hamaker que depende das propriedades da partícula e do solvente no qual a mesma está suspensa e possui intensidade tipicamente da ordem de  $10^{-19}$  N.m para o  $Fe$ ,  $Fe_2O_3$  ou  $Fe_3O_4$  em hidrocarbonetos,  $S = \frac{2X}{D} + 2$ ,  $D$  é o diâmetro da nanopartícula e  $X$  a menor distância entre as superfícies das nanopartículas interagentes, como mostrado na figura (1.1) (ROSENSWEIG, 1985).

### Interação Dipolar Magnética

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

$$E_D = \frac{1}{4\pi\mu_0} \left[ \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{R^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{R})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{R})}{R^5} \right], \quad (1.2)$$

onde em unidades SI  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética do vácuo ( $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$  weber/A.m),  $\mu = \frac{\mu_0 \pi}{6} M_s D^3$  momento expresso em weber.m, correspondente ao momento magnético de cada partícula,  $M_s$  é a magnetização de saturação e  $D$  o diâmetro da nanopartícula (ROSENSWEIG, 1985).

### Repulsão Estérica

No caso dos FMs surfactados a energia por unidade de área ( $E_{ES}$ ) associada à interação estérica entre duas partículas esféricas idênticas é dada por:

$$E_{ES} = 2\pi D^2 \xi \left[ 2 - \frac{S}{t} \ln \left( \frac{2+2t}{S} \right) - \frac{S-2}{t} \right] (k_B T), \quad (1.3)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $\xi$  é a densidade superficial de moléculas adsorvidas na superfície da nanopartícula (denominado coeficiente de *grafting*) com valores típicos entre  $10^{15}$  e  $10^{18}$  ligante/ $m^2$  e  $t = 2\delta/D$ , onde  $\delta$  (figura 1.1) é a espessura da camada iônica ou molecular na superfície da nanopartícula (ROSENSWEIG, 1985).

### Repulsão Eletrostática

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

$$E_{EL} = \frac{\pi \rho^2 D^4}{4\varepsilon R} \exp\left(-\frac{R}{\lambda_{BK}}\right), \quad (1.4)$$

onde  $\lambda_{BK} = 2 \times 10^3 N_A e^2 \frac{f_K}{\varepsilon k_B T}$ ,  $N_A$  é o número de Avogadro,  $e$  é a carga elementar,  $T$  é a temperatura absoluta,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $R$  é a distância centro a centro entre as duas partículas interagentes (figura 1.1).

Dependendo das interações preponderantes para se obter a estabilidade dos fluidos magnéticos, classificam-se os mesmos como surfactados (a repulsão estérica é que tem papel fundamental na estabilidade coloidal desse fluido e se contrapõe às forças de Van der Waals e de dipolo magnético) ou iônicos (nesses a interação eletrostática é que tem o papel fundamental) e dependendo do agente ou molécula adsorvida à nanopartícula o fluido pode ser biocompatível (LACAVA et al., 1999).

## 1.1.2 – Fluido magnético surfactado

Os fluidos magnéticos surfactados foram os primeiros a serem produzidos (MORAIS, 2003). O termo surfactado vem do inglês surfactant, originado das palavras Surface Active Agente – Agente Ativo de Superfície (MORAIS, 2001). Nos fluidos magnéticos surfactados a superfície da nanopartícula é recoberta por uma camada molecular (da ordem de 1 a 3 nm de espessura) chamada surfactante, que adere à superfície da partícula criando uma repulsão entre elas, formando uma barreira mecânica que impede a aglomeração e promove a estabilidade do fluido.

Os surfactantes são moléculas que consistem de duas regiões bem definidas, uma que é solúvel em óleo (hidrofóbica – parte apolar) e outra que é solúvel em água (hidrofílica – parte polar). Para a compatibilidade com a parte apolar o líquido dispersante consiste de hidrocarbonetos. A parte polar consiste usualmente de grupos funcionais que interagem fortemente com a água (especialmente grupos hidroxílicos, carboxílicos e aminos) (TOURINHO et al., 1996). Usualmente, a parte polar é voltada para a superfície da nanopartícula ficando a parte apolar voltada para o solvente, conforme figura (1.2).

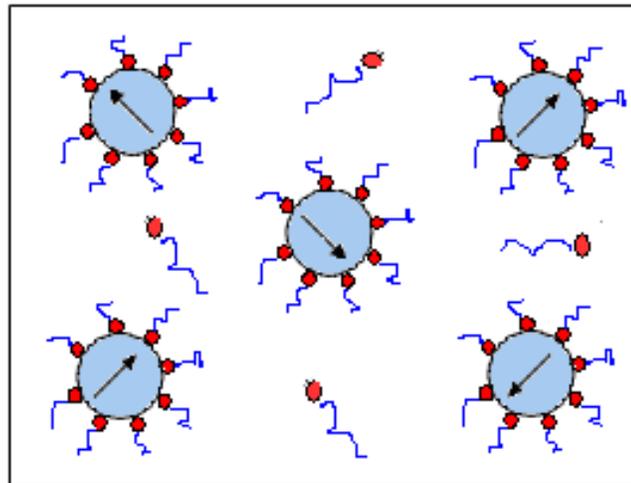


Figura 1.2 – Esquema de fluido magnético surfactado: as partículas não se aglomeram devido às moléculas do surfactante.

Colóides surfactados apresentam muitas vantagens. Geralmente, são mais estáveis, podem ser filtrados, secos, e re-dissolvidos sem perder a característica de dispersão. Além da camada surfactante desempenhar outros papéis importantes, influenciando características individuais como solubilidade, tamanho e estrutura (RODRIGUEZ, 2003).

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

### 1.1.3 – Fluido magnético iônico

Existem dois tipos de fluidos magnéticos iônicos, básico (aniônico) e ácido (catiônico). Nesses fluidos as nanopartículas se repelem por possuírem as superfícies eletricamente carregadas (figura 1.3).

Os fluidos magnéticos iônicos são obtidos pela adsorção de íons à superfície da nanopartícula através de reação ácido-base. O solvente é normalmente água e a nanopartícula é carregada com densidade superficial de carga ( $\rho$ ), ver esquema figura (1.3). Nesses fluidos magnéticos a estabilidade está associada à repulsão eletrostática. Essa estabilidade depende da densidade superficial de carga do nanocrystal (FANYAO; OLIVEIRA; MORAIS, 2004).

A densidade superficial de carga das partículas é uma função do pH do meio; as superfícies das partículas são carregadas positivamente em meio ácido ( $\text{pH} < 7$ ) e negativamente em meio básico ( $\text{pH} > 7$ ) (MASSART; ROGER; CABUIL, 1995; LACAVA, et al. 1999) (figura 1.3). Logo, os fluidos magnéticos iônicos são colóides iônicos, dispersos em soluções aquosas com pH alto ou baixo (FANYAO; OLIVEIRA; MORAIS, 2004).

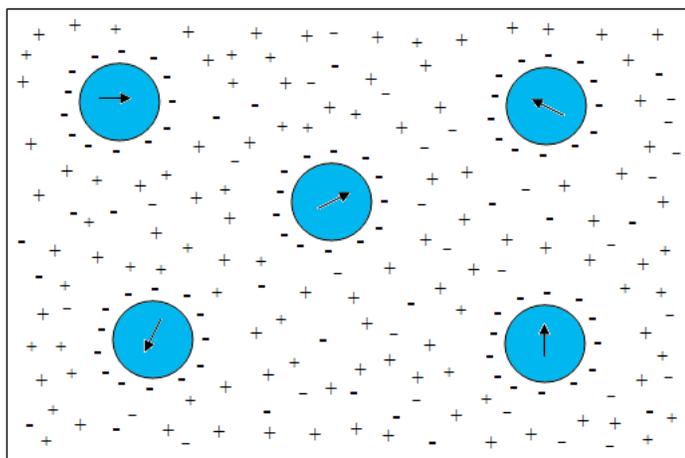


Figura 1.3 – Esquema de fluido magnético iônico: partículas em equilíbrio com a presença de repulsão eletrostática.

Esses fluidos combinam em um único sistema características magnéticas e elétricas de uma maneira que oferece novas perspectivas para pesquisa fundamental e aplicada (MORAIS et al., 1996).

### **1.1.4 – Fluido magnético biocompatível**

Nos fluidos magnéticos biocompatíveis as nanopartículas magnéticas são estruturas revestidas por moléculas orgânicas de características compatíveis com o meio biológico, dispersas em um meio aquoso na forma de colóide ultra-estável (MORAIS et al., 2005b). O termo biocompatível pode ser compreendido como uma substância que não causa efeitos colaterais significativos no organismo em que é introduzido (KNOBEL, 2005).

Moléculas biocompatíveis como ácidos graxos, nucleotídeos, oligonucleotídeos, enzimas, vitaminas, anticorpos, ácidos nucleicos (DNA, RNA) (MOSINIEWICS-SZABLEWSKA; SAFARIKOVA; SAFARIK, 2007), ácidos cítricos, ácido poliaspártico, ácidos dimercaptosuccinico (DMSA) e polissacarídeos (dextran) (OLIVEIRA et al., 2006), podem ser utilizados na cobertura de nanopartículas magnéticas, podendo produzir materiais compatíveis com as células, tecidos e órgãos do corpo humano.

Contudo, para esses fluidos serem biocompatíveis é necessário que existam rotas biológicas seguras para a eliminação do material, baixa toxicidade (OLIVEIRA et al., 2006), salinidade fisiológica (LACAVA et al., 1999), adequação do pH à faixa aceitável para o meio biológico (pH máximo ao neutro) (MORAIS et al, 2005b), e a verificação da possibilidade de aplicação *in vitro* e *in vivo* (TARTAJ et al., 2003). As nanopartículas cuja cobertura não seja ideal são reconhecidas como corpos estranhos por sistemas biológicos.

A obtenção de fluidos magnéticos biocompatíveis inicia-se com a síntese da nanopartícula e posterior adsorção ou complexação de moléculas biocompatíveis à superfície. O fluido precursor pode ser iônico em meio aquoso, facilitando a organização da molécula biocompatível na superfície da nanopartícula (BERKOVSKI; BASHTOVOY, 1996).

A estabilidade coloidal deste fluido depende primeiro da dimensão da partícula, suficientemente pequena, de forma que a precipitação devido às forças gravitacionais possam ser desprezadas. Ademais, a presença de carga na superfície da nanopartícula, dando surgimento às repulsões elétricas, (coulombiana) em adição a repulsão estérica promove o aumento da estabilidade coloidal (TARTAJ, et al. 2003; LACAVA et al., 1999).

## 1.2 – Aplicações dos fluidos magnéticos

O estudo dos fluidos magnéticos tem crescido permanentemente com avanço de pesquisas nos mais diversos campos, assim como os investimentos para aplicações tecnológicas (industriais) e biomédicas. Na seqüência, serão abordadas algumas das aplicações biomédicas e industriais mais relevantes utilizando-se os fluidos magnéticos.

### 1.2.1 – Aplicações biomédicas

A manipulação dos fluidos magnéticos pela aplicação de um campo magnético externo deu origem a inúmeras possibilidades de novos experimentos em mecânica e hidrodinâmica de fluidos que levou ao surgimento de novas técnicas e aplicações tecnológicas e biomédicas. Nas aplicações biomédicas os fluidos magnéticos precisam ser biocompatíveis, ou seja, não tóxicos ao organismo (LACAVA, 2006).

O prestígio de um material biologicamente compatível com propriedades magnéticas é muito atraente, devido a sua possibilidade de monitoramento, vetorização e distribuição por tecidos e órgãos de animais e humanos. Sendo assim, o fluido magnético pode ser controlado por diversas técnicas, indicando a possibilidade de aplicações na medicina e biomedicina. O projeto e a síntese de nanopartículas magnéticas revestidas com moléculas biocompatíveis tem atraído intenso interesse, com ênfase especial nas aplicações em biomedicina (SANTOS et al., 2004b).

Os fluidos magnéticos biocompatíveis vem sendo estudados com vários propósitos, o uso de sistemas nanoparticulados como carreadores de droga tem sido considerado como uma técnica valiosa para otimizar a liberação controlada de fármacos (TARTAJ et al., 2003; GUTERRES; BENVENUTTI; POHLMANN, 2006). Para isso são utilizados polímeros de ocorrência natural ou sintética (TEDESCO, 2006), bem como as nanoemulsões (NE) (MARCAROFF et al., 2006).

Aplicações biomédicas de materiais magnéticos de maneira geral envolvem sua administração dentro do organismo (*in vivo*) ou em cultura de células (*in vitro*). As aplicações *in vivo* ainda podem ser classificadas em terapêuticas (hipertemia e liberação de drogas) e diagnósticas, enquanto as aplicações *in vitro* compreendem essencialmente as diagnósticas (LACAVA, 2006).

Para aplicações diagnósticas o fluido biocompatível pode ser usado como agente de contraste na técnica de imagem por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) (BERKOVSKI; BASHTOVOY 1996). Nanopartículas de maghemita têm sido utilizada para esse propósito, com os nomes comerciais de Endorem<sup>R</sup> e Resovit<sup>R</sup> (MASSART; ROGER; CABUIL, 1995).

Há outras possibilidades de aplicações de fluidos magnéticos biocompatíveis em biotecnologia, como por exemplo a marcação magnética (LACAVA, 2006), a separação e purificação de células (TARTAJ et al., 2003). Ainda, a terapia baseada na magnetotermocitólise (LACAVA et al., 1999), na qual o aquecimento localizado da célula tumoral é a prática utilizada. A magnetohipertemia é realizada com a aplicação de um campo magnético externo alternado (*CA*), de baixa amplitude, sobre o tecido alvo, que é previamente marcado com nanopartículas magnéticas biocompatíveis (MORAIS et al., 2005b). A terapia fotodinâmica, também usada na terapia de tumores, com efeitos colaterais mínimos, é baseada na administração do fármaco fotossensibilizador, seguido pela exposição à luz visível (MARCAROFF et al., 2006; TEDESCO, 2006). Também, há outras aplicações biotecnológicas como sondas (labels) magnéticas (LIQUIDS RESEARCH LIMITED), biofluidos no crescimento de plantas *in vitro* e *in vivo* (BUTNARU; TERTEAC; POTENCZ, 1999; SALA, 1999).

Os magnetolipossomas (nanopartículas magnéticas revestidas por lipossoma) são estruturas coloidais magnetizáveis atuando como fluidos magnéticos biocompatíveis. Eles são utilizados como sistemas carreadores de drogas, marcadores magnéticos em imagem por ressonância para diagnóstico do câncer e em terapia de câncer (MORAIS et al. 2005a).

### **1.2.2 – Aplicações industriais**

O interesse industrial pelo fluido magnético iniciou-se em 1965, quando foi identificado o problema de fluxo de combustível na ausência da gravidade, em veículos espaciais da NASA (BERGER et al., 1999).

A caracterização e compreensão das propriedades magnéticas de pequenas partículas tem sido o desafio de décadas e motivado intensas pesquisas e atividades (YOON et al., 2005) visando as aplicações tecnológicas.

As aplicações industriais dos fluidos magnéticos são várias, grande parte delas relacionadas a solventes apolares. Dentre as quais é possível citar: selo magnético, alto-falante, separação magnética e mapeamento de domínios (LIQUIDS RESEARCH LIMITED).

O funcionamento do selo magnético baseia-se no acúmulo de uma pequena quantidade de fluido em torno dos pólos de um ímã permanente, formando um retentor magnético, como ilustrado na figura (1.4). Há três tipos de selos utilizados industrialmente; os selos magnéticos de exclusão (usados para prevenir entrada de um contaminante no sistema), os selos herméticos (usados para prevenir a fuga de gases nocivos) e os retentores magnéticos (utilizados na vedação de um conjunto eixo/mancal entre ambientes com diferentes pressões) (BERKOVSKI; BASHTOVOY, 1996).

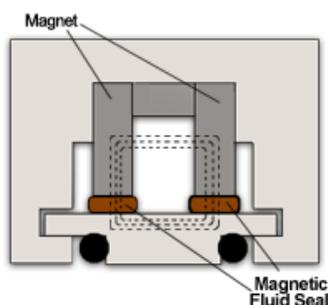


Figura 1.4 – Representação esquemática do selo magnético ([www.liquidsresearch.co.uk](http://www.liquidsresearch.co.uk)).

Nos alto-falantes, esquema da figura (1.5), o fluido magnético opera de três maneiras diferentes. Primeiro, retirando calor das bobinas de forma mais eficiente. Segundo, garantindo o alinhamento concêntrico da peça polar com a bobina. Terceiro, agindo como amortecedor para vibração mecânica do sistema.

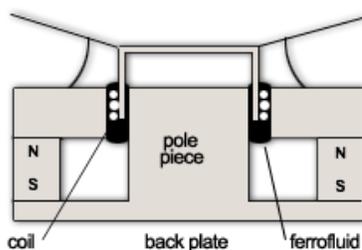


Figura 1.5 – Esquema de alto-falante típico detalhado ([www.liquidsresearch.co.uk](http://www.liquidsresearch.co.uk)).

Na separação magnética (figura 1.6) o sistema consiste de um ímã (eletromagneto), uma câmara de separação, o fluido magnético e o material a ser separado.

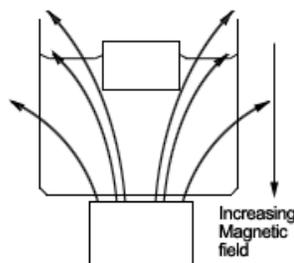


Figura 1.6 – Esquema dos componentes de um sistema de separação magnética ([www.liquidsresearch.co.uk](http://www.liquidsresearch.co.uk)).

No mapeamento de domínios (figura 1.7) o fluido é atraído para a região onde o gradiente de campo é máximo, demarcando dessa forma o contorno dos domínios magnéticos na superfície de mídias magnéticas, materiais cristalinos, rochas magnéticas e ligas metálicas. Nessa aplicação, o fluido é empregado sobre o material em análise, ou o material magnético é imerso no fluido.

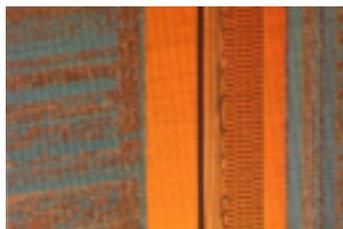


Figura 1.7 – Detecção de domínios na superfície de filme fino ([www.liquidsresearch.co.uk](http://www.liquidsresearch.co.uk)).

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

Além das aplicações industriais concretizadas com a utilização de fluidos magnéticos mencionadas anteriormente, uma possível aplicação industrial desses fluidos será em transformadores de alta tensão. Pesquisas vêm sendo desenvolvidas no sentido de obter um fluido magnético com propriedades adequadas para utilização em transformadores, com a finalidade de aumentar a capacidade de resfriamento e isolamento dos mesmos, com vistas ao incremento da performance do aparelho (VIALI; SARTORATTO, 2006). Neste sentido, uma discussão mais detalhada dessa aplicação será feita na próxima seção.

### 1.3 – Motivação

O desenvolvimento de óleos magnéticos isolantes para transformadores de alta voltagem com o propósito de aumentar a performance do aparelho é um desafio que requer investigações fundamentais no campo da química, propriedades elétricas e de engenharia (SARTORATTO et al., 2005).

Projeções indicam que nos próximos 10 a 15 anos os avanços em nanotecnologia na área de iluminação terão potencial para reduzir o consumo mundial de energia em mais de 10%, correspondendo a uma economia de 100 bilhões de dólares por ano e uma redução correspondente na emissão de carbono para a atmosfera de 200 milhões de toneladas (MEDEIROS; MATTOSO, 2006). Nesse sentido, pesquisas com fluidos magnéticos para aplicação em transformadores de alta voltagem vêm sendo desenvolvidas, com materiais desenvolvidos nos laboratórios da Universidade de Brasília (UnB) e Universidade Federal de Goiás (UFG) em pequena escala, para fins de pesquisa, a partir de óxidos de ferro (ferritas), na intenção de refrigerarem os transformadores com mais eficiência, não perdendo tanta energia (Projeto: Pesquisa e Desenvolvimento de óleos isolantes magnéticos para transformadores. Concedente: Eletronorte). Para essa aplicação, os fluidos magnéticos devem ser compostos de nanopartículas magnéticas dispersas em óleo isolante mineral ou vegetal resultando em dispersões coloidais estáveis.

O transformador é um dispositivo (aparelho) destinado a transmitir energia elétrica, que opera pelo princípio da indução eletromagnética entre duas ou mais bobinas ou circuitos indutivamente acoplado. Com ele é possível elevar (para transmissão) e abaixar (para uso) a tensão de corrente alternada (*CA*) em um circuito, mantendo o produto *corrente x tensão* essencialmente constante (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2003a). Esse dispositivo é constituído dos seguintes componentes básicos, do ponto de vista material: núcleo, bobinas, tanque, estrutura de montagem da parte ativa, entre outros componentes (FERNANDES, 2004). O funcionamento dos transformadores de potência comerciais empregados para distribuição de energia elétrica depende dos óleos isolantes diamagnéticos, que possuem a função de refrigerar as espiras do equipamento. Estes óleos isolantes derivados do refinamento do petróleo bruto não apresentam um desempenho satisfatório, pois têm o inconveniente da baixa eficiência da troca de calor (MORAIS, 2007). Assim, não permitem um rendimento ideal do dispositivo, pois nele há perdas de energia.

Uma maneira de vencer este problema consiste em utilizar nanopartículas magnéticas diluídas em óleo, os quais apresentam melhores características dielétricas e térmicas, em relação aos óleos convencionais. O óleo mineral isolante parafínico pode ser utilizado como carreador de nanopartículas magnéticas otimizando a refrigeração do aparelho (ÓLEO ISOLANTE). Da mesma forma pode-se utilizar, o óleo isolante vegetal conhecido comercialmente como fluido Envirotemp<sup>R</sup> FR3<sup>TM</sup> (MANUAL B900 – 00092P). Ambos são compatíveis com os componentes dos transformadores, com os procedimentos e equipamentos de processamento de fluidos.

Cerca de seis por cento (6%) da energia produzida no Brasil poderia ser economizada se houvesse uma refrigeração eficiente nos transformadores que abastecem as cidades (MORAIS, 2007). A segurança na operação do sistema elétrico é esperada pelos consumidores e os transformadores são equipamentos importantes nesse processo, sua aplicação se estende desde pequenos a grandes consumidores. Portanto, a melhoria no desempenho do aparelho é essencial para que haja aumento de eficiência do sistema elétrico, pois falhas no seu funcionamento podem gerar prejuízos econômicos, bem como danos devido a incêndios, poluição ambiental ou explosões (NUNES; GALDEANO; CAMPOS, 2000).

