



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

## **DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE FLUIDOS MAGNÉTICOS DE  
DUPLA CAMADA ELÉTRICA À BASE DE FERRITA DE COBALTO**

por

**Francisco Eroni Paz dos Santos**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

**Banca Examinadora:**

Prof. Frederico Cavalcanti Montenegro (Orientador-UFPE)

Prof. José Américo de Miranda (DF – UFPE)

Prof. Hercílio Rodolfo Rechenberg (IF - FMT - USP)

Recife - PE, Brasil  
Junho - 2005



Universidade Federal de Pernambuco  
Departamento de Física – CCEN  
Programa de Pós-Graduação em Física  
Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil  
Fone ( ++ 55 81 ) 2126-8449/2126-8450 - Fax ( ++ 55 81 ) 3271-0359  
<http://www.df.ufpe.br/pg> e-mail: [posgrad@df.ufpe.br](mailto:posgrad@df.ufpe.br)

---

## Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado

---

**Francisco Eroni Paz dos Santos**

### **PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE FLUIDOS MAGNÉTICOS DE DUPLA CAMADA ELÉTRICA À BASE DE FERRITA DE COBALTO**

A Banca Examinadora composta pelos Professores Frederico Cavalcanti Montenegro (Presidente e Orientador), José Américo de Miranda Neto, ambos da Universidade Federal de Pernambuco e Hercílio Rodolfo Rechenberg, do Instituto de Física, Departamento de Física dos Materiais e Mecânica da USP, consideram o candidato:

( ) Aprovado com Distinção      (X) Aprovado      ( ) Reprovado

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco aos trinta dias do mês de junho de 2005.

Prof. Frederico Cavalcanti Montenegro  
Presidente e Orientador

Prof. Hercílio Rodolfo Rechenberg

Prof. José Américo de Miranda Neto

*Dedico aos meus Pais, Raimundo, Rosilene e a minha  
querida irmã Erinalda*

## AGRADECIMENTOS

A Deus por sua proteção;

Aos meus familiares por toda ajuda e carinho em todos os momentos;

A memória de meus avôs Pedro e Antônio, os quais perdi no decorrer do curso;

Ao meu orientador Prof. Frederico C. Motenegro, por sua dedicação, sabedoria, compreensão, competência e principalmente pelos conselhos e incentivo;

Ao Grupo de Fluidos Complexos que produziu e forneceu as amostras utilizadas nesta tese, em especial ao Prof. Jérôme Depeyrot pelas suas discussões e atenção;

Ao Prof. José Américo por contribuir com informações importantes para a elaboração deste trabalho e por aceitar ser membro da banca examinadora;

Aos professores do departamento de Física da UFPE que ministraram as disciplinas do Mestrado;

Ao Grupo de Magnetismo do Departamento de Física da UFPE;

Aos professores da UFPI que contribuíram na minha formação de Bacharel em Física, em especial ao Prof. José Pimentel que me mostrou o verdadeiro lado da Física e contribuiu em muitas coisas para minha formação e na pesquisa científica quando era aluno de Pibic;

Ao Prof. Hercílio R. Rechenberg por aceitar ser membro de minha banca examinadora;

Ao Lincoln pela grande amizade, ajuda, conselhos e pelas conversas científicas;

A Everton e Normando da Criogenia pela ajuda e amizade;

Ao João Maria por me ajudar na realização do ajuste das curvas do trabalho;

Ao pessoal da Mecânica e Eletrônica (Cristina e Marcos) por todo auxílio, quando foi necessário;

Ao Márcio Lopes por me incentivar a escrita da tese em latex, além de sua amizade e conselhos;

Aos amigos de longas datas desde a graduação e na Pós, Paulo Renato (sem comentários), Rogério( sincero e grande amigo , Edilberto (o "Brutão"), Gustavo (por sua grande amizade), Janete, Tayroni e Amadeu;

Aos amigos que ganhei no Departamento de Física, Gerson, Antonio Mário(Cioba), Eduardo Padron pelo seus grandes conselhos e ajuda , Lídice( a engraçadinha) , João Maria, Mathias, Alexandre Barbosa (pelas dicas em automação), Ernesto, Márcio Miranda, Roberto, Diego, Luís Arturo, Eduardo( Didi), Danieverton (por encher o saco e por sua amizade), Alan, André ( ex-zangado e amigo de laboratório), Ana ( a melhor secretária do mundo), Douglas, Cleverson, Sérgio, Fredeson, Jhon Fredy;

Aos grandes amigos de Teresina, Ivo, Ricardo, Roney, Erlany e todas teresinenses;

Ao grupo de amigos mais unidos e sem noção, Gerson, Antônio, Danilo(Danvalho), Luis Penna(O craque de bola), Cláudio (O mais "non-sense"), Marcus Vinícius (Físico ou Comediante), Mário(SC?), Negão, Buiu, Danilo (Gulosa) e Alexandre(Xandinho), que me receberam que de braços abertos (alguns com o punho fechado... brincadeira!);

Aos amigos que ganhei em Recife, Lúcio, Juliana, Ana, Patrícia, Neia(grande amiga), Cláudia, Cleo, Éder, Mineiro, Hélio, Tayna, Jack, Diego, Gil(do lanche), Hellen, Camila, Amanda, Heleno, Hendrik, Eduardo Souto, Marco Antônio, Jeísa, Ivana, Jefferson(Rubronegro), Júnior, Jessica, Barthira, Rogério (Pé-de-Valsa), Adriana (Parceira do Rogério), Rita, Vinícius, Joaquim, Gabriel(Alvirubro), Vladimir(Laureado), Neto, Kennedy, Neta, André (Zé gotinha), Leon, Konami, Lívio, Guto, Marcelo(Tricolor), Michely, Mineiro, Galego, Solange(Julia Roberts), Renata(Sorridente), Rosangêla, Itacira;

A Lílis Cássia(a inesquecível) por toda sua essência, amizade e por todo seu carinho;

As peladas do Inocop que rendeu muitos amigos e momentos de lazer;

A todos os funcionários do Departamento de Física;

À Pos-Graduação de Física da UFPE;

Ao Cnpq, Facepe, Meus Pais pelo apoio Financeiro.

*Tudo tem seu tempo e até certas manifestações mais vigorosas e originais entram em voga ou saem de moda. Mas a sabedoria tem uma vantagem: é eterna.*

—BALTASAR GRACIÁN

## RESUMO

Fluidos magnéticos vem se constituindo um tópico de grande destaque em termos de pesquisa teórica e experimental. Esses sistemas, compostos de nanopartículas monodomínios dispersas em líquido carreador, apresentam propriedades magnéticas e líquidas que os tornam bastante versáteis, possibilitando o desenvolvimento de inúmeras aplicações. O conhecimento detalhado dessas propriedades é importante no desenvolvimento de aplicações tecnológicas, que vão desde a fabricação de impressoras que utilizam tintas magnéticas, selos e juntas para alto vácuo, até aplicações biológicas. Nesse sentido, estudamos as propriedades magnéticas de amostras de fluidos magnéticos de dupla camada elétrica, composto de nanopartículas de ferrita de cobalto, para diferentes diâmetros médios (4,5nm-11,6nm).

Medidas de difração de raios X foram realizadas para investigar a estrutura cristalina e fornecer o diâmetro médio das partículas que compõem os ferrofluidos. As medidas de magnetização estática foram realizadas através de um Magnetômetro do tipo Foner. As curvas de magnetização em função do campo magnético, obtidas para as diferentes amostras, apresentaram um comportamento superparamagnético. Também, verificamos que a magnetização de saturação reduz à medida que diâmetro médio é reduzido, evidenciando os efeitos de superfície.

Trabalhamos com o modelo Langevin, juntamente com a distribuição log normal, para considerar a polidispersão, sobre as curvas de magnetização. Desta forma foi possível determinar os parâmetros de distribuição de diâmetros (dispersão e diâmetro médio) e

momentos. Além disso, verificamos que a relação de momento médio e diâmetro médio com ferritas de Manganês e Cobre. Analisamos o comportamento da magnetização de saturação das amostras de ferrofluidos à base de Cobalto com valores típicos de amostras à base de Manganês e Cobre. E por fim verificamos que em nossas amostras apresentam interação dipolar totalmente desprezível a partir da análise de baixos campos.

**Palavras-chave:** Ferrofluidos, Langevin, Magnetização, tamanho de partícula

## ABSTRACT

Nowadays, the magnetic fluids(MF) constitute a topic of great interest in terms of theoretical and experimental research. These systems, constituted by monodomain composites of nanoparticles dispersed in carrier liquid, present magnetic and liquid properties that make them sufficiently versatile, which the possibility of the development of innumerable applications. Detailed knowledge of the properties of the MF is important in the development of technological applications. For instance, the manufacture of printers that use magnetic inks, stamps and meetings for high vacuum, and biological applications. In this thesis, we study the magnetic properties of samples magnetic fluid with double electric layer, composed of nanoparticles of Cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) for different average diameters (4,5nm-11nm).

Measurements of diffraction of X rays have been performed to investigate the crystalline structure and to supply the average diameter of the particles that compose the MF samples. The magnetic properties at room temperature have been studied from measurement of the static magnetization, using a vibrating sample magnetometer. The curves of magnetization in function of the magnetic field, obtained for the different samples, shows a superparamagnetic behavior. We verify also that the magnetization reduces when the diameter of the samples ones is reduced, evidencing a surface dependent effect.

We used the Langevin model, together with the log-normal distribution, to consider the polydispersion in the magnetization curves. In this form, it was possible to determine diameters of samples(polydispersion distribution and average diameter) and moments.

Moreover, we compare the measured moments and diameters with the ones of Manganese and Copper ferrites ferrofluids. We compare also the magnetization of saturation of the samples of Cobalt ferrofluids with typical values of Manganese and Copper ferrites. Finally, we verify that in the cobalt ferrofluids the dipole interaction contribution almost worthless.

**Keywords:** Ferrofluid, Langevin, Magnetization, Size particle

# SUMÁRIO

<b>Capítulo 1—Aspectos gerais sobre os Fluidos Magnéticos</b>	<b>1</b>
1.1 Introdução . . . . .	1
1.2 Aspectos Gerais . . . . .	3
1.3 Tipos de Ferrofluidos . . . . .	8
1.3.1 Ferrofluido Surfactado . . . . .	8
1.3.2 Ferrofluido iônico . . . . .	10
1.3.3 Ferrofluidos Biocompatíveis . . . . .	11
1.4 Métodos de preparação dos Ferrofluidos . . . . .	11
1.4.1 Método de Moagem ou dispersão . . . . .	12
1.4.2 Método da Condensação . . . . .	13
1.4.2.1 Obtenção das partículas . . . . .	13
1.4.2.2 Controle do tamanho das partículas . . . . .	14
1.4.2.3 Dispersão das nanopartículas em meio líquido . . . . .	15
1.4.3 Separação em Tamanhos . . . . .	17
1.5 Caracterização Estrutural . . . . .	19
1.6 Superparamagnetismo . . . . .	21
1.7 Desordem de superfície . . . . .	26
1.8 Redistribuição Catiônica . . . . .	29
1.9 Aplicações dos Ferrofluidos . . . . .	31

<b>Capítulo 2—Técnicas Experimentais</b>	<b>34</b>
2.1 Medidas de Magnetização . . . . .	34
2.1.1 Momentos Magnéticos . . . . .	34
2.1.2 Magnetização . . . . .	37
2.2 Reposta Magnética ou Susceptibilidade . . . . .	38
2.2.1 Contribuições de "Background" ou Retorno . . . . .	38
2.3 Histórico do Magnetômetro . . . . .	39
2.4 O magnetômetro de Amostra Vibrante . . . . .	40
2.5 Montagem Experimental . . . . .	42
2.6 O Criostato e o Magneto Supercondutor . . . . .	44
2.6.1 QUENCHING . . . . .	46
2.6.2 Controle do campo Magnético . . . . .	47
2.7 Aquisição de dados . . . . .	47
2.7.1 Protocolos de comunicação . . . . .	47
2.7.1.1 O padrão RS-232 . . . . .	48
2.7.1.2 O padrão GPIB-IEEE-488 . . . . .	49
2.7.2 Descrição do Software . . . . .	49
2.8 Medidas de Magnetização versus Campo Magnético . . . . .	50
<b>Capítulo 3—Propriedades Magnéticas dos Fluidos Magnéticos</b>	<b>52</b>
3.1 Introdução . . . . .	52
3.2 Amostras . . . . .	53
3.2.1 Estudo por difração de Raios X . . . . .	54
3.3 As Propriedades Magnéticas dos Ferrofluidos . . . . .	56
3.3.1 Modelo de Langevin da Magnetização . . . . .	57
3.3.2 Curvas de Magnetização versus Campo Magnético . . . . .	59

SUMÁRIO	xvi
3.3.3 Determinação da distribuição dos diâmetros . . . . .	63
3.3.4 Determinação da distribuição de momentos . . . . .	68
3.3.5 Susceptibilidade Inicial . . . . .	70
<b>Capítulo 4—Conclusões e Perspectivas</b>	<b>73</b>

## CAPÍTULO 1

# Aspectos gerais sobre os Fluidos Magnéticos

### 1.1 Introdução

Diferentemente dos paramagnetos e diamagnetos, os quais são gasosos, líquidos ou sólidos, os ferromagnetos são quase exclusivamente sólidos<sup>1</sup>. Existem, entretanto, líquidos com uma susceptibilidade razoável, não tão alta quanto a dos ferromagnetos, mas com ordens de magnitudes maiores que a dos paramagnetos. Esses fluidos magnéticos são bastante atrativos não somente do ponto de vista de aplicações de engenharia, mas também da Física envolvida em suas várias interessantes propriedades. A obtenção desses materiais é realizada somente por meio de síntese, por não encontrarmos líquidos magnéticos na natureza de forma direta. Do mesmo modo, também não podemos fundir metais para obtenção de líquidos magnéticos, porque ao fundir o material ultrapassaremos a temperatura de Curie, a qual é invariável bem abaixo do ponto de fusão do material, tornando o material paramagnético.

A idéia de criar um fluido coloidal com propriedades ferromagnéticas foi iniciada independentemente e quase simultaneamente por vários investigadores. Um dos primeiros sistemas coloidais, de preparação simples, foi desenvolvido por Stephen Papell da NASA (National Aeronautics and Space Administration) na década de 60, com o objetivo de possibilitar o transporte de combustíveis na ausência de gravidade. Esse sistema constituído de magnetita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , era obtida por meio da moagem de material maciço até dimensões coloidais e estabilizada em líquidos apolares juntamente com surfactantes [1].

---

<sup>1</sup>Somente poucas exceções são conhecidas, tais como líquidos  $\text{He}^3$

Nos anos 70, Rosensweig teve sucesso na formulação de fluidos magnéticos que eram algumas dezenas de vezes mais fortes que os produzidos por Papell. Rosensweig juntamente com Robert Kaiser, alcançaram uma considerável flexibilidade [2] na escolha de partículas magnéticas, líquidos portadores e agentes dispersivos. Ao mesmo tempo eles elucidaram os princípios físicos responsáveis pelas propriedades dos fluidos magnéticos. No entanto, ainda se tratava de fluidos magnéticos surfactados (S-MF) obtidos em meio apolar ou polar (dupla surfactação).

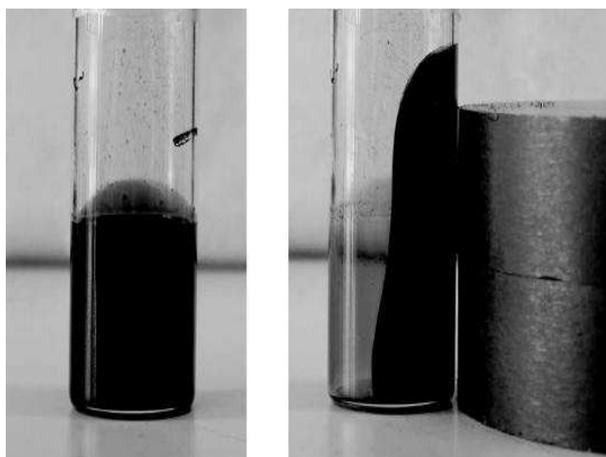
Em 1979 René Massart descobriu um método [3] de estabilização em meio aquoso, quando ele tentava sintetizar estruturas químicas de grandes íons. O princípio deste método era controlar todas interações entre partículas magnéticas através de sua densidade carga superficial. Posteriormente foram obtidas estabilizações através de uma dupla camada elétrica (Electric Double Layered Magnetic fluids, EDL-MF) [4].

Os Fluidos Magnéticos têm uma grande importância no Magnetismo, tanto em termos pesquisa básica como em aplicações industriais. Essas suspensões coloidais de partículas de tamanho nanométrico dispersas em um líquido carreador (ex: água, solvente, kerosene, etc.), são geralmente chamados de ferrofluidos. Quando aplicamos um campo magnético externo a um ferrofluido, esse age quase independentemente sobre todo o volume microscópico do ferrofluido, magnetizando o líquido semelhantemente a um material ferromagnético. A existência de propriedades magnéticas e líquidas dá origem a novos fenômenos não usuais, tornando estes materiais bastante interessantes.

Neste capítulo apresentaremos uma visão geral sobre os ferrofluidos, expondo: os principais tipos de ferrofluidos, os processos de sintetização, o superparamagnetismo, os efeitos de superfície e as aplicações em geral.

## 1.2 Aspectos Gerais

Os ferrofluidos são líquidos magnéticos contendo suspensões coloidais de pequenas partículas de um material magnético, apresentando monodomínios devido ao seu tamanho nanométrico. Essas partículas se comportam exatamente como as moléculas do líquido na qual eles estão suspensos. Cada partícula pode ser representada por um magneto permanente. As partículas não interagem por estarem super diluídas no líquido e em grande quantidade pode induzir em tal sistema um momento magnético macroscópico. Esses líquidos, geralmente com um aspecto de cor negra, podem ser manipulados por um gradiente de um campo magnético externo que atrai o líquido como na figura 1.1.



**Figura 1.1.** Exemplo de uma dispersão de Óxido de Ferro na ausência de campo (esquerda) e exibido uma forma equilibrada num típico gradiente de campo magnético aplicado em um ferrofluido (direita)(retirada da referência [5])

A estabilidade dos ferrofluidos está ligada diretamente às características destes colóides, portanto, para obter um ferrofluido homogêneo e estável devemos equilibrar as diferentes forças existentes, que agem sobre os grãos e as interações entre os grãos e moléculas do fluido. As seguintes forças interagem contra a estabilidade da solução:

- força gravitacional: Os pequenos grãos magnéticos têm uma densidade muito superior à de um solvente, por isso eles tem a tendência de sedimentar;

- força de atração entre os grãos: A força de Van der Waals induz a aglomeração dos grãos formando grãos maiores, provocando a floculação dos mesmos;
- força de atração magnética entre os grãos.

As forças que favorecem a estabilidade da solução são:

- força Browniana: A energia térmica,  $kT$ , induz choques sucessivos entre os grãos e as moléculas do líquido portador, suficientes para prevenir a sedimentação do grãos;
- força repulsiva entre as partículas: A força repulsiva é controlada durante o processo de fabricação, seja envolvendo os grãos com surfactantes, que previne mecanicamente que as partículas fiquem tão próximas, seja carregando eletricamente os grãos para criar uma repulsão eletrostática entre eles.

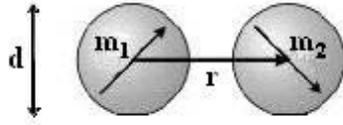
Portanto, na fabricação de um ferrofluido, é necessário utilizar partículas que tenham dimensões suficientemente reduzidas para permanecer em suspensão no meio portador devido à agitação Browniana. O valor do diâmetro máximo das nanopartículas esféricas, para permanecer em suspensão, pode ser determinado através de cálculos hidrodinâmicos [6] em função da viscosidade do líquido  $\eta$ , da diferença de densidade da fase sólida e a da fase líquida  $\Delta\rho$  e da densidade da fase sólida  $\rho_s$ :

$$d \leq \left( \frac{\eta^2 k_B T}{\rho_s (\Delta\rho)^2 g^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.1)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $g$  é a aceleração da gravidade. Para partículas de ferritas dispersas em um meio, o resultado esperado é da ordem de 10nm. Entretanto, se essa condição é necessária, ela não é suficiente para garantir a estabilidade do ferrofluido, devido a existência de interações entre as partículas magnéticas. O primeiro tipo de interação é a interação dipolar magnética (figura 1.2), devido ao fato que essas partículas são ferrimagnéticas e por consistir de simples domínios, na qual podem ser consideradas

como dipolos pontuais com um momento magnético localizado no centro da partícula ( $M_s$  denota a magnetização do material maciço e  $d_m$  o diâmetro do núcleo magnético).

$$\mu = (\pi/6)M_s d_m^3 \quad (1.2)$$



**Figura 1.2.** Interação entre os momentos magnéticos de duas partículas separadas por uma distância  $r$ .

Se os dipolos giram livremente, as interações magnéticas são globalmente atrativas e decrescem em  $1/r^6$  como as interações de Van de Waals. Utilizando uma aproximação de campo médio, a interação entre 2 dipolos  $\vec{\mu}_1$  e  $\vec{\mu}_2$  separados por uma distância  $r$  é dada por [7]:

$$\frac{U_{Mag}}{k_B T} = -\frac{\gamma^2}{48\pi^2} \quad (1.3)$$

onde

$$\gamma = (\mu_0/k_B)(\mu_1\mu_2/r^3) \quad (1.4)$$

caracteriza o acoplamento magnético. Esta aproximação é válida somente para  $\gamma/4\pi \ll 0.1$

Em adição as interações magnéticas, coloides magnéticos também experimentam a atração de Van der Waals, que pode ser escrita [8] como

$$\frac{U_{vW}}{K_B T} = \frac{A}{6K_B T} \left[ \frac{2}{\alpha^2 - 4} + \frac{2}{\alpha^2} + \ln \frac{\alpha^2 - 4}{\alpha^2} \right], \quad (1.5)$$

com  $\alpha = \frac{2r}{d}$ , sendo  $d$  é o diâmetro da partícula e  $A$  é a constante de **Hamaker**(da ordem de  $10^{-19}$ J para magnetita).

A interação repulsiva no caso dos ferrofluidos surfactados é do tipo estérica, devido adsorção de tensoativos com uma longa cadeia polimérica na superfície das partículas. Para este exemplo, o potencial de repulsão é dado por [9]

$$\frac{U_{Est.}}{K_B T} = \frac{\mu d^2 N}{2} \left( 2 - \frac{r}{x} \ln \left( \frac{d+2}{x} \right) - \frac{r-d}{x} \right) \quad (1.6)$$

onde  $x$  é o comprimento da camada estabilizante e  $N$  é a densidade de moléculas adsorvidas por superfície  $x^2$ .

