

Universidade de Brasília
Instituto de Física

Caracterização Magnética de Nanocompósito à Base de Maghemita Encapsulada em Matriz de Vermiculita

Dieime Custódia da Silva

Brasília - DF, Agosto de 2009

Universidade de Brasília
Instituto de Física

Dissertação de Mestrado

**Caracterização Magnética de Nanocompósito à Base de
Maghemita Encapsulada em Matriz de Vermiculita**

Dieime Custódia da Silva

ORIENTADOR:

Prof. Dr. Paulo César de Moraes

Brasília - DF, Agosto de 2009

Dedico,

*À minha família,
meus pais: João e Lecilda,
e meus irmãos: Dione e Drielly.*

*Pois quando a sabedoria entrar no teu coração,
e o conhecimento for agradável à tua alma,
O bom siso te guardará e a inteligência te conservará.
Provérbios 2.10-11*

Agradecimentos

Meus sinceros agradecimentos...

Primeiramente à Deus pelas boas oportunidades;

À minha amada família, meus pais João e Lecilda, meus irmãos Dione e Drielly e aos mais novos membros da casa Enzo (meu sobrinho lindo e fofo) e Edian, por todo amor, carinho, apoio e compreensão durante este período do mestrado;

Aos meus tios mais preocupados com o meu bem estar, Florinda e Warlei(Junior), Manoel e à minha prima Sthéfany por toda demonstração de carinho;

Ao meu orientador, Prof. Paulo César de Moraes, pelo conhecimento transmitido, credibilidade e confiança depositada;

Ao Prof. Kalil Skeff Neto, pessoa por quem eu tenho uma enorme admiração e respeito, pela amizade, paciência, dedicação, por todos os ensinamentos, discussões e pela ajuda incondicional nos ajustes dos dados de magnetização e elaboração deste trabalho;

Aos meus queridos amigos e companheiros de estudos que também vieram de Rondônia assim como eu: Priscilla, Juliano, Anailde e Eliane, pela amizade;

Ao Marcus, uma das pessoas mais importantes na minha vida neste período de mestrado, por todo apoio, palavras de incentivo e otimismo sempre acreditando no meu potencial;

À todos os meus amigos de Rondônia, não menos importantes mas que não citarei aqui os nomes um à um, agradeço pela amizade;

Ao colega Leandro, por toda ajuda e discussões durante os ajustes e análises das medidas de magnetização, ao Marcelo do laboratório de síntese de FMs do IF-UnB pelos auxílios na manipulação das amostras, pela amizade e conversas de distração e à todos os colegas de Brasília pelos momentos de convívio;

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

Aos professores, Ademir, Marciano, Dodonov e Sônia pelas disciplinas ministradas;

Aos professores Aderbal e Garg pelas medidas de susceptibilidade e mösbauer, ao Prof. Coaquira pelas medidas de magnetização, realizadas no Instituto de Física da UnB;

À Prof. Emília, do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, pela preparação das amostras;

À Débora de O. C. e Silva, do Departamento de Biologia Molecular da UnB, pelas medidas de microscopia eletrônica de transmissão;

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

Ao Instituto de Física da UnB;

Ao CNPQ pela concessão da bolsa de estudos.

Resumo

Neste trabalho estudou-se o comportamento magnético de nanocompósitos de vermiculita natural expandida tratada com fluidos magnéticos. Duas amostras de nanocompósitos magnéticos foram preparadas através do tratamento na vermiculita com dois tipos de fluidos magnéticos; um fluido magnético iônico (FMI), dando origem à amostra vermiculita natural tratada com fluido magnético iônico (VFMI), e um fluido magnético surfactado (FMS), dando origem à amostra vermiculita natural tratada com fluido magnético surfactado (VFMS). O FMS é constituído de nanopartículas magnéticas revestidas com ácido oléico e dispersas em solvente orgânico. Ambas as amostras de fluidos magnéticos contêm nanopartículas de óxido de ferro obtidas pela oxidação de magnetita. Foram feitas caracterizações usando microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de raios-X dos pós dos fluidos magnéticos para obter informações acerca dos diâmetros médios e polidispersão das nanopartículas. Curvas de histerese e magnetização dos nanocompósitos foram obtidas variando-se a temperatura desde hélio líquido até a temperatura ambiente, revelando diferentes parâmetros magnéticos. Através dos ajustes efetuados utilizando-se uma função Langevin de primeira ordem modificada foi possível observar o comportamento magnético nesses materiais e a sua resposta magnética quando submetidos a baixos valores de campos magnéticos. Em particular, a análise dos dados de magnetização indicam a presença de ambas partículas isoladas e aglomerados.

Palavras-chave: Vermiculita, fluidos magnéticos, magnetização, nanocompósitos, nanopartículas.

Abstract

In this work the magnetic behavior of vermiculate-based nanocomposites treated with magnetic fluid samples was studied. Two magnetic nanocomposite samples were prepared by treating the thermal-expanded vermiculite with two magnetic fluid samples; an ionic magnetic fluid (IMF), giving rise to the natural vermiculite sample treated with ionic magnetic fluid (IMFV), and a surfacted magnetic fluid (SMF), giving rise to the natural vermiculite sample treated with surfacted magnetic fluid (SMFV). The SMF consists of magnetic nanoparticles dressed with oleic acid and dispersed in organic solvent. Both MF samples contain iron oxide nanoparticles obtained by oxidation of magnetite. Transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction of the powders obtained by drying the magnetic fluid samples were used as characterization techniques, thus obtaining information regarding the average diameter and size dispersity of the nanoparticles. Hysteresis cycles and magnetization measurements of the magnetic nanocomposites were obtained by varying the temperature from liquid helium up to room temperature, revealing different magnetic parameters. By fitting the magnetic data using a modified first-order Langevin function it was possible to observe the materials' magnetic behavior and their magnetic response at lower magnetic field values. In particular, analyses of the magnetization data indicate the presence of both isolated nanoparticles and agglomerates of them.

Keywords: Vermiculite, magnetic fluids, magnetization, nanocomposites, nanoparticles.

Sumário

Agradecimentos	3
Resumo	5
Abstract	6
Lista de Tabelas	9
Lista de Figuras	10
1 Introdução	16
1.1 Vermiculita	16
1.2 Fluidos magnéticos	21
1.2.1 Estabilidade	22
1.2.2 Tratamentos da superfície das nanopartículas	31
1.2.3 Síntese	33
1.2.4 Propriedades estruturais e magnéticas	35
1.2.4.1 Superparamagnetismo e coercividade das partículas	38
2 Preparação e Caracterização Mic. e Est. do Material	42
2.1 Tratamento térmico da vermiculita	42
2.2 Incorporação de nanopartículas magnéticas em vermiculita	43
2.3 Caracterização de nanopartículas magnéticas por MET	45
2.4 Caracterização de nanopartículas magnéticas e nanocompósitos por Raio-X .	48
3 Magnetização e Resultados Experimentais	51
3.1 Magnetometria de amostra vibrante	51
3.1.1 Aparato experimental	52
3.1.2 Modelo de Energia de Barreira	53
3.1.3 Modelo de análise utilizado para curvas $M \times H$	54

<i>SUMÁRIO</i>	8
3.2 Resultados Experimentais e Análise dos dados	57
4 Conclusões e Perspectivas	71
Apêndice	73
A Gráficos de Magnetização	74
A.1 Vermiculita natural	74
A.2 Vermiculita natural tratada com FMI	79
A.3 Vermiculita natural tratada com FMS	82
B Difractogramas de Raio-X e Dados Mössbauer	86
B.1 Difractogramas de raio-X	86
B.2 Tabela de dados de Mössbauer	88
C Campos e Energias de Dipolos	90
Referências Bibliográficas	97

Lista de Tabelas

1.1	Composição química (%) média de vermiculitas comerciais brasileiras. [1] . . .	20
1.2	Propriedades gerais de alguns óxidos de ferro[13]	38
2.1	Vermiculita magnética hidrofílica.	45
2.2	Diâmetros médios e polidispersão das nanopartículas obtidos por MET . . .	47
2.3	Parâmetros obtidos por difração de raio-X	50
3.1	Propriedades óxidos de ferro[13]	51
3.2	Diâmetros médios e polidispersão	58
3.3	Valores de χ^2 obtidos nos ajustes de magnetização	58
3.4	Parâmetros ajustados do fluido magnético iônico	68
3.5	Parâmetros ajustados da vermiculita natural	68
3.6	Parâmetros ajustados da vermiculita natural tratada com FMI	69
3.7	Parâmetros ajustados da vermiculita natural tratada com FMS	69
B.1	Parâmetros obtidos por espectroscopia Mössbauer para amostras de Vermiculita natural, FMI, VFMI e VSFMI[15]	88
B.2	Parâmetros obtidos por espectroscopia Mössbauer para amostras de Vermiculita natural, FMS, VFMS[15]	89

Lista de Figuras

1.1	Estrutura cristalina da Vermiculita [3]	18
1.2	Vermiculita de Santa Luzia-PB. (a) Vermiculita crua; (b) Vermiculita expandida [1].	19
1.3	Interação entre dois dipolos magnético	24
1.4	Ilustração da interação atrativa	24
1.5	Ilustração da interação repulsiva	25
1.6	Modelos de formas de associação de partículas: (A) modo fanning e (B e C) modo coerente. [7]	25
1.7	Representação esquemática de dímeros: (A) tipo fanning e (B) tipo coerente. [7]	26
1.8	Esquema ilustrativo de duas partículas de FM, onde δ é a espessura da cobertura de proteção, x é a distância entre as superfícies das partículas e r é a distância centro-a-centro.	31
1.9	Representação de FMS em meio apolar.	32
1.10	Representação de tipos de FM num meio polar: (a) FMI; (b) FMS.	33
1.11	Ilustração do processo de síntese dos FMI e FMS estudados.	35
1.12	Estrutura cristalina espinélio normal[12]	37
1.13	Representação qualitativa da magnetização de materiais ferromagnéticos, superparamagnéticos e paramagnéticos quando um campo magnético é aplicado sobre eles.	38
1.14	Varição esquemática da coercividade intrínseca H_{ci} com o diâmetro d da partícula [7].	39
2.1	Vermiculita na forma expandida e crua [14]	43

2.2	(a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão(MET) do fluido magnético iônico; (b) Histograma da polidispersão das nanopartículas magnéticas do FMI obtido por MET. O melhor ajuste é representado pela linha contínua. O ajuste foi encontrado pela utilização de uma log-normal dada pela equação(2.1);	46
2.3	(a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão(MET) do fluido magnético surfactado; (b) Histograma da polidispersão das nanopartículas magnéticas do fluido surfactado obtido por MET. O melhor ajuste é representado pela linha contínua. O ajuste foi encontrado pela utilização de uma log-normal dada pela equação(2.1);	47
2.4	Difratograma de nanopartículas magnéticas obtidas por secagem do FMS com diâmetro médio de 12,8 nm. A identificação de cada pico é feita de acordo com os índices de Miller(h, k, l). A linha sólida vermelha é o ajuste feito utilizando uma função de Lorentz.	49
2.5	Difratograma de nanopartículas magnéticas obtidas por secagem do FMI com diâmetro médio de 8,8 nm. A identificação de cada pico é feita de acordo com os índices de Miller(h, k, l). A linha sólida vermelha é o ajuste feito utilizando uma função de Lorentz.	49
3.1	Diagrama esquemático dos diferentes componentes do MAV [17]	53
3.2	Albumina e vermiculita, ambas contendo nanopartículas	54
3.3	Curvas de histerese ($H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$) da vermiculita natural, dado experimental de magnetização (circulo), e curva do modelo (linha contínua é o ajuste utilizando a função “Langevin modificada” descrita pela equação 3.6) como uma função do campo aplicado H nas temperaturas e concentrações indicadas. . .	59
3.4	Curvas de histerese ($H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$) do FMI, dado experimental de magnetização (circulo), e curva do modelo (linha contínua é o ajuste utilizando a função “Langevin modificada” descrita pela equação 3.6) como uma função do campo aplicado H nas temperaturas e concentrações indicadas.	60
3.5	Curvas de histerese ($H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$) da vermiculita natural tratada com FMI, dado experimental de magnetização (circulo), e curva do modelo (linha contínua é o ajuste utilizando a função “Langevin modificada” descrita pela equação 3.6) como uma função do campo aplicado H nas temperaturas indicadas. . .	60
3.6	Curvas de histerese ($H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$) da vermiculita natural tratada com FMS, dado experimental de magnetização (circulo), e curva do modelo (linha contínua é o ajuste utilizando a função “Langevin modificada” descrita pela equação 3.6) como uma função do campo aplicado H nas temperaturas indicadas. . .	61

3.7	Dados experimentais de magnetização da vermiculita natural para $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$, nas temperaturas 4,3 K (circulo) e 298,4 K (quadrados) e o modelo (linha contínua) como uma função do campo aplicado H.	62
3.8	Dados experimentais de magnetização, normalizados ao Ms ajustado de cada curva, da vermiculita natural para $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$, nas temperaturas 4,3 K (circulo) e 298,4 K (quadrados) e o modelo (linha contínua) como uma função do campo aplicado H.	62
3.9	Dados experimentais de magnetização, normalizados ao Ms ajustado de cada curva, do FMI para $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$, nas temperaturas 4,3 K (circulo) e 298,1 K (quadrados) e o modelo (linha contínua) como uma função do campo aplicado H.	63
3.10	Dados experimentais de magnetização da VFMI para $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$, nas temperaturas 4,3 K (circulo) e 298,1 K (quadrados) e o modelo (linha contínua) como uma função do campo aplicado H.	63
3.11	Dados experimentais de magnetização, normalizados ao Ms ajustado de cada curva, da vermiculita natural tratada com FMI para $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$, nas temperaturas 4,3 K (circulo) e 298,1 K (quadrados) e o modelo (linha contínua) como uma função do campo aplicado H.	64
3.12	Dados experimentais de magnetização da VFMS para $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$, nas temperaturas 4,3 K (circulo) e 295,2 K (quadrados) e o modelo (linha contínua) como uma função do campo aplicado H.	64
3.13	Dados experimentais de magnetização, normalizados ao Ms ajustado de cada curva, da vermiculita natural tratada com FMS para $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$, nas temperaturas 4,3 K (circulo) e 295,2 K (quadrados) e o modelo (linha contínua) como uma função do campo aplicado H.	65
3.14	Dados experimental de magnetização ($H_{C(-)}$) em quadrados, e curva do modelo (linha contínua é o ajuste) como uma função de campo aplicado H na temperatura e concentração indicada para VFMS.	66
3.15	Dados experimental de magnetização ($H_{C(+)}$) em quadrados, e curva do modelo (linha contínua é o ajuste) como uma função de campo aplicado H na temperatura e concentração indicada para VFMS.	66
3.16	Dados experimental de magnetização ($H_{C(-)}$) em quadrados, e curva do modelo (linha contínua é o ajuste) como uma função de campo aplicado H na temperatura e concentração indicada para VFMS.	67

- 3.17 Dados experimental de magnetização ($H_{C(+)}$) em quadrados, e curva do modelo (linha contínua é o ajuste) como uma função de campo aplicado H na temperatura e concentração indicada para VFMS. 67
- 3.18 Nas figuras tem-se curvas de histerese ($H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$) do FMI e da VFMI, sendo que na primeira H_i não coincide com H_c e na segunda H_i coincide com H_c 70
- A.1 Curva de histerese $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$ da vermiculita natural, dado experimental de magnetização (circulo), e curva do modelo (linha contínua é o ajuste utilizando a função “Langevin modificada” descrita pela equação 3.6) como uma função do campo aplicado H na temperatura e concentração indicada. 74
- A.2 Dados experimentais de magnetização da vermiculita natural para $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$, na temperatura de 4,3 K (circulo) e o modelo (linha contínua) como uma função do campo aplicado H. 75
- A.3 Dados experimentais de magnetização da vermiculita natural para $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$, na temperatura de 20,2 K (circulo) e o modelo (linha contínua) como uma função do campo aplicado H. 75
- A.4 Dados experimentais de magnetização da vermiculita natural para $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$, na temperatura de 100,3 K (circulo) e o modelo (linha contínua) como uma função do campo aplicado H. 76
- A.5 Dados experimentais de magnetização da vermiculita natural para $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$, na temperatura de 298,4 K (circulo) e o modelo (linha contínua) como uma função do campo aplicado H. 76
- A.6 Dados experimentais de magnetização ($H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$), e curva do modelo (linha contínua ajustada com a equação(3.6)), a pode ser uma contribuição diamagnética ou susceptibilidade do ordenamento antiferromagnético da VN como uma função do campo aplicado H na temperatura e concentração indicada. 77
- A.7 Dados experimentais de magnetização ($H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$), e curva do modelo (linha contínua ajustada com a equação(3.6)), a pode ser uma contribuição diamagnética ou susceptibilidade do ordenamento antiferromagnético da VN como uma função do campo aplicado H na temperatura e concentração indicada. 77
- A.8 Dados experimentais de magnetização ($H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$), e curva do modelo (linha contínua ajustada com a equação(3.6)), a pode ser uma contribuição diamagnética ou susceptibilidade do ordenamento antiferromagnético da VN como uma função do campo aplicado H na temperatura e concentração indicada. 78

- A.9 Dados experimentais de magnetização ($H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$), e curva do modelo (linha contínua ajustada com a equação(3.6)), a pode ser uma contribuição diamagnética ou susceptibilidade do ordenamento antiferromagnético da VN como uma função do campo aplicado H na temperatura e concentração indicada. 78
- A.10 Curva de histerese ($H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$) da vermiculita natural tratada com FMI, dado experimental de magnetização (circulo), e curva do modelo (linha contínua é o ajuste utilizando a função “Langevin modificada” descrita pela equação 3.6) como uma função do campo aplicado H na temperatura indicada. 79
- A.11 Dados experimentais de magnetização da VFMI para $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$, na temperatura de 4,3 K (circulo) e o modelo (linha contínua) como uma função do campo aplicado H. 79
- A.12 Dados experimentais de magnetização da VFMI para $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$, na temperatura de 100,3 K (circulo) e o modelo (linha contínua) como uma função do campo aplicado H. 80
- A.13 Dados experimentais de magnetização da VFMI para $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$, na temperatura de 298,1 K (circulo) e o modelo (linha contínua) como uma função do campo aplicado H. 80
- A.14 Dados experimentais de magnetização ($H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$), e curva do modelo (linha contínua ajustada com a equação(3.6)), a pode ser uma contribuição diamagnética ou susceptibilidade do ordenamento antiferromagnético da VN como uma função do campo aplicado H na temperatura indicada. 81
- A.15 Dados experimentais de magnetização ($H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$), e curva do modelo (linha contínua ajustada com a equação(3.6)), a pode ser uma contribuição diamagnética ou susceptibilidade do ordenamento antiferromagnético da VN como uma função do campo aplicado H na temperatura indicada. 81
- A.16 Dados experimentais de magnetização ($H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$), e curva do modelo (linha contínua ajustada com a equação(3.6)), a pode ser uma contribuição diamagnética ou susceptibilidade do ordenamento antiferromagnético da VN como uma função do campo aplicado H na temperatura indicada. 82
- A.17 Curva de histerese ($H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$) da vermiculita natural, dado experimental de magnetização (circulo), e curva do modelo (linha contínua é o ajuste utilizando a função “Langevin modificada” descrita pela equação 3.6) como uma função do campo aplicado H na temperatura indicada. 82
- A.18 Dados experimentais de magnetização da VFMS para $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$, na temperatura de 4,3 K (circulo) e o modelo (linha contínua) como uma função do campo aplicado H. 83

A.19	Dados experimentais de magnetização da VFMS para $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$, na temperatura de 100,2 K (circulo) e o modelo (linha contínua) como uma função do campo aplicado H.	83
A.20	Dados experimentais de magnetização da VFMS para $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$, na temperatura de 295,2 K (circulo) e o modelo (linha contínua) como uma função do campo aplicado H.	84
A.21	Dados experimentais de magnetização ($H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$), e curva do modelo (linha contínua ajustada com a equação(3.6)), a pode ser uma contribuição diamagnética ou susceptibilidade do ordenamento antiferromagnético da VN como uma função do campo aplicado H na temperatura indicada.	84
A.22	Dados experimentais de magnetização ($H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$), e curva do modelo (linha contínua ajustada com a equação(3.6)), a pode ser uma contribuição diamagnética ou susceptibilidade do ordenamento antiferromagnético da VN como uma função do campo aplicado H na temperatura indicada.	85
A.23	Dados experimentais de magnetização ($H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$), e curva do modelo (linha contínua ajustada com a equação(3.6)), a pode ser uma contribuição diamagnética ou susceptibilidade do ordenamento antiferromagnético da VN como uma função do campo aplicado H na temperatura indicada.	85
B.1	Difratogramas de raio-X dos FMI e FMS, onde a linha sólida vermelha é o ajuste feito utilizando uma função de Lorentz.	86
B.2	Difratogramas de raio-X da VN e VFMI, onde a linha sólida vermelha é o ajuste feito utilizando uma função de Lorentz.	87
B.3	Difratogramas de raio-X da VFMS e VSFMI, onde a linha sólida vermelha é o ajuste feito utilizando uma função de Lorentz.	87
C.1	Campo produzido por um dipolo	90
C.2	Campo H_2 produzido	91
C.3	Campos de dipolos	92
C.4	Interação de dipolos	93

Capítulo 1

Introdução

Fluidos magnéticos (FMs) consiste em partículas nanométricas suspensas em um líquido carreador. Além de numerosas aplicações industriais e biomédicas FMs podem ser utilizados com sucesso para introduzir nanopartículas magnéticas em matriz de certos materiais. Este estudo relata a caracterização magnética de nanocompósitos magnéticos à base de nanopartículas de óxido de ferro incorporado em vermiculita expandida térmicamente. Vermiculita é um tipo de mineral que apresenta uma variação de distância entre seus planos modulada por tratamento térmico, ela possui várias aplicações, dentre elas a utilização na remoção de petróleo derramado em água. Observando que a vermiculita é considerada um bom adsorvente, de baixo custo, há o interesse em melhorar sua eficiência em tal aplicação utilizando incorporação de nanopartículas magnéticas via fluidos magnéticos. Esta estratégia irá proporcionar a possibilidade de remoção da vermiculita da água após a etapa de coleta do óleo por adsorção.

O objetivo deste trabalho é o estudo da magnetização ($M \times H$) dos materiais: vermiculita natural (VN), vermiculita tratada com fluido magnético iônico (VFMI) e vermiculita natural tratada com fluido magnético surfactado (VFMS). A presença de partículas isoladas, a formação de agregados, o ordenamento magnético nesses materiais e a sua resposta magnética quando submetidos à baixos campos magnéticos.

1.1 Vermiculita

A vermiculita é um mineral com alta capacidade de adsorção de metais pesados e compostos orgânicos e por isso muito utilizado em processos de tratamento de efluentes. O nome vermiculita é derivado do latim *vermiculus* que significa pequeno verme e se deve ao fato de que esse material se expande sob aquecimento, durante o qual suas partículas movimentam-se de forma semelhante à dos vermes. Suas propriedades de superfície, somadas aos elevados

valores de área superficial específica, porosidade e carga superficial (negativa) fazem da vermiculita um material adequado para o uso como adsorvente ou como carreador; Ela é inodora, não é abrasiva, não se decompõe e nem promove irritações na pele [1]. Atualmente, a vermiculita vem se tornando alvo de pesquisas devido a suas propriedades estruturais, como a configuração do espaço intercamada e as ligações de cátions intercamadas com as camadas de oxigênio. Segundo Ugarte et al. [1], a vermiculita é um silicato hidratado de magnésio, alumínio e ferro com uma estrutura micáceo-lamelar e clivagem basal. Sua fórmula estrutural padrão é $(\text{Mg, Fe})_3 [(\text{Si, Al})_4 \text{O}_{10}] [\text{OH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ela possui estrutura básica semelhante às micas e talcos, sendo que, o que a difere do talco é a presença de íons e moléculas de água entre camadas, enquanto a mica não possui molécula de H_2O na posição intercamada. O termo vermiculita é utilizado também para designar comercialmente um grupo de minerais micáceos constituídos por cerca de dezenove variedades de silicatos hidratados de magnésio e alumínio, com ferro e outros elementos, apresentando coloração que varia do bronze ao amarelo-amarronzado, com brilho perolado típico. A dureza do material pode variar de 2,1 a 2,8, na escala Mohs, e massa específica de $2,5\text{g}/\text{cm}^3$ [1].

Segundo Santos [2] a vermiculita possui estrutura cristalina lamelar, com célula unitária do grupo do argilomineral 2:1, que contém duas camadas tetraédricas de silício (tetracoordenado) e uma camada octaédrica de alumínio (hexacoordenado) entre elas. Os grupos tetraédricos e octaédricos são os grupos fundamentais para a formação das estruturas cristalinas dos argilominerais; eles possuem seus vértices compostos por átomos ou íons oxigênio e íons hidroxila, que estão ao redor de pequenos cátions, principalmente Si^{4+} e Al^{3+} , ocasionalmente Fe^{3+} e Fe^{2+} , nos grupos tetraédricos e Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} e Ti^{4+} , ocasionalmente Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Li^+ , nos grupos octaédricos, geralmente com um certo grau de substituição isomórfica [2]. Todas as posições da camada octaédrica podem ser preenchidas (forma trioctaédricas) ou somente dois terços delas podem estar preenchidas (formas dioctaédricas) [1]. Temos a seguir, na figura 1.1, a estrutura cristalina da vermiculita, onde na prancha (a) temos a célula unitária do mineral e na prancha (b) as camadas de células unitárias separadas por moléculas de água (canais onde pode entrar partículas de óxido de ferro do meio ambiente ou dos fluidos magnéticos no processo de tratamento).

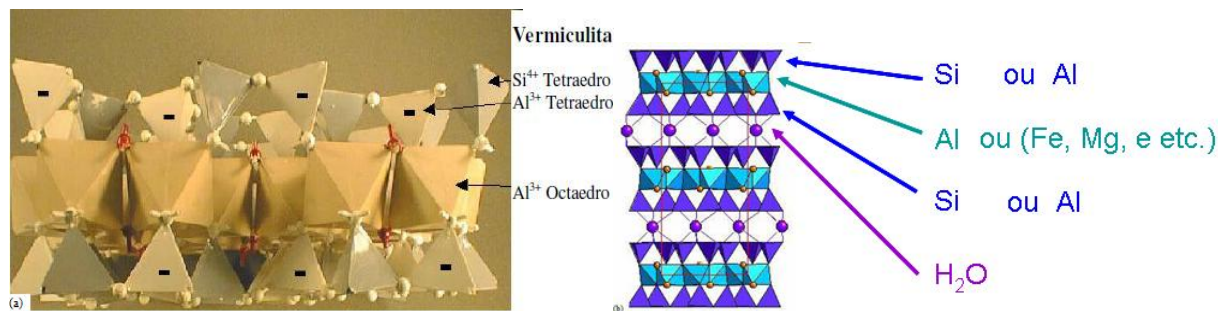


Figura 1.1: Estrutura cristalina da Vermiculita [3]

Cabe mencionar que a estrutura cristalina tetraédrica ou octaédrica favorece a troca catiônica e o processo de intercalação da vermiculita, onde nova classe de materiais podem ser formados com a adsorção do agente intercalante, assim como sua aplicação na remoção de metais pesados e adsorção de óleo da indústria petrolífera. Os argilominerais possuem capacidade de troca de íons, isto é, tem íons fixados na superfície, entre as camadas e dentro dos canais do retículo cristalino que podem ser trocados por reação química por outros íons em solução aquosa sem que isso venha trazer modificação de sua estrutura cristalina. E esta é uma propriedade importante dos argilominerais, visto que os íons permutáveis influem poderosamente sobre as propriedades físico-químicas e tecnológicas. Os íons trocáveis podem ser orgânicos e inorgânicos. A capacidade de troca catiônica da vermiculita é estimada em valores na faixa entre 100 a 150 meq/100g (miliequivalentes/gramas), sendo que este valor pode ser elevado para até 300 meq/100g devido a matéria orgânica contida nas argilas e solos [2]. Sua baixa elasticidade, baixa densidade e elevadas capacidades de adsorção permitem que ela seja também usada na composição de materiais para embalagens de uma variedade de produtos industrializados [1]. Segundo Santos [2], átomos que possuem as duas camadas mais externas incompletas, como por exemplo, cromo, manganês e ferro, apresentam diversas valências, formam centros de cor e conferem cores e propriedades magnéticas aos cristais que os contêm no retículo cristalino.

A vermiculita pode sofrer um processo de expansão e, quando recoberta por compostos de magnésio, pode remover com eficiência efluentes gasosos de usinas geradoras de eletricidade. Assim, são removidas quantidades significativas de enxofre e nitrogênio dos efluentes gasosos. Estudos geológicos afirmam que ela pode ser derivada da biotita, flogopita, diopsídio, hornblenda e serpentito por um dos processos seguintes: intemperismo ao longo de zona de falha até a profundidade de 100 m ou alteração hidrotermal a baixa temperatura (menos que 350° C) de piroxenito, peridotitos, dunitos, carbonatitos e anfibolitos cortados por granodioritos e pegmatitos, ambos alcalinos [1]. A seguir temos duas figuras de vermiculitas (1.2), natural e expandida.

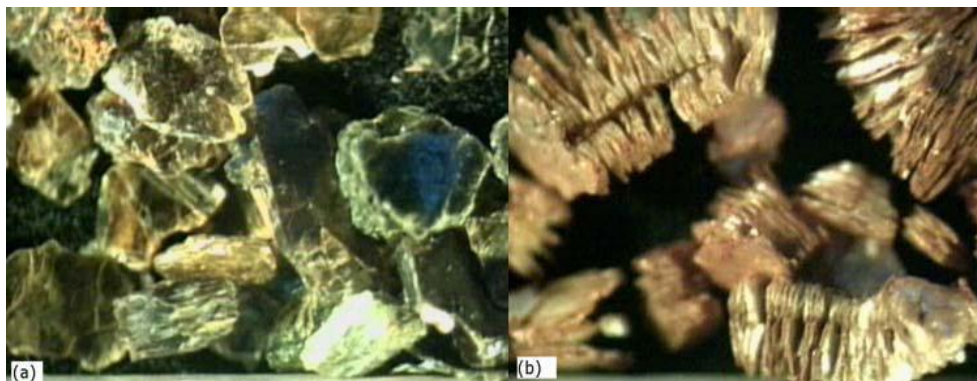


Figura 1.2: Vermiculita de Santa Luzia-PB. (a) Vermiculita crua; (b) Vermiculita expandida [1].

