

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB
INSTITUTO DE FÍSICA - IF**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE NANOCOMPOSITO A
BASE DE VERMICULITA**

PRISCILLA PACI ARAUJO

Brasília/DF, agosto de 2009.

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB
INSTITUTO DE FÍSICA - IF**

**CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE NANOCOMPOSITO A
BASE DE VERMICULITA**

PRISCILLA PACI ARAUJO

ORIENTADOR: Prof. Dr. PAULO CÉSAR DE MORAIS

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física como parte dos requisitos à obtenção do título de Mestre em Física.

Brasília/DF, agosto de 2009.

**CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE NANOCOMPÓSITOS À BASE DE
VERMICULITA**

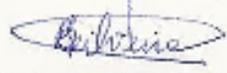
Por

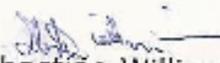
Priscilla Paci Araujo

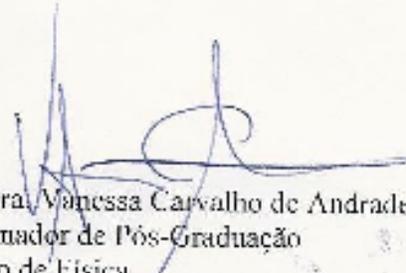
Dissertação submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de mestre em Física

Aprovada por:


Paulo César de Moraes
(Orientador) - IF/UnB


Luciene Batista da Silveira
UNIR


Sebastião William da Silva
IF/UnB


Prof. Dra. Vanessa Carvalho de Andrade
Coordenador de Pós-Graduação
Instituto de Física

*Aos meus pais Luzia e Osmar, e a
minha irmã Nayara. Pelo amor,
carinho, pelo apoio e
principalmente pelas palavras de
conforto nessa distância que nos
separa hoje.*

Agradecimentos

Agradeço de coração,

Primeiramente a Deus, pois sem ele eu não teria conseguido realizar este trabalho.

A principalmente minha família pelo amor, carinho, compreensão e principalmente pelas palavras de apoio em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Paulo César de Moraes pela sugestão do tema, orientação e pelas discussões no decorrer deste trabalho.

Ao Julio uma pessoa muito especial em minha vida pelo carinho, compreensão, pelas palavras de incentivo e principalmente pela paciência nessa distância que nos separa hoje.

Aos meus amigos de Rondônia que estão aqui comigo em busca do mesmo sonho Dieime, Eliane, Anailde e Juliano.

Ao Michel pelo carinho e por acreditar no meu potencial até mais que eu em Rondônia.

Aos amigos do GEE-UnB que todos os dias me faz refletir sobre a vida e como ser uma pessoa melhor.

Aos outros amigos que não citei o nome, de Rondônia e de Brasília, mas que tenho em meu coração.

Ao Prof. Dr. Vijayendra Kumar Garg pelas medidas de Mössbauer realizadas no Laboratório de Ciência dos Materiais, mas principalmente pelas conversas, pelas broncas e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Aderbal Carlos de Oliveira pelas medidas de Mössbauer no Laboratório de Ciência dos Materiais.

Ao Prof. Dr. Kalil Skeff Neto pelas discussões.

Ao Marcelo Parise pelo auxílio no laboratório.

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

A Débora de Oliveira Cintra e Silva pela ajuda na realização das medidas de microscopia eletrônica de transmissão no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Ciências Biológicas da Universidade de Brasília.

A Luciana Rebelo Guilherme pela realização das medidas de difração de raios-X no Laboratório do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás.

A Prof.^a Emilia Celma de Oliveira Lima pela síntese das amostras.

Aos demais colegas da Pós-graduação e a todos aqueles que direta e indiretamente contribuíram na execução deste trabalho.

A Prof.^a Dr.^a Luciene Batista da Silveria e ao Prof. Dr. Sebastião Willian da Silva por participarem da banca de defesa.

A secretaria da pós-graduação.

A CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

*"O que sabemos é uma gota, o
que não sabemos é um oceano."*

Isaac Newton

Sumário

Resumo	x
Abstract	xi
Lista de figuras	xii
Lista de tabelas	xv
Lista de abreviatura e símbolos	xviii
1. Introdução	01
1.1. Vermiculita	03
1.1.1. Vermiculita expandida	06
1.1.2. Aplicações da vermiculita	07
1.2. Fluidos magnéticos	09
1.2.1. Estabilidade dos fluidos magnéticos	13
1.2.1.1. Interações atrativas	14
1.2.1.2. Interações repulsivas	15
1.2.2. Aplicações de nanocompósitos magnéticos	17
2. Preparação do material	21
2.1. Síntese do fluido magnético	22
2.2. Estrutura cristalina das ferritas	23
2.3. Magnetita e maghemita	25
2.4. Superparamagnetismo	26
2.4.1. Relaxação Browniana	28
2.4.2. Relaxação de Néel	29

2.5. Nanocompósitos magnéticos	30
2.5.1. Produção de vermiculita expandida magnética hidrofílica usando FMI	30
2.5.2. Produção de vermiculita expandida magnética usando FMI hidrofibizada com óleo de silicone	30
2.5.3. Produção de vermiculita expandida magnética hidrofóbica usando FMS	31
2.6. Técnicas experimentais	31
2.6.1. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	31
2.6.2. Difração de raios-X (DRX)	32
2.6.3. Espectroscopia Mössbauer	33
2.6.3.1. Parâmetros Mössbauer	36
2.6.3.2. Procedimento experimental	42
3. Resultados experimentais e Análise	45
3.1. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	45
3.2. Difração de raios-X (DRX)	48
3.3. Espectroscopia Mössbauer de nanopartículas e nanocompósitos magnéticos	55
3.4. Análise	68
4. Conclusões e Perspectivas	81
4.1. Conclusões	81
4.2. Perspectivas	82
Referências	83

Resumo

Nesta dissertação utilizamos vermiculita expandida hidrofobizada como matriz para hospedar nanopartículas via fluido magnético (FM). A vermiculita é um mineral abundante no Brasil, relativamente barato, com elevada capacidade de troca catiônica, quando submetido à presença de alguns elementos. A vermiculita expandida foi tratada com fluidos magnéticos iônico e surfactado. As nanopartículas de óxido de ferro suspensas nos fluidos magnéticos foram obtidas por oxidação da magnetita, que foi previamente obtida por co-precipitação de Fe (II) e Fe (III) em meio alcalino. Uma fração de nanopartículas de óxido de ferro foram dispersas em solução aquosa com pH ácido para produzir o fluido magnético iônico (FMI). A segunda fração foi dispersa em solução aquosa com pH ácido e misturada com ácido oléico sob agitação. O fluido magnético surfactado (FMS) resultante foi disperso em solvente não-polar (tolueno). Utilizamos microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de raios-X (DRX) como técnicas de caracterização básica, a fim de encontrar o diâmetro médio das partículas, a polidispersão em diâmetro e a fase do material. A espectroscopia Mössbauer foi utilizada como principal técnica de investigação. As medidas Mössbauer foram realizadas à temperatura ambiente e de nitrogênio líquido das amostras dos fluidos magnéticos congelados, dos pós obtidos das amostras dos fluidos magnéticos, da vermiculita natural e dos nanocompósitos formados. As análises dos dados Mössbauer nos forneceram informações sobre o conteúdo de magnetita-maghemita e do conteúdo efetivamente incorporado na matriz de vermiculita. A razão magnetita/maghemita se apresentou maior nos fluidos magnéticos, revelando que o processo de oxidação da magnetita-maghemita é dependente do tamanho. No que se refere às fases magnetita-maghemita os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer confirmam os dados obtidos por difração de raios-X. Os resultados das micrografias eletrônicas das amostras investigadas serviram para confirmar os dados obtidos dos diâmetros das nanopartículas por difração de raios-X.

Abstract

In this dissertation expanded and hidrofobized vermiculite was used as a hosting template for nanoparticles introduced via magnetic fluid (MF). Vermiculite is an abundant mineral in Brazil, relatively inexpensive, showing enhanced capacity for cationic exchange when exposed to chemical elements. The modified vermiculite was treated with ionic and surfacted magnetic fluids. The iron oxide nanoparticles suspended in the magnetic fluids were obtained by oxidation of magnetite, which was synthesized by co-precipitation of Fe (II) and Fe (III) in alkaline medium. One fraction of the as-produced iron oxide nanoparticles was dispersed in low-pH aqueous solution to produce the ionic magnetic fluid. The second fraction of the as-produced nanoparticles was dispersed in low-pH aqueous solution and mixed with oleic acid under stirring. The resulting surfacted magnetic fluid was produced using a non-polar solvent (toluene). Transmission electron microscopy and X-ray diffraction were used as basic characterization techniques in order to obtain the average particle size, the size dispersion and the material's phases. The Mössbauer spectrum copy was used as the main experimental technique. Mössbauer measurements were carried out at room and at liquid nitrogen temperatures using the frozen magnetic fluid samples, the powder samples obtained from the magnetic fluids, the natural vermiculite, and the produced nanocomposites. The Mössbauer data analyses provided information regarding the magnetite-maghemite contents plus the magnetic content effectively incorporated within the hosting vermiculite. The ratio magnetite/maghemite is higher in the magnetic fluids, indicating that the magnetite-maghemite oxidation is size-dependent. In regard to the magnetite-maghemite phases the Mössbauer data are in agreement with the X-ray data. The electron micrographs of the investigated samples were used to confirm the particle sizes obtained by X-ray diffraction.

Lista de figuras

1.1	Estrutura da vermiculita.....	04
1.2	Comparação entre o tamanho da vermiculita expandida e da crua.....	05
1.3	Mineral vermiculita expandido.....	06
1.4	Representação de um fluido magnético iônico.....	11
1.5	Representação de um fluido magnético surfactado.....	12
1.6	Representação de um fluido magnético híbrido.....	13
1.7	Representação esquemática de duas partículas magnéticas dentro de um líquido carreador: D é o diâmetro da nanopartícula; α é a espessura da camada protetora (camada iônica e / ou molecular); \vec{m}_1 e \vec{m}_2 são os momentos magnéticos da partícula 1 e da partícula 2, respectivamente; X é a distância entre as superfícies das nanopartículas e R é a distância centro a centro.....	14
2.1	Esquema geral da síntese das amostras do FMI e FMS utilizado neste trabalho.....	23
2.2	Estrutura da ferrita do tipo espinélio.....	24
2.3	Recuo do átomo livre na emissão e absorção de raios- γ	34
2.4	Representação da absorção nuclear ressonante.....	35

2.5	Emissão e absorção quando os átomos estão ligados a matriz sólida.....	36
2.6	Arranjo experimental simplificado da espectroscopia Mössbauer em geometria de transmissão.....	43
3.1	Microscopia eletrônica da amostra de FMI.....	45
3.2	Microscopia eletrônica da amostra de FMS.....	46
3.3	Histograma da polidispersão das partículas de FMI obtidas por MET. A linha sólida representa o ajuste segundo a função de distribuição log-normal, dada pela equação 2.5.....	46
3.4	Histograma da polidispersão das partículas de FMS obtidas por MET. A linha sólida representa o ajuste segundo a função de distribuição log-normal, dada pela equação 2.5.....	47
3.5	Difratograma de raio-X das nanopartículas no FMI.....	48
3.6	Difratograma de raio-X das nanopartículas utilizadas no FMS.....	49
3.7	Difratograma de raio-X da vermiculita natural.....	50
3.8	Difratograma de raios-X da amostra de vermiculita natural tratada com FMI..	51
3.9	Difratograma de raios-X da amostra de vermiculita natural tratada com FMI e silicone.....	52
3.10	Difratograma de raios-X da amostra de vermiculita natural tratada com FMS.	53
3.11	Espectro Mössbauer à temperatura ambiente do pó obtido a partir do FMI.....	56
3.12	Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido do pó obtido a partir do FMI.....	56
3.13	Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido do FMI congelado.....	57
3.14	Espectro Mössbauer à temperatura ambiente do pó obtido a partir do FMS.....	58

3.15	Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido do pó obtido a partir do FMS.....	59
3.16	Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido do FMS congelado.....	59
3.17	Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da vermiculita natural.....	61
3.18	Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido da vermiculita natural.....	61
3.19	Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da vermiculita tratada com FMI.	62
3.20	Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido da vermiculita tratada com FMI.....	63
3.21	Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da vermiculita tratada com FMI e silicone.....	64
3.22	Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido da vermiculita tratada com FMI e silicone.....	65
3.23	Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da vermiculita tratada com FMS.....	66
3.24	Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido da vermiculita tratada com FMS.....	67
3.25	Representação esquemática do modelo no qual as nanopartículas de maghemita são formadas por um caroço de magnetita (Fe_3O_4) e por uma casca de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).....	80

Lista de tabelas

2.1	Amostras investigadas neste trabalho e respectivas técnicas de caracterização.....	44
3.1	Valores encontrados para o diâmetro médio e o desvio padrão das amostras utilizadas neste trabalho por MET	47
3.2	Valores encontrados para o diâmetro médio por difração de raios-X	54
3.3	Posição dos picos do difratograma de raios-X da amostra de vermiculita natural, comparados com os valores presentes na ficha padrão Elements of Optical Mineralogy, 2396 (1951) da vermiculita	54
3.4	Posição dos picos do difratograma de raios-X do material investigado em suspensão na amostra do FMI, comparado com a ficha padrão JCPDS-ICDD (9-629) da magnetita (Fe_3O_4) e (1346) da maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$)	54
3.5	Posição dos picos de difratograma de raios-X do material investigado em suspensão na amostra do FMS, comparado com a ficha padrão JCPDS-ICDD (9-629) da magnetita (Fe_3O_4) e (1346) da maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$)	54

3.6	Posição dos picos de difratograma de raios-X do material investigado em suspensão nas amostras dos nanocompósitos, comparado com a ficha padrão JCPDS-ICDD (9-629) da magnetita (Fe_3O_4) e (1346) da maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$) e na ficha padrão Elements of Optical Mineralogy, 2396 (1951) da vermiculita	55
3.7	Parâmetros Mössbauer relacionados ao FMI. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao α -Fe; QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A(%) = área relativa; S = sexteto	57
3.8	Parâmetros Mössbauer relacionados ao FMS. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao α -Fe; QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A(%) = área relativa; S = sexteto	60
3.9	Parâmetros Mössbauer relacionados à vermiculita natural. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao α -Fe; QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A(%) = área relativa; S = sexteto; D = dubleto	62
3.10	Parâmetros Mössbauer relacionado à vermiculita tratada com FMI. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao α -Fe; QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A(%) = área relativa; S = sexteto; D = dubleto	63
3.11	Parâmetros Mössbauer relacionados à vermiculita tratada com FMI e silicone. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao α -Fe; QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A(%) = área relativa; S = sexteto; D = dubleto	65

3.12	Parâmetros Mössbauer relacionados à vermiculita tratada com FMS. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao α -Fe; QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A(%) = área relativa; S = sexteto; D = dubleto	67
3.13	Parâmetros Mössbauer do FMI, da vermiculita natural, da vermiculita tratada com FI e da vermiculita tratada com FI e silicone. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao α -Fe; QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A(%) = área relativa	76
3.14	Parâmetros Mössbauer do FMS, da vermiculita natural e da vermiculita tratada com FMS. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao α -Fe; QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A(%) = área relativa	79

Lista de abreviatura e símbolos

- A (%) – área relativa
 A – constante de Kramer
 A – sítio de simetria tetraédrica
a.u. – unidade arbitrária
 B – sítio de simetria octaédrica
 c – velocidade da luz
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
 d – vacância catiônica
 D – diâmetro da nanopartícula
 D_C – diâmetro crítico
 D_{MET} – diâmetro médio por MET
 D_{RX} – diâmetro médio por difração de raios-X
DNPN – Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX – difração de raios-X
 e – carga elementar
 E_B – energia de barreira
 E_{dd} – energia de interação entre duas partículas
 E_{el} – energia de interação eletrostática
 E_{es} – energia de interação estérica
 E_e – energia do núcleo no estado excitado
 E_f – energia do núcleo no estado fundamental
 E_r – energia de recuo
 E_{VW} – energia de interação de Van der Waals

E_0 – energia de transição
 E_θ – energia de anisotropia magnética
 E_γ – energia dos raios gama
FM – fluido magnético
FMI – fluido magnético iônico
FMS – fluido magnético surfactado
FMH – fluido magnético híbrido
 g – razão giromagnética
H – campo hiperfino
hkl – índices de difração
I – operador de spin
 I – número quântico de spin nuclear
 I_e – spin no estado excitado
 I_f – spin no estado fundamental
IS – deslocamento isomérico
K – Kelvin
 K – constante de anisotropia
 k_B – constante de Boltzmann
 kT – energia térmica
 M – massa do átomo
 \vec{m}_1 – momento magnético da partícula 1
 \vec{m}_2 – momento magnético da partícula 2
 m_I – número magnético de spin nuclear
MET – microscopia eletrônica de transmissão
 n_i – concentração de íons
 N_A – número de Avogadro
 $P(D)$ – distribuição log-normal
QS – desdobramento quadrupolar
R – distância centro a centro
r – raio
 T – temperatura
 T_C – temperatura de Curie
 T_B – temperatura de bloqueio

t_m – tempo de medida
 V – volume da partícula
 V_C – volume crítico
 V_H – volume hidrodinâmico
 X – menor distância entre as superfícies das nanopartículas
 γ – gama
 β – largura de linha à meia altura
 μ_0 – permeabilidade magnética no vácuo
 μ_n – magnéton nuclear
 μ – momento de dipolo magnético nuclear
 $^{\circ}\text{C}$ – graus Celsius
 Δ – desdobramento quadrupolar
 δ – deslocamento isomérico
 α – espessura da camada protetora
 ζ – concentração de moléculas absorvidas na superfície da nanopartícula
 σ – desvio padrão
 ρ – densidade superficial de carga
 ε – constante dielétrica
 τ – tempo de relaxação
 τ_B – tempo de relaxação Browniana
 τ_N – tempo de relaxação de Néel
 λ – comprimento de onda
 ν – viscosidade
 η – parâmetro assimétrico
 θ – ângulo
 Γ – largura de linha
 Fe_3O_4 – magnetita
 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - maghemita
 HClO_4 – ácido perclórico

Capítulo 1

Introdução

A água é um recurso natural essencial para a manutenção da vida na Terra. Sua grande importância deve-se às suas funções fundamentais dentro dos ecossistemas e das atividades humanas. Portanto, a qualidade da água interfere no equilíbrio e na dinâmica ambiental, na saúde e na sobrevivência das populações e na economia das sociedades. Poluição é qualquer alteração física, química ou biológica que modifica a fauna e a flora do meio. A poluição aquática é uma das mais preocupantes, pois provoca mudanças nas características físicas, químicas e biológicas das águas, interferindo na sua qualidade, impossibilitando o seu uso para o consumo humano.

As águas oriundas dos campos de petróleo possuem geralmente alta salinidade, partículas de óleo em suspensão, produtos químicos adicionados nos diversos processos de produção, metais pesados e até mesmo alguma radioatividade. Segundo o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), a quantidade permitida de óleos solúveis em água é de 20 ppm, sendo, portanto, necessário o estudo de métodos para descontaminação de matrizes ambientais. Quando petróleo é derramado no mar são iniciados processos de destruição física e decomposição química que levam à degradação da matéria orgânica. Todavia, a permanência da camada de óleo no meio ambiente é longa, causando danos à flora e fauna, assim como prejuízos econômicos às populações que dependem da pesca e do turismo na região afetada (HIPOLITO, 2008).

Materiais adsorventes como a vermiculita vêm sendo amplamente investigados para a remoção de metais pesados e óleos em suspensão, uma vez que esse mineral, após tratamento térmico adequado, expande passando a apresentar área superficial elevada e baixa densidade. É um mineral com vasta aplicação no mercado, sendo utilizado como um mineral

adsorvente/absorvente, devido às características de porosidade e propriedades de troca iônica que possui, podendo ser utilizado para remoção de contaminantes orgânicos e na purificação de águas (HIPOLITO, 2008).

Devido às propriedades de troca iônica que a vermiculita possui, é possível torná-la mais hidrofílica ou mais hidrofóbica, produzindo nanocompósitos magnéticos mais absorvedores do que o mineral vermiculita natural. Estas características podem ser obtidas fazendo-se a adsorção de nanopartículas magnéticas, a partir de um fluido magnético em vermiculita expandida. A vermiculita expandida, hidrofobizada e hospedando nanopartículas magnéticas é o material de estudo, base desta dissertação. A investigação das propriedades magnéticas desse nanocompósito será realizada com o intuito de caracterizá-lo com vistas à otimização do seu processo de produção.