A resistência elétrica dos condutores das bobinas causa aquecimento destas quando a corrente passa por ela. O calor gerado irá causar a degradação térmica do material isolante. Portanto, quanto mais eficientemente ele for removido maior será a vida útil do dispositivo. Sendo assim, os líquidos isolantes devem cumprir duas funções principais nos transformadores: refrigeração e isolamento elétrico (FERNANDES, 2004).

Dois importantes enfoques têm sido usados para direcionar a pesquisa e investigar os fluidos magnéticos para aplicação em transformadores. Primeiro, como líquido refrigerante, o mecanismo da troca de calor não ficará restrito ao mecanismo padrão de convecção de Arquimedes, uma vez que o gradiente de campo criado pelas partes interna do dispositivo atua sobre as nanopartículas magnéticas, aumentando a corrente de convecção (troca de calor), reduzindo a temperatura final de operação do dispositivo e contribuindo para o aumento da eficiência. Segundo, como líquido isolante, a presença de nanopartículas magnéticas no fluido, dispersas na fase óleo, aumenta a constante dielétrica do fluido, permitindo ao dispositivo operar em tensões mais elevadas (SARTORATTO et al., 2005).

O principal desafio tecnológico é desenvolver fluidos magnéticos altamente estáveis capazes de operar em temperaturas elevadas e altas voltagens por longo período de tempo (SARTORATTO et al., 2005). Como exemplo, um FM à base de nanopartículas de óxidos de

ferro (ferritas) dispersas em óleo é capaz de operar em temperatura acima de 100° C, por um longo período de tempo (MORAIS, 2007). O desenvolvimento de um fluido magnético estável para aplicação em transformador de alta tensão requer que alguns testes sejam feitos para se chegar ao produto final capaz de atingir o mercado.

Estudos mostraram que fluidos magnéticos compostos por nanopartículas de maghemita ( $\gamma - Fe_2O_3$ ) dispersas em óleo isolante apresentam propriedades elétricas adequadas para a utilização em transformadores. Este trabalho de dissertação foi desenvolvido dentro do escopo do projeto citado anteriormente e tratou da caracterização de nanopartículas de  $\gamma - Fe_2O_3$  visando aplicação em fluido refrigerante de transformador.

Este trabalho tem como objetivo investigar as propriedades magnéticas de nanopartículas de maghemita, bem como os FMs dessas nanopartículas funcionalizadas com ácido oléico e dispersas em óleo isolante mineral e vegetal, através das técnicas de espectroscopia Mössbauer, magnetização e ressonância magnética para verificar a possibilidade de aplicação dessas partículas em óleo isolante magnético para uso em transformador.

## **Capítulo 2**

### **Fluidos magnéticos para aplicação em transformadores**

#### **2.1 – Preparação dos fluidos magnéticos**

Para produzir FMs com propriedades adequadas para as mais diversas aplicações é necessário ter como material de partida nanopartículas magnéticas estáveis, com propriedades físicas e químicas bem definidas. As nanopartículas precisam apresentar semelhança na forma e dimensão. Desse modo, a busca por técnicas simples de produção de nanopartículas e que produzam grandes quantidades de material tem sido constante. As técnicas devem proporcionar alto controle das variáveis como dimensão, cristalinidade, estabilidade química e estrutural, baixa polidispersão de diâmetros e que produzam FMs estáveis, sem aglomerados (ALCÂNTARA, 2007).

Em quase todas as aplicações o método de preparação dos nanomateriais representa um dos mais importantes desafios que determinará o tamanho e forma da partícula, a distribuição de tamanho, a superfície química das partículas e conseqüentemente as propriedades magnéticas. O método de preparação determina ainda o grau de defeitos de estrutura ou impurezas na partícula, bem como a distribuição de tais defeitos dentro da partícula e, portanto seu comportamento magnético (TARTAJ et al., 2003). Dessa forma, a rota pela qual as nanopartículas magnéticas são produzidas leva a uma distribuição em tamanho, que é um fator importante para determinação das propriedades do material.

A rota de preparação do fluido é efetuada basicamente em três etapas, iniciando com a síntese das nanopartículas magnéticas, seguindo um tratamento superficial (camada estabilizante) para proporcionar a estabilidade coloidal do sistema e finalizando com a dispersão destas no líquido dispersor (peptização). Em alguns procedimentos de preparação

essas três etapas são realizadas simultaneamente. No entanto, há procedimentos em que realizam somente as duas primeiras etapas ao mesmo tempo e outros, onde cada etapa é realizada separadamente (MORAIS; LIMA, 2006).

A preparação da nanopartícula pode ser feito por métodos físicos ou químicos. Como exemplo de método físico tem-se a moagem, onde a amostra do material inicial (bulk) é quebrada em dimensões coloidais por processos mecânicos laboratoriais, obtendo polidispersão com diâmetros grandes, limitando a peptização e a estabilidade do fluido. Entre os métodos químicos podemos citar a coprecipitação em meio aquoso (condensação química), possibilitando manipulações em relação ao tamanho e a peptização, a coprecipitação em microemulsão (micela reversa), a decomposição de compostos e a decomposição por sonicação (sonoquímica) (MORAIS; LIMA, 2006).

O método de coprecipitação é o mais comum para produção de nanopartículas magnéticas (THOREK et al, 2006). O método de coprecipitação por hidrólise alcalina foi utilizado na obtenção das amostras estudadas neste trabalho.

### **2.1.1 – Síntese das amostras**

Os óxidos de ferro existem em uma grande variedade de composição química e com diferentes propriedades magnéticas. As nanopartículas de magnetita ( $Fe_3O_4$ ) e maghemita ( $\gamma - Fe_2O_3$ ) são os óxidos de ferro mais intensamente estudados e usados na preparação de fluidos magnéticos.

Fluidos magnéticos à base de nanopartículas de  $\gamma - Fe_2O_3$  e óleo isolante apresentam propriedades elétricas adequadas para aplicação em transformadores, quando em baixas concentrações. Desta forma, se faz necessário o desenvolvimento de um fluido magnético com alta estabilidade coloidal, na temperatura de operação do aparelho (VIALI; SARTORATTO, 2006).

O desenvolvimento de tecnologia para obtenção de FMs com potencial para a utilização em transformadores inicia-se com a síntese de nanopartículas que, após serem funcionalizadas com moléculas orgânicas, possam ser dispersas em óleo isolante, resultando em um colóide estável com propriedades elétricas adequadas nas condições de operação do transformador.

As amostras de maghemita obtidas da oxidação da magnetita foram preparadas utilizando-se o procedimento padrão encontrado na literatura (VAN EWIJK; VROEGE; PHILIPSE, 1999). Todas as amostras investigadas foram preparadas por Wesley Renato Viali, sob a orientação da professora Patrícia Pommé C. Sartoratto, no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás – UFG. Brevemente, a síntese foi realizada em três etapas principais; precipitação da nanopartícula de magnetita, oxidação da mesma e tratamento superficial das nanopartículas para adsorção de ácido oléico. Em seguida, as nanopartículas foram diluídas em um meio adequado para produção do fluido magnético.

Na etapa de precipitação, o controle do tamanho das nanopartículas pode ser feito por meio da variação da velocidade de agitação, da concentração da base, do tipo de base empregada (NaOH, NH<sub>3</sub>, entre outras), da temperatura da reação e do tempo de envelhecimento do precipitado (MORAIS; LIMA, 2006).

Primeiramente, serão abordados dois processos de síntese designados como grupos A e B, para descrever a síntese da magnetita para obtenção da maghemita. As nanopartículas de magnetita foram preparadas pela coprecipitação de sais férricos e ferrosos em meio alcalino para serem utilizadas em fluidos magnéticos para aplicação em transformadores.

### **Precipitação da magnetita**

A síntese da magnetita ( $Fe_3O_4$ ) foi realizada por meio da coprecipitação em meio aquoso alcalino dos íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ .

Para a amostra do grupo A dissolveu-se 7,46 g de uma solução de  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  e 20,60 g de solução de  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  em 250 mL de solução alcalina. Essa mistura foi lentamente adicionada a 500 mL de uma solução de NaOH (hidróxido de sódio)  $1,5 \text{ molL}^{-1}$  na velocidade constante de 2000 rpm, à temperatura ambiente. Quando se adicionam os íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  à solução alcalina dá-se início ao processo de nucleação e crescimento das nanopartículas de magnetita. Um magneto permanente foi usado para acelerar o processo de decantação do precipitado negro resultante, permitindo assim a rápida remoção do sobrenadante sendo o sólido lavado com água destilada até pH igual a 7. O próximo passo é submeter o sólido ao processo de oxidação.

Para a amostra do grupo B dissolveu-se 10,93 g de uma solução de  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  e 27,03 g de solução de  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  em 1140 mL de água destilada. Nesta mistura foi adicionado 10 mL de HCl. A esta solução de sais de ferro foram adicionados rapidamente 60

mL de solução de hidróxido de amônio a 25% sob agitação mecânica a velocidade constante de 2000 rpm, à temperatura ambiente, formando um precipitado negro e magnético, que foi isolado e lavado com água destilada até pH igual a 7. O próximo passo é submeter o sólido ao processo de oxidação.

### **Oxidação das nanopartículas de magnetita**

Nesta etapa, o processo de oxidação para as duas amostras dos grupos A e B é praticamente o mesmo; estando a diferença na quantidade de horas que as amostras foram submetidas ao borbulhamento com oxigênio.

A oxidação das nanopartículas de magnetita para maghemita foi realizada por borbulhamento com oxigênio. Ao material precursor sólido ainda úmido, formado por nanopartículas de magnetita, foi adicionada água destilada e o pH ajustado para 3,5 com uma solução de HCl 1,0 molL<sup>-1</sup>. A suspensão foi submetida a aquecimento a 97<sup>o</sup> C e borbulhamento com oxigênio sob agitação magnética durante 3 e 7 horas para amostra dos grupos A e B, respectivamente. Após resfriamento, a suspensão foi centrifugada e o sólido lavado com água destilada. Depois de várias lavagens o sólido foi isolado por centrifugação e separado em duas alíquotas, uma para caracterização do sólido e outra para revestimento com ácido oléico, isso para ambas as amostras dos grupos A e B.

Uma das alíquotas do grupo A deu origem a amostra sem cobertura denominada PNH8 (pó de maghemita) e uma das alíquotas do grupo B originou a amostra sem cobertura PAB01 (pó de maghemita). As outras alíquotas das nanopartículas dos grupos A e B foram submetidas ao processo de revestimento com ácido oléico (AO) descrito a seguir.

### **Revestimento das nanopartículas com ácido oléico**

Nesta etapa a alíquota da amostra de maghemita do grupo A, ainda úmida, foi suspensa em 100 mL de água destilada. Sobre a suspensão, à temperatura ambiente, adicionou-se 30 mL de ácido oléico, o pH da suspensão foi ajustado para 6 com solução de hidróxido de amônio a 2,5%, mantendo a agitação por 30 min, quando as nanopartículas passaram para fase orgânica. A fase orgânica foi isolada da fase aquosa em funil de decantação, lavada 3 vezes com etanol para retirar o excesso de ácido oléico e centrifugada para a obtenção da fase sólida. O excesso de etanol foi removido com fluxo de nitrogênio. As nanopartículas revestidas foram denominadas PNH8-AO, sendo separada em três alíquotas;

uma para caracterização do sólido revestido e as demais para a preparação dos fluidos magnéticos.

Para a alíquota da amostra do grupo B o procedimento é essencialmente o mesmo descrito acima, exceto pela sonicação (15 min) da amostra úmida suspensa em 100 mL de água destilada. A ela foi adicionada 30 mL de ácido oléico e 2 mL de oleilamina. As nanopartículas revestidas foram denominadas PAB01-AO, também separadas em alíquotas, para caracterização do sólido revestido e para a preparação dos fluidos magnéticos.

### **Preparação dos fluidos magnéticos**

Após o processo de revestimento com AO a amostra PNH8-AO (grupo A), foi utilizada para preparar dois tipos de fluidos magnéticos orgânicos; um à base de óleo mineral isolante parafínico (designado MF8M) e outro a base de óleo isolante vegetal Envirotemp<sup>®</sup> FR3<sup>™</sup> (designado MF8V). Na preparação foi adicionado 100 mL de óleo a cada 4 g das nanopartículas revestidas, mantendo a mistura sob agitação por tombamento durante 48 horas. Os fluidos foram então centrifugados a 3000 rpm por 15 min e a seguir submetidos a aquecimento de 90° C sob vácuo por 80 horas. Após esse processo os fluidos magnéticos estão prontos para caracterização.

Após a etapa de revestimento com AO a amostra PAB01-AO (grupo B) foi utilizada para preparar o fluido magnético orgânico (designado MFPAB01). Na preparação foi usada uma mistura de 2:1 de óleo mineral isolante parafínico e 1-octadeceno, adicionando 100 mL da mistura de óleo a cada 8 g das nanopartículas revestidas, mantendo a mistura sob agitação por tombamento durante 48 horas. O fluido resultante foi centrifugado a 3000 rpm por 15 min e a seguir submetido a aquecimento de 90° C sob vácuo por 80 horas. Ao final desse processo o fluido magnético está pronto para caracterização.

O óleo isolante vegetal Envirotemp<sup>®</sup> FR3<sup>™</sup> é formulado para aplicações em transformadores de distribuição e potência, sendo constituído à base de óleos vegetais e aditivos de classe comestível. Este óleo é comercializado pela Cooper Power Systems (MANUAL B900 – 00092P). O óleo mineral isolante parafínico utilizado foi o tipo B, comercializado pela Petrobrás (LUBRIFICANTES INDUSTRIAIS BR), sendo um tipo de óleo básico extraído do petróleo, com tratamento específico e destinado à aplicação em transformadores (ÓLEO ISOLANTE).

A figura (2.1) apresenta um esquema geral para síntese do grupo A, incluindo a etapa de precipitação da magnetita, oxidação das nanopartículas de magnetita, revestimento com ácido oléico das nanopartículas oxidadas à maghemita e a preparação dos fluidos magnéticos.

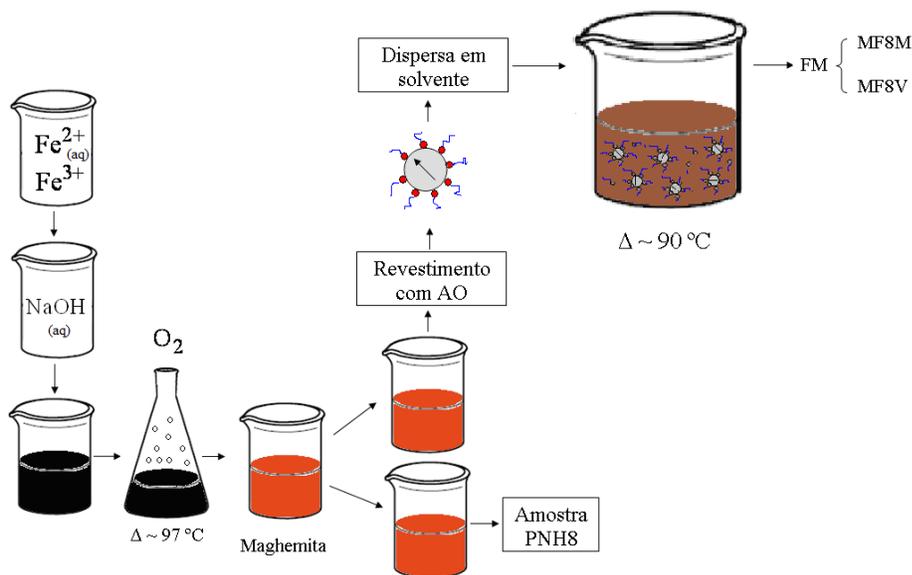


Figura 2.1 – Esquema geral para a síntese das amostras provenientes do grupo A.

Encontra-se na tabela (2.1) um resumo das amostras que serão investigadas neste trabalho juntamente com as técnicas que serão utilizadas na caracterização.

Tabela 2.1 – Amostras investigadas no trabalho com as respectivas técnicas de caracterização.

Amostra	Técnica utilizada para caracterização				
	Raios-X	MET	EM	Magnetização	RM
PNH8 (pó de maghemita)	X		X	X	
MF8M (FM da precursora PNH8 recoberto com AO)			X		X
MF8V (FM da precursora PNH8 recoberto com AO)			X		X
PAB01 (pó de maghemita)	X	X		X	
PAB01-AO (pó de maghemita recoberto com AO)				X	

As concentrações dos fluidos magnéticos estudados neste trabalho são de  $5,31 \times 10^{16}$  partícula/cm<sup>3</sup> para o fluido magnético MF8M e  $3,56 \times 10^{16}$  partícula/cm<sup>3</sup> para o fluido magnético MF8V.

## 2.2 – Materiais magnéticos com estrutura cristalina do tipo espinélio

As nanopartículas utilizadas na síntese de FMs, em grande maioria, são estruturas do tipo espinélio. O termo espinélio é utilizado como uma analogia ao mineral espinélio ( $MgAl_2O_4$ ). Materiais com estrutura espinélio são comumente chamadas de ferritas cúbicas. As nanopartículas magnéticas de óxido metálico, como por exemplo ferritas cúbicas e ferritas hexagonais, têm sido tradicionalmente a base de preparação de fluidos magnéticos altamente estáveis (TEIXEIRA et al., 2008).

A estrutura espinélio é um exemplo que permite um ordenamento tipo ferrimagnético, constituindo um grupo com características semelhantes aos materiais ferromagnéticos, ambos possuindo uma magnetização espontânea (CRANGLE, 1977). São espontaneamente magnetizados a temperatura abaixo da temperatura de Curie ( $T_C$ ) e tornam-se paramagnéticos acima desta temperatura. A magnetização dos materiais ferrimagnéticos é resultante de duas sub-redes magnetizadas em sentidos opostos, sendo cada sub-rede ferromagneticamente ordenada (PEREIRA, 2000).

A estrutura cristalina espinélio apresenta como característica uma rede cúbica de face centrada (fcc). Essa estrutura tem uma célula unitária com 32 íons de oxigênio ( $O^{2-}$ ) e aresta de aproximadamente 8Å. A fórmula geral das ferritas do tipo espinélio é dada por  $M^{2+}Fe^{3+}_2O_4$ , sendo  $M^{2+}$  um cátion bivalente (Fe, Co, Zn, Mg, Mn, Cu, Cd ou Ni) e  $Fe^{3+}$  o cátion trivalente. Na figura (2.2) temos a representação de parte da célula unitária com suas possíveis coordenações; os sítios do tipo T (tetraédrico) e os do tipo O (octaédrico).

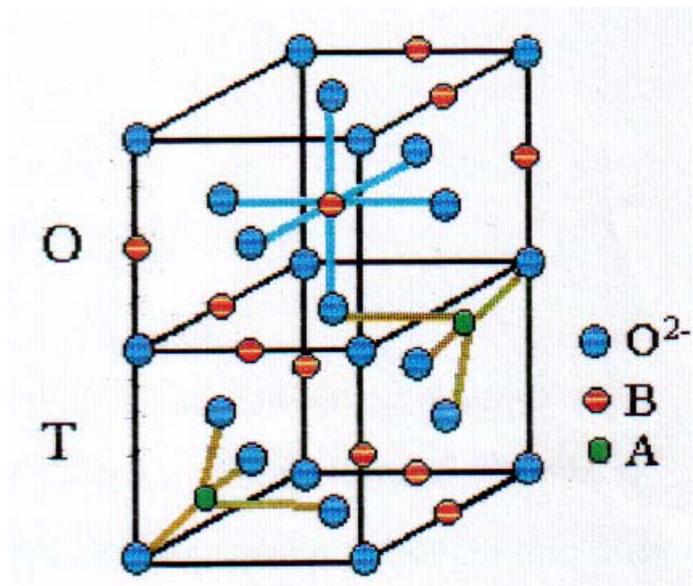


Figura 2.2 – Estrutura de parte da célula unitária da ferrita do tipo espinélio realçando as coordenações dos sítios O e T (SILVEIRA, 2006).

Essa estrutura cúbica possui 64 interstícios que são rodeados por 4 íons de oxigênio ( $O^{2-}$ ) que define os sítios de simetria tetraédrica (A) e 32 interstícios rodeados por 6 íons de oxigênio ( $O^{2-}$ ) que define os sítios de simetria octaédrica (B), dos quais apenas 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos são preenchidos por cátions metálicos.

De acordo com a ocupação dos íons nos sítios tetraédricos e octaédricos a estrutura cristalina pode ser classificada como espinélio direto [metal divalente  $M^{2+}$  nos sítios tetraédricos e  $Fe^{3+}$  nos sítios octaédricos e sua fórmula pode ser representada por  $(M^{2+})_A(Fe^{3+})_B O_4^{-2}$ ], inverso [nos sítios tetraédricos apenas  $Fe^{3+}$  e nos octaédricos o metal divalente  $M^{2+}$  e o  $Fe^{3+}$ , podendo ser representado por  $(Fe^{3+})_A(Fe^{3+}M^{2+})_B O_4^{-2}$ ], ou misto (ambos os sítios com proporções variadas dos metais relacionados) (CRANGLE, 1977).

Uma fórmula geral para descrever estes sistemas realçando as ocupações nos dois sítios (A e B) pode ser dada por:

$$(C_{1-i}F_i)_A(C_iF_{2-i})_B O_4, \quad (2.1)$$

onde  $i$  é o parâmetro de inversão e representa a fração de cátions tipo C que ocupam os sítios tetraédricos, enquanto os indicados pela letra F ocupam os sítios octaédricos. A tabela (2.2) mostra a representação dos espinélios direto ( $i=0$ ) e inverso ( $i=1$ ).

Tabela 2.2 – Tipos de estruturas da ferrita com as suas respectivas fórmulas.

<b>Espinélio</b>	<b>Representação</b>
Direto	$(C)_A(F)_B O_4$
Inverso	$(F)_A(CF)_B O_4$

Uma vantagem das ferritas em relação às partículas magnéticas metálicas (Fe, Co e Ni) para obtenção de fluidos magnéticos é o fato delas apresentarem alto valor de magnetização de saturação e não oxidarem. A oxidação compromete a estabilidade coloidal do fluido magnético.

### 2.3 – Maghemita e magnetita

A maghemita ( $\gamma - Fe_2O_3$ ), material investigado neste trabalho, é uma fase metaestável da magnetita ( $Fe_3O_4$ ). A maghemita pode ser obtida a partir da oxidação da magnetita, processo este que pode ser natural ou induzido.