A origem da vermiculita é sempre associada à alteração de minerais ferromagnesianos ou magnesianos em diferentes contextos geológicos. No Brasil, há depósitos e jazidas de vermiculita nos estados da Paraíba, Goiás, Bahia e Piauí. Os depósitos brasileiros e mundiais de vermiculita ocorrem principalmente dentro das zonas de complexos máficos, ultramáficos e carbonatitos. Outros pequenos depósitos são formados por dunitos, piroxenitos, peridotitos ou rochas máficas cortadas por pegmatitos e sienitos e rochas graníticas. Segundo estudos geológicos, os depósitos brasileiros são divididos em dois tipos: os derivados de alteração da mica flogopita em carbonatitos, e não silicática, como a maioria das rochas ígneas e os derivados de alteração da biotita em complexos metamórficos máficos e ultramáficos serpentinizados, quando expostos ao desgaste intenso e modificação em temperaturas elevadas [1].

Segundo os trabalhos de Ugarte et al. [1] vermiculitas estudadas e provenientes dos estados de Pernambuco e Goiás são compostas de camadas mistas interestratificadas de vermiculita com outras fases mineralógicas como o talco, a hidrobiotita, a biotita e flogopita. Quimicamente, a vermiculita é rica em óxidos e a tabela (1.1) é resultado de pesquisas desse autor e apresenta a seguinte composição química média:

Tabela 1.1: Composição química (%) média de vermiculitas comerciais brasileiras. [1]

Composto	Santa Luzia (PB)	Sancrelândia (GO)	Massapê (PI)
SiO ₂	42,8	40,4	45,10
MgO	19,9	18,3	23,60
Al ₂ O ₃	6,8	13,0	10,20
Fe ₂ O ₃	6,7	8,5	5,80
K ₂ O	4,6	3,7	0,50
Na ₂ O	1,0	2,5	0,10
CaO	0,56	1,4	3,60
MnO	0,11	0,12	-
TiO ₂	0,86	1,0	0,70
NiO	0,29	0,21	-
BaO	-	-	0,20
Cr ₂ O ₃	0,45	0,31	-
H ₂ O (total)	15,80	10,40	10,20
Total	99,87	100,00	100,00

Os minérios brasileiros não contêm asbestos, o que confere aos concentrados de vermiculita maior valor agregado, além de favorecer o melhor aproveitamento econômico do bem mineral. O Brasil detém 10% das reservas mundiais de vermiculita e ocupa, atualmente, a quarta posição mundial na produção, com 5%. A produção nacional se concentra apenas em quatro produtores com um crescimento na ordem de 35% nos últimos anos. É comum a lavra de vermiculita a céu aberto e são raros os casos de lavra subterrânea. Nas minas modernas a abertura de cavas, geralmente rasas, cerca de 50 m, é feita com equipamentos convencionais incluindo, entre outros, escavadeiras mecânicas, onde as jazidas de vermiculita estão associadas aos diques, sills e/ou outros corpos rochosos e compactos. Geralmente o processamento é feito na própria mina e a céu aberto. Os minérios e concentrados são normalmente analisados pelo teor de vermiculita e tamanho das partículas. A amostra seca é peneirada em várias frações granulares e pesada para então passar pelo processo de expansão térmica. Após o resfriamento a vermiculita expandida é novamente pesada e a ganga residual é removida por meio de separação a seco ou a úmido. O teor de vermiculitas nos concentrados finais varia desde 90 até 99% [1].

O concentrado de vermiculita é transportado na forma natural, como as exportadas para os Estados Unidos e Europa, devido ao grande aumento de volume após a expansão. Existem mais de 60 unidades industriais de esfoliação espalhadas pelo mundo, localizadas na América do Norte e na Europa, geralmente localizadas próximas ao mercado consumidor. No Brasil, existem unidades de esfoliação nos estados de São Paulo, Minas Gerais, Goiás e Piauí. No mercado interno os aplicativos de vermiculita são ainda limitados, com oferta de produtos restritos a setores industriais de produtos manufaturados como, por exemplo, para a construção civil nos estados de São Paulo, Rio de Janeiro, Minas Gerais e Rio Grande do

Sul. Os maiores consumidores de vermiculita na forma expandida no Brasil são os setores da construção civil (cerca de 76,0% da quantidade produzida) e agricultura, particularmente na horticultura, destacando-se a cidade de Holambra, no estado de São Paulo [1].

As aplicações da vermiculita em cada uso específico depende da sua granulometria e pureza. Com granulometria mais fina é aplicada na produção de manufaturados para a construção civil, além de utilizadas como carreadoras na produção de fertilizantes e de alimentação para animais. Com granulometria mais grossa é utilizada para fins de horticultura, cultivo e germinação de sementes, dentre outros. Na forma natural a vermiculita é utilizada na fabricação de massas e placas para recobrimentos de paredes como isolante térmico e acústico. Porém, é na forma expandida que ela possui maior aplicabilidade, como elemento na composição de fertilizantes e formação de solos para horticultura, como carga na indústria de tintas, fabricação de pneus, pastilhas de freios para a indústria automobilística, na produção de tijolos refratários, blocos e placas resistentes a altas temperaturas, na proteção de estruturas de aço a temperaturas elevadas, no aumento da viscosidade de óleos lubrificantes e como ingredientes de compostos de vedação de juntas de dilatação, na fabricação de isolantes térmicos têxteis, isolantes termo-acústicos para construção naval (cascos de barcos e canoas), embalagens a prova de choque e fogo, isolante de câmaras frias, como carga na formulação de fibra de vidro, revestimento de moldes para fundição de ferro e alumínio, lubrificante de junções de trilhos durante ajuste térmico, absorção de óleos, pesticidas e metais pesados [1].

A vermiculita nas formas natural e expandida possui propriedades catalíticas e, quando modificada por tratamento químico, poderá ser utilizada com êxito na remoção de resíduos nucleares, purificação de água, tratamento de esgotos tóxicos e assim por diante. Existem estudos já realizados em escala de laboratório que mostraram que a vermiculita hidrofobizada apresenta uma capacidade maior de sorção de compostos apolares, além de não adsorver água em sua estrutura [1]. Sendo assim utilizaremos a vermiculita expandida como suporte para incorporação de nanopartículas de maghemita introduzida na forma de fluido magnético iônico (FMI) e fluido magnético surfactado (FMS) para estudos das propriedades magnéticas neste trabalho.

1.2 Fluidos magnéticos

Muitos estudos em diversas áreas como na física, química, biologia, medicina, engenharia e ciências dos materiais vem crescendo, devido ao grande interesse pelas propriedades apresentados pelos fluidos magnéticos (FM). Assim, a aplicação destes novos materiais tem aumentado constantemente, dentre as quais pode-se citar indústrias de semicondutores, áudio, rolamentos, amortecimentos, displays ópticos e instrumentação médica [4]. Entre as

aplicações mais recentes encontram-se a utilização de FM no processo de melhoramento na eficiência da refrigeração dos transformadores de energia, despoluição de meio ambiente utilizando-o como separador magnético e etc.

Os fluidos magnéticos são conhecidas como suspensões coloidais de partículas magnéticas no tamanho nanométrico à base de ferritas em um meio líquido que pode ser polar ou apolar. Estas ferritas são cúbicas e apresentam a fórmula geral $M^{+2}\text{-Fe}_2\text{O}_4$, onde $M = \text{Mn, Co, Ni, Ba, Zn, Fe}$ e etc. Sendo que uma das mais utilizadas é $M = \text{Fe}$, onde obtemos a magnetita (Fe_3O_4), que após um processo de oxidação passa à fase maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que é mais utilizada em fluidos magnéticos por possuir uma estabilidade química maior [5].

A estabilidade dos FM dependerá diretamente do tamanho do caroço e da camada de cobertura das nanopartículas. O tamanho do caroço deve ser controlado de modo a diminuir a influência da força gravitacional e evitar que o fluido apresente mudança de fase coloidal ou a sedimentação dos grãos. À camada de superficial deve ser acrescentada cargas elétricas (repulsão eletrostática) ou adsorver moléculas (repulsão estérica, ou contato mecânico) para evitar a atração dipolar magnética e a interação do tipo Van der Waals (dipolo-dipolo elétrico) que provocam as aglomerações das nanopartículas [4].

1.2.1 Estabilidade

Como mencionamos anteriormente, existem parâmetros que influenciam na estabilidade da dispersão das nanopartículas, dentre eles: a dimensão e a morfologia dos grãos, o estado químico da sua superfície e as interações partícula-partícula e partícula-solvente. Assim, para obter-se um FM altamente estável deve-se considerar as seguintes interações intrínsecas e extrínsecas:

- Energia térmica

$$E_T = k_B T, \quad (1.1)$$

onde k é a constante de Boltzmann e tem valor $1,38 \times 10^{-23} \text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-1}$, T é a temperatura absoluta em Kelvin. As propriedades dos FM são profundamente afetadas pelo movimento Browniano das nanopartículas, minimizando a possibilidade de aglomeração dos grãos [6].

- Energia magnética

$$E = \mu_0 M H V, \quad (1.2)$$

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

- Interação dipolar magnética

Como em um fluido magnético existem muitas partículas por unidade de volume existe a probabilidade da aglomeração dos grãos devido à atração dipolar magnética [6]. A equação (1.3) (detalhes no apêndice C), que é a energia potencial mútua de dois dipolos magnéticos com momentos μ_1 e μ_2 a uma distância r entre seus centros e fazendo ângulos θ_1 e θ_2 com uma linha (imaginária) que liga-os centro-a-centro, descreve a interação dipolar magnética. Esta expressão também é chamada de energia dipolo-dipolo ou energia de interação dipolar magnética que é a fundamentalmente uma energia magnetostática [7].

$$E_p = \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} [\cos(\theta_1 - \theta_2) - 3\cos\theta_1 \cos\theta_2] \quad (1.3)$$

Para se chegar nesta expressão foi considerado o campo produzido por uma partícula no fluido como sendo H . Lembrando que o campo produzido por um dipolo magnético num ponto P a uma distância r do centro do dipolo e alinhado com o dipolo é obtido utilizando a equação (1.4). O dipolo consiste de pólos $(p, -p)$, distância interpolar l e momento magnético $\mu = pl$ gerando a expressão(1.5) [7].

$$H = \frac{p}{d^2} \quad (1.4)$$

$$H_1 = \frac{p}{[r - (l/2)]^2} - \frac{p}{[r + (l/2)]^2} = \frac{2prl}{[r^2 - (\frac{l^2}{4})]^2} \quad (1.5)$$

Se r for muito grande comparado a l , esta expressão torna-se:

$$H_1 = \frac{2pl}{r^3} = \frac{2\mu}{r^3}$$

Considerando μ_1 o momento de dipolo magnético de uma partícula, produzindo um campo magnético paralelo em outra partícula μ_2 , num ponto P , fazendo ângulos θ_1 e θ_2 com a linha imaginária que liga as duas partículas centro-a-centro, então a equação (1.5) torna-se a expressão (1.6)(detalhes Apêndice C):

$$H_P = H_r \cos\theta_2 - H_\theta \sin\theta_2 \quad (1.6)$$

onde,

$$H_r = \frac{2(\mu \cos\theta_1)}{r^3}$$

$$H_{\theta} = \frac{\mu \text{sen} \theta_1}{r^3}$$

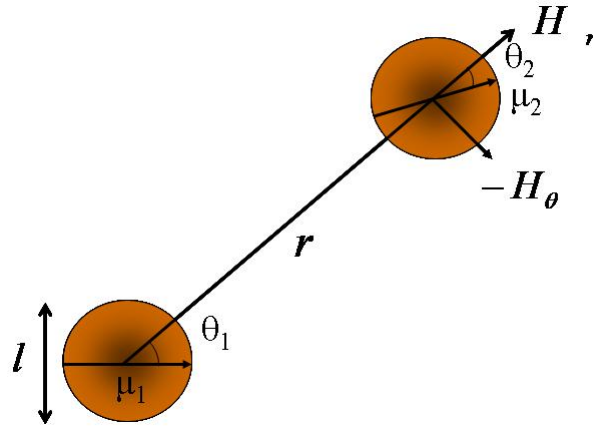


Figura 1.3: Interação entre dois dipolos magnético

Portanto, de acordo com a orientação dos momentos magnéticos das partículas a interação pode ser atrativa ou repulsiva. Será atrativa para momentos magnéticos que se alinhem paralelamente com r e entre si, figura(1.4a), e quando se alinhem anti-paralelamente entre si e perpendicular à r , figura (1.4b). A figura (1.4) ilustra uma situação onde se deve considerar duas partículas esféricas e idênticas.

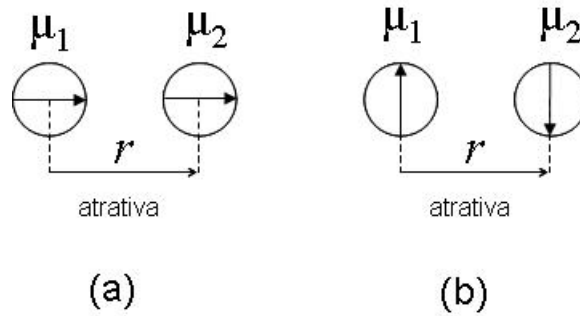


Figura 1.4: Ilustração da interação atrativa

A interação será repulsiva quando os momentos magnéticos se alinhem paralelamente entre si e perpendicular à r como ilustrado na figura (1.5).

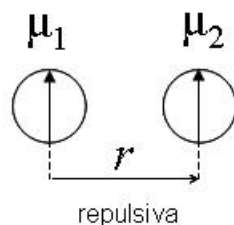


Figura 1.5: Ilustração da interação repulsiva

Neste trabalho, será considerada a situação que envolve a interação de duas partículas onde seus momentos magnéticos podem estar ordenados de duas formas e ter dois possíveis movimentos quando submetidas a um campo magnético e variação de temperatura. A estas duas partículas dá-se o nome de dímeros e à forma como seus momentos magnéticos estão ordenados e movimentam-se denominamos fanning ou coerente. Existe, ainda, uma forma de partícula que é o esferóide prolato, este pode apresentar um momento magnético equivalente às duas esferas do tipo coerente. A figura(1.6) abaixo ilustra estas situações [7].

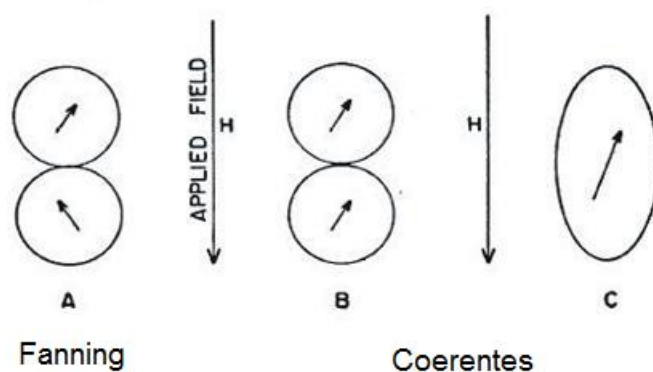


Figura 1.6: Modelos de formas de associação de partículas: (A) modo fanning e (B e C) modo coerente. [7]

1. Modo fanning

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

Assim, a mudança na energia total é considerada pequena, e pode ser ainda menor se considerarmos esferas isoladas [7]. A forma como os momentos magnéticos giram quando submetidas a campos magnéticos pode ser simétrica ou antisimétrica, dependendo da variação angular na rotação destes. Se $|\delta\theta_1| = |\delta\theta_2|$ o sistema é simétrico e se $|\delta\theta_1| \neq |\delta\theta_2|$ é antisimétrico [8], porém o vetor M_S de cada esfera gira em planos de rotação em direções alternadas.

2. Modo coerente

Neste modo as esferas são ordenadas paralelas num ponto de contato, fazendo com que a variação de energia seja considerada forte, sendo da ordem de três vezes o valor da energia existente no modo fanning. Assim, a mudança na energia total é considerada grande. Os vetores M_S de todas as esferas são sempre paralelos. Se a área de contato entre as esferas é grande as forças de troca favorecem este modo. A coercividade calculada para este modo é então comparada com o que é calculado para a rotação coerente de um esferóide prolato com mesma razão axial dos dímeros [7].

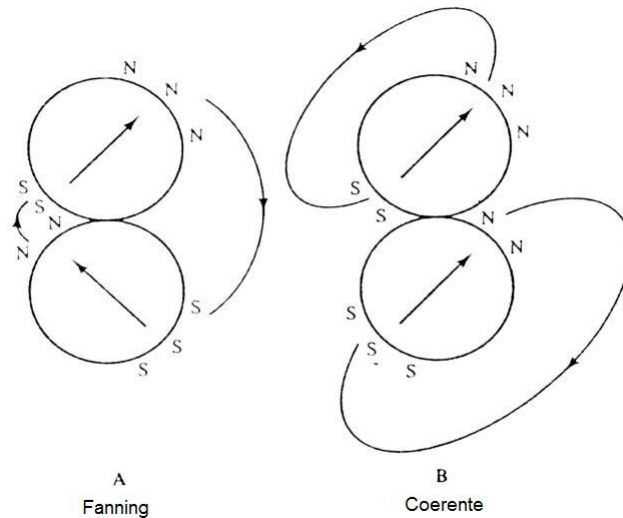


Figura 1.7: Representação esquemática de dímeros: (A) tipo fanning e (B) tipo coerente. [7]

Assumindo que cada esfera é um monodomínio sem anisotropia própria e que o momento magnético em cada uma gira coerentemente cada esfera é tratada como um dipolo de momento magnético μ e diâmetro a . A energia potencial de dois dipolos, que é basicamente a energia magnetostática, é descrita pela equação (1.3) [7].

$$E_{ms} = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r^3} [\cos(\theta_1 - \theta_2) - 3\cos\theta_1\cos\theta_2]. \quad (1.7)$$

Para um dímero no modo fanning temos,

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu,$$

$$r = a,$$

$$\theta_1 = \theta,$$

e

$$\theta_2 = -\theta$$

Assim, a equação (1.7) reduz-se à equação (1.8)(detalhes Apêndice C).

$$E_{ms} = -\frac{\mu^2}{a^3}(1 + \cos^2\theta) \quad (1.8)$$

Pode-se observar que esta energia depende de θ ; a ligação magnetostática entre os dois dipolos faz o par ter uma anisotropia uniaxial com um eixo fácil ao longo da linha que une os dipolos, que é chamada de interação anisotrópica. A energia total do sistema será obtida quando somar-se a esta energia a energia potencial sob um campo H aplicado. Para encontrar a coercividade de dímeros em presença de um campo H paralelo ao eixo do dímero, nota-se inicialmente que a energia potencial é dada pela equação (1.9), quando H é antiparalelo a μ (detalhes Apêndice C).

$$E_p = 2\mu H \cos\theta. \quad (1.9)$$

A energia total é escrita pela equação(1.10) abaixo:

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

$$E = -\frac{\mu^2}{r^3}(1 + \cos^2\theta) + 2\mu H \cos\theta. \quad (1.10)$$

A equação (1.10) tem a mesma forma da a equação (1.11) para uma partícula uniaxial invertendo coerentemente [7].

$$E = E_a + E_p = K_u \sin^2\theta - HM_s \cos(\alpha - \theta), \quad (1.11)$$

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

O modo fanning é caracterizado por uma curva de histerese retangular e a coercividade é o campo no qual os momentos irão girar de $\theta = 0$ para $\theta = 180^\circ$. Para encontrar a coercividade considera-se $\frac{d^2E}{d\theta^2} = 0$. O resultado para a coercividade intrínseca no modo fanning é dado pela expressão(1.12), onde $\mu = (M_s) \cdot \left(\frac{4\pi}{3}\right) \cdot \left(\frac{a}{2}\right)^3$.

$$H_{ci} = \frac{\mu}{a^3} = \frac{\pi M_s}{6}. \quad (1.12)$$

Para dímeros acoplados coerentemente,

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu,$$

$$r = a$$

e

$$\theta_1 = \theta_2 = \theta.$$

A equação (1.7) torna-se a equação (1.13):

$$E_{ms} = \frac{\mu^2}{a^2}(1 - 3\cos^2\theta). \quad (1.13)$$

A coercividade, para H paralelo ao eixo dos dímeros coerentes, é expressa pela equação (1.14):

$$H_{ci} = \frac{3\mu}{a^3} = \frac{\pi M_s}{2}. \quad (1.14)$$

Observa-se que em dímeros do tipo fanning a barreira de energia efetiva cresce com o aumento da interação partícula-partícula, enquanto que para dímeros do tipo coerente a barreira de energia decresce quando a distância entre as partículas é reduzida. Em ambos os casos existe uma transição do modo antisimétrico para o simétrico que irá depender dos fatores ligados ao campo magnético aplicado e à temperatura [8].

O modelo padrão utilizado para análises de magnetização (MXH) segundo Berkovski [4] considera a seguinte situação: as partículas utilizadas em fluidos magnéticos são geralmente monodomínios magnéticos, onde cada partícula ostenta um momento magnético permanente de intensidade descrito em (1.15):

$$\mu = \frac{M_S \pi d^3}{6}. \quad (1.15)$$

onde M_S é a magnetização de saturação do material.

Quando um campo magnético é aplicado no fluido magnético, os momentos magnéticos tendem a se alinharem entre si com a direção do campo e a magnetização do fluido aumenta, seguido uma função Langevin de primeira ordem (1.16), a qual é para partículas monodispersas de diâmetro D [4].

$$M(d, H) = M_S \varphi(d) \left[\coth \frac{mH}{kT} - \frac{k_B T}{mH} \right]. \quad (1.16)$$

onde M_S é a magnetização de saturação da partícula, $\varphi(d)$ é a fração volumétrica das partículas, d é o diâmetro médio das nanopartículas, H é a intensidade do campo magnético aplicado, T temperatura e k_B a constante de Boltzmann.

Nestes pontos da expressão pode-se notar que a forma da curva de magnetização depende do tamanho das partículas e neste caso da polidispersão do sistema. A distribuição dos tamanhos, conforme será mencionado no capítulo dois deste trabalho, pode ser representado por uma função do tipo log-normal e levando isso em conta, tem-se a expressão (1.17) para a curva de magnetização:

$$M(H) = \int_0^\infty M(D, H) P(D) dD \quad (1.17)$$

onde $D = d$ e $P(D)$ é a lognormal (lei de distribuição de diâmetros), $M(D, H)$ é a contribuição para a magnetização de cada partícula, considerando um sistema disperso com partículas isoladas.

Segundo o trabalho de Dutta [9] os ajustes de $(M \times H)$ podem ser feitos utilizando uma função de Langevin de primeira ordem modificada, considerando uma contribuição $\chi_a H$ e a expressão pode ser descrita como na expressão (1.18).

$$M = M_S L \left(\frac{\mu_p H}{k_B T} \right) + \chi_a H.$$

$$M = M_S \left[\coth \left(\frac{\mu_p H}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu_p H} \right] + \chi_a H. \quad (1.18)$$

onde

$$L(X) = \coth X - \frac{1}{X}$$

μ_p é o momento magnético da partícula, k_B é a constante de Boltzmann, χ_a pode ser a susceptibilidade a alto campo.

- Energia gravitacional

$$E_g = \Delta\rho VgL, \quad (1.19)$$

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

$$d_{max.} < \left(\frac{6k_B T}{\pi\Delta\rho gL}\right)^{\frac{1}{3}}. \quad (1.20)$$

- Forças de Van der Walls

As forças de Van der Walls surgem espontaneamente entre partículas neutras devido à flutuação de cargas elétricas, que estão sempre presentes. A força representa a interação quântica devido às oscilações dos elétrons no material induzindo dipolos oscilantes. Devido à variação do campo do dipolo elétrico com r^{-3} , o gradiente de campo varia com r^{-4} . Se a polarização é proporcional ao campo, dependendo de r^{-3} , então as forças variam com r^{-7} e a energia com r^{-6} . Isto encaixa-se no modelo de London que prevê uma lei inversa de sexta potência entre pontos das partículas. Hamaker estendeu a teoria para aplicar a esferas idênticas e obteve a expressão de energia de flutuação de dipolos(1.21) [6].

$$E_V = -\frac{A}{6} \left[\frac{2}{x^2 + 4x} + \frac{2}{(x+2)^2} + \ln \frac{x^2 + 4x}{(x+2)^2} \right], \quad (1.21)$$

onde x é a distância de superfície-a-superfície, A é a constante de Hamaker, que é obtida a partir das propriedades dielétricas das partículas e do meio utilizando a expressão abaixo:

$$A = \frac{3}{4} k_B T \left(\frac{\varepsilon_p - \varepsilon_s}{\varepsilon_p + \varepsilon_s} \right)^2 \frac{3h\nu_c(n_p^2 - n_s^2)^2}{16\sqrt{2}(n_p^2 - n_s^2)^{\frac{2}{3}}}. \quad (1.22)$$

onde ε_p , ε_s , h , ν_c , n_p e n_s são, respectivamente, a constante dielétrica da partícula, a constante dielétrica do solvente, a constante de Planck, a frequência característica de adsorção, o índice de refração da partícula e o índice de refração do solvente. Para Fe , Fe_2O_3 , ou Fe_3O_4 em hidrocarbonetos, $A = 10^{-19} \text{N}\cdot\text{m}$ [6].

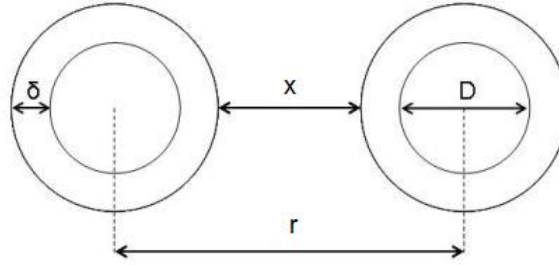


Figura 1.8: Esquema ilustrativo de duas partículas de FM, onde δ é a espessura da cobertura de proteção, x é a distância entre as superfícies das partículas e r é a distância centro-a-centro.

- Gradiente de campo magnético

Considere um FM estável submetido a um gradiente de campo magnético externo. As partículas são atraídas para a região de maior intensidade de campo magnético ao mesmo tempo em que a energia térmica tenta neutralizar a ação do campo proporcionando a mesma probabilidade delas ocuparem qualquer lugar dentro do reservatório. A energia magnética $\mu_0 M H V$ representa o trabalho reversível necessário para levar uma partícula magnética de um ponto no fluido com campo H para outro ponto no fluido onde o campo é nulo (1.23) [6]:

$$W = - \int_H^0 \left(\mu_0 M \frac{dH}{ds} V \right) ds \approx \mu_0 M H V. \quad (1.23)$$

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

$$\frac{k_B T}{\mu_0 M H V} \geq 1. \quad (1.24)$$

Rearranjando as variáveis e considerando o volume de uma esfera tem-se uma expressão para o diâmetro máximo da nanopartícula em suspensão em um colóide estável (1.25):

$$d \leq \left(\frac{6 k_B T}{\pi \mu_0 M H} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (1.25)$$

1.2.2 Tratamentos da superfície das nanopartículas

Conforme foi mencionado anteriormente a atração de Van der Waals apresenta um grande problema, pois causa a aglomeração das nanopartículas nos fluidos magnéticos comprome-

tendo sua estabilidade. Assim, existem mecanismos como o tratamento das superfícies das nanopartículas para minimizar a ação das interações de Van der Waals. Existem dois meios carreadores para os quais as partículas são preparadas de modo a manterem uma suspensão coloidal estável: apolar e polar.

- Meio apolar

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

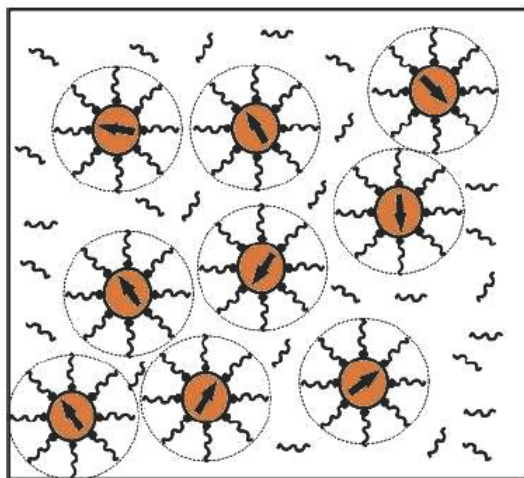


Figura 1.9: Representação de FMS em meio apolar.

- Meio polar

Neste meio carreador o solvente pode ser, por exemplo: água, metanol, etanol e etileno glicol. Todos são solventes polares, sendo que a água é o mais utilizado deles. O processo de tratamento da superfície das nanopartículas pode ser de dois tipos distintos: recobrimento com camada elétrica ou com dupla camada molecular, dando origem aos fluidos magnéticos iônico (FMI) e surfactados (FMS), respectivamente.

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

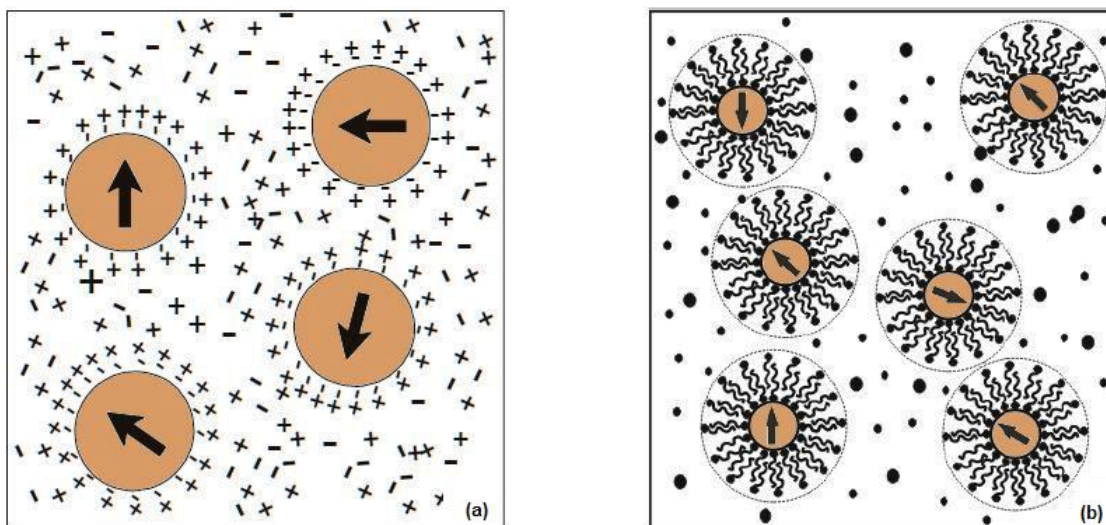


Figura 1.10: Representação de tipos de FM num meio polar: (a) FMI; (b) FMS.