Os fluidos magnéticos são suspensões coloidais estáveis, onde as nanopartículas ficam dispersas em solvente que pode ser orgânico ou inorgânico; são principalmente à base de óxidos de ferro (ferritas) e têm comportamento superparamagnético na temperatura ambiente. Esses materiais apresentam uma grande versatilidade, pois unem propriedades dos materiais no estado líquido com propriedades magnéticas presente em sólidos (LACAVA, 2006).

O principal desafio encontrado nos métodos desenvolvidos na síntese de fluidos magnéticos é a obtenção de sistemas dispersos com controle do tamanho, da forma e das propriedades físico-químicas superficiais. O domínio sobre as variáveis durante a síntese, por exemplo, possibilita um maior controle sobre as características das nanopartículas (cristalinidade, distribuição de tamanho, formato e estabilidade química), que por sua vez influenciam as propriedades magnéticas dos materiais, determinando sua aplicação tecnológica (MORAIS, 2006).

Neste trabalho estudamos a vermiculita expandida, hidrofobizada e utilizada como matriz para encapsulamento de nanopartículas magnéticas. Mais especificamente, o objetivo deste trabalho é a caracterização de nanocompósitos magnéticos à base de óxidos de ferro (magnetita/maghemita) encapsulados em vermiculita expandida. As técnicas experimentais utilizadas foram: microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia Mössbauer.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram feitas nas amostras dos dois fluidos magnéticos (iônico e surfactado). Foram obtidas micrografias das amostras e posteriormente foram feitos levantamentos da dispersão no diâmetro das partículas, apresentando-se os dados na forma de um histograma. As medidas foram

realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Ciências Biológicas da Universidade de Brasília.

As medidas de difração de raios-X (DRX) do material magnético (pó) foram utilizadas para determinar a estrutura cristalina das nanopartículas e os diâmetros médios das mesmas, estes através da largura de linha à meia altura da reflexão mais intensa. Essas medidas foram realizadas no Laboratório do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás.

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram realizadas nas amostras pó na temperatura ambiente (300 K) e na temperatura do nitrogênio líquido (77 K) e no fluido magnético congelado na temperatura do nitrogênio líquido. As medidas Mössbauer são importantes na determinação das fases (magnetita/maghemita) e na observação da relaxação superparamagnética. As medidas foram realizadas no Laboratório do Instituto de Física da Universidade de Brasília.

Esta dissertação foi organizada da seguinte forma: neste primeiro capítulo apresentaremos a vermiculita, sua estrutura e suas aplicações; apresentamos os fluidos magnéticos, as interações associadas às nanopartículas para alcançar a estabilidade coloidal e suas aplicações; no capítulo 2 falaremos sobre a síntese das nanopartículas, a estrutura cristalina, o superparamagnetismo, os nanocompósitos, sobre microscopia eletrônica de transmissão (MET), sobre difração de raios-X (DRX), sobre a espectroscopia Mössbauer, o efeito Mössbauer, as interações hiperfinas e as considerações experimentais; no capítulo 3 apresentaremos os resultados experimentais das três técnicas utilizadas neste trabalho e a análise dos dados; no capítulo 4 apresentaremos as conclusões e as perspectivas de trabalhos futuros.

1.1 Vermiculita

O termo vermiculita pode ser utilizado para designar um grupo de minerais micáceos constituído por cerca de dezenove variedades de silicatos hidratados de magnésio e alumínio, com ferro e outros elementos, sendo sua composição variável. A representação da composição da célula unitária da vermiculita pode ser dada por $(Mg, Fe)_3[(Si, Al)_4O_{10}](OH)_2 \cdot 4H_2O$ e sua estrutura é apresentada na figura 1.1. No Brasil, as reservas oficialmente aprovadas, localizam-se nos Estados de Goiás, Paraíba, Bahia, Piauí e São Paulo. Dados estatísticos do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) sobre a produção mundial indicaram

que a produção brasileira em 2007 representou 3,7% do total produzido, e a porcentagem em relação às reservas atinge 11,3% no mesmo ano (*site DNPM*).

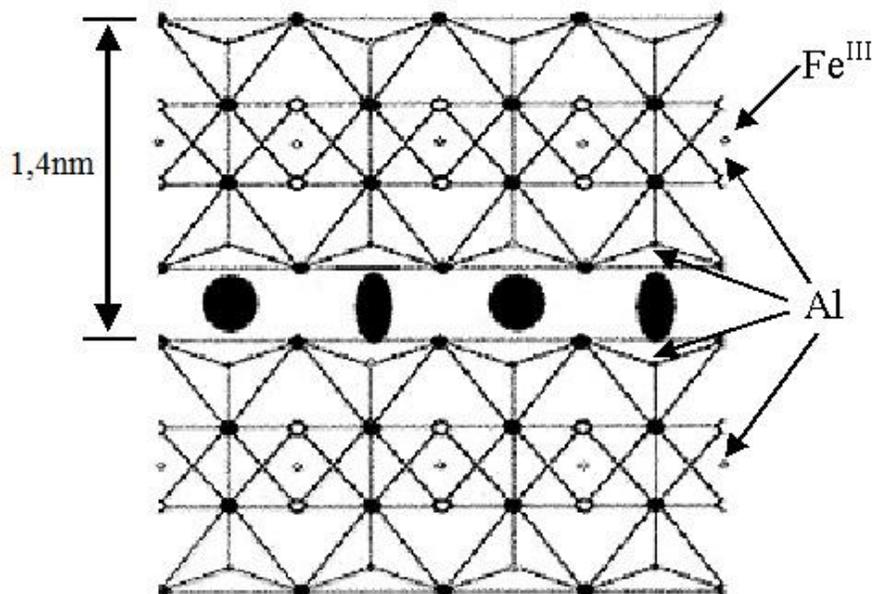


Figura 1.1 – Estrutura da vermiculita.

O nome vermiculita vem do latim *vermicularis*, que significa pequeno verme. Isto se justifica pelo fato de que, quando aquecido em altas temperaturas, este argilomineral adquire a forma semelhante a um verme (GRIM, 1968). A figura 1.2 ilustra o mineral vermiculita antes (crua) e após a expansão (esfoliada). O nome vermiculita foi utilizado inicialmente em 1824 no estado de Massachusetts, Estados Unidos. Sua principal propriedade é a de se esfoliar, ou expandir, sob forma de camadas quando submetido a altas temperaturas, produzindo um material de baixa densidade sendo esta a característica que o difere de outras micas (GRIM, 1968).

Sendo um alumino-silicato hidratado de ferro e magnésio, pertencente à família dos filossilicatos, que possui estrutura cristalina micácea-lamelar com cátions trocáveis em posições interlamelares. Apresenta semelhanças estruturais com clorita e com montmorilonita. É constituída por unidades silicato do tipo encontrado nas micas com uma deficiência de cargas negativas devido a substituições na camada tetraédrica. Os cátions interlamelares neutralizantes são geralmente magnésio, como na clorita, mas difere desta por estarem rodeados por água em vez de hidroxilas (SANTOS, 1975). Os elementos de sua composição química estão associados a uma alteração da biotita, por ação hidrotermal associada a micas,

como também são encontrados no contato entre rochas básicas, ácidas ou ultrabásicas intrusivas. Nestas condições está associada ao coríndon, à apatita, à serpentina, à clorita e ao talco. A vermiculita se diferencia da biotita pelos menores índices de refração e da clorita pela maior birrefringência (UGARTE, 2006). O que difere a vermiculita do talco é que este não possui moléculas de água e nem cátions na posição intercamada; enquanto o que a difere das micas é a presença de moléculas de H₂O apenas nas vermiculitas. Estudos mostram que dependendo do valor da impureza presente na vermiculita, esta pode interferir no processo de expansão (UGARTE, 2005a), sendo que a impureza não faz parte da estrutura da vermiculita e que devido a sua presença na natureza ela se faz presente na vermiculita e esta impureza pode ser maghemita.

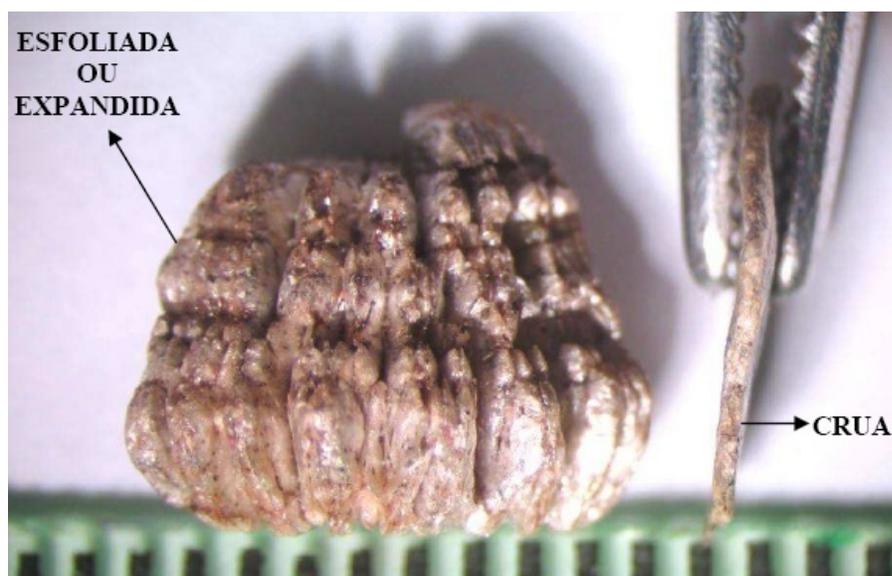


Figura 1.2 – Comparação entre o tamanho da vermiculita expandida e da crua.

Este mineral apresenta clivagem basal paralela à superfície plana, o que lhe confere a propriedade de separar-se em finas lâminas flexíveis, porém não elásticas, com cores que variam do bronze ao amarelo-amarronzado, com brilho perolado típico e dureza que pode variar de 2,1 a 2,8, na escala Mohs (UGARTE, 2005a).

Possui uma célula unitária do tipo 2:1, constituída por duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica entre elas. Sendo duas camadas tetraédricas de silício (tetra-coordenado) e uma camada octaédrica de alumínio (hexa-coordenado) entre elas. Ambos os grupos possuem seus vértices formados por íons de oxigênio e íons hidroxila rodeados por pequenos cátions, principalmente Si^{4+} e Al^{3+} . Nas estruturas tetra-coordenadas pode-se verificar também

espécies com Fe^{2+} e Fe^{3+} . Já as camadas octaédricas são complementadas por átomos de Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , como também Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , e Li^+ , estes em menor número (UGARTE, 2005a). As moléculas de água posicionam-se entre as unidades de grupos formadas por duas camadas tetraédricas e uma octaédrica. Esta água não está submetida a ligações fortes, podendo ser quase ou totalmente retirada por aquecimento moderado (UGARTE, 2005a). No caso da vermiculita, a água se encontra intercalada entre as camadas que definem a estrutura cristalina desses filossilicatos; é a água que causa o inchamento ou expansão basal. Esta água requer uma quantidade definida de energia para a eliminação total (SANTOS, 1975).

1.1.1 Vermiculita Expandida

A vermiculita, quando aquecida lentamente, desidrata-se ocasionando a contração da sua estrutura. Mas, estudos mostram que ela possui uma particularidade; quando aquecida de forma rápida, entre 800-1000°C, a água presente entre as palhetas se transforma rapidamente em vapor e a pressão gerada faz com que as placas se expandam em ângulos retos, proporcionando um aprisionamento de ar entre as palhetas e um aumento no volume em cerca de 10 a 20 vezes, podendo atingir 30 vezes, ver figura 1.3. Esse fenômeno é chamado de esfoliação ou expansão, fazendo com que a vermiculita aquecida tenha baixa densidade, valores elevados de área superficial específica, porosidade, carga superficial (negativa) e elevada capacidade de troca catiônica (UGARTE, 2005b; UGARTE, 2006).



Figura 1.3 – Mineral vermiculita expandido.

A retirada da água até 150°C é reversível e não causa esfoliação, podendo ser reabsorvida a partir da umidade do meio ambiente sem prejudicar suas propriedades piroexpansíveis. A água intercamada, que é removida até 260°C, é a responsável pela esfoliação da vermiculita. A água proveniente dos grupos hidroxilas é removida a partir de 800°C de forma irreversível, o que contribui para alterações físicas e mecânicas da vermiculita esfoliada (SANTOS, 1975; UGARTE, 2005a).

Se a vermiculita passa por um aquecimento gradual até cerca de 300°C e depois é submetida repentinamente, a uma alta temperatura, ela não exibe mais a propriedade de expandir-se macroscopicamente. Isto ocorre porque as moléculas de água, que deveriam se transformar em vapor e pressionar as lâminas do mineral foram retiradas do espaço intercamada pelo aquecimento gradual (BARSHAD, 1948).

Segundo Ugarte (UGARTE, 2005a), a propriedade de expansão da vermiculita transforma um concentrado cru de valor entre 640 a 960 kg/m³ em um produto expandido na faixa de 56 a 192 kg/m³, quando aquecida de forma rápida, entre 800-1000°C. A forma “esfoliada” ou expandida da vermiculita (figura 1.3) representa sua principal aplicação industrial.

1.1.2 Aplicações da Vermiculita

Na sua forma expandida, ou esfoliada, a vermiculita, além do baixo peso específico, é inerte biologicamente, é compressível, possui alta capacidade de isolamento acústico e é altamente absorvente, além de possuir uma superfície quimicamente ativa e de poder apresentar elevada capacidade de troca catiônica. A vermiculita possui aplicação no intervalo de -240 a 1100°C, com elevada resistência ao fogo, devido a seu alto ponto de sinterização (1150 a 1250°C), sendo considerada não-combustível. Em função de todas as qualidades descritas, é utilizada para numerosos produtos em diferentes áreas de aplicação (HINDMAN, 1992), dentre as quais na construção civil, na agricultura, nas indústrias químicas, de tinta, etc. Sendo suas aplicações as mais variadas possíveis, dentre elas podemos destacar:

Indústria da construção civil

Isolante térmico e acústico em paredes, na forma de massa para revestimento (reboco), graças à baixa condutividade térmica e pequena propagação sonora. Outros produtos de

vermiculitas para construção civil estão disponíveis no mercado e recebem nomes comerciais, por exemplo, *vermiplac*, placas de aglomerado com dimensões métricas; *vermibloc*, blocos pré-moldados com argamassa para divisórias internas. Podemos citar também sua utilização como placas de miolos de chapas metálicas para uso como divisórias; impermeabilizante em lajes de cobertura e massas anti-fogo para paredes, tetos e portais (UGARTE, 2005a).

Horticultura

A vermiculita é um importante elemento na composição dos fertilizantes e formação dos solos para a horticultura, principalmente nos períodos de estiagem. Por essas características a vermiculita é um importante aliado na produção e no plantio de mudas, em reflorestamento de grandes áreas, em horticultura e jardinagem, um inibidor de micro e macro nutrientes de adubos e estimulador da germinação de sementes, além de ser um ótimo condicionador de solos ácidos e argilosos, por auxiliar na correção do pH, tornando-os mais soltos, porosos e arejados, de forma a proporcionar um melhor desenvolvimento nas raízes das plantas, entre outras aplicações (UGARTE, 2005a).

Outras aplicações

A vermiculita é muito utilizada como carga na indústria de tintas, fabricação de pneus e pastilhas de freio para a indústria automobilística. Há um crescente consumo também no segmento de aplicativos como pastas e lubrificantes inertes, não graxosos, que por suas características químicas substituem derivados de petróleo e grafita. É também muito utilizada na produção de tijolos refratários, blocos e placas resistentes a altas temperaturas, na proteção de estruturas de aço a temperaturas elevadas, no aumento da viscosidade de óleos lubrificantes e com ingredientes de compostos de vedação de juntas de dilatação; na fabricação de isolantes térmicos têxteis; isolantes termo-acústicos para construção naval (casco de barcos e canoas); embalagens à prova de choque e fogo; isolantes de câmaras frias; como carga na formulação de fibra de vidro; revestimento de moldes para fundição de ferro e alumínio; lubrificante de junções de trilhos durante ajuste térmico; absorção de óleos, pesticidas e metais pesados (UGARTE, 2005a).

Além destas aplicações, a vermiculita vem sendo estudada em diversos centros de pesquisas no país e no exterior para procurar promover mais ações de aproveitamento do seu potencial. Pois, devido à sua estrutura tetraédrica e octaédrica favorecerem a troca catiônica e quando submetida à presença de alguns elementos se liga a eles, formando compósitos. Nós

submetemos a vermiculita expandida à presença de fluidos magnéticos, sendo eles surfactado, iônico e iônico com cobertura de silicone.

1.2 Fluidos Magnéticos

Os primeiros esforços para produzir fluidos magnéticos foram feitos em 1779 por Knight (ROSENSWEIG, 1985); eles foram obtidos por moagem de materiais magnéticos na presença de solvente e surfactante. Seguido por Bitter (1932) e Elmore (1938), que obteve uma suspensão de partículas magnéticas grandes. Os fluidos magnéticos estáveis foram obtidos pela primeira vez por Papell (PAPELL, 1965), para controlar o fluxo de combustível na ausência de gravidade no espaço exterior (NASA). Apresentavam boa estabilidade coloidal, mas o processo de moagem era demorado e muito caro, tornando os fluidos magnéticos inviáveis comercialmente. Entre 1965 e 1969, Rosensweig (ROSENSWEIG, 1985) conseguiu produzir fluidos magnéticos em querosene e outros solventes como a água, fluorcarbonetos e ésteres. Em 1973 Kalafalla e Reimers (MASSART, 1995), propuseram pela primeira vez um método químico para a produção de fluidos magnéticos surfactado (ácido oléico) à base de magnetita. Em 1979, Massart (MASSART, 1981) propôs uma síntese química onde nanopartículas de maghemita poderiam ser dispersas em solventes aquosos estabilizados por repulsão eletrostática. É importante observar que foi preciso oxidar magnetita nanoparticulada em maghemita nanoparticulada estável. Em 1987, Caboil (CABOIL, 1987) resolve esse problema de estabilidade, forçando a oxidação de magnetita em maghemita. Nos últimos anos ocorrem aprimoramentos nas sínteses dos fluidos magnéticos, resultado de novas rotas de síntese, com sofisticados processos de cobertura, assistidas por uma variedade de técnicas de caracterização, obtendo assim, nanomateriais magnéticos adequados para novas aplicações tecnológicas.

O fluido magnético (FM) é uma suspensão coloidal formada por partículas que são monodomínios magnéticos dispersos em um líquido carreador (MORAIS, 2005a), que pode ser água, solvente orgânico e soluções biocompatíveis, apresentando estabilidade coloidal. As partículas têm diâmetro da ordem de alguns nanômetros e usualmente são formadas por diferentes tipos de ferritas cúbicas. Devido às dimensões nanométricas das partículas não há separação de fases aparente entre o líquido carreador e as partículas magnéticas. Essa

estabilidade é de extrema importância, seja na preparação, no armazenamento ou nas aplicações tecnológicas.

Em geral, na preparação do fluido magnético, a estabilidade coloidal é obtida por dois mecanismos físicos: a repulsão eletrostática e/ou a estérica que se contrapõem à atração dipolar magnética e de Van der Waals existente entre as nanopartículas (ROSENSWEIG, 1985). Normalmente, os fluidos magnéticos são produzidos em três etapas: inicialmente as nanopartículas magnéticas são sintetizadas; após a síntese, elas sofrem um tratamento superficial para a introdução de um agente promotor de estabilidade coloidal, e finalmente são dispersas em uma fase líquida (peptização). Existem também alguns processos de preparação nos quais as três etapas são realizadas simultaneamente, ou em outros casos as duas primeiras etapas são realizadas simultaneamente e ainda, aquela em que cada etapa é realizada separadamente (MORAIS, 2006). Na etapa final, estes fluidos magnéticos apresentam propriedades tanto magnéticas quanto coloidais originando características não usuais, como o superparamagnetismo na temperatura ambiente.

Dependendo do mecanismo utilizado para se obter a estabilidade dos fluidos magnéticos estes podem ser de três tipos: iônicos, surfactados ou híbridos. Nos **fluidos magnéticos iônicos (FMI)**, a densidade superficial de carga elétrica na nanopartícula em suspensão é estabelecida a partir de um equilíbrio do tipo ácido-base. O solvente é tipicamente água e a nanopartícula é carregada com uma densidade superficial de carga. A estabilidade está associada à repulsão eletrostática. Nesse caso, a densidade de carga superficial e a força iônica do meio devem ser precisamente controladas de modo que a repulsão eletrostática compense a atração magnética dipolar que favorece a precipitação das nanopartículas. No fluido magnético iônico, em meio aquoso com pH baixo, surge uma densidade de carga positiva devido à transferência de prótons do meio para a superfície da nanopartícula. Analogamente, uma densidade de carga negativa na superfície da nanopartícula é obtida para soluções com pH alto, que resulta da transferência de prótons da superfície da nanopartícula para o meio aquoso, deixando, pois, átomos de oxigênio carregados negativamente na superfície da nanopartícula.