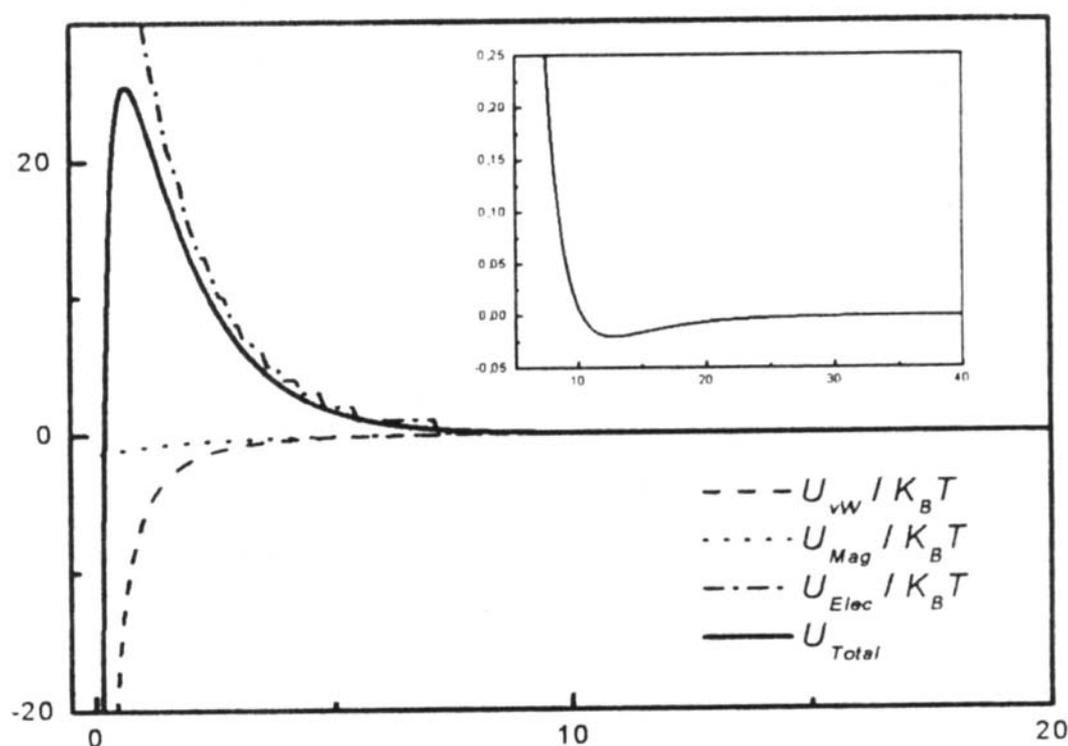
Os ferrofluidos utilizados neste trabalho são iônicos. A estabilização destes colóides magnéticos é realizada pela introdução de uma repulsão eletrostática que resulta da densidade superficial de carga elétrica presente nas partículas. Assim, as partículas portadoras de cargas são consideradas como macro-íons e a natureza da força repulsiva eletrostática depende da distribuição em torno das partículas. Para calcular o potencial, é necessário resolver a equação de Poisson-Boltzmann que é linearizada para simplificar, conduzindo para objetos de tamanho finito, a expressão [8]:

$$\frac{U_{Elec}}{k_B T} = \frac{\sigma^2 \pi d^2 e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T \kappa^2 r} \exp \kappa (d - r) \quad (1.7)$$

onde  $r$  é a distância centro a centro entre as partículas,  $\sigma$  é a densidade superficial de cargas da partícula,  $\varepsilon_0 \varepsilon_r$  a permissividade dielétrica do solvente e  $\kappa^{-1}$  é o comprimento de Debye, ou seja, a espessura da dupla camada difusa. Este comprimento é dado por  $\kappa^{-1} = \left( \frac{e^2 \sum_i c_i z_i^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} \right)^{-\frac{1}{2}}$ , onde  $c_i$  é o número de íons  $i$  (pontuais) de cargas  $z_i$  por unidade de volume.

Para descrever a estabilidade de um ferrofluido de Dupla Camada Elétrica através do cálculo do potencial de interação entre duas partículas magnéticas (potencial de interação de par), deve ser levado em conta as interações atrativas de Van der Waals e as interações repulsivas entre a dupla camada elétrica. Logo que se adiciona um acoplamento magnético fraco obtém-se um perfil típico de potencial total de interação de par calculado e o mesmo

apresentado na figura 1.3 [10]. O potencial de interação apresenta um mínimo primário, uma barreira de potencial intensa (que confirma a existência de uma repulsão eficaz que impede agregação das partículas que gera um mínimo primário) e um mínimo secundário pouco profundo (visível no encarte da figura 1.3). A presença de uma barreira de potencial suficientemente alta e necessária para a obtenção de sois estáveis. De fato, desde que a altura da barreira se torne da ordem de alguns  $k_B T$ , as flutuações térmicas são suficientes para vencer a barreira e por desestabilizar o colóide que coalesce no mínimo primário.



**Figura 1.3.** Potencial de interação de par calculado [10] para o caso de ferrofluido a base de nanopartículas de ferrita de cobre. O pH da solução é igual a 2 (densidade superficial de carga máxima). No encarte temos o potencial de interação de um par de partículas

Essa barreira depende de vários parâmetros: no que concerne à interação eletrostática, o pH que fixa o valor da densidade superficial de carga, a força iônica que controla a "blindagem". É também necessário levar em conta as interações atrativas que dependem dentre outros do tamanho e do material. Geralmente o pH dos ferrofluidos é fixado

entre 2 e 2.5, e a força iônica é inferior a  $10^{-2}$  mol/L. Essas condições garantem geralmente uma altura de barreira máxima [11], as superfícies das partículas sendo saturadas em carga e a blindagem suficientemente pequena.

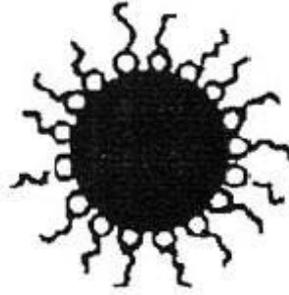
Nos Ferrofluidos do tipo EDL, as atrações dependem do material constituinte das partículas ao passo que as repulsões dependem, principalmente das condições físico-química da solução: o pH modifica a carga da superfície influenciando o equilíbrio ácido-base existente entre a superfície e a solução, a força iônica é importante para a natureza e a disposição da dupla camada elétrica em torno da partícula. Se tudo for bem escolhido, as forças serão suficientes para contrabalançar às atrações e teremos uma solução coloidal estável.

### 1.3 Tipos de Ferrofluidos

A estabilização das finas partículas magnéticas é um passo importante na elaboração de um ferrofluido, esta é realizada por meio da adição de uma barreira com a função de evitar a agregação das mesmas, provocadas por interações do tipo de Van de Waals e de dipolo-dipolo. O tipo do material que compõe a barreira, que engloba a superfície da partícula, define o tipo de ferrofluido. Nas seções seguintes comentaremos sobre os principais tipos de ferrofluidos: surfactados, iônicos e os biocompatíveis.

#### 1.3.1 Ferrofluido Surfactado

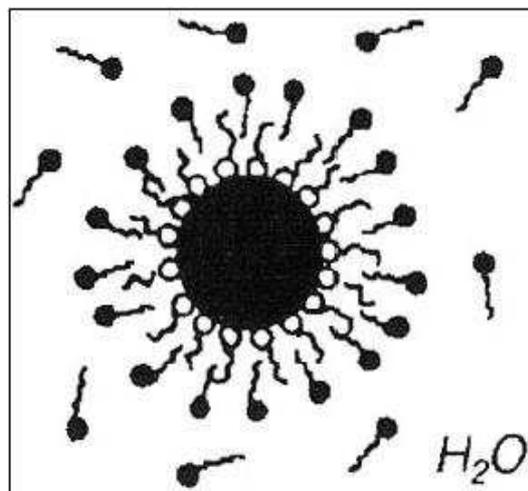
Os ferrofluidos surfactados são aqueles obtidos através da técnica de moagem de pó de ferrites até atingir grãos da ordem de  $100\text{Å}$ , e em seguida os grãos são revestidos com surfactantes, Figura 1.4, para obtermos uma suspensão coloidal no solvente. Surfactantes são moléculas que consistem de duas regiões bem definidas: uma é solúvel a óleo (hidrofóbica) e outra que é solúvel em água (hidrofílica).



**Figura 1.4.** Ferrofluido Surfactado

A parte hidrofóbica é apolar e geralmente consiste de um resíduo alifático ou de hidrocarboneto. A parte hidrofílica é polar e usualmente consiste de grupos polares que interage fortemente com a água (especialmente grupos iônicos, carboxílicos e hidroxilico).

Em geral os ferrofluidos surfactados são obtidos com grãos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (maguemitita), e com solventes não aquosos (querosene, heptano). Para estabilizar ferrites em meios apolares uma simples surfactação é requerida; a parte hidrofóbica é absorvida pela superfície da partícula e a parte hidrofóbica portanto torna-se compatível com o solvente. Em meios polares, como água, a dupla surfactação dos grãos é necessária (Figura 1.5), ou seja essa segunda camada de surfactante é colocada para que o mesmo se torne hidrófilo e desta forma estável em meio aquoso.

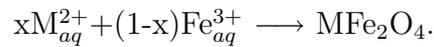


**Figura 1.5.** Ferrofluido com dupla camada de surfactante

### 1.3.2 Ferrofluido iônico

A fabricação de ferrofluido iônico é mais recente, e foi desenvolvido em 1979 por Massart e colaboradores [3]. O processo consiste basicamente em obter grãos através da síntese química.

Partículas de ferritas  $MFe_2O_4$  são sintetizadas por coprecipitação, em meio alcalino, de uma mistura aquosa de sais férricos e sais de um metal divalente M como Fe(II), Co(II) ou Mn(II)



Condições experimentais desta reação, tal como temperatura, fração molar  $X$  do metal divalente, pH do meio, natureza e concentração dos cations [12], [13], são parâmetros que devem ser controlados para a eficiência da síntese e distribuição do tamanho da partícula. O tamanho médio da partícula é monitorado em uma faixa de 3 a 20nm. Para magnetita  $Fe_3O_4$  partículas (M=Fe), uma adicional oxidação química é produzida levando a maguemita  $\gamma-Fe_2O_3$  [14].

As partículas sintetizadas por esta reação produzem macroanions. A superfície do macroanion leva uma carga superficial negativa no meio alcalino (básico) e cargas positivas nos ácidos. Por causa dessas cargas, as partículas são peptizáveis em água, somente é possível com a presença de contra-íons igualmente presentes na solução para que a solução fique neutra, tais como  $N(CH_3)_4^+$  no meio alcalino ou  $ClO_4^-$  no ácido.

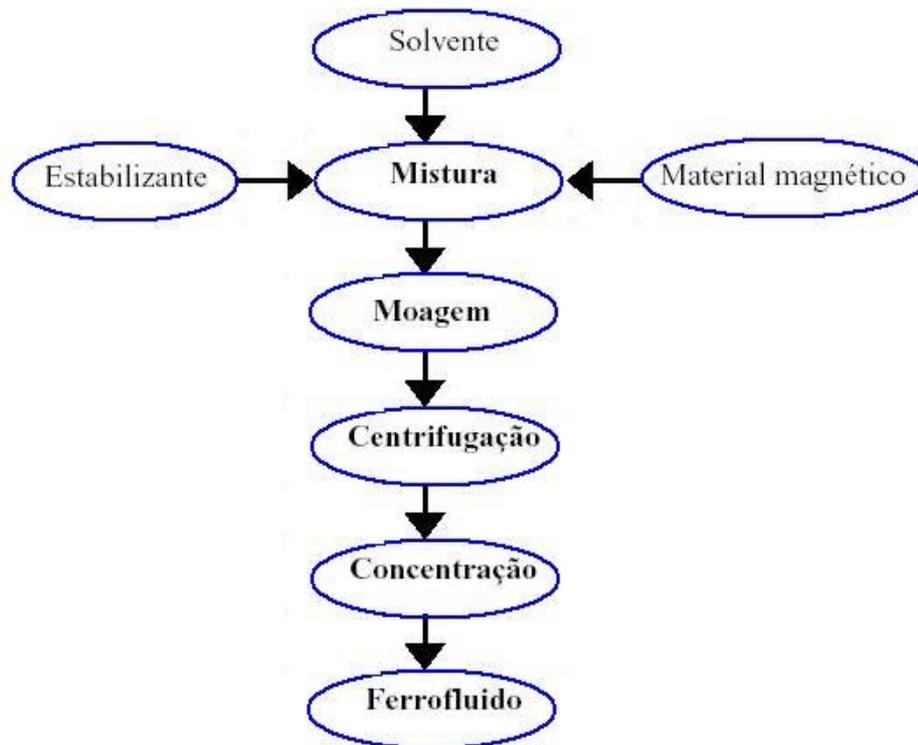
Conseqüentemente a descoberta do método de estabilização em meio aquoso que utiliza a criação de uma densidade de carga surgiu outra categoria de ferrofluido iônico, denominados de fluidos magnéticos de dupla camada elétrica (Electric Double Layered Magnetic Fluids [4], EDL-MF), na qual este ferrofluido apresenta um melhor desempenho na estabilidade evitando possíveis aglomerações de maneira bem mais eficiente.

### **1.3.3 Ferrofluidos Biocompatíveis**

Desde a década de 80 vem paralelamente se desenvolvendo a pesquisa em fluidos magnéticos biocompatíveis (B-MF) e eles foram adaptados a meios biológicos. Tais sistemas são baseados no encapsulamento de partículas magnéticas (metálicas e a base de óxido de Ferro) com polímeros e/ou com moléculas ligantes. Estas depois são revestidas de moléculas biológicas (proteínas, anticorpos) que possam ser reconhecidos pelas células, tecidos e órgãos do corpo humano. As partículas quando encapsuladas com moléculas biológicas ativas podem ser introduzidas diretamente no sangue humano dependendo da natureza da partícula, e como essas moléculas são adsorvidas sobre a superfície da partícula, elas trabalham como uma ponte para a realização de enxerto de proteínas e anticorpos.

### **1.4 Métodos de preparação dos Ferrofluidos**

O processo de fabricação dos Ferrofluidos divide-se em estratégias distintas de acordo com a produção de partículas finas magnéticas, podemos destacar as seguintes categorias: método da dispersão e método da condensação. A produção do Fluido Magnético resume-se basicamente em obter primeiramente as partículas e depois realizar a dispersão delas em um meio líquido.



**Figura 1.6.** Fluxograma típico de preparação de um ferrofluido pela técnica de moagem

#### 1.4.1 Método de Moagem ou dispersão

No método da dispersão, uma amostra de material maciço magnético é dividida várias vezes até alcançar dimensões coloidais através da moagem das partículas durante várias semanas em moinhos de bolas na presença de surfactantes [ [1], [15], [16], [17]], produzindo uma faixa muito grande de distribuição do tamanho da partícula. Este processo além de laborioso, as partículas produzidas possuem diâmetros com enorme polidispersão, de forma que os ferrofluidos produzidos não apresentem uma boa estabilidade.

Na Figura 1.6 temos um fluxograma típico da produção de um fluido magnético por meio do método da moagem. Basicamente, o processo consiste na moagem do material magnético maciço em presença de agente estabilizante (surfactante) e do fluido dispersante. O início do processo é caracterizado pela mistura do três ingredientes em proporções adequadas e posteriormente são colocados em um moinho de bolas. A produção

das partículas pode durar centenas de horas. Ao término do processo de moagem o produto passa por uma etapa de ultracentrifugação ( $\approx 2 \times 10^4 g$ ) através do qual as partículas maiores são removidas. Finalmente, o controle da concentração de nanopartículas é ajustado no nível desejado por adição ou remoção do solvente. A técnica de moagem ou dispersão foi largamente utilizada para a produção de ferrofluidos à base de magnetita recobertas com camadas simples ou duplas de estabilizantes (Ex: ácido oleico), em hidrocarbonetos ou meios aquosos.

## 1.4.2 Método da Condensação

**1.4.2.1 Obtenção das partículas** Um método mais conveniente, para obtenção de nanopartículas (passo 1 na figura 1.7) magnéticas objetivando a produção de fluidos magnéticos, é realizado por meio de reações químicas (processo de Condensação). Este método produz um precipitado de partículas de tamanhos convenientes para uma posterior peptização em um líquido carreador e apresenta diversas vantagens essenciais em relação ao método de moagem. O método de condensação é rápido, barato e produz um produto mais versátil, porque diversos parâmetros podem ser monitorados durante o processo de síntese, permitindo controlar as propriedades das partículas sintetizadas e, conseqüentemente as do fluido resultante. Dentre essas propriedades das partículas, podemos citar a magnetização à saturação, a anisotropia magneto-ótica (birrefringência) e estabilidade em presença de fortes gradientes de campo magnético. As partículas magnéticas nanométricas possuem uma superfície mais reagente, que permite a estabilidade das partículas em um amplo espectro de meios, incluindo solventes polares e apolares.

Um exemplo bem conhecido é a síntese de magnetita através de uma reação de precipitação hidrotérmica a partir de íons de ferro divalente Fe(II) e trivalente Fe(III), conduzida em meio alcalino:



Posteriormente, o método foi estendido a todos os óxidos do tipo espinélio, de forma geral  $MFe_2O_4$ , com  $M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$  e  $Mn^{2+}$ , tornando possível a construção de aplicações mais específicas e com boa estabilidade. As nanopartículas de ferrita de cobalto, objeto deste trabalho, foram sintetizadas, por co-precipitação hidrotérmica da solução de íons de  $Fe^{2+}$  e de  $Co^{2+}$  em meio alcalino, pelo grupo de fluidos complexos da Universidade de Brasília (UNB).

Finalmente, as partículas obtidas por esse processo, devido a grande reatividade química de suas superfícies, além de poderem ser dispersas em solvente tradicionais, utilizando a técnica de surfactação, podem ser dispersas também em solventes polares, utilizando-se o mecanismo de uma dupla camada elétrica [4]. Ainda, fazendo apelo a outros métodos de condicionamento da superfície, as partículas obtidas pelo método químico, como vantagem, podem ser dispersas num largo espectro de solventes, incluindo líquidos atômicos e iônicos.

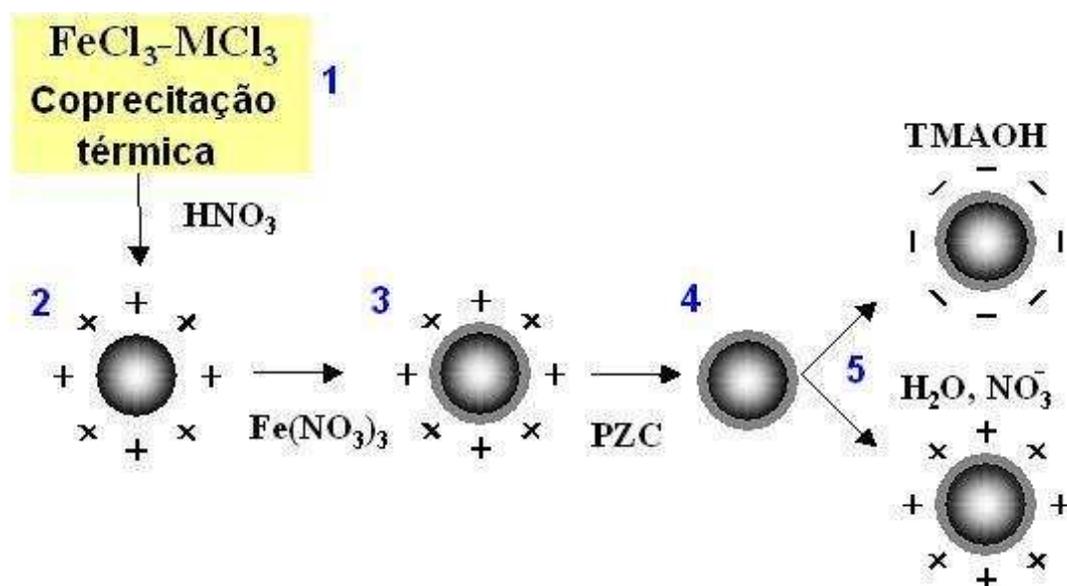
**1.4.2.2 Controle do tamanho das partículas** Durante o processo de condensação das partículas duas importantes etapas que estão envolvidas na formação das partículas, a nucleação e o crescimento cristalino, irão determinar o tamanho e a polidispersão dos grãos.

O mecanismo de condensação das partículas, também conhecida como etapa de nucleação ou formação dos germes cristalinos, é crucial no controle do tamanho e da polidispersão dos objetos que depois passaram pelo processo de crescimento cristalino. A nucleação é iniciada logo após a supersaturação das espécies iniciais, e cessa quando a concentração destas espécies torna-se bastante fraca e o crescimento cristalino passa a ser o fenômeno predominante: os precursores condensam-se em torno dos germes existentes.

Os mecanismos de crescimento e de nucleação podem ocorrer ao mesmo tempo. Entretanto seu controle é importante já que as características morfológicas e de distribuição geométrica do precipitado dependem do equilíbrio entre esses dois fenômenos. Se a nucleação é predominante em detrimento do crescimento cristalino torna-se preferencial a formação de partículas pequenas. Se ocorrer o caso inverso, partículas de tamanhos maiores são esperadas. As modificações podem ser obtidas pela variação das condições de síntese como a temperatura, pH do meio, a agitação do sistema, a concentração, a velocidade de adição dos reagentes, etc..

**1.4.2.3 Dispersão das nanopartículas em meio líquido** Após a obtenção das partículas nanométricas, a etapa seguinte é a dispersão (peptização) da nanopartículas magnéticas em um líquido carreador. A dispersão está diretamente relacionada com o tratamento dado à superfície destas nanopartículas e com estabilidade coloidal induzida por este tratamento.

O método de peptização das nanopartículas utilizado na obtenção (peptização) de EDL-MF segue o princípio estabelecido para elaboração de EDL-MF ultra estáveis a base de nanopartículas de ferritas de cobalto e manganês. Neste caso a peptização das partículas magnéticas, numa solução aquosa, é obtida graças à presença de uma dupla camada elétrica induzindo uma repulsão eletrostática interpartículas. Foi proposto recentemente que a criação de uma densidade de carga na superfície das partículas é consequência do estabelecimento de equilíbrios do tipo ácido-base entre a superfície das mesma e o meio da solução [18]. O estudo dos equilíbrios envolvidos permite determinar o perfil da densidade superficial de carga em função do pH. Portanto, a monitoração do pH da solução possibilita um controle extremamente fino da densidade superficial de cargas que, por sua vez determina, em parte, a magnitude do potencial eletrostático repulsivo. Esta densidade de carga é positiva em meio ácido e negativa num meio básico.



**Figura 1.7.** Fluxograma típico de preparação de ferrofluido por condensação química. 1 - Preparação de nanopartículas; 2 - Limpeza com solução ácida; 3 - Limpeza com nitrato férrico; 4 - Ponto de carga zero; 5- Peptização da nanopartícula.

Porém, após a etapa de coprecipitação as partículas de ferrita apresentam um excesso de carga negativa (meio básico), o que pode comprimir a dupla camada elétrica, provocando fenômenos de aglomeração e floculação. Desta forma, torna-se necessário à remoção do excesso de íons de base presentes, o que é alcançado através da neutralização do meio pela adição de uma solução ácida (ex: ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ )). As partículas colocadas devem ter concentração típica de  $02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (passo 2 na figura 1.7) cujo volume é ajustado até o pH do meio atingir valores da ordem de 02 a 03. Por estarem em pH ácido as partículas tornam-se, agora, positivamente carregadas e estas podem também ser diretamente peptizadas em meio básico, onde as partículas são negativamente carregadas.

Ao contrário dos sóis preparados em meio alcalino, os sóis obtidos em meios ácidos não apresentam estabilidade requerida, devido à degradação espontânea das nanopartículas de ferrita. É, portanto necessário prevenir o ataque ácido das partículas de um EDL-MF em meio ácido. Neste sentido, foi proposto um processo empírico, baseado no método de elaboração de ferrofluidos à base de maguemita. Neste caso, uma solução oxidante

de nitrato férrico,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (passo 3 na figura 1.7) é utilizada para forçar a oxidação das partículas de magnetita em maguemita, e a mistura é levada a ebulição. Depois da etapa 3 da figura 1.7, o sistema torna-se ácido e as partículas ficam carregadas positivamente. Quando contra-íons (passo 4 na figura 1.7) de  $\text{NO}_3^-$  são utilizados, passamos para o ponto de carga zero, obtendo desta forma um sistema coloidal para centrifugação e adição de uma mínima quantidade de água (passo 5 da figura 1.7).

### 1.4.3 Separação em Tamanhos

Qualquer procedimento que envolva a síntese de fluidos magnéticos (procedimento de dispersão ou químico), produz um sistema onde as nanopartículas dispersas no líquido carreador são sempre polidispersos [19]. Isto torna-se um sério problema quando existe a necessidade de realizar uma relação entre teoria e experimento e além disso, pode originar problemas específicos, por exemplo, quando a estabilidade da solução coloidal é discutida. Portanto, existem diversos trabalhos [20] no sentido de obter soluções coloidais com polidispersão cada vez menor, ou seja, há uma busca por sistemas monodispersos. A obtenção de sistemas deste tipo seria interessante, porque a compreensão das propriedades de suspensões coloidais monodispersas é facilitada pelo fato que as partículas apresentam morfologia bem definida e dimensões bem homogêneas.