1.2.3 Síntese

Existem dois métodos clássicos de preparação de FM; o método de moagem e o método químico. O método de moagem é o método mais antigo e os primeiros a utilizá-lo foram Papell [4] e Rosensweig [6]. Nos dias atuais o método de moagem não é mais utilizado devido ao elevado tempo de preparação e à grande dispersão em diâmetros apresentada pelas nanopartículas, comprometendo a estabilidade do fluido magnético. Já o método químico, utilizado por Reimers e Khalafalla [4] é o mais indicado pois proporciona um maior controle das nanopartículas para obter os parâmetros desejados em um FM. Neste trabalho será abordada a segunda via devido ter sido este o método utilizado na preparação das amostras

estudadas.

As nanopartículas de ferritas magnéticas podem ser sintetizadas pelo método de coprecipitação de íons metálicos em meio aquoso. FMIs podem ser obtidos pela dispersão das nanopartículas magnéticas em água ou em soluções aquosas ácidas ou básicas, obtendo-se uma suspensão coloidal estabilizada por repulsão eletrostática. FMSs (em meio orgânico) estabilizados por repulsão estérica podem ser preparados fazendo-se a dispersão, em solventes orgânicos, das nanopartículas magnéticas cujas superfícies são previamente funcionalizadas com moléculas contendo terminações apolares. Esses solventes orgânicos podem ser tais como: tolueno, hexano, ciclohexano, e outros solventes derivados de petróleo. No presente trabalho o FMS foi preparado em tolueno e o FMI foi preparado em meio aquoso ácido.

As nanopartículas de maghemita foram preparadas a partir da oxidação de nanopartículas de magnetita. As nanopartículas de magnetita, por sua vez, foram preparadas a partir da hidrólise alcalina de íons de ferro divalente Fe(II) e trivalente Fe(III) em meio aquoso na proporção 1:2. 100 mL de soluções 0,5 mol/L (ferro divalente) e 0,1 mol/L (ferro trivalente) foram misturadas, sob agitação mecânica. À solução resultante foram adicionados 100 mL de solução aquosa de NH_3 a 28% (concentrado de amônia). Um precipitado preto foi instantaneamente formado. O sistema continuou sob agitação à temperatura ambiente por 20 minutos. As partículas de Fe_3O_4 produzidas pelo método descrito anteriormente [10] foram oxidadas à fase de maghemita (γ - Fe_2O_3) empregando o procedimento descrito na literatura [11]. Para promover a oxidação das partículas de magnetita foram adicionados 80 mL de uma solução aquosa de HNO_3 (ácido nítrico) 2,0 mol/L e 120 mL de uma solução aquosa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de ferro) 0,35 mol/L. Em seguida, a mistura foi aquecida até a temperatura de 96 ° C por 2 horas. Após o referido período houve a mudança da coloração negra das nanopartículas de magnetita para coloração marrom, evidenciando-se a oxidação para a fase de maghemita. As nanopartículas foram decantadas com a ajuda de um magneto e redispersas em água para a obtenção de um fluido magnético iônico. Para a produção do fluido surfactado as nanopartículas tiveram as superfícies funcionalizadas com ácido oléico e redispersas no solvente orgânico tolueno. O esquema da síntese está descrito na figura (1.11).

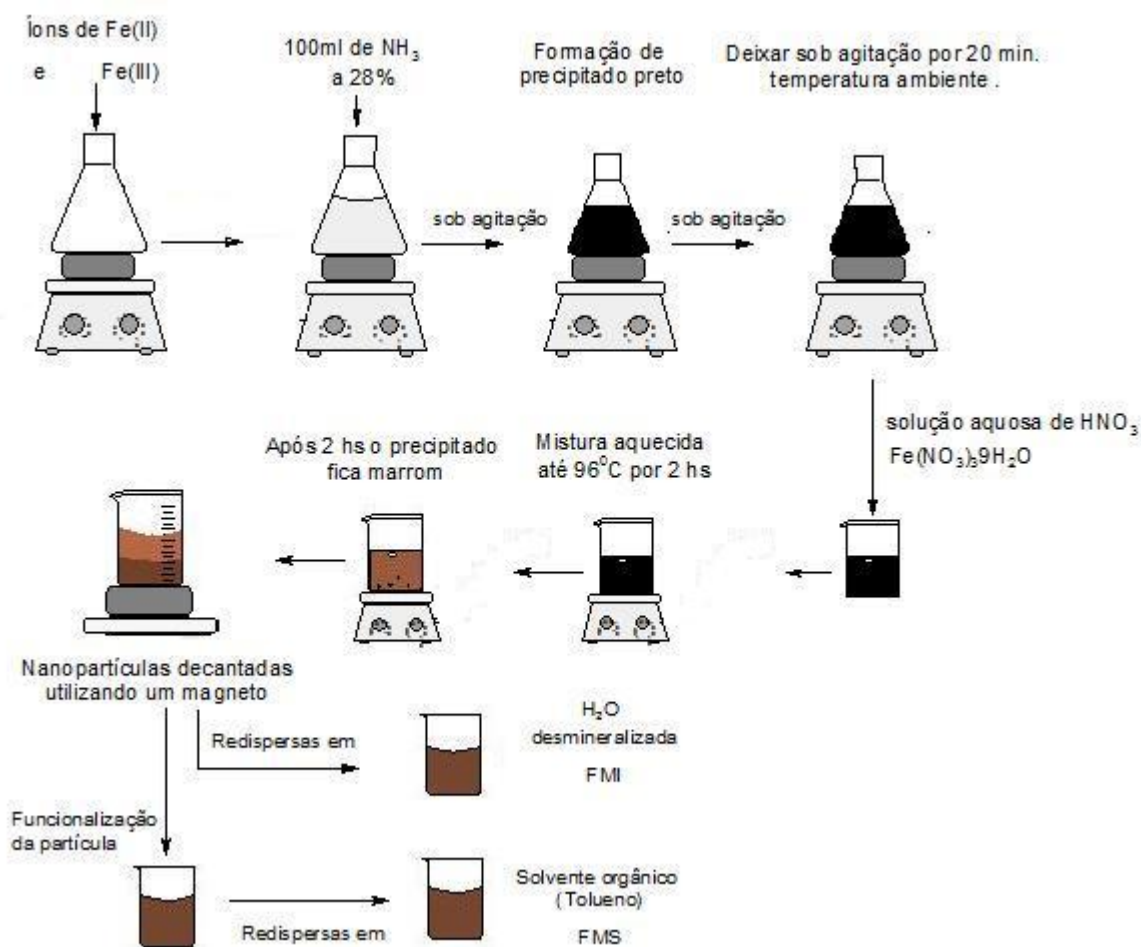


Figura 1.11: Ilustração do processo de síntese dos FMI e FMS estudados.

1.2.4 Propriedades estruturais e magnéticas

As propriedades magnéticas de sólidos são importantes e as tentativas de compreendê-las, levaram a um profundo conhecimento sobre a estrutura fundamental de muitos sólidos, tanto metálicos quanto não metálicos. Além do interesse fundamental em propriedades magnéticas de sólidos, existe um grande interesse nas aplicações de materiais magnéticos [12].

Sabe-se que todas as substâncias possuem comportamento magnético em todas as temperaturas, sejam elas sólidas, líquidas ou gasosas, o que torna o magnetismo uma propriedade básica de qualquer material. Estas propriedades podem variar de material para material e de acordo com as condições externas. Assim, podemos classificá-los de acordo com a forma como respondem quando submetidos a um campo magnético em determinadas temperaturas; a esta resposta do material damos o nome de susceptibilidade magnética (χ) e, associada a ela, temos a permeabilidade magnética (μ), que é o grau de magnetização de um material em resposta a um campo magnético. A susceptibilidade magnética pode variar de 10^{-5} até

10^6 , e temos a seguinte classificação básica [7]:

materiais com $\chi < 0$ e $\mu < 1$, são ditos diamagnéticos;

materiais com $\chi > 0$ e $\mu > 1$ são ditos paramagnéticos ou antiferromagnéticos;

materiais com $\chi \gg 0$ $\mu \gg 1$ podem ser ferromagnéticos ou ferrimagnéticos.

De uma forma simples podemos definir cada uma destas propriedades como:

Diamagnetismo: corresponde ao tipo mais fraco de resposta magnética de um sistema; ela é negativa e da ordem de $\chi_m \sim 10^{-5}$. O diamagnetismo está presente em todos os materiais, mas só é observado quando não existem outros tipos de comportamentos magnéticos superpostos. Nos materiais diamagnéticos, os átomos possuem momento angular total nulo, ou seja, não possui momento de dipolo magnético intrínseco, ele é induzido pelo campo magnético externo (Lei de Lenz).

$$(J = L' + S = 0),$$

Onde L' é o momento angular orbital e S o momento de spin.

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

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

Antiferromagnetismo: Embora haja ordenamento magnético caracteriza-se por não apresentar magnetização espontânea macroscópica a baixas temperaturas. A magnetização e a susceptibilidade diminuem com a temperatura tendendo a zero abaixo de uma certa temperatura (T_N). Para temperaturas acima da temperatura de Néel (T_N) o material passa

a ter um comportamento paramagnético com uma temperatura de Curie-Weiss negativa. Os momentos magnéticos são iguais e estão acoplados antiparalelamente. Este comportamento foi previsto por Néel e foi confirmado através de experimentos de difração de nêutrons [12].

Ferrimagnetismo: Caracteriza-se por possuir momentos magnéticos que se opõem como os materiais antiferromagnéticos, em sub-redes diferentes, porém os momentos magnéticos possuem magnitudes diferentes o que faz permanecer uma magnetização espontânea. As ferritas foram os primeiros materiais onde se observou este comportamento. As ferritas cúbicas possuem estrutura spinel com 8 sítios tipo A (tetraédricos) e 16 sítios tipo B (octaédricos), sendo que todos os momentos dos sítios A são paralelos entre si assim como os dos sítio B, porém entre os dois sítios eles são antiparalelos.

As ferritas utilizadas em FMs são, geralmente, ferrimagnéticas e possuem estrutura espinélio cúbica com uma célula unitária cúbica (ver figura 1.12) composta por 32 átomos de oxigênio, com 64 interstícios, circundados por quatro íons de oxigênio que definem os sítios tetraédricos (A), e 32 interstícios circundados por seis íons de oxigênio que definem os sítios octaédricos (B), sendo que apenas 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos estão ocupados. A estrutura espinélio pode ser normal ou inversa. Considerada normal quando os cátions divalentes ocupam os sítios tetraédricos (A) e pela letra (B) os sítios octaédricos ocupados por cátions trivalentes. É considerada inversa quando todos os cátions divalentes tipo (A) ocupam os sítios octaédricos e metade dos cátions trivalentes do tipo (B) ocupam os sítios tetraédricos [12].

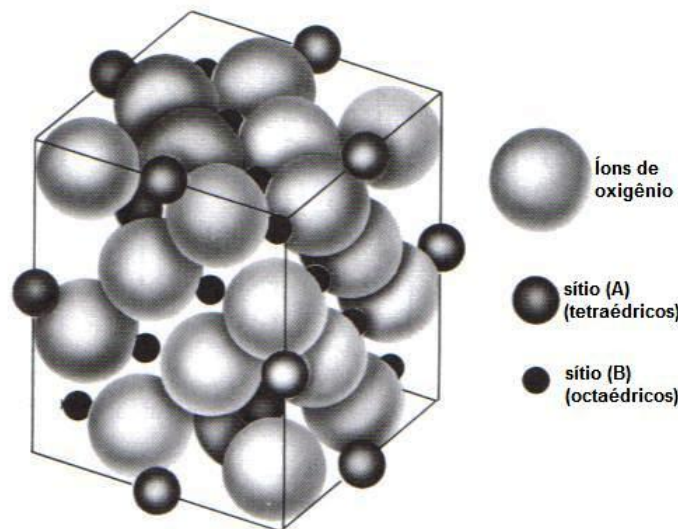


Figura 1.12: Estrutura cristalina espinélio normal[12]

A dureza magnética da maior parte dos materiais está relacionada à sua forma e/ou

anisotropia cristalina. Através de estudos destes efeitos, tenta-se fazer partículas essencialmente esféricas para eliminar as formas anisotrópicas ou partículas elipsoidais de um material que não tenha ou que seja baixa a anisotropia cristalina [7]. Assim, o comportamento magnética dos materiais varia de acordo com as suas propriedades gerais, isto pode ser observado na tabela (1.2).

Tabela 1.2: Propriedades gerais de alguns óxidos de ferro[13]

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

1.2.4.1 Superparamagnetismo e coercividade das partículas

Um material superparamagnético possui comportamento semelhante ao material paramagnético, porém com uma magnetização de saturação de cerca de duas ordens de grandeza maior (ver figura 1.13 abaixo).

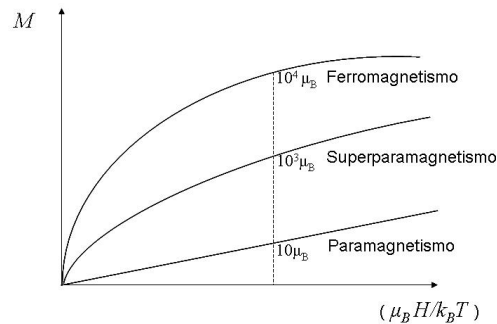


Figura 1.13: Representação qualitativa da magnetização de materiais ferromagnéticos, superparamagnéticos e paramagnéticos quando um campo magnético é aplicado sobre eles.

As nanopartículas superparamagnéticas possuem um diâmetro abaixo de um valor crítico ($d < d_c$), são chamadas de monodomínios e não apresentam campo coercivo (H_c) quando submetidas a um campo magnético seguindo a retirada deste, não apresentando portanto histerese. Na figura (1.14) pode-se observar o comportamento da coercividade das partículas de acordo com os diâmetros, ilustrando situação limite do comportamento para sistemas monodomínios e multidomínios.

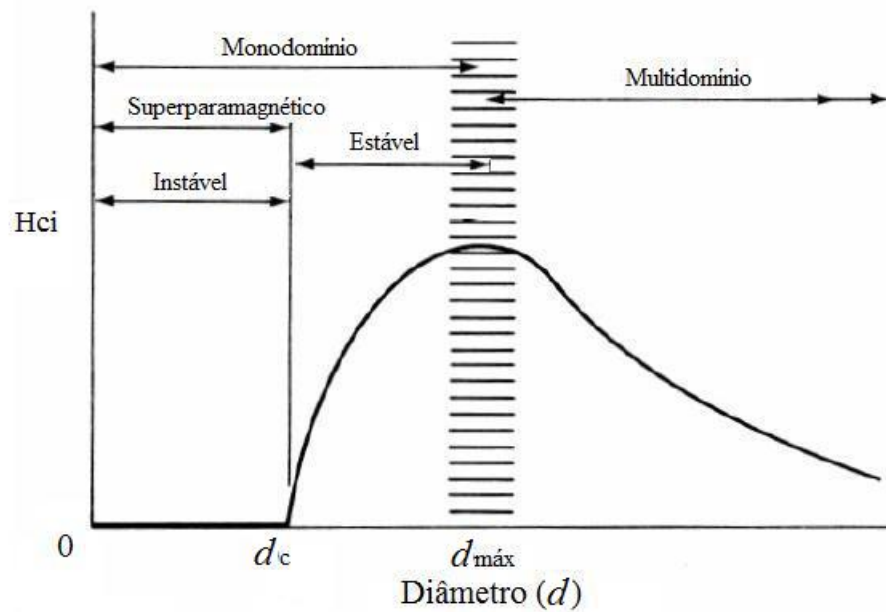


Figura 1.14: Variação esquemática da coercividade intrínseca H_{ci} com o diâmetro d da partícula [7].

Na maioria dos materiais a coercividade depende do tamanho das partículas e ela é experimentalmente encontrada pela aproximação dada por (1.26) [7].

$$H_{ci} = a + \frac{b}{d} \quad (1.26)$$

onde a e b são constantes.

Abaixo de um diâmetro máximo, aqui chamado de d_{max} , as partículas revelam uma estrutura de monodomínio e nesta faixa de tamanho a coercividade atinge um máximo, sendo que a coercividade H_{ci} aumenta segundo a expressão (1.26). Para partículas com diâmetros acima do d_{max} , chamadas de multidomínio, a coercividade H_{ci} diminui conforme a expressão

1.27 [7].

$$H_{ci} = g - \frac{h}{d^{3/2}}, \quad (1.27)$$

onde g e h são constantes.

Abaixo de um diâmetro crítico, aqui chamado de d_c , a coercividade é zero, por causa dos efeitos térmicos, que são fortes o suficiente para desmagnetizar espontaneamente um conjunto de partículas magnetizadas. Tais partículas são chamadas de superparamagnéticas [7].

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

Fluidos magnéticos submetidos a um campo magnético externo apresentam alinhamento dos momentos magnéticos com o campo. Ao retirar-se o campo aplicado os momentos magnéticos terão dois tipos de relaxação; relaxação Browniana e relaxação Néel, que depende da relação entre a energia térmica e a energia de anisotropia do material. A energia de anisotropia magnética é proporcional ao volume (KV) e, quando o volume é pequeno, a energia de anisotropia magnética da partícula aproxima-se da energia térmica ($k_B T$), e o vetor magnetização flutua como no caso clássico de um gás paramagnético. O momento magnético de uma partícula é $\mu = MV$, onde V é o volume da partícula [12].

- Relaxação Browniana

Ocorre devido à rotação das nanopartículas no meio em que estão inseridas quando, o momento magnético está bloqueado na direção do eixo de fácil magnetização (rotação é extrínseca). Para essa rotação o tempo de relaxação é dado pela expressão (1.28):

$$\tau_B = \frac{4\pi\eta(rh)^3 a}{kT}, \quad (1.28)$$

onde η é a viscosidade efetiva, rh o raio hidrodinâmico e a uma constante que depende da forma da partícula, para uma esfera $a = 1$ [4].

- Relaxação de Néel

Esse mecanismo ocorre em partículas monodomínio magnético. A relaxação Néel está relacionada com a flutuação térmica do momento magnético da partícula. Para o tempo de relaxação Néel de partículas esféricas tem-se a expressão (1.29):

$$\tau_N = \tau_0 \sqrt{\frac{KV}{kT}} \exp\left(\frac{KV}{kT}\right), \quad (1.29)$$

onde $\tau_0 \sim 10^{-9} s$ [4]. No caso do momento magnético não estar preso ao eixo de fácil magnetização, girando em relação ao mesmo (rotação intrínseca), tanto o mecanismo Browniano como o Néel podem contribuir para a magnetização, com o tempo de relaxação efetivo τ_{ef} dado pela equação abaixo (1.30):

$$\tau_{ef} = \frac{\tau_N \tau_B}{\tau_N + \tau_B}, \quad (1.30)$$

onde o mecanismo dominante será o que tiver o menor tempo de relaxação [7].

Capítulo 2

Preparação e Caracterização Microscópica e Estrutural do Material

2.1 Tratamento térmico da vermiculita

O valor comercial da vermiculita relaciona-se com a camada de moléculas de água que intercala as camadas de alumínio e silício na estrutura do mineral, pois responde pelo seu elevado índice de expansão sob tratamento térmico, apresentando densidade na forma natural entre 800 a 1.000 kg/m³ e na forma expandida na faixa de 80 a 140 kg/m³. A camada de moléculas de água, quando a vermiculita é aquecida de forma rápida, a temperaturas elevadas, transforma-se em corrente de ar quente e causa aumento no volume do mineral. Esse processo, chamado de expansão térmica, é feito por meio de fornos especiais a gás ou a óleo e confere ao produto final múltiplas aplicações industriais [1].

A vermiculita quando aquecida bruscamente a temperaturas de 800° - 1.100° C expande-se abruptamente na direção axial aumentando seu volume em até 20 vezes. Segundo a literatura, a água retirada por aquecimento até 150° C é reversível, podendo ser readsorvida da umidade do meio ambiente. No entanto, para aquecimento a temperaturas acima de 260° C a água removida causa esfoliação da vermiculita e a 870° C as hidroxilas são removidas. Não é recomendável que seja retirada toda a água da vermiculita, pois isto causa uma grande variação nas características físicas e mecânicas. Assim, no processo industrial, o forno deve ser controlado de forma a não permitir a redução da água abaixo de 5 a 6 % [14]. A seguir a figura (2.1) apresenta a vermiculita esfoliada e crua.

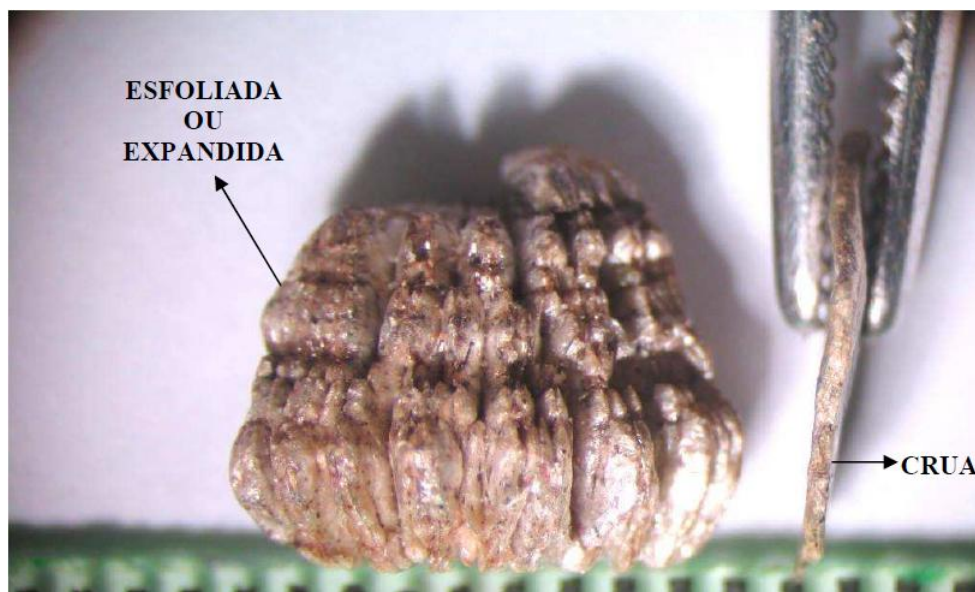


Figura 2.1: Vermiculita na forma expandida e crua [14]

Pode-se obter vermiculita expandida hidrofobizada a partir de um processo aperfeiçoado desenvolvido por Martins (PI9004025-2, de 08/08/1990; Martins), utilizando reagentes orgânicos derivados de silício, tais como etilsilicato, organohalogênicos, siloxanos e siliconas. Esses reagentes ao entrarem em contato com a vermiculita expandida, durante o seu resfriamento, logo após a expansão a uma temperatura que varia de 80° C a 400° C, a transforma em material hidrofóbico, ou seja hidrorepelente. O reagente orgânico interage fortemente com a superfície da vermiculita expandida, tornando-a apta a absorver, com mais eficácia, líquidos orgânicos como óleos e petróleo e seus derivados, de águas industriais ou de quaisquer tipo de águas contaminadas com estes líquidos imiscíveis em água. Neste trabalho, como já foi mencionado, foram introduzidas nanopartículas magnéticas via fluidos magnéticos, em vermiculita expandida (VN - vermiculita natural), para obtenção de dois tipos de nanocompósitos magnéticos à base de vermiculita.

2.2 Incorporação de nanopartículas magnéticas em vermiculita

O objetivo da incorporação de nanopartículas é a produção de vermiculitas expandidas magnéticas, usando fluidos magnéticos hidrofílicos e hidrofóbicos, onde o componente magnético é constituído de, por exemplo, magnetita (Fe_3O_4) e/ou maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). As vermiculitas expandidas magnéticas aqui compreendidas podem ser preparadas por diversas

metodologias que envolvem a incorporação de partículas magnéticas ao mineral, antes ou após a expansão por tratamento térmico. Um exemplo de metodologia de preparação é a incorporação de nanopartículas magnéticas à vermiculita expandida através da adsorção destas nanopartículas. Por este processo pode-se preparar vermiculitas expandidas magnéticas com características hidrofílicas, hidrofóbicas, ou ainda, que contenham funções químicas específicas para interação com íons metálicos e/ou moléculas orgânicas diversas. Características hidrofílicas podem ser conseguidas fazendo-se a adsorção de nanopartículas magnéticas em vermiculita expandida a partir de um fluido magnético aquoso. Características hidrofóbicas podem ser conseguidas fazendo-se a adsorção de nanopartículas magnéticas usando fluido magnético em solvente apolar.

Neste trabalho foram produzidas dois tipos de vermiculita expandida magnética, onde o componente magnético é constituído por magnetita e/ou maghemita. A vermiculita expandida foi imersa em um fluido magnético iônico, contendo nanopartículas magnéticas carregadas mantidas em suspensão por repulsão eletrostática, por 60 minutos, tempo suficiente para adsorção de nanopartículas pelo mineral. A separação do mineral do fluido remanescente após o processo de adsorção pode ser feita por decantação ou filtração, seguida de secagem ao ar ou em estufa resultando na obtenção de vermiculita expandida magnética, resultando na obtenção da amostra VFMI (vermiculita natural tratada com fluido magnético iônico). O processo de fabricação da vermiculita expandida magnética via fluido magnético em meio apolar utilizou nanopartículas recobertas com ácido oléico e dispersas em solvente orgânico (tolueno), VFMS (vermiculita natural tratada com fluido magnético surfactado). A quantidade de nanopartículas incorporadas na vermiculita pode ser variada, controlando-se a concentração de nanopartículas no fluido magnético ou fazendo-se mais de um ciclo de adsorção. O controle da quantidade de nanopartículas adsorvidas permite modular as propriedades magnéticas do nanocompósito magnético.

Uma terceira amostra foi preparada pelo seguinte processo: a vermiculita expandida recebeu um tratamento prévio com silicone, produzindo uma matriz mais hidrofóbica, para posteriormente ser imersa em fluido magnético iônico por um tempo semelhante ao processo anterior, até a adsorção das nanopartículas pelo mineral. A separação do mineral tratado do fluido remanescente após o processo de adsorção foi feita conforme descrito anteriormente, por decantação ou filtração, seguida de secagem ao ar ou em estufa, resultando na obtenção da vermiculita expandida magnética hidrofóbica, chamada de VSFI (vermiculita tratada com silicone e com fluido magnético iônico).

Foram obtidas amostras de vermiculitas expandidas magnéticas de granulometrias de 1, 2 e 5 mm para testes de remoção de petróleo espalhado sobre água. As vermiculitas expandidas magnéticas foram produzidas para serem acrescentadas ao óleo espalhado sobre

água e em seguida serem removidas com a ajuda de um imã. A quantidade de petróleo associado à vermiculita, que foi removido por grama de vermiculita expandida magnética, está apresentada na tabela (2.1), para cada granulometria empregada.

Tabela 2.1: Vermiculita magnética hidrofílica.

Granulometria de vermiculita expandida magnética VFMI	Quantidades de petróleo removido por grama de vermiculita magnética
1mm	3,3 g
2mm	3,8 g
5mm	3,7 g

*Teste realizado pelo nosso grupo de pesquisa (IF-UnB e IQ-UFG).

2.3 Caracterização de nanopartículas magnéticas por MET

O progresso dos conhecimentos em biologia, física, química e tecnologia depende, em grande parte, da observação direta da microestrutura de materiais. O poder de resolução do olho humano é de 0,2 mm, 200 000 nm, enquanto que os detalhes na microestrutura se estendem abaixo de 1 nm. O microscópio eletrônico, com o seu alto poder de resolução, permite a observação de partículas de dimensões nanométricas [2]. Assim, a microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada como a primeira técnica de caracterização dos FMs estudados, com partículas na escala de nanômetros, sendo de suma importância para as etapas seguintes de caracterização utilizadas neste trabalho.

As imagens de MET foram obtidas no Laboratório de Microscopia Eletrônica da UnB, utilizando o microscópio JOEL JEM 1011 com um poder de resolução da ordem de décimos de nanômetros. Para, coletar as imagens, os FMs (iônico e surfactado) foram diluídos em solventes. O processo de diluição do FM iônico foi fácil por ser à base de água, porém tivemos dificuldades para obter uma diluição do fluido surfactado devido à cobertura oleica das nanopartículas. Após o processo de diluição uma pequena quantidade de cada FM foi colocada separadamente em telinhas de cobre recobertas com uma película de formivar. Para serem observadas ao microscópio foi necessário deixar secar por 24 horas, pois no microscópio a amostra é colocada em uma câmara e submetida a alto vácuo. Após coletar as fotos necessárias fez-se a contagem das nanopartículas utilizando o programa IPEX 34, obtendo cerca de 1.200 partículas para o fluido magnético iônico e 1.000 para o fluido magnético surfactado, com o objetivo de obter informações sobre o diâmetro médio das nanopartículas

e a dispersão em diâmetro. Os dados foram apresentados na forma de histograma e utilizou-se a distribuição do tipo log-normal, dada pela expressão abaixo (2.1) para o ajuste dos dados.

$$P(d) = \frac{\exp(2\sigma^2)}{d\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{\ln^2\left(\frac{d}{d_M}\right)}{2\sigma^2}\right\}, \quad (2.1)$$

onde σ é a dispersão em diâmetro e d_M é o diâmetro médio. Utilizou-se o programa Origin 6.0 e Scientist para obter ajustes de d_m e σ satisfatórios.