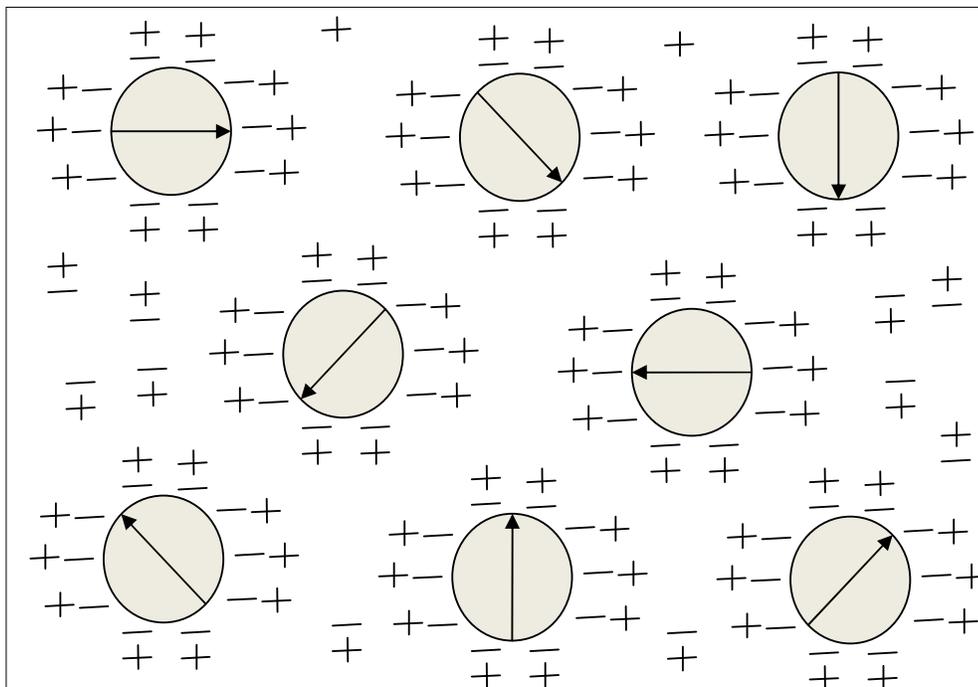


Figura 1.4 – Representação de um fluido magnético iônico.

Nos **fluidos magnéticos surfactados (FMS)**, a superfície da nanopartícula é recoberta por uma camada molecular (da ordem de 1 a 3 nanômetros de espessura), apresentando terminações do tipo polar – carboxila, hidroxila, ou amina. A região hidrofílica (polar) fica voltada para a superfície da nanopartícula enquanto a parte hidrofóbica (apolar) fica voltada para o solvente. Neste caso, deve-se ter um líquido dispersante apolar, como hidrocarbonetos. Essa cadeia que adere à superfície do material dificulta a aglomeração das nanopartículas, formando uma barreira mecânica (repulsão estérica) e proporcionando a estabilidade à suspensão.

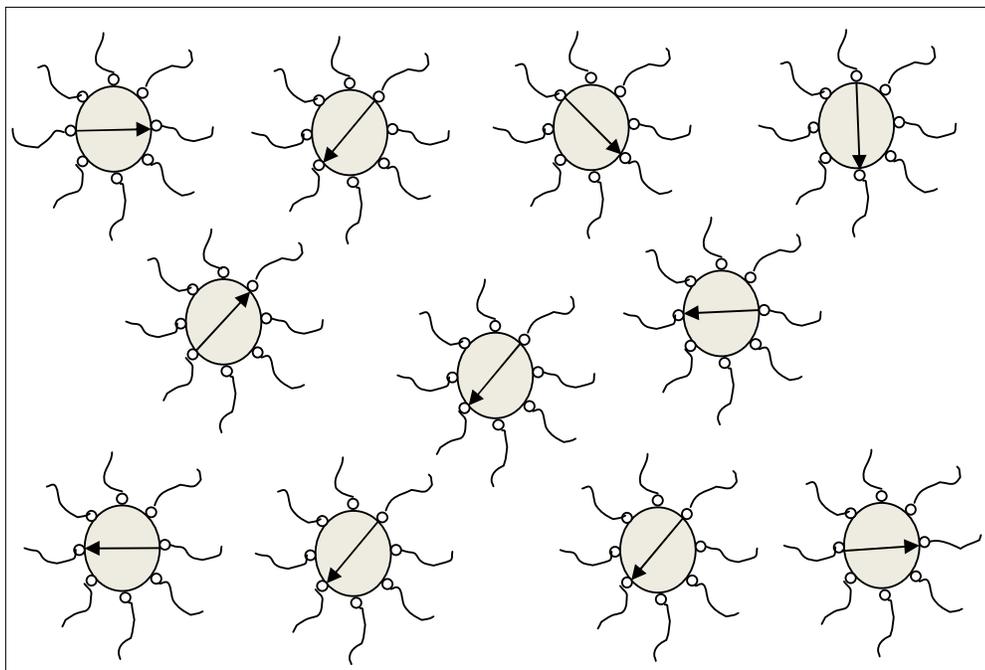


Figura 1.5 – Representação de um fluido magnético surfactado.

A qualidade do fluido depende da quantidade de surfactante adicionada durante a síntese. Se há pouca aderência do surfactante à nanopartícula, a atração será maior que a repulsão, propiciando a formação de aglomerados. No entanto, se for adicionado muito surfactante, poderá ocorrer a formação de uma dupla camada molecular, de modo que as terminações polares ficam voltadas para o solvente, o qual, deve possuir a mesma característica polar.

Nos **fluidos magnéticos híbridos (FMH)** a repulsão entre as partículas ocorre por dois mecanismos; estérico e eletrostático. Estes fluidos possuem uma estrutura ao mesmo tempo iônica e surfactada. Observa-se que as moléculas são agregadas na superfície das nanopartículas ao mesmo tempo em que grupos ionizáveis da mesma ficam em contato com o solvente. Tais características dão a esse fluido aplicação biológica, pois permite a fixação de drogas e materiais biocompatíveis, além de ser peptizado em meio aquoso em pH e salinidade fisiológicos (MORAIS, 2005b).

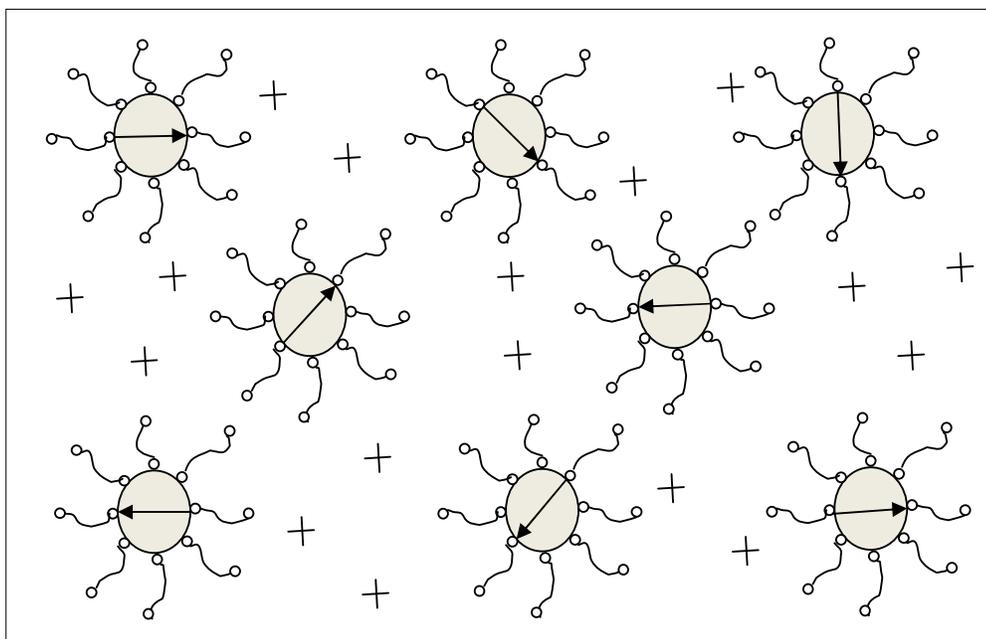


Figura 1.6 – Representação de um fluido magnético híbrido.

1.2.1 Estabilidade dos Fluidos Magnéticos

Nas aplicações tecnológicas a estabilidade coloidal é uma das mais importantes propriedades dos fluidos magnéticos. As nanopartículas dispersas no fluido tendem a se aglomerar ao longo do tempo para reduzir a alta energia livre da superfície. Para que isso não ocorra as partículas devem ser pequenas o suficiente para que não haja precipitação (SHLIOMIS, 1974). São variadas as interações em um fluido magnético o entendimento dessas interações permite controlar sua estabilidade. Já que não se trata de uma situação de estabilidade termodinâmica, mas apenas de uma agregação muito lenta, ela é chamada de estabilidade coloidal que é, portanto, uma estabilização cinética (MORAIS, 2006).

Por isso, entender os processos que regem essa agregação significa tentar evitá-los e promover a estabilidade pelo maior tempo possível. Para que as partículas continuem suspensas no líquido carreador e não haja sedimentação no fundo do recipiente devido à força gravitacional, conta-se com a agitação térmica, que se opõe à interação gravitacional. Além disso, para que uma suspensão coloidal permaneça estável, é essencial que as nanopartículas magnéticas sejam quimicamente estáveis, fisicamente isoladas e suficientemente pequenas.

As interações das nanopartículas com as moléculas do solvente e a interação nanopartícula/nanopartícula devem ser balanceadas, caso contrário se formam aglomerações que desestabilizam o fluido magnético. Os fluidos magnéticos são diferenciados pelos tipos

de interações repulsivas que as nanopartículas sofrem para manter a estabilidade coloidal. Essas interações podem ser atrativas (interação dipolar magnética, interação de Van der Waals) ou repulsivas (interação estérica, interação eletrostática). Para fluidos magnéticos iônicos a interação eletrostática exerce o papel de evitar a agregação das nanopartículas e para fluidos magnéticos surfactados a interação estérica tem um papel fundamental na estabilidade coloidal, pois se contrapõem à ação das forças de Van der Waals e de dipolo magnético.

1.2.1.1 Interações Atrativas

Interação dipolar magnética

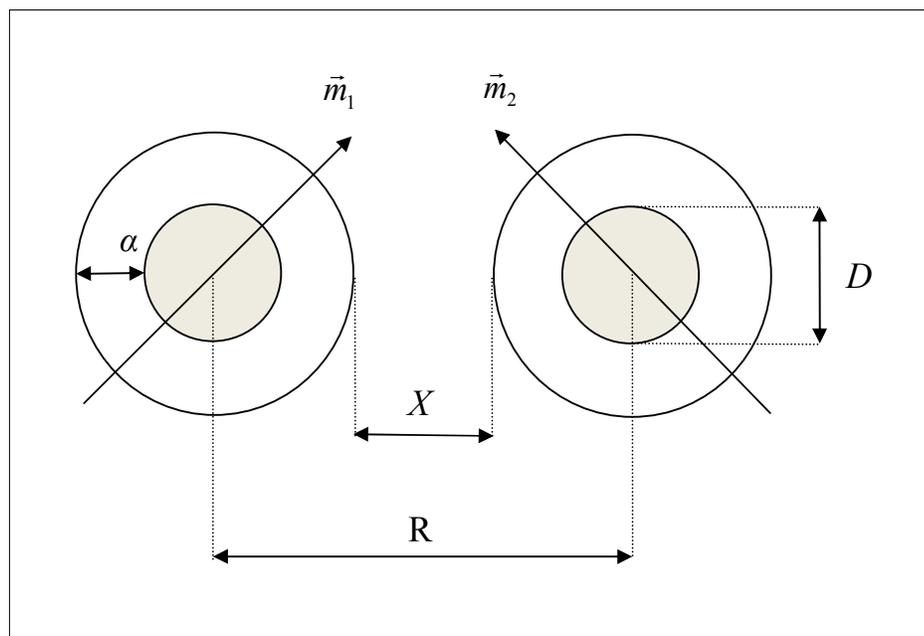


Figura 1.7 – Representação esquemática de duas partículas magnéticas dentro de um líquido carreador: D é o diâmetro da nanopartícula; α é a espessura da camada protetora (camada iônica e/ou molecular); \vec{m}_1 e \vec{m}_2 são os momentos magnéticos da partícula 1 e da partícula 2, respectivamente; X é a menor distância entre as superfícies das nanopartículas e R é a distância centro a centro.

A interação dipolo-dipolo magnético é decorrente dos momentos magnéticos (\vec{m}_1 e \vec{m}_2) das nanopartículas e é uma interação de longo alcance. A energia de interação entre duas partículas com momentos magnéticos \vec{m}_1 e \vec{m}_2 é dada por (ROSENSWEIG, 1985):

$$E_{dd} = \frac{1}{4\pi\mu_0} \left[\vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2 - \frac{3}{R^5} (\vec{m}_1 \cdot \vec{R})(\vec{m}_2 \cdot \vec{R}) \right] \quad (1.1)$$

onde $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H.m é a permeabilidade magnética no vácuo. Esta equação é usada para avaliar a estabilidade coloidal das partículas magnéticas dispersas no líquido carreador.

Interação de Van der Waals

A interação de Van der Waals surge espontaneamente entre partículas neutras e faz com que se atraiam devido à interação dipolo-dipolo elétrico induzido que está sempre presente. A energia associada à interação de Van der Waals entre duas partículas idênticas é dada por (ROSENSWEIG, 1985):

$$E_{vw} = -\frac{A}{6} \left[\frac{2}{l^2 + 4l} + \frac{2}{(l + 2)^2} + \ln \frac{l^2 + 4l}{(l + 2)^2} \right] \quad (1.2)$$

onde $l = 2X/D$, X é a menor distância entre as nanopartículas e D é o diâmetro da nanopartícula, A é a constante de Hamaker que depende das propriedades dielétricas das nanopartículas, sendo da ordem de 10^{-19} N.m para fluidos magnéticos de magnetita e maghemita em hidrocarbonetos.

1.2.1.2 Interações repulsivas

Interação estérica

Nos fluidos magnéticos surfactados a interação estérica atua prevenindo a aglomeração das nanopartículas. Baseia-se em um mecanismo de repulsão que se origina quando as partículas suspensas carregam em suas superfícies moléculas grandes, adsorvidas devido a um tratamento superficial realizado nas nanopartículas, que tem grande afinidade com o líquido dispersor. Quando as partículas se aproximam as cadeias moleculares adsorvidas nas superfícies (estiradas, devido à alta afinidade pelo líquido dispersor) ficam restritas ao pequeno espaço entre as nanopartículas e perdem um pouco a entropia

conformacional, gerando repulsão entre as cadeias e conseqüentemente entre as nanopartículas (MORAIS, 2006).

A energia por unidade de área associada à repulsão estérica entre duas esferas idênticas é dada por (ROSENSWEIG, 1985):

$$E_{es} = \frac{\pi D^2 \xi k_B T}{2} \left[2 - \frac{l+2}{t} \ln \left(\frac{1+t}{1+l/2} \right) - \frac{l}{t} \right] \quad (1.3)$$

onde $l = 2X/D$, X é a menor distância entre as nanopartículas e D é o diâmetro da nanopartícula, ξ representa a concentração de moléculas adsorvidas na superfície da nanopartícula, $t = 2\alpha/D$, sendo α a espessura da camada de proteção (iônica e / ou molecular), D o diâmetro da partícula, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta do sistema.

Interação eletrostática

Na estabilização por repulsão eletrostática as forças entre as nanopartículas se originam das interações entre as duplas camadas elétricas que circundam as partículas em suspensão (MORAIS, 2006). Quando as partículas possuem cargas e potenciais de superfície de mesmo sinal elas tendem a se repelir, criando uma barreira de potencial que impede que as partículas se aproximem o suficiente, prevenindo a agregação (MASSART, 1981; MORAIS, 2006). Nos fluidos iônicos uma característica importante é a dupla camada elétrica em torno da superfície das nanopartículas, sendo que o mecanismo de formação das cargas na superfície dessas nanopartículas ainda não foi totalmente entendido. Uma análise desse problema foi feita por Gouy, Chapman e Helmholtz (ATKINS, 1994), onde se considerou a superfície da partícula aproximada por uma superfície plana, de extensões finitas, com cargas distribuídas uniformemente. A energia associada à repulsão eletrostática entre duas esferas idênticas com densidade superficial de carga ρ , em um solvente iônico de constante dielétrica ϵ e força iônica $f_K = \sum_i n_i Z_i^2$, em que n_i é a concentração de íons de carga Z_i dispersos no solvente como cargas puntiformes, é dada por (BOCKRIS, 1993):

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

onde, $\lambda_{KB} = 2 \times 10^3 N_A e^2 \frac{f_K}{\epsilon k_B T}$, N_A é o número de Avogadro, e a carga elementar, D o diâmetro da partícula, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta do sistema.

As equações anteriores podem ser utilizadas para estimar parâmetros associados às nanopartículas que levem à estabilidade contra a floculação.

1.2.2 Aplicações de Nanopartículas Magnéticas

Cada uma das aplicações requer a produção de nanopartículas com características específicas, levando em conta a estabilidade química e estrutural do caroço e da superfície, bem como as propriedades físico-químicas da cobertura molecular adsorvida na superfície das nanopartículas. Estas características dependem tanto do processo de síntese das nanopartículas, quanto do processo utilizado na obtenção dos colóides a partir das mesmas (MORAIS, 2001). Dentre as aplicações atuais podemos citar as biológicas e as tecnológicas.

Biológicas

De maneira geral, as aplicações biológicas das nanopartículas magnéticas compreendem as que envolvem sua administração dentro do organismo (*in vivo*) e as externas ao organismo (*in vitro*). As aplicações *in vivo* ainda podem ser classificadas em terapêutica e diagnósticas, enquanto as aplicações *in vitro* compreendem essencialmente as diagnósticas (LACAVA, 1996).

Aplicações *in vivo* – terapêuticas

Magnetohipertermia

No processo de magnetohipertermia, as nanopartículas magnéticas biocompatíveis são associadas, por exemplo, a anticorpos monoclonais específicos para proteínas da membrana de células tumorais. Em conjunto, as nanopartículas magnéticas com os anticorpos

monoclonais potencializam, por exemplo, o contraste de imagem por ressonância magnética possibilitando que metástases sejam localizadas de forma mais eficiente. Subsequentemente, as nanopartículas magnéticas podem ser submetidas a um campo magnético alternado, o que resulta na elevação da temperatura local e subsequente lise da célula tumoral (LACAVA, 1996).

Carreadores de drogas

O carreamento de drogas por sistemas nanoparticulados é considerado uma abordagem valiosa para otimizar a liberação controlada de drogas (LACAVA, 1996).

Aplicações *in vivo* – diagnósticas

Imagens por ressonância magnética nuclear (RMN)

Um caso especial de obtenção de imagens por RMN é alcançado pela associação de anticorpos monoclonais às nanopartículas magnéticas, usadas como agentes de contraste, destacando ainda mais as diferenças entre os tecidos, possibilitando o diagnóstico de diversas patologias. Usadas como agentes de contraste, as nanopartículas magnéticas apresentam vantagens do ponto de vista físico (LACAVA, 2006).

Aplicações *in vitro* – diagnósticas

Separação e seleção

O processo de separação e seleção de moléculas específicas contidas em grandes volumes de solução representa um grande problema para as ciências biológicas. O processo de separação magnética pode ser acelerado em até 35 vezes em relação ao padrão. Neste procedimento, o adsorvente magnético é adicionado à uma solução ou suspensão contendo o alvo. Este se liga ao adsorvente magnético e o complexo é recolhido da suspensão por meio de um separador magnético apropriado (LACAVA, 2006).

A marcação magnética e o subsequente isolamento de células apresentam inúmeras possibilidades na área biomédica. Especialmente importante é o processo de detecção e remoção de células tumorais circulantes usando o procedimento imunomagnéticos e a separação de células seletivas (LACAVA, 2006).

Tecnológicas

As aplicações tecnológicas estão relacionadas a diversas áreas, dentre as quais podemos citar sua utilização como:

Selo magnéticos

Seu funcionamento baseia-se no acúmulo de uma pequena quantidade de fluido magnético em torno dos pólos de um ímã permanente, formando um retentor magnético (MORAIS, 2003; *site LIQUIDS RESEARCH*).