A maghemita e a magnetita são similares em propriedades físicas e estruturas cristalinas, ambas apresentam uma estrutura espinélio inversa. A estrutura da maghemita pode ser vista como uma forma de magnetita deficiente em ferro. Ela difere da estrutura cúbica da magnetita através das vacâncias dos cátions bivalentes nas sub-redes localizados nos sítios octaédricos (B) (AN; SHIM; KIM, 2005). Contudo, as duas fases possuem parâmetros de rede similares, sendo 8,396Å para magnetita e 8,346Å para maghemita (THOREK et al., 2006). As duas fases exibem ferrimagnetismo, porém a maghemita tem uma magnetização de saturação levemente menor comparada à magnetita. A diferença em sua resposta magnética é devido à interação entre as duas sub-redes.

A maghemita é estruturalmente composta somente de íons de  $Fe^{3+}$ . Em sua estrutura cristalina metade dos íons de  $Fe^{3+}$  estão em sítios tetraédricos e a outra metade em sítios octaédricos. A magnetita apresenta íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  numa razão molar de 1:2, onde metade dos íons  $Fe^{3+}$  está em sítios tetraédricos e a outra metade em sítios octaédricos. Sendo que os íons  $Fe^{2+}$  estão somente em sítios octaédricos (AN; SHIM; KIM, 2005).

A vantagem da maghemita sobre a magnetita é a sua alta estabilidade térmica e química. Devido à estabilidade e a biocompatibilidade a maghemita é usada em uma

variedade de aplicações biomédicas e tecnológicas (DROFENIK et al., 2008). Apesar das partículas de ferrita apresentarem caráter ferrimagnético, o fluido magnético tem comportamento superparamagnético (CUI; REN, 2008).

## 2.4 – Superparamagnetismo

Partículas magnéticas em escala nanométrica e submetidas a campo magnético respondem de forma particular, mostrando comportamento superparamagnético (CUI; REN, 2008). Esta particularidade é devido ao momento magnético total ( $\mu \cong 10^3 \mu_B$ ) que está entre o paramagnético ( $\mu \cong 10 \mu_B$ ) e o ferromagnético ( $\mu \cong 10^4 \mu_B$ ), onde  $\mu_B$  é o magnéton de Bohr ( $\mu_B = 9,27 \times 10^{-24} J/T$ ) (figura 2.3).

O fenômeno superparamagnético foi primeiro observado por Elmore numa suspensão coloidal de  $Fe_3O_4$  (ELMORE, 1938). Néel propôs um modelo para explicar flutuações térmicas em alguns sistemas magnéticos de partículas finas (NÉEL, 1953). No entanto, o termo superparamagnético foi introduzido por Bean e Livingston (BEAN; LIVINGSTON, 1959), pelo fato do material apresentar comportamento semelhante aos materiais paramagnéticos, porém apresentando uma magnetização de saturação maior, como visto na figura (2.3).

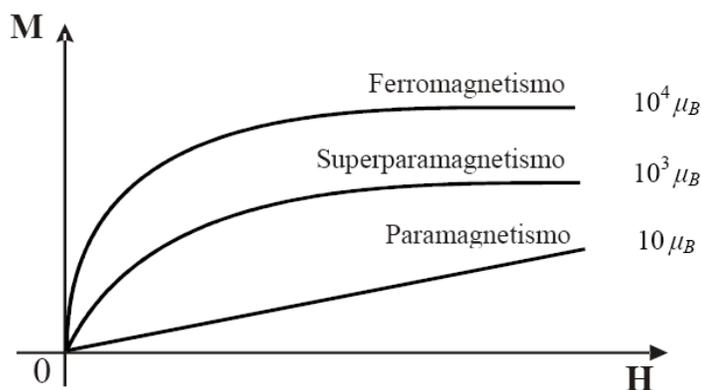


Figura 2.3 – Magnetização ( $M$ ) versus campo magnético aplicado ( $H$ ), representando o comportamento de materiais ferromagnéticos, superparamagnéticos e paramagnéticos sob a ação de um campo magnético aplicado.

As partículas superparamagnéticas são muito pequenas (dimensões nanométricas), sendo consideradas monodômios magnéticos. Os primeiros pesquisadores a descreverem essas partículas como monodômios magnéticos foram Frenkel e Dorfman (KITTEL, 1948). No entanto, a primeira estimativa do diâmetro crítico ( $D_c$ ) a partir do qual a partícula é dita monodômio foi apresentada por Kittel em 1946 (KITTEL, 1946); sendo esse raio estimado por ele, para partícula esférica, de aproximadamente 15nm (BEAN; LIVINGSTON, 1959).

Atualmente, sabe-se que existe um diâmetro máximo ( $D_{max}$ ) que caracteriza o ponto de transição entre o monodômio e o multidômio magnético. As partículas magnéticas com diâmetro ( $D < D_c$ ) possuem comportamento superparamagnético, usualmente denominado superparamagnetismo intrínseco (ver figura 2.4).

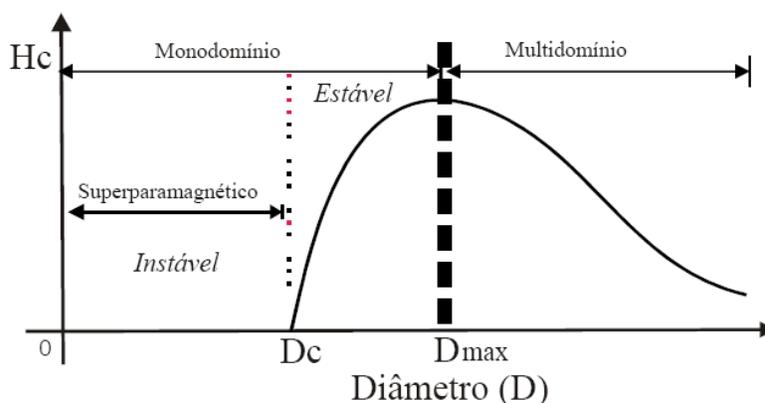


Figura 2.4 – Variação do campo coercivo ( $H_c$ ) com o diâmetro ( $D$ ) da partícula. Esta representação ilustra as regiões onde a partícula possui monodômio ( $D < D_{max}$ ) ou multidômio ( $D > D_{max}$ ). Na região em que ( $D < D_c$ ) a partícula possui comportamento superparamagnético (CULLITY, 1972).

Como um fluido magnético em geral é formado por partículas magnéticas com uma polidispersão em diâmetros, podem existir partículas não superparamagnéticas dispersas nele. Contudo, ele ainda pode apresentar o fenômeno de superparamagnetismo. Isso deriva do fato de que partículas suspensas num líquido carreador podem girar facilmente devido a agitação térmica (movimento Browniano), sendo seu comportamento análogo ao gás paramagnético, caracterizando superparamagnetismo extrínseco.

Assim, partículas magnéticas num FM podem apresentar dois mecanismos distintos de relaxação; a relaxação de Néel e a relaxação Browniana que levam ao superparamagnetismo intrínseco e extrínseco, respectivamente. Na relaxação de Néel o momento magnético da

partícula não está rigidamente acoplado a ela, podendo se afastar da direção do eixo de fácil magnetização. Para a relaxação Browniana, o momento magnético da partícula se alinha na direção do eixo fácil, podendo se reorientar pela rotação da partícula. Em um FM congelado somente observa-se a relaxação de Néel, pois as partículas estão impedidas de girar.

### Relaxação de Néel e Browniana

Uma partícula monodomínio possui uma energia de anisotropia magnética proporcional ao seu volume  $V$  (CRANGLE, 1977). A barreira de energia associada à anisotropia uniaxial é igual a  $KV$ , onde  $K$  é a constante de anisotropia magnética. Assim, para uma partícula monodomínio com anisotropia uniaxial a energia magnetocristalina pode ser escrita como:

$$E_K = KV \sin^2 \theta, \quad (2.2)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre o momento magnético e o eixo de fácil magnetização da partícula. Se um campo ( $H$ ) é aplicado ao longo do eixo fácil a energia total da partícula será (BEAN; LIVINGSTON, 1959):

$$E_K = KV \sin^2 \theta - \mu H \cos \theta. \quad (2.3)$$

Se não houver campo aplicado o potencial é simétrico e os momentos terão a configuração paralela ou antiparalela (figura 2.5). Quando o volume ( $V$ ) é muito pequeno a energia magnetocristalina diminui e para partículas abaixo de um diâmetro crítico ( $D_c$ ),  $E_K$  (equação 2.2) é da mesma ordem de grandeza (ou menor) que a energia térmica  $k_B T$  (CRANGLE, 1977). Neste caso, a direção do momento magnético flutua entre os mínimos de energia em ( $\theta=0$ ) e ( $\theta=\pi$ ) (BODKER et al., 1992), pois a energia térmica permite que ele supere a barreira ( $\Delta E=KV$ ), permitindo a reversão espontânea da magnetização (figura 2.5).

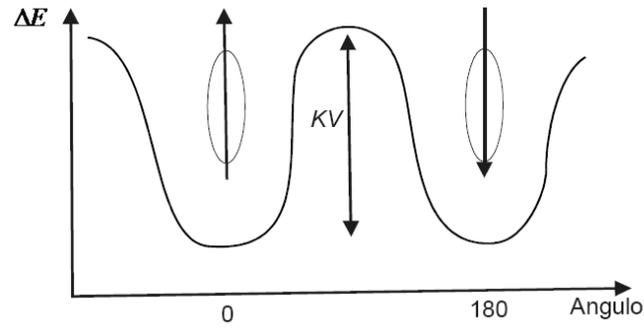


Figura 2.5 – Esquema da barreira de energia  $\Delta E$  a ser superada pelo momento magnético de uma nanopartícula.

A flutuação do momento magnético depende fortemente da temperatura e do volume  $V$  da nanopartícula. Este processo, termicamente ativado, é descrito pelo tempo de relaxação  $\tau$  das nanopartículas (KNOBEL, 2000):

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right), \quad (2.4)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura e  $\tau_0$  é o fator pré-exponencial da ordem de  $10^{-9} - 10^{-10} s$ . A equação (2.4) descreve a relaxação de Néel (MORAIS et al., 1997).

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

$$V_c = \frac{25k_B T}{K}, \quad (2.5)$$

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

$$T_B = \frac{KV_c}{25k_B}. \quad (2.6)$$

Quando  $t_m > \tau$  a magnetização de uma amostra comporta-se superparamagneticamente, seguindo uma função de Langevin ( $L(x)$ ) dependente do campo e da temperatura:

$$L(x) = \coth(x) - \left(\frac{1}{x}\right), \quad (2.7)$$

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

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

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

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

O material superparamagnético caracteriza-se pela ausência de histerese e campo coercivo (BEAN; LIVINGSTON, 1959). A coercividade é o campo magnético reverso necessário para forçar a magnetização residual a reverter seu estado para o de indução nula (KNOBEL, 2005). Sua dependência com o diâmetro pode ser observado na figura (2.4). A diminuição do campo coercivo com a redução do diâmetro é causada pelo efeito térmico. Quando a dimensão é muito pequena o efeito térmico é predominante e a coercividade é nula, ocorrendo o fenômeno do superparamagnetismo.

## Capítulo 3

### Caracterização

Diferentes técnicas são utilizadas para caracterização das amostras, dentre as quais podemos citar: difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão (MET), magnetização e ressonância magnética. Elas fornecem informações de dimensões, polidispersividade, estrutura cristalina, propriedades magnéticas, composição, entre outras. Elas serão abordadas a seguir.

#### 3.1 – Difração de raios-X

Os raios-X são ondas eletromagnéticas que possuem comprimentos de onda de alguns ângstrons (0,1 nm), ou seja, da mesma ordem de grandeza da dimensão de um átomo (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2003b).

A análise da difração de raios-X do material magnético (na forma de pó), removido antes da etapa de peptização, é utilizada para fornecer informações sobre a estrutura cristalina e estimar o diâmetro médio do caroço das nanopartículas magnéticas. A identificação da estrutura cristalina da nanopartícula pode ser obtida comparando-se o espectro obtido pela técnica de raios-X com os dados referentes na literatura dos materiais conhecidos. A estimativa do diâmetro médio das nanopartículas pode ser obtida pela determinação da largura à meia altura (full-width at half maximum – FWHM) do pico de reflexão mais intenso, usando a relação de Scherrer (CULLITY, 1978),

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

onde 0,9 é o fator de correção,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X,  $\theta$  é o ângulo de difração (ângulo de Bragg) do pico mais intenso e  $B$  é o valor corrigido de largura de linha à meia altura em relação à amostra padrão  $B = \sqrt{B_{amostra}^2 - B_{padrão}^2}$ . A amostra padrão utilizada foi o silício cristalino. O diâmetro médio das nanopartículas é obtido considerando que a cristalinidade das amostras é mantida, ou seja, que o espaçamento interplanar entre os conjuntos de planos (h, k, l) é constante.

As figuras a seguir (3.1 e 3.2) apresentam difratogramas de raios-X das nanopartículas investigadas neste trabalho. A linha sólida sobre os pontos experimentais nas figuras representa o melhor ajuste obtido por uma função Lorentziana para determinar a posição dos picos de raios-X e a largura à meia altura de cada pico. Utilizando a equação (3.1) foi possível estimar o diâmetro médio  $D$  das nanopartículas usando os valores do ajuste do pico mais intenso das referidas figuras, indicados na tabela (3.1). O pico mais intenso para as amostras de maghemita corresponde ao espaçamento interplanar (índice de difração) (311).

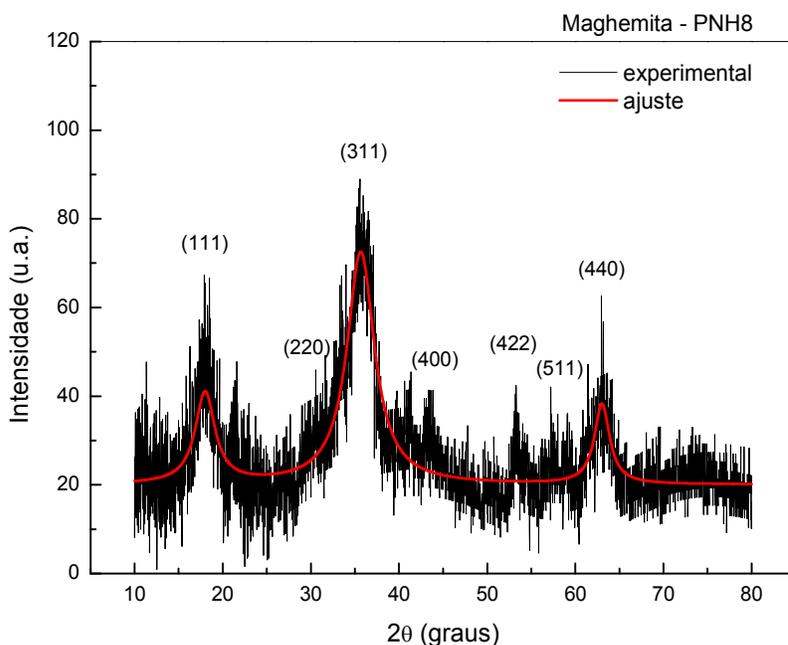


Figura 3.1 – Difratograma de raios-X do pó das nanopartículas de maghemita (amostra PNH8) utilizado na preparação dos fluidos magnéticos.

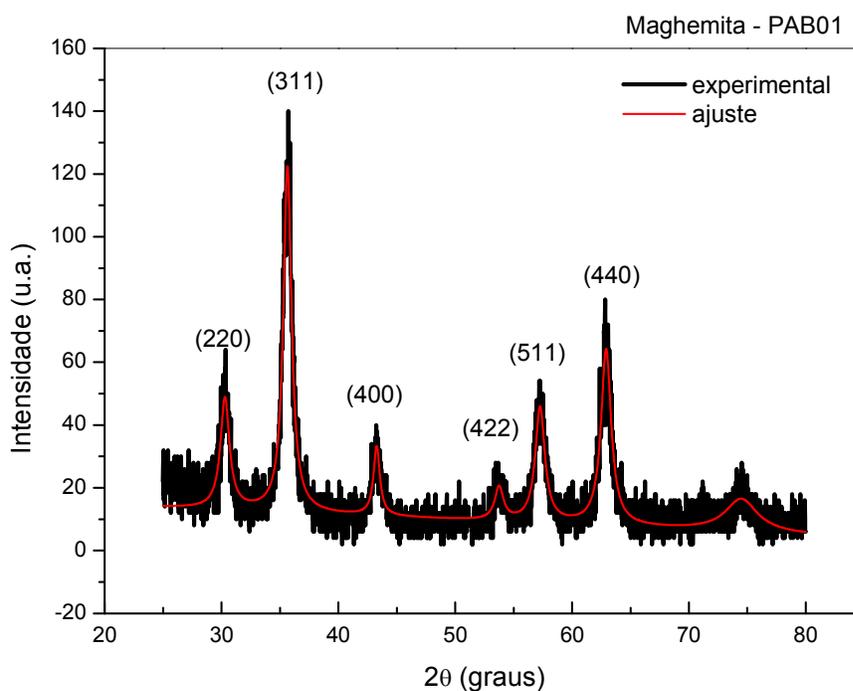


Figura 3.2 – Difratoograma de raios-X das nanopartículas de maghemita (amostra PAB01) utilizado na preparação dos fluidos magnéticos.

Tabela 3.1 – Diâmetros médios das nanopartículas. Dados da difração de raios-X.

Amostra	$\langle D \rangle$ (nm)
PNH8	2,23
PAB01	10,2

Os dados da difração de raios-X para a amostra PNH8 (figura 3.1) mostram linhas típicas de reflexão associadas a ambas as fases (magnetita e maghemita), como notado nas fichas JCPDS-ICDD (Joint Committee for Powder Diffraction Studies – International Centre for Diffraction Data), números 9-629 e 1346 para magnetita e maghemita, respectivamente. Os dados padrões e os dados obtidos para a amostra PNH8 estão na tabela (3.2). Os dados da difração de raios-X para a amostra PAB01 (figura 3.2) apresentam concordância com os dados da ficha padrão JCPDS-ICDD, número 1346 para maghemita (ver tabela 3.3). Usando o programa de ajuste DBWS-9411 foi possível encontrar o parâmetro de rede das amostras, que para amostra PAB01 foi de 8,36 Å. Para amostra PNH8 o parâmetro de rede encontrado no ajuste foi de 8,40 Å, acima dos parâmetros de rede padrão da magnetita e maghemita, talvez esse valor seja mais um indicativo da presença de ambas as fases nessa amostra.

Tabela 3.2 – Linhas ( $2\theta$ ) padrão de raios-X da maghemita (ficha JCPDS-ICDD, nº 1346), magnetita (ficha JCPDS-ICDD 9-629) e os valores aproximados das linhas ( $2\theta$ ) identificados na amostra de estudo PNH8.

<b>hkl</b>	<b>(111)</b>	<b>(220)</b>	<b>(311)</b>	<b>(400)</b>	<b>(422)</b>	<b>(511)</b>	<b>(440)</b>
$\gamma - Fe_2O_3 (2\theta)$	18,38	30,24	35,63	43,28	53,73	57,27	62,92
$Fe_3O_4 (2\theta)$	18,27	30,09	35,42	43,05	53,39	56,94	62,51
Amostra PNH8 ( $2\theta$ )	18,02	30,44	35,66	43,26	53,06	58,34	63,20

Tabela 3.3 – Dados de difração de raios-X (ficha JCPDS-ICDD, nº 1346), amostra PAB01.

<b>hkl</b>	<b>(220)</b>	<b>(311)</b>	<b>(400)</b>	<b>(422)</b>	<b>(511)</b>	<b>(440)</b>
$\gamma - Fe_2O_3 (2\theta)$	30,24	35,63	43,28	53,73	57,27	62,92
Amostra PAB01 ( $2\theta$ )	30,29	35,64	43,27	53,75	57,26	62,91

As medidas foram feitas para varredura no intervalo de 10 a 80° ( $2\theta$ ), em passos de 2°/min, para ambas as amostras investigadas neste trabalho. Utilizou-se o equipamento Shimadzu modelo XRD 6000, com a radiação Cu -  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,54056\text{\AA}$ ), 40kV e 30mA. As medidas de difração de raios-X foram realizadas no Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás – UFG.

### 3.2 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Um modo mais preciso de se obter a morfologia e as dimensões das nanopartículas é através da Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET, que fornece o valor do diâmetro físico das partículas. O microscópio eletrônico de transmissão usa a incidência de um feixe de elétrons através de uma fatia muito fina do material a ser analisado. Os elétrons transmitidos são utilizados para revelar informações sobre a estrutura da amostra (AZEVEDO, 2006). As lentes magnéticas direcionam e aumentam consideravelmente o poder de resolução, podendo chegar a 500.000 vezes.

Usualmente, a preparação da amostra consiste em secar o FM em uma tela de microscópio coberta por uma membrana de carbono. Devido ao fato dos FMs deste trabalho serem à base de óleo mineral e vegetal não foi possível obter uma boa preparação das

amostras para uso na MET não sendo possível distinguir as nanopartículas e fazer a contagem (figura 3.3). Sendo assim, foram preparadas telas a partir da amostra pó.

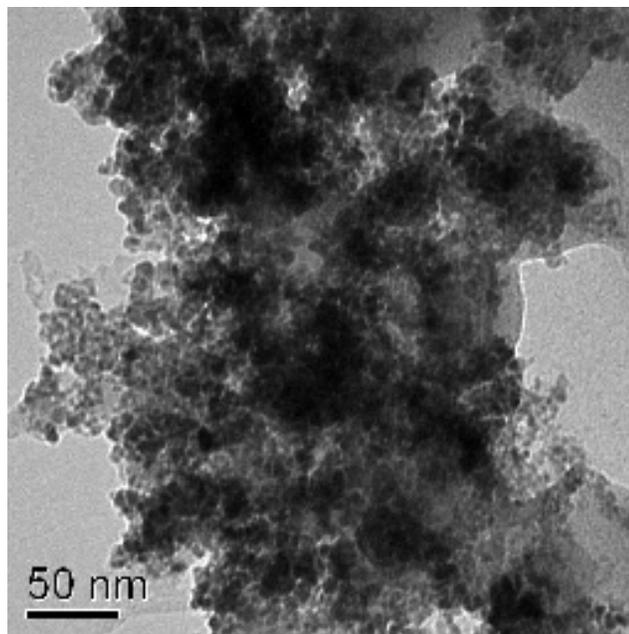


Figura 3.3 – MET das nanopartículas de FM's à base de óleo mineral.