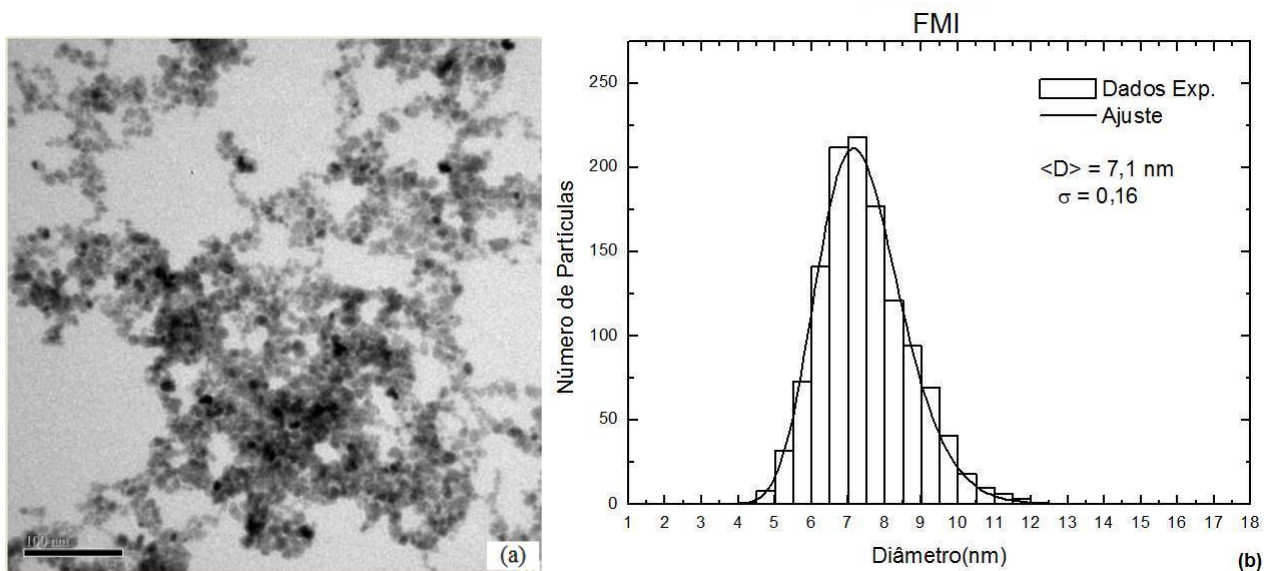


Figura 2.2: (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão(MET) do fluido magnético iônico; (b) Histograma da polidispersão das nanopartículas magnéticas do FMI obtido por MET. O melhor ajuste é representado pela linha contínua. O ajuste foi encontrado pela utilização de uma log-normal dada pela equação(2.1);

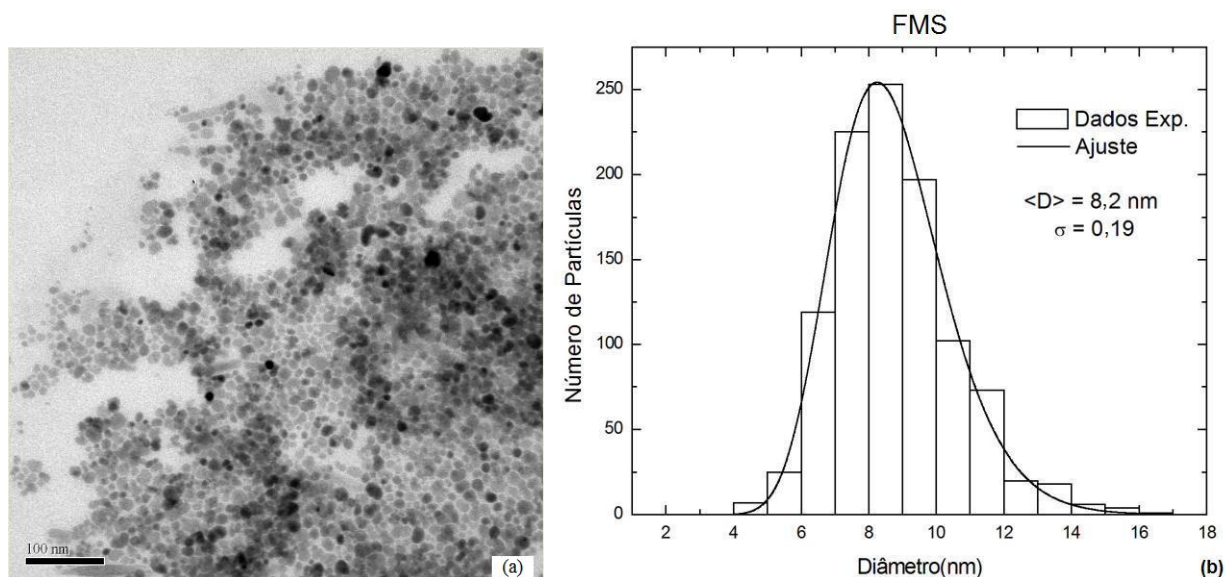


Figura 2.3: (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão(MET) do fluido magnético surfactado; (b) Histograma da polidispersão das nanopartículas magnéticas do fluido surfactado obtido por MET. O melhor ajuste é representado pela linha contínua. O ajuste foi encontrado pela utilização de uma log-normal dada pela equação(2.1);

Considerando o valor de σ podemos concluir que as partículas podem ser consideradas monodispersas pois sigma é menor que 0,20. Podemos observar também nas figuras (2.2) e (2.3) que as curvas são mais alargadas à direita, estando, portanto, dentro dos padrões dos dados encontrados na literatura. O diâmetro médio e a polidispersão obtidos para as nanopartículas dos fluidos magnéticos são dados na tabela (2.2) abaixo:

Tabela 2.2: Diâmetros médios e polidispersão das nanopartículas obtidos por MET

Amostra	$\langle D \rangle$ (nm)	σ
FMI	7,1	0,16
FMS	8,2	0,19

2.4 Caracterização de nanopartículas magnéticas e nanocompósitos por Raio-X

Raios-X são radiações eletromagnéticas cuja produção, em laboratórios, está associada à perda de energia de elétrons desacelerados [2].

Em um cristal, a célula unitária se encontra espacialmente reproduzida em todas as direções. Quando um reticulado cristalino é exposto a um feixe monocromático de raios-X cada cela unitária produz um efeito de difração intensificado por superposições em todas as direções, pois interferem construtivamente entre si. A frente de onda difratada é, portanto, anulada, exceto nas direções em que os efeitos das células unitárias vizinhas provocam uma interferência construtiva completa. Somente nessas direções preferenciais aparece um feixe difratado de raios-X. Assim, a imagem produzida, o diagrama de difração ou de interferência de raios-X, não é contínua e borrada, como a produzida por um líquido, e sim descontínua e nítida nos pontos em que houve interferência construtiva [2].

Os raios-X são muito utilizados na determinação da estrutura cristalina dos sólidos, pois possuem comprimento de onda da ordem de alguns Å, que é da mesma ordem do espaçamento entre os átomos em um cristal. Assim, esta técnica é utilizada para determinar a estrutura cristalina das nanopartículas e o diâmetro médio das mesmas através da largura de linha à meia altura da reflexão mais intensa, a mando da relação de Scherrer descrita pela equação(2.2):

$$\langle d_{RX} \rangle = 0,9 \frac{\lambda}{\Delta \cos\theta}, \quad (2.2)$$

onde λ é o comprimento de onda dos raios-X utilizado, θ é o ângulo correspondente à linha de difração mais intensa e Δ é a largura de linha à meia altura corrigida em relação a uma amostra padrão ($\Delta = B_{amost} - B_{pad}$ para ajustes utilizando função de lorentz), sendo que B_{pad} é a largura à meia altura da amostra padrão utilizada na calibração do aparelho).

A partir do difratograma as posições dos picos de difração são comparadas com valores de ficha padrão para identificar a estrutura cristalina da nanopartícula. As figuras (2.4; 2.5) apresentam os difratogramas das nanopartículas magnéticas com diâmetro médio calculado pela relação (2.2).

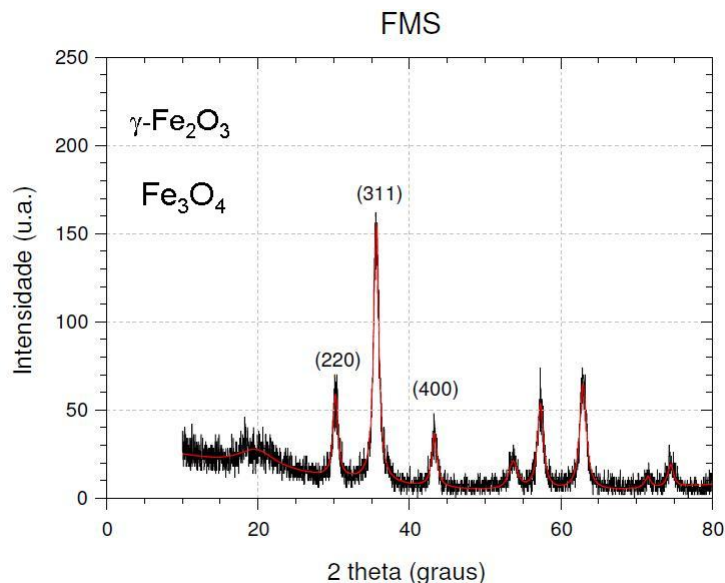


Figura 2.4: Difratoograma de nanopartículas magnéticas obtidas por secagem do FMS com diâmetro médio de 12,8 nm. A identificação de cada pico é feita de acordo com os índices de Miller(h, k, l). A linha sólida vermelha é o ajuste feito utilizando uma função de Lorentz.

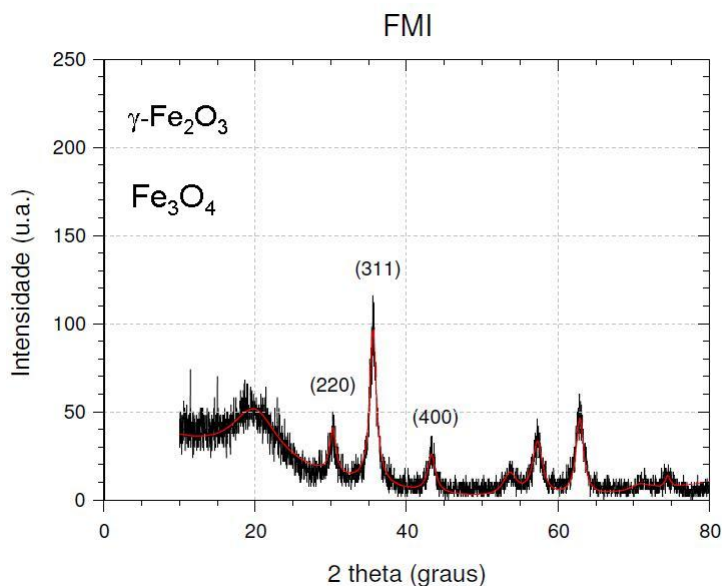


Figura 2.5: Difratoograma de nanopartículas magnéticas obtidas por secagem do FMI com diâmetro médio de 8,8 nm. A identificação de cada pico é feita de acordo com os índices de Miller(h, k, l). A linha sólida vermelha é o ajuste feito utilizando uma função de Lorentz.

Foram feitas medidas de raios-X das amostras na forma de pó de FMI, FMS, VN, VFMI, VFMS e VSFMI, utilizando o equipamento Shimadzu modelo XRD 600, com a radiação Cu - $K\alpha$, $\lambda = 1,54056$, 40kV e 30mA. Estas medidas foram feitas no laboratório de Difração

de Raio-X da Universidade Federal de Goiás, por Luciana Rebelo Guilherme. A tabela (2.3) apresenta alguns parâmetros obtidos por difração de raios-X para amostras estudadas comparando-os com valores de fichas padrão da JCPDS-ICDD de 1996. A análise dos dados da tabela (2.3) sugere a presença de duas fases magnéticas; magnetita e maghemita, as quais foram comprovadas pelas medidas de espectroscopia Mössbauer no trabalho de dissertação de Priscilla Paci Araujo [15] (veja tabela B.1 e B.2 no apêndice B.2).

Tabela 2.3: Parâmetros obtidos por difração de raio-X

Amostras:	FMS	FMI	VFMS	VFMI	VN	VSFMI
Diâmetros	12,8 nm	8,8 nm	7,2 nm	7,1 nm	7,2 nm	10,3 nm
Posição do pico (311)	35,618	35,578	35,094	35,223	34,889	35,455
Maghemita (pico 311)	35,631	35,631	35,631	35,631	35,631	35,631
Magnetita (pico 311)	35,423	35,423	35,423	35,423	35,423	35,423
Hematita (pico 311)	33,152	33,152	33,152	33,152	33,152	33,152

De acordo com Brown [16] os espaços entre as camadas dos minerais variam de acordo com o tipo de pré-tratamento. A vermiculita varia seu espaço basal dependendo do cátion utilizado na saturação. Outros fatores que afetam a expansão da intercamada são umidade relativa e carga da camada. Neste estudo, assim como em várias outras referências, é constatada a presença do óxido de ferro (Fe_2O_3) na vermiculita e identificado como sendo maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) por espectroscopia mössbauer, que supostamente é resultante da adsorção natural do meio ambiente onde estão localizados os depósitos de vermiculita.

Capítulo 3

Magnetização e Resultados Experimentais

3.1 Magnetometria de amostra vibrante

É através do magnetômetro de amostras vibrantes que obtemos para as amostras um valor de momento magnético. Assim, as medidas de magnetização vão fornecer informações dos óxidos de ferro que se encontram nas amostras estudadas. Tais fases de óxidos de ferro podem ser: magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e wüstita (FeO). A tabela (3.1) fornece algumas informações importantes destes óxidos.

Tabela 3.1: Propriedades óxidos de ferro[13]

Mineral	Hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Magnetita Fe_3O_4	Maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Wüstita FeO
Densidade(g/cm^3)	5,26	5,18	4,87	5,9-5,99
Coloração	vermelha	preta	marrom avermelhada	preta
Ordenamento magnético	fracamente ferromagnético ou antiferromagnético	ferrimagnético	ferrimagnético	antiferromagnético
Temp. de Néel (K)				203-211
Temp. de Curie (K)	956	850	820-986	

De acordo com as informações obtidas a partir de medidas da magnetização do material particulado, em diferentes temperaturas, é possível entender o comportamento magnético das partículas e das interações entre elas. Conforme já foi mencionado no primeiro capítulo as propriedades magnéticas sofrem influências da variação de temperatura. Na variação da magnetização em função da temperatura podemos identificar temperaturas de transição como

por exemplo: temperaturas de bloqueio, temperatura de Curie (T_C) e temperatura de Néel (T_N), que são importantes para a compreensão do ordenamento dos momentos magnéticos das partículas. A demais, medidas de magnetização em função de campos magnéticos aplicados são usadas para revelar o comportamento diamagnético, paramagnético, superparamagnético, ferromagnético, ferrimagnético e antiferromagnético. Através deste comportamento podemos enriquecer as informações obtidas das fases dos óxidos de ferro incorporados em matrizes hospedeiras (vermiculita) estudadas através das técnicas de caracterização estrutural e espectroscopia Mössbauer (realizadas no trabalho de dissertação de Priscilla Paci Araujo [15]).

3.1.1 Aparato experimental

Segundo a literatura Simon Foner conhecido como o inventor do magnetômetro de amostra vibrante, após a publicação do artigo “Vibrating Sample Magnetometer” em 1959, embora ele tenha feito referência a um trabalho não publicado de H. Pltkin de 1951 [17]. Mais tarde Foner teve sua contribuição científica confirmada devido a um outro trabalho publicado na mesma revista sobre maiores detalhes da técnica de magnetização estática (DC) [17]. O método de amostra vibrante desenvolvido por Foner é baseado na mudança de fluxo magnético nas bobinas sensoras quando a amostra vibra próximo a ela e sob a ação de um campo externo. A amostra é fixa na ponta da haste e esta fixa pela outra extremidade em um dispositivo vibratório. A variação temporal e periódica do momento magnético da amostra na região da bobina sensora induz uma força eletromotriz (fem) na mesma, proporcional ao valor do momento magnético da amostra. Esta oscilação da amostra (momento magnético efetivo induzido pelo campo magnético externo) induz um sinal nas bobinas, $S = cte \times \mu_{eff}$, onde μ_{eff} é o momento magnético efetivo, e a constante pode ser o volume ou a massa do material. Na figura 3.1 temos, por exemplo, esquematicamente os componentes que formam um magnetômetro de amostra vibrante (MAV).

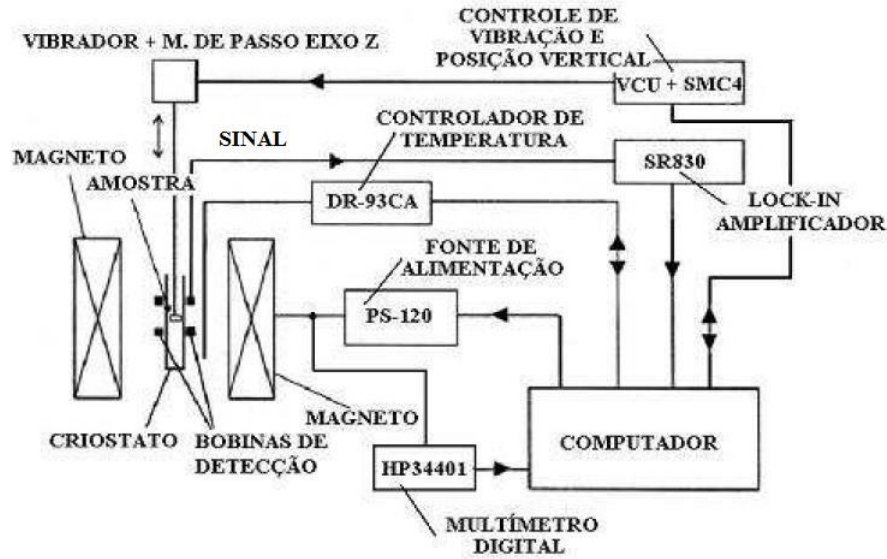


Figura 3.1: Diagrama esquemático dos diferentes componentes do MAV [17]

3.1.2 Modelo de Energia de Barreira

Considerando o modelo de Strikman-Wohlfarth [18] a energia associada ao potencial da barreira de inversão do momento magnético (E_B) de uma partícula de volume V e magnetização na ausência de relaxação intrínseca (M_{nr}) é estimada pela expressão(3.1).

$$E_B = E_{B0} + H'_i M_{nr} V \tanh \left[\frac{H'_i M_{nr} V}{k_B T} \right], \quad (3.1)$$

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

Para interações fracas, a \tanh na equação (3.1) tende para o argumento da função e a energia de barreira no modelo Shtrinkman-Wohlfarth(3.1) é dada pela equação(3.2).

$$E_B = E_{B0} + \frac{(H'_i M_{nr} V)^2}{3k_B T}, \quad (3.2)$$

que pode ser reescrita pela equação(3.3).

$$\frac{E_B}{k_B T} = \frac{E_{B0}}{[k_B (T - T_0)]}, \quad (3.3)$$

com

$$T_0 = \frac{(H'_i M_{nr} V)^2}{3k_B E_{B0}}. \quad (3.4)$$

A equação (3.3) é válida somente se $T_0 \ll T$. Então, T_0 não pode corresponder a uma temperatura em que $\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{E_{B0}}{k_B(T-T_0)}\right]$ diverge. Esta é uma temperatura fenomenológica, que não pode ser relacionada com uma temperatura de transição.

Usando o modelo Dormann, Bessais e Fiorani (DBF) [19], e limitando as interações aos vizinhos mais próximos, o que representa cerca 90% do efeito total, obtemos a expressão (3.5).

$$E_B = E_{B0} + n_1 a_1 M_{nr}^2 V L \left[\frac{a_1 M_{nr}^2 V}{k_B T} \right], \quad (3.5)$$

onde n_1 é o número de vizinhos mais próximos, $a_1 \approx \frac{Cv}{\sqrt{2}}$ (Cv é o volume das partículas na amostra) e L é a função Langevin de primeira ordem. Podemos observar que as equações (3.1) e (3.5) são similares. As equações (3.1) e (3.5) são idênticas para dímeros ($n_1 = 1$) acoplados, onde $H_i = a_1 M_{nr}$.

3.1.3 Modelo de análise utilizado para curvas $M \times H$

O modelo utilizado para a análise das curvas de magnetização neste trabalho é o mesmo utilizado no trabalho de doutorado, em fase de elaboração, de Leandro Carlos Figueiredo, para o sistema da albumina contendo nanopartículas de maghemita. As curvas de magnetização foram ajustadas utilizando um modelo descrito por uma função Langevin de primeira ordem “modificada” desenvolvido por K. Skeff Neto e P. C. Morais, pois é um sistema semelhante à vermiculita natural tratada com FMI, conforme pode ser observado nos gráficos mostrados na figura (3.2).

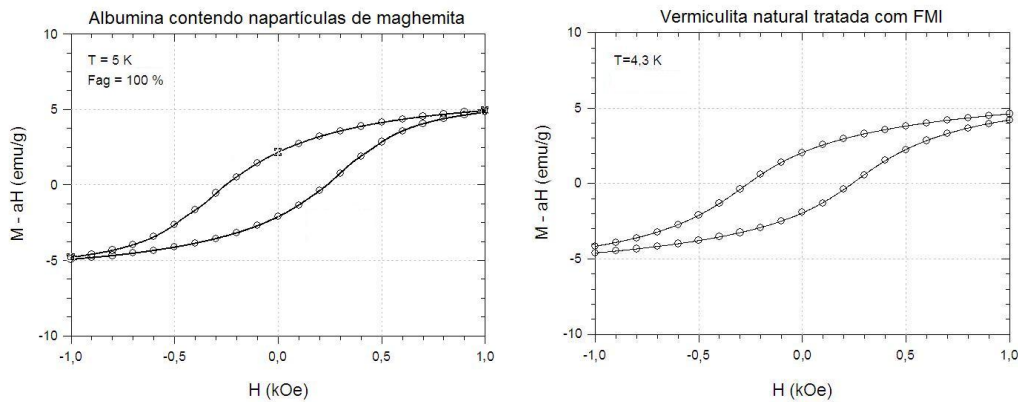


Figura 3.2: Albumina e vermiculita, ambas contendo nanopartículas

Neste modelo leva-se em consideração aglomerado de partículas [20] e não somente partículas isoladas. As curvas de magnetização ($M \times H$) foram ajustadas aos dados experimentais pela expressão (3.6).

$$M(T, H) = aH + M_s^s \int_0^\infty [L(X_p)Y_p + L(X_a)Y_a + L(X_b)Y_b]P(D)dD, \quad (3.6)$$

onde $D = d$ e

$$L(X_i) = \coth(X_i) - \frac{1}{X_i}, \quad (3.7)$$

A expressão (3.7) é a função Langevin e $X_i = X_p, X_a e X_b$

sendo que

X_p - partículas isoladas;

$X_a e X_b$ - são interações de partículas do tipo A e do tipo B respectivamente;

Y_i para $i = p, a$ e b é a concentração de partículas isoladas e dos tipos de agregados, portanto, $Y_p + Y_a + Y_b = 1$ ou 100%, onde Y_a são agregados do tipo A, Y_b são agregados do tipo B.

H é o campo magnético aplicado, a do termo aH representa a contribuição diamagnética do material hospedeiro (vermiculita) ou (χ_a) uma contribuição da susceptibilidade a alto campo [9], ou (χ_a) susceptibilidade do ordenamento antiferromagnético da vermiculita natural [21];

Temos que o argumento X_p é dado por:

$$X_p = \frac{\mu_p H}{k_B T}.$$

onde $\mu_p = \frac{\pi M_s^p d^3}{6}$ é o momento magnético de cada partícula isolada, M_s^p é a densidade de magnetização da partícula que pode ser escrita como $M_s^p = M_s^s \rho$, onde ρ é a densidade de massa que tem o valor de $4,87 \text{ g cm}^{-3}$ para a maghemita [13, 9] e M_s^s é a magnetização de saturação;

E para partículas agregadas do tipo A e B, o argumento X_i é dado pela expressão abaixo (relacionada com interação de dipolo):

$$X_i = \left[Q_i \mu_p + \frac{(Q_i \mu_p)^2}{r^3} \right] \frac{(H - H_i)}{k_B T}. \quad (3.8)$$

onde Q_i é o número de partículas agregadas e $(H - H_i)$ é o campo efetivo, com H sendo o campo externo e H_i o campo de interação.

Substituído $r = d$ na equação (3.8) temos:

$$X_i = Q_i \mu_p \left\{ 1 + \left(\frac{\pi}{6} Q_i M_s^p \right) \right\} \frac{(H - H_i)}{k_B T}.$$

Assim o argumento X_a e X_b (*interações entre partículas*) da Langevin (3.6) é descrito abaixo pela equação (3.9 e 3.13).

$$X_a = Q_a \mu_p \left\{ 1 + \left(\frac{\pi}{6} Q_a M_s^p \right) [g_a(H) + F_a(H)] \right\} \frac{(H - H_i)}{k_B T}, \quad (3.9)$$

onde incluiu-se a soma de duas funções $g_a(H)$ e $F_a(H)$, sendo que:

$$g_a(H) = B + \frac{A}{H - H_i},$$

com B e A constantes, onde B depende do campo efetivo e está relacionado com o comportamento linear na função e A independe do campo efetivo e está relacionado com a magnetização remanente.

$$Q_a \geq 2,$$

$$F_a(H) = f_a(H) \tanh \left[Q_a M_s^p V \frac{(H - H_i)}{k_B T} \right]. \quad (3.10)$$

esta função é o termo de interação, dada pela multiplicação de uma função $f_a(H)$ que está relacionada com a susceptibilidade rotacional dos momentos magnéticos multiplicada a uma \tanh à exemplo do modelo proposto por Strikman-Wohlfarth.

Para os dados experimentais da vermiculita natural ($M \times H$) nas temperaturas 4,3 K, 100,3 K e 298,4 K e para o FMI ($M \times H$) a 4,3 K:

$$F_a(H) = f_a(H). \quad (3.11)$$

Ver na seção anterior, equações da energia de barreira para interações fracas de partículas, onde $E_b = E_{b0} + E_{bi}$.

Sendo que para campo magnético $H \leq 0$ e $H > 0$ a função $f_a(H)$ é dada por:

$$f_a(H) = A_1 + A_2 [1 - \tanh^2(Y)],$$

com A_1 e A_2 duas constantes, sendo que A_2 multiplica uma função assimétrica. Temos que:

$$Y = (y_a + y_b),$$

$$y_a = \frac{H m a}{(H - H_i)},$$

$$y_b = \frac{1}{y_a}.$$

sendo que Hma fornece valores do máximo da permeabilidade.

Para campo magnético $H > 0$, $f_a(H)$ pode ser uma log-normal expresso como a equação (3.12).

$$f_a(H) = A_1 + A_2 \left\{ \exp \left[\frac{-\ln^2 \left(\frac{H}{Hma} \right)}{2\sigma_H^2} \right] \right\}. \quad (3.12)$$

Para o argumento X_b :

$$X_b = Q_b \mu_p \left\{ 1 + \left(\frac{\pi}{6} Q_b M_s^p \right) [g_b(H) + F_b(H)] \right\} \frac{(H - H_i)}{k_B T}, \quad (3.13)$$

onde

$$g_b(H) = g_a(H),$$

$$Q_b = 2,$$

$$F_b(H) = f_b(H) \tanh \left[Q_b M_s^p V \frac{(H - H_i)}{k_B T} \right]. \quad (3.14)$$

Para os dados experimentais da vermiculita natural ($M \times H$) nas temperaturas 4,3 K, 100,3 K e 298,4 K e para o FMI ($M \times H$) a 4,3 K:

$$F_b(H) = f_b(H), \quad (3.15)$$

$$f_b(H) = B_1 + B_2 \left[\frac{\sigma_b^2}{[\sigma_b^2 + (H + Hmb)^2]} + \frac{\sigma_b^2}{[\sigma_b^2 + (H - Hmb)^2]} \right]. \quad (3.16)$$

sendo que B_1 e B_2 são constantes, e B_2 multiplica duas funções de Lorentz.

Onde $B_1 = A_1 = 0$, para os dados experimentais da vermiculita natural ($M \times H$) nas temperaturas 4,3 K, 100,3 K e 298,4 K e para o FMI ($M \times H$) a 4,3 K.

3.2 Resultados Experimentais e Análise dos dados

As medidas de magnetização foram feitas para as amostras FMI, VN, VFMI, VFMS próximas das temperaturas de 4K, 100K, 300K.

Tabela 3.2: Diâmetros médios e polidispersão

	FMS	FMI	VFMS	VFMI	VN
Raio-X	12,8 nm	8,8 nm	7,2 nm	7,1 nm	7,2 nm *
MET	8,2 nm *	7,1 nm *	-	-	-
Sigma (σ)	0,19 *	0,16 *	-	-	-

Tabela 3.3: Valores de χ^2 obtidos nos ajustes de magnetização
Vermiculita natural

$\langle D \rangle$	σ_a e σ_b	T	χ^2_a	χ^2_b
6,5 nm	0,30	4,3 K	$5,20 \times 10^{-4}$	$6,45 \times 10^{-4}$
		20,2 K	$1,15 \times 10^{-4}$	$1,80 \times 10^{-4}$
		100,3 K	$2,23 \times 10^{-5}$	$7,30 \times 10^{-5}$
		298,4 K	$1,70 \times 10^{-4}$	$7,69 \times 10^{-5}$

Sub-índice (a) é $H_{C(-)}$ e (b) é $H_{C(+)}$

Vermiculita natural tratada com FMI

$\langle D \rangle$	σ_a e σ_b	T	χ^2_a	χ^2_b
7,1 nm	0,16	4,3 K	$1,13 \times 10^{-3}$	$5,47 \times 10^{-3}$
		100,3 K	$4,70 \times 10^{-3}$	$4,30 \times 10^{-3}$
		298,1 K	$7,29 \times 10^{-3}$	$5,25 \times 10^{-3}$

Sub-índice (a) é $H_{C(-)}$ e (b) é $H_{C(+)}$

Vermiculita natural tratada com FMS

$\langle D \rangle$	σ_a e σ_b	T	χ^2_a	χ^2_b
8,2 nm	0,19	4,3 K	$2,75 \times 10^{-3}$	$5,06 \times 10^{-3}$
		100,1 K	$4,72 \times 10^{-4}$	$2,02 \times 10^{-4}$
		295,2 K	$2,36 \times 10^{-3}$	$3,44 \times 10^{-3}$

Sub-índice (a) é $H_{C(-)}$ e (b) é $H_{C(+)}$

*A notação $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$ é utilizada para fazer referência ao trecho da curva de magnetização na variação de campo magnético de 20 kOe à -20 kOe chamado de trecho $H_{C(-)}$ e -20 kOe à 20 kOe trecho $H_{C(+)}$.

Nos ajustes de magnetização os valores utilizados para o diâmetro médio das nanopartículas e a polidispersão são descritos na tabela (3.2) obtidos por microscopia eletrônica de transmissão (MET) para as nanopartículas dos fluidos magnéticos, ou seja $\langle D \rangle = 8,2$ nm para VFMS e $\langle D \rangle = 7,1$ nm para FMI, VFMI, exceto para o valor utilizado na vermiculita

natural, onde utilizamos o diâmetro médio obtido por raio-x para obter um melhor ajuste, que em comparação com as outras amostras é similar quando obtido por raio-X. Para os ajustes de magnetização ($M \times H$), obtivemos para as somas dos quadrados (χ^2) os resultados apresentados na tabela (3.3).