Auto-falante

O fluido magnético atua no dispositivo de três maneiras distintas. Primeiro, removendo calor das bobinas de forma mais eficiente. Segundo, garantindo o alinhamento concêntrico da peça polar com a bobina. Finalmente, atuando como meio de amortecimento para a vibração mecânica do sistema (MORAIS, 2003; *site LIQUIDS RESEARCH*).

Separação magnética de materiais

O princípio em que se baseia a separação magnética envolve a aplicação de um campo magnético externo, não uniforme, na região da câmara de separação preenchida com o fluido magnético, contendo o material a ser separado e envolvido por uma superfície fechada (MORAIS, 2003; *site LIQUIDS RESEARCH*).

Separação de óleo e água através de meios magnéticos, onde processos de remoção de petróleo e de controle de desastres ecológicos podem ser beneficiados (CUNHA, 2004).

Mapeamento de domínios magnéticos

O fluido magnético é aplicado na superfície a ser analisada ou o material magnético é imerso e removido do recipiente contendo o fluido. Após a secagem do líquido carreador a superfície pode ser observada por microscopia óptica, onde os contornos dos domínios aparecem definidos por linhas escuras sob luz refletida (MORAIS, 2003; LIQUIDS RESEARCH).

Tintas magnéticas

Através da incorporação de partículas magnéticas (normalmente 10% em peso) na formulação é produzida uma tinta que é capaz de reter um sinal magnético que pode ser posteriormente avaliado. As aplicações incluem código de barra, códigos para uso em documentos (*site LIQUIDS RESEARCH*).

Óleos isolantes magnéticos

Utilização de fluidos magnéticos em transformadores de alta voltagem, com a finalidade de aumentar a capacidade de resfriamento e isolamento (SEGAL, 2000).

Além dessas aplicações há um grande interesse em áreas de pesquisa básica em física, química e biologia. Isso nos permite o conhecimento dessas áreas tão fundamentais para a diversificação das aplicações tecnológicas dos fluidos magnéticos, que é o interesse fundamental deste trabalho.

Capítulo 2

Preparação do material

Nanopartículas de metais ferromagnéticos ou óxidos metálicos ferrimagnéticos podem ser preparados por uma variedade de métodos físicos e químicos. O principal desafio das metodologias desenvolvidas para a preparação de nanoestruturas magnéticas é a obtenção de sistemas dispersos com controle de tamanho, da forma e das propriedades físico-químicas superficiais. O domínio sobre essas variáveis durante a síntese (por exemplo) possibilita um maior controle sobre as características das nanopartículas, que por sua vez influenciam as propriedades magnéticas dos materiais, determinando sua aplicação tecnológica (MORAIS, 2006).

Os métodos de preparação de fluidos magnéticos consistem basicamente em três etapas: a síntese das nanopartículas magnéticas, o tratamento superficial das nanopartículas para a introdução de um agente promotor de estabilidade coloidal e a dispersão das nanopartículas na fase líquida (peptização). Em alguns métodos, essas três etapas são realizadas simultaneamente, porém existem métodos em que apenas as duas primeiras são realizadas simultaneamente e ainda, aqueles em que cada etapa é realizada separadamente. Diversos processos tecnológicos, juntamente com as novas perspectivas tecnológicas, intensificam pesquisas na área de preparação (MORAIS, 2006). A seguir apresentaremos a síntese das amostras utilizadas neste trabalho.

2.1 Síntese do fluido magnético

Preparação de fluido magnético em meio ácido à base de nanopartículas de maghemita (γ -Fe₂O₃)

As nanopartículas de maghemita foram preparadas a partir da oxidação de nanopartículas de magnetita. Por sua vez as nanopartículas de magnetita foram preparadas a partir da hidrólise alcalina de íons Fe²⁺ e Fe³⁺ em meio aquoso na proporção 1:2. Tipicamente, 100 mL de soluções 0,5 mol.L⁻¹ de Fe²⁺ e 1,0 mol.L⁻¹ de Fe³⁺ foram misturadas, sob agitação mecânica. À solução resultante foram adicionados 100 mL de solução aquosa de NH₃ a 28%. Um precipitado preto foi instantaneamente formado. O sistema continuou sob agitação, à temperatura ambiente, por 20 minutos.

As partículas de Fe₃O₄ (magnetita) produzidas pelo método descrito anteriormente foram oxidadas à γ -Fe₂O₃ (maghemita) empregando o procedimento descrito na literatura (VAN EWIJK, 1999). A estas partículas de magnetita foram adicionados 80 mL de uma solução aquosa de HNO₃ 2,0 mol.L⁻¹ e 120 mL de uma solução aquosa de Fe(NO₃)₃.9H₂O 0,35 mol.L⁻¹. Em seguida, a mistura foi aquecida a 96 °C, por 2 h. Após o referido período houve a mudança da coloração negra das partículas de magnetita para coloração marrom, evidenciando a oxidação. As partículas foram decantadas com a ajuda de um magneto e ainda úmidas foram utilizadas para a obtenção do fluido magnético iônico (FMI) e para a obtenção do fluido magnético surfactado (FMS).

Para a preparação do **fluido magnético iônico (FMI)** as partículas, ainda úmidas, foram suspensas em água destilada com agitação magnética. À temperatura ambiente e mantendo a suspensão sob agitação magnética, adicionou-se o ácido perclórico (HClO₄), ajustando assim o pH da mistura para a obtenção de um fluido magnético em meio ácido.

Para a preparação do **fluido magnético surfactado (FMS)** as partículas, ainda úmidas, foram suspensas em água destilada com agitação magnética. À temperatura ambiente adicionou-se ácido oléico e ajustou-se o pH mantendo-a sob agitação por 30 minutos, quando as nanopartículas passaram para fase orgânica. A fase orgânica foi isolada da fase aquosa em um funil de decantação e lavada 3 (três) vezes com etanol para retirar o excesso de ácido oléico, sendo separadas por centrifugação. As nanopartículas revestidas tiveram o excesso de etanol removido com fluxo de nitrogênio e dispersas sob agitação em tolueno.

Estes dois fluidos magnéticos à base de maghemita (iônico e surfactado) foram utilizados neste trabalho.

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

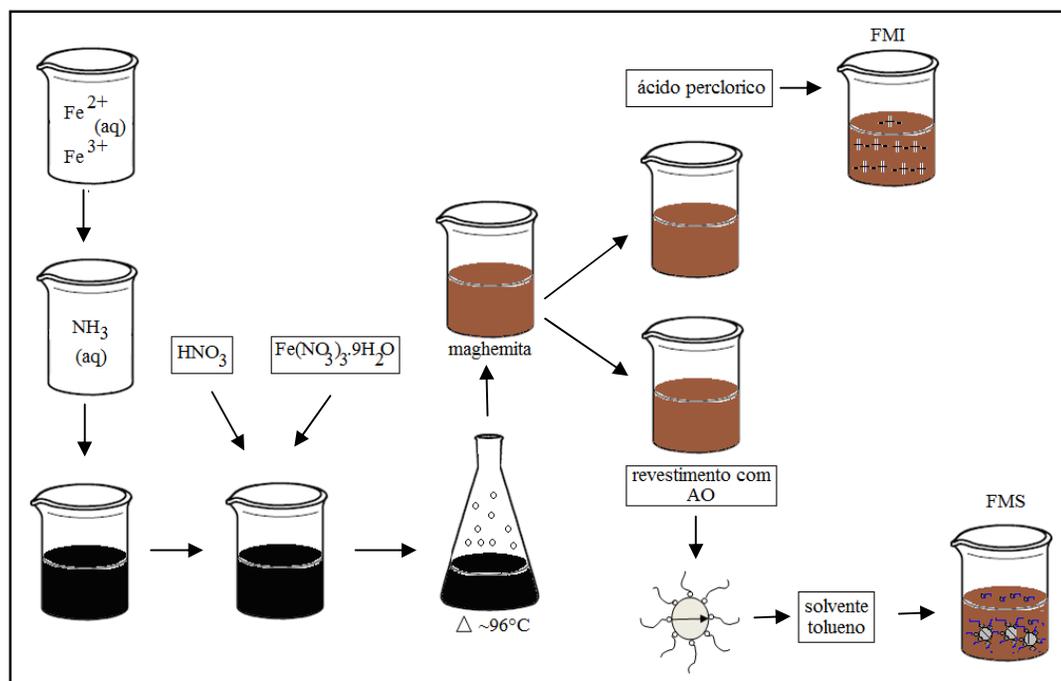


Figura 2.1 – Esquema geral da síntese das amostras do FMI e FMS utilizado neste trabalho.

2.2 Estrutura cristalina das ferritas

O método de síntese por co-precipitação química utilizada neste trabalho produz ferritas com estrutura cristalina do tipo espinélio. Essas ferritas são, de modo geral, substâncias ferrimagnéticas. Os materiais ferrimagnéticos têm comportamento similar aos ferromagnéticos, pois são espontaneamente magnetizados em temperaturas abaixo da temperatura de Curie (T_C), tornando-se paramagnéticos acima dessa temperatura. Ou seja, possuem magnetização espontânea, resultado da interação entre as duas sub-redes ordenadas em direções opostas, sendo cada sub-rede ferromagneticamente ordenada (PEREIRA, 2000).

As ferritas cúbicas são óxidos que podem ser representados pela fórmula geral $(M^{2+})(Fe_2^{3+})O_4^{2-}$ onde M^{2+} representa um metal divalente qualquer. Possui um empacotamento cúbico de face centrada (fcc) apresentando parâmetros de rede com arestas de aproximadamente 8 Å, com a célula unitária apresentando 32 íons de oxigênio. Esses íons formam 64 sítios tetraédricos e 32 sítios octaédricos, dos quais apenas 8 tetraédricos (sítio A) e 16 octaédricos (sítio B) são preenchidos com íons metálicos, como na figura 2.2.

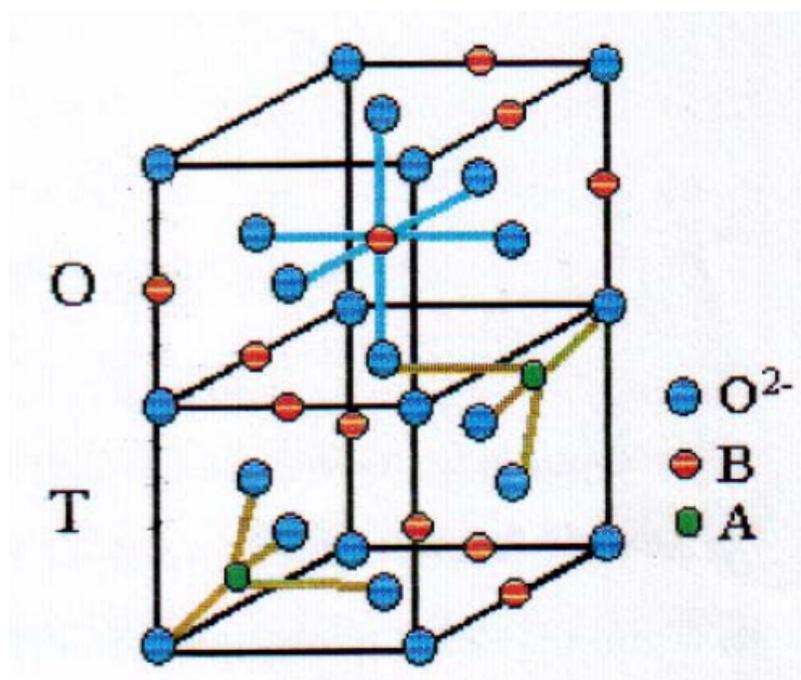


Figura 2.2 – Estrutura da ferrita do tipo espinélio (SILVEIRA, 2006).

De acordo com a ocupação dos sítios a estrutura pode ser classificada como espinélio direto, inverso ou misto. No espinélio direto existem somente íons divalentes (M^{2+}) no sítio tetraédrico e íons trivalentes (Fe^{3+}) no sítio octaédrico, sendo sua fórmula representada por $(M^{2+})_A[Fe_2^{3+}]_BO_4^{2-}$. No caso de espinélio inverso, a metade dos íons de Fe^{3+} está no sítio A e o restante, juntamente com os íons M^{2+} , está no sítio B, podendo ser representado pela fórmula $(Fe_2^{3+})_A[Fe_2^{3+}M^{2+}]_BO_4^{2-}$. As estruturas normais e inversas representam casos extremos. Existem também os casos intermediários, onde a distribuição catiônica é mista, chamados de estrutura espinélio mista.

Uma vantagem das ferritas cúbica em relação às partículas magnéticas metálicas (Fe, Co e Ni) na obtenção de fluidos magnéticos é o fato de elas não oxidarem e apresentarem alto

valor de magnetização de saturação. A oxidação é um fator de extrema importância, pois compromete a estabilidade coloidal do fluido magnético.

2.3 Magnetita e maghemita

Magnetita e maghemita são similares em propriedades físicas e estrutura cristalina. Ambas exibem ferrimagnetismo, porém a maghemita tem menor magnetização de saturação comparada à magnetita. A diferença em sua resposta magnética é devida à interação entre sub-redes.

A magnetita, Fe_3O_4 , é um óxido de ferro comum e cristaliza-se em uma estrutura tipo espinélio inverso, onde os íons O^{2-} formam um arranjo cúbico de face centrada e os cátions Fe^{3+} ocupam sítios tetraédricos e sítios octaédricos. Apresenta íons Fe^{2+} e Fe^{3+} numa razão molar de 1:2. Os íons Fe^{3+} são divididos quase que igualmente entre as posições tetraédricas e octaédricas, desta forma, não existe momentos magnéticos resultantes da presença desses íons. Já os íons Fe^{2+} residem na posição octaédrica, sendo responsáveis pela magnetização de saturação, ou ainda, pelo comportamento magnético do material. Sua célula unitária é composta por 56 átomos: 32 ânions O^{2-} , 16 cátions Fe^{3+} e 8 cátions Fe^{2+} .

A maghemita, como a magnetita, apresenta uma estrutura tipo espinélio inverso, composta somente de íons de Fe^{3+} , deficiente de cátions, pois não existe Fe^{3+} suficiente para o preenchimento de todos os sítios de coordenação. Na estrutura cristalina os íons de Fe^{3+} estão distribuídos nos sítios tetraédricos e nos sítios octaédricos, havendo uma vacância catiônica na sub-rede octaédrica. A maghemita pode ser descrita pela seguinte fórmula: $Fe_A^{3+}[Fe_{5/3}^{3+}d_{1/3}]_B O_4$, onde A representa o sítio tetraédrico, B o sítio octaédrico e d a vacância catiônica na sub-rede octaédrica (BRICE-PROFETA, 2005).

A maghemita pode ser obtida através da oxidação da magnetita, processo este que pode ser natural ou induzido. Assim, as propriedades da maghemita dependem das propriedades do precursor, a magnetita, que por sua vez depende da rota utilizada na sua síntese. A alta estabilidade térmica e química da maghemita em relação à magnetita é uma vantagem e faz dela um material utilizado em diversas aplicações biomédicas e tecnológicas.

As nanopartículas de magnetita são ferritas com estrutura cúbica do tipo espinélio inverso. Apesar das partículas apresentarem caráter ferrimagnético o fluido magnético tem comportamento superparamagnético, a temperatura ambiente, independente do tamanho das

nanopartículas em suspensão (superparamagnetismo extrínseco). A ausência de histerese na curva de magnetização e o campo coercivo nulo são características de materiais superparamagnéticos (BEAN, 1955). Assim, a caracterização das nanopartículas torna-se imprescindível para fornecer subsídios ao processo de preparação das amostras na tentativa de otimização destes, visando melhorar a qualidade das mesmas.

2.4 Superparamagnetismo

O conceito de superparamagnetismo foi proposto originalmente por Néel (NÉEL, 1949), ao notar que havia uma semelhança entre o comportamento do material que ele estudava com os materiais paramagnéticos, mas com um valor do momento magnético total muito maior. Já o termo superparamagnético foi inventado por Bean (BEAN, 1959).

As partículas de ferritas cúbicas, com diâmetro da ordem de 10 nm, são essencialmente formadas por monodomínios magnéticos, o que lhe confere características especiais à temperatura ambiente: não apresentar histerese e permanecer suspensas em uma solução coloidal estável.

Monodomínios magnéticos apresentam momentos magnéticos orientados segundo a direção do eixo de fácil magnetização da partícula. Para uma partícula que apresenta monodomínio magnético mudar a direção do vetor momento magnético é necessário vencer uma barreira de energia (E_B) associada à anisotropia axial igual à $E_B=KV$, onde K é a constante de anisotropia magnetocristalina e V o volume da partícula. Néel (NÉEL, 1949) observou que como consequência do tamanho das partículas a barreira de energia é pequena. Assim, flutuações térmicas, que ocorrem continuamente em escala microscópica, seriam suficientes para reverter espontaneamente a magnetização, de uma direção à outra, ou seja, para partículas abaixo de um diâmetro crítico (D_c) essa energia de barreira diminui e se torna comparável à energia térmica kT .

Neste raciocínio definimos um volume crítico (V_c) dependente da temperatura (T) e da anisotropia (K). Observamos que se a uma dada temperatura o tempo de relaxação (τ) dos momentos magnéticos for menor que o tempo de medida (t_m) a partícula é superparamagnética. Caso contrário a partícula é bloqueada. O volume crítico é dado por

$$V_c = \frac{25kT}{K} \text{ e a temperatura de bloqueio } T_b = \frac{KV_c}{25k} \text{ (CULLITY, 1972), no caso de medidas}$$

típicas de magnetização.

Na ausência de um campo magnético os momentos magnéticos estão aleatoriamente orientados e o fluido não apresenta nenhuma magnetização. Em campos fracos a tendência dos dipolos magnéticos se orientarem com a direção do campo magnético aplicado é impedida pela agitação térmica (kT). Aumentando-se o campo os momentos magnéticos associados às partículas, que se encontravam orientados aleatoriamente na solução, tendem a se orientar com a direção do campo, sejam girando com a partícula (*superparamagnetismo extrínseco*), seja girando em relação ao eixo de fácil magnetização da estrutura cristalina da partícula (*superparamagnetismo intrínseco*). A partir de um certo valor de campo externo todos os momentos magnéticos estarão paralelos à direção do referido campo e a magnetização será máxima (magnetização de saturação). Porém, quando o campo externo se anula, a magnetização também se anula e o fluido magnético não apresenta histerese.

Para partículas superparamagnéticas a função de Langevin (CULLITY, 1972; KNOBEL, 2000) descreve a relação entre a magnetização a uma dada temperatura e o campo magnético aplicado.

Partículas de dimensões muito pequenas podem não conter mais do que um domínio, pois a energia necessária para a formação da parede de domínio é muito grande. Neste caso, tem-se um monodomínio magnético. No monodomínio, o vetor magnetização deve girar como um todo e isso pode exigir campos elevados, dependendo da energia anisotrópica do material e da forma da partícula. Se o diâmetro diminui abaixo de um diâmetro crítico (D_c) os efeitos térmicos passam a ser importantes, influenciando na mudança da magnetização e a coercividade diminui. A coercividade desaparece em condições de superparamagnetismo, havendo um ponto limite em termos da temperatura, diâmetro e tempo de relaxação das nanopartículas.

A dependência das propriedades magnéticas em relação à direção cristalográfica é conhecida como anisotropia magnetocristalina. Assim, quando um material magneticamente ordenado é submetido a um campo magnético externo, sua magnetização observada depende tanto da magnitude do campo quanto da direção cristalográfica ao longo do campo aplicado. O eixo de fácil magnetização é a direção cristalográfica na qual a magnetização chega à saturação no menor campo aplicado. É também o eixo ao longo do qual o vetor magnetização estaria orientado na ausência de um campo aplicado. Existe, então, uma certa energia que direciona a magnetização ao longo do eixo de fácil magnetização, chamada de energia magnetocristalina ou energia de anisotropia magnética.

$$E_{\theta} = KV \sin^2 \theta, \quad (2.1)$$

onde θ é o ângulo entre o eixo de anisotropia e a direção do momento magnético, KV é a energia da barreira anisotropia que separa as duas direções de magnetização.

A anisotropia magnética é função de parâmetros cristalográficos sendo expressa por coeficientes chamados constantes de anisotropia (K_0, K_1, K_2, \dots) que podem ser representados simplesmente por K . A barreira de energia KV pode ser vencida aplicando-se um campo magnético externo ou elevando-se a temperatura. Na ausência de campo a relação KV/kT determina o comportamento de um monodomínio magnético. Se $KV \gg kT$, o momento magnético está preso na direção do eixo de anisotropia e o comportamento do sistema é ferromagnético ou ferrimagnético. Se $KV \ll kT$, o momento magnético pode flutuar dentro do monodomínio e o comportamento do sistema é paramagnético. Se $KV \approx kT$, flutuações térmicas são suficientes para girar o momento magnético dentro de um monodomínio e o comportamento do sistema é superparamagnético. A constante de anisotropia é, portanto, a medida direta da energia necessária para alterar a orientação do momento magnético dentro de uma partícula.