No caso de partículas esféricas os histogramas são obtidos medindo-se o diâmetro de um número grande de nanopartículas nas imagens obtidas (NEVEU et al., 2002). Os parâmetros que descrevem os perfis de tamanho das nanopartículas podem ser obtidos usando-se o procedimento padrão, ajustando-se o histograma de tamanhos medidos com uma distribuição log-normal  $P(D)$  do tipo (PAREKH; UPADHYAY; MEHTA, 2000; POPPLEWELL; SAKHININI, 1995):

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

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

As micrografias (foto) das partículas geradas pelo microscópio foram obtidas a partir da amostra em pó diluído em acetona, colocado no ultrassom para dispersar, depositado em

uma tela de cobre de 200 mesh coberta com um polímero (Formvar) e seca à temperatura ambiente. A observação da figura (3.4), amostra PAB01, indica que as nanopartículas de maghemita são aproximadamente esféricas e polidispersas em tamanho. Não foi possível obter as micrografias do pó da amostra PNH8, possivelmente devido à baixa resolução do microscópio utilizado para analisar partículas com diâmetro tão pequeno.

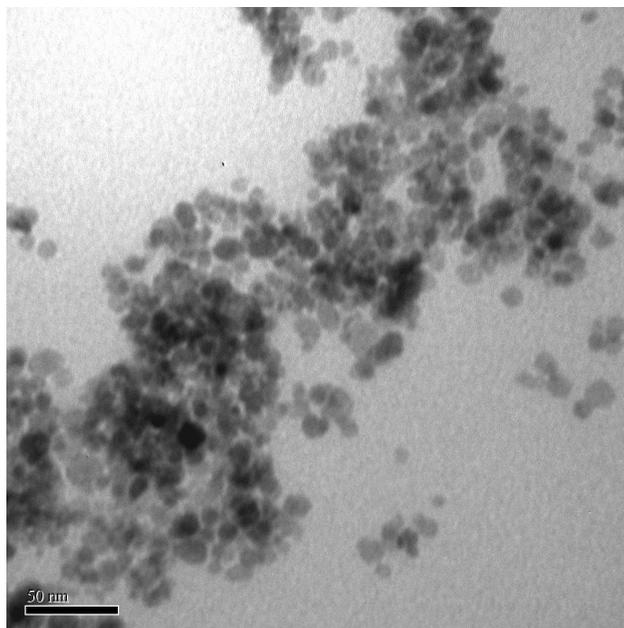


Figura 3.4 – MET das nanopartículas de maghemita para amostra PAB01.

Com as micrografias obtidas da amostra PAB01, as partículas foram contadas ( $n=493$ ) e o histograma traçado (figura 3.5), utilizando para a contagem o programa Image-Pro Plus 4.0. O diâmetro médio da nanopartícula (tabela 3.4) foi obtido por meio do ajuste usando a equação (3.2), sendo que a linha sólida na figura (3.5) representa a curva de ajuste dos dados experimentais. As medidas foram realizadas utilizando-se um microscópio eletrônico de transmissão modelo JEOL 1011 (JEOL, Tóquio-Japão) do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Biologia - Universidade de Brasília.

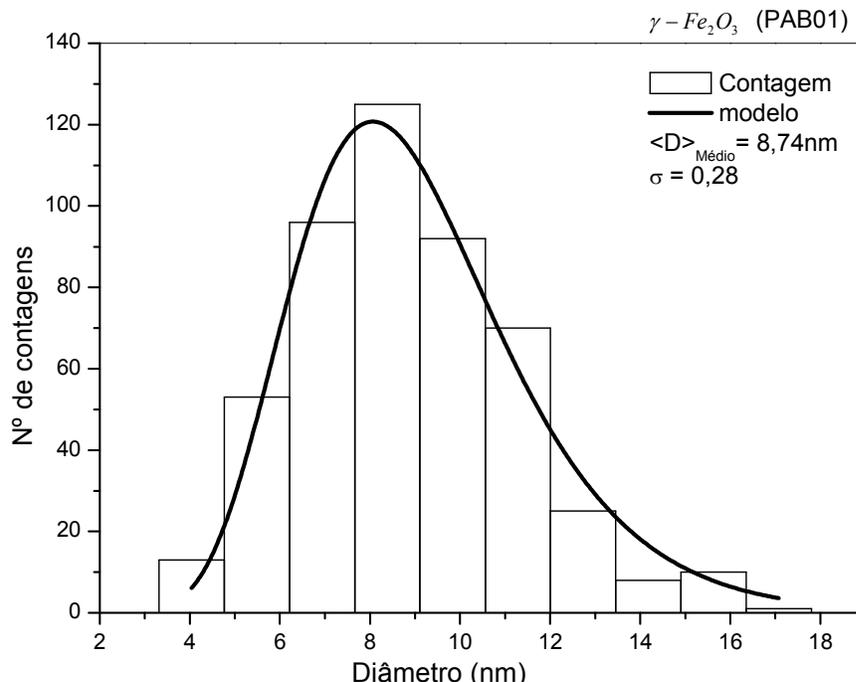


Figura 3.5 – Histograma para nanopartículas da amostra PAB01, maghemita pó, a partir de micrografias de MET.

Tabela 3.4 – Diâmetro médio das nanopartículas. Dados de MET.

Amostra	$\langle D \rangle$ MET (nm)	$\sigma$
PAB01	8,74	0,28

O tamanho da nanopartícula ou a dimensão do caroço depende da técnica experimental utilizada para a sua estimativa. O diâmetro de raios-X é geralmente maior que a MET, exceto quando as partículas não são monocristais (BERKOVSKI; BASHTOVOY, 1996); a técnica de difração de raios-X fornece um diâmetro cristalino médio, ela não permite enxergar eventuais partículas ou camadas amorfas em torno da estrutura cristalina (SANTOS, 2004a). No entanto, essa técnica não distingue as partículas sobrepostas (aglomerados), talvez assim possa ser explicado os valores dos diâmetros obtidos por medidas de raios-X maiores que na MET.

### 3.3 – Magnetização

A magnetização é uma grandeza macroscópica, característica de materiais magnéticos. Ela representa o estado magnético do material. Quando os materiais estão na presença de um

campo magnético eles respondem de maneira particular conforme as propriedades de seus átomos e moléculas individuais, bem como das interações entre estes. Essas propriedades magnéticas do material podem ser relacionadas pela magnetização ( $M$ ), sendo esta definida como:

$$\vec{M} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^n \vec{\mu}_i, \quad (3.3)$$

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

Considerando uma distribuição de nanopartículas magnéticas num campo magnético  $\vec{H}$ , a energia potencial magnética ( $E_p$ ) dessas nanopartículas de momento magnético permanente  $\vec{\mu}_i$  (associado a  $i$ -ésima partícula) será dada por:

$$E_p = -\vec{\mu}_i \cdot \vec{H} = -\mu_i H \cos \theta_i, \quad (3.4)$$

onde  $\theta_i$  é o ângulo entre os vetores  $\vec{\mu}_i$  e  $\vec{H}$ . A energia de anisotropia é definida como:

$$E_K = KV \sin^2 \phi_i, \quad (3.5)$$

sendo  $K$  a constante de anisotropia magnética,  $\phi_i$  o ângulo entre o momento magnético e o eixo de fácil magnetização e  $V$  o volume da nanopartícula. A energia livre total da nanopartícula no sistema é (MORAIS et al. 2000):

$$E_T = KV \sin^2 \phi - \mu H \cos(\theta - \phi). \quad (3.6)$$

Assim, a magnetização de um conjunto de  $n$  partículas pode ser escrita na forma (MORAIS et al., 2000):

$$M(\theta, \phi) = \sum_{i=1}^n \mu H \cos(\theta_i - \phi_i). \quad (3.7)$$

A medida de magnetização depende das características da partícula, do campo aplicado e de uma função de distribuição relacionada com a polidispersidade das nanopartículas:

$$M(H) = \int M(H, D)P(D)dD, \quad (3.8)$$

onde  $M(H, D)$  é a contribuição para magnetização de cada partícula e:

$$M(H, D) = \varphi M_b \left( \coth(x) - \frac{1}{x} \right) = \varphi M_b L(x), \quad (3.9)$$

sendo  $L(x)$  a função de Langevin com  $x = \frac{\mu H}{k_B T}$  (BEAN; LIVINGSTON, 1959),  $\varphi$  descreve a fração volumétrica das nanopartículas,  $M_b$  é a magnetização do material bulk e  $\mu$  o momento magnético da nanopartícula dado por  $\mu = \frac{\pi \mu_0 M_b D^3}{6}$ .  $P(D)$  é a lei de distribuição de diâmetros do tipo log-normal (equação 3.2).

As medidas realizadas em temperatura ambiente e a baixas temperaturas fornecem diretamente o valor da magnetização de saturação da nanopartícula e, indiretamente, o valor da polidispersidade do material.

Por causa dos efeitos de redução das dimensões a magnetização em nanomateriais é provavelmente resultado de um núcleo magnético ordenado e da desordem dos spins na casca esférica. Recentemente, a desordem de spins na camada superficial foi proposta como mecanismo para a redução da magnetização de saturação ( $M_s$ ) em nanopartículas de spinélio (MILLAN et al., 2007), devido às interações entre as duas sub-redes (LIMA et al., 2006), tendo assim importante influência nas propriedades magnéticas de nanopartículas de maghemita. Um aumento na magnetização de saturação das nanopartículas de maghemita poderia ser explicado pela presença de magnetita na sua composição, que tem uma magnetização de saturação mais elevada, 85 – 95 emu/g (LIMA et al., 2006). Na literatura encontram-se diferentes valores para a magnetização de saturação da maghemita bulk como:

$M_S = 76$  emu/g (MILLAN et al., 2007),  $M_S = 80$  emu/g (MARTÍNEZ et al., 1948). Em baixas temperaturas, para a maghemita bulk tem-se  $M_S = 86,56$  emu/g (DROFENIK et al., 2008).

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

O máximo (pico) da curva ZFC nas medidas de magnetização em função da temperatura ( $M \times T$ ) depende do campo constante aplicado durante a medida de magnetização (MORAIS et al., 2005c), podendo representar a dependência com a temperatura da reorientação do momento magnético associado à nanopartícula mais a dependência da magnetização de saturação com a temperatura (MORAIS et al., 2000). O máximo da curva ZFC está associado à temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) da amostra (YOON et al., 2005).

Na teoria do superparamagnetismo a temperatura de bloqueio representa a temperatura em que a resposta da histerese é perdida, considerando o tempo típico da técnica experimental utilizada. O ciclo de histerese é representado pelo gráfico da magnetização  $M$  do material em função do campo magnético externo aplicado  $H$  ( $M \times H$ ). Ele mostra quanto o material se magnetiza sob a influência de um campo magnético aplicado e o quanto de magnetização permanece depois que esse campo é desligado.

### **Medidas de Magnetização**

As medidas de magnetização para a amostra PNH8 foram obtidas para uma faixa de temperatura de 4 a 300 K, usando um magnetômetro modelo PPMS (Physical Property Measurement System) da Quantum Design, calibrado com amostra padrão de Pd, instalado no centro Internacional da Matéria Condensada – UnB. Para as amostras PAB01 e PAB01-AO as medidas também foram realizadas em uma faixa de temperatura de 4 a 300 K, utilizando um magnetômetro de amostra vibrante, modelo VSM Controller Model 7300, calibrado com amostra padrão de Ni, no Laboratório de Caracterização Magnética do Instituto de Física da UnB. A quantidade de amostra (pó) utilizada na medida de magnetização para PNH8 foi de

22,7 mg. Para as amostras PAB01 e PAB01-AO foram utilizadas 31,8 mg e 32,3 mg, respectivamente (amostra pó).

No gráfico de  $M \times H$  (figura 3.6) é possível observar que a amostra PNH8, menor diâmetro de nanopartícula comparada às amostras PAB01 e PAB01-AO, atinge valores de magnetização de saturação menores em relação às outras duas amostras.

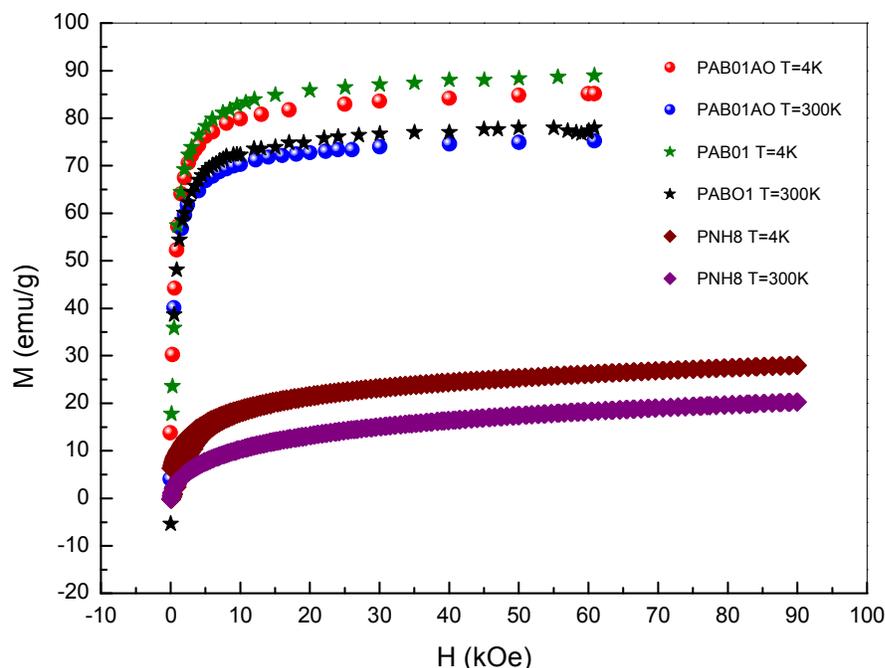


Figura 3.6 – Curvas de magnetização à temperatura ambiente (300 K) e à temperatura de Hélio líquido (4 K) para as amostras PNH8, PAB01 e PAB01-AO.

A curva ZFC (figura 3.7) para a amostra PNH8 foi obtida congelando a amostra desde a temperatura ambiente (300 K) até a temperatura de Hélio líquido (4 K), em campo externo nulo. Em seguida, um campo magnético constante de 39 Oe foi aplicado e a medida de magnetização foi realizada enquanto a temperatura era aumentada para temperaturas acima de 300 K. Na curva de magnetização FC (figura 3.7) a amostra PNH8 à temperatura ambiente, foi submetida ao campo de 39 Oe, sendo congelada em seguida até a temperatura de 4 K. Com o aumento progressivo da temperatura foi realizada a medida de magnetização. Para as amostras PAB01 e PAB01-AO as curvas ZFC e FC (figura 3.8 e 3.9) foram obtidas utilizando basicamente o mesmo procedimento, porém o campo aplicado na obtenção de ambas as curvas foi de aproximadamente 100 Oe e a temperatura foi aumentada até 300 K.

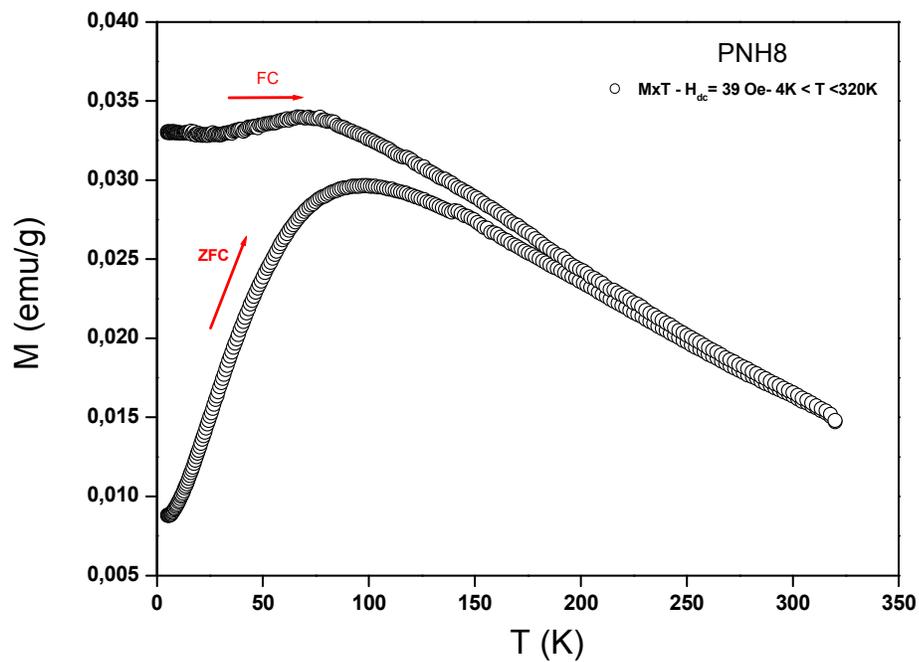


Figura 3.7 – Curvas de FC e ZFC para a amostra PNH8.

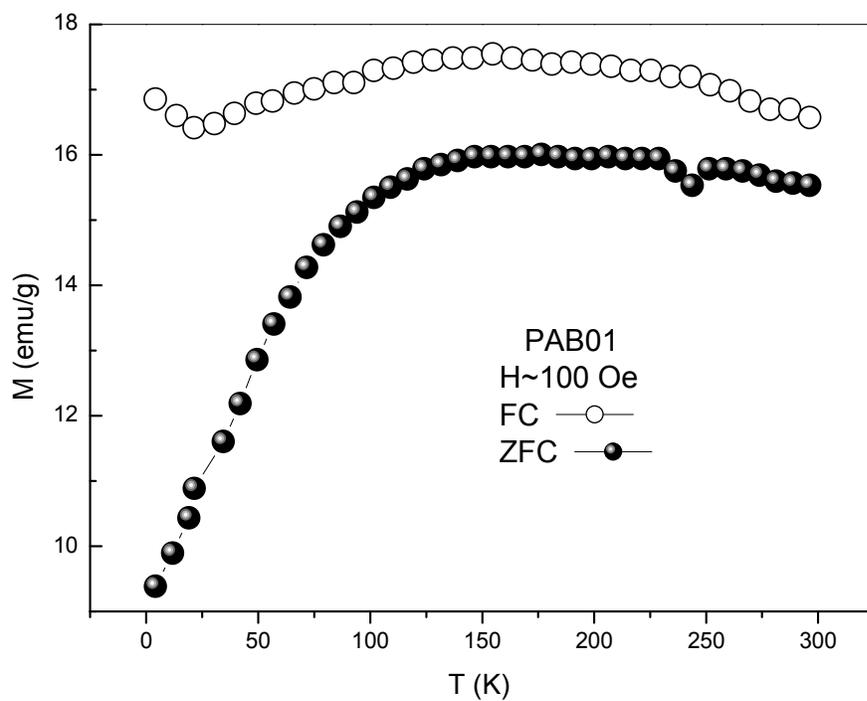


Figura 3.8 – Curvas de FC e ZFC para a amostra PAB01.

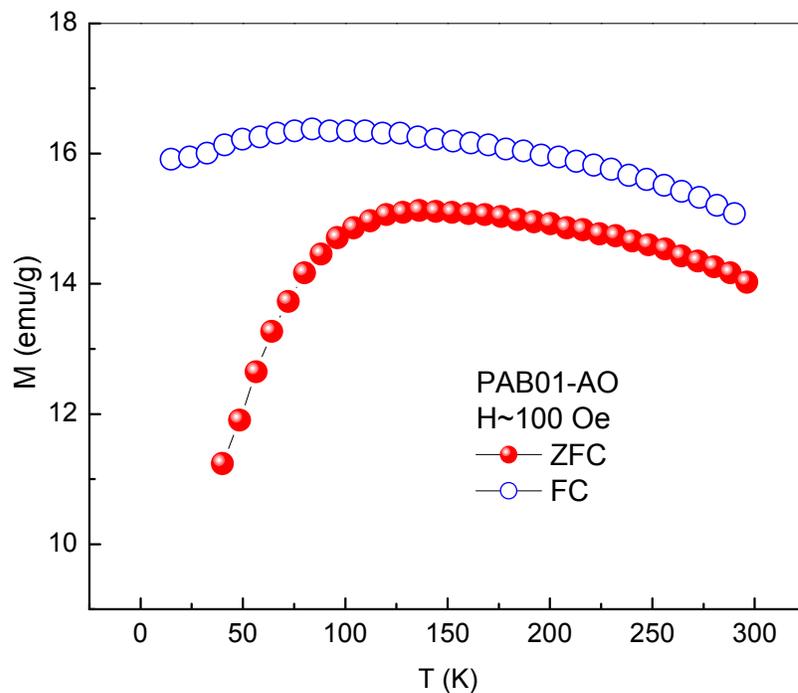


Figura 3.9 – Curvas de FC e ZFC para a amostra PAB01-AO.

Os ciclos de histerese foram registrados em duas temperaturas 4 e 300 K para as amostras PNH8 (figura 3.10), PAB01 (figura 3.11) e PAB01-AO (figura 3.12).

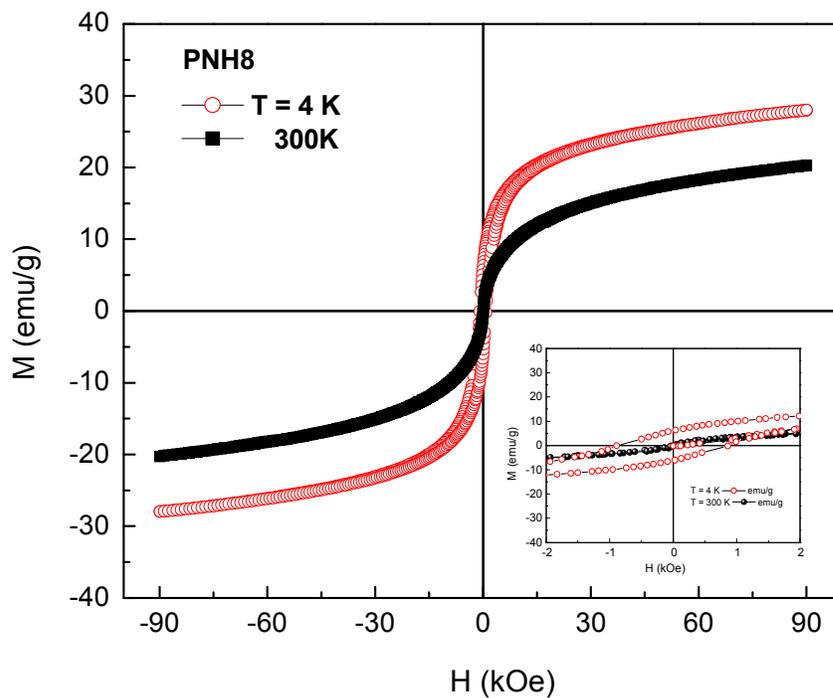


Figura 3.10 – Curvas de magnetização da amostra PNH8 à temperatura ambiente (300K) e à temperatura de Hélio líquido (4K).