Foi utilizado o programa Scientist para ajustar os dados experimentais e gerar os gráficos de magnetização ($M \times H$) e as tabelas (3.4, 3.5, 3.6 e 3.7). Podemos observar nas curvas de histerese das figuras (3.3, 3.4, 3.5 e 3.6), que os materiais apresentam campo coercivo (H_C) e magnetização remanente (M_R) em todos os casos, conseqüentemente *existem interações entre partículas (agregadas)*. Observa-se que *quando diminui a temperatura do material o campo coercivo e a magnetização remanescente aumenta*. Observa-se também que o valores do *campo coercivo e da magnetização remanescente para a vermiculita natural são menores que os obtidos para o FMI, VFMI e VFMS*.

Curvas de histereses da VN, FMI, VFMI e VFMS:

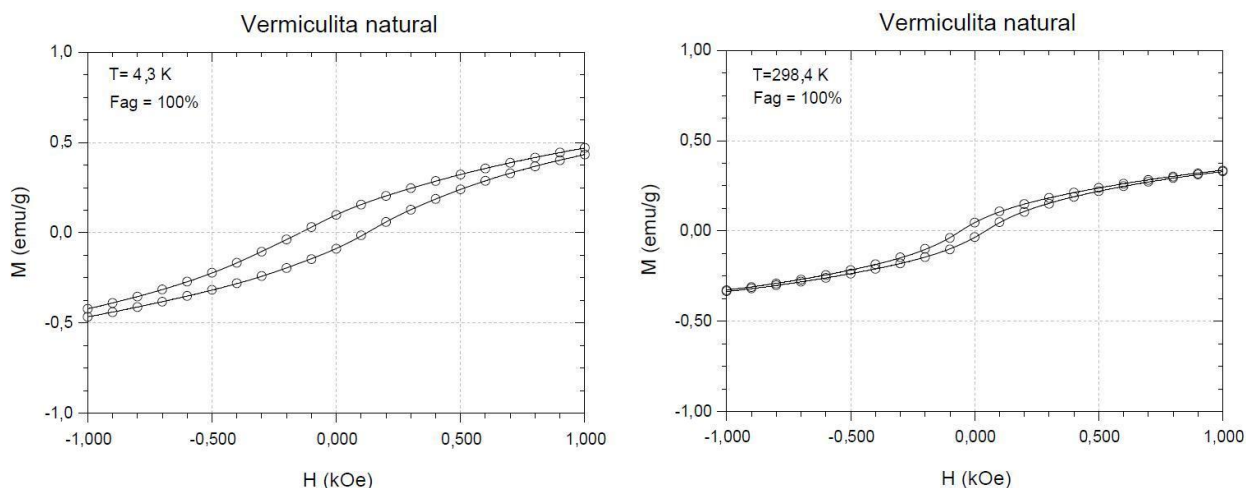


Figura 3.3: Curvas de histerese ($H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$) da vermiculita natural, dado experimental de magnetização (circulo), e curva do modelo (linha contínua é o ajuste utilizando a função “Langevin modificada” descrita pela equação 3.6) como uma função do campo aplicado H nas temperaturas e concentrações indicadas.

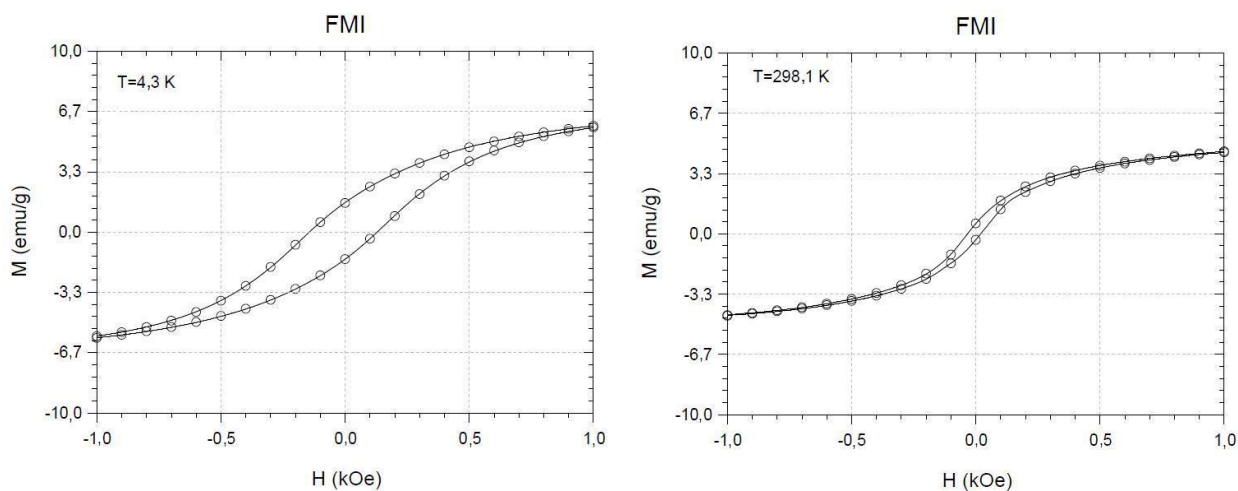


Figura 3.4: Curvas de histerese ($H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$) do FMI, dado experimental de magnetização (circulo), e curva do modelo (linha contínua é o ajuste utilizando a função “Langevin modificada” descrita pela equação 3.6) como uma função do campo aplicado H nas temperaturas e concentrações indicadas.

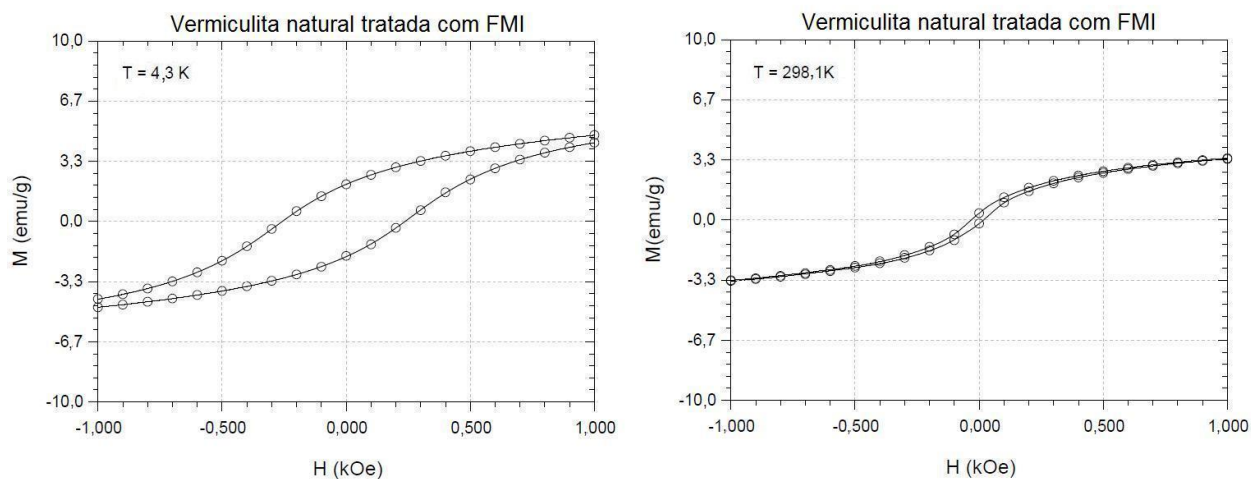


Figura 3.5: Curvas de histerese ($H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$) da vermiculita natural tratada com FMI, dado experimental de magnetização (circulo), e curva do modelo (linha contínua é o ajuste utilizando a função “Langevin modificada” descrita pela equação 3.6) como uma função do campo aplicado H nas temperaturas indicadas.

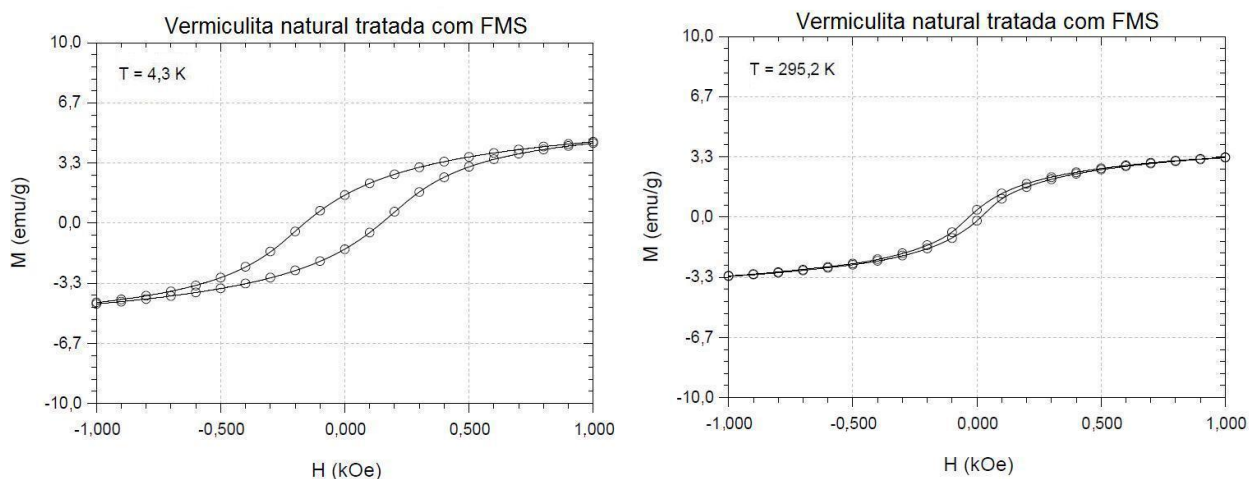


Figura 3.6: Curvas de histerese ($H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$) da vermiculita natural tratada com FMS, dado experimental de magnetização (círculo), e curva do modelo (linha contínua é o ajuste utilizando a função “Langevin modificada” descrita pela equação 3.6) como uma função do campo aplicado H nas temperaturas indicadas.

Observa-se nas curvas de magnetização ($M \times H$), figuras (3.7, 3.10, 3.13) e nas curvas normalizadas, figuras (3.8, 3.9, 3.11, 3.13), *à temperatura de 4,3 K, um comportamento magnético na vermiculita natural, diferente do comportamento observado na vermiculita tratada com FMI e FMS*. Observa-se também, nas curvas de magnetização ($M \times H$) nas figuras do apêndice A.1 (A.6, A.7, A.8 e A.9), *a mudança no comportamento magnético a medida que variamos a temperatura*.

Temos que levar em consideração que na estrutura da vermiculita natural existe a presença de ferro e no FMI e FMS a existência do óxido de ferro magnetita (Fe_3O_4) o qual apresenta comportamento ferrimagnético, além do óxido de ferro maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$) em todos os materiais estudados (ver tabelas de mösbauer B.1 e B.2 no apêndice). A diferença observada nas curvas de magnetização ($M \times H$), na temperatura de 4,3 K, para a vermiculita natural e para a vermiculita tratada com FMI e FMS é devido também a presença desses óxidos de ferro.

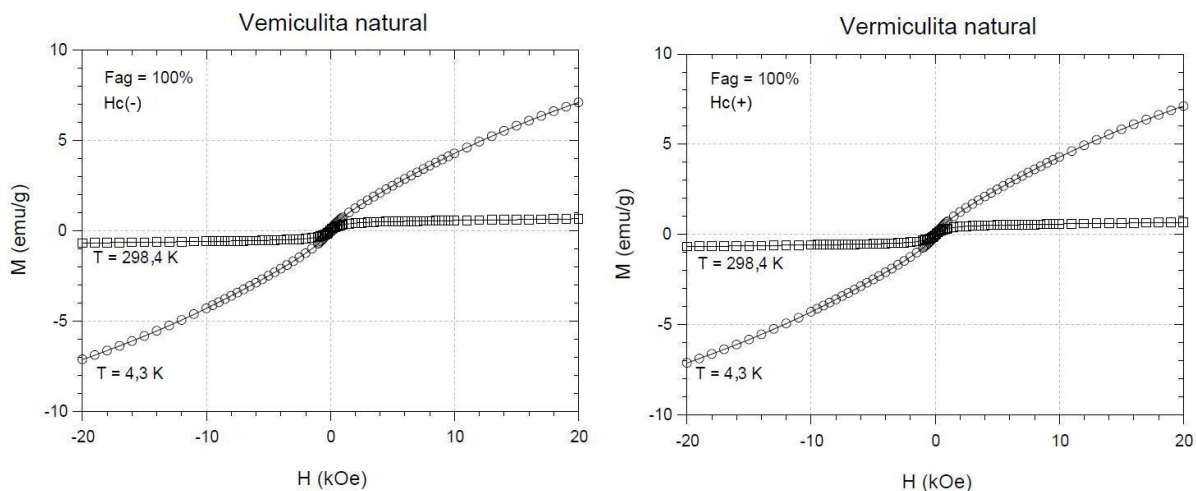


Figura 3.7: Dados experimentais de magnetização da vermiculita natural para $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$, nas temperaturas 4,3 K (círculo) e 298,4 K (quadrados) e o modelo (linha contínua) como uma função do campo aplicado H .

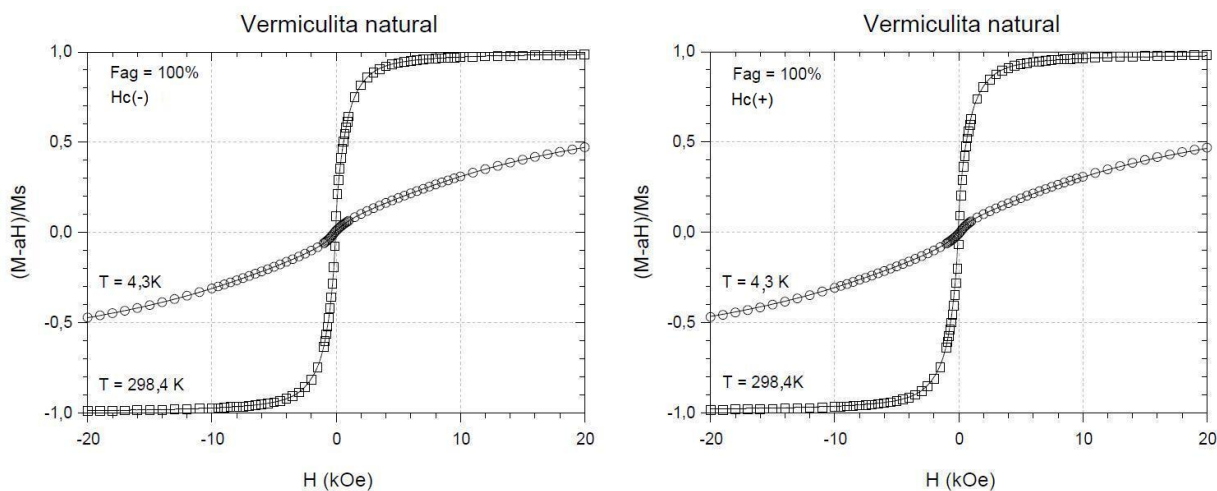


Figura 3.8: Dados experimentais de magnetização, normalizados ao M_s ajustado de cada curva, da vermiculita natural para $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$, nas temperaturas 4,3 K (círculo) e 298,4 K (quadrados) e o modelo (linha contínua) como uma função do campo aplicado H .

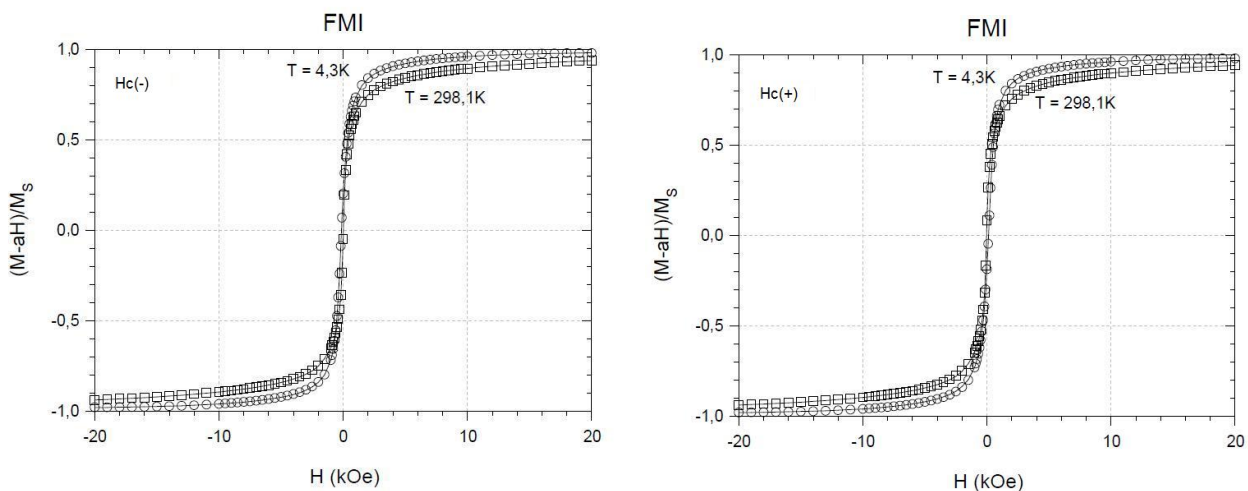


Figura 3.9: Dados experimentais de magnetização, normalizados ao M_s ajustado de cada curva, do FMI para $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$, nas temperaturas 4,3 K (círculo) e 298,1 K (quadrados) e o modelo (linha contínua) como uma função do campo aplicado H .

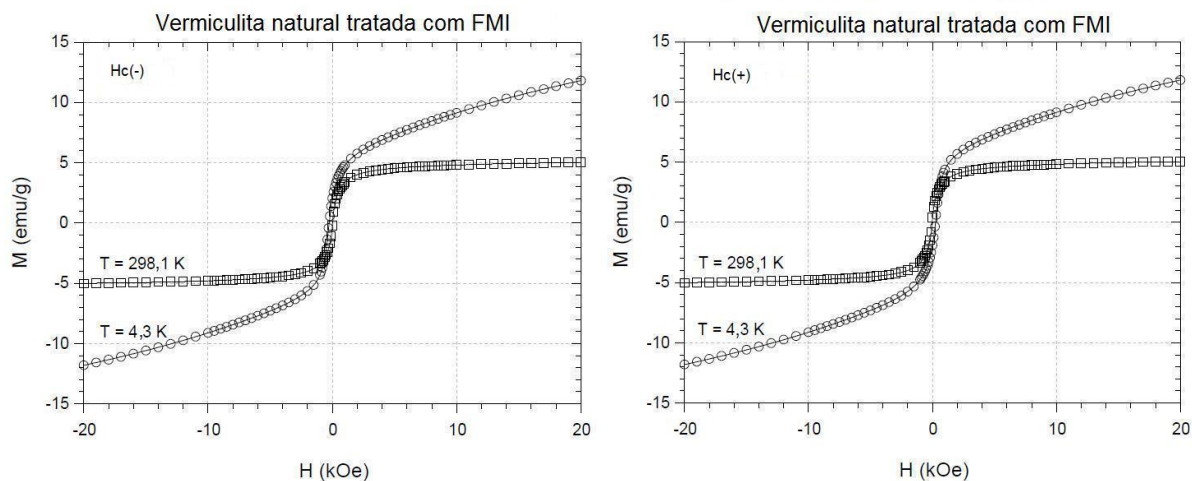


Figura 3.10: Dados experimentais de magnetização da VFMI para $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$, nas temperaturas 4,3 K (círculo) e 298,1 K (quadrados) e o modelo (linha contínua) como uma função do campo aplicado H .

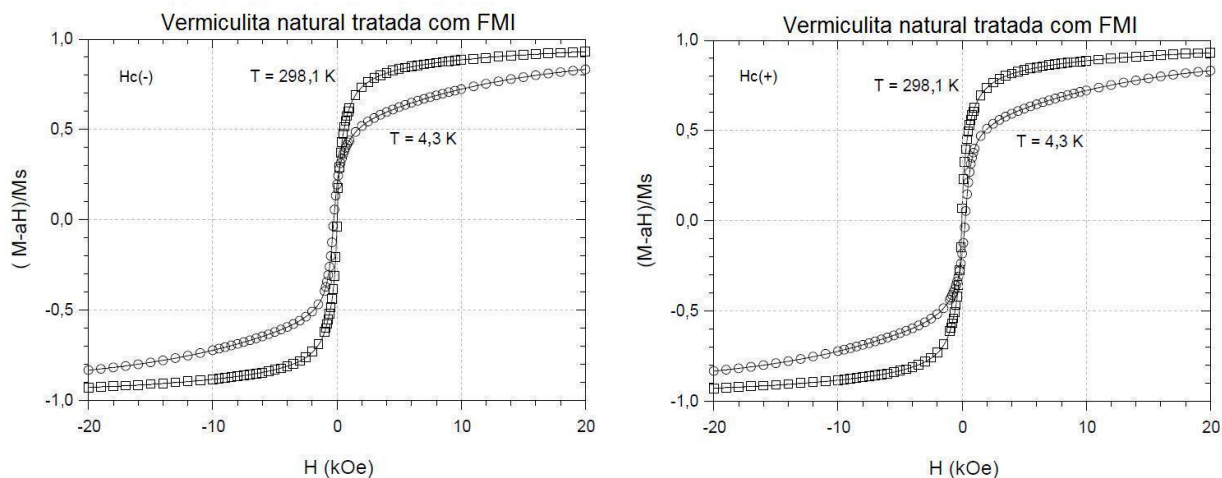


Figura 3.11: Dados experimentais de magnetização, normalizados ao M_s ajustado de cada curva, da vermiculita natural tratada com FMI para $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$, nas temperaturas 4,3 K (círculo) e 298,1 K (quadrados) e o modelo (linha contínua) como uma função do campo aplicado H .

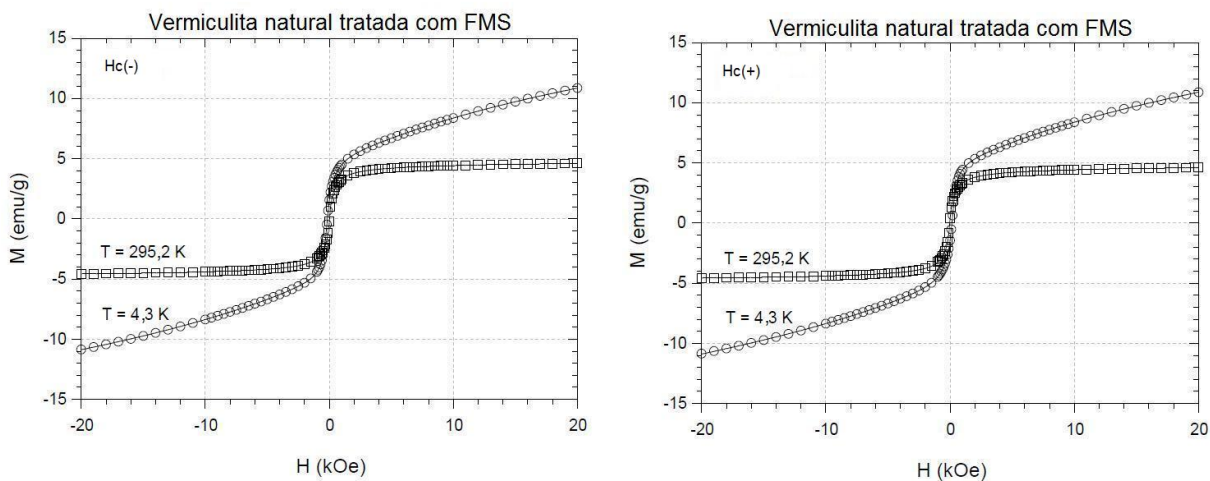


Figura 3.12: Dados experimentais de magnetização da VFMS para $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$, nas temperaturas 4,3 K (círculo) e 295,2 K (quadrados) e o modelo (linha contínua) como uma função do campo aplicado H .

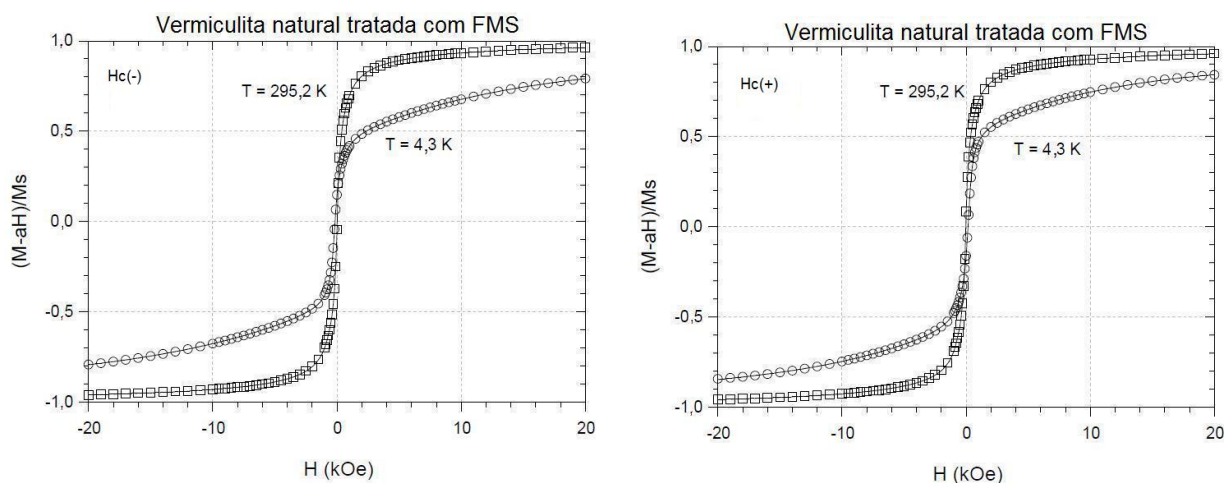


Figura 3.13: Dados experimentais de magnetização, normalizados ao M_s ajustado de cada curva, da vermiculita natural tratada com FMS para $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$, nas temperaturas 4,3 K (circulo) e 295,2 K (quadrados) e o modelo (linha contínua) como uma função do campo aplicado H .

Observa-se nas figuras (3.14 e 3.15) que as contribuições, na magnetização total da vermiculita tratada com FMS, são devidas a dímeros do tipo A (52,8%) e dímeros do tipo B (47,1%). A magnetização dos dímeros do tipo B cresce rapidamente com o campo magnético e satura. Esta contribuição (B) é mais significativa a baixos valores de H (contribuindo para campo coercivo e a magnetização remanente). Nas figuras (3.16 e 3.17) observa-se as contribuições dos tipos A (74,0%) e B (16,9%) à temperatura ambiente. Sendo que a baixos valores de H , a resposta da magnetização é devida aos dímeros do tipo (A).

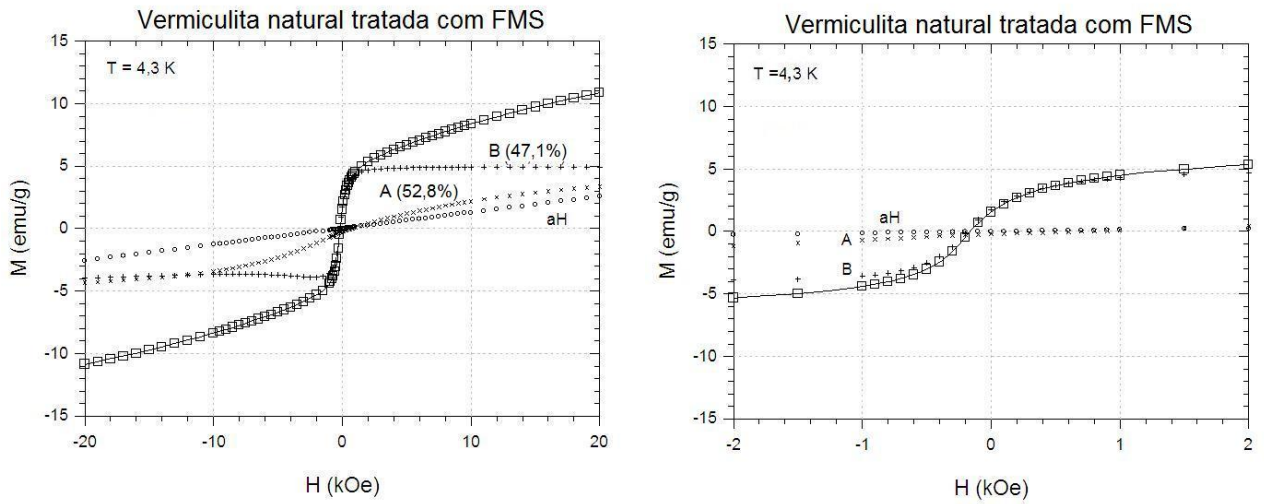


Figura 3.14: Dados experimental de magnetização ($H_{C(-)}$) em quadrados, e curva do modelo (linha contínua é o ajuste) como uma função de campo aplicado H na temperatura e concentração indicada para VFMS.

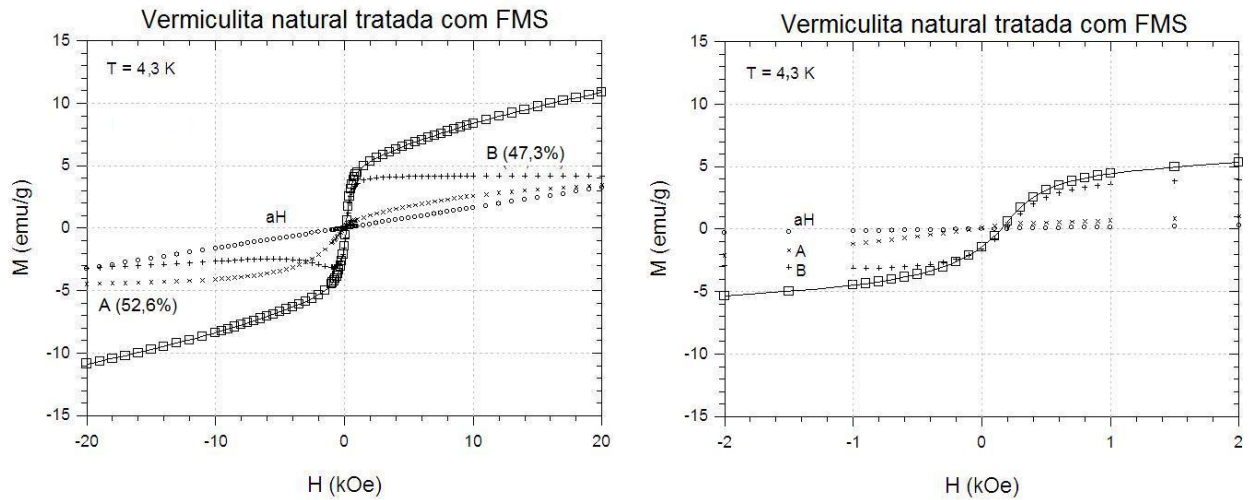


Figura 3.15: Dados experimental de magnetização ($H_{C(+)}$) em quadrados, e curva do modelo (linha contínua é o ajuste) como uma função de campo aplicado H na temperatura e concentração indicada para VFMS.