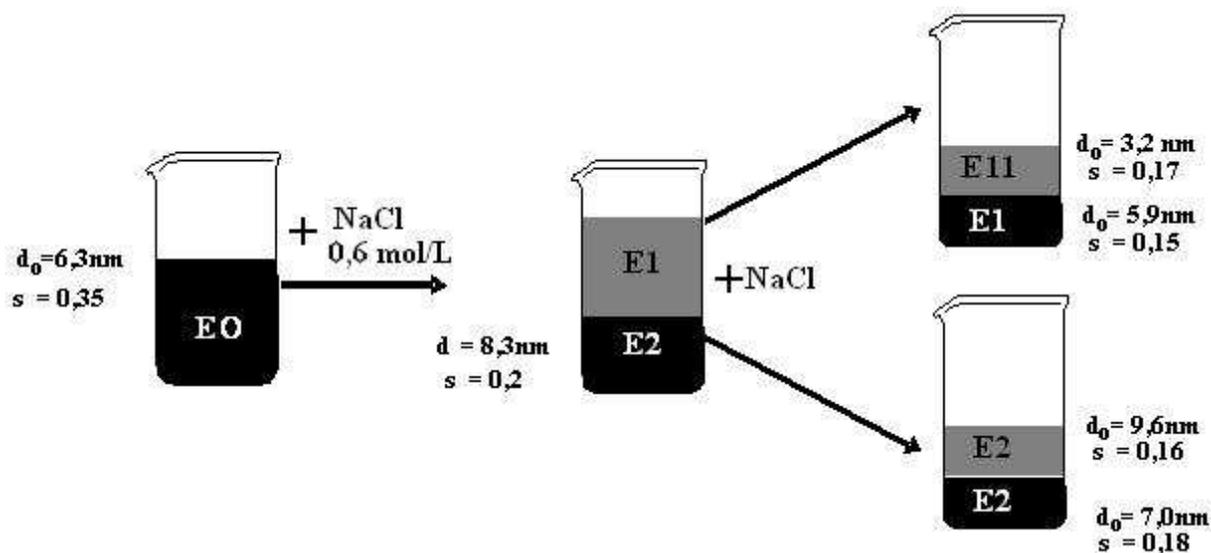
Nos fluidos magnéticos, a síntese química permite modificar de maneira bem sutil o tamanho médio das partículas de ferritas [21] mais a dispersão de tamanho continua ainda bastante grande (da ordem de 0,3 a 0,4). O método de moagem a partir do material *bulk* não produz melhores resultados. Diversos autores propuseram, para obter partículas monodispersas, efetuar um tipo de calibragem das partículas durante a síntese, utilizando por exemplo uma síntese por condensação química em meio não aquoso [22] ou microemulsões [23]. Estes métodos são entretanto difíceis de colocar em prática sobretudo por render pequenas quantidades de partículas e por ter contaminação por agentes

tensoativos ou solventes orgânicos. Devido a estes fatores, foi utilizado nas amostras estudadas um processo de separação em tamanho que explora as propriedades de transição de fase dos colóides magnéticos, método que foi proposto para fabricação de ferrofluidos monodispersos [24]. Essas transições podem ser obtidas pela diminuição da temperatura, modificando a relação entre as atrações e repulsões nas interações entre as partículas, pelo aumento da força iônica ou pela aplicação de um campo magnético. O sistema se transforma em duas fases: uma fase diluída, do tipo "gás" e uma fase concentrada do tipo "líquido". De fato, os sistemas coloidais que nós podemos descrever como gás de partículas em um meio contínuo, são análogos aos sistemas atômicos, e as transições observadas são equivalentes a transições gás-líquido dos sistemas atômicos. Elas dependem do tamanho das nanopartículas. Assim, nos sistemas polidispersos a fase gás é mais rica em pequenas partículas, ao passo que a fase líquida é mais rica em partículas maiores.

As separações aqui são induzidas experimentalmente através do aumento da força iônica. Depois de diversas separações sucessivas, obtém-se amostras de tamanhos médios diferentes e polidispersões reduzidas. Nos ferrofluidos ácidos, se adiciona ácido nítrico. Entretanto esse processo necessita uma adição de ácido nítrico bastante concentrado, que pode degradar quimicamente as partículas magnéticas. Para contornar este problema usa-se [24] um método mais que consiste em adicionar **NaCl** como eletrólito nos ferrofluidos à base de partículas quimicamente modificadas, os ferrofluidos citratados [25]

Na figura 1.8 temos exemplo do método de separação em tamanho [26] sobre uma amostra  $E_0$ . Inicialmente adiciona-se NaCl numa concentração superior ao limiar de desestabilização da solução coloidal. A quantidade de **NaCl** adicionada (em torno de 0,6 mol/L) é escolhida de maneira que a fração volumétrica do sobrenadante seja igual ou em torno da fração volumétrica inicial. As duas fases são então separadas e caracterizadas: os tamanhos médios das partículas são diferentes nas duas fases, as menores partículas se encontram no sobrenadante. A polidispersão de cada uma das fases é certamente reduzida, mas ela se mantém geralmente entre 0,2 e 0,3. Uma segunda etapa é então

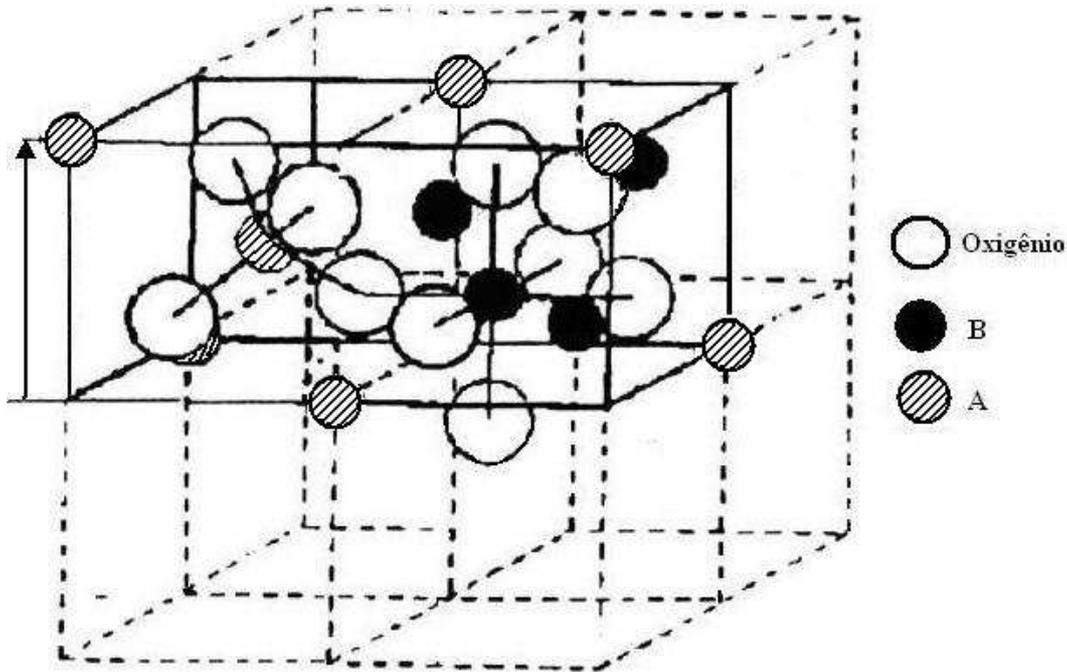
necessária para afinar ainda mais a distribuição em tamanho. O mesmo procedimento é então aplicado sobre cada uma das frações resultantes e conduz a amostras relativamente monodispersas. A utilização das duas etapas constitui um compromisso entre a redução da polidispersão e rendimento.



**Figura 1.8.** Esquema da triagem em tamanho efetuada sobre a amostra E0, e características dos tamanhos deduzidos por microscopia eletrônica. A fase concentrada representada em preto e a fase diluída representada

## 1.5 Caracterização Estrutural

As propriedades magnéticas de todas as partículas magnéticas que constitui os Ferrofluidos são derivadas de sua estrutura cristalina. Estas partículas são à base de ferritas, compostas por átomos de ferro trivalente ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e de um metal divalente  $\text{M}^{2+}$ . Os ferrofluidos estudados nesse trabalho são à base de ferrita de cobalto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  que apresentam uma estrutura cristalina do tipo espinélio inverso.



**Figura 1.9.** Malhar elementar do espinélio.(retirada da referência [27])

A estrutura espinélio [27] foi descrita inicialmente no caso de um mineral com fórmula química  $MgAl_2O_4$ , no qual os íons de alumínio ( $Al^{3+}$ ) ocupam os sítios octaédricos e os íons magnésio ( $Mg^{2+}$ ) os sítios tetraédricos de uma estrutura de simetria cúbica do tipo fcc. Nos caso das ferritas os íons  $Fe^{3+}$  e  $M^{2+}$  ocupa o lugar do  $Al^{3+}$  e do  $Mg^{2+}$ , respectivamente, onde M é um metal; no caso dos ferrofluidos, um metal de transição, geralmente do grupo do ferro ( $Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$  e  $Mn^{2+}$ ). O que caracteriza este tipo de estrutura é o empacotamento cúbico compacto de 32 átomos de oxigênio, criando 64 sítios de simetria tetraédrica designados pela letra **A** e 32 interstícios de simetria octaédrica designados pela letra **B** (Figura 1.9). Ferros trivalentes e íons divalente ocupam estes interstícios na seguinte proporção: apenas 1/2 dos interstícios octaédricos e 1/8 dos tetraédricos são preenchidos.

Dependendo do tipo de íons que ocupam os interstícios classifica-se o espinélio como direto, inverso ou misto (ver tabela 1.1). Na estrutura direta, os íons metálicos divalente  $M^{2+}$  ocupam os interstícios tetraédricos, e os íons  $Fe^{3+}$  ocupam os interstícios octaédricos.

Estrutura	A	B
Direto	$M^{2+}$	$M^{3+}$ $M^{3+}$
Inverso	$M^{3+}$	$M^{3+}$ $M^{3+}$
Misto	$(1-x)M^{2+}$ $xM^{3+}$	$xM^{2+}$ $(2-x)M^{3+}$

**Tabela 1.1.** Diferentes tipos de estrutura espinélio

Ferrita de Cobalto $CoFe_2O_4$	
Fórmula cristalográfica	$[Fe^{3+}]_A[Co^{2+}Fe^{3+}]_BO_4$
Estrutura Cristalina	espinélio inverso
Parâmetro de rede( $\text{Å}$ )	8,33
Densidade ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	5,29
$\mu$	$24\mu_B$
$m_s$ ( $\text{kA}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $20^\circ\text{C}$ )	425
$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )	520

**Tabela 1.2.** Características gerais das amostras estudadas neste trabalho.

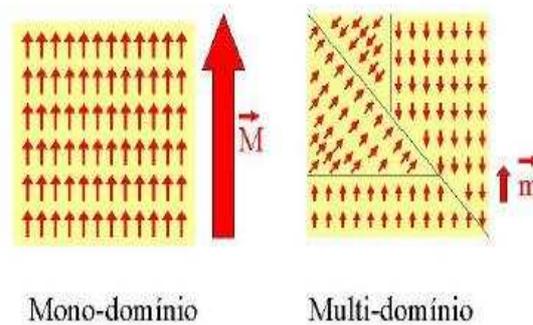
Num espinélio inverso, os íons  $M^{2+}$  ocupam uma parte dos interstícios octaédricos, os íons  $Fe^{3+}$  a outra parte e também os interstícios tetraédricos. No caso de um espinélio misto, temos uma ocupação dos interstícios intermediária entre a estrutura direta e inversa. A forma cristalográfica que melhor representa estas informações pode ser escrita na forma  $[(M_{1-x}^{2+})Fe_x^{3+}]_A[(Fe_{2-x}^{3+}M_x^{2+})]_BO_4^{2-}$ .

Esses espinélios são ferrimagnéticos cuja magnetização à saturação (material maciço) a temperatura ambiente é apresentada na tabela 1.2. Outras características das ferritas que compõem os ferrofluidos estudados neste trabalho também são apresentadas na tabela 1.2.

## 1.6 Superparamagnetismo

A forma que um sólido, composto de um grande número de momentos magnéticos, tem para reduzir a enorme energia magnética gerada é formar diversos domínios magnéticos em direções aleatórias, de forma que a soma dos momentos dos domínios é essencialmente zero. Na figura a Figura 1.10, onde o momento magnético ao lado de cada figura é uma

medida da energia armazenada no material. Embora dois domínios vizinhos se encontrem de direções diferentes, eles permanecem na mesma direção por causa da interação de troca, portando a diminuição da energia total é por causa do cancelamento dos momentos entre domínios favorece esta configuração.



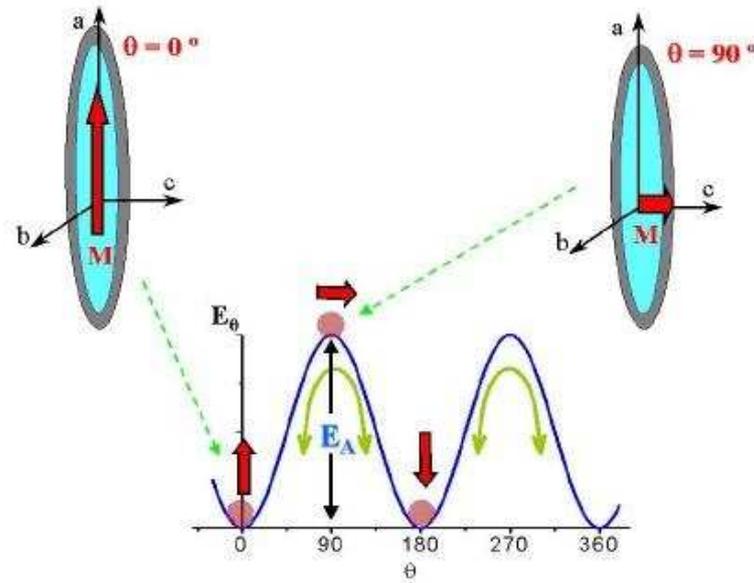
**Figura 1.10.** Representação dos domínios. Retirada da referência [28]

Contudo, quando as dimensões do material considerado são reduzidas drasticamente, até alguns nanômetros como no caso das partículas que compõem os ferrofluidos. Estes domínios concentram-se em um volume reduzido, aumentando assim a "repulsão" entre eles. Esta densidade de domínios faz com que, quando o material atinge dimensões na escala nanométrica, os domínios sejam fundidos em um único, formando uma partícula conhecida como partícula monodomínio. Podemos definir o tamanho crítico, aquele na qual o material nanoestruturado passa de multi-domínio para mono-domínio (ver figura 1.11), sendo específico para cada material. Portanto às dimensões inferiores à parede de Bloch [29], as nanopartículas de um ferrofluido podem ser consideradas como monodomínios, magnéticos, e a cada partícula está a um momento magnético da ordem  $10^3$  a  $10^4 \mu_B$ . Esse momento se expressa em função da magnetização à saturação  $m_s$  [30] do material maciço e do volume  $V$  da partícula segundo a relação  $\mu = m_s V$ .



**Figura 1.11.** Representação de uma partícula magnética com diâmetro superior (multi domínio) e inferior ao tamanho crítico(monodomínio) ao diâmetro crítico. Figura retirada da referência [28]

O comportamento de um conjunto de tais partículas nanométricas pode ser bastante complexo devido ao fato de que o momento de cada partícula perturba o comportamento das partículas vizinhas. Em geral, esta interação entre partículas atua no sentido de alinhar os momentos magnéticos de forma a diminuir também a energia do conjunto. De tal modo, que sempre existe uma direção preferencial para o momento magnético de cada partícula. Numa tal situação, o momento magnético prefere ficar orientado ao longo do eixo maior da partícula, seja para cima ou para baixo (pois assim diminui uma outra energia: a energia magnetostática [31]). Este eixo preferencial é chamado de "eixo fácil", e pode existir em partículas independentemente da forma, originado em assimetrias das ligações químicas de um dado material. Vemos que, para que uma partícula com um eixo de anisotropia do tipo do mostrado na Figura 1.12 (chamado de uniaxial) possa virar da posição  $\theta = 0^\circ$  para  $\theta = 180^\circ$ , deverá ter uma energia igual ou maior que  $E_A$  (Energia de Anisotropia).



**Figura 1.12.** A variação da energia potencial de uma partícula magnética com anisotropia uniaxial em função do ângulo ( $\theta$ ) entre o momento magnético ( $\mu$ ) e esse eixo. Existem dois mínimos de energia, em  $0^\circ$  e  $180^\circ$  e uma barreira energética, que a partícula deve vencer para mudar de posição. As setas vermelhas representam os momentos das partículas. (Retirada da referência [28])

Essa energia pode ter várias origens (magneto-cristalina, de forma, de superfície) mas ela é geralmente como uniaxial, podendo escrever  $E_a(\theta) = E_a \sin^2 \theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo entre a direção do momento e o eixo de fácil magnetização (ver figura 1.12). Devido ao tamanho das partículas, a energia de anisotropia  $E_a$  é pequena e pode ser comparável com a energia térmica. Neste caso, a probabilidade de passagem de uma direção de fácil magnetização a outra é nula e o sistema de spins pode relaxar com um certo período  $\tau$  entre as duas direções. Em consequência, o fenômeno observado vai depender do tempo associado à média de  $\tau_m$ . Se observamos a partícula durante um tempo muito curto quando comparado com  $\tau$  ( $\tau_m \ll \tau$ ), o momento não flutua e o estado magnético é congelado (material maciço). No caso de um tempo de observação mais longo que o tempo característico de relaxação ( $\tau_m \gg \tau$ ), a partícula se comporta como um íon paramagnético mas com um momento gigante: é o superparamagnetismo.

O mecanismo de rotação do momento magnético é um processo termicamente ativado

com um tempo de relaxação característico [32]  $\tau_N$ , dado por:

$$\tau_N = \tau_0(KV/k_B T) \quad (1.9)$$

onde  $\tau_0$  é o tempo de relaxamento característico do spin (da ordem de  $10^9$ ).

No caso de soluções coloidais magnéticas, devido à agitação térmica, as partículas em solução são animadas pelo movimento browniano. Este desloca as partículas e desorienta os momentos que flutuam em todas as direções e em ausência de campo aplicado, não é observada nenhuma magnetização resultante média. Em presença de um campo externo, os momentos continuam flutuando, mas a média da componente da magnetização na direção do campo não é nula. O ferrofluido adquire uma magnetização e pode atingir a saturação por campos intensos, quando todos os momentos são alinhados. Dessa vez, o alinhamento dos momentos paralelamente à direção do campo aplicado é efetuada por rotação mecânica da partícula e o tempo característico que descreve a relaxação dos momentos, depende de tamanho dos grãos, da temperatura e da viscosidade do líquido carreador:

$$\tau_B = \frac{3V_H \eta}{K_B T} \quad (1.10)$$

onde  $\eta$  é a viscosidade do líquido portador à temperatura  $T$  e  $V_H$  é o volume hidrodinâmico da partícula. O tempo de rotação da partícula na água é da ordem de  $10^{-6}$ s.

Como  $\tau_B$  e  $\tau_N$  dependem do tamanho e que os sistemas são sempre polidispersos, os dois mecanismos de flutuação do momento podem coexistir em um líquido magnético: algumas partículas podem relaxar por processo de Néel e outras, por rotação Browniana. Em consequência, a resposta de um ferrofluido a um campo aplicado é sempre superparamagnética

## 1.7 Desordem de superfície

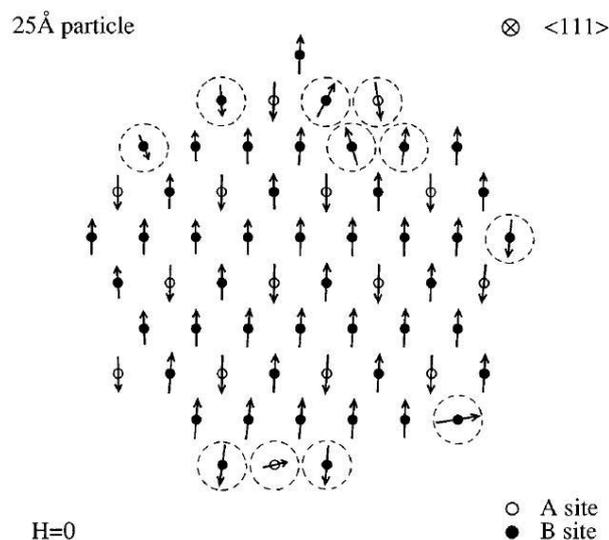
As mudanças nas propriedades do material maciço em relação aos de sistemas nanométricos vem sendo amplamente evidenciadas através de técnicas experimentais [33], [34]. Os efeitos de confinamento geométrico em volume fixo podem ser responsáveis por essas mudanças, mas também podem ser provenientes das características da superfície em razão da quebra de simetria de translação, devido à falta de coordenação à descontinuidade das interações de troca podendo conduzir a fenômenos de frustração e desordem de spins. Em consequência a imagem de um "partícula monodomínios" se torna questionável pois a magnetização não é mais uniforme dentro da partícula.

Em diversas observações experimentais de sistemas de partículas finas [35] foram verificado uma redução do valor da magnetização. A redução foi primeiramente interpretada, postulando-se a existência de uma camada magneticamente "morta" com um comportamento paramagnético induzindo uma redução da magnetização de saturação [36].

Porém, um "spin canting" (mal alinhamento de spins), foi evidenciado em partículas de ferritas do tipo espinélio por espectroscopia Mössbauer [37] e relacionado com a descontinuidade das interações de troca na superfície da partícula. Isto pode ter, particularmente em materiais iônicos, um efeito forte uma vez que as interações de troca neste caso são em grande parte antiferromagnéticas (integrais de supertroca). A magnitude destas integrais de troca é proporcional à sobreposição entre os orbitais, o que depende do comprimento de ligação e do ângulo entre os íons metálicos e átomos de oxigênio intermediadores. No caso de nanopartículas de ferritas do tipo espinélio, as ligações de troca rompidas na superfície podem induzir a desordem de spins. O efeito do "canting" é diferenciado de uma contribuição paramagnética superficial pela presença de uma polarização incompleta das linhas do espectro Mossbauer polarizado quando um alto valor de campo magnético é aplicado. Vários trabalhos experimentais, por exemplo para nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [38],  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [39],  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [40] e Fe [41], descrevem as nanopartículas como

um núcleo magneticamente ordenado circundado por uma superfície onde os spins estão mal alinhados. Em consequência, a imagem de monodomínio para as nanopartículas torna-se questionável pois a existência de uma camada superficial de spins desordenados em torno de um núcleo magneticamente ordenado modifica bastante o comportamento magnético.