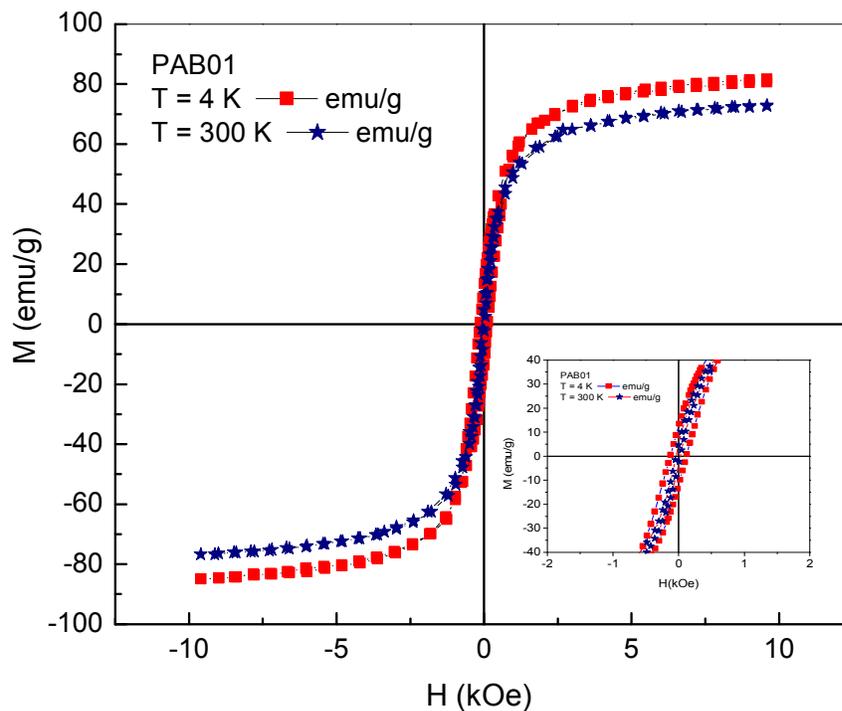


Figura 3.11 – Curvas de magnetização da amostra PAB01 à temperatura ambiente (300K) e à temperatura de Hélio líquido (4K).

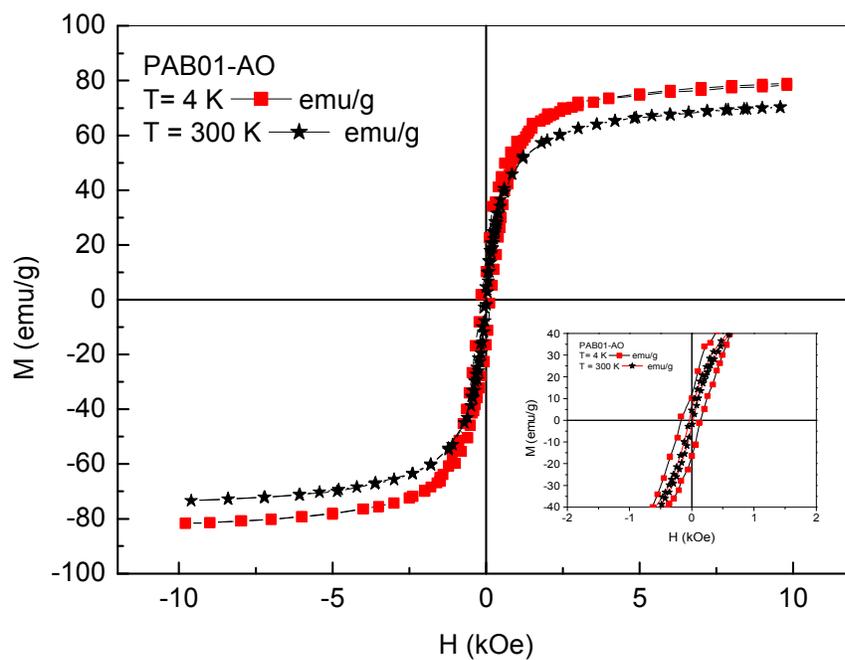


Figura 3.12 – Curvas de magnetização da amostra PAB01-AO à temperatura ambiente (300K) e à temperatura de Hélio líquido (4K).

### 3.4 – Ressonância magnética

O fenômeno de ressonância magnética é observado em sistemas que possuem momento magnético eletrônico ou nuclear. O termo ressonância indica sintonia entre a frequência do campo de radiação aplicado e a frequência do sistema magnético em estudo. O sistema de spins, eletrônico ou nuclear, absorve ressonantemente energia de microondas ou radiofrequência, respectivamente, quando a frequência for idêntica à frequência de precessão do sistema de spins.

O fenômeno de ressonância magnética é característico de sistemas com spins fortemente acoplados que tendem a se alinhar paralelamente. Este fenômeno pode ser descrito pela visão semi-clássica do movimento natural de um spin eletrônico num campo magnético (figura 3.13), ou ainda pela visão quântica das transições de spins entre dois estados de energia. A origem do momento magnético do sistema será descrito a seguir na visão semi-clássica.

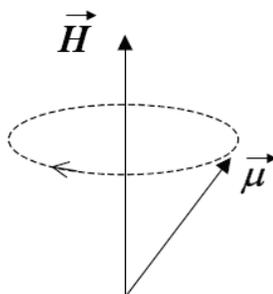


Figura 3.13 – Representação do momento magnético ( $\vec{\mu}$ ) de um sítio (partícula), precessando em torno do campo magnético ( $\vec{H}$ ).

Na abordagem semi-clássica, para um sítio (partícula) com momento magnético  $\vec{\mu}$  submetido ao campo magnético  $\vec{H}$ , o torque sobre o momento magnético é dado por:

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{H}, \quad (3.10)$$

onde o momento magnético pode estar associado ao momento angular e à constante giromagnética  $\gamma$ :

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{L}. \quad (3.11)$$

Logo, o torque será representado por:

$$\vec{\tau} = \gamma \vec{L} \times \vec{H}. \quad (3.12)$$

Este torque produz uma variação temporal no momento angular dada pela lei de Newton:

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\tau}. \quad (3.13)$$

Como o momento angular é proporcional ao sítio obtém-se a equação do movimento do sítio:

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \gamma (\vec{L} \times \vec{H}). \quad (3.14)$$

Em ressonância magnética considera-se o movimento do conjunto de sítios presentes na amostra, ou seja, o movimento da magnetização macroscópica, definida como o momento magnético por unidade de volume:

$$\vec{M} = \sum_i \frac{\gamma \vec{L}_i}{V}. \quad (3.15)$$

Assim, a equação do movimento em termos da magnetização é:

$$\frac{d\vec{M}_i}{dt} = \gamma (\vec{H} \times \vec{M}), \quad (3.16)$$

sendo sua solução a precessão de Larmor:

$$\omega_r = \gamma H_{ef}, \quad (3.17)$$

onde  $\omega_r$  é a frequência de ressonância e  $H_{ef}$  é o campo efetivo.

Se o sistema magnético for submetido a um campo magnético externo  $\vec{H}_1$  perpendicular ao primeiro ( $\vec{H}$ ) (figura 3.14) observa-se um aumento na precessão angular, por causa da componente do torque decorrente da interação entre o campo perpendicular e o momento magnético.

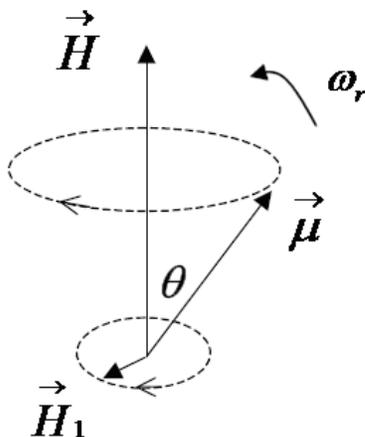


Figura 3.14 – Representação do efeito de  $\vec{H}_1$  sobre o movimento de  $\vec{\mu}$ .

O efeito Zeeman indica claramente que os níveis de energia do átomo se separam em várias componentes na presença de um campo magnético externo. A energia de interação entre o momento magnético ( $\vec{\mu}$ ) do sítio e o campo magnético externo ( $\vec{H}$ ) expressa pelo termo Zeeman é:

$$H_{Zeeman} = g\mu_B \vec{H} \cdot \vec{S}, \quad (3.18)$$

onde  $g$  é o fator- $g$  de Landé,  $\mu_B$  é o magnéton de Bohr e  $\vec{S}$  é o momento magnético do elétron.

Na equação (3.18) o fator-g, ou fator de desdobramento espectroscópico, surge da intensidade do acoplamento spin-órbita no sistema de spins. De uma forma mais geral, o fator-g é dado pela fórmula de Landé (EISBERG; RESNICK, 1998):

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (3.19)$$

onde  $J$  é o momento angular total,  $S$  é o momento angular de spin e  $L$  é o momento angular orbital.

### Condição de Ressonância

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

Em um sistema de dois níveis a diferença de energia entre dois estados distintos está representada na figura (3.15).

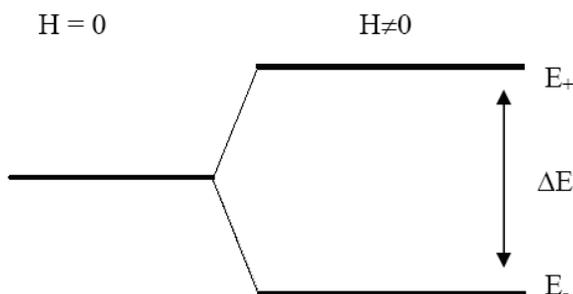


Figura 3.15 – Quebra de degenerescência de um estado  $S=1/2$ , pelo efeito Zeeman em dois estados  $E_+$  e  $E_-$ .

A condição de ressonância para o sistema de dois níveis é alcançada quando a energia  $h\nu$  dos fótons incidentes for igual à diferença de energia entre os níveis de energia, ou seja, quando:

$$h\nu = \Delta E = g\mu_B H_{ef}, \quad (3.20)$$

onde  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência de microondas e  $\Delta E$  é a diferença de energia entre os níveis. A equação (3.17) também define a condição de ressonância.

Durante a experiência a condição de ressonância pode ser atingida de duas maneiras; manter a frequência  $\nu$  fixa e variar o campo  $H$  ou ainda manter o campo  $H$  fixo e variar a frequência  $\nu$ . Por razões técnicas, é mais fácil manter a frequência  $\nu$  de microondas fixa e variar a intensidade do campo magnético estático aplicado sobre a amostra. Geralmente, esta é a condição mais escolhida e foi usada neste trabalho. No caso de ressonância nuclear trabalha-se na região de radiofrequências (MHz), excitando os spins nucleares, enquanto que para ressonância eletrônica a faixa de frequência é a microondas (GHz), excitando os spins eletrônicos.

### **Medidas de Ressonância Magnética**

Em um experimento de ressonância ferromagnética a amostra é colocada dentro de uma cavidade ressonante ou guia de onda, ficando exposta a um campo de microondas, a um campo magnético estático e a um campo magnético de modulação tipicamente de 100 kHz. O valor do campo magnético aplicado para o qual a absorção da energia pela amostra é máxima é o campo de ressonância ( $H_r$ ); ele define a posição da linha de ressonância no espectro.

As alterações observadas no espectro de ressonância refletem a absorção de energia por um sistema contendo sítios magnéticos, devido à variação da temperatura da amostra, orientação da amostra em relação ao campo magnético externo aplicado (variação angular), concentração e natureza desses sítios magnéticos presentes na amostra. O espectro de ressonância é analisado em função dos seguintes fatores: forma, intensidade, posição, largura e multiplicidade da linha, sendo a posição da linha o campo de ressonância.

Neste trabalho, as medidas foram realizadas utilizando um espectrômetro BRUKER ESP-300. Esse espectrômetro possui um sistema de fluxo de nitrogênio que permite variar a temperatura da amostra. A figura (3.16) mostra um diagrama de blocos do espectrômetro de ressonância magnética.

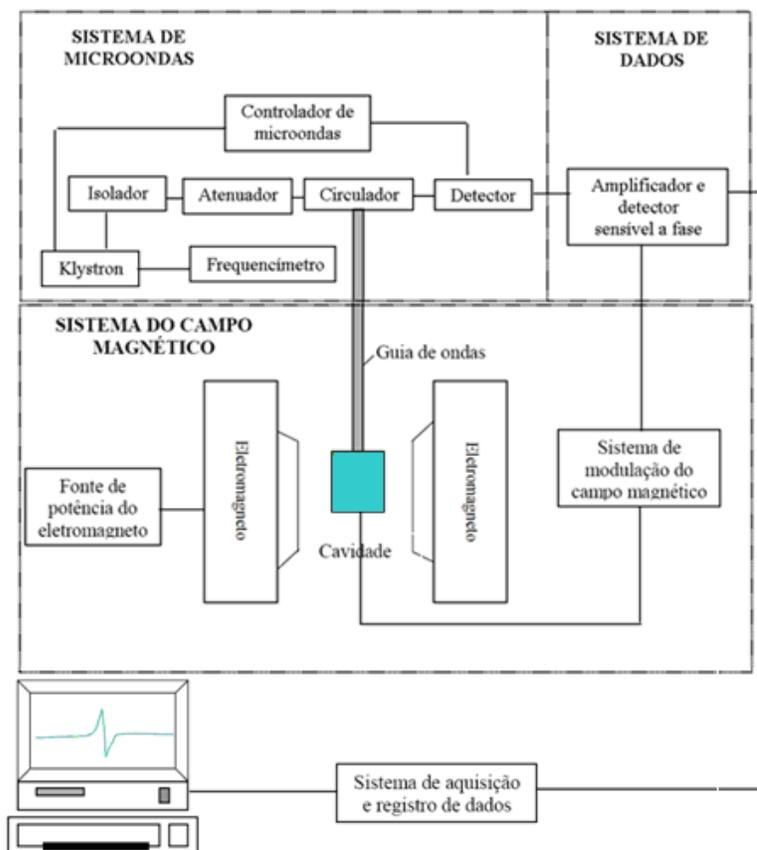


Figura 3.16 – Diagrama de blocos do Espectrômetro Bruker ESP-300.

Os espectros foram obtidos utilizando uma fonte de microondas (Klystron) operando na faixa de frequência conhecida como banda-X (9 a 10 GHz), a um campo de modulação com frequência de 100 kHz e potência de microondas de 2,0 mW. As medidas de ressonância magnética dos fluidos magnéticos MF8M e MF8V foram realizadas no Laboratório de Ressonância Magnética do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás – UFG.

As medidas foram realizadas em função da variação de temperatura e variação angular para as amostras de fluidos magnéticos surfactados à base de nanopartículas de maghemita dispersos em óleo mineral (MF8M) e vegetal (MF8V).

As figuras (3.17) e (3.18) mostram os espectros típicos de ressonância magnética (primeira derivada da curva de absorção) das amostras de fluidos magnéticos MF8M e MF8V em função da variação de temperatura. As amostras foram congeladas na ausência de campo magnético externo até a temperatura mais baixa. A partir desta condição os espectros foram obtidos esquentando-se as amostras até a temperatura mais alta. A temperatura variou numa faixa de 115 a 360 K, em passos de 10 K até a temperatura de 285 K e passos de 15 K a partir

dessa temperatura. A varredura foi realizada sempre no mesmo intervalo de campo magnético (99 a 6.099 gauss) e a quantidade de amostra utilizada para as medidas dos dois materiais foi de 2  $\mu\text{L}$ .

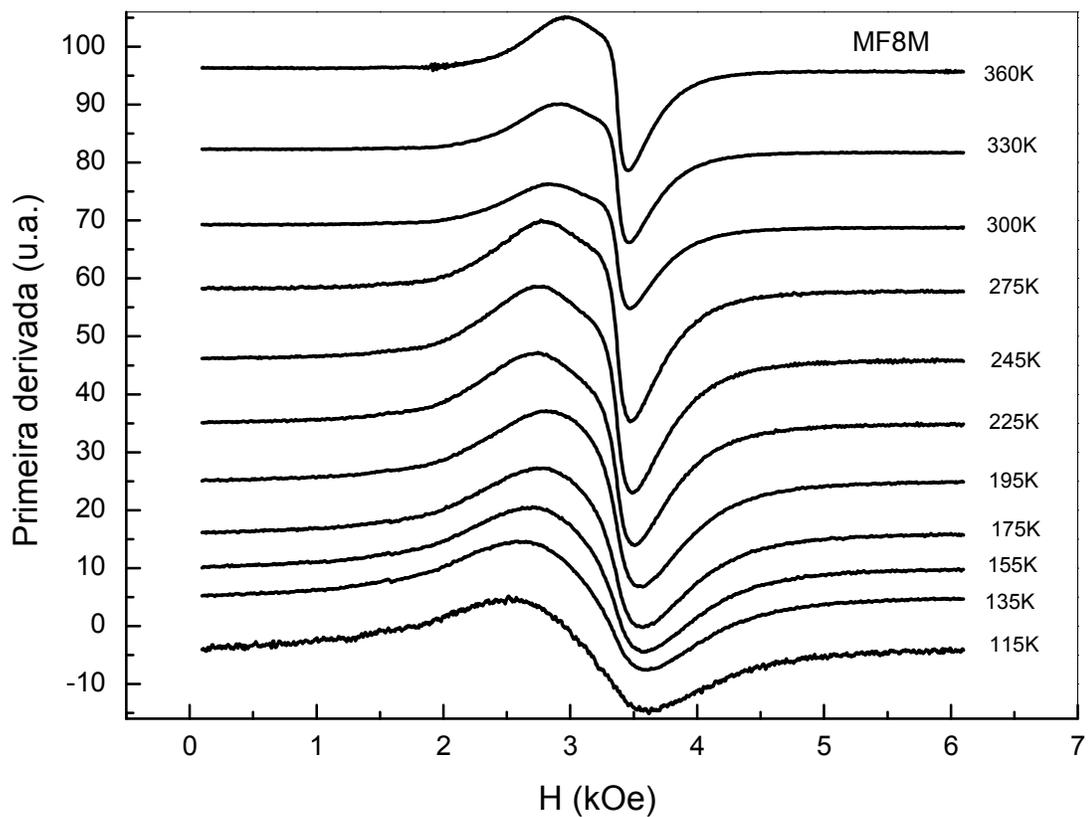


Figura 3.17 – Espectros (primeira derivada da curva de absorção) obtidos para a amostra MF8M à base de nanopartículas de maghemita dispersas em óleo mineral, na concentração de  $5,31 \times 10^{16}$  partícula/ $\text{cm}^3$  em várias temperaturas.

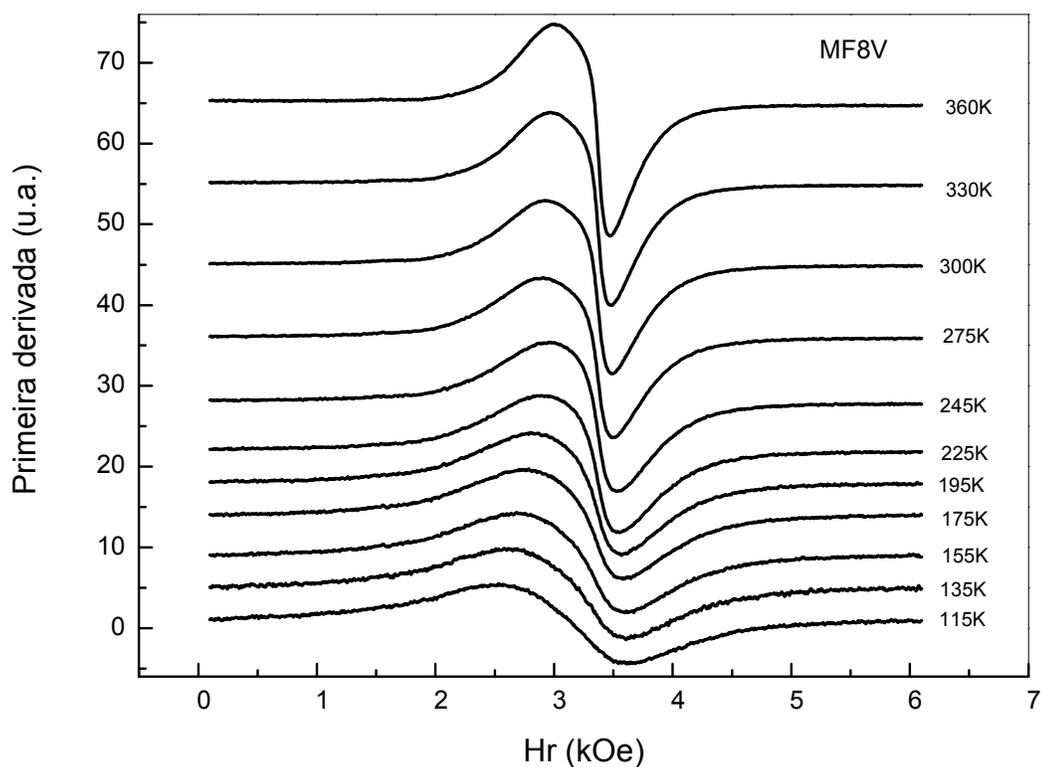


Figura 3.18 – Espectros (primeira derivada da curva de absorção) obtidos para a amostra MF8V à base de nanopartículas de maghemita dispersas em óleo vegetal, na concentração de  $3,56 \times 10^{16}$  partícula/cm<sup>3</sup> em várias temperaturas.

Foram também obtidos os espectros de ressonância magnética em várias orientações para as amostras dos fluidos magnéticos MF8M e MF8V congelados. As temperaturas de medidas foram de 111 e 121 K, para o fluido MF8M e 115 e 130 K, para o fluido MF8V. A amostra, na temperatura ambiente, foi colocada na presença de um campo magnético externo de 15 kOe e congelada até as respectivas temperaturas de medidas. Mediu-se, para cada orientação da amostra, o campo de ressonância efetivo, obtendo-se assim a variação do campo de ressonância em função da orientação da amostra, numa dada temperatura. As figuras (3.19) e (3.20) mostram os espectros obtidos, para várias orientações, nas temperaturas de 111 K para o fluido magnético MF8M e na temperatura de 115 K para o fluido magnético MF8V.