Quando um campo magnético é aplicado a um fluido magnético as nanopartículas se orientam paralelas ao campo. Ao retirarmos o campo magnético o momento magnético da partícula terá basicamente dois mecanismos de relaxação. Tais processos de relaxação dependem da relação entre a energia térmica (kT) e a energia de anisotropia (KV) ou viscosidade ($V_H\nu$). Estes são a relaxação Browniana e a relaxação Néel.

2.4.1 Relaxação Browniana

Se $KV/kT \gg 1$, temos a relaxação Browniana (rotação extrínseca). O momento magnético da partícula está bloqueado na direção do eixo de anisotropia e a relaxação ocorre devido à rotação das partículas. Este tempo de relaxação tem origem hidrodinâmica e é dado por (MORAIS, *et al.*, 1997):

$$\tau_B = \frac{3V_H\nu}{kT} \quad (2.2)$$

onde V_H é o volume hidrodinâmico da partícula e ν é a viscosidade do líquido carreador. Quando o fluido magnético é congelado este mecanismo desaparece.

2.4.2 Relaxação Néel

Se $KV/kT \ll 1$, temos a relaxação Néel (rotação intrínseca). O momento magnético não está preso ao eixo de anisotropia e, portanto, gira em relação ao eixo de fácil magnetização e a energia térmica é suficientemente grande para induzir flutuações da magnetização da partícula dentro de uma janela de tempo. O tempo de relaxação de Néel τ_N é dado por (NÉEL, 1949):

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{kT}\right) \quad (2.3)$$

onde τ_0 é uma constante com valor típico de 10^{-9} s.

Nos fluidos magnéticos ambos os mecanismos (Browniano e Néel) coexistem e contribuem para a relaxação, gerando assim, um tempo de relaxação efetivo (τ) dado por:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_B}, \quad (2.4)$$

onde o processo dominante é aquele de menor tempo característico. Como tanto τ_B quanto τ_N são dependentes do tamanho das nanopartículas e como o sistema é polidisperso algumas partículas relaxarão pelo mecanismo Néel (partículas menores) e outras pelo mecanismo Browniano (partículas maiores). Assim, a resposta do sistema magnético ao campo aplicado será dominada por um comportamento superparamagnético.

O material superparamagnético se caracteriza pela ausência de histerese e campo coercivo (BEAN; LIVINGSTON, 1959). A coercividade é o campo reverso necessário para fazer com que a magnetização retorne ao valor nulo (KNOBEL, 2005). O efeito térmico causa a diminuição do campo coercivo sendo causado pela redução do diâmetro das nanopartículas.

Então, em nanopartículas de dimensão muito pequena, o efeito térmico é predominante e a coercividade é nula, ocorrendo o fenômeno do superparamagnetismo.

As nanopartículas magnéticas encontram aplicações em diversos campos da ciência e tecnologia. Abordamos, anteriormente, aspectos sobre a vermiculita e o fluido magnético. Trataremos agora da incorporação destes fluidos magnéticos (iônico e surfactado) na matriz vermiculita, formando assim o nanocompósito deste trabalho.

2.5 Nanocompósitos magnéticos

As vermiculitas expandidas magnéticas, hidrofílicas ou hidrofóbicas, podem ser preparadas por diversas metodologias que envolvem a incorporação de nanopartículas magnéticas ao mineral, anteriormente ou após expansão. Destacamos, neste trabalho, a vermiculita expandida impregnada com óxidos magnéticos nanoparticulados, tais como magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), incorporados na matriz vermiculita através de métodos de adsorção das nanopartículas provenientes de fluidos magnéticos.

2.5.1 Produção de vermiculita expandida magnética hidrofílica usando FMI

A vermiculita expandida e na forma de grãos foi imersa no FMI (contendo nanopartículas magnéticas carregadas mantidas em suspensão por repulsão eletrostática ou eletrostérica) por 60 minutos, tempo suficiente para adsorção de nanopartículas no mineral. A separação do fluido remanescente que não se ligou à estrutura da vermiculita após o processo de adsorção pode ser feita por decantação ou filtração, seguida de secagem ao ar ou em estufa, o que resulta na obtenção de vermiculita magnética iônica.

2.5.2 Produção de vermiculita expandida magnética usando FMI e hidrofobizada com óleo de silicone

A vermiculita expandida e na forma de grãos foi imersa no óleo de silicone de forma a obstruir os poros da vermiculita, depois a vermiculita foi imersa no FMI ocorreu por um tempo suficiente para adsorção de nanopartículas no mineral. A separação do fluido

remanescente pode ser feita por decantação ou filtração, seguida de secagem ao ar ou em estufa o que resulta na obtenção da vermiculita magnética iônica recoberta com silicone.

2.5.3 Produção de vermiculita expandida magnética hidrofóbica usando FMS

A vermiculita expandida e na forma de grãos foi imersa em um FMS (contendo nanopartículas magnéticas funcionalizadas com moléculas contendo grupos apolares mantidas em suspensão por repulsão estérica) por tempo suficiente para adsorção de nanopartículas no mineral. A separação do mineral do fluido remanescente, após o processo de adsorção, pode ser feita por decantação ou filtração, seguida de secagem ao ar ou em estufa, o que resulta na obtenção da vermiculita magnética surfactada.

A quantidade de nanopartículas incorporadas na vermiculita pode ser variada. O controle das nanopartículas adsorvidas permite modular as propriedades magnéticas do material, a partir do controle da concentração das nanopartículas no fluido, determinando suas aplicações tecnológicas. A caracterização das nanopartículas e dos nanocompósitos torna-se imprescindível para fornecer subsídios ao processo de preparação das amostras na tentativa de otimizar a metodologia visando melhorar a qualidade dos produtos finais.

2.6 Técnicas experimentais

2.6.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) fornece informações sobre a morfologia e o tamanho das partículas nos fluidos magnéticos. Estas informações são obtidas a partir da imagem ampliada das nanopartículas magnéticas geradas pelo microscópio eletrônico.

Em partículas esféricas os histogramas são obtidos medindo-se o diâmetro de um número grande de partículas nas fotomicrografias (NEVEU, 2002). A polidispersão em diâmetro D das nanopartículas é obtida através de uma função do tipo lognormal $P(D)$ em função de um desvio padrão ou dispersão σ , dada por (PAYET, 1998):

$$P(D) = \frac{1}{D\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\ln^2\left(\frac{D}{D_{MET}}\right)}{2\sigma^2}\right], \quad (2.5)$$

onde D_{MET} é o diâmetro médio da nanopartícula por MET.

A preparação da amostra para realização das imagens por MET consiste em diluir uma pequena quantidade de fluido em água deionizada e depositar em telas de cobre de 100 mesh cobertas com um polímero (formvar) e esperar secar à temperatura ambiente por 24 horas. Após secagem as telas são levadas para análise em um microscópio eletrônico Jeol 1011 (Jeol, Tóquio - Japão) no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Ciências Biológicas – Universidade de Brasília. As medidas de microscopia foram realizadas para partículas de maghemita/magnetita recobertas com uma camada iônica e maghemita/magnetita recobertas com ácido oléico e dispersas em tolueno. Os diâmetros das nanopartículas magnéticas (n = 1000) foram obtidos usando o programa ImagePro 4.0 e a distribuição das nanopartículas foi obtida usando a equação do tipo log-normal, como citada anteriormente.

2.6.2 Difração de raios-X (DRX)

No espectro de difração de raios-X obtém-se informações sobre a estrutura cristalina da partícula. Assim, não se observa estruturas amorfas; por isso a técnica fornece o diâmetro médio cristalino sem considerar camadas amorfas. A difração de raio-X fornece informações sobre a estrutura cristalina, a constante de rede e o diâmetro médio do caroço.

A difração de raios-X do material magnético, na forma de pó, é utilizada para confirmar a estrutura cristalina e para estimar o tamanho médio das nanopartículas magnéticas. É feita a medida no material na forma de pó, então os picos obtidos foram ajustados com uma função Lorentziana e então são comparados com os valores da ficha padrão para identificação da estrutura cristalina da nanopartícula. A estimativa do diâmetro médio das nanopartículas pode ser obtida pela determinação da largura à meia altura da reflexão mais intensa (pico 311 no caso de ferritas cúbicas), usando a equação de Scherrer (CULLITY, 1972):

$$D_{RX} = 0,9 \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.6)$$

onde 0,9 é o fator de correção, λ é o comprimento de onda do raio-X, θ ângulo de Bragg do pico mais intenso e $\beta = \sqrt{\beta_{amostra}^2 - \beta_{padrão}^2}$, onde β é o valor corrigido da largura de linha à meia altura, em relação a uma amostra padrão. A amostra padrão utilizada foi silício cristalino.

Foram feitas medidas de difração de raios-X do pó da vermiculita natural, do pó do FMI, do pó do FMS, da vermiculita tratada com FMI, da vermiculita tratada com FMI e silicone e da vermiculita tratada com FMS. As medidas foram feitas no material na forma de pó; os fluidos magnéticos foram secos à vácuo por dois dias e a vermiculita expandida e os compósitos foram previamente moídos.

Para se obter o diâmetro médio das nanopartículas magnéticas considera-se que a cristalinidade das amostras é mantida, ou seja, que o espaçamento interplanar entre os conjuntos de planos [h, k, l] é constante. Mesmo quando a cristalinidade das amostras é mantida alguns difratogramas são bastante parecidos, tornando difícil distinguir por difração de raios-X duas amostras como a magnetita e a maghemita, sendo necessárias análises complementares com outras técnicas (BERKOVSKI, 1996).

O padrão de difração indica que as nanopartículas possuem uma estrutura espinélio cúbica e a identificação de cada pico é feita de acordo com os índices de Miller [h, k, l].

Os difratogramas de raios-X foram obtidos de amostras na forma de pó suportadas em porta amostras de vidro. As medidas foram feitas em varredura contínua dos ângulos 10-80° (2θ), em passos de 2°/minuto, em um equipamento Schimadzu, modelo XRD 6000, utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54056 \times 10^{-10}$), 40kV e 30 mA. As medidas foram realizadas no Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás – UFG.

2.6.3 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica experimental baseada na absorção ressonante de raios- γ por um núcleo atômico sem perda de energia por recuo. Isto permite obter informações sobre a estrutura eletrônica do átomo em estudo, ou seja, ela fornece

informações precisas quanto a estrutura química (distribuição dos íons na estrutura cristalina, estado de oxidação entre outras) e propriedades magnéticas (campo magnético interno, anisotropia magnética entre outras) quantificando a radiação absorvida ressonantemente pela amostra em estudo.

Efeito Mössbauer

O efeito Mössbauer foi observado experimentalmente por Rudolf Ludwig Mössbauer em seus estudos de doutorado, em 1957, ao analisar a absorção ressonante da radiação- γ emitida por transições nucleares. Até então, pensava-se ser impossível núcleos absorverem e emitirem raios- γ de modo ressonante. Acreditava-se que devido à conservação do momento os fótons- γ emitidos ou absorvidos pelos átomos perderiam parte de sua energia devido ao recuo desses, eliminando assim qualquer chance dos raios- γ serem novamente absorvidos por outro núcleo, como representado na figura 2.3.



Figura 2.3 - Recuo do átomo livre na emissão e absorção de raios- γ .

Tal recuo ocorre com uma energia que é dada por (ALVES; GARG; GARG, 1981):

$$E_r = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \approx \frac{E_0^2}{2Mc^2}, \quad (2.7)$$

onde E_0 representa a energia de transição, E_γ a energia efetiva do fóton gama emitido ou absorvido, c a velocidade da luz e M a massa do átomo. Isto nos mostra que o fóton não terá mais a energia correspondente à diferença entre o estado excitado e o estado fundamental (E_0), mas uma energia E_γ igual a $h\nu = E_0 - E_r$. A probabilidade de absorção ressonante do fóton, por um núcleo de mesma natureza e no estado fundamental, depende essencialmente da razão entre a largura de linha Γ do nível excitado e a energia de recuo E_r do átomo emissor (MORAIS, 1980). Então, se $2E_r$ é maior do que a largura natural, Γ , do nível a ser excitado, o sistema fica fora de ressonância. Para que haja absorção ressonante a largura de linha Γ deve

ser grande comparada ao valor de $2E_r$. Assim, a energia E_0 se sobrepõe ao nível E_0 e a excitação pelo processo de fluorescência se torna possível, ou seja $2E_r \leq \Gamma$ (ALVES; GARG; GARG, 1981). Para que seja possível a ocorrência da ressonância deve-se utilizar um método para compensar a energia de recuo.

O grande mérito de Mössbauer foi notar que se os átomos emissores e absorvedores estiverem presos a uma matriz sólida o recuo devido à emissão e à absorção dos raios- γ se estenderá ao sólido como um todo, fazendo com que a perda de energia por recuo seja desprezível. Isto significa que o fóton emitido pelo núcleo emissor tem a frequência que corresponde à energia de transição entre os estados fundamental e o estado excitado do núcleo absorvedor. Assim, é possível verificar o fenômeno da absorção ressonante da radiação- γ . Por esse trabalho Mössbauer recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1961 (PIRES, 2004).

A base do efeito Mössbauer é a emissão sem recuo de raios- γ pelo núcleo emissor que a partir de um estado excitado efetua uma transição para o estado fundamental e, para tanto, emite um fóton- γ , (ver figura 2.4). O fóton- γ emitido, em certas condições, pode ser absorvido por outro núcleo, não excitado, que seja do mesmo tipo (COHEN, 1976; PIRES, 2004). Esse núcleo absorvedor muda para um estado excitado idêntico ao que estava o núcleo que emitiu o fóton gama. O processo de absorção ressonante só é possível se o fóton emitido tem energia exatamente igual àquela que o átomo absorvedor necessita para mudar para um estado excitado.

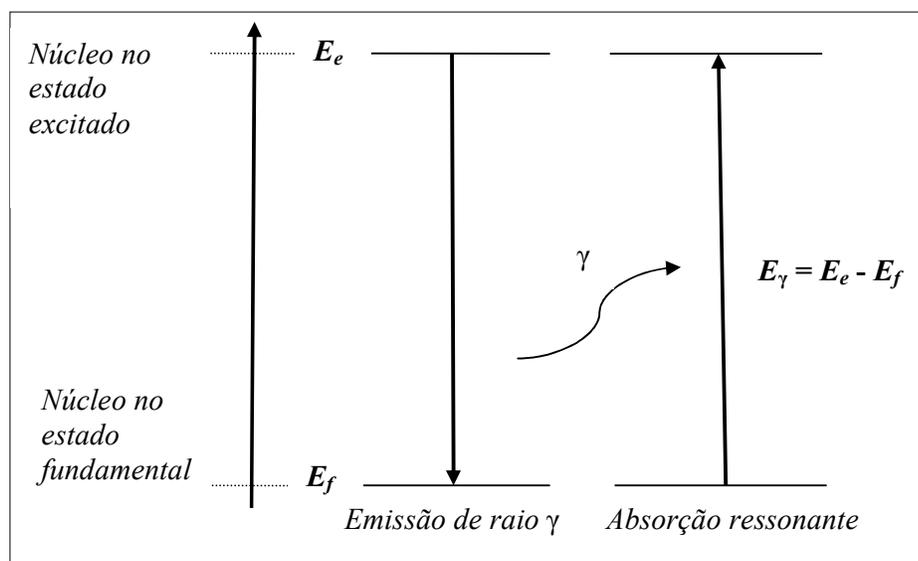


Figura 2.4 – Representação da absorção nuclear ressonante.

Quando átomos estão rigidamente presos a uma matriz sólida ou cristal a massa “efetiva” a recuar torna-se, para todos os efeitos, a massa de todo o sistema ou cristal ao qual o átomo está ligado. Assim, a energia de recuo (E_r) torna-se muito pequena. A emissão (ou absorção) sem recuo não ocorre em líquidos ou gases.

Entretanto, o núcleo pode, eventualmente, transferir parte da energia para a rede por excitação de estados vibracionais, através da criação de fônons. Mas, se a energia do fóton- γ for suficientemente pequena o recuo do núcleo é insuficiente para gerar fônons e, desta maneira, todo o sistema recua, fazendo a energia de recuo ser praticamente zero. Nesta situação, conforme representado na figura 2.5, os núcleos do emissor e do absorvedor estão em matrizes sólidas; os fótons- γ emitidos possuirão a energia necessária à absorção, ocorrendo o fenômeno da absorção ressonante.



Figura 2.5 – Emissão e absorção quando os átomos estão ligados a matriz sólida.

Neste trabalho, utilizaremos o efeito Mössbauer do Fe^{57} . A transição em 14,4 KeV (utilizada na espectroscopia Mössbauer do Fe^{57}) é obtida pelo decaimento de uma fonte radioativa de Co^{57} .

2.6.3.1 Parâmetros Mössbauer

Interações hiperfinas

A espectroscopia Mössbauer é usada para medir as alterações de posições de níveis de energia nuclear resultante das interações do núcleo com elétrons, campos elétricos e campos magnéticos em sua vizinhança. O núcleo, normalmente, está submetido a campos elétricos e magnéticos originados pelo próprio átomo e pelos átomos e íons vizinhos da rede cristalina. Possuindo o núcleo carga elétrica positiva pode apresentar vários tipos de momentos nucleares. Como estes momentos intrínsecos interagem com os campos elétricos e magnéticos existentes na região nuclear ocorrem perturbações nos níveis de energia nuclear do átomo considerado; tais perturbações são denominadas Interações Hiperfinas (FABRIS, 2007).

diferença entre o raio isomérico do estado excitado e aquele do estado fundamental (WERTHEIN, 1968).

Para o Fe^{57} , o raio do núcleo no estado fundamental é maior do que no estado excitado, assim quanto maior a densidade eletrônica no núcleo absorvedor menor será o deslocamento isomérico (OLIVEIRA, 1973).

Os elétrons-s possuem densidade de probabilidade não nula na região nuclear, sendo os principais responsáveis, direta ou indiretamente, pelo deslocamento isomérico. Os elétrons que possuem momento angular não-nulo, ou seja, elétrons-p, d e f, não têm a mesma densidade de probabilidade na região nuclear, podendo, no entanto, influenciar a densidade de probabilidade radial dos elétrons-s. O valor do deslocamento isomérico é determinado na maioria das vezes pela ocupação dos orbitais 3d e 4s, e por qualquer influencia externa sobre eles. Isto significa, por exemplo, que o deslocamento isomérico do íon Fe^{2+} é maior que o deslocamento isomérico do íon Fe^{3+} , pois a presença de mais um elétron 3d no Fe^{2+} faz com que a função de onda dos elétrons se expanda e desse modo, diminui a densidade eletrônica no núcleo (OLIVEIRA, 1973). Embora o efeito do raio nuclear seja o principal fator a determinar o deslocamento na linha de ressonância, o movimento térmico do núcleo emissor e/ou absorvedor é um outro efeito que dá origem a um deslocamento isomérico. Este efeito é conhecido como deslocamento Doppler de segunda ordem.

O perfil da densidade eletrônica no absorvedor (amostra) revela as propriedades de valência e ligações químicas do átomo e podem ser obtidas através dos valores medidos do deslocamento isomérico. Experimentalmente, o deslocamento isomérico é a distância mínima ao ponto de velocidade zero.

Interação quadrupolar elétrica

A interação quadrupolar elétrica provoca um desdobramento nos níveis de energia nuclear (da expressão em inglês *quadrupole splitting*). Essa interação é resultante da presença de um momento de quadrupolo nuclear não nulo em um sítio de simetria de carga elétrica não cúbica.

A interação eletrostática de quadrupolo somente é observada se o átomo estiver localizado em um sítio de gradiente de campo elétrico não-nulo na região nuclear e ao mesmo tempo possuir um momento quadrupolar nuclear observável. Na realidade, em muitas situações, os núcleos apresentam uma distribuição de carga nuclear sem simetria esférica, que

podem ser detectadas através de mudanças no desdobramento quadrupolar. Este deslocamento na simetria esférica da distribuição das cargas de um núcleo pode se alterar de um estado excitado, ou mesmo do fundamental, para outro. Esta interação é observada a partir da quebra de degenerescência dos níveis nucleares com spin maior que $\frac{1}{2}$.