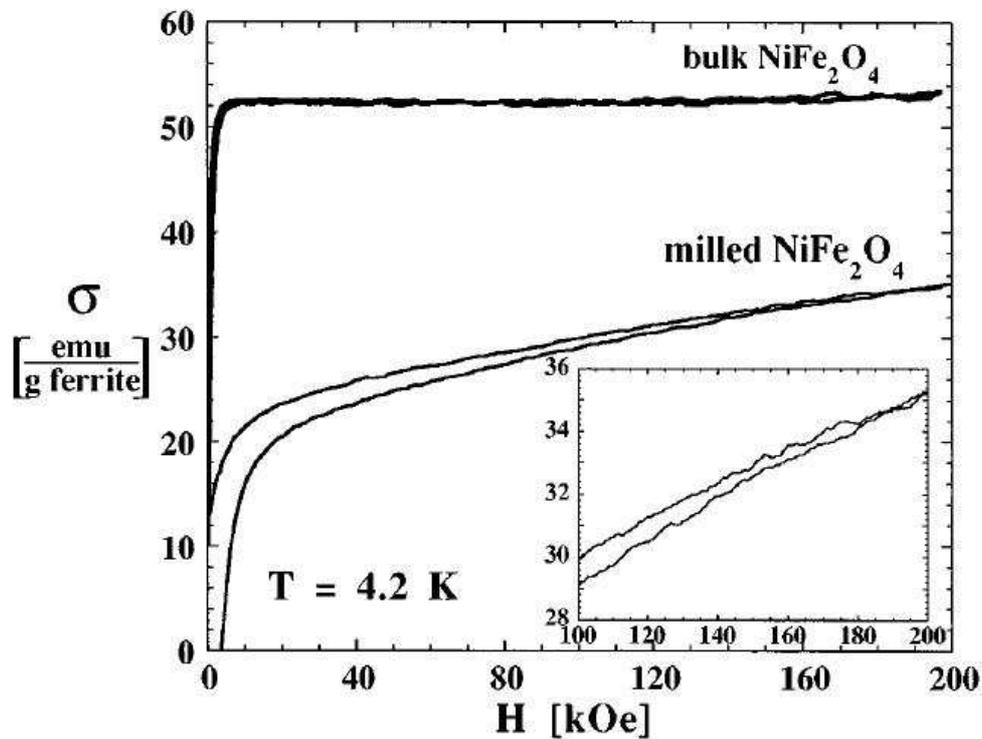
Um modelo foi proposto para descrever o efeito combinado da redução de coordenação e da anisotropia de superfície e aplicado para partículas de ferrita de níquel de 2,5nm [42], [43]. Na figura 1.13, observa-se que alguns spins são completamente desorientados em relação aos do núcleo da partícula. Esse spins criam campos de anisotropia locais importantes e fortemente distribuídos.



**Figura 1.13.** Seção da configuração de spins de uma partícula de 2,5nm (310 spins) calculada a  $H=0$ . Os spins circulos estão fortemente desorientados Ref. [43]

Ainda, foram verificadas [43], [44] para nanopartículas de ferritas níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) anomalias espetaculares do comportamento magnético. Tais partículas obtidas por moagem do material maciço, de tamanho em torno de 6,5 nm, apresentam uma irreversibilidade de sua magnetização a campo alto e à baixa temperatura ( $T < 50\text{k}$ ). Isto é evidenciado pela observação (figura 1.14) de um ciclo de histerese não saturado, aberto até valores

de campo da ordem de 13000 KA/m (160kOe). Por outro lado, a magnetização induzida por um campo de 5600 kA/m (70kOe) é também dependente do tempo. Os autores explicam esse comportamento, pela existência de uma camada do tipo "vidro de spin", na superfície das partículas, apresentando configurações múltiplas onde uma é selecionada pelo campo aplicado. A irreversibilidade resultaria das mudanças de configuração de spins de superfície.



**Figura 1.14.** Curva de magnetização a 4.2k, para o material maciço e para partículas de 6,5nm de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . O inserte mostra a zona de alto campo (Ref. [43]).

Na literatura encontram-se ainda outros exemplos de trabalhos em nanopartículas que indicam a existência de uma estrutura do tipo "vidro de spin" [45], [46] na superfície. Estudos em nanopartículas de maguema [47] observaram a dependência em  $H^{2/3}$  da temperatura onde a irreversibilidade da magnetização torna-se nula indicando a transição para um estado congelado característico do vidro de spin [47].

A energia de anisotropia magneto-cristalina é decorrente do acoplamento spin-órbita

que tende a acoplar o spin eletrônico ao estado eletrônico orbital, esse último estando fortemente relacionado com a estrutura cristalina. O acoplamento entre os elétrons de um íon das camadas magnéticas e o campo elétrico gerado pelos íons vizinhos (campo cristalino) conduz a uma orientação preferencial da distribuição eletrônica e do momento orbital associado [48]. Pelo acoplamento spin-órbita, o movimento de spins acompanha o movimento orbital. É portanto o momento magnético global que se orienta paralelamente a uma direção cristalográfica peculiar.

Nos materiais nanocristalinos, além do termo de volume, a quebra de simetria na superfície, que provoca a descontinuidade das interações de supertroca, pode originar um termo suplementar significativo de anisotropia de superfície, correspondente à orientação privilegiada dos orbitais atômicos no campo eletrostático particular existindo na superfície. Esse tipo de anisotropia foi inicialmente previsto por Néel e é preponderante em filmes finos, onde a magnetização se orienta perpendicularmente ao plano do filme. Em nanopartículas, vários resultados experimentais indicam que a energia de anisotropia aumenta quando o volume diminui devido à contribuição de superfície [42], [39]. Medidas de espectroscopia Mossbauer realizadas em nanopartículas de ferrita de níquel de vários tamanhos médios evidenciariam que a energia de anisotropia é proporcional ao quadrado do diâmetro, ou seja, à superfície [49]

## 1.8 Redistribuição Catiônica

Outro fator significativo que pode alterar as propriedades magnéticas dos nanomateriais em relação aos materiais maciços é a distribuição de cátions nos sítios da estrutura espinélio. Diferentemente da desordem de superfície que provoca uma redução da magnetização induzida, uma eventual redistribuição dos cátions promove um aumento significativo do momento magnético resultante da partícula. Um exemplo é o caso da ferrita de zinco, que na forma de bulk, apresenta uma estrutura espinélio normal [44] e uma ordem

antiferromagnética abaixo de 10 K. Esta temperatura é muito baixa em comparação à outras ferritas do tipo  $MFe_2O_4$  ( $t_N \sim 500$  à  $800k$ ) em razão de interação de super-troca entre os sítios B bem menor que a interação de super-troca entre os sítios A e B de uma mesma rede [50]. Entretanto, no que concerne aos materiais nanoestruturados, numerosos trabalhos [51], [52] reportam a existência de um momento magnético resultante elevado, mesmo a temperatura ambiente. Estas propriedades surpreendentes são atribuídas à existência de uma interação de supertroca entre os íons  $Fe^{3+}$  das sub-redes, induzidas pela redistribuição catiônica em relação a estrutura espinélio normal [53]. Uma forma de representa a estrutura cristalina da ferrita é através da fórmula  $[Zn_\delta Fe_{1-\delta}]_A [Zn_{1-\delta} Fe_{1+\delta}]_B$ , onde  $\delta$  é o parâmetro de inversão. Assim, para  $\delta=1$  temos um estrutura normal ideal que apresenta um ordenamento antiferromagnético abaixo de 10k, e para  $\delta < 1$ , a distribuição catiônica favorece uma ordem ferrimagnética. Ainda, os valores de inversão encontrados na literatura de 1 a 0,21.

O parâmetro de inversão parcial (na estrutura espinélio) é fortemente dependente do processo de elaboração do nanomaterial [54]. Nesse sentido, pode-se diferenciar métodos baseados em reação de estado sólido, que necessitam altas temperaturas [55], [56] (superiores a  $1000^\circ C$ ), processos de mecanossíntese (moagem) [56], [57] e processos mais suaves como a coprecipitação [51], [58] ou a síntese utilizando micelas [59] ou micro emulsões que funcionam como microreator ou nanoreator para a coprecipitação de ferritas. De maneira geral, é possível dizer que os métodos que necessitam tratamentos térmicos à altas temperatura induzem a formação de uma estrutura quase ideal, com grau de redistribuição zero ou não detectável. Ao contrário, métodos de moagem e processo de elaboração mais suaves conduzem a um certo grau de inversão.

Neste sentido, o fenômeno de redistribuição catiônica de nanopartículas não é exclusivo de ferrita de zinco. Medidas de difração de nêutrons [60], mostram que nanopartículas de ferrita de cobalto apresentam um alto grau de inversão com cerca de 78% dos sítios tetraédricos ocupados pelos íons de  $Fe^{3+}$ . Para outros tipos de ferritas (espinélio in-

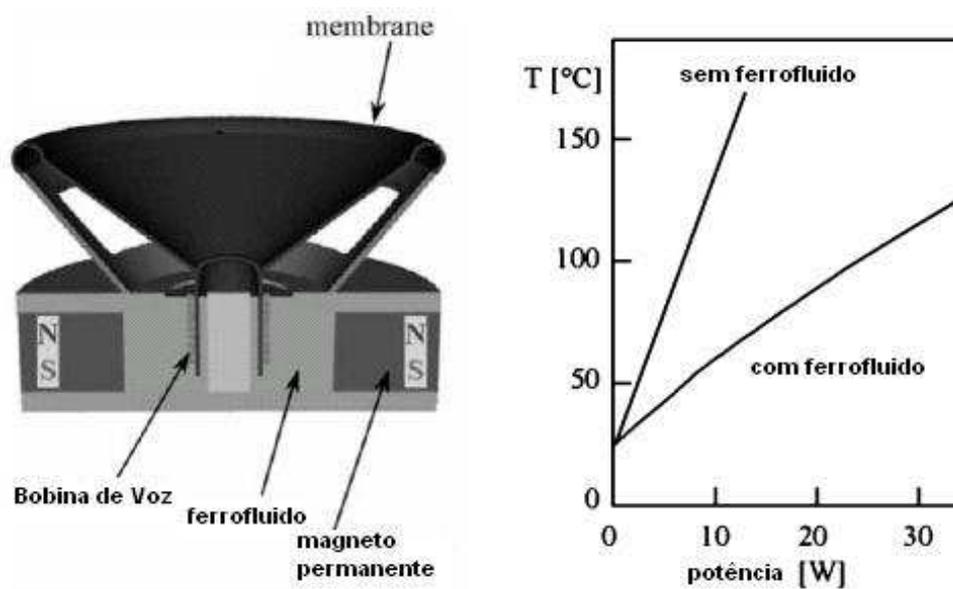
verso), fenômenos similares são observados utilizando medidas de Espectroscopia Mossbauer associadas a medidas de magnetização [50] em nanopartículas de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  obtidas por moagem e combinando medidas de Espectroscopia Mossbauer e EXAFS [60], [61] (Extended X-ray Absorption Fine Structure) também em nanopartículas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (ball milled).

## 1.9 Aplicações dos Ferrofluidos

Os ferrofluidos magnéticos tem um grande potencial para desenvolver inúmeras aplicações, as quais são desenvolvidos e adaptados a diversos sistemas. Muitas aplicações são baseadas em propriedades como: confinamento, forma e posicionamento que podem ser controladas por um gradiente de campo magnético enquanto característica líquida é preservada. Os fluidos magnéticos são empregados, por exemplo, em dispositivos como impressoras que utilizam tintas magnéticas [62], [63]. Também utilizados em sistemas amortecedores "inteligentes", devido ao que a densidade "aparente" de um ferrofluido aumenta drasticamente sob ação de um gradiente de campo magnético [19], deste modo todo regime de trabalho é monitorado pelo controle do campo aplicado. Retentores convencionais são também substituídos por selos e juntas magnéticas que podem ser adaptados a sistemas de robôs, tubos de raio X, disco rígidos de computador, mixers, etc. Tais dispositivos apresentam um melhor desempenho em relação aos retentores convencionais porque permite a rotação dos componentes com um atrito mínimo, sem perda de gases ou vácuo, além o desempenho do sistema. Como exemplo, podemos citar a utilização de ferrofluidos em juntas para ultra alto vácuo [64], que apresentam pressões de vapor [65] inferiores a  $10^{-10}$  mbar para fluidos magnéticos em hidrocarbonetos e  $10^{-9}$  para fluidos.

Outro de tipo aplicação é o desenvolvimento de dispositivos acústicos [66] como twiters e alto-falantes [67] contendo ferrofluidos. Na figura 1.15 temos o esquema básico deste

tipo de dispositivo que consiste na utilização de ferrofluido entre as bobinas de voz e o magneto permanente para dissipar, mais rapidamente, o calor emitido por suas bobinas magnéticas, aumentando consideravelmente a performance em termos de frequência e, conseqüentemente, a qualidade do som gerado. Deste modo a manutenção da temperatura do magneto, mesmo em regimes de alta potência garante suas propriedades inicialmente projetadas.

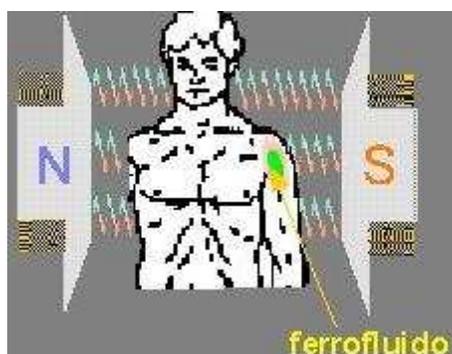


**Figura 1.15.** Desenho esquemático de um ferrofluido resfriando um sistema de autofalante (esquerda) e um diagrama de temperatura versus potência para autofalantes convencionais e com a utilização de ferrofluidos (direita).(retirada da referência [5])

Fluidos Magnéticos são também usados em aplicações biomédicas [25], como na vetorização magnética de drogas [68] (ver figura 1.16), baseado na ligação de drogas anticancerígena estabilizada com ferrofluido que concentra a droga na área de interesse através de gradientes de campos magnéticos [69]. Por exemplo, no tratamento de câncer as drogas utilizadas por quimioterapia são muito tóxicas. Até chegar à região desejada, o medicamento aplicado em altas doses, é absorvido pelas partes sãs do corpo causando efeitos colaterais. O método utilizado um biofluido magnético permite a administração

de uma dose menor e um efeito mais localizado, já que desse modo à droga não se difunde pelo organismo, sendo que alguns trabalhos nesse sentido já estão sendo realizados.

Também podem ser usados em separação de células [70], em diagnóstico de tumores por imagem de ressonância magnética (MRI) [71] e no tratamento localizado de alguns tipos de cancer por hipertermia [72]. A maioria dos ferrofluidos utilizados em biomedicina é constituído de partículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ou maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). As técnicas de tratamento farmacológicas necessitam de acompanhamento dinâmicos, ou seja, deve-se detectar as partículas no sistema. Entretanto a dosagem do ferro é um problema delicado já que os átomos de ferro nas partículas de óxidos se misturam com os átomos das moléculas de hemoglobina. Uma das possíveis soluções para este problema seria utilizar partículas contendo átomos metálicos diferentes do ferro, como o cobalto. Atualmente existe um grande interesse no estudo de ferrofluidos que apresentem tanto propriedades magnéticas quanto radiotivas visando aplicações biomédicas [73], [74].



**Figura 1.16.** Desenho esquemático da utilização de ferrofluido para vetorizar um droga no corpo humano.

Como é óbvio, todas as aplicações de ferrofluidos requerem diferentes propriedades e controle de vários vínculos sobre a dispersão. Para entender o comportamento do ferrofluido e para melhorar as aplicações ou desenvolver novas, devemos realizar um estudo minucioso sobre a estabilidade do fluido, controle de surfactantes ou camada elétrica, tamanho das partículas, materiais e seu comportamento físico.

## CAPÍTULO 2

# Técnicas Experimentais

### 2.1 Medidas de Magnetização

O objetivo principal da magnetometria é medir a magnetização intrínseca ou induzida por um campo aplicado em um material. Isto pode ser realizado de diversas maneiras, utilizando os fenômenos magnéticos. Os diferentes tipos de magnetômetros dividem-se em duas categorias:

i) Medida da Força que age sobre uma amostra em um campo não homogêneo

- pêndulo magnético
- balanças magnéticas

ii) Medida do campo magnético produzido pela amostra

- Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV)
- Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica (SQUID)

#### 2.1.1 Momentos Magnéticos

A energia potencial de um magneto sobre um campo magnético,  $E_p$ , relativa a posição paralela é dada por:

$$E_p = -\vec{m} \cdot \vec{B} \quad (2.1)$$

onde  $\mathbf{B}$  é o campo aplicado e  $\mathbf{m}$  é o momento magnético. A partir disso podemos observar que a unidade de momento é definida por J/T (emu na notação de cgs).

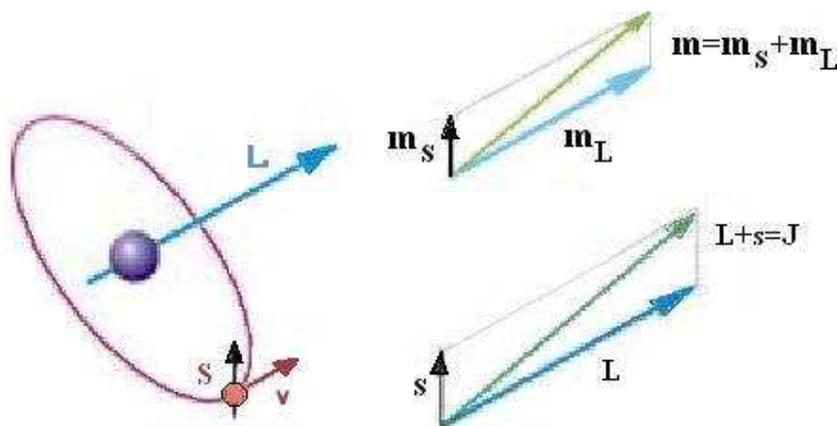
A origem dos momentos magnéticos atômicos é devido à forma que os orbitais eletrônicos estão preenchidos. O momento magnético de um átomo possui duas origens: uma associada ao seu momento angular orbital,  $\mathbf{L}$ , e outra associada ao spin,  $\mathbf{S}$ . Quando uma camada atômica vazia ou totalmente cheia, ambos,  $\mathbf{S}$  e  $\mathbf{L}$ , se anulam. Em uma camada semi-cheia, somente  $\mathbf{L}$  se anula. Nos outros casos  $\mathbf{S}$  e  $\mathbf{L}$  são diferentes de zero. Podemos escrever essas duas contribuições para o momento magnético de um átomo como:

$$\mathbf{m}_L = g_L \mathbf{L} \quad (2.2)$$

$$\mathbf{m}_S = g_S \mathbf{S} \quad (2.3)$$

onde  $g_L$  e  $g_S$  são fatores de proporcionalidade. O momento magnético total de um átomo será simplesmente a soma vetorial das duas contribuições (figura 2.1):

$$\mathbf{m} = \mathbf{m}_L + \mathbf{m}_S \quad (2.4)$$



**Figura 2.1.** Em um átomo os momentos angulares de spin e orbital se combinam para origem ao momento angular total  $\mathbf{J}$ . O mesmo acontece como o momento magnético total do átomo.

Podemos definir o momento angular total de um átomo,  $\mathbf{J}$ , como a soma do seu momento orbital com o spin:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (2.5)$$

Com esta definição é possível escrever o momento magnético total do átomo como:

$$\mathbf{m} = g_J \mathbf{J} \quad (2.6)$$

onde  $g_L$ , como anteriormente, é um fator de proporcionalidade. Todas essas grandezas são somente grandezas vetoriais, mais imaginemos agora uma rede cristalina onde cada átomo possui um momento magnético diferente de zero. Para podermos afirmar se o material é magnético ou não, precisamos definir uma grandeza macroscópica chamada magnetização,  $\mathbf{M}$ . Esta é simplesmente o número de momentos magnéticos por unidade de volume:

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{m}_i \quad (2.7)$$

onde  $\mathbf{m}_i$ , é o valor do momento magnético do  $i$ -ésimo átomo na rede, e  $V$  é o volume do material. Dizemos que o material está magneticamente ordenado ou possui ordem magnética se a magnetização for diferente de zero. Em alguns casos especiais  $\mathbf{M}$  pode ser zero, e mesmo assim existir ordem magnética.

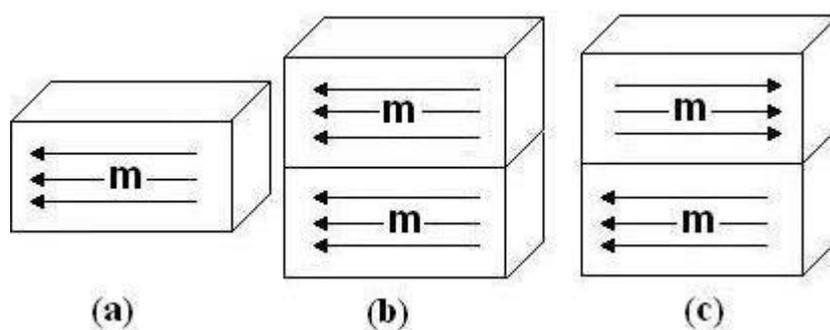
O caso em que cada momento magnético se anula individualmente é desinteressante do ponto de vista do magnetismo; são materiais não magnéticos, como água ou sal de cozinha. O caso em que átomos possuem momento magnético, ou seja,  $m_i \neq 0$ , mas  $\mathbf{M}$  é igual a zero, é chamado de paramagnetismo. Podemos afirmar que o material que apresenta esta propriedade é paramagnético. Finalmente, o caso em que  $\mathbf{M}$  é diferente de zero é o mais interessante do ponto de vista do magnetismo. Dizemos que o material é magneticamente

ordenado. Este é, por exemplo, o caso do ferro metálico. Existem diversos tipos de ordem magnética como: Ferromagnetismo, Antiferromagnetismo e Ferrimagnetismo. O momento magnético dos átomos, moléculas ou unidades de fórmula é geralmente definido em termos de magneton de Bohr, o qual é igual ao momento magnético devido ao elétron do spin  $\mu_B = \frac{eh}{4\pi m} = 9.27 \cdot 10^{-24} J/T$ .

### 2.1.2 Magnetização

Obtemos a partir de um magnetômetro um simples valor de momento magnético para uma determinada amostra, proveniente da combinação dos momentos magnéticos sobre os átomos dentro da amostra, do tipo e nível de ordenamento magnético e até das dimensões da própria amostra. Parâmetros externos como temperatura, campo aplicado e outros podem afetar o valor do momento.

A intensidade da magnetização,  $M$ , é a medida da magnetização do corpo. Ela é definida como o momento magnético por unidade de volume ou  $M = \frac{m}{V}$  com unidade A/m (emu/cm<sub>3</sub> em notação cgs).



**Figura 2.2.** Diagrama esquemático da montagem de medidas de Magnetização Estática

Um simples amostra contém muitos átomos sendo que os arranjos dos mesmos influenciam no valor da magnetização. Na figura 2.2(a) um momento magnético  $\mathbf{m}$  está contido em unidades de volume. Este tem uma magnetização de  $\mathbf{m} \frac{A}{m}$ . A figura 2.2(b) mostra duas das tais unidades, com momentos alinhados paralelamente. O vetor soma

dos momentos é  $2\mathbf{m}$  neste caso, mas como tanto o momento e o volume são dobrados  $M$  permanece o mesmo. Na figura 2.2(c) os momentos estão alinhados antiparalelamente. O vetor dos momentos agora é zero e portanto a magnetização é  $0\frac{A}{m}$ .

As figuras 2.2(b) e 2.2(c) são simples representações de ordenamento ferro e anti-ferromagnético. Portanto podemos esperar uma grande magnetização em um material ferromagnético e uma pequena magnetização em um antiferromagneto tal como  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

## 2.2 Resposta Magnética ou Susceptibilidade

A resposta magnética, de um material, a um estímulo como um campo magnético é quantificada por duas grandezas: a susceptibilidade,  $\chi$ , o qual é a variação da magnetização,  $M$ , com o campo aplicado,  $H$ ,

$$\chi = \frac{M}{H}$$

e a permeabilidade,  $\mu$ , a variação da indução magnética,  $B = \mu_0(H + M)$ , com o campo aplicado,

$$\mu = \frac{B}{H}$$

A permeabilidade é geralmente definida em relação a  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \frac{H}{m}$ , a permeabilidade de um vácuo ou ar (com alto grau de precisão).

A susceptibilidade e a permeabilidade de um material depende de suas características magnéticas. A tabela 2.1 fornece uma indicação de como eles variam com o tipo de material e ordenamento magnético.

### 2.2.1 Contribuições de "Background" ou Retorno

A realização de uma simples medida de magnetização de uma amostra, atualmente, é uma tarefa fácil, devido a existência de modernas tecnologias existentes. Muitas vezes,

Material/Ordenamento	$\chi$	$\mu$
Vácuo	0	=1
Diamagnético	pequena e negativa	$\lesssim 1$
Paramagnético	pequena e positiva	$\gtrsim 1$
Antiferromagnético	pequena e positiva	$\gtrsim 1$
Ferromagnético	grande e positiva	$\gg 1$
Ferrimagnético	grande e positiva	$\gg 1$

**Tabela 2.1.** Variação da susceptibilidade,  $\chi$ , e permeabilidade,  $\mu$ , como material e ordenamento

basta somente realizar a simples tarefa de colocar a amostra no magnetômetro de maneira correta e performar uma simples medida. Entretanto, pode ocorrer imprevistos como a existência de contribuições como substratos ou até mesmo de um porta amostra. A amostra estudada neste trabalho foi colocada num porta amostra de acrílico que apresentava sinal.