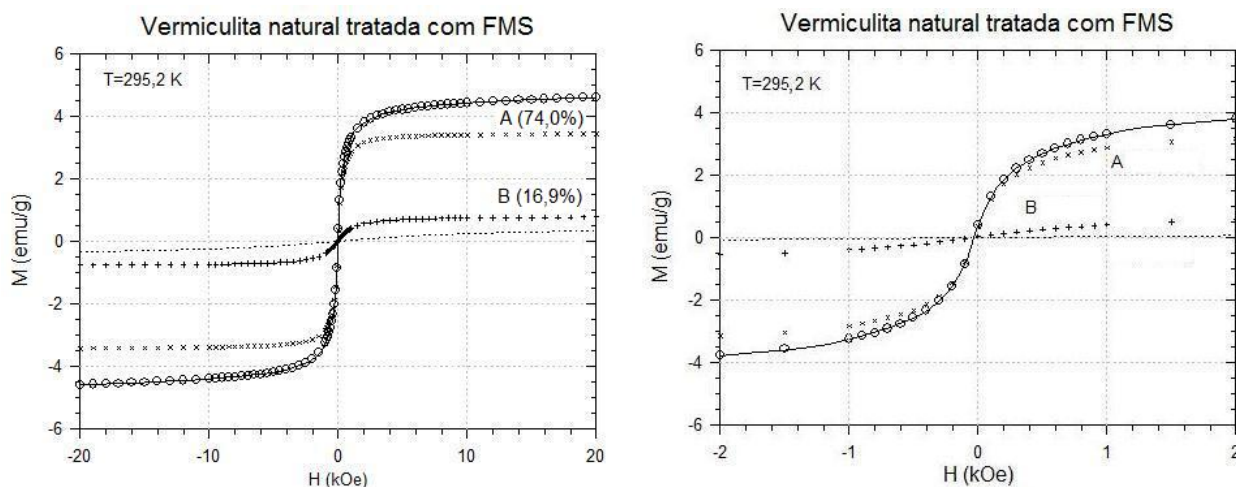


Figura 3.16: Dados experimental de magnetização ($H_{C(-)}$) em quadrados, e curva do modelo (linha contínua é o ajuste) como uma função de campo aplicado H na temperatura e concentração indicada para VFMS.

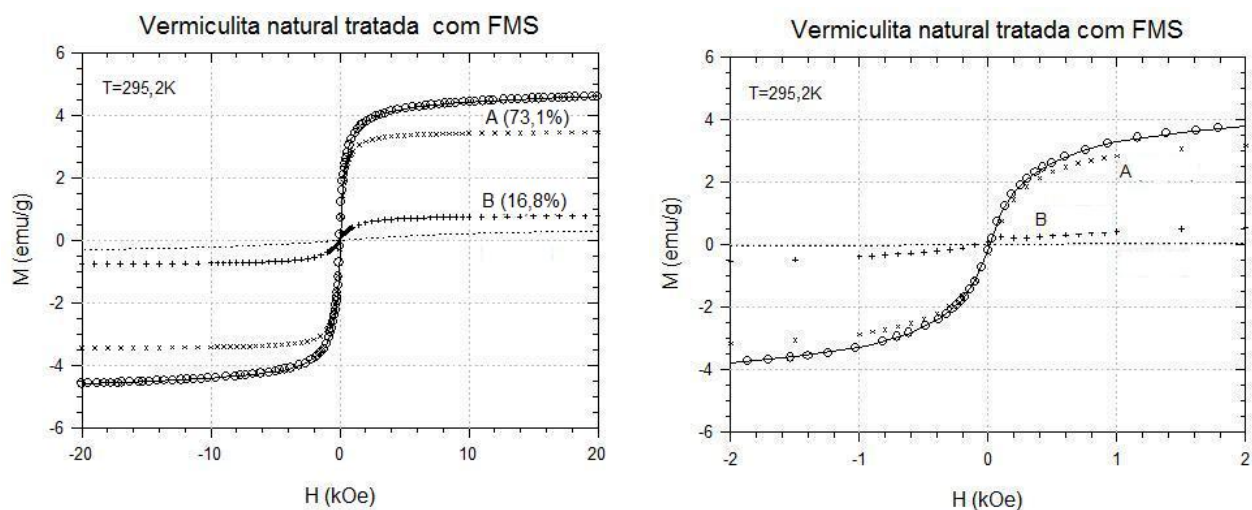


Figura 3.17: Dados experimental de magnetização ($H_{C(+)}$) em quadrados, e curva do modelo (linha contínua é o ajuste) como uma função de campo aplicado H na temperatura e concentração indicada para VFMS.

Observa-se na tabela (3.4) para o fluido magnético iônico, quando diminuimos a temperatura, o aumento na magnetização de saturação e da fração de agregados respectivamente. A diminuição na fração de agregados do tipo A e o aumento na fração de agregados do tipo B.

Na tabela (3.5) observa-se para a vermiculita natural, quando diminuimos a temperatura, o aumento na magnetização de saturação e a ausência de partículas isoladas. O aumento na

fração de agregados do tipo A e a diminuição na fração de agregados do tipo B respectivamente.

Na tabela (3.6), observa-se, para a vermiculita natural tratada com FMI, quando diminuimos a temperatura, o aumento na magnetização de saturação e da fração de agregados respectivamente. A diminuição na fração de agregados do tipo A e o aumento na fração de agregados do tipo B.

Na tabela (3.7), observa-se, para a vermiculita natural tratada com FMS, quando diminuimos a temperatura, o aumento na magnetização de saturação e da fração de agregados respectivamente. A diminuição na fração de agregados do tipo A e o aumento na fração de agregados do tipo B.

Tabela 3.4: Parâmetros ajustados do fluido magnético iônico

Temperatura	$H_{C(-)} e (+)$	H_i Oe	M_S emu/g	Fag %	Fração A %	H_{m_A} Oe	Fração B %	H_{m_B} Oe	Partículas isoladas %
298,10 K	$H_{C(-)}$	-439,38	6,96	84,27	66,02	627,42	18,25	126,48	15,73
	$H_{C(+)}$	-485,36	6,93	84,95	67,74	602,53	17,21	-	15,05
99,96 K	$H_{C(-)}$	-181,64	7,57	90,09	57,28	361,90	32,81	87,97	9,91
	$H_{C(+)}$	-244,87	7,58	90,18	55,15	371,39	35,03	-	9,82
4,27 K	$H_{C(-)}$	-258,84	7,95	100	34,03	6545,8	65,97	1499,8	-
	$H_{C(+)}$	250,93	7,96	100	34,27	6615,3	65,73	1472,3	-

Tabela 3.5: Parâmetros ajustados da vermiculita natural

Temperatura	$H_{C(-)} e (+)$	H_i Oe	M_S emu/g	Fag %	Fração A %	H_{m_A} Oe	Fração B %	H_{m_B} Oe	Partículas isoladas %
298,39 K	$H_{C(-)}$	-74,37	0,5066	100	58,29	1948,3	41,71	482,45	-
	$H_{C(+)}$	57,92	0,5115	99,85	69,46	1659,6	30,39	429,93	0,15
100,28 K	$H_{C(-)}$	-14,857	0,5729	100	71,67	1141,6	28,33	9,80	-
	$H_{C(+)}$	5,9411	0,5725	100	76,43	1189,9	23,57	10,60	-
4,33 K	$H_{C(-)}$	-238,04	9,83	100	97,09	5665,7	2,91	843,95	-
	$H_{C(+)}$	196,65	9,97	100	97,08	5793,0	2,92	798,27	-

Tabela 3.6: Parâmetros ajustados da vermiculita natural tratada com FMI

Temperatura	$H_{C(-)} e^{(+)}$	H_i Oe	M_S emu/g	Fag %	Fração A %	H_{m_A} Oe	Fração B %	H_{m_B} Oe	Partículas isoladas %
298,13 K	$H_{C(-)}$	-224,51	5,47	85,20	68,82	336,47	16,38	88,23	14,80
	$H_{C(+)}$	-265,31	5,46	85,36	68,78	351,09	16,58	30,56	14,64
100,28 K	$H_{C(-)}$	-244,97	5,97	88,02	66,12	343,49	21,90	72,50	11,98
	$H_{C(+)}$	-258,14	5,97	88,12	65,33	350,58	22,79	35,44	11,88
4,33 K	$H_{C(-)}$	-275,79	10,51	100	54,17	3172,2	45,83	1571,8	-
	$H_{C(+)}$	255,85	10,52	100	54,34	3140,4	45,66	1717,7	-

Tabela 3.7: Parâmetros ajustados da vermiculita natural tratada com FMS

Temperatura	$H_{C(-)} e^{(+)}$	H_i Oe	M_S emu/g	Fag %	Fração A %	H_{m_A} Oe	Fração B %	H_{m_B} Oe	Partículas isoladas %
295,20 K	$H_{C(-)}$	-217,52	4,69	90,99	74,08	333,83	16,91	90,21	9,01
	$H_{C(+)}$	-287,41	4,72	89,95	73,14	307,15	16,81	837,38	10,05
100,16 K	$H_{C(-)}$	-144,26	5,14	92,76	60,42	372,80	32,34	98,04	7,24
	$H_{C(+)}$	-183,46	5,13	93,53	34,68	137,01	58,85	-	6,47
4,30 K	$H_{C(-)}$	-181,15	10,03	100	52,85	2720,7	47,15	476,08	-
	$H_{C(+)}$	159,65	10,17	100	52,68	721,43	47,32	-10,51	-

Nas figuras (3.18), ambas na temperatura de 4,3 K, é possível observar o comportamento da curva de histerese quando é gerada considerando somente o primeiro termo da função X_i que gera uma curva de histerese com os valores de H_i , obtidos através do ajuste, diferentes dos valores estimados para H_C na amostra FMI mas que coincidem para a amostra VFMI, mostrando que os valores de H_i não são necessariamente iguais aos valores estimados para H_C .

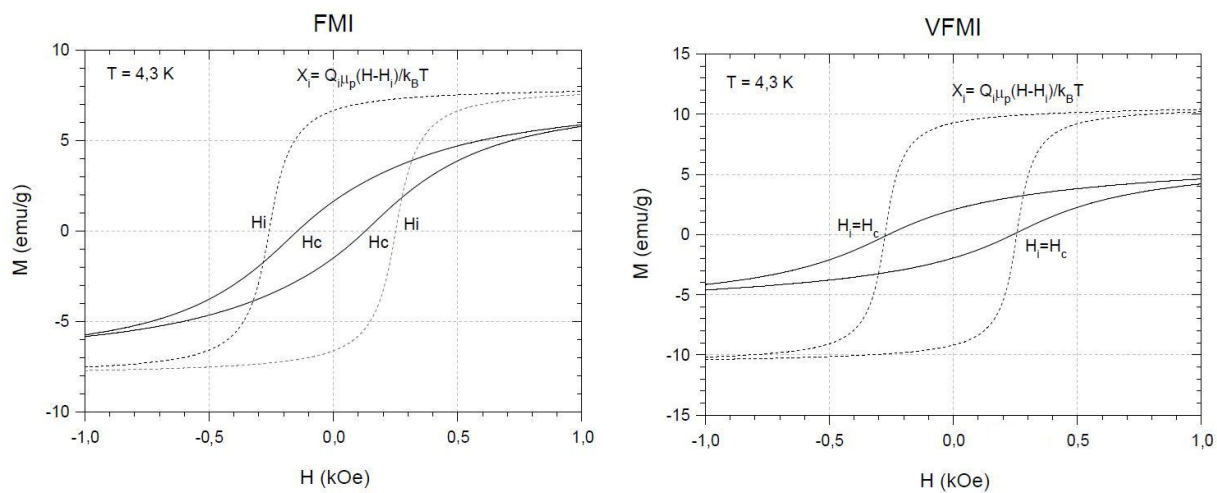


Figura 3.18: Nas figuras tem-se curvas de histerese ($H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$) do FMI e da VFMI, sendo que na primeira H_i não coincide com H_c e na segunda H_i coincide com H_c .

Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

O modelo utilizado para a análise das curvas de histerese ($M \times H$) permitiu concluir que existem interações partícula-partícula, na forma de agregados, pois todas as amostras apresentaram histerese. Reduzindo-se a temperatura de todos os materiais investigados o campo coercivo e a magnetização remanente aumentam. Observa-se que os valores do campo coercivo e da magnetização remanente para a vermiculita natural são menores que os valores obtidos para o fluido magnético iônico (FMI), vermiculita natural expandida tratada com fluido magnético iônico (VFMI) e vermiculita natural expandida tratada com fluido magnético surfactado (VFMS). À temperatura de 4,3 K o comportamento magnético da vermiculita natural expandida é diferente do comportamento magnético observado nas amostras VFMI e VFMS. Observa-se, ainda, uma mudança nesse comportamento magnético à medida que aumentamos a temperatura do material. Foi possível concluir que a resposta magnética do nanocompósito VFMS, quando submetido a baixos valores de campo magnético e à temperatura 4,3 K, é devida aos dímeros do tipo (B), pois foi a componente da magnetização que cresceu rapidamente e saturou. No entanto, quando submetemos a mesma amostra à temperatura de 295,2 K a resposta magnética, a baixos valores de campo magnético, é devida aos dímeros do tipo (A), pois neste caso representa a componente que cresce rapidamente e satura.

Como perspectivas futuras sugerem-se:

- Estudar novas amostras de vermiculita natural expandida tratada com fluidos magnéticos;
- Realizar medidas de magnetização ($M \times H$), com maior detalhamento em valores de baixos campos e em uma faixa de temperatura mais ampla;
- Realizar medidas de susceptibilidade e analisar os dados experimentais já obtidos;

- Realizar medidas de Birrefringência Magnética Estática, com o objetivo de estudar o comportamento magneto-óptico dos fluidos magnéticos utilizados no tratamento da vermiculita natural expandida.

Apêndice

Apêndice A

Gráficos de Magnetização

A.1 Vermiculita natural

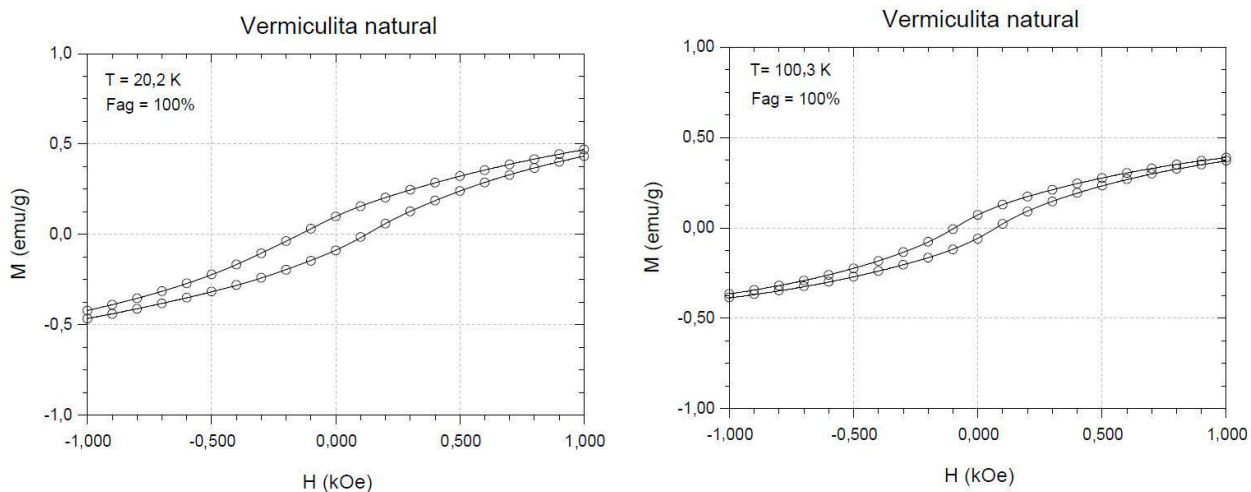


Figura A.1: Curva de histerese $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$ da vermiculita natural, dado experimental de magnetização (circulo), e curva do modelo (linha contínua é o ajuste utilizando a função “Langevin modificada” descrita pela equação 3.6) como uma função do campo aplicado H na temperatura e concentração indicada.

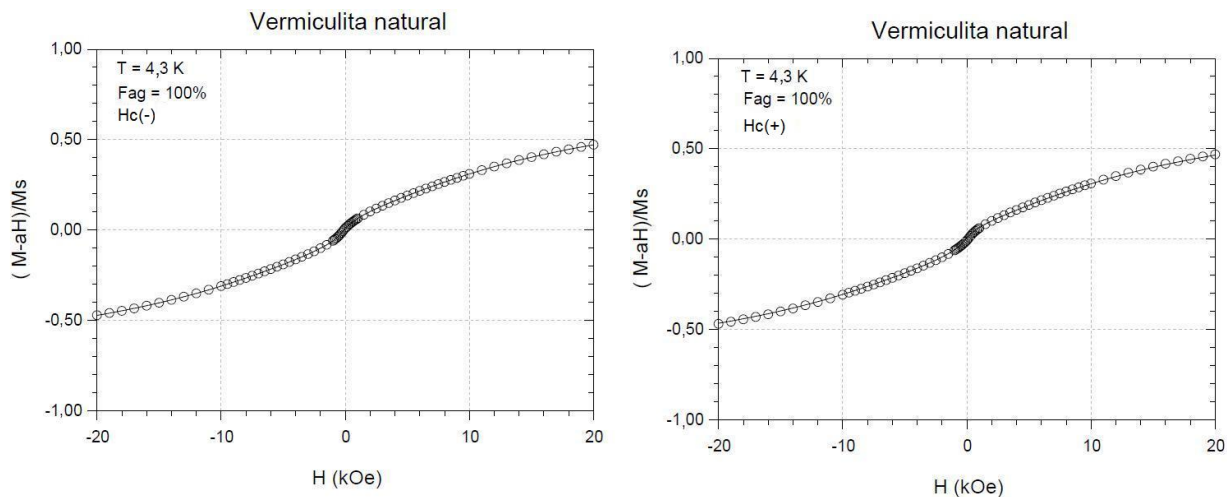


Figura A.2: Dados experimentais de magnetização da vermiculita natural para $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$, na temperatura de 4,3 K (circulo) e o modelo (linha contínua) como uma função do campo aplicado H .

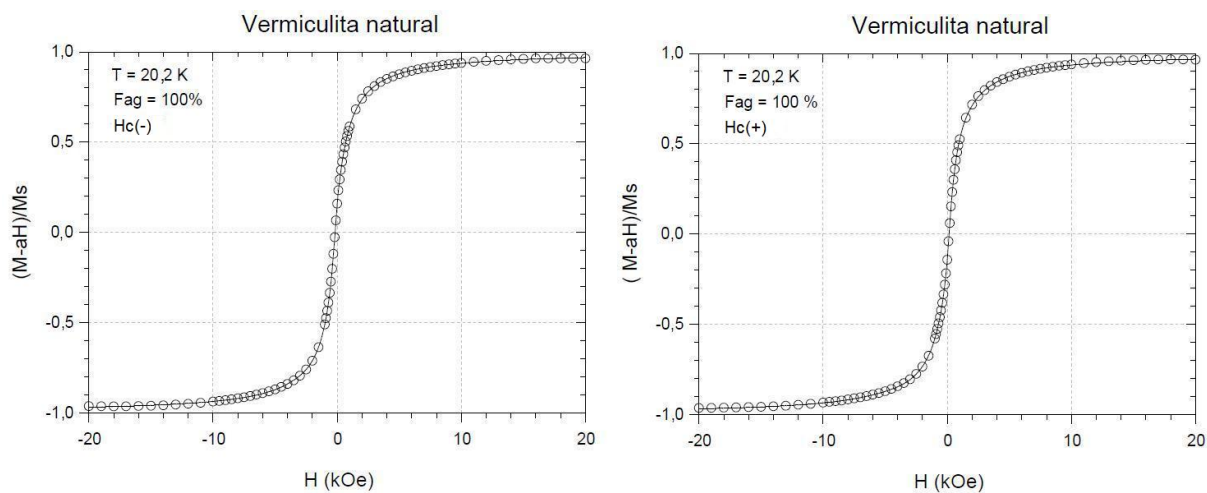


Figura A.3: Dados experimentais de magnetização da vermiculita natural para $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$, na temperatura de 20,2 K (circulo) e o modelo (linha contínua) como uma função do campo aplicado H .

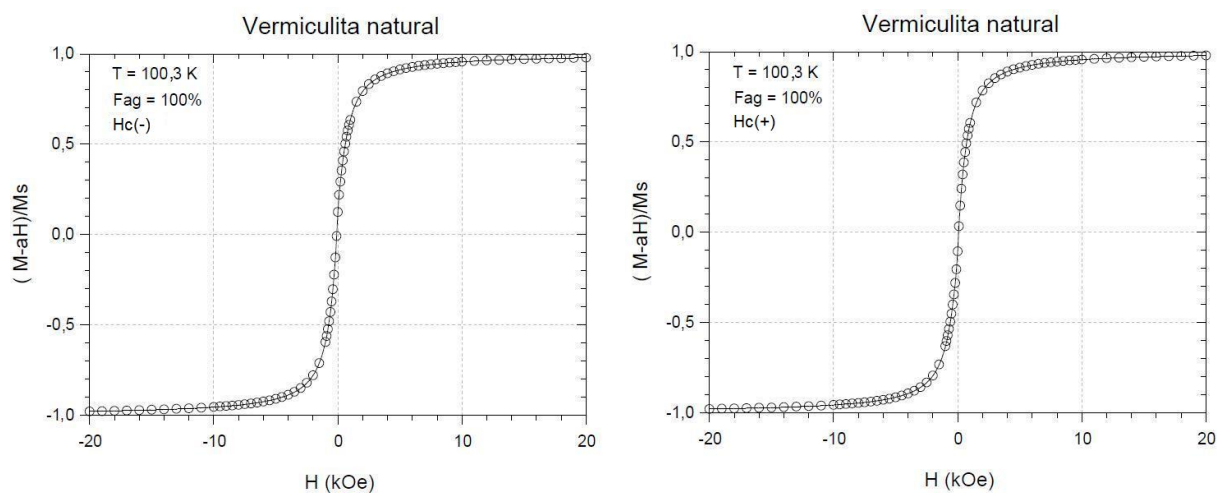


Figura A.4: Dados experimentais de magnetização da vermiculita natural para $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$, na temperatura de 100,3 K (círculo) e o modelo (linha contínua) como uma função do campo aplicado H .

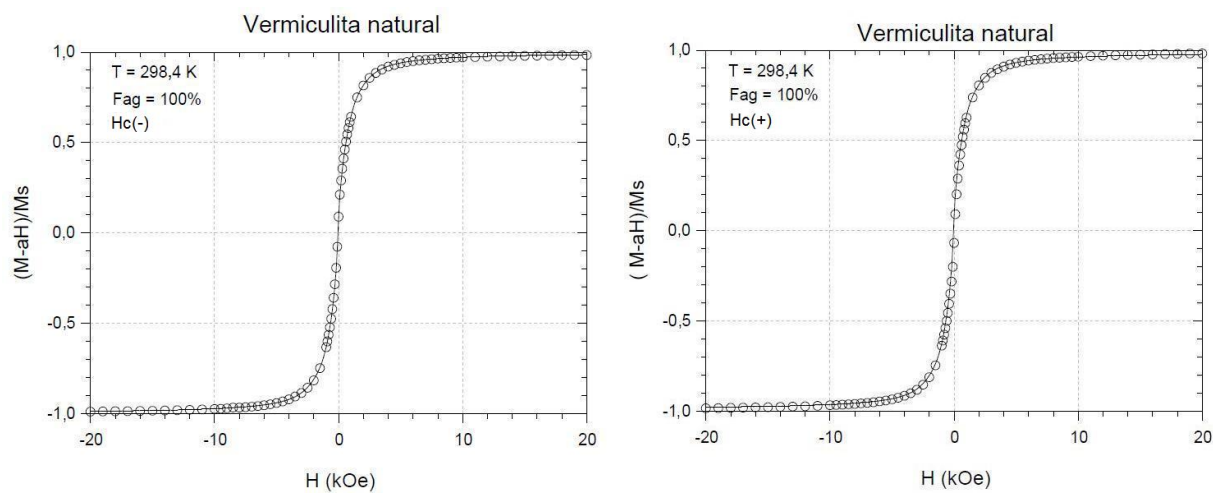


Figura A.5: Dados experimentais de magnetização da vermiculita natural para $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$, na temperatura de 298,4 K (círculo) e o modelo (linha contínua) como uma função do campo aplicado H .

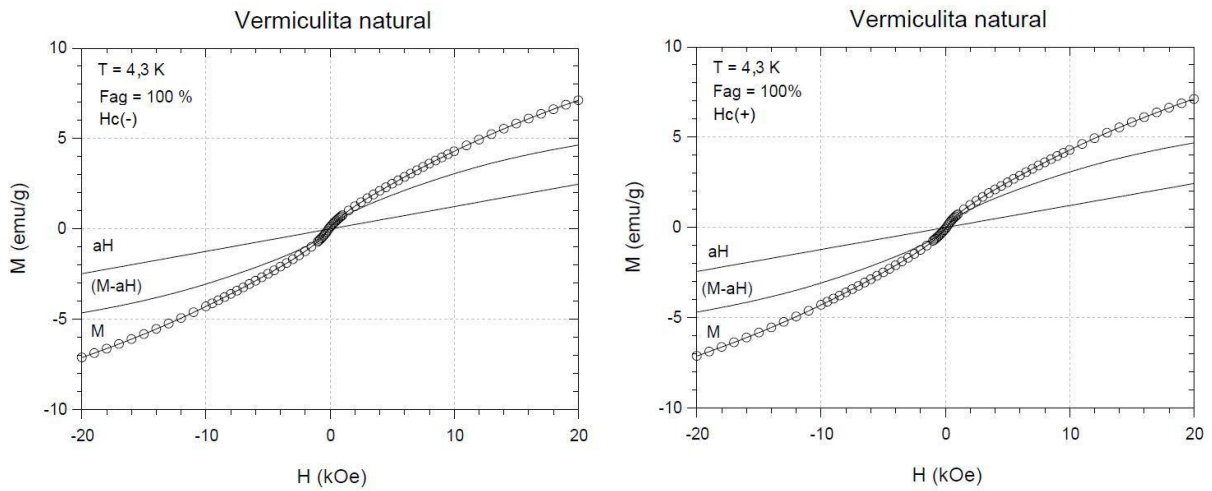


Figura A.6: Dados experimentais de magnetização ($H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$), e curva do modelo (linha contínua ajustada com a equação(3.6)), a pode ser uma contribuição diamagnética ou susceptibilidade do ordenamento antiferromagnético da VN como uma função do campo aplicado H na temperatura e concentração indicada.

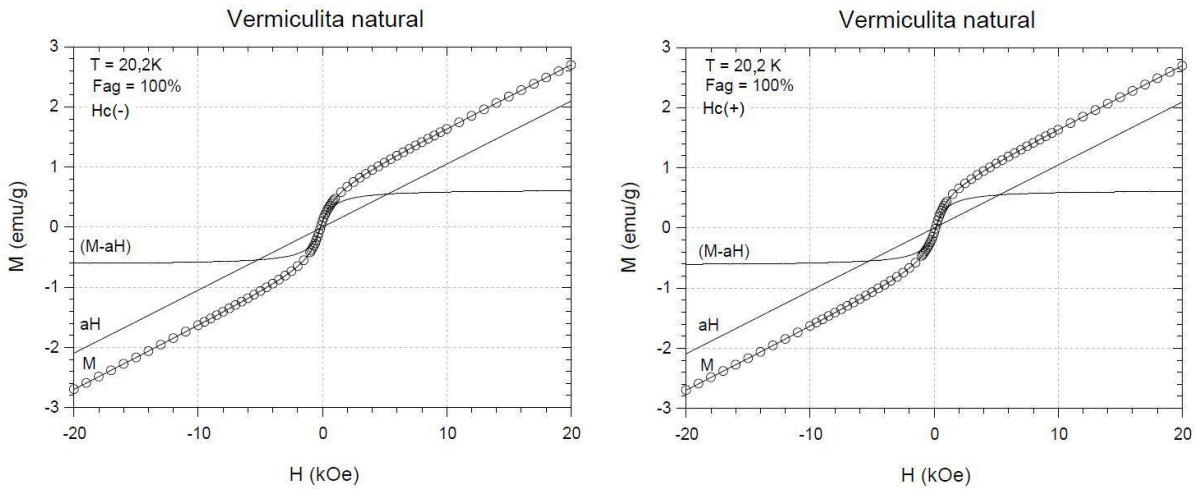


Figura A.7: Dados experimentais de magnetização ($H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$), e curva do modelo (linha contínua ajustada com a equação(3.6)), a pode ser uma contribuição diamagnética ou susceptibilidade do ordenamento antiferromagnético da VN como uma função do campo aplicado H na temperatura e concentração indicada.