O momento de quadrupolo nuclear está diretamente relacionado com a esfericidade nuclear, quando o núcleo tem simetria esférica (spin 0 ou $\frac{1}{2}$) não se observa desdobramento quadrupolar. Assim, o estado fundamental do Fe^{57} , com $I = \frac{1}{2}$, possui momento de quadrupolo igual a zero. Quando o spin é maior que $\frac{1}{2}$ existe uma distribuição não esférica de carga no núcleo, gerando um momento de quadrupolo diferente de zero. Nesse caso, o momento de quadrupolo elétrico é positivo quando o núcleo tiver forma alongada na direção do eixo de quantização (elipsóide de revolução oblato), ou negativo se o núcleo tiver forma achatada no eixo de quantização (elipsóide de revolução prolato). Assim, apenas estados nucleares com spin maior que $\frac{1}{2}$ possuem um momento de quadrupolo elétrico diferente de zero e serão capazes de interagir com o gradiente de campo elétrico gerado no sítio.

O gradiente de campo elétrico é obtido através do operador gradiente para as três componentes do campo elétrico, que é em si um vetor. O gradiente é conseqüentemente um tensor 3×3 , o que pode, contudo, ser reduzido para a forma diagonal no sistema de coordenada adequado de modo que possa ser completamente especificado pelas três componentes $\partial^2 V / \partial x^2$, $\partial^2 V / \partial y^2$, $\partial^2 V / \partial z^2$ (geralmente abreviado V_{xx} , V_{yy} , V_{zz}). Essas três componentes não são independentes uma vez que devem obedecer à equação de Laplace na região onde a densidade de carga desaparece, ou seja, onde os elétrons-s tenham simetria esférica e a distribuição de carga não contribui para o gradiente de campo.

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (2.10)$$

Como resultado, permanecem somente duas componentes independentes, usualmente escolhidas como V_{zz} . Frequentemente denotado eq e η , os parâmetros assimétricos são definidos por:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (2.11)$$

As componentes são usualmente escolhidas de modo que se usarmos a convenção de que $|V_{zz}| > |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$, então $0 \leq \eta \leq 1$. Muitas das propriedades do tensor gradiente de campo elétrico podem ser deduzidas a partir das propriedades da simetria do cristal.

A interação entre o momento de quadrupolo elétrico nuclear, Q , e o gradiente de campo elétrico é expresso pela Hamiltoniana (WERTHEIM, 1968):

$$\mathcal{H} = Q \cdot \nabla E \quad (2.12)$$

onde $Q_{ij} = \int \rho x_i x_j d^3x$ ou:

$$\mathcal{H} = \frac{eqQ}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2}(I_+^2 - I_-^2) \right], \quad (2.13)$$

onde I é o número quântico de spin nuclear, I_+ e I_- são operadores deslocamento e I_z representa os operadores de projeção do spin nuclear sobre o eixo principal.

Os auto-valores E_Q para o operador \mathcal{H} (WERTHEIM, 1968) são:

$$E_Q = \frac{eqQ}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}, \quad (2.14)$$

onde $m_I = I, I-1, \dots, -I$ é o número magnético de spin nuclear.

A expressão 2.14 contém somente a segunda potência do número quântico magnético m_I , significando que os estados cujos m_I diferem somente no sinal permanecem degenerado (WERTHEIM, 1968). Medidas do desdobramento quadrupolar infelizmente dão somente o produto do momento nuclear pelo gradiente do campo elétrico no núcleo. Para obter valores para o momento, que frequentemente fornece uma importante análise do modelo nuclear, necessita-se de uma avaliação independente do tensor gradiente de campo elétrico.

Interação dipolar magnética

Todo núcleo atômico com spin maior que zero possui momento de dipolo magnético. Este momento de dipolo magnético nuclear pode interagir com o campo magnético efetivo em seu sítio, provocando um desdobramento hiperfino no espectro Mössbauer, com um certo número de linhas, dependendo do spin nuclear. A magnitude do desdobramento magnético

(efeito Zeeman) é proporcional à intensidade do campo magnético hiperfino experimentado pelo núcleo.

A estrutura magnética hiperfina surge da interação entre o momento de dipolo magnético nuclear, $\boldsymbol{\mu}$, com o campo magnético efetivo, \mathbf{H} , devido aos próprios elétrons do átomo; devido aos sítios magnéticos vizinhos ou ser decorrente do campo externamente aplicado sobre a amostra.

A hamiltoniana de interação é dada por (WERTHEIM, 1968):

$$\mathcal{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -g\mu_n \mathbf{I} \cdot \mathbf{H} \quad (2.15)$$

e os níveis de energia são dados por:

$$E_m = \frac{-\mu H m_I}{I} = -g\mu_n H m_I \quad (2.16)$$

onde $m_I = I, I - 1, \dots, -I$ é o número magnético de spin nuclear, μ_n é o magnéton nuclear, g é a razão giromagnética, \mathbf{I} é o operador spin. De acordo com a equação 2.16 a degenerescência é quebrada e existem $2I + 1$ níveis igualmente espaçados. A separação entre os níveis adjacentes é $g\mu_n H$ e a separação entre o menor e o maior nível é $2g\mu_n HI$. Esta equação é aplicável para o Fe^{57} .

Para o Fe^{57} , o spin do estado fundamental ($I_f = 1/2$) é dividido em dois subníveis, enquanto que, o spin do estado excitado ($I_e = 3/2$) é dividido em quatro subníveis. Assim, temos seis transições possíveis. Deste modo, no espectro Mössbauer do Fe^{57} , observam-se seis linhas (OLIVEIRA, 1973).

Devido ao fato de que o campo magnético interno de materiais magneticamente ordenados é geralmente proporcional à magnetização, sua dependência com a temperatura deverá refletir o comportamento da magnetização e portanto uma função de Brillouin; zerando à temperatura de Curie do material. No caso de termos dois ou mais sítios magnéticos distintos, o espectro Mössbauer deverá dar o campo interno em cada um individualmente, enquanto que a magnetização macroscópica nos dá uma média. Esta diferenciação é particularmente significativa para materiais antiferromagnéticos, onde o espectro Mössbauer mostra conclusivamente a presença da ordenação magnética (MORAIS, 1980).

Existem outros efeitos e parâmetros Mössbauer que não serão discutidos uma vez que não utilizamos nas análises, entre eles podemos citar: o fator f de Debye-Waller e o efeito Karyagin Goldanskii.

Fenômenos de relaxação

Além das interações magnéticas estacionárias podem aparecer na região nuclear campos magnéticos que variam com o tempo, causados pelas flutuações de spins dos elétrons nas proximidades do núcleo Mössbauer. O campo efetivo visto pelo núcleo será a média temporal dos campos instantâneos produzidos pelos elétrons. Estes campos magnéticos, variando no tempo, vão influir no espectro Mössbauer tanto no número de linhas como na posição e na forma dessas linhas (OLIVEIRA, 1973).

Deste modo, a observação do comportamento magnético de nanopartículas depende do tempo de medida (t_m) da técnica experimental com relação ao tempo de relaxação (τ) típico da nanopartícula (ver equação 2.3). Na espectroscopia Mössbauer do Fe^{57} o tempo de medida é da ordem de 10^{-8} a 10^{-9} s. Esse tempo é praticamente igual ao período de precessão de Larmor, que é o tempo de precessão do momento magnético nuclear no campo magnético hiperfino (LIMA et al., 2005). Logo, para $t_m \ll \tau$ observa-se um espectro magnético (seis linhas), enquanto que para $t_m \gg \tau$ observa-se um espectro paramagnético (com uma ou duas linhas). No tempo intermediário, $t_m \sim \tau$, tem-se um espectro com linhas alargadas e colapsadas (BODKER et al., 1992). Linhas Mössbauer alargadas aparecem também quando a amostra tem diferentes números de primeiros vizinhos interagentes na estrutura, ou ainda quando os primeiros vizinhos estão posicionados de maneira desordenada na rede cristalina.

2.6.3.2 Procedimento experimental

Existem duas configurações para experimentos de espectroscopia Mössbauer; espalhamento e transmissão. A figura 2.6 ilustra um arranjo experimental simplificado da espectroscopia Mössbauer na geometria de transmissão, que é a mais utilizada. A fonte Mössbauer é fixada na extremidade de um eixo solidário a um transdutor de velocidade, que executa um movimento oscilatório longitudinal, de velocidade máxima ajustável. Uma fina camada da amostra absorvedora é posta no caminho da radiação colimada e atrás da mesma um detector para os fótons- γ transmitidos. Quando o fóton chega à amostra pode ou não ser absorvido ressonantemente. No caso de ter a energia requerida para a ressonância o fóton é absorvido e, posteriormente, a reemissão ocorre sem direção preferencial, tal que somente uns poucos fótons reemitidos incidem no detector.

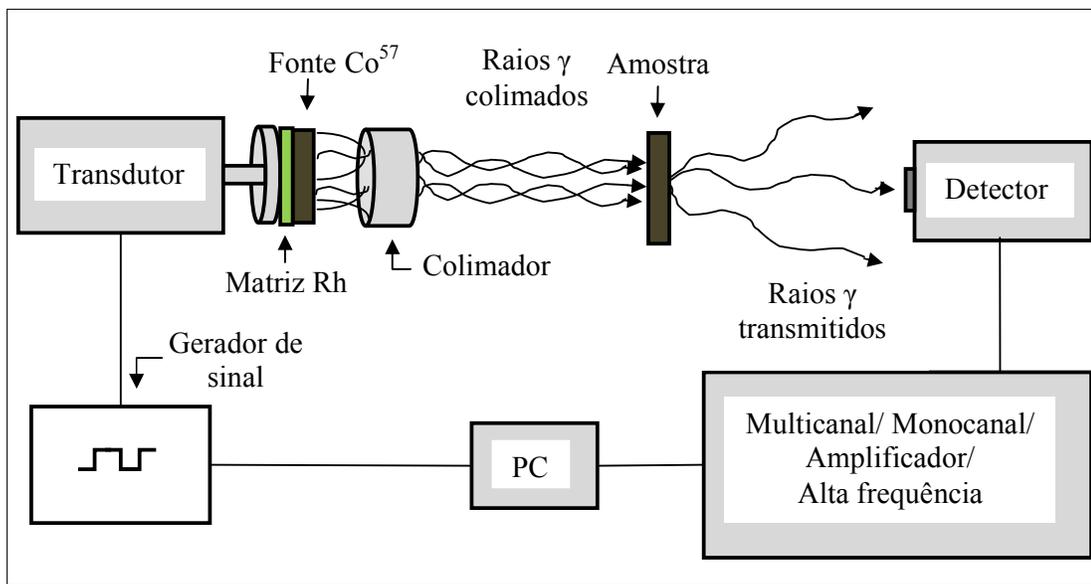


Figura 2.6 – Arranjo experimental simplificado da espectroscopia Mössbauer em geometria de transmissão.

Os espectros Mössbauer apresentados neste trabalho foram obtidos utilizando um transdutor WEISS de fabricação alemã, operando com velocidade de 0 a 20 mm/s em modo de aceleração constante. Como fonte de radiação foi utilizada uma fonte de Co^{57} de 50 mCi em matriz de Ródio (Rh). O espectrômetro Mössbauer foi calibrado com uma folha fina de Fe^{57} para calibrar a velocidade por canal; canal zero em relação ao Fe^{57} e a linearidade do espectro. Foram feitas medidas à temperatura ambiente (300K) e a nitrogênio líquido (77K). Nas medidas à temperatura de 77K utilizamos um criostato JAINS acoplado a um controlador de temperatura e nitrogênio líquido para baixar a temperatura. As amostras foram colocadas em um porta-amostras com 1,6 cm de diâmetro e 0,7 cm de espessura, transparente para radiação- γ . Nas medidas à temperatura ambiente foram utilizadas 80 mg de amostra na forma de pó. Nas medidas a nitrogênio líquido, o fluido foi injetado no porta-amostras, previamente colado, através de uma seringa descartável e após soldagem foi imerso lentamente no nitrogênio líquido para congelar e colocado rapidamente no porta-amostras e dentro do criostato à temperatura de 77K. As medidas foram realizadas no Laboratório de Ciências dos Materiais do Instituto de Física da Universidade de Brasília – UnB. Usamos o programa MOSSWINN para ajuste dos espectros e o programa ORIGIN para representação gráfica dos dados. Cada medida durou em média 24 horas.

Na tabela 2.1 temos um resumo das amostras investigadas neste trabalho, juntamente com as técnicas utilizadas na caracterização.

Tabela 2.1 – Amostras investigadas neste trabalho e respectivas técnicas de caracterização.

Amostras	Técnicas utilizadas para caracterização		
	Raios-X	MET	Espect. Mössbauer
FMI (pó)	x	x	x
FMS (pó)	x	x	x
FMI (congelado)			x
FMS (congelado)			x
Vermiculita natural (pó)	x		x
Vermiculita tratada com FMS (pó)	x		x
Vermiculita tratada com FMI (pó)	x		x
Vermiculita tratada com FMI e silicone (pó)	x		x

Capítulo 3

Resultados experimentais e Análise

3.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Nas figuras 3.1 e 3.2 estão as micrografias dos fluidos magnéticos investigados neste trabalho, sendo a figura 3.1 do FMI e a figura 3.2 do FMS. Nas figuras 3.3 e 3.4 estão os histogramas da polidispersão das nanopartículas suspensas nos fluidos, sendo a figura 3.3 do FMI e a figura 3.4 do FMS. A linha sólida representa o ajuste dos dados experimentais usando uma distribuição log-normal.

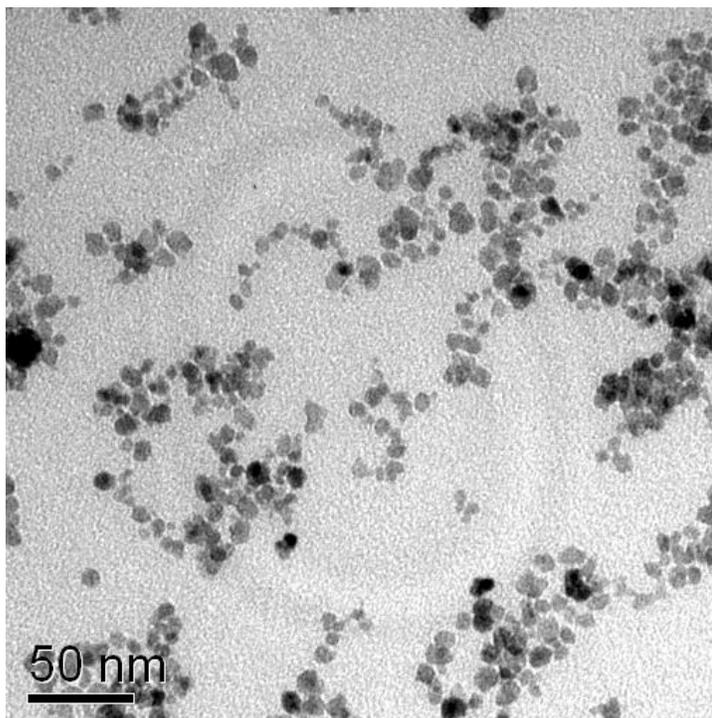


Figura 3.1 – Microscopia eletrônica da amostra de FMI.

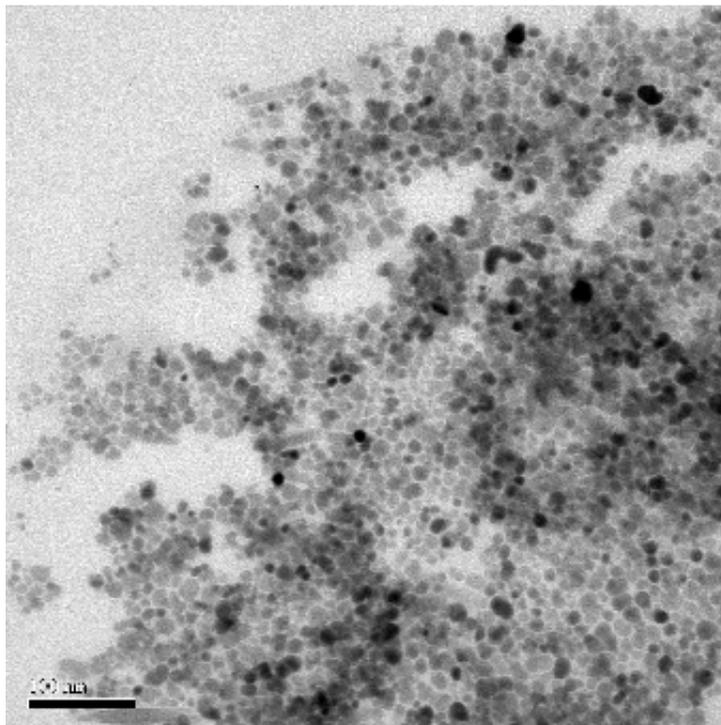


Figura 3.2 – Microscopia eletrônica da amostra de FMS.

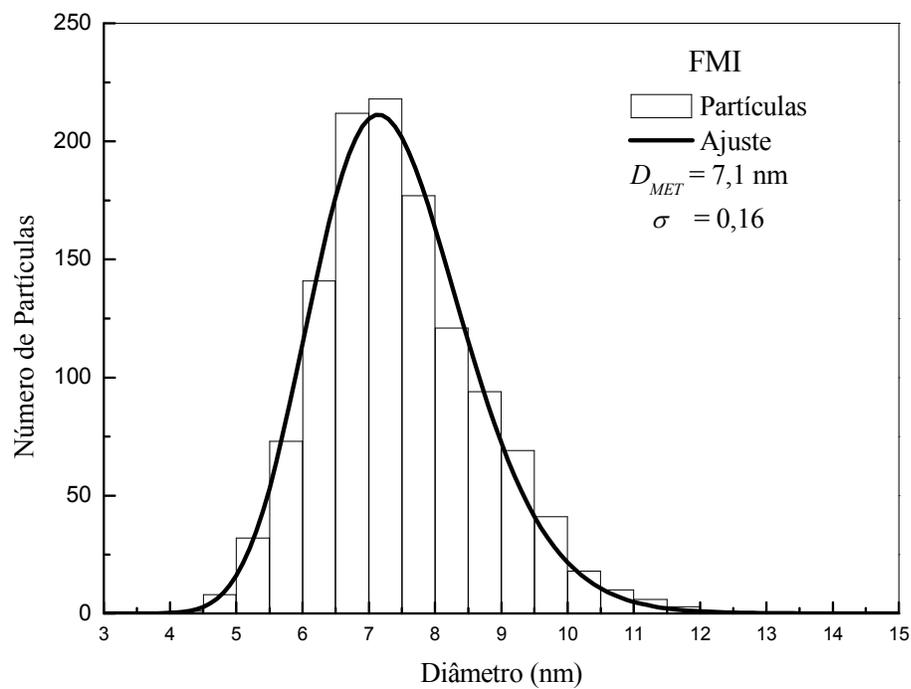


Figura 3.3 – Histograma da polidispersão das partículas de FMI obtidas por MET. A linha sólida representa o ajuste segundo a função de distribuição log-normal, dada pela equação 2.5.

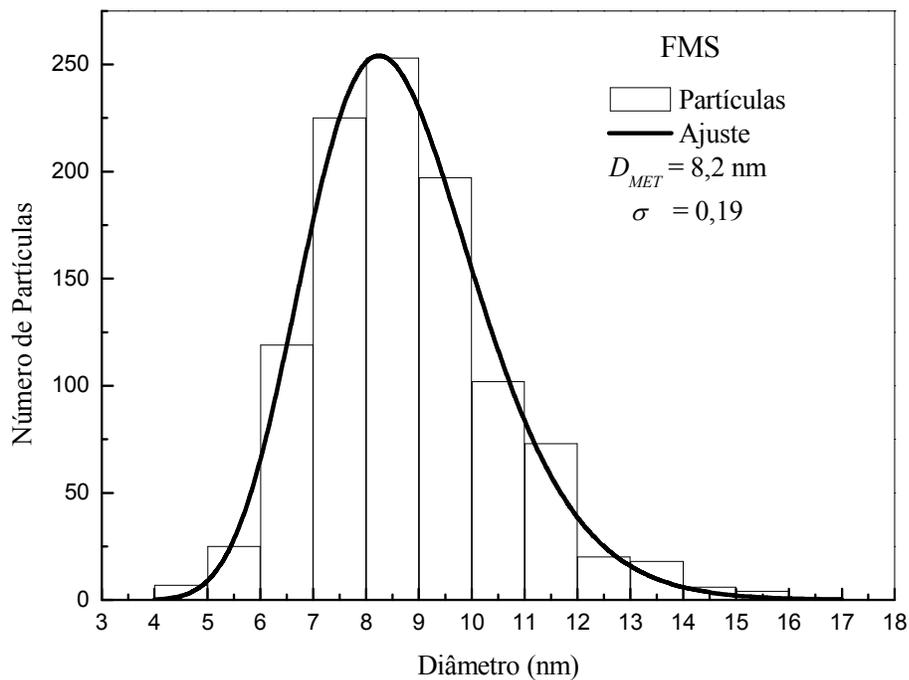


Figura 3.4 – Histograma da polidispersão das partículas de FMS obtidas por MET. A linha sólida representa o ajuste segundo a função de distribuição log-normal, dada pela equação 2.5.