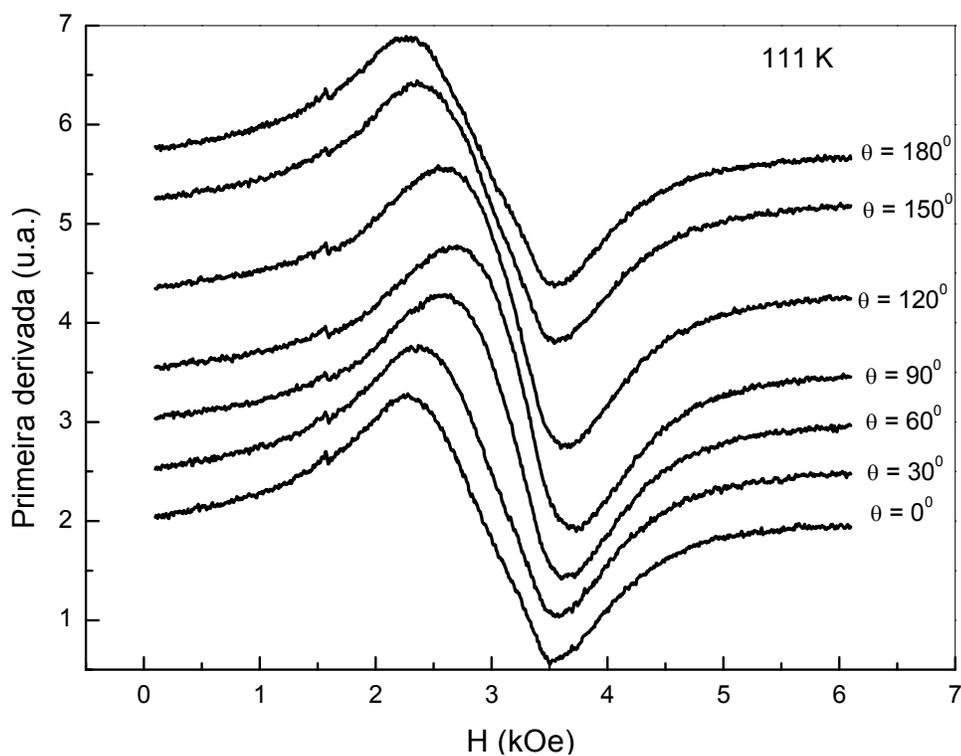


Figura 3.19 – Espectros de ressonância obtidos em várias orientações para o fluido magnético MF8M à base de nanopartículas de maghemita, contendo  $5,31 \times 10^{16}$  partícula/cm<sup>3</sup>, na temperatura de 111 K.

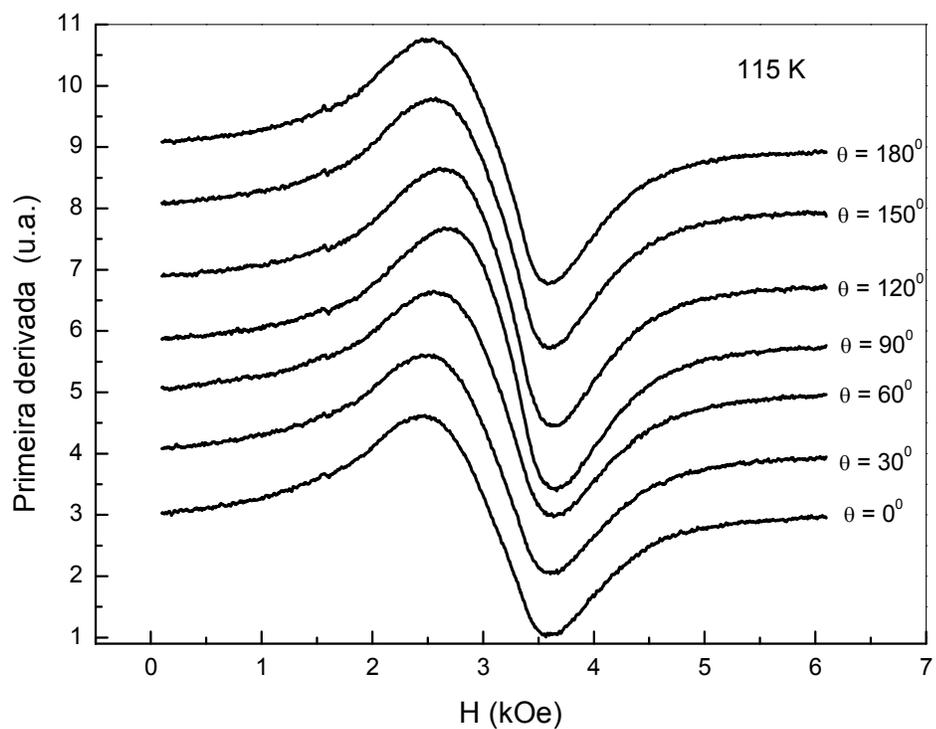


Figura 3.20 – Espectros de ressonância obtidos em várias orientações para o fluido magnético MF8V à base de nanopartículas de maghemita, contendo  $3,56 \times 10^{16}$  partícula/cm<sup>3</sup>, na temperatura de 115 K.

Os resultados obtidos para a variação do campo de ressonância em função da orientação angular da amostra, na temperatura de 111 K para o fluido magnético MF8M e 115 K para o fluido magnético MF8V, são apresentados respectivamente nas figuras (3.21) e (3.22).

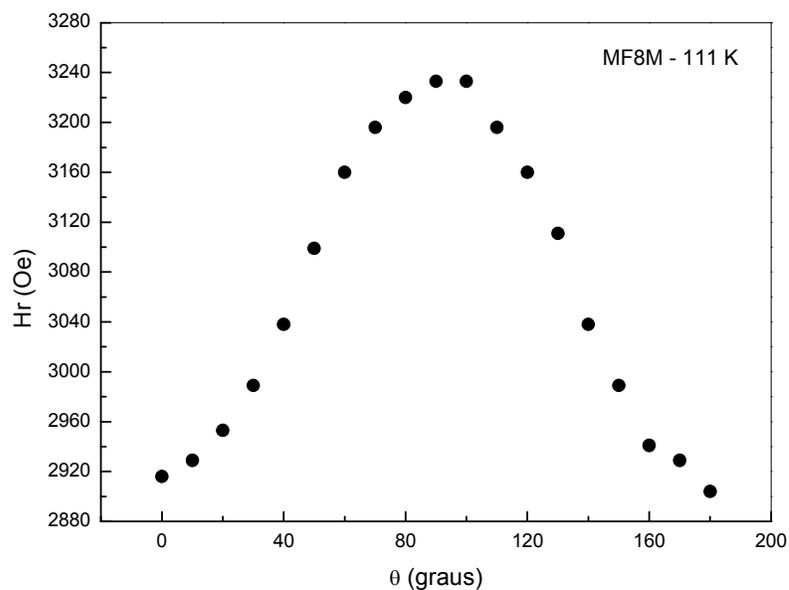


Figura 3.21 – Dependência angular do campo de ressonância efetivo para a amostra de fluido magnético MF8M, na temperatura de 111 K.

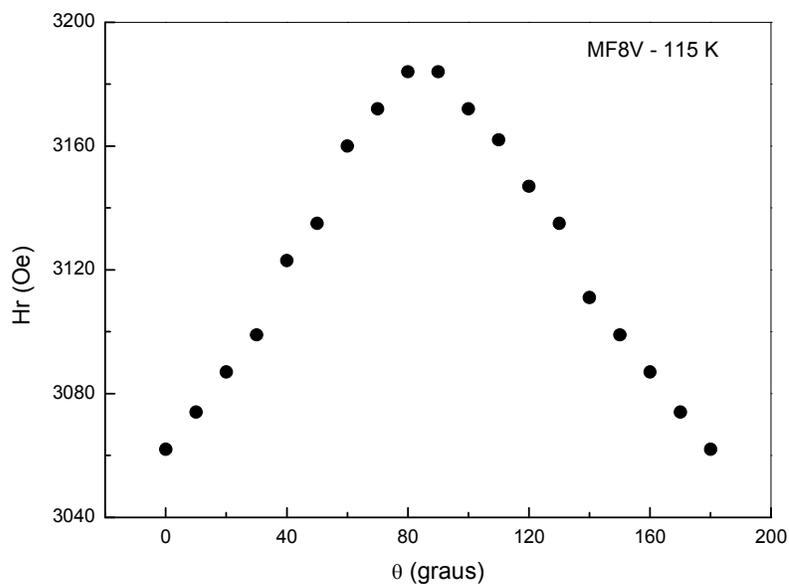


Figura 3.22 – Dependência angular do campo de ressonância efetivo para a amostra de fluido magnético MF8V, na temperatura de 115 K.

Os espectros obtidos para os fluidos nas figuras (3.17) e (3.18) são bem descritos por duas linhas de ressonância forma Lorentziana. Os resultados do campo de ressonância magnética em função da temperatura ( $Hr \times T$ ) para os fluidos MF8M e MF8V são mostrados, nas figuras (3.23) e (3.24), respectivamente. Pode-se verificar que para uma das linhas o campo de ressonância aumenta com a temperatura, porém revelando uma estrutura, com um ligeiro acréscimo seguido por uma subsequente queda no campo de ressonância, onde acredita ser a temperatura de transição de fase. A outra linha permanece praticamente constante em toda faixa de temperatura. Isto ocorre para ambos os fluidos.

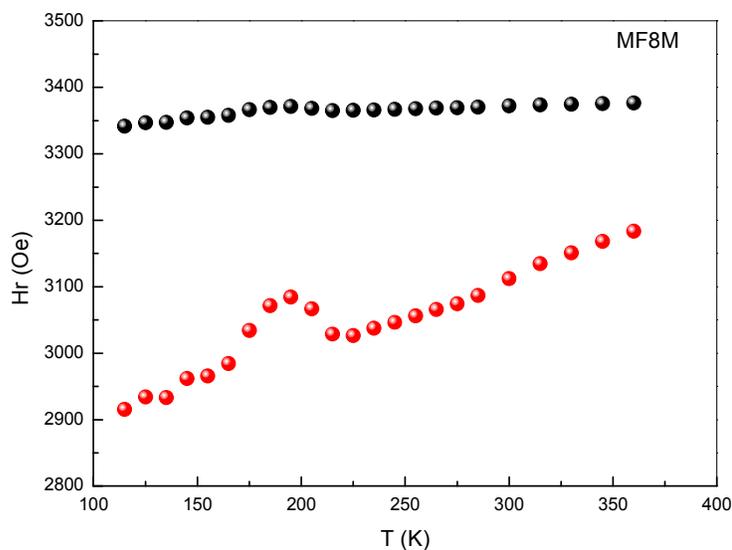


Figura 3.23 – Campo de ressonância ( $Hr$ ) do fluido magnético MF8M em função da temperatura ( $T$ ).

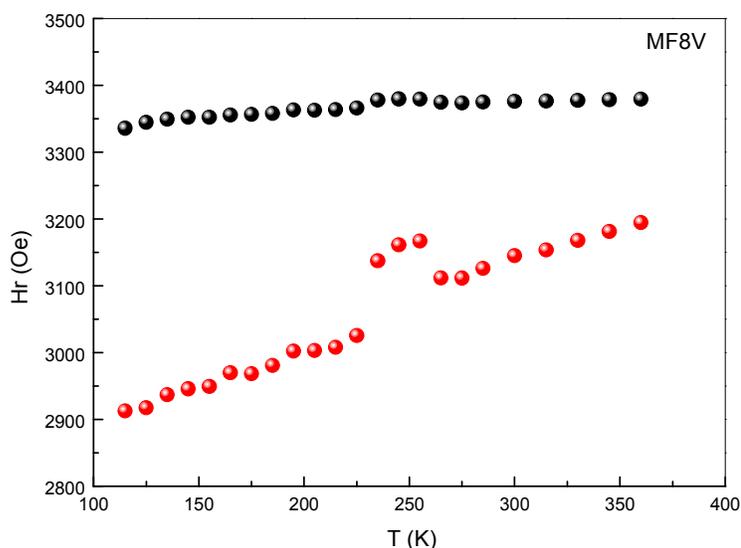


Figura 3.24 – Campo de ressonância ( $Hr$ ) do fluido magnético MF8V em função da temperatura ( $T$ ).

As figuras (3.25) e (3.26) mostram o comportamento da largura de linha de ressonância ( $\Delta Hr$ ) em função da temperatura para os fluidos MF8M e MF8V. Podemos verificar que a largura de linha aumenta com o inverso da temperatura.

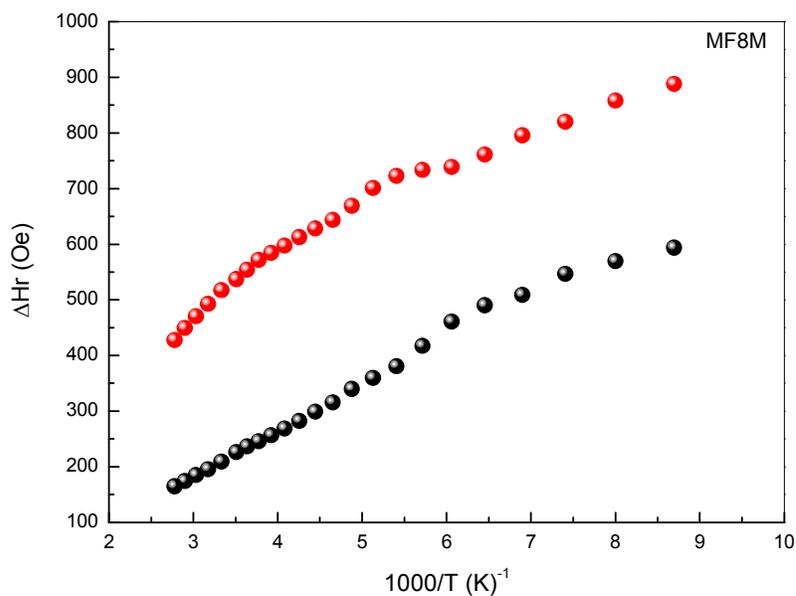


Figura 3.25 – Dependência da largura de linha ( $\Delta Hr$ ) com o inverso da temperatura ( $T$ ) para o fluido magnético MF8M.

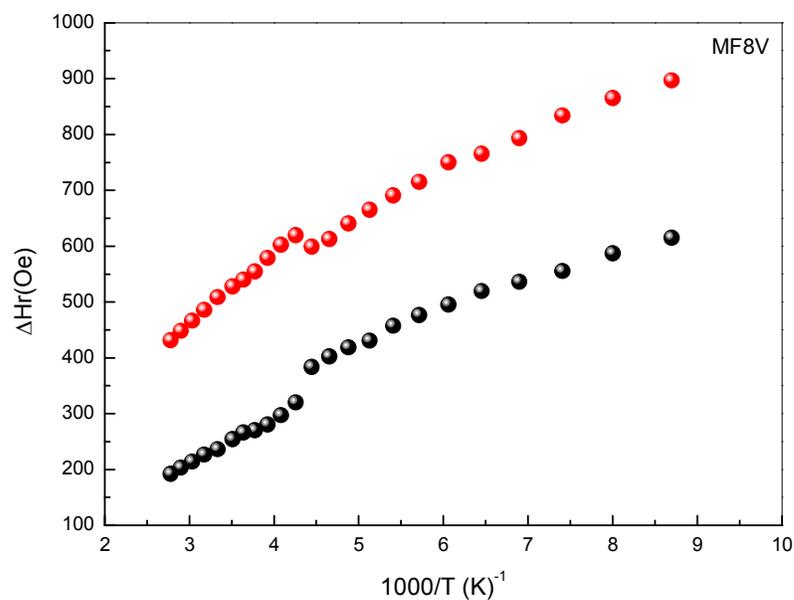


Figura 3.26 – Dependência da largura de linha ( $\Delta Hr$ ) com o inverso da temperatura ( $T$ ) para o fluido magnético MF8V.

## **Capítulo 4**

# **Estudo de nanopartículas de maghemita por espectroscopia Mössbauer**

### **4.1 – Introdução à espectroscopia Mössbauer**

Espectroscopia Mössbauer (EM) é o nome dado à técnica experimental baseada na absorção ressonante de raios- $\gamma$  por um núcleo atômico. A base do efeito Mössbauer é a emissão sem recuo de raios- $\gamma$  pelo núcleo radioativo (excitado) e a subsequente reabsorção desses raios- $\gamma$  por outro núcleo do mesmo tipo (COHEN, 1976; PIRES, 2004), com mesma energia.

Para o efeito Mössbauer acontecer o núcleo alvo e o núcleo fonte precisam estar presos a uma matriz sólida que absorva todo o momento de recuo (CRANGLE, 1977). A emissão (ou absorção) sem recuo não ocorre em líquidos ou gases. A explicação mais trivial para a emissão sem recuo consiste em dizer que o momento de recuo é absorvido pelo sólido como um todo, cuja massa pode ser considerada infinita em relação ao núcleo, resultando em uma energia de recuo desprezível (ALVES, GARG, R; GARG, V. K., 1981).

Apesar da técnica ser em princípio limitada para estudo de átomos em sólidos, é frequentemente possível investigar espécies dissolvidas (fluidos magnéticos) pelo congelamento das soluções, fazendo a medida no sólido resultante (COHEN, 1976). Sendo assim, foi realizada medida Mössbauer a nitrogênio líquido dos fluidos magnéticos MF8V e MF8M, para comparar com o resultado das medidas realizadas com a nanopartícula da amostra PNH8 (pó) precursora desses fluidos magnéticos.

O efeito Mössbauer foi observado experimentalmente por Rudolf L. Mössbauer em seus estudos de doutorado, em 1957, ao analisar a absorção ressonante para radiação emitida por transições nucleares, esquema apresentado na figura (4.1). Mössbauer recebeu o Prêmio Nobel de física em 1961 pelo seu trabalho, devido à repercussão e as possibilidades de aplicação da técnica (PIRES, 2004).

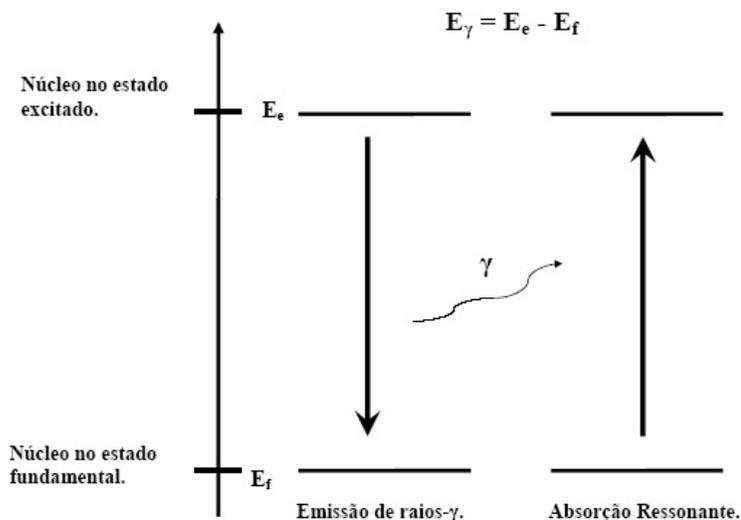


Figura 4.1 – Absorção ressonante de um fóton.

A aplicabilidade do efeito Mössbauer está na condição de que o núcleo Mössbauer pode ser empregado como uma sonda sensível à influência da vizinhança. Em um experimento Mössbauer não é a energia dos raios- $\gamma$  que é determinada, mas o deslocamento nos níveis de energia nuclear. Assim, a EM é usada para medir as alterações de posição de níveis de energia resultante das interações do núcleo com elétrons, campos elétricos e campos magnéticos em sua vizinhança e daí deduzirem informações sobre as propriedades dos materiais. Essas interações são chamadas de interações hiperfinas, que provocam alterações no espectro Mössbauer (FABRIS, 2007). Diz-se que todas as alterações no ambiente nuclear que produza um efeito observável são chamadas de interações hiperfinas. As interações hiperfinas são: interação monopolar elétrica, interação quadrupolar elétrica e interação dipolar magnética.

A **interação monopolar elétrica** – dá origem a um deslocamento no espectro Mössbauer chamado deslocamento isomérico – IS (da expressão em inglês Isomer Shift). O deslocamento isomérico origina-se do deslocamento nos níveis de energia resultado da

interação coulombiana da carga elétrica nuclear com os elétrons que tem probabilidade finita de se localizar no núcleo, geralmente os elétrons-s.

O movimento térmico do núcleo emissor e/ou absorvedor é outro efeito que dá origem ao deslocamento isomérico. Este efeito é conhecido como deslocamento Doppler de segunda ordem. A varredura em energia é realizada através do efeito Doppler. Assim, os parâmetros de energia são expressos em unidades de velocidade.

A **interação quadrupolar elétrica** – QS (da expressão inglês Quadrupole Splitting) provoca um desdobramento dos níveis de energia nuclear. O desdobramento quadrupolar (QS) é resultado da interação entre o gradiente do campo elétrico no núcleo e o momento de quadrupolo elétrico nuclear ( $m = eq$ ).

Esse fenômeno está relacionado à quebra da degenerescência dos níveis nucleares com spin maior que  $\frac{1}{2}$ . Se o núcleo tiver simetria esférica (spin 0 ou  $\frac{1}{2}$ ) o momento quadrupolar será igual a zero. Caso contrário, se o valor do spin for maior que  $\frac{1}{2}$  existe uma distribuição de carga não esfericamente simétrica do núcleo, que por sua vez interage com o gradiente de campo local de forma a provocar um desdobramento dos níveis de energia nuclear.

A **interação dipolar magnética ou efeito Zeeman** – é decorrente da interação entre o momento magnético do núcleo (interno) e o campo magnético presente nele, resultante de várias fontes como campo aplicado, campo desmagnetizante, campo de Lorentz, campo dipolar e campo hiperfino. Portanto, o núcleo Mössbauer quando submetido a um campo magnético efetivo estará sujeito ao efeito Zeeman, caracterizado pela separação das linhas espectrais no processo de deexcitação do átomo Mössbauer.

A observação do comportamento magnético das nanopartículas depende do tempo de medida ( $t_m$ ) da técnica experimental com relação ao tempo de relaxação ( $\tau$ ) típico da nanopartícula (ver equação 2.4). Na espectroscopia Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  o tempo de medida é da ordem de  $10^{-8}$  a  $10^{-9}$  s. Este tempo é praticamente igual ao período de precessão de Larmor que é o tempo de precessão do momento magnético nuclear no campo magnético hiperfino (LIMA et al., 2006). Logo, para um  $t_m \ll \tau$  observa-se um espectro magnético (seis linhas) enquanto que para  $t_m \gg \tau$  observa-se um espectro paramagnético (com uma ou duas linhas). No tempo intermediário,  $t_m \sim \tau$ , tem-se um espectro com linhas alargadas e colapsadas (BODKER et al., 1992). Linhas Mössbauer alargadas aparecem também quando a amostra tem diferentes números de primeiros vizinhos de Fe na estrutura, ou ainda quando os vizinhos estão posicionados de maneira desordenada.