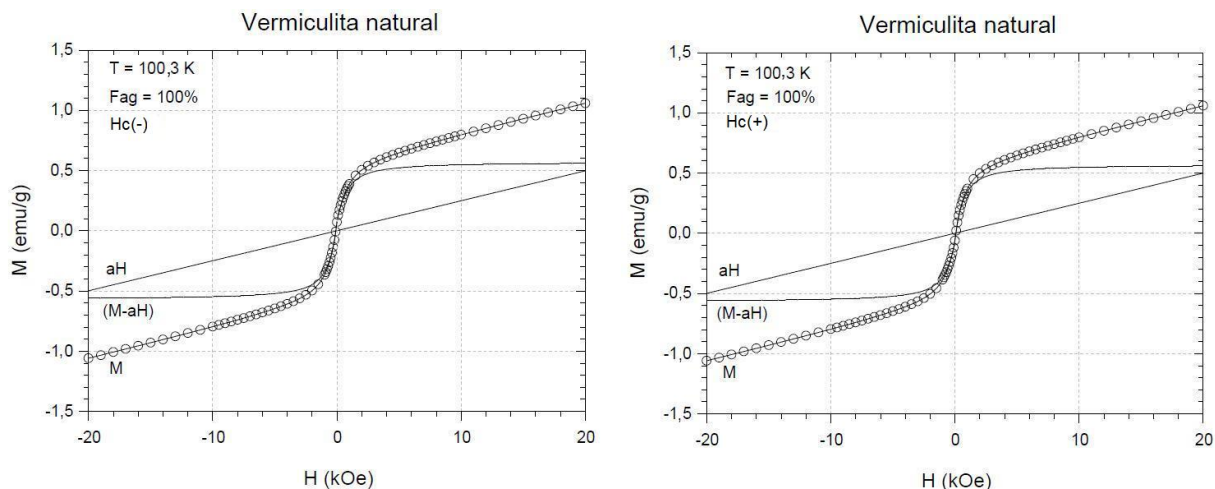


Figura A.8: Dados experimentais de magnetização ($H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$), e curva do modelo (linha contínua ajustada com a equação(3.6)), a pode ser uma contribuição diamagnética ou susceptibilidade do ordenamento antiferromagnético da VN como uma função do campo aplicado H na temperatura e concentração indicada.

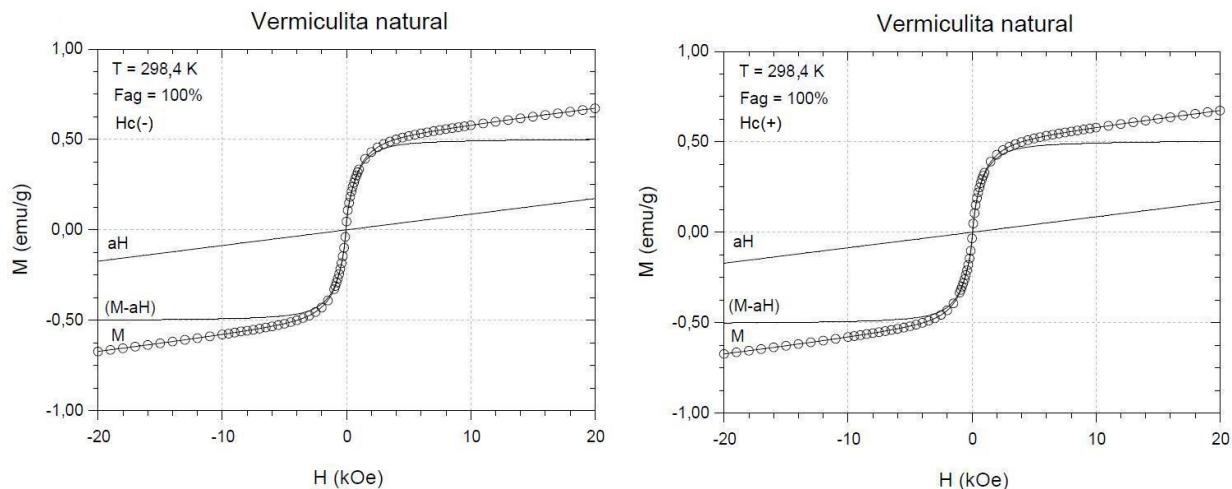


Figura A.9: Dados experimentais de magnetização ($H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$), e curva do modelo (linha contínua ajustada com a equação(3.6)), a pode ser uma contribuição diamagnética ou susceptibilidade do ordenamento antiferromagnético da VN como uma função do campo aplicado H na temperatura e concentração indicada.

A.2 Vermiculita natural tratada com FMI

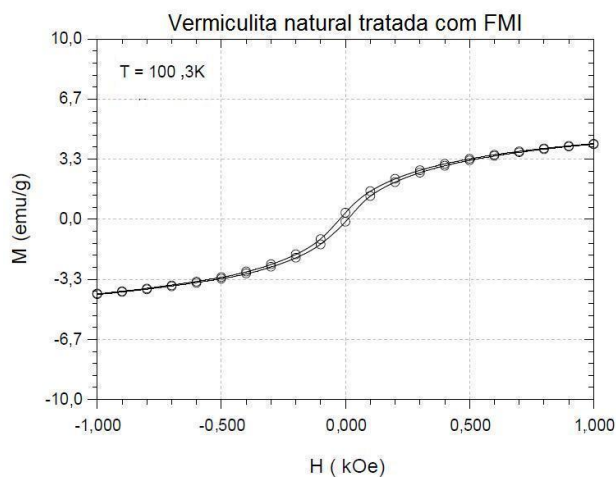


Figura A.10: Curva de histerese ($H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$) da vermiculita natural tratada com FMI, dado experimental de magnetização (círculo), e curva do modelo (linha contínua é o ajuste utilizando a função “Langevin modificada” descrita pela equação 3.6) como uma função do campo aplicado H na temperatura indicada.

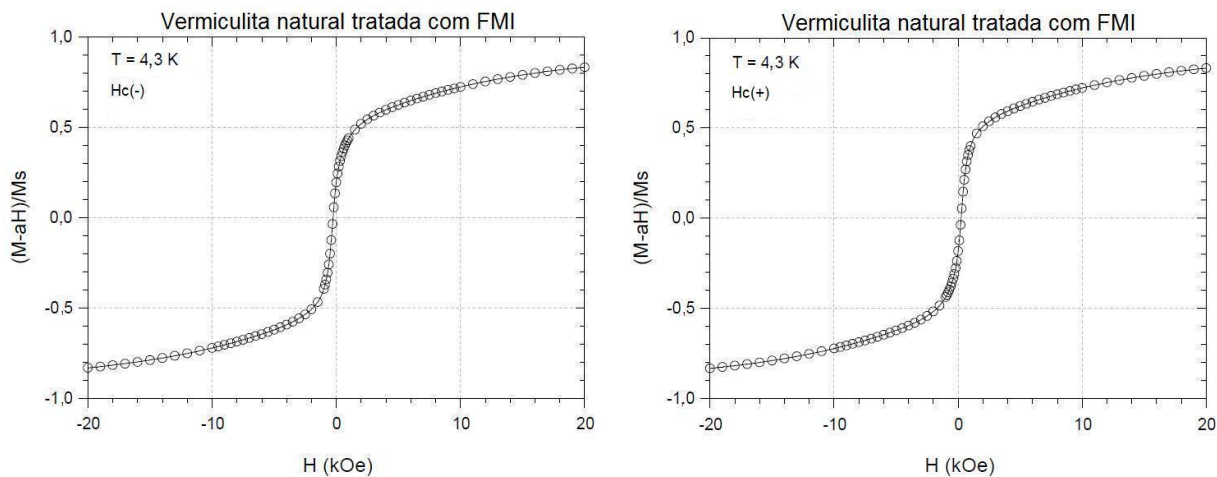


Figura A.11: Dados experimentais de magnetização da VFMI para $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$, na temperatura de 4,3 K (círculo) e o modelo (linha contínua) como uma função do campo aplicado H.

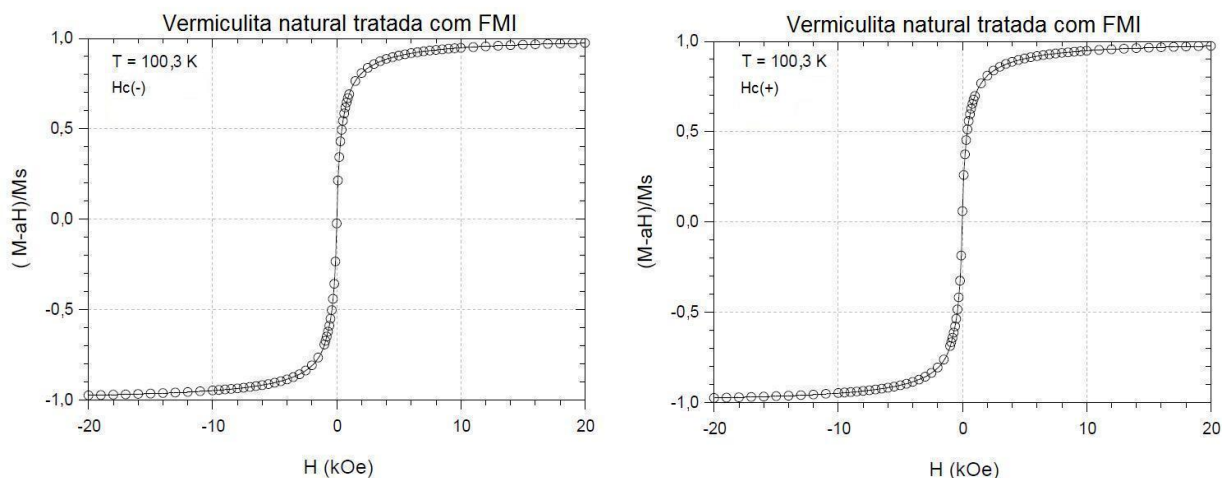


Figura A.12: Dados experimentais de magnetização da VFMI para $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$, na temperatura de 100,3 K (circulo) e o modelo (linha contínua) como uma função do campo aplicado H .

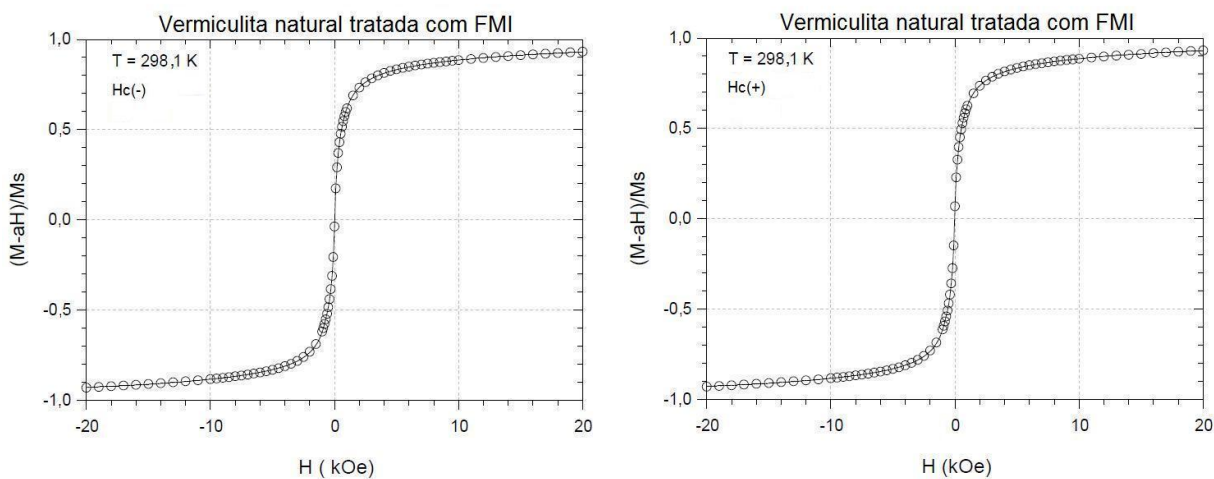


Figura A.13: Dados experimentais de magnetização da VFMI para $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$, na temperatura de 298,1 K (circulo) e o modelo (linha contínua) como uma função do campo aplicado H .

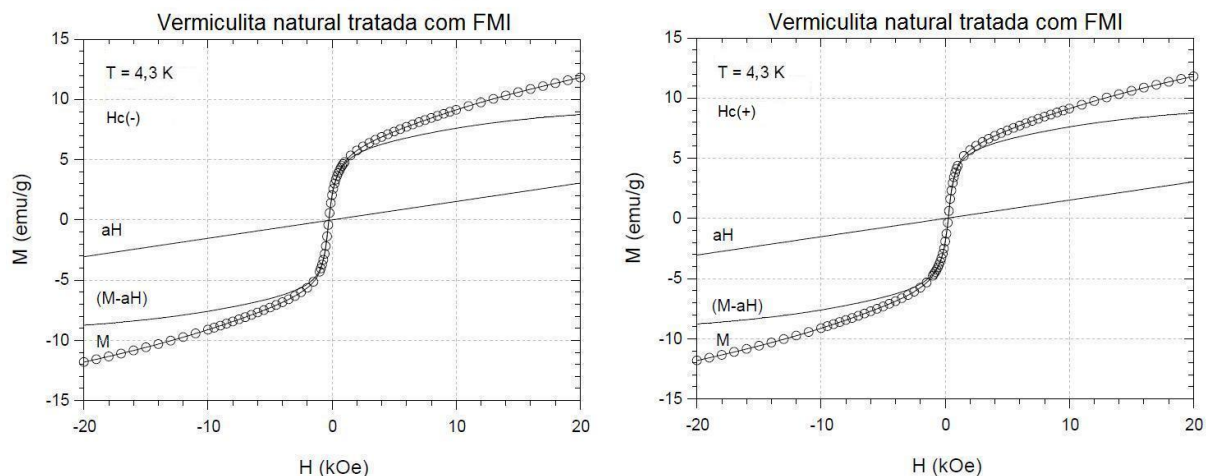


Figura A.14: Dados experimentais de magnetização ($H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$), e curva do modelo (linha contínua ajustada com a equação(3.6)), a pode ser uma contribuição diamagnética ou susceptibilidade do ordenamento antiferromagnético da VN como uma função do campo aplicado H na temperatura indicada.

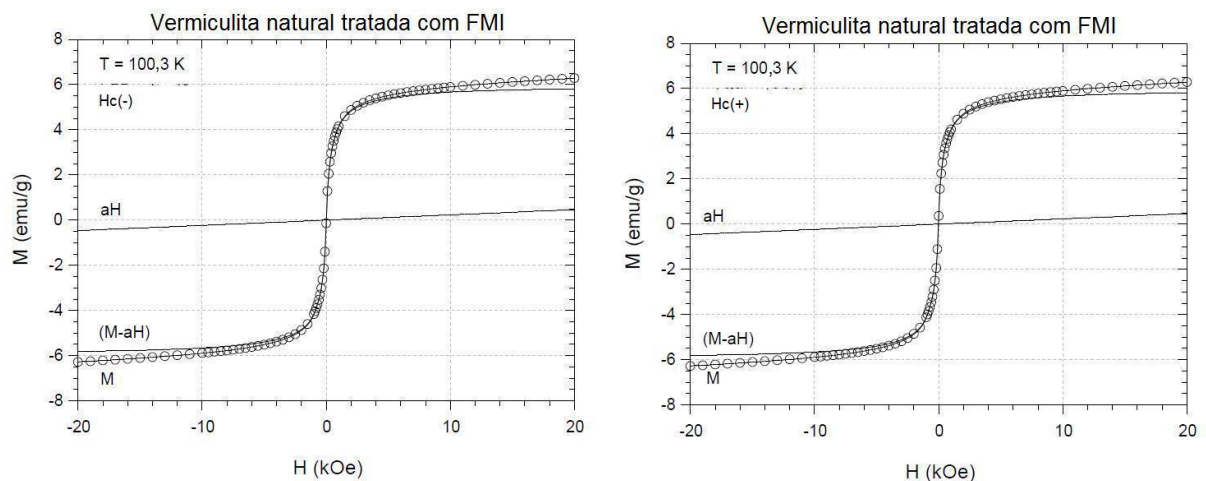


Figura A.15: Dados experimentais de magnetização ($H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$), e curva do modelo (linha contínua ajustada com a equação(3.6)), a pode ser uma contribuição diamagnética ou susceptibilidade do ordenamento antiferromagnético da VN como uma função do campo aplicado H na temperatura indicada.

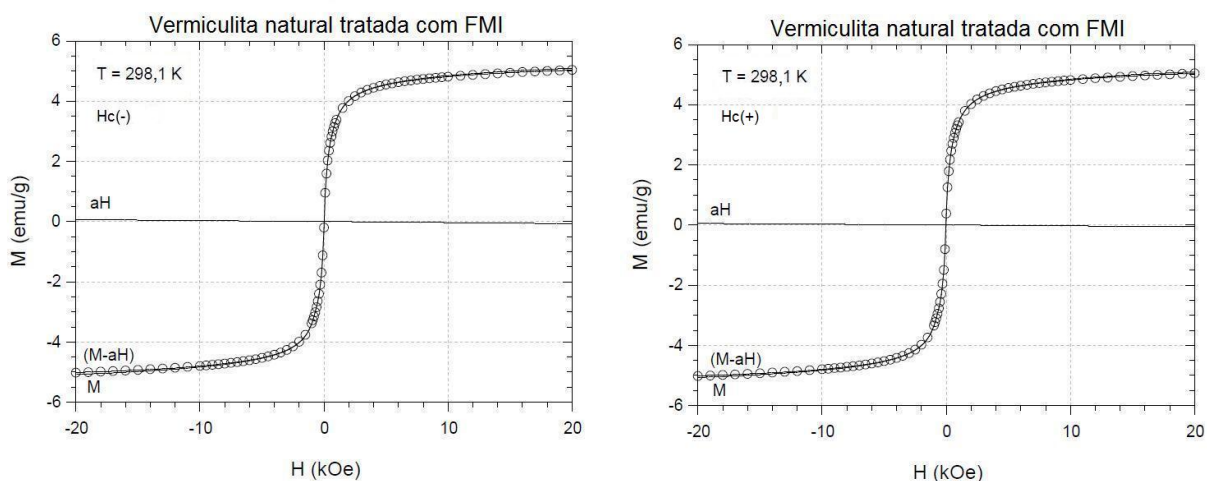


Figura A.16: Dados experimentais de magnetização ($H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$), e curva do modelo (linha contínua ajustada com a equação(3.6)), a pode ser uma contribuição diamagnética ou susceptibilidade do ordenamento antiferromagnético da VN como uma função do campo aplicado H na temperatura indicada.

A.3 Vermiculita natural tratada com FMS

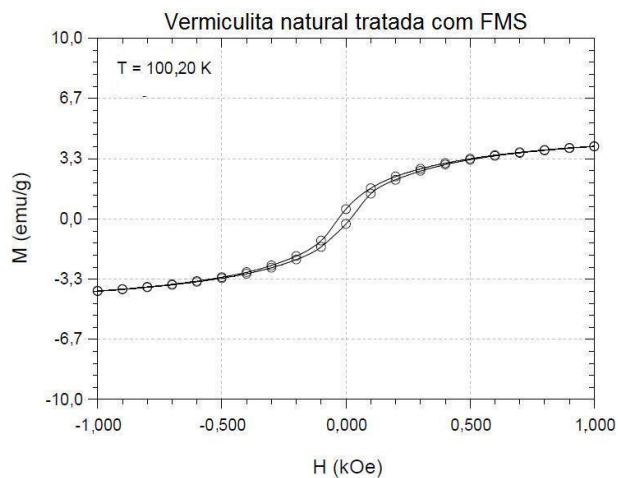


Figura A.17: Curva de histerese ($H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$) da vermiculita natural, dado experimental de magnetização (circulo), e curva do modelo (linha contínua é o ajuste utilizando a função “Langevin modificada” descrita pela equação 3.6) como uma função do campo aplicado H na temperatura indicada.

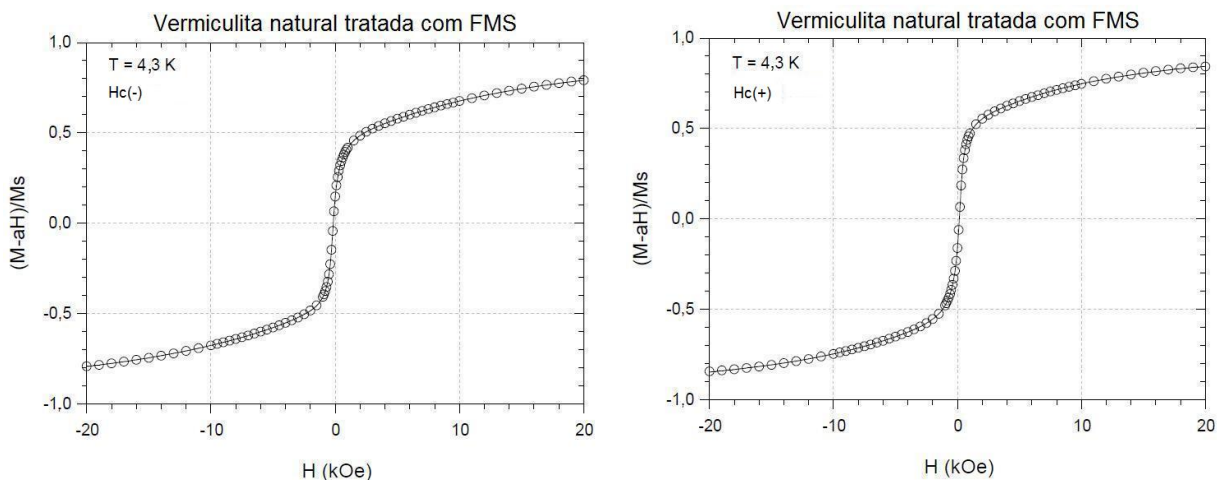


Figura A.18: Dados experimentais de magnetização da VFMS para $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$, na temperatura de 4,3 K (circulo) e o modelo (linha contínua) como uma função do campo aplicado H .

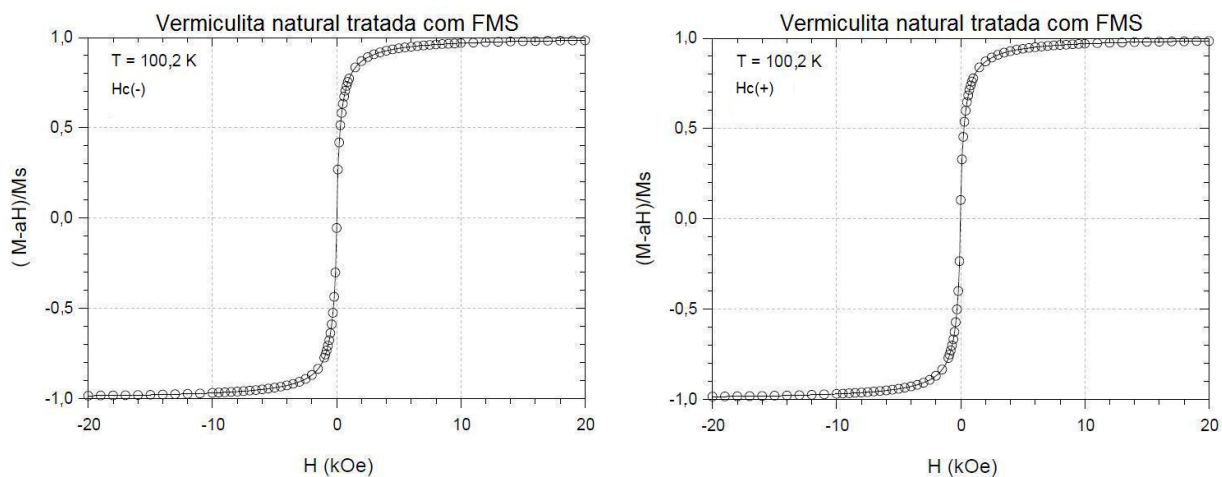


Figura A.19: Dados experimentais de magnetização da VFMS para $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$, na temperatura de 100,2 K (circulo) e o modelo (linha contínua) como uma função do campo aplicado H .

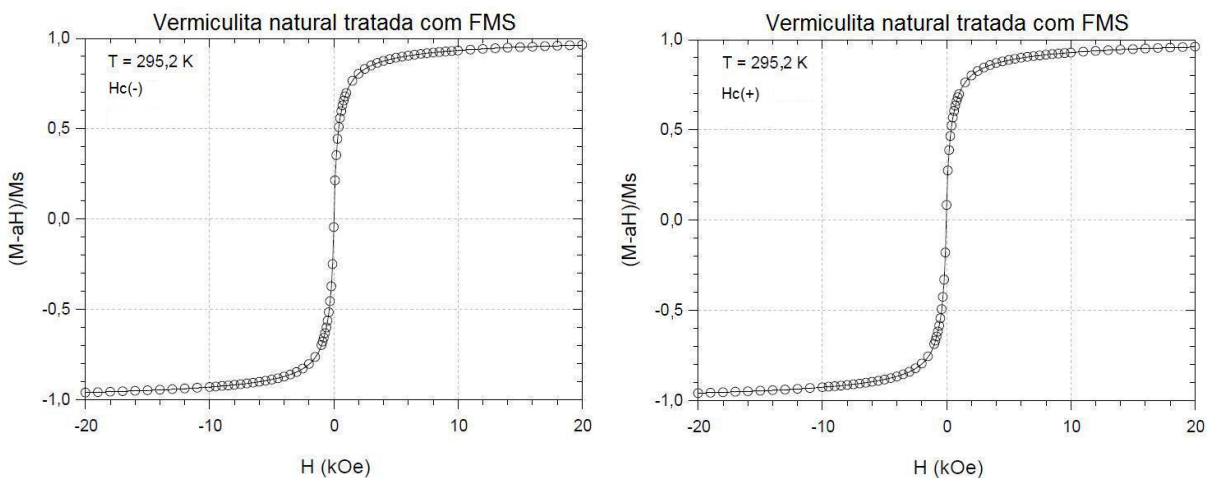


Figura A.20: Dados experimentais de magnetização da VFMS para $H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$, na temperatura de 295,2 K (circulo) e o modelo (linha contínua) como uma função do campo aplicado H.

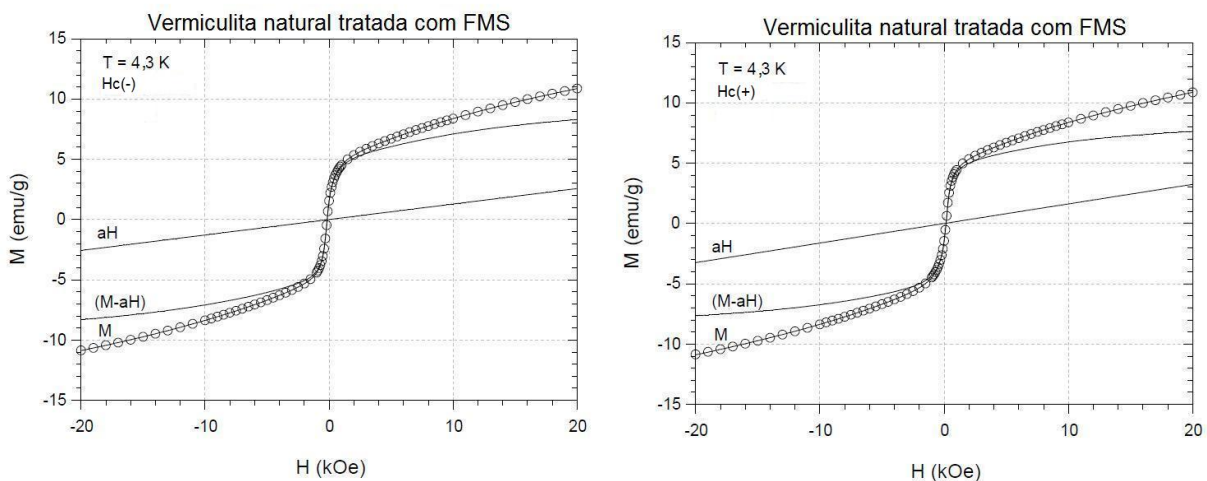


Figura A.21: Dados experimentais de magnetização ($H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$), e curva do modelo (linha contínua ajustada com a equação(3.6)), a pode ser uma contribuição diamagnética ou susceptibilidade do ordenamento antiferromagnético da VN como uma função do campo aplicado H na temperatura indicada.

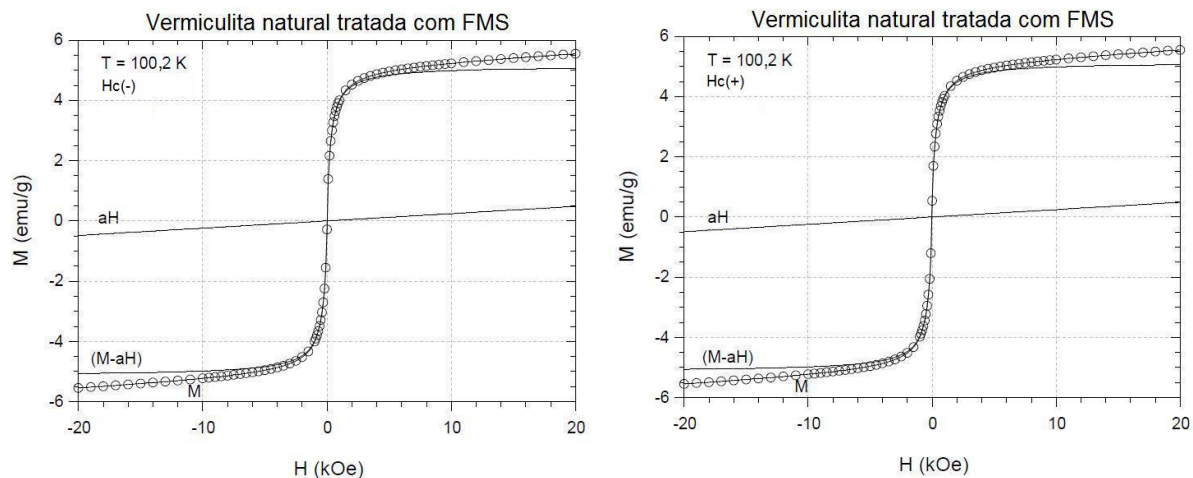


Figura A.22: Dados experimentais de magnetização ($H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$), e curva do modelo (linha contínua ajustada com a equação(3.6)), a pode ser uma contribuição diamagnética ou susceptibilidade do ordenamento antiferromagnético da VN como uma função do campo aplicado H na temperatura indicada.