A tabela 3.1 representa os valores encontrados para o diâmetro da partícula usando a equação 2.5.

Tabela 3.1 – Valores encontrados para o diâmetro médio e o desvio padrão das amostras utilizadas neste trabalho por MET.

Partícula	D_{MET}	σ
FMI	7,1 nm	0,16
FMS	8,2 nm	0,19

3.2 Difração de raios-X (DRX)

A linha sólida sobre os pontos experimentais nas figuras representam o melhor ajuste obtido por uma função Lorentziana para determinar a posição dos picos de raios-X e a largura à meia altura de cada pico.

Fluido magnético iônico (FMI)

Na avaliação dos espectros de difração de raios-X das nanopartículas suspensas no FMI, foram utilizadas as fichas JCPDS-ICDD (Joint Committee for Powder Diffraction Studies – International Centre for Diffraction Data), números 9-629 e 1346, para magnetita e maghemita, respectivamente. O diâmetro médio foi calculado com base na reflexão 311 da magnetita e maghemita utilizando a equação 2.6. A figura 3.5 mostra o difratograma deste FMI.

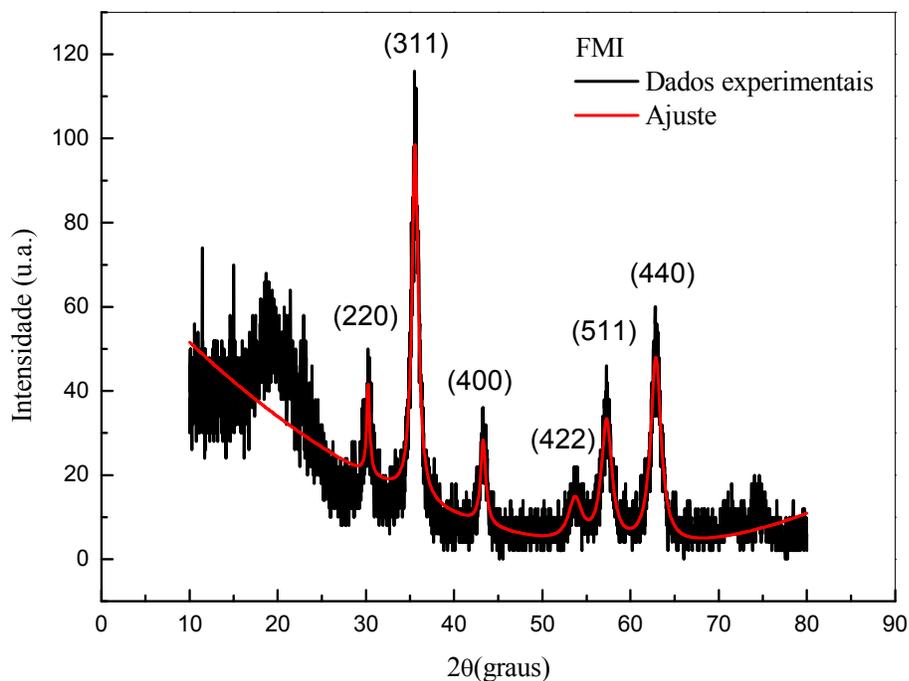


Figura 3.5 – Difratograma de raio-X das nanopartículas no FMI.

Fluido magnético surfactado (FMS)

Na avaliação dos espectros de difração de raios-X do FMS foram utilizadas as fichas JCPDS-ICDD (Joint Committee for Powder Diffraction Studies – International Centre for Diffraction Data), números 9-629 e 1346, para magnetita e maghemita, respectivamente. O diâmetro médio foi calculado com base na reflexão 311 da magnetita e maghemita utilizando a equação 2.6. A figura 3.6 mostra o difratograma deste FMS.

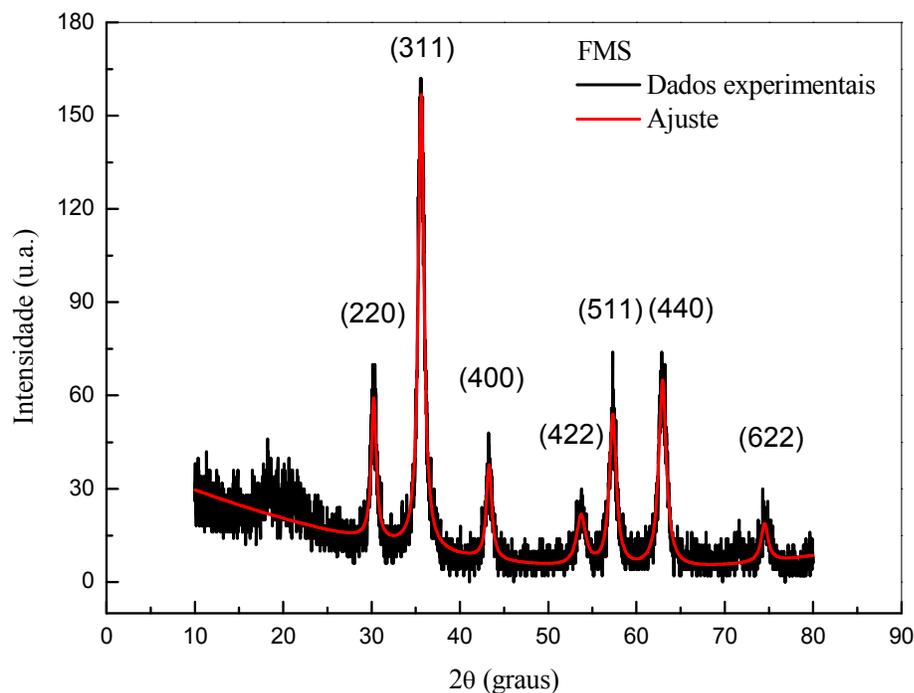


Figura 3.6 – Difratograma de raio-X das nanopartículas utilizadas no FMS.

Vermiculita natural

O diâmetro médio de nanopartículas incorporadas no mineral foi calculado com base na reflexão 311, correspondente à magnetita e/ou maghemita, para se saber quanto destes materiais já havia na estrutura da vermiculita natural e qual o diâmetro médio associado. Para isso, utilizamos a equação 2.6. A figura 3.7 mostra a reflexão identificada como 311 na vermiculita natural.

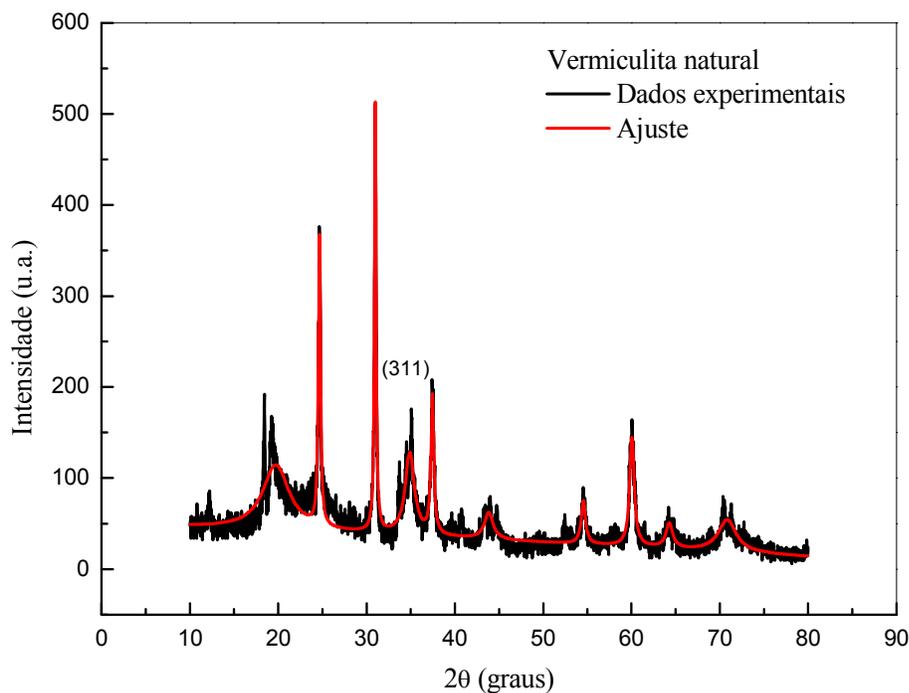


Figura 3.7 – Difratoograma de raio-X da vermiculita natural.

Vermiculita tratada com FMI

Na avaliação dos espectros de difração de raios-X da vermiculita tratada com FMI, foram utilizadas as fichas padrão da vermiculita, da magnetita e da maghemita com o objetivo de identificar os picos característicos. O diâmetro médio foi estimado com base na reflexão 311, da magnetita e/ou maghemita, utilizando a equação 2.6. A partir da análise do DRX é possível saber quanto deste material foi incorporado à vermiculita natural e qual o diâmetro médio. A figura 3.8 mostra o difratograma do nanocompósito.

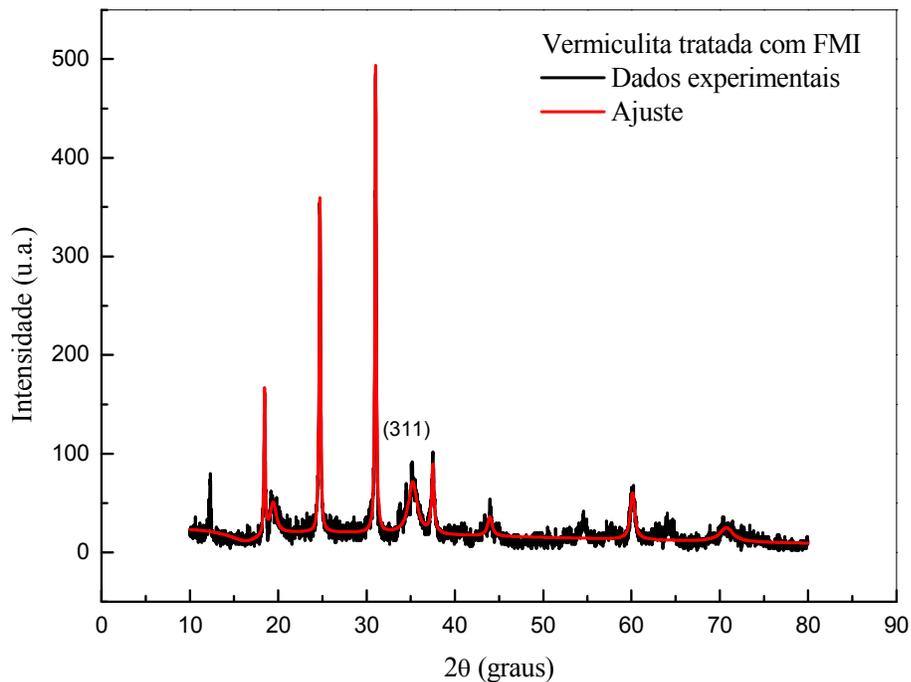


Figura 3.8 – Difratoograma de raios-X da amostra de vermiculita natural tratada com FMI.

Vermiculita tratada com FMI e silicone

Na avaliação dos espectros de difração de raios-X da vermiculita tratada com FMI e silicone, foram utilizadas as fichas padrão da vermiculita, da magnetita e da maghemita, com o objetivo de identificar os picos característicos. O diâmetro médio foi estimado com base na reflexão 311, correspondente à magnetita e/ou maghemita, utilizando a equação 2.6. A partir da análise do DRX é possível saber quanto deste material foi incorporado à vermiculita natural e qual o seu diâmetro médio. A figura 3.9 mostra o difratograma do nanocompósito.

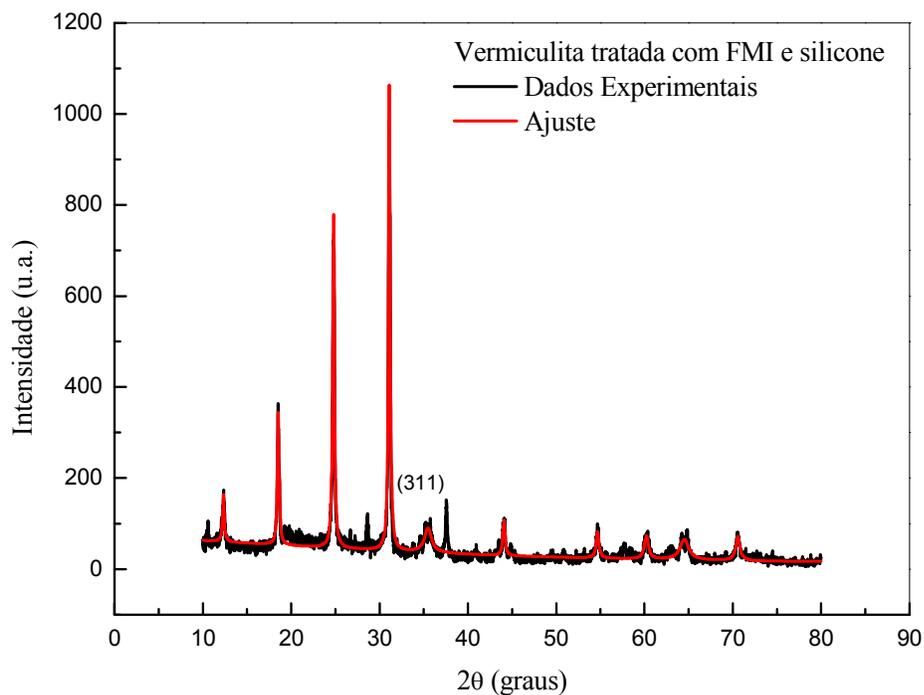


Figura 3.9 – Difratoograma de raios-X da amostra de vermiculita natural tratada com FMI e silicone.

Vermiculita tratada com FMS

Na avaliação dos espectros de difração de raios-X da vermiculita tratada com FMS, foram utilizadas as fichas padrão da vermiculita, da magnetita e da maghemita, com o objetivo de identificar os picos característicos. O diâmetro médio foi estimado com base na reflexão 311, da magnetita e/ou maghemita, utilizando a equação 2.6. A partir da análise do DRX é possível saber quanto deste material foi incorporado à vermiculita natural e qual o diâmetro médio. A figura 3.10 mostra o difratograma do nanocompósito.

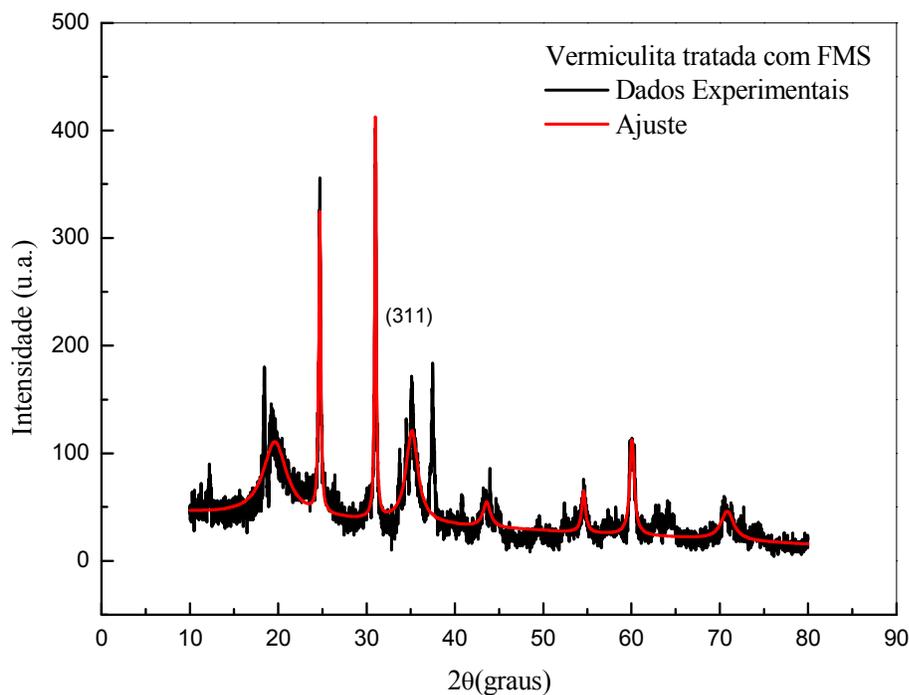


Figura 3.10 – Difratoograma de raios-X da amostra de vermiculita natural tratada com FMS.

Os valores dos diâmetros médios calculados utilizando-se a equação 2.6 estão na tabela 3.2. No difratograma de raios-X da vermiculita, comparando-se com a ficha padrão, observa-se picos característicos do mineral. Os dados da difração de raios-X da vermiculita natural estão na tabela 3.3. Os dados relativos ao FMI estão na tabela 3.4 e os dados relativos ao FMS estão na tabela 3.5. Os dados de DRX para as fases magnetita e maghemita são muito próximos não sendo possível somente através desta técnica obter uma conclusão sobre as fases, como observado nas fichas JCPDS-ICDD (Joint Committee for Powder Diffraction Studies – International Centre for Diffraction Data), números 9-629 e 1346, para magnetita e maghemita, respectivamente.

Tabela 3.2 – Valores encontrados para o diâmetro médio por difração de raios-X.

Nanopartículas	D _{RX} (nm)
Vermiculita natural	6,7
Fluido magnético iônico (FMI)	9,9
Fluido magnético surfactado (FMS)	11,0
Vermiculita tratada com FMI	7,2
Vermiculita tratada com FMS	5,2
Vermiculita tratada com FMI e silicone	8,7

Tabela 3.3 – Posição dos picos do difratograma de raios-X da amostra de vermiculita natural, comparados com os valores presentes na ficha padrão Elements of Optical Mineralogy, 2396 (1951) da vermiculita.

hkl	(020)	(008)	(0010)	(-133)	(0012)	(138)	(-244)	(060)
Vermiculita (padrão)	19,40	24,99	31,36	34,88	37,76	43,47	54,05	60,54
Vermiculita (amostra)	19,73	24,66	30,99	34,89	37,45	43,82	54,54	60,04

Tabela 3.4 – Posição dos picos do difratograma de raios-X do material investigado em suspensão na amostra do FMI, comparado com a ficha padrão JCPDS-ICDD (9-629) da magnetita (Fe_3O_4) e (1346) da maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$).

hkl	(220)	(311)	(400)	(422)	(511)	(440)
$\gamma-Fe_2O_3$ (2 θ)	30,24	35,63	43,28	53,73	57,27	62,92
Fe_3O_4 (2 θ)	30,09	35,42	43,05	53,39	56,94	62,51
FMI	30,26	35,58	43,29	53,72	57,29	62,87

Tabela 3.5 – Posição dos picos de difratograma de raios-X do material investigado em suspensão na amostra do FMS, comparado com a ficha padrão JCPDS-ICDD (9-629) da magnetita (Fe_3O_4) e (1346) da maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$).

hkl	(220)	(311)	(400)	(422)	(511)	(440)	(622)
$\gamma-Fe_2O_3$ (2 θ)	30,24	35,63	43,28	53,73	57,27	62,92	75,44
Fe_3O_4 (2 θ)	30,09	35,42	43,05	53,39	56,94	62,51	74,96
FMS	30,25	35,61	43,30	53,73	57,31	62,94	74,50

Tabela 3.6 – Posição dos picos de difratograma de raios-X do material investigado em suspensão nas amostras dos nanocompósitos, comparado com a ficha padrão JCPDS-ICDD (9-629) da magnetita (Fe_3O_4) e (1346) da maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$) e na ficha padrão Elements of Optical Mineralogy, 2396 (1951) da vermiculita.

hkl	(311)	(-133)	Ajuste
$\gamma-Fe_2O_3(2\theta)$	35,63		
$Fe_3O_4(2\theta)$	35,42		
Vermiculita (padrão)		34,88	
Vermiculita tratada com FMI			35,23
Vermiculita tratada com FMI e silicone			35,48
Vermiculita tratada com FMS			35,13

3.3 Espectroscopia Mössbauer de nanopartículas e nanocompósitos magnéticos

Amostras investigadas

Foram feitas medidas dos pós obtidos a partir dos fluidos magnéticos iônico (FMI) e surfactado (FMS), da vermiculita natural, da vermiculita tratada com FMI, da vermiculita tratada com FMI e silicone e da vermiculita tratada com FMS. As medidas Mössbauer dos fluidos magnéticos (FMI e FMS) foram realizadas na temperatura do nitrogênio líquido. Para as medidas Mössbauer dos pós das nanopartículas os respectivos fluidos magnéticos foram secos à vácuo por dois dias.

Os valores obtidos dos parâmetros hiperfínos, para o FMI, FMS, vermiculita natural, vermiculita tratada com FMI, vermiculita tratada com FMI e silicone e vermiculita tratada com FMS foram comparados com os parâmetros da literatura, sendo que estão de acordo.