As medidas Mössbauer são realizadas por um espectrômetro Mössbauer constituído dos seguintes componentes: fonte de raios- $\gamma$  (emissor), transdutor de velocidade, detector de raios- $\gamma$  e sistema de armazenamento de dados da transmissão do feixe de raios- $\gamma$ .

## 4.2 – Medidas de espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer deste trabalho foram obtidos utilizando um transdutor WEISS de fabricação alemã que se move com aceleração constante. Como fonte de radiação foi utilizada uma fonte de  $^{57}\text{Co}$  de 50 mCi em matriz de Ródio (Rh). As medidas foram realizadas no Laboratório de Ciência dos Materiais do Instituto de Física da Universidade de Brasília (UnB). A figura (4.2) mostra o equipamento que foi usado para realizar as medidas à temperatura ambiente (300 K); para as medidas a nitrogênio líquido (77 K), utilizou-se um criostato Oxford acoplado a um controlador de temperatura. O sistema de velocidade foi calibrado com uma folha fina de Fe.

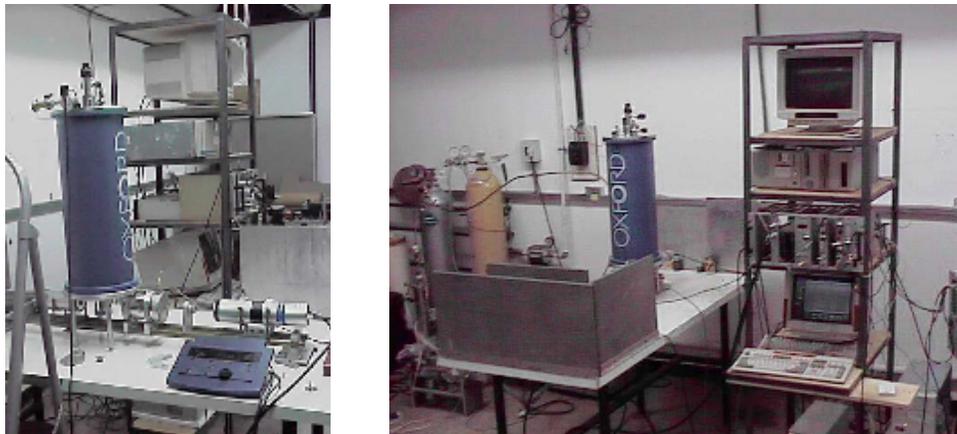


Figura 4.2 – Espectrômetro Mössbauer (IF-UnB).

A figura (4.3) apresenta o espectro Mössbauer da amostra PNH8 (pó de maghemita sem cobertura de AO) na temperatura ambiente (TA). O espectro Mössbauer foi ajustado com um sexteto e um dubleto. A figura (4.4) apresenta o espectro Mössbauer da mesma amostra, na temperatura de nitrogênio líquido (NL), ajustado com três sextetos e um dubleto. Todos os espectros Mössbauer foram ajustados utilizando o programa de ajuste Mosswin.

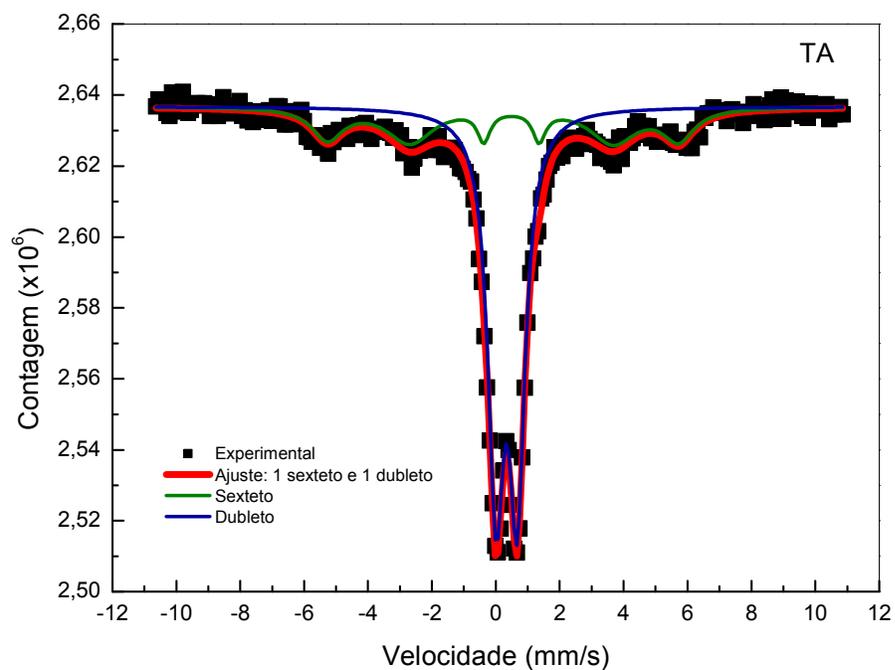


Figura 4.3 – Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da amostra PNH8 (maghemita) (LEITE et al., 2009).

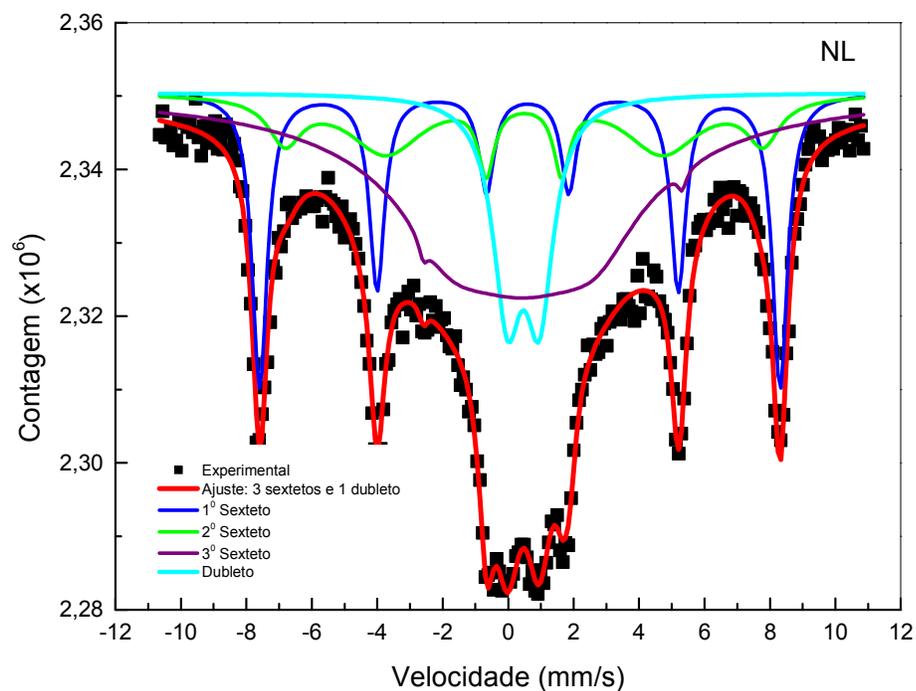


Figura 4.4 – Espectro Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido da amostra PNH8 (maghemita) (LEITE et al., 2009; MORAIS et al., 2009).

A tabela (4.1) apresenta os parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste dos espectros Mössbauer para a amostra PNH8. Os espectros Mössbauer, incluindo a evolução de 77 para 300 K, são típicos de partículas superparamagnéticas (MORAIS; SKEFF NETO, 1983; LI; KUTAL, 2003). A variação no perfil desses espectros Mössbauer da temperatura de 77 para 300 K é provavelmente resultado da evolução térmica do sistema. A análise do espectro Mössbauer a 77 K (tabela 4.1) indica que aproximadamente 20% da amostra é composta por nanopartículas de maghemita, enquanto aproximadamente 80% é composto de nanopartículas de magnetita. O sexteto 1 foi associado à maghemita, com parâmetros hiperfinos que estão de acordo com a literatura (SPRENK-SEGEL, 1970). Por outro lado, os sextetos 2 e 3 foram associados à magnetita, respectivamente aos sítios A e B (GREENWOOD; GIBB, 1971). Em adição, os parâmetros hiperfinos obtidos da análise do duplete do espectro Mössbauer a 77 K foram associados à magnetita em concordância com os dados da literatura (GOLDEN et al., 1994).

Os parâmetros hiperfinos da amostra analisada (PNH8), à temperatura ambiente (tabela 4.1), concordam com a análise dos dados à temperatura de nitrogênio líquido, pois o duplete, maior área relativa, foi associado à magnetita (GOLDEN et al., 1994), enquanto que o sexteto, menor área, indicou a presença de nanopartículas de maghemita (ABREU et al., 1988).

Tabela 4.1 – Parâmetros Mössbauer da amostra de maghemita PNH8. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha$ -Fe; QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A(%) = área relativa.

<b>T (K)</b>	<b>Sítio</b>	<b>IS (mm/s)</b>	<b>QS (mm/s)</b>	<b>H (kOe)</b>	<b>A %</b>
300	Dupleto	0,34	0,66	–	66,5
	Sexteto	0,36	-0,53	342	33,5
77	Dupleto	0,46	0,97	–	13,2
	Sexteto 1	0,47	-0,23	494	20,5
	Sexteto 2	0,48	-0,0003	454	16,1
	Sexteto 3	0,89	1,86	245	50,2

Os valores dos parâmetros hiperfinos encontrados indicam uma oxidação parcial da magnetita para maghemita. Então, supomos que o processo de oxidação utilizado não foi eficiente e, possivelmente, depende do tamanho da nanopartícula, criando uma estrutura com núcleo de magnetita. Sendo assim, o alto conteúdo de magnetita poderia ser explicado pela rota química utilizada na preparação, incluindo a etapa de oxidação e sua dependência com a

dispersão em tamanho (DAOU et al., 2006). Os valores médios dos parâmetros hiperfinos deduzidos dos espectros Mössbauer são consistentes com os resultados da difração de raios-X para a amostra investigada (PNH8), indicando um sistema bifásico (tipo “core-shell”) de maghemita e magnetita.

Também foram realizadas as medidas Mössbauer com os fluidos magnéticos à temperatura de nitrogênio líquido, contendo nanopartículas de maghemita (amostra pó PNH8) cobertas com ácido oléico e dispersas em óleo mineral (MF8M) e óleo vegetal (MF8V). A figura (4.5) mostra o espectro Mössbauer para o FM à base de óleo mineral ajustado com um dubleto e um sexteto. Na figura (4.6) temos o espectro Mössbauer para o FM à base de óleo vegetal, também ajustado com um dubleto e um sexteto. A tabela (4.2) apresenta os parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste dos espectros Mössbauer para os fluidos magnéticos MF8M e MF8V. Todos os espectros Mössbauer foram ajustados utilizando o programa de ajuste Mosswin.

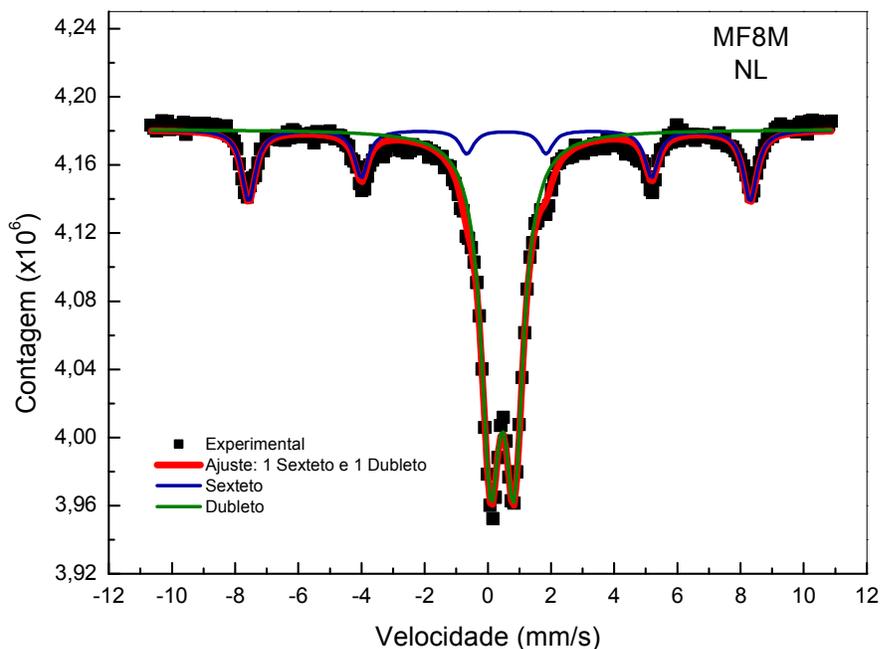


Figura 4.5 – Espectro Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido da amostra MF8M.

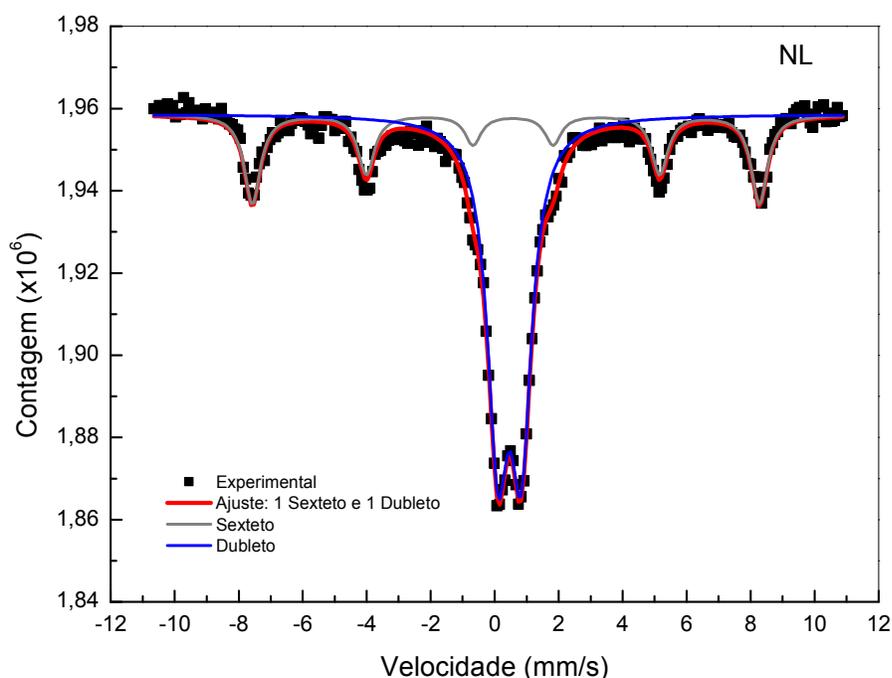


Figura 4.6 – Espectro Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido da amostra MF8V.

Tabela 4.2 – Parâmetros Mössbauer a nitrogênio líquido para os fluidos magnéticos MF8M e MF8V. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha$ -Fe; QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A(%) = área relativa.

Amostra	T (K)	Sítio	IS (mm/s)	QS (mm/s)	H (kOe)	A %
MF8M	77	Dubleto	0,46	0,74	–	74,9
		Sexteto	0,48	-0,22	493,60	25,1
MF8V	77	Dubleto	0,46	0,73	–	69,3
		Sexteto	0,46	-0,22	492,7	30,7

### 4.3 – Análise dos dados

Investigou-se através da espectroscopia Mössbauer a amostra PNH8 (nanopartículas de maghemita) e os fluidos magnéticos MF8M e MF8V. Como já mencionado, esses fluidos magnéticos são formados por nanopartículas (pó da amostra PNH8) funcionalizadas com ácido oléico e dispersas em óleo isolante mineral (MF8M) e vegetal (MF8V). Os dados das medidas foram apresentados na seção anterior deste capítulo (seção 4.2).

A análise dos espectros Mössbauer foi usada para fornecer informação sobre o conteúdo (fase) de magnetita-maghemita e investigar a estabilidade da nanopartícula (MORAIS et al., 2009).

O espectro Mössbauer à temperatura ambiente (300 K) para a amostra PNH8 foi ajustado usando um dubleto e um sexteto, como mostrado na figura (4.3), enquanto que na temperatura de nitrogênio líquido (77 K) o espectro Mössbauer foi ajustado com três sextetos e um dubleto, como mostrado na figura (4.4). A tabela (4.3) resume os parâmetros hiperfinos dos espectros a 300 e a 77 K, incluindo os valores dos parâmetros hiperfinos encontrados na literatura. Para o espectro Mössbauer a 77 K, o dubleto foi associado à magnetita (GOLDEN et al, 1994); o sexteto 1 associado à maghemita (SPRENKEL-SEGEL, 1970); e os sextetos 2 e 3 foram associados à magnetita, sítios A e B respectivamente (GREENWOOD; GIBB, 1971). Em adição, os dados dos espectros Mössbauer a 300 K mostram o dubleto (maior área relativa) associado à magnetita (GOLDEN et al, 1994), enquanto que o sexteto indicou a presença de maghemita (ABREU et al., 1988). Observa-se que os valores experimentais estão de acordo com os valores encontrados na literatura.

Tabela 4.3 – Parâmetros Mössbauer da amostra PNH8 incluindo os parâmetros hiperfinos da literatura. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha$ -Fe; QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A(%) = área relativa.

T (K)	Sítio	IS (mm/s)	QS (mm/s)	H (kOe)	A %
300	Dubleto	0,34	0,66	–	66,5
	Sexteto	0,36	-0,53	342	33,5
	(Fe,Al) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>a</sup>	0,33	0,68	–	
	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b</sup>	0,33	-0,08	485	
77	Dubleto	0,46	0,97	–	13,2
	Sexteto 1	0,47	-0,23	494	20,5
	Sexteto 2	0,48	-0,0003	454	16,1
	Sexteto 3	0,89	1,86	245	50,2
	(Fe,Al) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>a</sup>	0,44	0,74	–	
	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>c</sup>	0,50	-0,04	520	
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (A) <sup>d</sup>	0,37	-0,05	511	
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (B) <sup>d</sup>	0,71	0,95	473	

<sup>a</sup>(GOLDEN et al, 1994). <sup>b</sup>(ABREU et al., 1988). <sup>c</sup>(SPRENKEL-SEGEL, 1970). <sup>d</sup>(GREENWOOD; GIBB, 1971).

Os espectros Mössbauer dos fluidos magnéticos MF8M e MF8V a 77 K foram ambos ajustados usando um dubleto e um sexteto (ver figuras 4.5 e 4.6). A tabela (4.4) mostra os parâmetros hiperfinos dos fluidos magnéticos MF8M e MF8V, incluído os valores dos

parâmetros hiperfinos encontrados na literatura. Em ambos os fluidos, o dubleto foi associado à magnetita (GOLDEN et al, 1994) e o sexteto à maghemita (SPRENKEL-SEGEL, 1970). Nota-se que os parâmetros hiperfinos dos dois fluidos magnéticos são muito semelhantes, praticamente idênticos. Os valores muito próximos observados nos deslocamentos isoméricos e nos desdobramentos quadrupolares sugerem que, os dois fluidos magnéticos possuem o mesmo material no qual os átomos de ferro estão em ambientes químicos e magnéticos idênticos. Pelo fato das partículas nos fluidos magnéticos estarem suspensas e recobertas com ácido oléico provavelmente a interação partícula-partícula é menor que no pó (partículas nos FMs mais isoladas) resultando num efeito profundo na relaxação térmica do sistema. Observa-se que os valores dos parâmetros hiperfinos observados são comparáveis com os valores encontrados na literatura.

Tabela 4.4 – Parâmetros Mössbauer dos fluidos magnéticos MF8M e MF8V incluindo os parâmetros hiperfinos da literatura. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha$ -Fe; QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A(%) = área relativa.

<b>Amostra</b>	<b>T (K)</b>	<b>Sítio</b>	<b>IS (mm/s)</b>	<b>QS (mm/s)</b>	<b>H (kOe)</b>	<b>A %</b>
MF8M	77	Dubleto	0,46	0,74	–	74,9
		Sexteto	0,48	-0,22	493,60	25,1
MF8V	77	Dubleto	0,46	0,73	–	69,3
		Sexteto	0,46	-0,22	492,7	30,7
Fe <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>a</sup>	77		0,44	0,74	–	
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b</sup>			0,50	-0,04	520	

<sup>a</sup>(GOLDEN et al, 1994). <sup>b</sup>(SPRENKEL-SEGEL, 1970).

Os espectros Mössbauer da amostra PNH8 à temperatura ambiente e a nitrogênio líquido são característicos de partículas superparamagnéticas (MORAIS, 1983; LI; KUTAL, 2003). O resultado dos espectros Mössbauer dos fluidos magnéticos também evidenciam essa característica. Os valores encontrados para os parâmetros hiperfinos dos espectros indicam uma mistura de magnetita e maghemita. A análise dos parâmetros hiperfinos encontrados a partir dos espectros Mössbauer para a amostra PNH8 a 77 K indicam que aproximadamente 20% da amostra é composta por maghemita, enquanto aproximadamente 80% é composta de magnetita. Para a mesma amostra a 300 K encontra-se uma composição de aproximadamente 33,5% de maghemita e 66,5% de magnetita. Essa composição é também observada nos parâmetros hiperfinos dos FMs. Para o fluido magnético MF8M a composição é de aproximadamente 25% de maghemita e aproximadamente 75% de magnetita; no fluido

magnético MF8V essa composição passa a ser aproximadamente 31% de maghemita e 69% de magnetita.

Essa conclusão é consistente com os resultados observados nos dados de raios-X, indicando um sistema bifásico (tipo “core-shell”) de magnetita e maghemita. Os dados de raios-X não permitem estimar (identificar) precisamente a fase magnetita-maghemita da amostra PNH8. As características observadas na figura (4.7) podem ser identificadas como linhas típicas de magnetita e maghemita, indicando a presença de ambas as fases como mostrado na tabela (3.2) do capítulo 3. Entretanto, os parâmetros obtidos das medidas realizadas em nanopartículas magnéticas de óxidos de ferro, como por exemplo magnetita, podem revelar uma variabilidade que poderia ser explicada pela rota química utilizada na preparação, incluindo a etapa de oxidação, sua dependência com a dispersão em tamanho e funcionalização da superfície (DAOU et al., 2006).