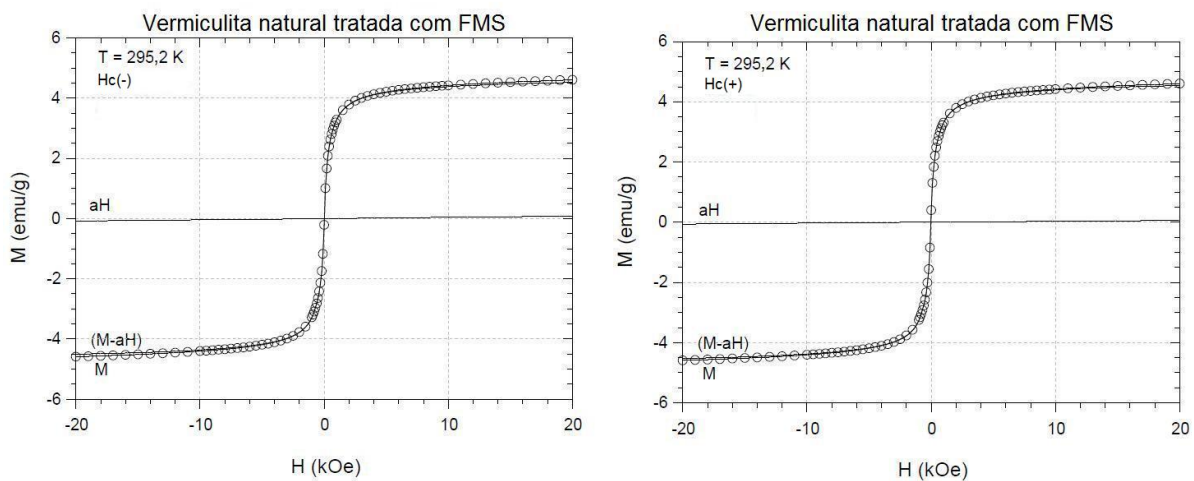


Figura A.23: Dados experimentais de magnetização ($H_{C(-)}$ e $H_{C(+)}$), e curva do modelo (linha contínua ajustada com a equação(3.6)), a pode ser uma contribuição diamagnética ou susceptibilidade do ordenamento antiferromagnético da VN como uma função do campo aplicado H na temperatura indicada.

Apêndice B

Difratogramas de Raio-X e Dados Mössbauer

B.1 Difratogramas de raio-X

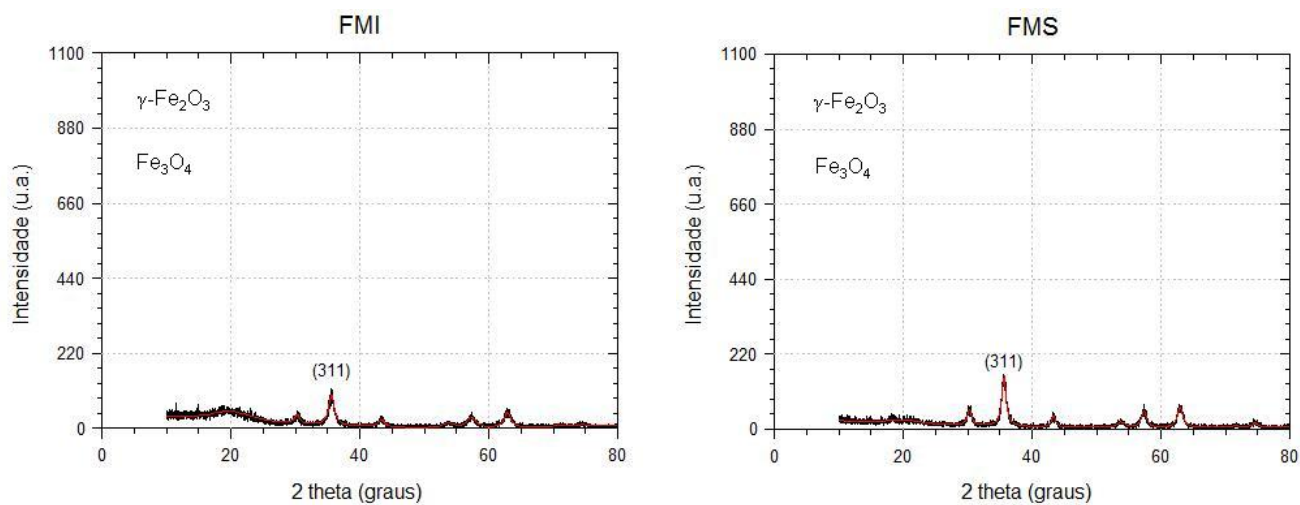


Figura B.1: Difratogramas de raio-X dos FMI e FMS, onde a linha sólida vermelha é o ajuste feito utilizando uma função de Lorentz.

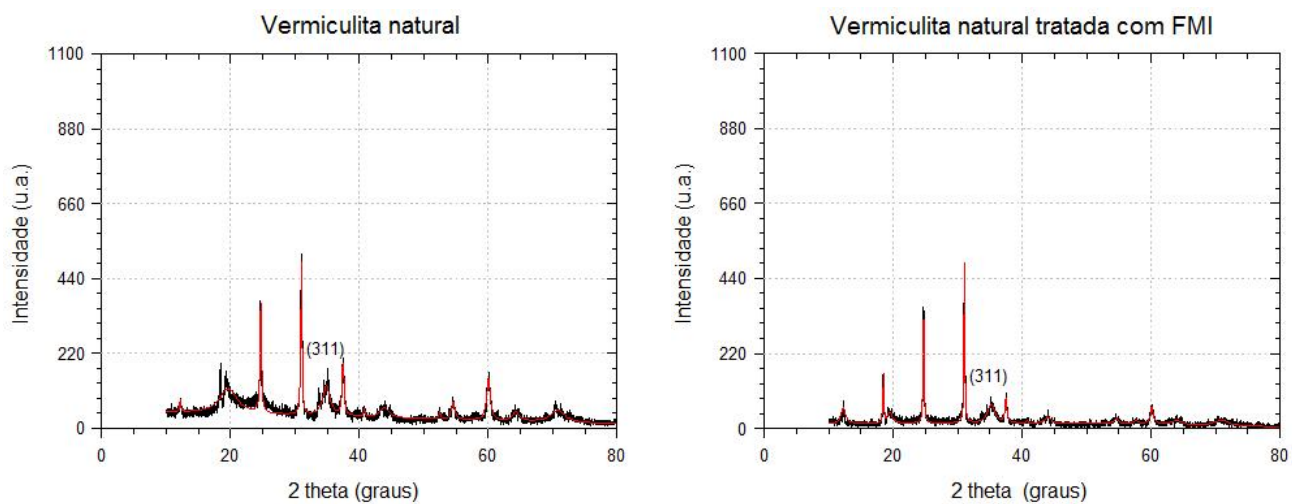


Figura B.2: Difratoogramas de raio-X da VN e VFMI, onde a linha sólida vermelha é o ajuste feito utilizando uma função de Lorentz.

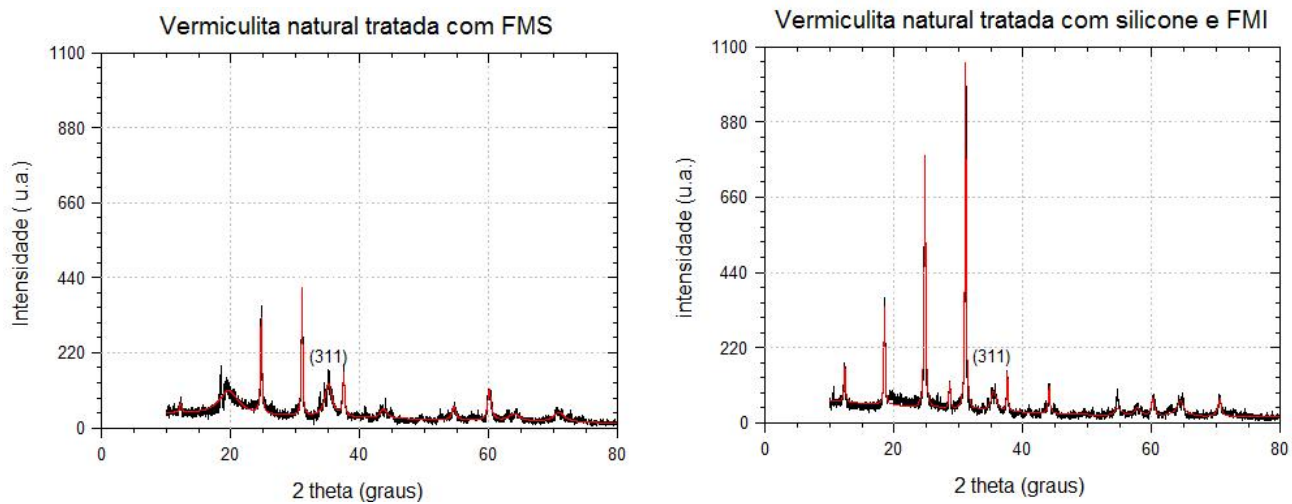


Figura B.3: Difratoogramas de raio-X da VFMS e VSFMI, onde a linha sólida vermelha é o ajuste feito utilizando uma função de Lorentz.

B.2 Tabela de dados de Mössbauer

Tabela B.1: Parâmetros obtidos por espectroscopia Mössbauer para amostras de Vermiculita natural, FMI, VFMI e VSFMI[15]

Material	T (K)	IS $\delta \pm 0,04$ (mm/s)	QS $\Delta \pm 0,04$ (mm/s)	H $\pm 1,5$ (kOe)	A (%)	Fase/sítio
Vermiculita natural	300	0,38	-0,24	500,6	11,3	γ - Fe ₂ O ₃ (vermiculita) ⁽²⁾
		0,34	1,04		88,7	Vermiculita ⁽³⁾
Vermiculita natural	77	0,50	-0,20	518,4	16,8	γ - Fe ₂ O ₃ (vermiculita) ⁽²⁾
		0,50	1,07		83,2	Vermiculita ⁽³⁾
FMI pó	300	0,29	0,01	414,1	21,0	γ - Fe ₂ O ₃ ⁽¹⁾
		0,26	-0,04	338,8	79,0	Fe ₃ O ₄ ⁽¹⁾
FMI pó	77	0,45	0,00	515,5	21,1	γ - Fe ₂ O ₃ ⁽¹⁾
		0,43	-0,04	495,0	31,6	Fe ₃ O ₄ ⁽¹⁾
		0,42	-0,06	467,9	47,2	Fe ₃ O ₄ ⁽¹⁾
FMI fluido congelado	77	0,45	-0,01	510,2	22,0	γ - Fe ₂ O ₃ ⁽¹⁾
		0,43	-0,03	490,2	29,6	Fe ₃ O ₄ ⁽¹⁾
		0,42	-0,06	459,8	48,4	Fe ₃ O ₄ ⁽¹⁾
Vermiculita com FMI	300	0,30	0,00	413,9	45,7	γ - Fe ₂ O ₃ ⁽¹⁾
		0,38	-0,23	501,0	14,7	γ - Fe ₂ O ₃ (vermiculita) ⁽²⁾
		0,37	0,92		37,5	Vermiculita ⁽³⁾
		1,24	2,63		2,1	Fe ₃ O ₄ ⁽¹⁾
Vermiculita com FMI	77	0,46	-0,10	511,2	12,0	γ - Fe ₂ O ₃ (vermiculita) ⁽²⁾
		0,43	-0,10	490,1	54,3	γ - Fe ₂ O ₃ ⁽¹⁾
		0,48	1,18		31,2	Vermiculita ⁽³⁾
		0,44	2,58		2,5	Fe ₃ O ₄ ⁽¹⁾
Vermiculita com FMI e silicone	300	0,39	-0,23	501,1	23,2	γ - Fe ₂ O ₃ (vermiculita) ⁽²⁾
		0,29	0,00	414,0	30,8	γ - Fe ₂ O ₃ ⁽¹⁾
		0,37	0,93		38,7	Vermiculita ⁽³⁾
		1,13	2,74		7,3	Fe ₃ O ₄ ⁽¹⁾
Vermiculita com FMI e silicone	77	0,44	-0,13	513,3	22,6	γ - Fe ₂ O ₃ (vermiculita) ⁽²⁾
		0,43	0,02	486,3	33,9	γ - Fe ₂ O ₃ ⁽¹⁾
		0,47	1,07		35,2	Vermiculita ⁽³⁾
		1,36	2,54		8,3	Fe ₃ O ₄ ⁽¹⁾

Tabela B.2: Parâmetros obtidos por espectroscopia Mössbauer para amostras de Vermiculita natural, FMS, VFMS[15]

Material	T (K)	IS $\delta \pm 0,04$ (mm/s)	QS $\Delta \pm 0,04$ (mm/s)	H $\pm 1,5$ (kOe)	A (%)	Fase/sítio
Vermiculita natural	300	0,38	-0,24	500,6	11,3	$\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (vermiculita) ⁽²⁾
		0,34	1,04		88,7	Vermiculita ⁽³⁾
Vermiculita natural	77	0,50	-0,20	518,4	16,8	$\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (vermiculita) ⁽²⁾
		0,50	1,07		83,2	Vermiculita ⁽³⁾
FMS pó	300	0,30	0,04	454,2	23,6	$\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ⁽¹⁾
		0,40	-0,09	386,0	76,4	Fe_3O_4 ⁽¹⁾
FMS pó	77	0,46	0,00	521,6	27,8	$\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ⁽¹⁾
		0,42	-0,03	502,5	36,0	Fe_3O_4 ⁽¹⁾
		0,42	-0,08	476,3	36,2	Fe_3O_4 ⁽¹⁾
FMS líquido congelado	77	0,46	-0,12	504,8	100	$\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ⁽¹⁾
Vermiculita com FMS	300	0,29	0,013	454,7	52,8	$\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ⁽¹⁾
		0,38	-0,24	502,0	4,8	$\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (vermiculita) ⁽²⁾
		0,39	0,95		38,7	Vermiculita ⁽³⁾
		1,13	2,65		3,7	Fe_3O_4 ⁽¹⁾
Vermiculita com FMS	77	0,45	-0,02	508,5	24,3	$\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (vermiculita) ⁽²⁾
		0,43	-0,10	476,9	44,8	$\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ⁽¹⁾
		0,50	0,92		26,6	Vermiculita ⁽³⁾
		1,28	2,88		4,3	Fe_3O_4 ⁽¹⁾

Apêndice C

Campos e Energias de Dipolos

Considerando um dipolo, com dois pontos de pólos $p(-p; +p)$ distância interpolar l , e momento magnético $\mu = pl$. O campo H_1 do dipolo num ponto P com distância r do centro do dipolo e alinhado com o dipolo é dado pela equação (C.1) como na figura (C.1) [7].

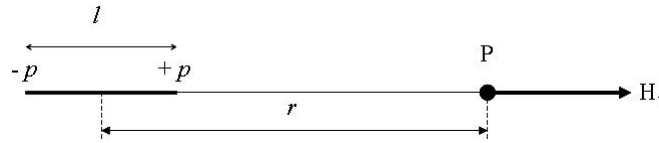


Figura C.1: Campo produzido por um dipolo

$$H = \frac{p}{d'^2}, \quad (C.1)$$

onde $p = \pm p$ e $d' = r \mp \left(\frac{l}{2}\right)$

E a equação (C.1) fica:

$$H_1 = + \frac{p}{\left[r - \left(\frac{l}{2}\right)\right]^2} - \frac{p}{\left[r + \left(\frac{l}{2}\right)\right]^2}$$

$$H_1 = \frac{p \left[r + \left(\frac{l}{2}\right)\right]^2 - p \left[r - \left(\frac{l}{2}\right)\right]^2}{\left[r - \left(\frac{l}{2}\right)\right]^2 \left[r + \left(\frac{l}{2}\right)\right]^2}$$

$$H_1 = \frac{p \left[r^2 + 2r \left(\frac{l}{2}\right) + \left(\frac{l}{2}\right)^2 \right] - p \left[r^2 - 2r \left(\frac{l}{2}\right) + \left(\frac{l}{2}\right)^2 \right]}{\left[r^2 - 2r \left(\frac{l}{2}\right) + \left(\frac{l}{2}\right)^2 \right] \cdot \left[r^2 + 2r \left(\frac{l}{2}\right) + \left(\frac{l}{2}\right)^2 \right]}$$

$$H_1 = \frac{p \left[r^2 + rl + \frac{l^2}{4} \right] - p \left[r^2 - rl + \frac{l^2}{4} \right]}{\left(r^2 - rl + \frac{l^2}{4} \right) \cdot \left(r^2 + rl + \frac{l^2}{4} \right)}$$

$$H_1 = \frac{pr^2 + prl + p\frac{l^2}{4} - pr^2 - prl - p\frac{l^2}{4}}{r^4 + r^3l + r^2\frac{l^2}{4} - r^3l - r^2l^2 - r\frac{l^3}{4} + r^2\frac{l^2}{4} + r\frac{l^3}{4} + \frac{l^4}{16}}$$

$$H_1 = \frac{2prl}{r^4 + \frac{1}{2}r^2l^2 - r^2l^2 + \frac{l^4}{16}} = \frac{2prl}{r^4 - \frac{1}{2}r^2l^2 + \frac{l^4}{16}} = \frac{2prl}{\left[r^2 - \left(\frac{l^2}{4} \right) \right]^2}.$$

Se r é grande comparado a l , esta expressão torna-se:

$$H_1 = \frac{2pl}{r^3} = \frac{2\mu}{r^3}. \quad (\text{C.2})$$

Na expressão acima(C.2) pode-se observar que quanto mais longe estiver o ponto P , onde o campo produzido pelo dipolo atua, menor será este campo atuando no ponto P . O campo é inversamente proporcional a distância entre o dipolo e o ponto P .

Se considerarmos duas nanopartículas, r será a distância entre seus centros, l é o diâmetro médio de cada nanopartícula. Quanto mais próximas elas estiverem maior é a força de interação entre elas, pois H é maior. O diâmetro é outro ponto que influencia nesta força, pois quanto menor o diâmetro, menor será o campo H .

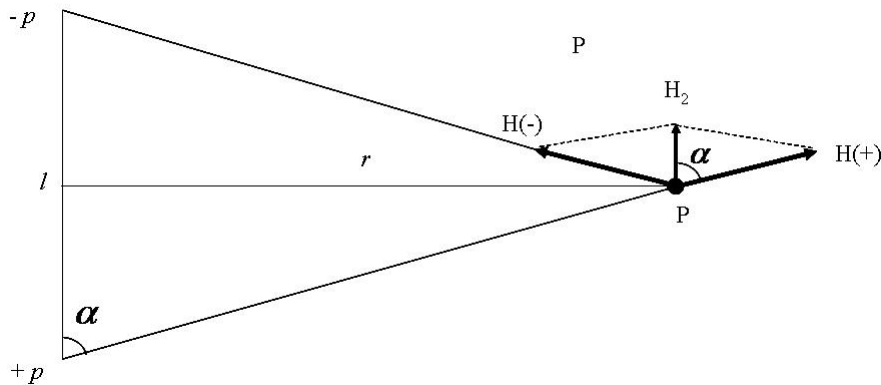


Figura C.2: Campo H_2 produzido

Similarmente, o campo H_2 no ponto P de frente para o centro do dipolo é a soma dos dois campos $H(+)$ e $H(-)$ iguais em magnitude como na figura(C.2).

$$H_2 = H(+)\cos\alpha$$

$$H_2 = 2 \left\{ \frac{p}{r^2 + \left(\frac{l^2}{4}\right)} \right\} \cdot \left\{ \frac{\frac{l}{2}}{\left[r^2 + \left(\frac{l^2}{4}\right)\right]^{\frac{1}{2}}} \right\},$$

$$H_2 = \frac{pl}{\left[r^2 + \left(\frac{l^2}{4}\right)\right]^{\frac{3}{2}}}.$$

Novamente, se $r \gg l$:

$$H_2 = \frac{pl}{r^3} = \frac{\mu}{r^3}.$$

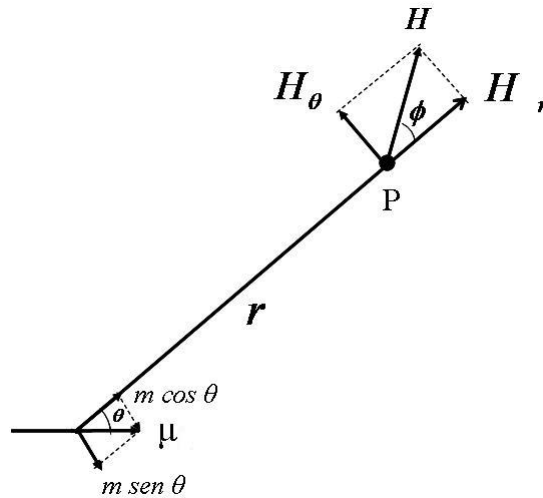


Figura C.3: Campos de dipolos

Na figura (C.3) nós desejamos saber o campo H no ponto P , onde a linha de P ao dipolo faz um ângulo θ com o eixo do dipolo. O momento do dipolo pode ser resolvido em componentes paralelas e normal à linha do ponto P . Assim,

$$H_r = \frac{2(\mu \cos \theta)}{r^3},$$

$$H_{\theta} = \frac{\mu \operatorname{sen} \theta}{r^3}.$$

Somando os dois campos (soma de duas componentes vetoriais):

$$H = (H_r^2 + H_{\theta}^2)^{\frac{1}{2}},$$

$$H = \left\{ \left[\frac{2\mu \cos \theta}{r^3} \right]^2 + \left[\frac{\mu \operatorname{sen} \theta}{r^3} \right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{4\mu^2 \cos^2 \theta}{r^9} + \frac{\mu^2 \operatorname{sen}^2 \theta}{r^9} \right]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{\mu^2}{r^9} (3\cos^2 \theta + \cos^2 \theta + \operatorname{sen}^2 \theta) \right]^{\frac{1}{2}},$$

$$H = \frac{\mu}{r^3} (3\cos^2 \theta + 1)^{\frac{1}{2}},$$

O campo resultante H é inclinado no ângulo $(\theta + \phi)$ do eixo do dipolo, onde:

$$\tan \phi = \frac{H_{\theta}}{H_r} = \frac{\mu \operatorname{sen} \theta}{r^3} \cdot \frac{r^3}{2(\mu \cos \theta)} = \frac{1 \operatorname{sen} \theta}{2 \cos \theta} = \frac{1}{2} \tan \theta.$$

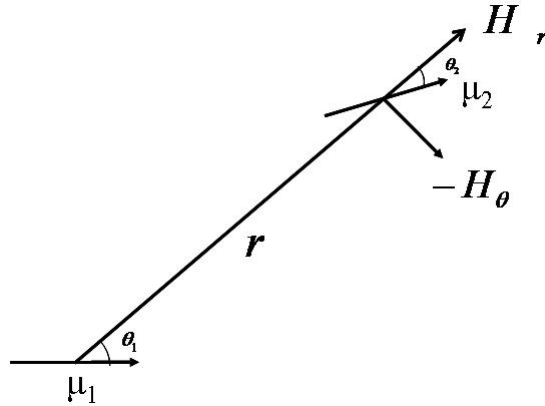


Figura C.4: Interação de dipolos

A expressão para a energia potencial mútua de dois dipolos. Na figura(C.3) vemos dois dipolos de momentos μ_1 e μ_2 a uma distância r e fazendo ângulos θ_1 e θ_2 com uma linha ligando-os centro-a-centro. O campo em μ_2 paralelo a ele e devido a μ_1 , é:

$$H_p = H_r \cos \theta_2 - H_{\theta} \cos(90 - \theta_2).$$

A energia potencial de μ_2 no campo de μ_1 é obtido pela equação(C.3).

$$dE_p = 2(pH \text{sen}\theta) \frac{l}{2} d\theta,$$

$$dE_p = \mu H \text{sen}\theta d\theta.$$

É convencional, segundo [7], tomar o zero da energia como a posição $\theta = 90$ para o limite inferior.

$$\int dE_p = \int_{90}^{\theta} \mu H \text{sen}\theta d\theta,$$

$$E_p = \mu H \int_{90}^{\theta} \text{sen}\theta d\theta = \mu H (-\cos\theta) \Big|_{90}^{\theta},$$

$$E_p = \mu H [-\cos\theta + \cos 90],$$

$$E_p = -\mu H \cos\theta. \tag{C.3}$$

Sendo que a expressão (C.3) é para um campo aplicado paralelo ao momento magnético. Se o campo (H) for antiparalelo a μ teremos:

$$E_p = \mu H \cos\theta.$$

Assim,

- E_p será $-\mu H$ quando o momento magnético estiver paralelo ao campo H , ($\theta = 0$);
- E_p será zero quando o momento magnético estiver perpendicular ao campo H , ($\theta = 90$);
- E E_p será $+\mu H$ quando o momento magnético estiver antiparalelo ao campo H , ($\theta = 180$).

No caso de dímeros temos:

$$E_p = 2\mu H \cos\theta.$$

Onde substituindo H_r e H_θ obtidos anteriormente e considerando $\mu = \mu_1$, teremos:

$$E_p = -\mu_2 [H_r \cos\theta_2 - H_\theta \sin\theta_2],$$

$$E_p = -\mu_2 \left[\left(\frac{2\mu_1 \cos\theta}{r^3} \right) \cos\theta_2 - \left(\frac{\mu_1 \sin\theta}{r^3} \right) \sin\theta_2 \right],$$

$$E_p = -\mu_2 \mu_1 \left[\frac{2\cos\theta \cos\theta_2}{r^3} - \frac{\sin\theta_1 \sin\theta_2}{r^3} \right],$$

$$E_p = -\frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} (2\cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2),$$

$$E_p = \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} [\cos(\theta_1 - \theta_2) - 3\cos\theta_1 \cos\theta_2]. \quad (\text{C.4})$$

Similarmente, pode-se ver que a energia potencial de μ_1 no campo de μ_2 é dado pela mesma expressão. Assim, E_p é a energia potencial mútua de dois dipolos. Ela também pode ser chamada de energia dipolo-dipolo ou energia de interação entre dois dipolos. Esta é fundamentalmente uma energia magnetostática, onde pode-se observar que, quanto menor o r , maior será a energia magnetostática.

Conforme descrito na primeiro capítulo deste trabalho, no caso de dímeros de nanopartículas, a energia potencial mútua das nanopartículas é descrita pela equação (C.4) que é a energia magnetostática:

$$E_{ms} = \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} [\cos(\theta_1 - \theta_2) - 3\cos\theta_1 \cos\theta_2], \quad (\text{C.5})$$

onde r é a distância entre elas e θ_1 e θ_2 são definidos na figura (C.4).

Para um dímero invertendo pelo modo fanning:

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu,$$

$$r = a,$$

$$\theta_1 = \theta,$$

$$\theta_2 = -\theta.$$

Assim, a equação (C.5) reduz-se a equação (C.6) abaixo:

$$E_{ms} = \frac{\mu\mu}{a^3} \{ \cos[\theta - (-\theta)] - 3\cos\theta\cos(-\theta) \},$$

$$E_{ms} = \frac{\mu^2}{a^3} \{ \cos(2\theta) - 3\cos^2\theta \},$$

$$E_{ms} = \frac{\mu^2}{a^3} \{ 2\cos^2\theta - 3\cos^2\theta - 1 \},$$

$$E_{ms} = -\frac{\mu^2}{a^3} (1 + \cos^2\theta). \quad (\text{C.6})$$

Para dímeros rotacionando coerentemente,

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu,$$

$$r = a,$$

$$\theta_1 = \theta_2 = \theta.$$

E a equação (C.5) torna-se a equação (C.7).

$$E_{ms} = \frac{\mu\mu}{a^3} [\cos(\theta - \theta) - 3\cos\theta\cos\theta],$$

$$E_{ms} = \frac{\mu^2}{a^3} (1 - 3\cos^2\theta). \quad (\text{C.7})$$

Referências Bibliográficas

- [1] José Fernandes de Oliveira Ugarte, João Alves Sampaio, and Silvia Cristina Alves França. *Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações*. In CETEM-MCT [1], 2005.
- [2] Persio de Sousa Santos. *Tecnologia de argilas: Aplicadas às argilas brasileiras*. In Ltda [2], 1975.
- [3] Dalila Moreira da Silveira. Adsorção de um ácido graxo utilizado em flotação por vermiculita hidrofóbica. Master's thesis, Universidade Federal de Ouro Preto, 2005.
- [4] B. Berkovski. *Magnetic Fluids and Applications Handbook*. In Bashtovoy [4], 1996.
- [5] Luciene Batista da Silveira. *Estudos de propriedades magnéticas de fluidos e nanocompósitos magnéticos biocompatíveis*. PhD thesis, Universidade de Brasília, 2006.
- [6] R. E. Rosensweig. *Ferrohydrodynamics*. In Dover Publications [6], 1997.
- [7] B. D. Cullity. *Introduction to Magnetic Materials*. In Cohen [7], 1972.
- [8] Andris Figueirôa Bakuzis. *Propriedades magnéticas e magneto-ópticas de fluidos magnéticos*. PhD thesis, Universidade de Brasília, 2000.
- [9] Manivannan A. Seehra M. S. Shah N. Huffman G. P. Dutta, P. Magnetic properties of nearly defect-free maghemite nanocrystals. In *Physical Review B* [9], page 174428.
- [10] S. Neveu A. Bee, R. Massart. Synthesis of very fine maghemite particles. In *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [10], pages 6–9.
- [11] A.P. Philipse G.A. van Ewijk, G.J. Vroege. Convenient preparation methods for magnetic colloids. In *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [11], pages 31–33.
- [12] J. Crangle. *The magnetic Properties of Solids*. In Coles [12], 1977.
- [13] U. Schwertmann R. M. Cornell. *The Iron Oxides*. In KGaA [13], 2003.

- [14] H. H. A. B. Silva. Caracterização mineralógica e filiação da vermiculita da mina cerrado iii - sanclerlândia - go. Master's thesis, Universidade de Brasília, 2006.
- [15] Priscilla Paci Araujo. Caracterização magnética de nanocompósitos à base de vermiculita. Master's thesis, Universidade de Brasília, 2009.
- [16] George Brown. The dioctahedral analogue of vermiculite. In *Read* [16].
- [17] Francisco Eroni Paz dos Santos. Propriedades magnéticas de fluidos magnéticos de dupla camada elétrica à base de ferrita de cobalto. Master's thesis, Universidade Federal de Pernambuco, 2005.
- [18] E. Tronc J. L. Dormann, D. Fiorani. On the models for interparticle interactions in nanoparticle assemblies: comparison with experimental results. In *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [18], pages 251 – 267.
- [19] L. Bessais e D. Fiorani J. L. Dormann. A dynamic study of small interacting particles: superparamagnetic model and spin-glass laws. In *J. Phys. C: Solid State Phys.* [19], pages 2015 – 2034.
- [20] Xu M. e Ridler P. J. Linear dichroism and birefringence effects in magnetic fluids. In *J. Appl. Phys.* [20], page 326.
- [21] M. S. Seehra and A. Punnoose. Deviations from the curie-law variation of magnetic susceptibility in antiferromagnetic nanoparticles. In *Physical Review B* [21], page 132410.