Felizmente o porta amostra era diamagnético. Ou seja, quando o campo magnético é nulo a magnetização é nula. Sob um campo aplicado sua contribuição é linear e independe da temperatura. O diamagnetismo pode ser observado mais claramente em altos campos quando a amostra apresentava uma saturação, na qual a amostra saturava mais existia uma queda linear da magnetização devido ao diamagnetismo. As medidas do porta amostra foram registradas para subtrair aos valores conjunto porta amostra mais amostra, para obtermos o valor real da magnetização das amostras estudadas.

### 2.3 Histórico do Magnetômetro

A publicação do artigo intitulado "Vibrating Sample Magnetometer" [75], consagrou Simon Foner como o inventor do magnetômetro de amostra vibrante. Um trabalho posterior mais detalhado, publicado na mesma revista em 1959 [76], confirma a sua contribuição para o aprimoramento da técnica de medidas de magnetização estática ou DC. Entretanto, apesar da literatura considerar o pioneirismo de Foner, o próprio, em seu artigo de 1959, faz referência a um trabalho não publicado de H. Pltkin [77], que em 1951 ele já teria descrito um magnetômetro de amostra vibrante onde a bobina de captação de

sinal era posicionada coaxialmente ao campo magnético aplicado. Ainda em 1956, D. O. Smith se refere ao trabalho de Plotkin e comenta sobre as limitações da técnica de amostra vibrante, comparando-a com a técnica de bobina vibrante [78]. Alguns anos depois, H. Zijlstra [79], em seu livro sobre os diversos métodos experimentais em magnetismo, atribuiu a Van Oosterhout [80] a invenção do magnetômetro de amostra vibrante, mencionando que Foner teria repetido o feito independentemente no mesmo ano. Apesar do fato histórico puro e simples, Foner foi um dos primeiros a empregar com sucesso a técnica de amostra vibrante, hoje largamente difundida nos laboratórios de pesquisa de magnetismo.

## 2.4 O magnetômetro de Amostra Vibrante

Como já discutindo na seção 2.1, todos os materiais adquirem um momento magnético quando colocados em um campo magnético. O momento magnético por unidade de volume é conhecido como magnetização. O Magnetômetro de Amostra Vibrante ou MAV usa uma técnica de indução para a medida do momento magnético. O funcionamento do MAV é compreendido através da lei da indução de Farady [81],

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}. \quad (2.8)$$

De acordo com a equação (2.8), a variação temporal de indução magnética  $\vec{B}$  num ponto  $\vec{r}$  do espaço origina um campo elétrico naquele ponto. Aplicando o teorema de Stokes na forma integral da lei de Faraday e definindo o fluxo de  $\vec{B}$  sobre uma superfície  $\iota$  por

$$\Phi = \int_{\iota} \vec{B} \cdot \hat{n} ds, \quad (2.9)$$

obtemos:

$$\int_{\zeta} \vec{E} \cdot \vec{dl} = -\frac{d\Phi}{dt} \quad (2.10)$$

Portanto, a variação do temporal do fluxo de  $\vec{B}$  sobre  $\iota$  poder estar relacionada com uma variação temporal de  $\vec{B}$ , da orientação do vetor  $\hat{n}$  relativa ao campo, da variação da medida da área, ou da combinação de todos esses fatores. O Primeiro membro representa a força eletromotriz induzida sobre um circuito cujo contorno  $\zeta$  engloba a área  $\iota$

$$V_{ind} = -\frac{d\Phi}{dt}. \quad (2.11)$$

Portanto na técnica de amostra vibrante a taxa de variação temporal do fluxo [81], devido uma variação produzida pela amostra magnetizada, é igual a uma tensão induzida proporcional a valor da magnetização da amostra. Quando uma amostra de forma arbitrária está na presença de um campo magnético uniforme, o campo devido à magnetização da amostra é bastante complexo e, em geral, deve ser representado por uma superposição de campos de multipolo. Para amostras com formas gerais o termo de dipolo é dominante [79].

Considerando um solenóide de N voltas de seção transversal A constante, sendo que a indução magnética  $\vec{B}$  dentro do "anel" pode ser escrita da seguinte forma:

$$B = \frac{\Phi}{A}N, \quad (2.12)$$

utilizando a equação 2.11 obtemos:

$$V_{fem} = -NA\frac{dB}{dt}. \quad (2.13)$$

Desde que a amostra está vibrando, o momento pode ser considerado como  $m(t) = m_0 \text{sen}(ft)$ , onde  $m_0$  é o amplitude do momento e  $f$  é a freqüência. Desde que  $B =$

$\mu_0 H + M, M = m/V$  e  $H$  é constante,  $\frac{dB}{dt}$  torna-se:

$$\frac{dB}{dt} = (m_0 f / V) \cos(ft). \quad (2.14)$$

Deste modo, amplitude da voltagem induzida é proporcional a amplitude magnética do momento da amostra

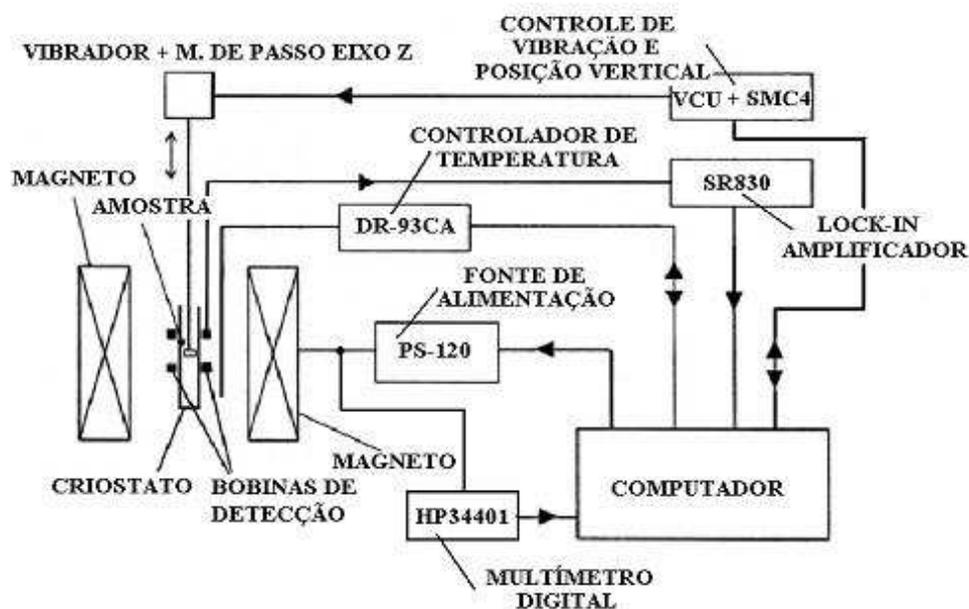
$$V_{fem} \propto f m_0 G(z), \quad (2.15)$$

onde  $G(z)$  é uma função que define a dependência de  $V_{fem}$  com respeito a posição da amostra em relação aos "anéis" do magneto e portanto ela depende da geometria do enrolamento das bobinas de magneto e de captação.

O magnetômetro basicamente registra a diferença da indução magnética entre uma região do espaço com uma amostra e outra sem amostra, assim permitindo o cálculo do momento magnético,  $m$ , geralmente com uma sensibilidade na ordem de  $5 \cdot 10^{-6}$  emu.

## 2.5 Montagem Experimental

A técnica de amostra vibrante é muito simples para descrever. Basicamente a amostra é presa no final de uma haste que oscila verticalmente, tipicamente sobre 1-2mm a frequência 40-80hz. Se amostra está magnetizada (tanto permanentemente ou em resposta pelo campo aplicado) a oscilação induz um sinal proporcional ao momento magnético da amostra. O diagrama na figura 2.3 mostra como os componentes individuais do sistema pode ser integrado para formar um MAV (magnetômetro de amostra vibrante).



**Figura 2.3.** Diagrama esquemático da montagem de medidas de Magnetização Estática

A parte principal do MAV é o magnetômetro que consiste basicamente de uma parte mecânica, conhecida como cabeçote ( ou driver head), responsável pela vibração da amostra magnetizada, e um parte eletrônica, que filtra e amplifica o sinal elétrico induzido pela amostra vibrante nas bobinas de pick-up. As bobinas de captação de sinal ou pick-up são convenientemente posicionadas ( a simetria e a orientação das bobinas dependem da simetria e da homogeneidade do campo magnético aplicado e de fatores geométricos restritivos tais como o acesso à região da amostra [76] de modo a minimizar o fluxo devido ao campo magnético aplicado e maximizar o fluxo devido ao campo da amostra magnetizada. Quando a amostra está vibrando surge um sinal nas bobinas cuja amplitude é proporcional ao momento magnético da amostra, à frequência de vibração e a amplitude de vibração. Portanto para se obter uma medida do momento magnético é preciso que as dependências com amplitude e frequência de vibração sejam eliminadas. Isto é conseguido fazendo-se detecção síncrona em um circuito com realimentação.

O detetor síncrono utilizado foi o lock-in SR-830. Ele é sintonizado na frequência de

vibração usando um sinal de referência do controlador da vibração. Assim, ele detecta e registra a voltagem em fase a partir do sinal das bobinas pick-up na frequência de operação do vibrador. O lock-in é capaz de medir tensões da ordem de nanovolts, além de fazer a filtragem do sinal e eliminar sinais de realimentação e ruídos provenientes das bobinas pick-up.

O passo seguinte é a calibração do magnetômetro, ou seja, a conversão do sinal de saída DC do Lock-in em unidades de momento magnético. A calibração é feita usando-se uma amostra de níquel (Ni) de 0.0055g gramas de massa fornecida pelo fabricante do magnetômetro. Aplicando um campo magnético superior 0,6 tesla podemos alcançar a magnetização de saturação da amostra de níquel, que é de 0.304 emu em temperatura ambiente. Para realizar uma correta calibração colocamos a amostra no centro das bobinas pick-ups através de um motor de passo. Uma vez feita a calibração todas as medidas de magnetização de amostras desconhecidas estarão dadas também em e.m.u..

## 2.6 O Criostato e o Magneto Supercondutor

O campo magnético aplicado às amostras neste trabalho é gerado por um magneto supercondutor produzido pela Oxford Instruments com campo máximo de 12 Tesla. Esses altos campos são obtidos devido à existência de materiais que apresentam uma fase supercondutora (figura 2.4) a baixas temperaturas provocando uma diminuição da resistência permitindo assim a passagem de grandes correntes. O magneto é montado sobre a base de criostato e protegido por uma rede de diodos e resistores para o caso de um "quench". A função do criostato é manter um reservatório de hélio líquido em 4.2K para o magneto supercondutor.

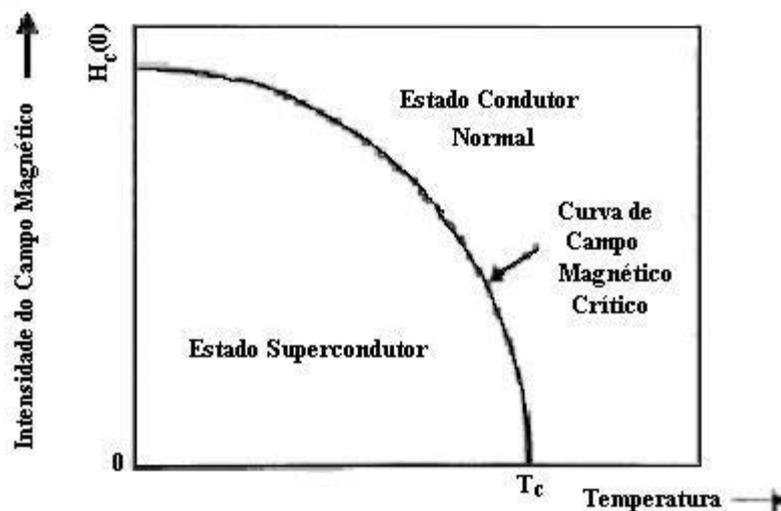


Figura 2.4. Diagrama de fase de um material supercondutor

O sistema é composto por três camadas, como podemos verificar na figura 2.5. A camada mais externa é evacuada para evitar trocas de calor por condução, a segunda camada é preenchida com nitrogênio líquido (com temperaturas da ordem de 70K) para funcionar como um isolamento e a última camada onde estão localizadas as bobinas supercondutoras do tipo sobre um banho de hélio (com temperaturas da ordem de 4K) permitindo a atuação de altas correntes. Uma das vantagens de usar um magneto supercondutor, comparado aos magnetos convencionais, é que se faz possível a geração de campos magnéticos uniformes muitos intensos utilizando pouca potência elétrica.

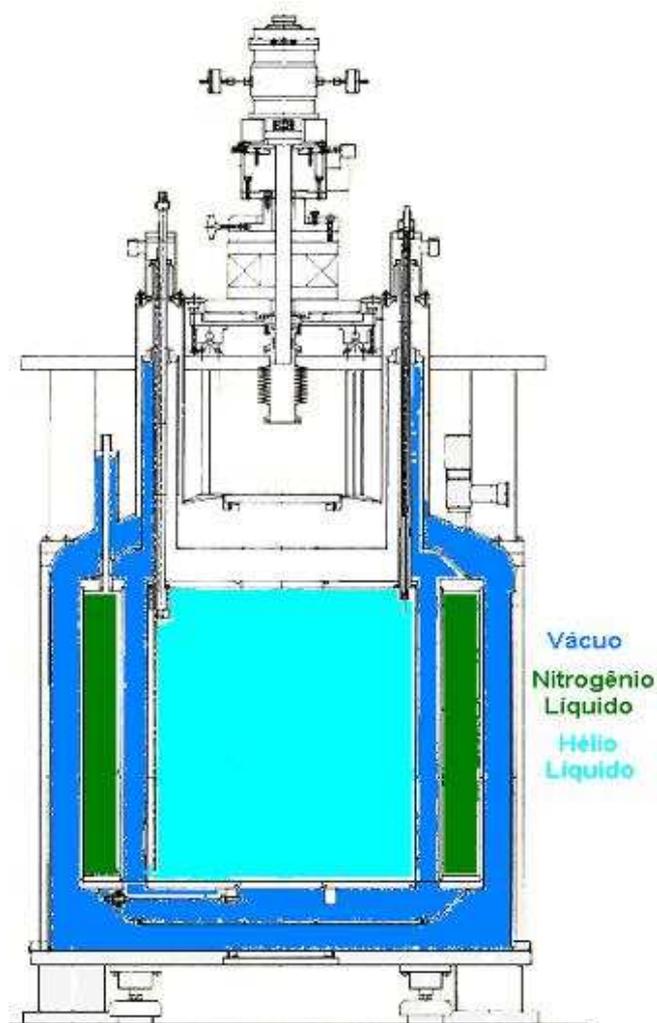


Figura 2.5. Visão do Magnetômetro de Amostra Vibrante

### 2.6.1 QUENCHING

Um fenômeno que pode ocorrer durante a operação de magnetos supercondutores é o quenching. Quando o campo magnético e a corrente variam de uma forma brusca o magneto sofre uma transição da fase supercondutora para a normal, ou seja, o sistema torna-se resistivo. A energia armazenada no supercondutor (um indutor  $L$ ) é dissipada na sua resistência que está variando com o tempo; a corrente  $I$  nas bobinas do magneto cai de um valor muito alto (da ordem de 100 Amperes) para zero em um intervalo de

tempo muito curto, ou seja  $L(dI/dt)$  é muito grande, da ordem de Kilovolts. Ocasionalmente uma evaporação brusca do hélio líquido que "banha" as bobinas supercondutoras, levando interior do criostato a altíssimas pressões, o que pode danificar a montagem experimental e uma perda muito grande, se não completa, de hélio líquido. O aquecimento do magneto na fase supercondutora também pode provocar o quenching.

Durante todo trabalho mantemos uma margem de segurança para evitar o quenching. A taxa máxima de variação de campo aplicado foi de 0,2 tesla/min.

### 2.6.2 Controle do campo Magnético

Uma fonte de alimentação para um magneto supercondutor é geralmente de baixa tensão e alta corrente. Na montagem da magnetização DC a fonte de alimentação do magneto é o modelo PS-120, produzido pela Oxford Instruments. Essa fonte fornece tensão entre 0-12 volts DC e corrente entre 0-120 Amperes.

## 2.7 Aquisição de dados

Toda a montagem descrita nas seções anteriores permite a medida da magnetização (M) em função da temperatura (T) e do campo magnético aplicado (H). A aquisição de dados para medidas de varredura de campo, ou seja, para a construção das curvas de Magnetização em função do Campo ou Temperatura, é realizada diretamente através de computador PC/AT. A aquisição de dados é realizada através de protocolos de comunicação de dados.

### 2.7.1 Protocolos de comunicação

Existe dois padrões de comunicação de dados e interfaceamento utilizados pelos equipamentos que compõem o sistema. Estes padrões são: RS-232 (comunicação serial) e o

GPIB-IEEE-488 (comunicação paralela). Atualmente, a padronização dos sistemas de comunicação é irreversível, pois torna compatíveis instrumentos e máquinas automáticas produzidas por diversos fabricantes.

Todo padrão de comunicação possui um protocolo de comunicação associado. O protocolo é somente um procedimento que permite a permuta ordenada de dados entre dois ou mais equipamentos. As principais funções de um protocolo de comunicação são:

- estabelecer um padrão de dados, criando elementos de dados para a permuta de caracteres, mensagens, arquivos, tarefas, etc.
- estabelecer as convenções que se tornem necessárias para a comunicação entre equipamentos, como por exemplo, formato de dados, velocidades, conjunto de códigos, etc.
- estabelecer um comando de enlace padrão para as comunicações, criando endereçamentos, prioridades, controle de fluxo, etc.

Protocolos utilizam normalmente o *handshaking* (troca de informações). O termo *handshaking* foi criado exatamente para descrever a transferência controlada de informações através de uma interface.

**2.7.1.1 O padrão RS-232** Criado em 1962 para aplicação em robótica e na indústria, e mais tarde em divertimentos e comunicação de dados, é um dos padrões utilizados em vários equipamentos de laboratório e medição.

É um padrão de comunicação serial, isto é, a troca de dados (transmissão e recepção) entre dois equipamentos é feita na forma de dados seriais binários. A comunicação dos equipamentos com o PC é feita, através de porta seriais denominadas COM1, COM2, COM3 OU COM4, com conectores do tipo DB-25 e DB9, respectivamente, para 25 e 9 pinos.

Na utilização do padrão RS-232 devemos respeitar os protocolos de comunicação handshaking. Estes tipos de protocolos definem qual dispositivo pode transmitir dados e qual dispositivo pode receber dados. O handshake é usado para impedir que ambos os dispositivos transmitam ao mesmo tempo causando perda de dados.

**2.7.1.2 O padrão GPIB-IEEE-488** Este padrão, criado em 1978 no mercado americano, é um sistema de interface poderoso e de grande generalidade. Ele tem permitido, de forma acentuada, o desenvolvimento de sistemas automáticos de testes e medidas, tendo sido desenvolvidos, inclusive, instrumentos compatíveis com sistema de interface GPIB, destinados exclusivamente à geração de temporizações e controle. O padrão GPIB, também denominado Grupo Padrão de linhas de Interface Básica (em inglês, General Purpose Interface Bus) tem suas características especificadas pelo padrão IEEE STD-488-1975, ou padrão ANSI STD Mc-1.1.

O GPIB foi delineado para a utilização com um sistema programável de instrumentos eletrônicos de medida. O GPIB provê 8 linhas paralela, que permitem comunicação de 8 bits em paralelo e byte serial, em uma estrutura de duto E/S de participação (em inglês, *Party-line I/O bus*), entre instrumentos e outros subsistemas, programáveis ou não. Num sistema GPIB é possível controlar até 15 dispositivos ao mesmo tempo por um computador, numa frequência de transferência de dados de um megabyte por segundo, e o comprimento do cabo pode atingir até 20m, destinando-se exclusivamente à permuta de informações digitais.

## 2.7.2 Descrição do Software

O computador é o dispositivo controlador do experimento, portanto foi criado um software para o funcionamento. Na construção do programa foi utilizada a linguagem visual HP-VEE desenvolvida especialmente para aquisição, tratamento e análise de da-

dos. O objetivo do programa é fazer o controle automático do sistema na figura 2.3, para aquisição de dados pelo computador nas caracterizações de amostras que utilizam o magnetômetro de amostra vibrante. O programa foi projetado para ser didático e ser usado por qualquer pessoa que deseja fazer medidas com o magnetômetro.

## 2.8 Medidas de Magnetização versus Campo Magnético

A etapa inicial para a realização da magnetização versus campo magnético é a utilização do programa chamado MXZ (desenvolvido na linguagem HP-VEE), com o objetivo de colocar a amostra na posição central da bobinas através de um moto de passo, que move a amostra ao longo do eixo  $z$ . A varredura no eixo  $z$  é importante para fornece indícios que a amostra e o calibre se encontram na mesma posição, assegurando desta forma um bom calibre.

A segunda etapa consiste na realização da medida da magnetização em função do campo magnético. Este etapa é gerenciada por um programa chamado MxH (desenvolvido com o objetivo de realizar medidas de magnetização versus campo aplicado), que controla o multímetro e lock-in através da comunicação serial e a fonte pela comunicação paralela. A medida é feita a uma temperatura fixa, variando o campo a uma determinada taxa de varredura determina pela fonte. O programa então coleta os dados do multímetro e do lock-in formando um par  $(H,M)$ . Os pontos obtidos são exibidos no monitor do computador, permitindo acompanhar o ciclo e corrigir possíveis falhas no sistema. A tela principal do programa pode ser visualizada na figura 2.6

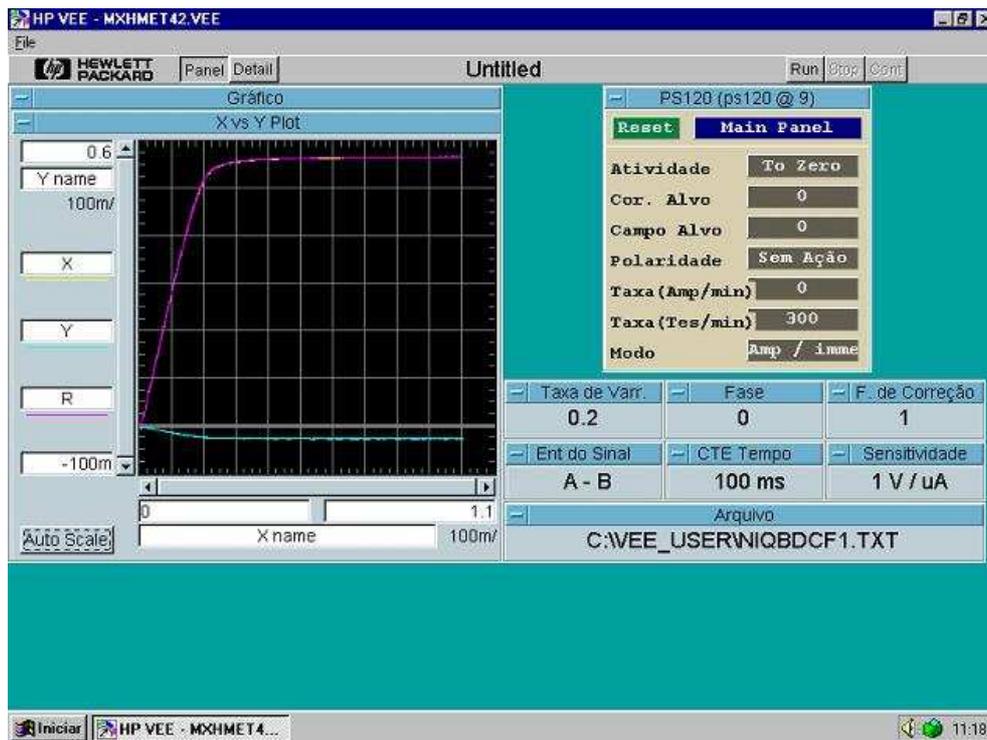


Figura 2.6. Programa de Magnetização versus Campo Magnético

## CAPÍTULO 3

# Propriedades Magnéticas dos Fluidos Magnéticos

### 3.1 Introdução

Os fluidos magnéticos vêm ganhando um amplo destaque, porque além de apresentarem propriedades magnéticas características das partículas, também possuem propriedades líquidas do solvente, de forma que esta associação confere aos ferrofluidos uma resposta macroscópica singular. A partir desses materiais foi possível o desenvolvimento de inúmeras aplicações tecnológicas em parte devido à versatilidade dos líquidos portadores assim como meio polares e apolares. Entretanto, tais aplicações são dependentes das propriedades magnéticas e estruturais das nanopartículas que geralmente diferem daquelas do material maciço (Bulk).