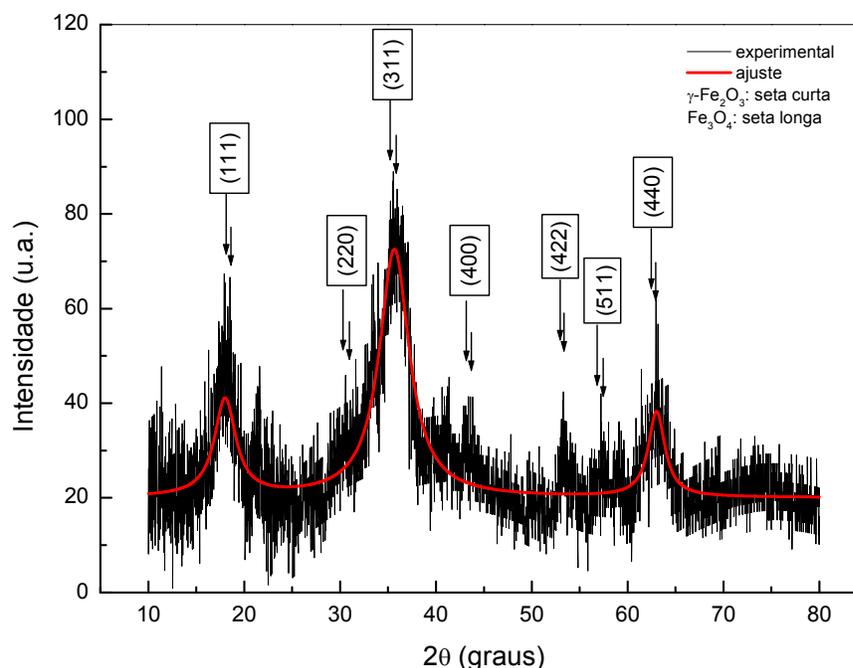


Figura 4.7 – Difratograma de raios-X da amostra PNH8 depois do processo de oxidação. As linhas de magnetita e maghemita são indicadas com setas longas e curtas, respectivamente (LEITE et al., 2009).

Surpreendentemente, a análise dos espectros Mössbauer a 300 e a 77K, tanto para amostra PNH8 quanto para os fluidos magnéticos MF8M e MF8V, revelam um elevado conteúdo de magnetita, apesar do processo de oxidação química que a amostra foi submetida. Esta descoberta indica que a eficiência da oxidação química é fortemente dependente da dimensão (tamanho) da partícula, para esta rota particular de oxidação da magnetita,

permitindo a oxidação parcial de amostras polidispersas. A literatura relata elevado rendimento para a oxidação da magnetita usando esta rota química, porém o diâmetro médio usado por van Ewijk e colaboradores (VAN EWIJK; VROEGE; PHILIPSE, 1999) era de aproximadamente 10 nm. Além disso, em relação à dispersão em tamanho a literatura registra distribuições alargadas (VAN EWIJK; VROEGE; PHILIPSE, 1999). Esta característica apóia a hipótese de oxidação parcial de magnetita para maghemita, criando uma estrutura com núcleo de magnetita e camada externa de maghemita, conforme esquema apresentado na figura (4.8) (LEITE et al., 2009).

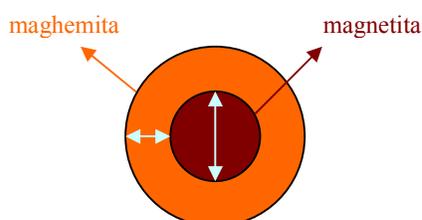


Figura 4.8 – Representação esquemática do modelo no qual nanopartículas de maghemita são formadas por um núcleo de  $Fe_3O_4$  com a camada externa de  $\gamma-Fe_2O_3$ .

Portanto, supomos que o processo de oxidação “possivelmente” criou uma estrutura de núcleo de magnetita (figura 4.8), responsável pelo dubleto observado a 77 e a 300 K na amostra PNH8 e em ambos FMs. O espectro Mössbauer a 77 K da amostra PNH8 mostra um perfil mais alargado, enquanto o espectro Mössbauer dos FMs mostram um perfil mais estreito, dominado pelo dubleto. Esse perfil alargado pode ser resultado da dimensão da nanopartícula ( $D_{RX} \sim 3,0$  nm), tendo a maioria dos átomos de Fe na superfície. A variação da área do dubleto e a aparência do sexteto a 77 K dos espectros Mössbauer (amostra PNH8) sugerem a ocorrência de relaxação térmica do sistema. Dentro deste cenário talvez a amostra oxidada possa ser melhor representada por uma distribuição bimodal (sistema bifásico) de nanopartículas de magnetita, sendo esta a maior componente responsável pelos sextetos 2 e 3 à temperatura de nitrogênio líquido da amostra PNH8. O sexteto à temperatura de nitrogênio líquido para os FMs são representados pela fase maghemita, correspondendo ao mesmo sexteto 1 observado na amostra pó (PNH8).

Atualmente, uma análise mais aprofundada, considerando amostras com diâmetros médios bastante diferentes (amostra PAB01 cujo  $D_{RX} = 10,2$  nm) está em andamento para elucidar a dependência do tamanho da nanopartícula para a rota de oxidação química das amostras usadas neste trabalho.

## Capítulo 5

### Conclusões e Perspectivas

#### 5.1 – Conclusões

Este trabalho teve como foco a caracterização de nanopartículas de magnetita-maghemita ( $Fe_3O_4 - \gamma-Fe_2O_3$ ), bem como dos fluidos magnéticos dessas nanopartículas funcionalizadas com ácido oléico e dispersas em óleo isolante mineral e vegetal, visando aplicação em fluido refrigerante de transformador de alta voltagem com o propósito de aumentar a performance do aparelho. Para isso foram realizadas medidas utilizando as técnicas de espectroscopia Mössbauer, magnetização e ressonância magnética. Os resultados experimentais de magnetização e ressonância magnética não foram discutidos neste trabalho.

Com a espectroscopia Mössbauer investigou-se as propriedades magnéticas das nanopartículas de magnetita-maghemita e dos FMs dessas nanopartículas. Da análise dos resultados experimentais vimos que a amostra não apresentou alta estabilidade na fase (maghemita), estimando uma razão de magnetita-maghemita nas nanopartículas, sendo a maior componente a magnetita. Essa estimativa é importante para aplicação pretendida, pois a maghemita é escolhida para preparação dos fluidos por apresentar propriedades coloidais adequadas para essa aplicação. A vantagem da maghemita sobre a magnetita é sua alta estabilidade térmica e química. Sendo assim, faz-se necessário a otimização do processo de preparação dessas nanopartículas para aplicação como fluido refrigerante de transformador, na intenção de obter um desempenho satisfatório.

Em conclusão, nanopartículas magnéticas de magnetita foi sintetizada e, além disso, oxidada em maghemita. No entanto, observou ambas as fases magnetita-maghemita mesmo após o processo de oxidação química em que a magnetita foi submetida. Assim, a rota de

oxidação química utilizada no presente estudo parece ser fortemente dependente do tamanho. Nanopartículas com tamanho muito reduzido limita o processo de oxidação aqui usado, apresentado com uma redução química ineficiente, como indicado pela análise dos espectros Mössbauer. Essa descoberta também é apoiada pela análise da difração de raios-X que indicou um sistema bifásico de magnetita e maghemita. Portanto, considera-se que os resultados obtidos neste trabalho tenham colaborado para a otimização dos processos de síntese, visando obter fluidos magnéticos para aplicações em transformadores em escala comercial.

## 5.2 – Perspectivas

Como perspectiva de trabalho futuro tem-se concluir as análises dos dados experimentais das técnicas de magnetização e ressonância magnética apresentados nesta dissertação, cujos resultados não foram aqui analisados.

Os resultados de magnetização apresentados nas figuras (3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, 3.12 e 3.13) serão futuramente analisados com base nas discussões dos trabalhos publicados na literatura (LIMA et al., 2006; MILLAN et al., 2007; DROFENIK et al., 2008). Esses trabalhos propõem que a desordem de spins na camada superficial é o mecanismo para redução da magnetização de saturação em nanopartículas. Portanto, pretende-se comparar os dados de magnetização das amostras PNH8, PAB01 e PAB01-AO e ressaltar as diferenças nos valores encontrados para a magnetização de saturação da amostra PNH8 com as amostras PAB01 e PAB01-AO. Planeja-se investigar a dependência da magnetização com a temperatura na curva ZFC (MORAIS et al., 2000) e ajustá-la a partir do modelo usado por Teixeira e colaboradores (TEIXEIRA et al., 2008).

Os resultados de ressonância magnética das figuras (3.23 e 3.24) que mostram a dependência do campo de ressonância ( $H_r$ ) com a temperatura ( $T$ ) serão analisados usando a relação empírica proposta na literatura (GONÇALVES et al., 2001; MORAIS et al., 2005a):

$$H_r = b + aT, \quad (5.1)$$

onde  $b = \left( \frac{\omega_r}{\gamma} - H_D - H_{ex} - \frac{2K_0}{M_S} \right)$  e  $a = \frac{2k_{eff}}{M_S}$ , sendo  $\omega_r$  a frequência angular de ressonância,  $\gamma$  a razão giromagnética,  $H_D$  o campo desmagnetizante,  $H_{ex}$  o campo de troca,  $K_0$  uma constante e  $M_S$  a magnetização de saturação. O coeficiente  $k_{eff}$  é dependente do tamanho e está relacionado com a variação de temperatura, expresso em  $\text{erg/cm}^3 \text{ K}$ , ele surge na anisotropia magnética efetiva empiricamente representada por  $K_{eff} = K_0 + k_{eff}T$ .

Os resultados de ressonância magnética das figuras (3.25 e 3.26), relacionado à largura de linha de ressonância ( $\Delta Hr$ ) em função da temperatura, deverão ser ajustados usando o seguinte modelo (MORAIS et al., 1996, 2005a):

$$\Delta H_{pp} = (A/D^3) \tanh(\Delta E/2k_B T), \quad (5.2)$$

onde  $A = 5g\mu_B S n$ ;  $D$  é o diâmetro da nanopartícula;  $\Delta E$  é a barreira de energia  $\Delta E = K_{eff}V$ , sendo  $K_{eff}$  a anisotropia magnetocristalina efetiva,  $V$  é o volume da partícula  $V = (\pi/6)D^3$ ;  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta. A descrição do pré-fator  $A$  inclui o fator- $g$ ,  $\mu_B$  é o magnéton de Bohr,  $S$  é o spin associado com cada centro magnético dentro da nanopartícula e  $n$  é o número de centros magnéticos por nanopartícula magnética.

Os resultados de ressonância magnética obtidos para a variação do campo de ressonância ( $Hr$ ) em função da orientação angular ( $\theta$ ), conforme mostrado nas figuras (3.21 e 3.22) serão ajustados usando a expressão (BAKUZIS; MORAIS; TOURINHO, 1996):

$$H_r = \frac{\omega_r}{\gamma} - \left( \frac{K_{eff}}{M_S} \right) (3 \cos^2 \theta - 1). \quad (5.3)$$

## Referências

ABREU, M. M.; FIGUEIREDO, M. O.; WAERENBORGH, J. C.; CABRAL, J. M. P. O Oriented Overgrowth of Acicular Maghemite Crystals on Quartz. **Clay Miner.** v. 23, p. 357-65. abr. 1988.

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

ALCÂNTARA, G. B. Dissertação de Mestrado – IF-UnB. 2007.

AN, S. Y.; SHIM, IN-B.; KIM, C. S. Easy synthesis and characterization of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles for biomedical applications. **J. Appl. Phys.** v. 97, n. 10Q909, p. 10Q909-1 – 10Q909-3. maio. 2005.

AZEVEDO, R. B. Microscopia Eletrônica. In: DURAN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. (Org.). **Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação.** 1ed. São Paulo: Artliber, 2006. v. 1, p. 101-109.

BAKUZIS, A. F.; MORAIS, P. C.; TOURINHO, F. A. Investigation of the Magnetic Anisotropy in Manganese Ferrite Nanoparticles Using Magnetic Resonance. **J. Magn. Reson.** v. 122, p. 100–103. jul. 1996.

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

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

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

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

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

BUTNARU, G.; TERTEAC, D.; POTENCZ, I. Magnetic fluids improving effect in vitro regenerates in hypogravity conditions. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 201, p. 435-439. 1999.

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

CHUNG, D. Y.; ISLER, W. E. Magnetic Field Dependence of Ultrasonic Response Times in Ferrofluids. **IEEE Trans. Magn.** v. 14, n. 5, p. 984-986. set. 1978.

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

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

CUI, H.; REN, W. Low temperature and size controlled synthesis of monodispersed  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles by an epoxide assisted sol-gel route. **J. Sol-Gel Sci. Technol.** v. 47, p. 81-84. fev. 2008.

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

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

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

DAOU, T. J.; POURROY, G.; BGIN-COLIN, S.; GRENCHE, J. M.; ULHAQ-BOUILLET C.; LEGAR, P.; BERNHARDT, P.; LEUVREY. C.; ROGEZ, G. Hydrothermal Synthesis of Monodisperse Magnetite Nanoparticles. **Chem. Mater.** v. 18, p. 4399-4404. jun. 2006.

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

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

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

FABRIS, J. D. Espectroscopia MÖSSBAUER – Técnica espectroscópica nuclear. Nanociencia et Moletrónica, **Intern. Electr. J.** v. 5, n. 2, p. 1047-1072. nov. 2007.

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

FERNANDES, P. Manutenção de Transformadores – Funções dos óleos isolantes. 2004.

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

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

GREENWOOD, N. N.; GIBB, T. C. **Mössbauer Spectroscopy**. London: Chapman and Hall Ltd., 1971. p. 241.

GUTERRES, S. S.; BENVENUTTI, E. V.; POHLMANN, A. R. Nanopartículas poliméricas para administração de fármacos. In: DURAN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. (Org.). **Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. 1ed. São Paulo: Artliber, 2006. v. 1, p. 161-166.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física – Eletromagnetismo**. Tradução André Soares de Azevedo, José Paulo Soares de Azevedo. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003a. v. 3.

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

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

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

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

KNOBEL, M. Aplicações do Magnetismo. **Rev. Ciência Hoje.** v. 36, n. 215, p. 19-26. 2005.

LACAVA, Z. G. M.; AZEVEDO, R. B.; MARTINS, E. V.; LAVACA, L. M.; FREITAS, M. L. L.; GARCIA V. A. P.; RÉBULA, C. A.; LEMOS, A. P. C.; SOUZA, M. H.; TOURINHO,

F. A.; DA SILVA, M. F.; MORAIS, P. C. Biological effects of magnetic fluids: toxicity studies. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 201, p. 431-434. 1999.

LACAVA, Z. G. M. Aplicações Biomédicas das nanopartículas magnéticas. In: DURAN, N., MATTOSO, L. H. C., MORAIS, P. C. (Org.). **Nanotecnologia**: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. 1ed. São Paulo: Artliber, 2006. v. 1, p. 175-181.

LEITE, E. S.; OLIVEIRA, A. C.; GARG, V. K.; SARTORATTO, P. P. C.; VIALI, W. R.; MORAIS, P. C. Mössbauer characterization of surface-coated magnetic nanoparticles for applications in transformers. **Hyperfine Interact.** 2009. Aceito para publicação.

LI, X.; KUTAL, C. Synthesis and characterization of superparamagnetic  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  nanoparticles. **J. Alloys Comp.** v. 349, p. 264-268. 2003.

LIMA, E. JR.; BRANDL, A. L.; ARELARO, A. D.; GOYA, G. F. Spin disorder and magnetic anisotropy in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles. **J. Appl. Phys.** v. 99, n. 083908. p. 083908-1–083908-9. mar. 2006.

LUBRIFICANTES INDUSTRIAIS BR. Linha LUBRAX INDUSTRIAL AV-10-IN. Disponível em: <<http://www.transvita.com.br/lubindfolhtc.htm>>. Acesso em: 20 de julho 2007.

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

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

MARTÍNEZ, B.; OBRADORS, X.; BALCELLS, LL.; ROUANET, A.; MONTY, C. Low Temperature Surface Spin-Glass Transition in  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$  Nanoparticles. **Phys. Rev.** v. 80, n. 1, jan. 1998.

MARCAROFF, P. P.; PRIMO, F. L.; AZEVEDO, R. B.; LACAVA, Z. G. M; MORAIS, P. C.; TEDESCO, A. C. Synthesis and Characterization of a Magnetic Nanoemulsion as a Promising Candidate for Cancer Treatment. **IEEE Trans. Magn.** v. 42, n.10. out. 2006.

MASSART, R. U. S. Patent 4 329 241.1982.

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

MEDEIROS, E. S.; MATTOSO, L. H. C. Aplicações da Nanotecnologia no Agronegócio. In: DURAN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. (Org.). **Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação.** 1ed. São Paulo: Artliber, 2006. v. 1, p. 195-201.

MILLAN, A.; URTIZBEREA, A.; SILVA, N. J. O.; PALACIO, F.; AMARAL, V. S.; SNOECK, E.; SERIN, V. Surface effects in maghemite nanoparticles. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 312, p. L5-L9. 2007.

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

MORAIS, P. C.; LARA, M. C. F. L.; TRONCONI, A. L.; TOURINHO, F. A.; PEREIRA, A. R.; PELEGRINI, F. Magnetic particle-particle interaction in frozen magnetic fluids. **J. Appl. Phys.** v. 79, n. 10, p. 7931-7935. fev. 1996.

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

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

MORAIS, P. C. III Escola Brasileira de Magnetismo Jorge André Swieca, Rio Grande do Sul. 2001.

MORAIS, P. C.; MEMBER, I. E. E. E.; GONÇALVES, G. R. R.; SKEFF NETO, K.; PELEGRINI, F.; BUSKE, N. Study of particle-particle interaction in magnetic fluids using magnetic Resonance. **IEEE Trans. Magn.** v. 38, n 5, p. 3225-3227. set. 2002.

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

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

MORAIS, P. C.; SANTOS, J. G.; SILVEIRA, L. B.; OLIVEIRA, A. C., Dynamic susceptibility investigation of biocompatible magnetic fluids: The surface coating effect. **J. Appl. Phys.** v. 97, n. 10Q911, p. 10Q911-1–10Q911-3. 2005b.

MORAIS, P. C.; SANTOS, J. G.; SILVEIRA, L. B.; NUNES, W. C.; SINNECKER, J. P.; NOVAK, M. A. Magnetic investigation of zero-field-cooled dextran-coated magnetite-based magnetic fluid. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 289, p. 174-176, 2005c.

MORAIS, P. C.; LIMA, E. C. O. Técnicas de preparação de nanopartículas magnéticas e fluidos magnéticos. In: DURAN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. (Org.). **Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação.** 1ed. São Paulo: Artliber, 2006. v. 1, p. 83-99.

MORAIS, P. C. Sem perda de Energia. SECOM-UnB. 2007. Disponível em: <<http://www.secom.unb.br/bcopauta/nanotecnologia2.htm>>. Acesso em: 07 abril de 2008.

MORAIS, P. C.; SILVA, A. S.; LEITE, E. S.; GARG, V. K.; OLIVEIRA, A. C.; VIALI, W. R.; SARTORATTO, P. P. C. Tailoring Magnetic Nanoparticle for Transformers Application. **J. Nanosci. Nanotech.** 2009. Aceito para publicação.

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

NÉEL, L. Thermoremanent Magnetization of Fine Powders. **Rev. Modern Phys.** v. 25, n. 1. 1953.

NEVEU, S.; BEE, A.; ROBINEAU, M.; TALBOT, D. Size-Selective Chemical Synthesis of Tartrate Stabilized Cobalt Ferrite Ionic Magnetic Fluid. **J. Coll. Inter. Scien.** v. 225, n. 2, p.293-298. ago. 2002.

NUNES, J. L. JR.; GALDEANO, C. A.; CAMPOS, E. A. Secagem da parte ativa de Transformadores de Potência, Energizados, Utilizando Filtros Absorvedores de Água. **CTEEP/EPTE.** 2000.

ÓLEO ISOLANTE. Óleo Mineral Isolante Tipo B. Resolução nº 09/88 de 01/11/88, Regulamento Técnico nº 06/79 – Rev. 2. Disponível em: <<http://www.ibp.org.br/services/DocumentManagement/FileDownload.EZTSvc.asp?DocumentID=%7BD23A50FD-E44D-4889-9EFA-2843B5DAC5B3%7D&ServiceInstUID=%7BA792040F-E3D5-4209-91CB-5DD99CEADB13%7D>>. Acesso em: 10 de novembro de 2007.

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

PAREKH, K.; UPADHYAY, R. V.; MEHTA, R. V. Electron spin resonance study of a temperature sensitive magnetic fluid. **J. Appl. Phys.** v. 88, n. 5, p. 2799-2804. set. 2000.

PEREIRA, A. R. Tese de doutorado – IF-UnB. 2000.

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

POPPELWELL, J.; SAKHININI, L. The dependence of the physical and magnetic properties of magnetic fluids on particle size. **J. Magn. Magn. Mater.** n. 149, p. 72-78. 1995.

RODRIGUEZ, A. F. R. Tese de doutorado – IF-UnB. 2003.

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

SALA, F. Magnetic fluids effect upon growth processes in plants. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 201, p. 440-442. 1999.

SANTOS, J. G. Tese de doutorado – IF-UnB. 2004a.

SANTOS, J. G.; SILVEIRA, L. B.; OLIVEIRA, A. C.; MORAIS, P. C. Dynamic susceptibility investigation of Magnetite-based biocompatible magnetic fluids. **IEEE Trans. Magn.** v. 40, n. 4, p. 3030-3032. 2004b.

SARTORATTO, P. P. C.; NETO, A. V. S.; LIMA, E. C. D.; RODRIGUES DE SÁ, A. L. C.; MORAIS, P. C. Preparation and electrical properties of oil-based magnetic fluids. **J. Appl. Phys.** v. 97, n. 10Q917, p. 10Q917-1 – 10Q917-2. 2005.

SILVEIRA, L. B., Tese de doutorado – IF-UnB. 2006.

SPRENKEL-SEGEL, E. L. Recoilless Resonance Spectroscopy of Meteoritic Iron Oxides. **J. Geophys. Res.** v. 75, p. 6618-6630. 1970.

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

TEDESCO, A. C. Uso de dispositivos nano-estruturados no tratamento do câncer. In: DURAN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. (Org.). **Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. 1ed. São Paulo: Artliber, 2006. v.1, p.183-193.

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

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

TOURINHO, F. A.; DEPEYROT, J.; DA SILVA, G. J.; LARA, M. C. L. Electric Double Layered Magnetic Fluids (EDL-MF) Based on Spinel Ferrite Nanostructures  $\left[ \left( M_{1-x}^{+2} Fe_x^{+3} \right)_A \left( Fe_{2-x}^{+3} M_x^{+2} \right)_B O_4 \right]^{-2}$ . **Braz. J. Phys.** v. 28, n. 4. out.1998.

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

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

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

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