As propriedades dos ferrofluidos de maior interesse são as magnéticas. Por exemplo, sob a ação de um campo magnético externo, os ferrofluidos mudam facilmente de forma [82], [17], criando vários tipos de figuras simétricas (anéis, serpentes, estrelas do mar, panquecas, "vibriões" [82]), assim como podem mudar sua viscosidade [5]. São empregados, por exemplo, em dispositivos como em sensores e sistemas de vácuo. Em um futuro próximo, um promissor desenvolvimento de tecnologias aplicadas em ferrofluidos, será no campo da biologia [83] e biotecnologia. Recentemente, foi proposto um controle de "grafting" de agentes biológicos na superfície da partícula a partir da investigação destas propriedades que são provenientes do mesmo processo microscópico responsável pelo fenômeno de magnetização. Para compreender a natureza global dos fluidos magnéticos é necessário um completo entendimento das características magnéticas individuais das

nanopartículas. Portanto, quando o tamanho das partículas é reduzido, diversos aspectos relacionados com a escala nanométrica, como superparamagnetismo de grão finos, redistribuição catiônica, desordem de superfície, ou seja, todos aspectos relacionados às pequenas dimensões são importantes para melhor explicar as características das soluções coloidais.

Neste capítulo, inicialmente comentamos sobre as amostras, ferrofluidos à base de ferrita de cobalto, utilizadas em nosso trabalho e valores de diâmetro médio obtido a partir dos difratogramas. Em seguida, realizamos o estudo das propriedades magnéticas à temperatura ambiente das amostras de ferrofluidos à base de ferrita de cobalto. Neste âmbito, foram realizadas medidas estáticas de magnetização para diversas amostras de fluidos magnéticos com diferentes tamanhos de grãos. Posteriormente, foi realizada análise das curvas de magnetização versus campo magnético aplicado usando o modelo de Langevin para determinação do diâmetro médio das partículas e a polidispersão dos mesmos, além da verificação do comportamento magnético em função do diâmetro.

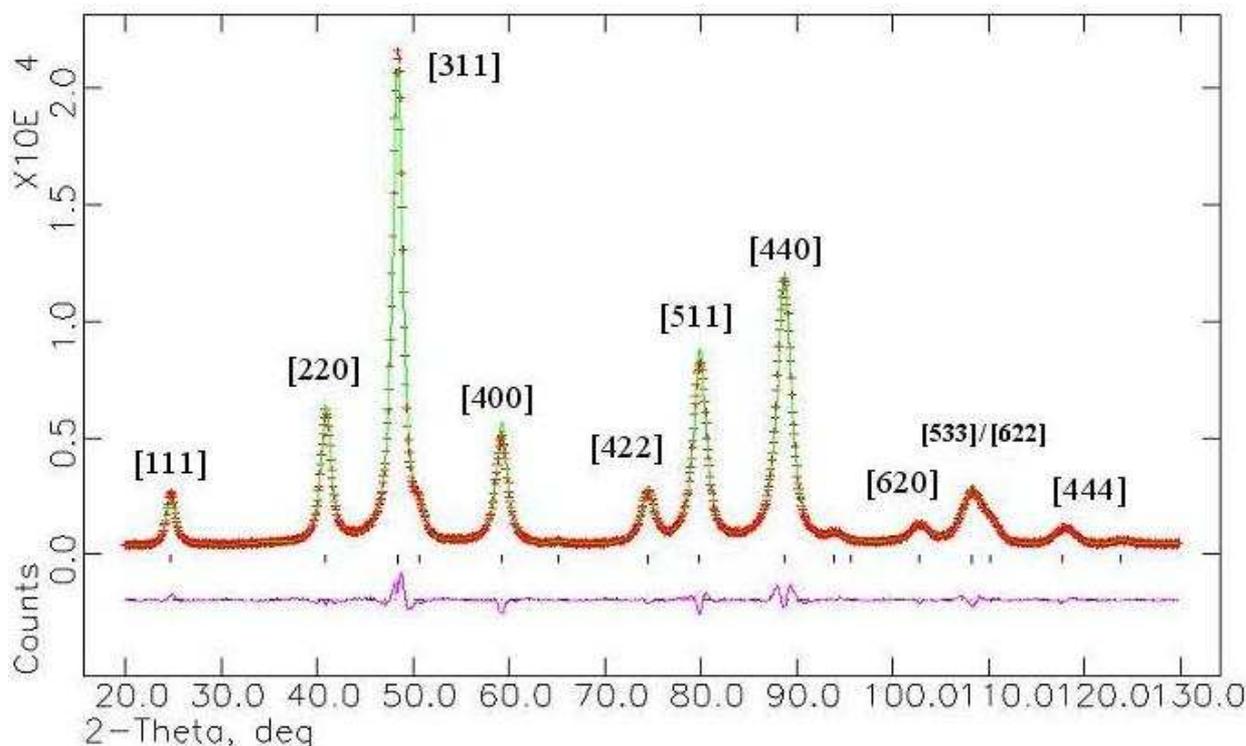
### 3.2 Amostras

As amostras de fluidos magnéticos utilizadas neste trabalho foram fornecidas pelo Grupo de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília (UNB). Elas foram produzidas pelo método da coprecipitação [84] (seção 1.4.2) a partir de amostras de ferritas de cobalto. Foram obtidas amostras com diferentes tamanhos de grãos, por meio da monitoração da velocidade de adição dos íons metálicos no meio da síntese das partículas magnéticas. As partículas magnéticas foram peptizadas em solução aquosa, de modo que a solução final obtida é estável devido a presença de uma dupla camada elétrica, caracterizando as amostras como Fluido Magnético de Dupla Camada Elétrica (EDL-MF) [4], [85]. Na seção seguinte apresentamos os diâmetros médios para as amostras, calculados a partir da difração de Raios X.

### 3.2.1 Estudo por difração de Raios X

O conhecimento da estrutura cristalina de um sólido cristalino é muito importante. Suas propriedades estão interligadas a este tipo de estrutura. A técnica para a determinação destas estruturas é a difração de raios X. Esta é fundamental no estudo da matéria condensada pois, permite a investigação do arranjo ordenado dos sólidos (parâmetros de rede, defeitos estruturais, simetria cristalina, distâncias interplanares, etc...).

A presença de feixe difratados somente em determinadas direções privilegiadas do espaço é um uma consequência direta da lei de Bragg [86], que relaciona o ângulo de difração com a distância interplanar de uma família de planos reticulares, e periodicidade da rede cristalina. Portanto é necessário realizar os difratogramas de pó das nanopartículas após evaporação do solvente. A identificação da estrutura cristalina, assim como a determinação do parâmetro da malha cristalina, é possível por meio da indexação das linhas do espectro de difração. Exemplos de espectros de difração de raios X, obtidos utilizando-se a radiação  $K_{\alpha}$  do Cu com  $\lambda = 1.54\text{\AA}$ , onde a intensidade difratada varia em função do ângulo de difração  $2\theta$  são apresentados na figura 3.1 para partículas de ferrita de cobalto.



**Figura 3.1.** Difratoograma (obtido no LNSL pelo grupo de fluidos complexo da UNB) para a amostra T5 de ferrita de cobalto e refinado por meio do método de Rietveld. Os dados dos raios X são apresentados como o sinal mais; as linhas sólidas são o melhor ajuste para os dados e marcas ticadas mostram as posições para as reflexões permitidas. A curva inferior representa a diferença entre perfil calculado e o observado.

As linhas indexadas são características de estrutura cúbica do tipo espinélio. Por outro lado, o alargamento das linhas de difração é essencialmente devido ao tamanho nanométrico das partículas. Portanto, utilizando a fórmula de Scherrer que relaciona a dimensão de nanocristais com a largura do feixe difratado, é possível calcular o tamanho médio das nanopartículas:

$$d_{RX} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (3.1)$$

onde  $\beta$  é a largura a meia altura do pico de difração e  $k$  é igual a 0,9. Quando utilizarmos a largura à meia altura do pico, devemos descontar a largura intrínseca, introduzida pelo tipo de difratômetro utilizado e pelos erros de instrumentação. Esta pode ser obtida a

partir da largura a meia altura do pico observado, utilizando-se um monocristal. Para a amostra T5 apresentada na figura 3.1 o valor calculado é de  $d_{RX}=8,8\text{nm}$ . Uma mesma análise para as demais as amostras, produz os seguintes diâmetros médios:

Amostra	$D_{RX}(\text{nm})$	$\phi\%$
T1	11,6	0,198
T5	8,8	0,201
T2	7,5	0,704
T4	5,9	0,698
T3	4,5	0,705

onde  $\phi\%$  é fração volumétrica em material magnético (obtida a partir das densidades do sólidos e do solvente), como a fração volumétrica é muito pequena podemos considerar negligenciáveis as interações interpartículas.

### 3.3 As Propriedades Magnéticas dos Ferrofluidos

O comportamento magnético de fluidos magnéticos resulta de uma suspensão ultraestável de nanopartículas com simples domínio, onde cada uma delas comporta-se como um momento magnético permanente. Como as partículas magnéticas estão no meio líquido, elas possuem graus de liberdade de rotação mecânica para se orientar dentro do líquido carreador. Portanto estas são totalmente livres para orientar seus momentos magnéticos  $\mu$  ao longo de um campo aplicado. Para uma solução monodispersa, o comportamento magnético é bem descrito pelo formalismo proposto por Langevin[19], para substâncias paramagnéticas. Como o momento magnético  $\mu$  é da ordem de  $10^4\mu_B$ ,  $\mu_B$  sendo o magneton de Bohr, este paramagnetismo é chamado de superparamagnetismo (seção 1.6). Porém, é necessário frisar que esta descrição não considera diversos aspectos ligados a existência de uma superfície livre e da não homogeneidade da magnetização dentro da partícula. Primeiramente, iremos apresentar o modelo Langevin que considera

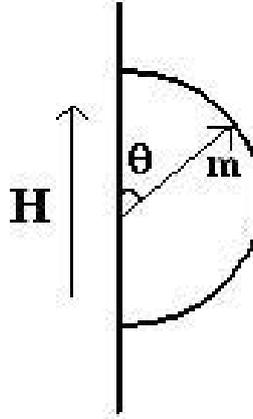
que a partícula tem um monodomínio magnético perfeito. Em seguida apresentaremos os resultados experimentais das medidas de magnetização. Depois é realizada uma análise das curvas de magnetização em função do campo aplicado objetivando a determinação dos tamanhos das partículas e a polidispersão.

### 3.3.1 Modelo de Langevin da Magnetização

Num sistema magnético (Ferrofluidos), cada partícula comporta-se, numa primeira aproximação, com um pequeno imã onde o momento magnético associado é determinado pela magnetização do material magnético e pelo volume da partícula. Para soluções bastante diluídas (fração volumétrica  $\phi < 2\%$ ), em temperatura ambiente, a curva de magnetização reflete o efeito orientacional de um campo magnético externo  $H$  sobre um conjunto de nanopartículas não interagentes as quais são livres para rotacionar no solvente. Devido aos graus liberdade num líquido portador, os ferrofluidos sempre respondem a um campo aplicado como superparamagnetos. A distribuição da orientação dos momentos é um resultado do balanço entre a energia térmica  $k_B T$  e a energia magnética das partículas  $E_{mag} = -\mu_0 \vec{\mu} \vec{H} = -\mu_0 \mu H \cos\theta$ , sendo  $\theta$  o ângulo entre o momento e campo aplicado e  $\mu_0$  a permeabilidade magnética do vácuo. A uma dada temperatura  $T$  a probabilidade que o momento faça com um ângulo compreendido entre  $\theta$  e  $\theta + d\theta$  (figura 3.2 é proporcional ao ângulo sólido corresponde  $2\pi \sin\theta d\theta$ , e pode ser escrita no equilíbrio utilizando uma função de distribuição de Boltzman

$$dp(\theta) = \frac{2\pi e^{-\frac{E_{mag}}{k_B T}} \sin\theta d\theta}{Z} \quad (3.2)$$

onde  $z = \int_0^\pi 2\pi e^{-\frac{E_{mag}}{k_B T}} \sin\theta d\theta$  é a função de partição associada.



**Figura 3.2.** Precessão do momento magnético em torno do núcleo

Portanto, a magnetização de uma solução de  $n$  momentos por unidade de volume é dada por:

$$M = n\mu \int_0^\pi \cos\theta dp(\theta) = M_{SAT}L_1(\xi) \quad (3.3)$$

onde  $\xi = \frac{\mu H}{k_B T}$  é o parâmetro de Langevin e  $L_1(\xi) = \coth(\xi) - \frac{1}{\xi}$  é a primeira função de Langevin.

A magnetização à saturação da solução é  $M_{sat} = nm_s V = m_s \phi$  normalizada pela fração em volume do material é então:

$$\frac{M}{\phi} = m_s L_1(\xi) \quad (3.4)$$

Porém, esta descrição não é suficiente para descrever um sistema de fluido magnético, devido a existência de uma polidispersão no tamanho. Portanto, a magnetização da solução normalizada é obtida somando a contribuição de todas as diferentes partículas. Então, a magnetização da solução coloidal magnética normalizada de fração volumétrica  $\phi$  pode ser descrita como [87], [88], [58]:

$$M(H) = m_s \phi \frac{\int_0^\infty D^3 L_1[\xi(D)] P(D) dD}{\int_0^\infty D^3 P(D) dD} \quad (3.5)$$

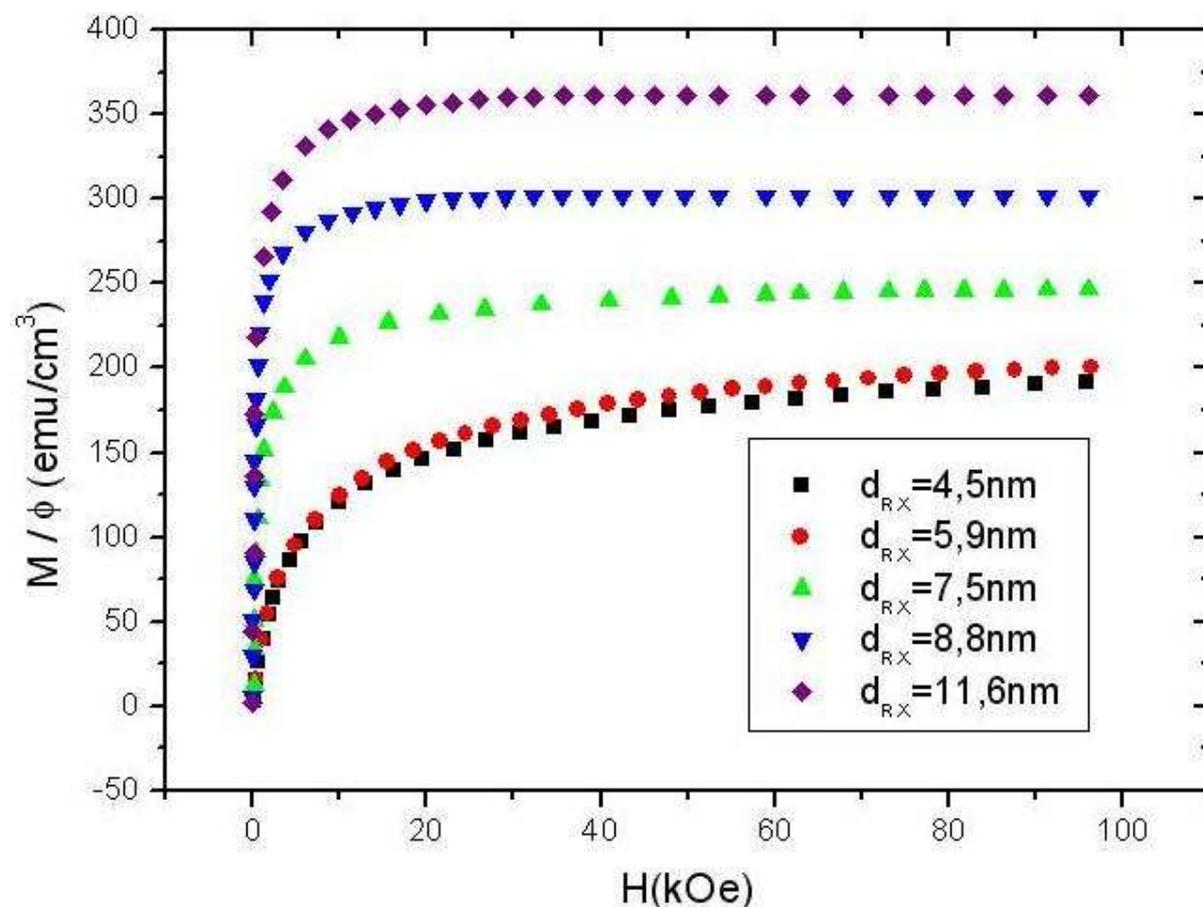
onde  $P(D)$  é a distribuição dos diâmetros das partículas, geralmente descrito lei log-normal

$$P(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} D \sigma} \exp\left[-\frac{\ln^2\left(\frac{D}{D_0}\right)}{2\sigma^2}\right] \quad (3.6)$$

onde  $D$  é o diâmetro da partícula,  $\sigma$  o desvio padrão, e  $D_0$  o valor médio de  $D$ . A curva  $M(H)$  portanto reduz para uma função de dois parâmetros  $D_0$  e  $\sigma$  se  $m_s$  é conhecido. Um modelo bem trabalhado para fluidos magnéticos é o de soluções de nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sobre tamanho típico de 10nm em 300k, assumindo para o material uma magnetização da ordem de 75% do bulk [87]. No caso de nossas amostras a magnetização do nanomaterial  $m_s$  não é bem conhecida. Entretanto, no limite de altos campos, a magnetização da solução pode ser linearmente escrita como função de  $1/H$ , é portanto possível fazer uma estimativa do  $m_s$  [89].

### 3.3.2 Curvas de Magnetização versus Campo Magnético

As curvas de magnetização foram obtidas a partir de Magnetômetro do tipo de amostra vibrante (seção 2.5) à temperatura ambiente. Na figura 3.3 temos uma representação da Magnetização estática versus campo aplicado para as diferentes amostras à base de Ferritas de Cobalto com tamanho variável. Os valores de magnetização foram normalizados pelos respectivos valores de  $(\phi)$  concentração de material magnético.



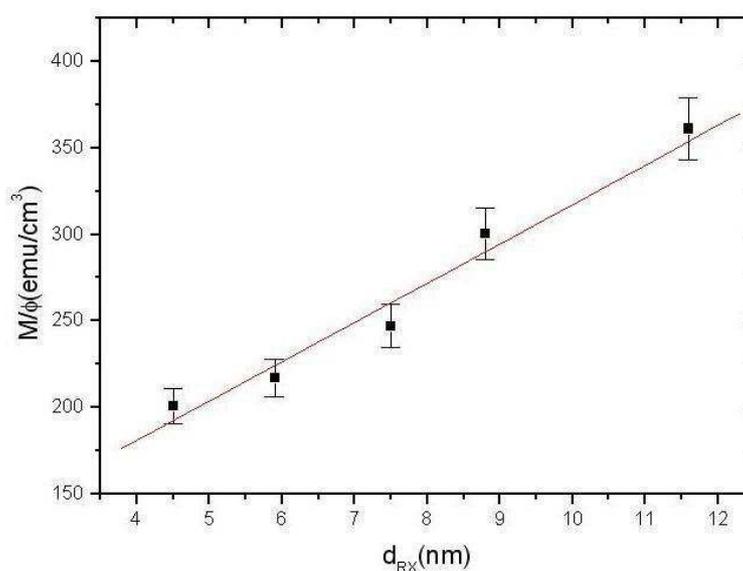
**Figura 3.3.** Medidas de Magnetização sobre fração volumétrica versus Campo Magnético à temperatura ambiente para diverso tamanho de grãos

Do ponto de vista qualitativo, todas as amostras em presença de um campo magnético exibem o mesmo comportamento: em campo nulo, a magnetização é nula; quando o campo aplicado incrementa, a magnetização também incrementa e nenhuma histerese é observada no intervalo de campo aplicado. Tais propriedades superparamagnéticas confirmam a existência de um núcleo magnético ordenado e a rotação do momento magnético do núcleo associado na presença de um campo aplicado. Somente nas amostras de menor diâmetro médio ( $d_{RX} = 4,5 \text{ nm}$ ,  $d_{RX} = 5,9 \text{ nm}$ ), observamos um comportamento de saturação incompleta, então realizamos uma extrapolação de  $\frac{1}{H} \rightarrow 0$  para determinar os valores da Magnetização de Saturação. Este comportamento pode ser avaliado pelo modelo de Langevin, que será discutido na próxima seção. Nas amostras de maiores

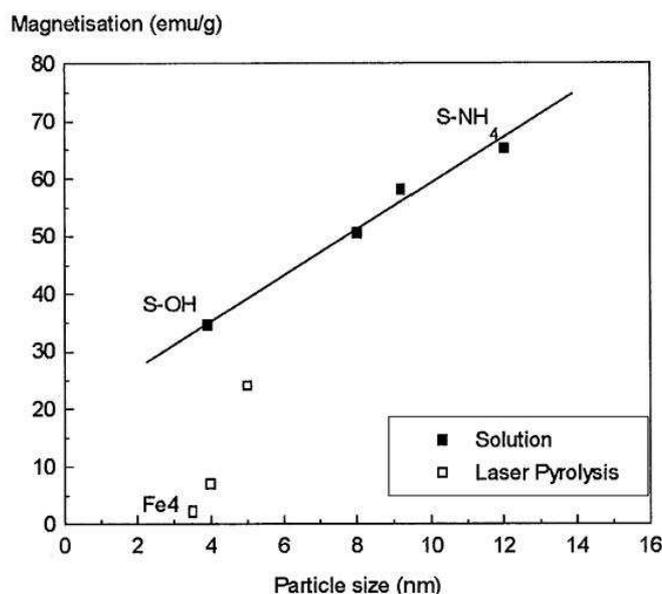
diâmetros observamos uma saturação completa.

A partir das curvas de magnetização, obtemos uma curva da magnetização de saturação ( $m_s$ ) em função do diâmetro médio das partículas (figura 3.4). A barra de erro apresentada na curva tem valor ordem de 5%. A origem desse erro é por causa da forma do porta amostra (devido sua vedação ser do tipo de rosca, ficava complicado na hora de determinar o volume. Este tipo vedação foi utilizado por questão de segurança, para evitar a contaminação do criostato com ferrofluido) que influe na quantidade de volume ferrofluido, gerando um erro desta ordem.

Após uma análise da figura 3.4, observamos que existe uma redução da magnetização com a diminuição do tamanho, sugerindo uma correlação linear entre essas duas grandezas. A partir da referência [90], verificamos também um comportamento linear da magnetização de saturação para nanopartículas de amostras de óxido de ferro (figura 3.5).



**Figura 3.4.** Comportamento da Magnetização de Saturação em função dos diâmetros médio das partículas para diversas amostras



**Figura 3.5.** Dependência linear da magnetização de saturação de nanopartículas de óxido de ferro e diâmetro médio (retirada da referência [90])

A redução da magnetização de saturação é especialmente maior nas amostras com menor tamanho de partícula, chegando a apresentar até 50% do valor da magnetização de saturação do material maciço ( $M_{S\text{Bulk}} = 425 \text{ emu/cm}^3$ ). Portanto, podemos associar essa forte redução da magnetização de saturação aos efeitos de superfície, como discutido na seção 1.7, que aumenta a medida que o tamanho da partícula é reduzido.

Outro gráfico obtido a partir das curvas de magnetização é a relação entre o valor de campo magnético aplicado  $H_S$  (o valor de  $H_S$  corresponde ao valor na qual a magnetização do ferrofluido alcança saturação) na qual a amostra saturou e o diâmetro respectivo, que é apresentado na figura (3.6). Podemos observar que a redução do diâmetro dificulta a saturação do sistema sobre um campo aplicado, devido aos efeitos de superfície.

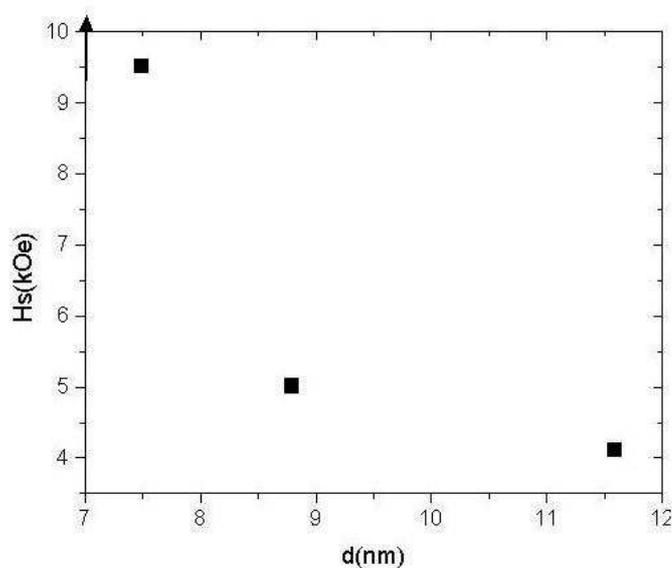
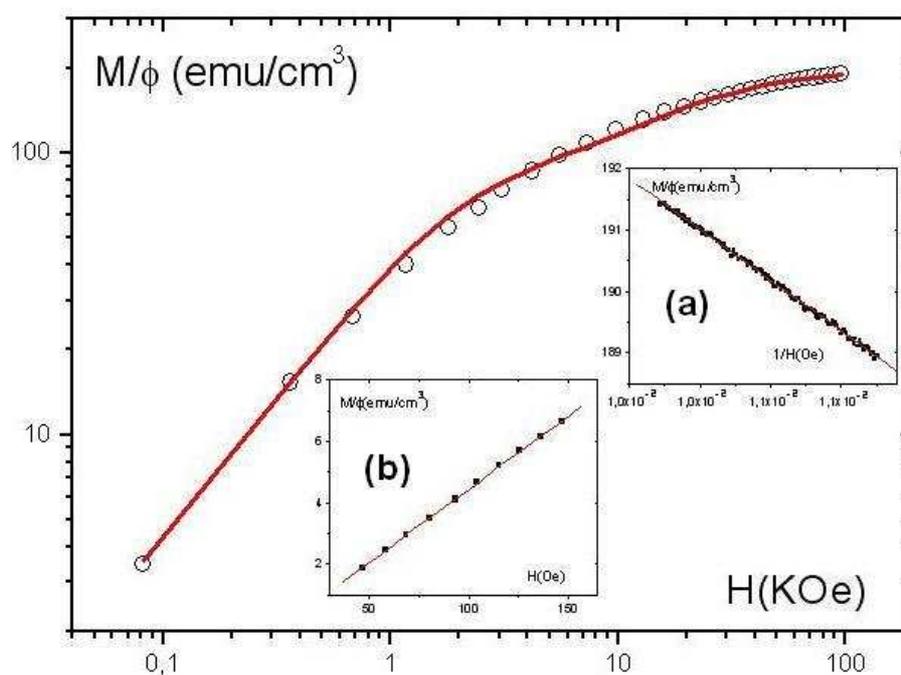


Figura 3.6. Campo de Saturação versus o diâmetro médio

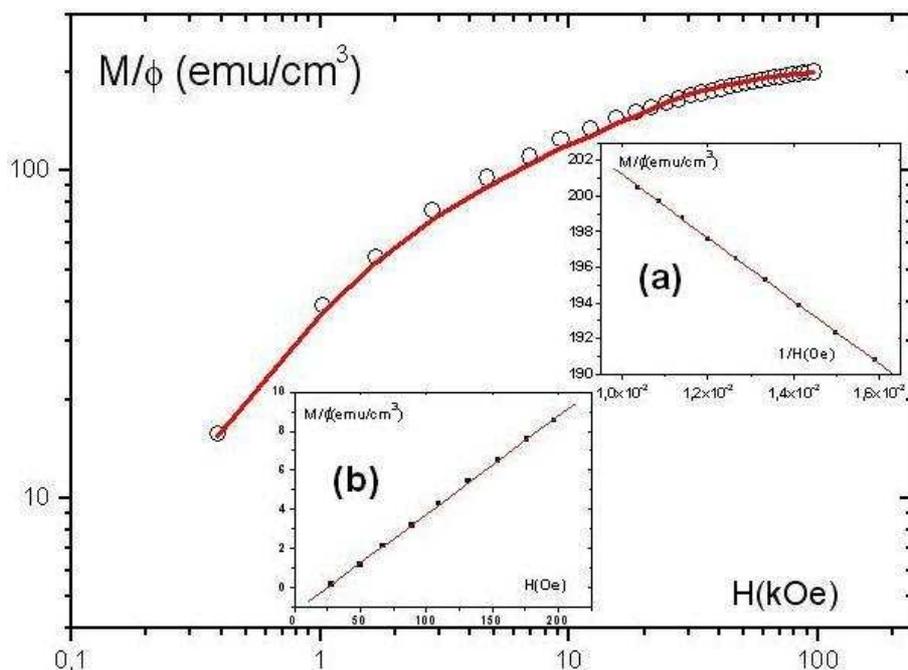
### 3.3.3 Determinação da distribuição dos diâmetros

Uma análise sobre as curvas de magnetização, apresentada na figura 3.3, por meio do modelo de Lagenvin permite deduzir os parâmetros da distribuição em diâmetros para as diversas amostras. Tomando as curvas  $M(H)$  das amostras podemos reduzir a equação 3.5 para uma função de dois parâmetros  $d_0$  e  $\sigma_d$  se a magnetização de saturação é conhecida. Porém, para algumas amostras não alcançamos a magnetização de saturação, mesmo utilizando campos da ordem de 10T. Entretanto, no limite de altos campos, a magnetização pode ser linearmente escrita como função de  $1/H$ , portanto é possível uma simples estimativa da magnetização de saturação [89]. Além disso, no limite de baixos campos, a magnetização é proporcional ao campo aplicado. Assim, podemos obter os parâmetros de distribuição tanto no limite de altos campos como de baixos campos. A determinação dos parâmetros de distribuição de diâmetros gerais foi realizado a partir da curvas por meio do método dos mínimos quadrados sobre a linguagem de programação FORTRAN. Nas figuras 3.7-3.11 temos as curvas experimentais, onde o

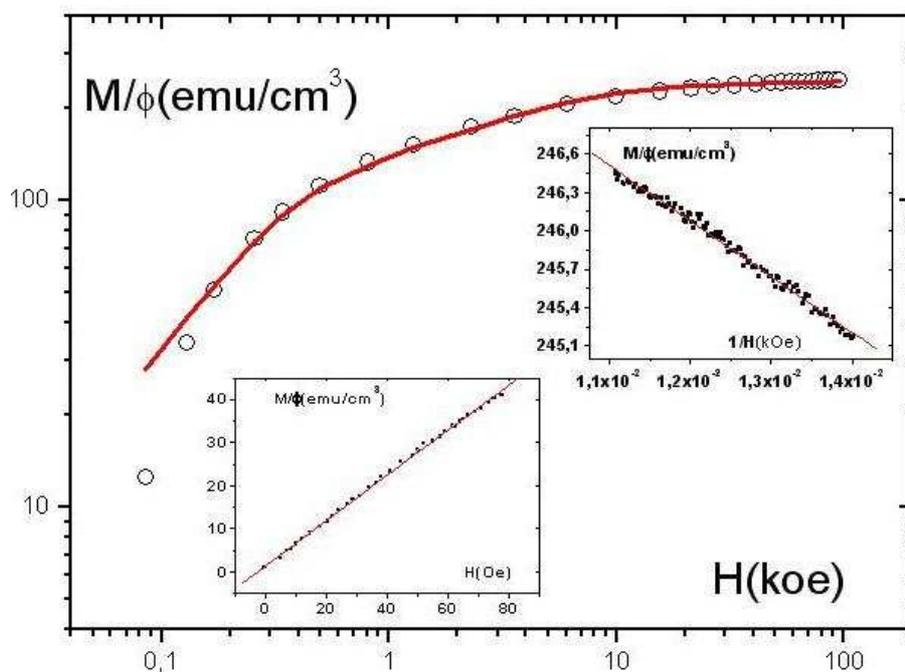
traço contínuo representa o ajuste dos pontos experimentais utilizando a equação 3.5. A partir delas é possível verificar que a solução da magnetização, segue aproximadamente o modelo Langevin, sendo portanto um bom método para determinar o diâmetro (tamanho magnético) e o desvio padrão da distribuição do tamanho.



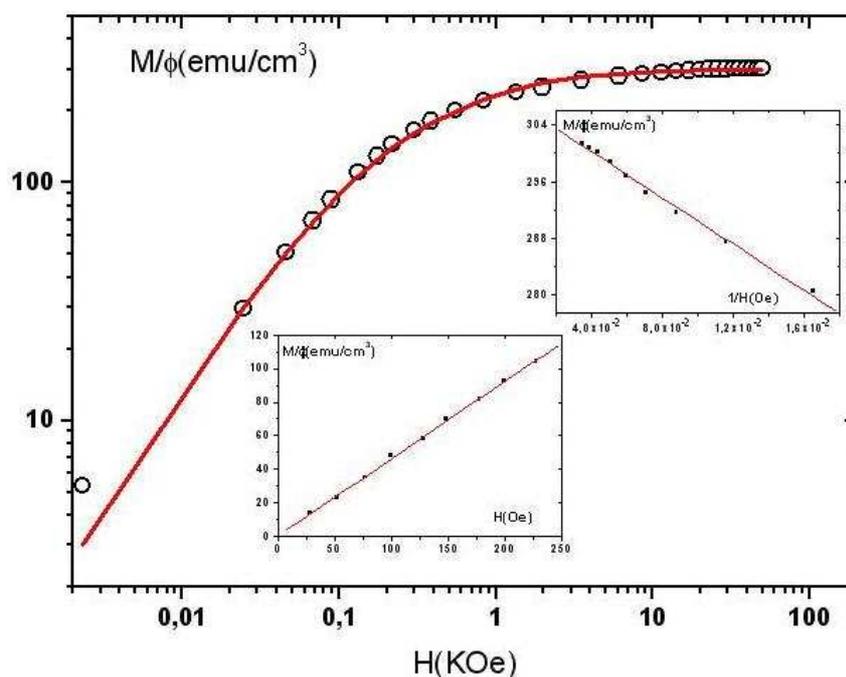
**Figura 3.7.** Representação log-log da magnetização normalizada  $M/\phi$  da amostra **T3** como função do campo aplicado  $H$ . A linha cheia representa o melhor ajuste usando o formalismo Langevin acoplado com a distribuição log-normal de diâmetro  $D$  da equação 3.5. Análise de altos campos (inset a) e baixos campos (inset b) (ver tabela 3.1 para os resultados dos parâmetros de distribuição de tamanho)



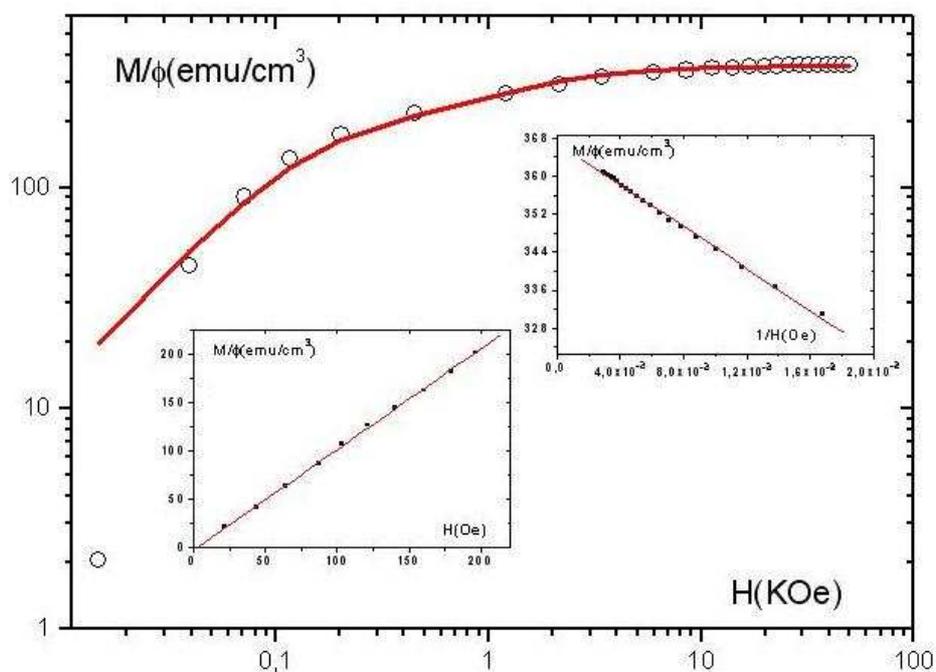
**Figura 3.8.** Representação log-log da magnetização normalizada  $M/\phi$  da amostra **T4** como função do campo aplicado  $H$ . A linha cheia representa o melhor ajuste usando o formalismo Langevin acoplado com a distribuição log-normal de diâmetro  $D$  da equação 3.5. Análise de altos campos (inset a) e baixos campos (inset b)(ver tabela 3.1 para os resultados dos parâmetros de distribuição de tamanho)



**Figura 3.9.** Representação log-log da magnetização normalizada  $M/\phi$  da amostra **T2** como função do campo aplicado  $H$ . A linha cheia representa o melhor ajuste usando o formalismo Langevin acoplado com a distribuição log-normal de diâmetro  $D$  da equação 3.5. Análise de altos campos (inset a) e baixos campos (inset b)(ver tabela 3.1 para os resultados dos parâmetros de distribuição de tamanho)



**Figura 3.10.** Representação log-log da magnetização normalizada  $M/\phi$  da amostra **T5** como função do campo aplicado  $H$ . A linha cheia representa o melhor ajuste usando o formalismo Langevin acoplado com a distribuição log-normal de diâmetro  $D$  da equação 3.5. Análise de altos campos (inset a) e baixos campos (inset b)(ver tabela 3.1 para os resultados dos parâmetros de distribuição de tamanho)



**Figura 3.11.** Representação log-log da magnetização normalizada  $M/\phi$  da amostra **T1** como função do campo aplicado  $H$ . A linha cheia representa o melhor ajuste usando o formalismo Langevin acoplado com a distribuição log-normal de diâmetro  $D$  da equação 3.5. Análise de altos campos (inset a) e baixos campos (inset b)(ver tabela 3.1 para os resultados dos parâmetros de distribuição de tamanho)

A tabela 3.1 resume os parâmetros obtidos a partir da análise das curvas de magnetização como  $d_0$  e  $\sigma_d$ , além disso a magnetização podia ser considerado como parâmetro variável no programa de ajuste, o que tornou-se interessante para amostras que alcançaram a saturação, permitindo um menor erro na determinação deste valor, já o valor de  $\langle d \rangle$  é obtido por:

$$\langle D^n \rangle = \int D^n P(D) dD. \quad (3.7)$$

Os parâmetros de distribuição no limite de altos campos  $d^{HF}$  são obtidos a partir da equação 3.8 juntamente com a equação 3.5

$$L(x) \cong 1 - \frac{1}{x}; \quad (3.8)$$

$$L(x) \cong \frac{x}{3} \quad (3.9)$$

e os parâmetros  $d^{LF}$  são obtidos na região de baixos campos com auxílio das equações 3.9 e 3.5. No encarte **a** das figuras 3.7-3.11, temos os dados para altos campos de tal maneira o  $m_s$  pode ser determinado pelo valor de  $M/\phi$  quando  $1/H$  tende para zero. Além disso, no encarte **b** das figuras 3.7-3.11 são plotados os dados na região de baixos campos, na qual a solução da magnetização  $M(H)$  é proporcional a  $H$ . Dessas análises podemos comprovar um significativo fato qualitativo, de que a magnetização segue uma lei linear em função de  $1/H$ . Voltando a tabela 3.1 podemos verificar que os valores de  $d_0$  para cada amostra, está entre os valores de  $d_0^{HF}$  e  $d_0^{LF}$ . Outro fator é que os valores dos diâmetros médio  $\langle d \rangle$  são bem comparáveis aos valores de diâmetros obtidos no raio X ( $d_{RX}$ ).

Amostra	$d_{RX}$ (nm)	$d_o$ (nm)	$\sigma_d$	$\langle d \rangle$ (nm)	$d_0^{HF}$ (nm)	$d_0^{LF}$ (nm)	$M_S$ emu/cm <sup>3</sup>
T1	11,60	9,55	0,22	9,78	7,09	12,4	361,50
T5	8,80	8,22	0,37	8,80	7,86	10,6	300,50
T2	7,50	7,18	0,27	7,45	5,20	9,68	247,00
T4	5,90	4,9	0,15	5,03	3,54	6,34	215,33
T3	4,50	4,16	0,28	4,36	3,63	6,51	201,90

**Tabela 3.1.** Propriedades magnéticas das amostras de ferrofluido estudadas neste trabalho. Os valores obtidos foram obtidos a partir da curvas de magnetização através do formalismo Langevin e da análise de baixos e altos campos.

### 3.3.4 Determinação da distribuição de momentos

A análise realizada na seção 3.3.3 pode executada também para deduzir a distribuição em momentos. A transformação da distribuição log-normal de diâmetros para momentos magnéticos é realizada por meio das seguintes expressões,  $\mu^0 = \frac{m_s \pi d_0^3}{6}$  para o momento característico e  $\sigma_\mu = 3 \cdot \sigma_d$  para a largura da distribuição. A partir da tabela 3.1 obtivemos os valores para a distribuição do momentos, que são apresentados na tabela 3.2.

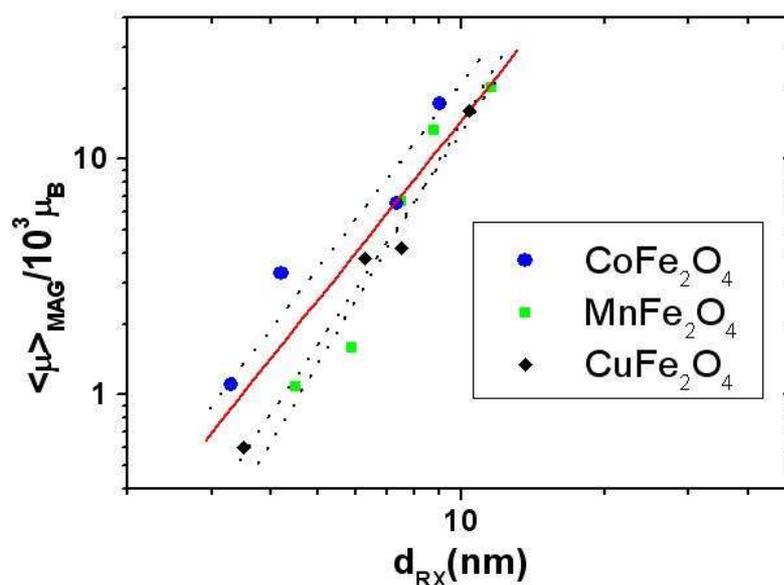
Amostra	$D_{RX}$ (nm)	$\langle \mu \rangle$ $10^3 \mu_B$	$\mu_0$ $10^3 \mu_B$	$\sigma_\mu$	$\phi$	$M_S$ emu/cm <sup>3</sup>
T1	11,6	20,04	16,48	0,66	0,198	361,5
T5	8,8	13,29	8,73	1,11	0,201	300,5
T2	7,5	6,62	4,78	0,81	0,704	247
T4	5,9	1,43	1,58	0,45	0,698	215,33
T3	4,5	1,08	0,76	0,81	0,705	201,90

**Tabela 3.2.** Momentos obtidos a partir da curvas de magnetização

Na tabela 3.3 obtida através da referência [83], [91] apresentamos os dados para as amostras de ferrita de Manganês e Ferrita de Cobre. Esses conjuntos de dados foram plotados na figura 3.12 curva, que relaciona o momentos para as respectivas amostras em função do diâmetro. No ajuste linear realizado nesta curva, que se encontra na escala logarítmica, encontramos um valor de coeficiente angular igual à  $2,54 \pm 0,4$ , que indica que os momentos das partículas está relacionada com volume(diâmetro ao cubo).

Amostra	$D_{RX}$ (nm)	$\langle \mu \rangle$	$\sigma_\mu$ $10^3 \mu_B$	$M_S$ emu/cm <sup>3</sup>	$\phi\%$
QMn2	9,0	17,2	1,2	375	0,45
Qmn1	7,4	6,5	1,3	285	1,54
Qmn4	4,2	3,3	1,4	250	0,45
Qmn3	3,3	1,1	1,2	130	0,45
E22	10,4	16	0,93	172	2,28
E21	7,5	4,2	1,15	113	1,32
E12	6,3	3,8	1,15	105	1,39
E11	3,5	0,6	1,3	92	1,77

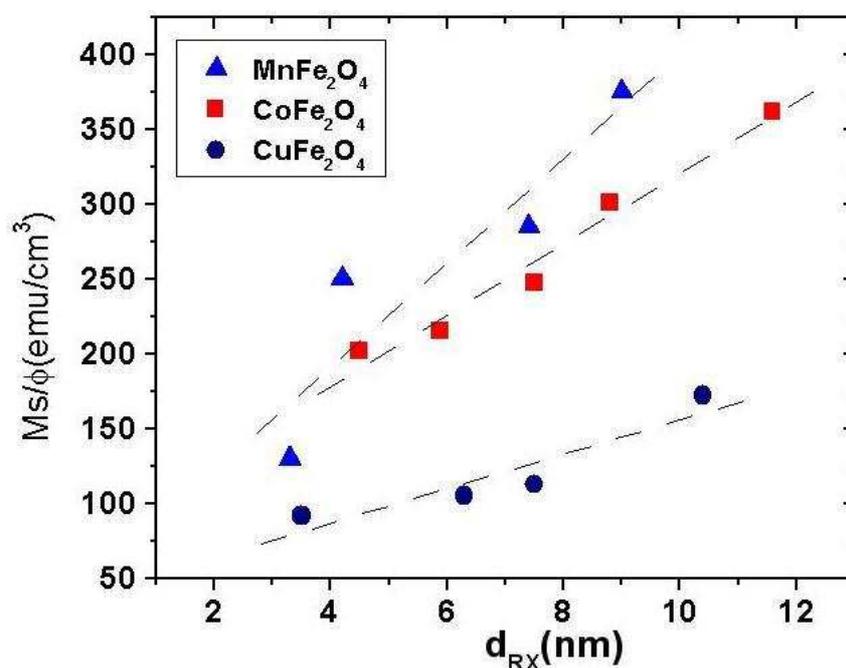
**Tabela 3.3.** Características das amostras de ferrofluidos à base de ferrita de Manganês ( $MnFe_2O_4$ ) representada na tabela pela notação QMnX e à base de ferrita de Cobre ( $CuFe_2O_4$ ) representada da tabela pela notação EXX. A tabela foi retirada da referência [83]



**Figura 3.12.** Momentos magnéticos médios  $\langle \mu \rangle_{MAG}$  para partículas de à base de ferritas de Cobalto, Manganês [91] e Cobre [91] em função do diâmetro. As linhas pontilhadas representam o ajuste para cada amostra, a linha cheia representa o ajuste para todos os pontos

A partir dos dados apresentados na tabelas 3.3 e 3.1 apresentamos no gráfico 3.13 um comparativo da magnetização de saturação em relação ao diâmetro médio das partículas de fluidos magnéticos compostos de ferrita de Cobalto, Manganês [91] e Cobre [91] com

seus ajuste linear, supondo um comportamento linear para magnetização de saturação. Verificamos que os valores da magnetização de saturação encontram-se numa mesma ordem e que os valores para as amostras de manganês e cobalto é superior ao valores para ferrita cobre. Os ferrofluidos à base de ferrita de cobalto pode ser utilizados em aplicações devido sua significativa magnetização comparada a outras partículas magnéticas, além de apresentarem não oxidabilidade.



**Figura 3.13.** Comparação da Magnetização de Saturação em função do diâmetro para diferentes ferritas. A linha tracejada representa um ajuste linear

### 3.3.5 Susceptibilidade Inicial

Uma característica importante nas propriedades dos fluidos magnéticos é a susceptibilidade magnética que informa a resposta de um estímulo externo como um campo magnético. Verificamos na análise de baixos campos que a resposta a um campo pouco intenso é do tipo linear e igual a zero em campo nulo, portanto podemos definir a susceptibilidade inicial como  $\chi_0 = M / H$ . Como tínhamos frisado anteriormente a magnetização

para soluções bastante diluídas obedecem formalismo do tipo Langevin. Em baixos campos utilizamos a equação 3.9, de tal forma que a equação 3.4 nessa faixa de campo a magnetização é escrita como:

$$M/m_s\phi = \mu H/3k_B T, \quad (3.10)$$

onde a magnetização é proporcional ao campo aplicado. Assim, podemos escrever a susceptibilidade magnética como:

$$\chi_0 = M/H = m_s\phi\mu/3k_B T. \quad (3.11)$$

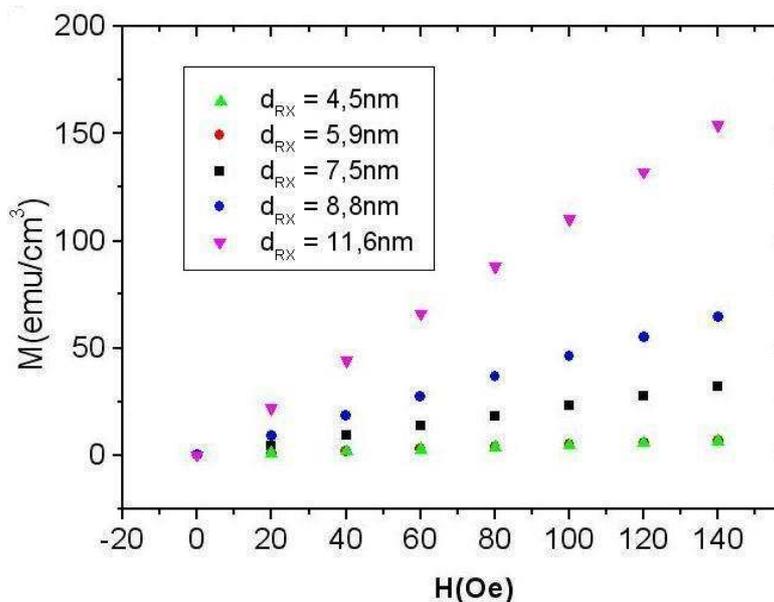
Esta expressão pode ser relacionada ao parâmetro de interação dipolar [92] da seguinte forma:

$$\gamma = \mu m_s\phi/k_B T = 3\chi_0 \quad (3.12)$$

Assim, nos fluidos magnéticos, o parâmetro de interação dipolar é proporcional a  $\phi$  e por definição ele é desprezível se  $\gamma < 1$ . A quantidade  $\gamma/\phi$  é um constante característica das nanopartículas, as vezes chamado de parâmetro de agregação. Alguns trabalhos realizados sobre ferrofluidos de boa estabilidade, a base de ferrita de cobalto e maguemita, apresentam valores de  $\gamma/\phi$  da ordem ou menores que 50 [92], [83].

Na figura 3.14 verificamos que o comportamento da magnetização, para amostras com diferentes diâmetros, na região de baixos campos é linearmente proporcional ao campo aplicado. A partir dessa figura podemos determinar o valor a susceptibilidade magnética inicial, que é necessário para o conhecimento dos valores de  $\gamma$  e de  $\gamma/\phi$  apresentados na tabela 3.4. A partir da equação 3.10 também é possível determinar o momento magnético da partícula para baixos campos  $\mu_{BC}$  também apresentados na tabela 3.4. Os valores dos momentos magnéticos para baixos campos é superior aos valores do momento médio, isto acontece, porque as partículas maiores são mais susceptíveis a um campo magnético

pouco intenso. Verificamos na tabela 3.4 que os valores do parâmetro de interação dipolar  $\gamma$  para todas as amostras apresentaram valores menores que 1, mostrando que em nossas amostras as interações dipolares magnéticas é totalmente desprezível.



**Figura 3.14.** Magnetização da região de baixo campo de fluidos magnéticos a base de partículas de ferrita de cobalto de diversos tamanhos

Amostra	$D_{RX}$ (nm)	$\gamma$	$\gamma/\phi$	$\mu$ $10^3 \mu_B$	$\mu_{BC}$ $10^3 \mu_B$
T1	11,6	0,0180	9,09	20,04	36,08
T5	8,8	0,0044	0,76	13,29	18,73
T2	7,5	0,0089	0,42	6,62	11,73
T4	5,9	0,0010	0,14	1,43	2,90
T3	4,5	0,0009	0,12	1,08	2,92

**Tabela 3.4.** Valores Característicos das amostras para baixos campos

### Conclusões e Perspectivas

O estudo dos materiais magnéticos é importante devido a enorme possibilidade de aplicações tecnológicas. Nos casos dos Ferrofluidos ou fluidos magnéticos, devido as suas características tanto líquidas como magnéticas, ocorreu um grande impacto em termos de aplicações para diversas áreas, principalmente na área de biociências. Além, de que os ferrofluidos são um conjunto de nanopartículas em líquido carreador bastante diluídas e estáveis, representa um sistema bem interessante por permitir o estudos de partículas em um sistema não interagente.

Neste trabalho objetivamos a caracterização magnética de amostras de ferrofluidos à base de Ferritas de Cobalto composta de nanopartículas com diferentes tamanhos. As amostras produzidas, pelo grupo de Fluidos de Complexos da Universidade de Brasília, através do método de coprecipitação hidrotérmica e peptizadas numa líquido, após aplicação de uma densidade superficial de carga de dupla camada elétrica, apresentando uma ótima estabilidade mesmo para altos campos.

A técnica de magnetometria de amostra vibrante foi utilizada para a obtenção das medidas da magnetização estática dos fluidos magnéticos em função do campo aplicado à temperatura ambiente. A partir das curvas obtidas foi possível observar o comportamento superparamagnético, ou seja, que o sistema é amplamente dominado por uma configuração monodomínio e que por meio do modelo Lagenvin juntamente com a distribuição log-normal é possível ter acesso aos parâmetros da distribuição do diâmetro para os sistemas coloidais. As amostras T4, T3 diferentemente das amostras T1, T2,

T5 não alcançaram a saturação mesmo com campos da ordem de 10 Tesla, indicando a existência de efeitos de superfície, principalmente para partículas de menores tamanhos. Na figura 3.4 podemos verificar este comportamento, onde podemos verificar que a magnetização de saturação reduz com a diminuição do diâmetro e que a relação entre magnetização de saturação é sugerida ser linear. Também realizamos análise de altos campos, que permitiu estimar o valor da magnetização para as amostras que não saturou, e baixos campos. A partir de ambas análises, determinamos o diâmetro médio para as partículas ( $d_o^{HF}$  e  $d_o^{LF}$ ) e verificamos que a magnetização obedece um lei de linear com  $1/H$ .

O formalismo Langevin utilizado para fitar as curvas experimentais da magnetização demonstrou ser um bom método para determinação dos parâmetros de distribuição de diâmetros ( $\sigma_d, d_0, \langle d \rangle$ ) e conseqüentemente os parâmetros de distribuição dos momentos ( $\sigma_\mu, \mu_0, \langle \mu \rangle$ ). A curva apresentada na figura 3.12 temos a relação entre o momento médio  $\langle \mu \rangle$  e o diâmetro médio  $d_{RX}$  para diferente tipos de ferritas, verificamos que o momento das amostras é proporcional ao volume da amostra. Também apresentamos um comparativo da Magnetização em função do diâmetro para as ferritas à base de ferrita Cobalto, Cobre e Manganês, onde foi possível verificar que os valores de saturação estão numa mesma ordem e com comportamento. Por último realizamos um estudo da região de baixos campos, que permitiu o cálculo dos parâmetros de interação dipolar e do parâmetro de agregação a partir do valores da susceptibilidade inicial, indicando que em nossas amostras a interação dipolar é desprezível.

A análise realizada para as distribuição de momento e diâmetro pode ser imprecisa, porque o valor de magnetização saturação pode ser mal avaliado. Esta afirmativa é proveniente do fato que a redução do tamanho para ordens nanométricas, ocasiona uma redução da magnetização de saturação do núcleo em relação ao material maciço (efeitos de superfície). Por outro lado, redistribuições catiônicas em sítios intersticiais da estrutura cristalina podem conduzir a um aumento da magnetização. Portanto para um melhor pre-

ção dos dados seria necessário conhecer a contribuição destes dois fenômenos. Portanto a realização de Medidas de espectroscopia Mossbauer em presença de um campo aplicado permitiria a determinação quantitativa destas contribuições. Temos também perspectiva de realizar medidas de birrefringência magneto-ótica para podermos determinar energia de anisotropia, a qual é proporcional superfície das partículas. Outra meta é a realização de medidas de fluidos magnéticos à baixas temperaturas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. Papell. U. S. Patent 3215572, 1965.
- [2] R. Kaiser R. E. Rosensweig. Nasa report. Technical report, NASA CR-1467, 1969.
- [3] R. Massart. *IEEE Trans. Magnetism*, Mag-17(2):1247, 1981.
- [4] G. J. da Silva M. C. F. L. Lara F. A. Tourinho, J. Depeyrot. *Braz. J. Phys*, 4(28), 1998.
- [5] S. Odenbach. Ferrofluids—magnetically controlled suspensions. *Colloids and Surfaces A*, 217(121):33, 2003.
- [6] M. I. Shiliomis. *Sov. Phys. Usp.*, 17, 1974.
- [7] F. Boué R. Perzynski E. Dubois, V. Cabuil. *J. of Chem. Phys.*, 111:7147, 1999.
- [8] J. N. Israelchvili. *Intermolecular and Surfaces Forces*. Londres, 1985.
- [9] E. L. Marckor. *J. Colloid. Sci.*, 6:492–495, 1951.
- [10] A. F. C. Campos. Xvi conference of the european colloids and interface society (ecis). Paris, 2002.
- [11] G. J. da Silva M. C. F. L. Lara J. Depeyrot A. F. C. Campos, F. A. Tourinho. *Eur. Phys. J. E.*, 6:29, 2001.
- [12] Yu. I. Dikanskii. *Magn. gidrodinamika*, 3:33, 1983.

- [13] M. S. Wertheim. *J. Chem. Phys.*, 4291:55, 1971.
- [14] Yu. L. Raikher K. I. Morozou, A. F. Pshenichnikov and M.I. Shliomis. *J. Magn. Mat.*, 65:269, 1987.
- [15] G. W. Reimers and S. E. Khalafalla. U. S. Patent 3843540, 1974.
- [16] S. E. Khalafalla and G. W. Reimers and. *IEEE Trans. Magn.*, MAG-17:178, 1980.
- [17] G. W. Reimers and S. E. Khalafalla. *Ferrohydrodynamics*. Cambridge University Press, 1985.
- [18] R. Aquino M. C. F. L. Lara G. J. da Silva J. Depeyrot F. A. Tourinho, A. F. CAmpos. *Braz. J. Phys*, 32(501), 2002.
- [19] R. E. Rosensweig. *Ferrohydrodynamics*. Dover Publications, 1997.
- [20] R. Massart V. Cabuil. *J. Chem Phys*, 967, 1987.
- [21] M. H. Sousa. *Proprietes magnetiques et Magneto-Optiques de Fluides Magnetiques a base de Nanoparticules de Ferrites de Nickel, de Cuivre e de Zinc*. These de docrot, Universite Pierre et marie Curie, Paris, 2003.
- [22] N. Jouini F. Fiévet I. Rosenman F. Villain P. Molinié M. Danot S. Ammar, A. Helfen. *J. Mater Chem.*, 11:186, 2001.
- [23] B. Lindman I. Danielsson. *Colloids Surf.*, 3:391, 1981.
- [24] E. Dubois R. Massart and E. Hasmonay V. Cabuil. *J. Magn. Magn. Mat.*, 149:1, 1995.
- [25] J. Roger R. Massart and V. Cabuil. *Braz. J. of Phys.*, 25:135, 1995.
- [26] C. R. Alves. Comportamento da magnetização em função da temperatura e estudo do congelamento dos spins de superfície em nanoestruturas de ferrita de cobre utilizadas

na elaboração de ferrofluidos. Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília, 2003.

- [27] A. H. Morrish. *The Physical Principles of Magnetism*. New York, 1965.
- [28] [macbeth.if.usp.br/goya/spm.htm](http://macbeth.if.usp.br/goya/spm.htm).
- [29] E. D. Torre. *Magnetic Hysteresis*. Sponser, 1999.
- [30] R. M. Bozorth. *Ferromagnetism*. Inc., 1972.
- [31] <http://www.if.ufrgs.br/magusmao/FIP10604/texto16/texto16.html>.
- [32] L. Néel. *Ann. Geophys.*, 5:99, 1949.
- [33] A. Labarta X. Batle. *J. Phys. D: appl. Phys.*, 35:R15–R42, 2002.
- [34] R. Aquino M. H. Sousa G. F. Goya H. R. Rechenberg F. A. Tourinho J. Depeyrot E. C. Sousa, C. R. Alves. *J. Magn. Magn. Mater.*, 289:118, 2005.
- [35] D. Fiorani J. L. Dormann. *Magnetic properties of fine particles*. Amsterdam, 1992.
- [36] P. J. Flanders A. E. Berkowitz, J. W. Shuele. *J. Appl. Phys.*, 39:1261, 1968.
- [37] J. M. D. Coey. *Phys. Rev. Lett.*, 27:1140–1142, 1971.
- [38] F. Gendron R. Perzynski Yu. L. Raikher V. I. Stepanov E. Dubois F. Gazeau, J-C Bacri. *J Magn. Magn. Mater.Phys. Rev. Lett.*, 186(1-2)27:175–187, 1998.
- [39] I. S. Jacob L. M. Levinson D. W. Forester. A. E. Berkowitz, J. A. Lahut. *Phys. Rev. Lett.*, 34:594, 1975.
- [40] C. F. Majkrzak A. E. Berkowitz D. Lins, A. C. nunes. *J. Magn. Magn. Mat.*, 145:343, 1995.
- [41] S. Linderroth F. Bodker, S. Morup. *Phys. Rev. Lett.*, 72:282–285, 1994.

- [42] R. H. Kodama. *J. Magn. Magn. Mat.*, 200:359–372, 1999.
- [43] E. J. McNiff S. Foner R. H. Kodama, A. E. Berkowitz. *Phys. Rev. Lett.*, 77:394–397, 1996.
- [44] D. L. Burk S. A. Friedberg. *Phys. Rev.*, 98, 1955.
- [45] A. E. Berkowitz R. H. Kodama, S. A. Makhlof. *Phys. Rev. Lett.*, 79:1393, 1997.
- [46] I. D. Kosobudsky G. Yu. Yurkov D. A. Pankratov L. A. Ponomarenko M. G. Mikheev M. Beltran Y. Khodorkovsky A. M. Tishin Yu. A. Koksharov, S. P. Gubin. *Phys. Rev. B*, 63:12407–1, 2000.
- [47] L. Balcells A. Rouanet C. Monty B. Martinez, X. Obradors. *Phys. Rev. Lett.*, 80, 1998.
- [48] Magnétisme. Sous la direction d'Etienne du Trémolet de Lacheisserie. volume 2, page 57. Collection Grenoble Sciences, 1999.
- [49] E. C. Sousa. Investigações experimentais a baixas temperaturas da dinâmica de nanopartículas de ferritas de níquel utilizadas na elaboração de fluidos magnéticos. Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília, 2003.
- [50] J. Z. Jiang G. F. Goya, H. R. Rechenberg. *J. Appl. Phys.*, 84, 1998.
- [51] M. Seki T. Iijima T. Sato, M. Haneda. *Appl. Phys. A: Solids Surf.*, A50, 1990.
- [52] J. C. Ho S. A. Oliver, H. H. Hamdeh. *Phys. Rev. B*, 60, 1999.
- [53] Jagathesean K. A. Malini S. Sindhu A. Narayanasamy C. N. Chinanamy J. P. Jacobs S. REijne K. Seshan R. H. H. Smits H. H. Brongersma M. R. Anantharam, S. *J. Magn. Magn. Mat.*, 83, 1998.

- [54] E. Cordoncillo J. B. carda F. J. Guaiata, H. Beltrán and P. Escribano. *J. of the European Ceramic*, 19:363, 199.
- [55] K. Sato T. Ikeda T. Kamiyana, Haneda and H. Asano. *Sol. Star. Comm.*, 81(7):563, 1992.
- [56] S. A. Oliver R. J. Willey G. Oliveria G. Busca H. H. Hamdeh, J. C. Ho. *J. Appl. Phys. Eur. Phys. J. E.*, 81:1851, 1997.
- [57] D. Chr. Uecker S. Wibmann V. Sepelak, U. Steinike and K. D. Becker. *J. of Sol. State Chem.*, 135:52, 1998.
- [58] J. Depeyrot G. J. da Silva M. H. sousa, F. A. Tourinho and M. C. F. Lara. *J. Phys. Chem. B*, 105:1168, 2001.
- [59] P. Bonville J. F. Hochepped and M. P. Pileni. *J. Phys. Chem. B*, 104:5, 2000.
- [60] V. G. Harris E. E. Carpenter, C. J. O'Connor. *J. Appl. Phys.*, 85, 1999.
- [61] K. L. Klabunde G. C Hadjipanayis E. Devlin A. Kostikas J. P. Chen, C. M. Sorensen. *J. Rev. B*, 54:9288, 1996.
- [62] R. F. Ziolo. U. S. Patent 05322756(7).
- [63] *New Series*, volume 6. Endeavour, 1985.
- [64] Anon. *Chem Eng-London*, 6(630):11, 1997.
- [65] [www.liquidsresearch.com](http://www.liquidsresearch.com).
- [66] [www.ferrofluids.com](http://www.ferrofluids.com).
- [67] V. Bashtovoy B.M. Berkovsky. *Magnetic Fluids and Applications Handbook*. Begell house, Inc, New York, 1996.

- [68] C. Bergemann A. S. Lubbe, C. Alexiou. *J. Surgical Research*, 95:200, 2001.
- [69] A. S. Lubbe A. S. Lubbe Alexiou J. M. Gallo, Hafeli. *Cancer Res.*, 57:3063–3064, 1997.
- [70] M. Kaminski S. B. Aase N. R. Brown G. F. Vandegrift L. Nunez, B. A. buchholz. *Separation Science and Technology*, 31:1393–1407, 1996.
- [71] E. Decrop A. L. Baert P. Van Hecke, G. Marchal. *Inverst. Radiol.*, 24:397–399, 1989.
- [72] P. Wust H. Fahling R. Felix A. Jordan, R. Scholz. *J. Magn. Magn. Mat.*, 201:413, 1999.
- [73] S. Failing A. Jordan R. Scholz P. Wust H. Fahling R. Felix U. Hafeli, G. Pauesr. *J. Magn. Magn. Mat.*, 201:413, 1999.
- [74] J. C. Bacri. Workshop on magnetic fluids. Brasília, Brasil sept 2000.
- [75] S. Foner. *Rev. Sci. Instr.*, 27(5):548, 1956.
- [76] S. Foner. *Rev. Sci. Instr.*, 30(7):548, 1959.
- [77] H. Ploktin. *Quart. Progr. Rept. M.I.T Research Lab. Elctronic*, 15, 1951.
- [78] D. O. Smith. *Rev. Sci. Instr.*, 27(5):261, 1956.
- [79] H. Zijlstra. Experimental methods in magnetism, vols. 1 and 2.
- [80] G. W. Van Oosterhout. *Appl. Sci. Res.*, B6:101, 1965.
- [81] R. W. Christy J. R. Reitz, F. J. Milford. *Foundations of electromagnetic*. New York, 1979.
- [82] M. I. Shiliomis G. I. Burde J. C. Bacri, R. Perzynski. *Phys. Rev. Lett*, 75:2128, 1995.

- [83] R. A. S. Souza. Síntese, caracterização magnética e magneto-ótica de colóides magnéticos à base de ferrita de manganês e de maguemita dopada com átomos de metais terras raras visando aplicações biomédicas: Nanoradioterapia. Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília, 2003.
- [84] A. C. Oliveira L. P. Silva R. B. Azevedo A. M. L. Silva E. C. D. Lima P. C. Morais, V. K. Garg. *J. Magn. Magn. Mater.*, 225:37, 2001.
- [85] C. R. Alves E. C. Sousa M. Magalhães A. M. Figueiro Neto M. H. Sousa F. A. Tourinho J. Depeyrot, G. J. da Silva. *Brazilian Journal of Physics*, 31:390, 2001.
- [86] C. Hammond. *The basic fo crytallography and diffraction*. Oxford, 1997.
- [87] D. Salin V. Cabuil R. Massart J. C. Bacri, R. Perzynski. *J. Magn. Magn. Mater.*, 62:36, 1986.
- [88] S. W. Charles R. W. Chantrell, J. Popplewell. *Physica*, 86:1421, 1977.
- [89] S. W. Charles R. W. Chantrell, J. Popplewell. *IEEE Trans. Magn.*, 14:975, 1978.
- [90] S. Veintemillas-Verdaguer M. I. Monteiro C. J. Serna M.P. Morales, M. Andres-Vérges. *J. Magn. Magn. Mater.*, 203:146, 1999.
- [91] F. A. TOURINHO J. DEPEYROT E. DUBOIS R. PERZYNSKI R. AQUINO, M. H. SOUSA. Magnetization temperature dependence and surface spin freezing in magnetic fluids based on ferrite nanoparticles. submitted, 2004.
- [92] J-C Bacri F. Boué A. Cebers F. Gazeau, E. Dubois and R. Perzynski. *Physical Review E*, 65:031403–1, 2002.
- [93] T. Sato. *IEEE Trans. Magnetics*, Mag-17:795, 1970.
- [94] Buske N. DE Gunther D. U. S. Patent 4325389, 1993.

- [95] Ferrofluidics Corporation. *Publicação Interna*.
- [96] M. T. Johnson P. F. Bongers P. J. Van der Zaag, A. Noordermeer. *Phys. Rev. Lett.*, 68, 1992.
- [97] M. Chen W. B. Yelon G. G. Goya, H. R. rechenberg. *J. Appl. Phys.*, 87, 2000.
- [98] M. H. Sousa F. A. TourinhoJ. C. Bacri R. Perzynski Yu. Raikher I. Rosenman E. Hasmonay, J. Depeyrot. *J. Appl. Phys.*, 88:6628, 2000.
- [99] B. Zhao Y. Li e C. Liu J. LI, D. Dai. *J. of Nanoparticle Research*, 4:261, 2002.

Este texto foi tipografado em L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X na classe UFPETthesis ([www.cin.ufpe.br/~paguso/ufpethesis](http://www.cin.ufpe.br/~paguso/ufpethesis)).

A fonte do corpo do texto é a Computer Modern Roman 12pt.