As figuras 3.11 e 3.12 apresentam os espectros Mössbauer à temperatura ambiente e a nitrogênio líquido do pó obtido a partir do FMI, respectivamente. A figura 3.13 mostra o espectro Mössbauer do FMI congelado à temperatura do nitrogênio líquido. Os espectros Mössbauer apresentados nas figuras 3.11 e 3.12 foram ajustados com dois e três sextetos, respectivamente. O espectro Mössbauer apresentado na figura 3.13 foi ajustado com três sextetos. A tabela 3.7 apresenta os parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer.

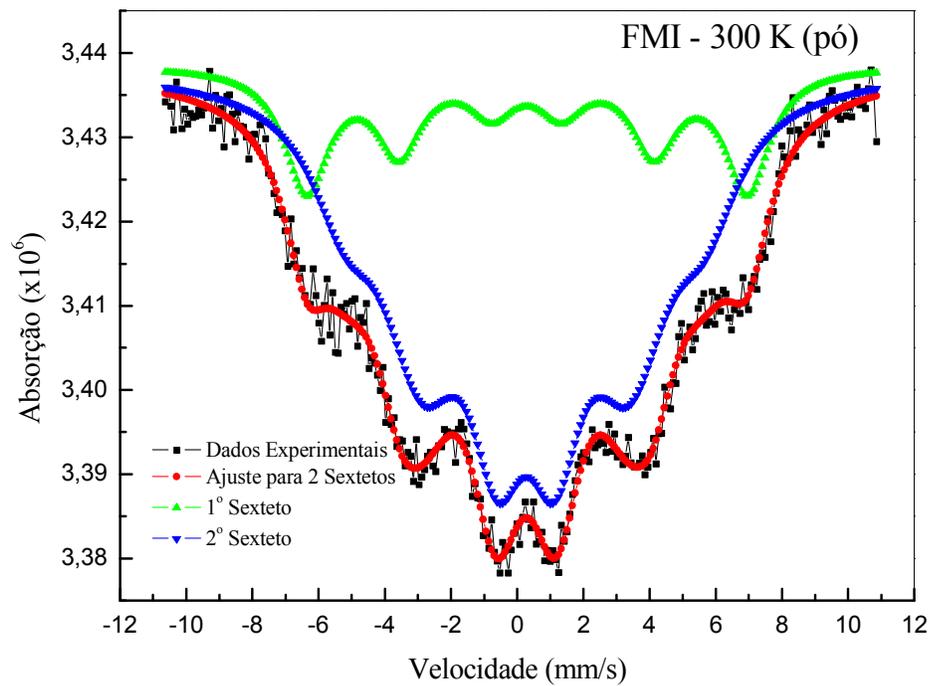


Figura 3.11 – Espectro Mössbauer à temperatura ambiente do pó obtido a partir do FMI.

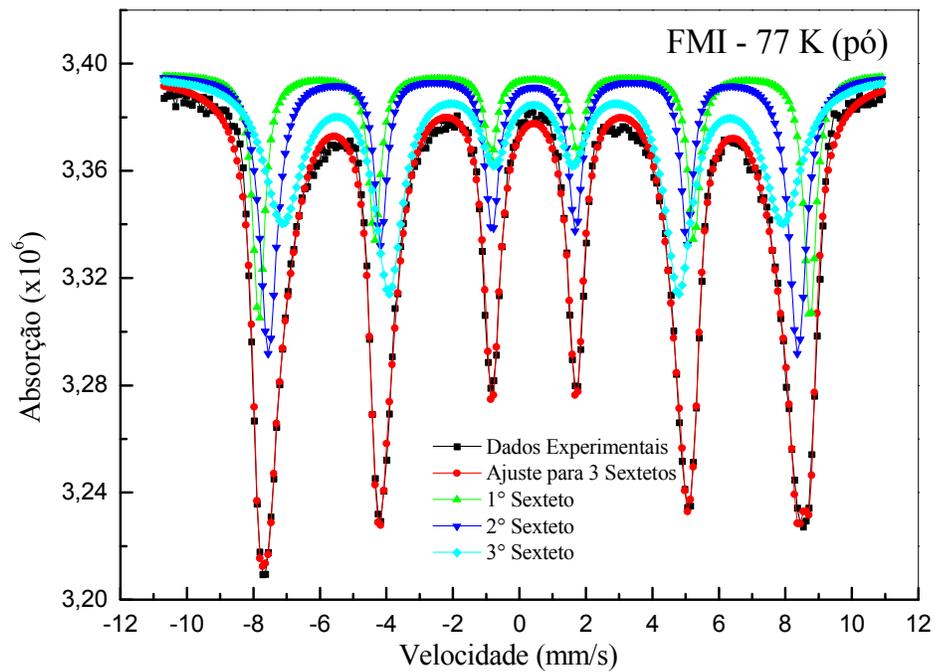


Figura 3.12 – Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido do pó obtido a partir do FMI.

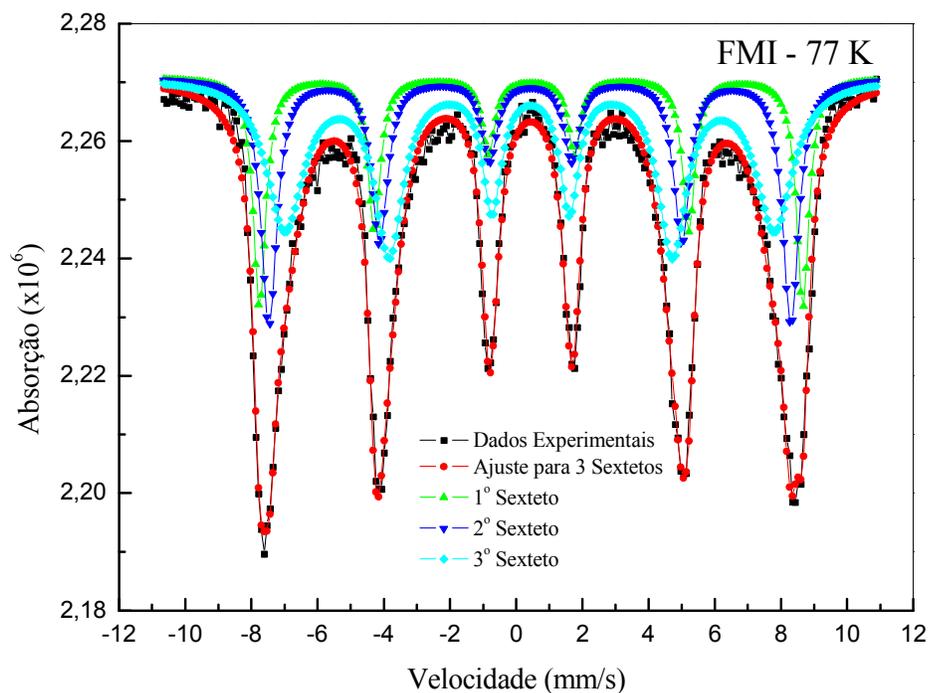


Figura 3.13 – Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido do FMI congelado.

Tabela 3.7 – Parâmetros Mössbauer relacionados ao FMI. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao α -Fe; QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A(%) = área relativa; S = sexteto.

T (K)	Sítio	IS $\delta \pm 0,04$ (mm/s)	QS $\Delta \pm 0,04$ (mm/s)	H $\pm 1,5$ (kOe)	A (%)	Fase/sítio
300 pó	1° S	0,29	0,01	414,1	21,0	γ - Fe ₂ O ₃
	2° S	0,26	-0,04	338,8	79,0	Fe ₃ O ₄
77 pó	1° S	0,45	0,00	515,5	21,1	γ - Fe ₂ O ₃
	2° S	0,43	-0,04	495,0	31,6	Fe ₃ O ₄
	3° S	0,42	-0,06	467,9	47,2	Fe ₃ O ₄
77 fluido congelado	1° S	0,45	-0,01	510,2	22,0	γ - Fe ₂ O ₃
	2° S	0,43	-0,03	490,2	29,6	Fe ₃ O ₄
	3° S	0,42	-0,06	459,8	48,4	Fe ₃ O ₄

(GREENWOOD, 1971; KUZMANN, 1998).

As figuras 3.14 e 3.15 apresentam os espectros Mössbauer à temperatura ambiente e a nitrogênio líquido do pó obtido a partir do FMS, respectivamente. A figura 3.16 mostra o espectro Mössbauer do FMS congelado à temperatura do nitrogênio líquido. Os espectros Mössbauer apresentados nas figuras 3.14 e 3.15 foram ajustados com dois sextetos e três sextetos, respectivamente. O espectro Mössbauer mostrado na figura 3.16 foi ajustado com um sexteto. A tabela 3.8 apresenta os parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer.

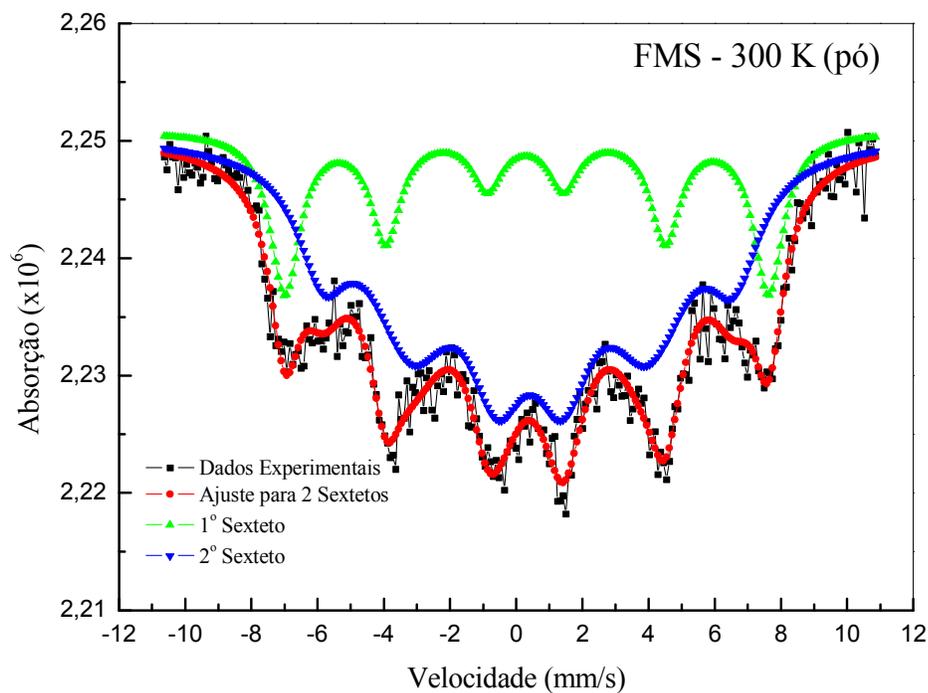


Figura 3.14 – Espectro Mössbauer à temperatura ambiente do pó obtido a partir do FMS.

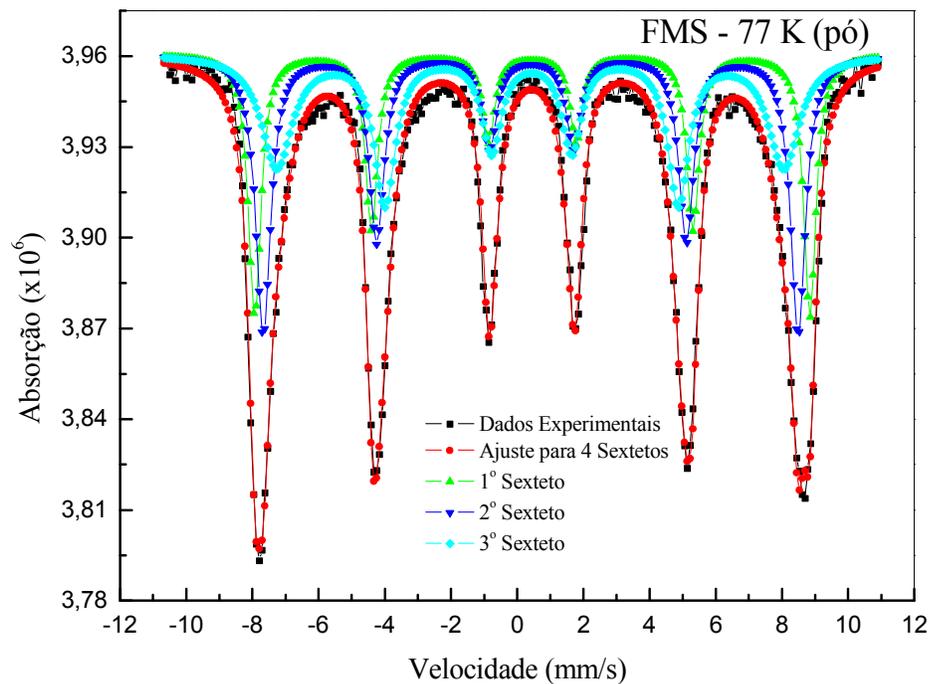


Figura 3.15 – Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido do pó obtido a partir do FMS.

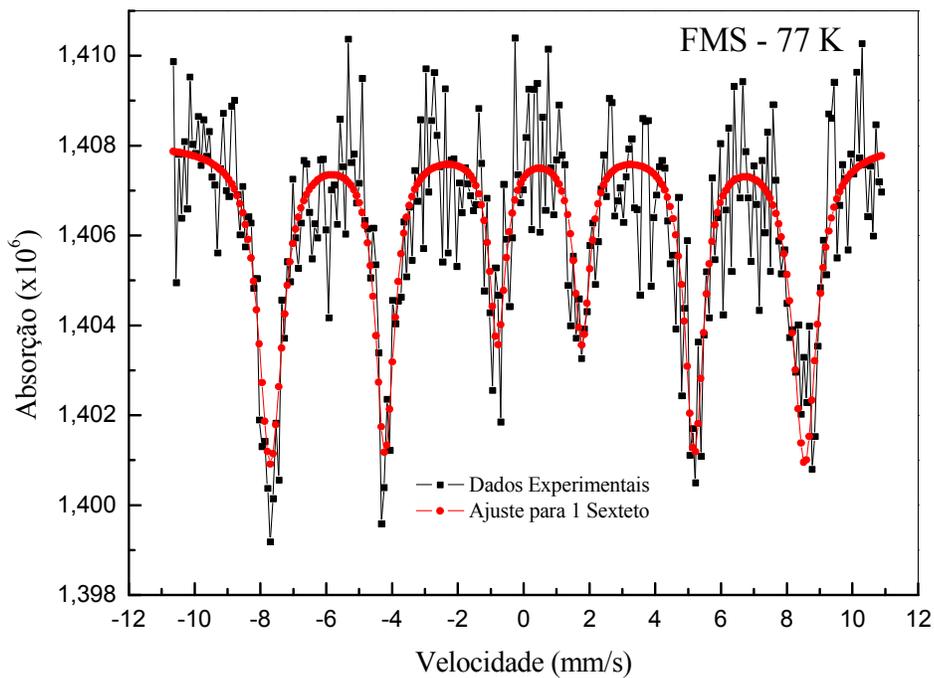


Figura 3.16 – Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido do FMS congelado.

Tabela 3.8 – Parâmetros Mössbauer relacionados ao FMS. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao α -Fe; QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A(%) = área relativa; S = sexteto.

T (K)	Sítio	IS $\delta \pm 0,04$ (mm/s)	QS $\Delta \pm 0,04$ (mm/s)	H $\pm 1,5$ (kOe)	A (%)	Fase/sítio
300 pó	1° S	0,30	0,04	454,2	23,6	γ - Fe ₂ O ₃
	2° S	0,40	-0,09	386,0	76,4	Fe ₃ O ₄
77 pó	1° S	0,46	0,00	521,6	27,8	γ - Fe ₂ O ₃
	2° S	0,42	-0,03	502,5	36,0	Fe ₃ O ₄
	3° S	0,42	-0,08	476,3	36,2	Fe ₃ O ₄
77 fluido congelado	S	0,46	-0,12	504,8	100	γ - Fe ₂ O ₃

(GREENWOOD, 1971; KUZMANN, 1998).

As figuras 3.17 e 3.18 apresentam os espectros Mössbauer à temperatura ambiente e a nitrogênio líquido do pó da vermiculita natural, respectivamente. Tanto a figura 3.17 quanto a figura 3.18 foram ajustadas com um sexteto e um dubleto. A tabela 3.9 apresenta os parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer.

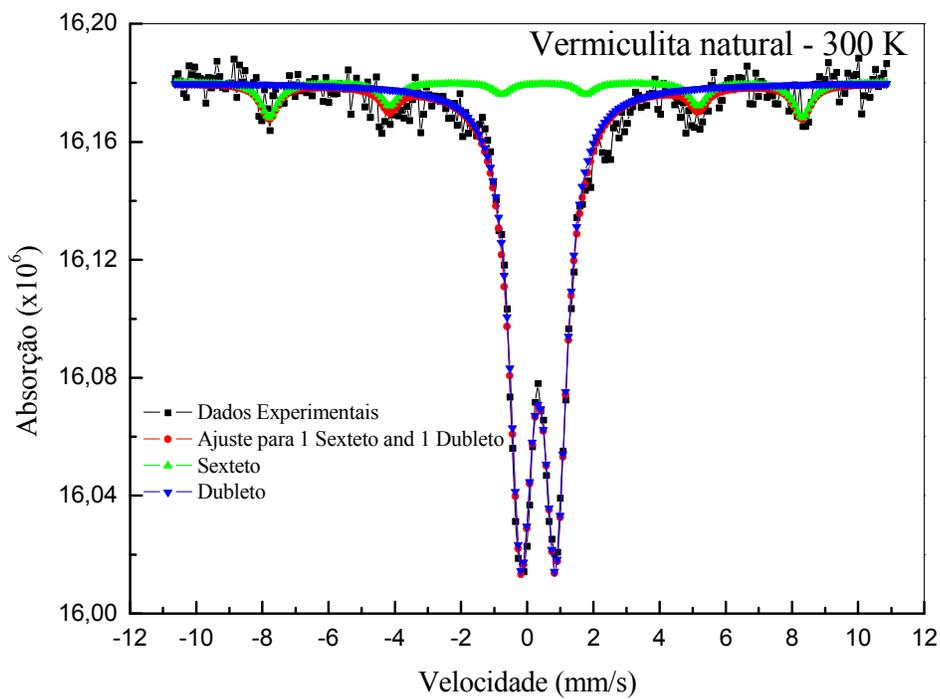


Figura 3.17 – Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da vermiculita natural.

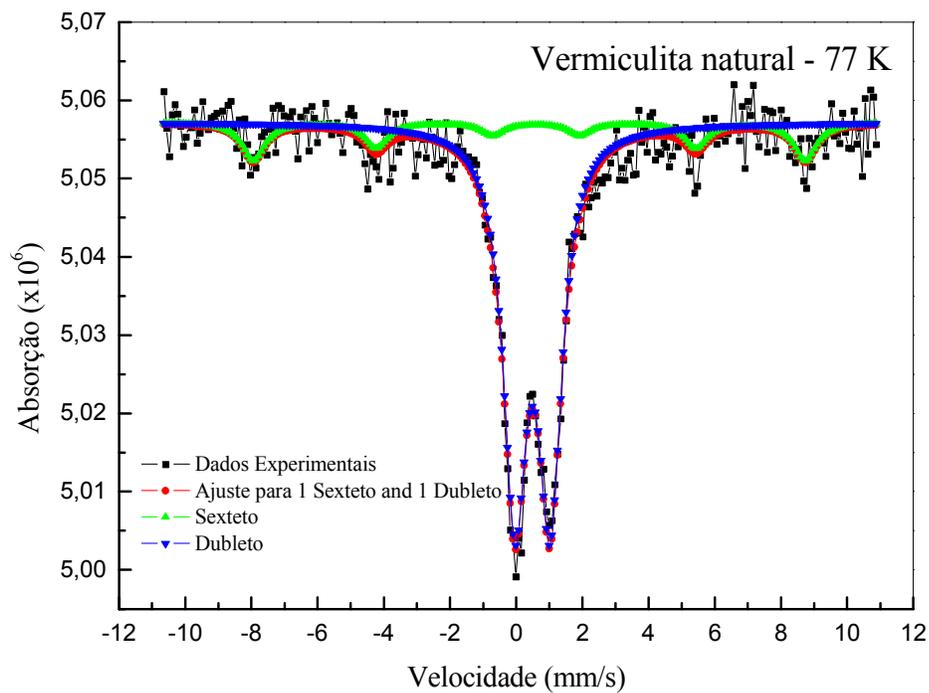


Figura 3.18 – Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido da vermiculita natural.

Tabela 3.9 – Parâmetros Mössbauer relacionados à vermiculita natural. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao α -Fe; QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A(%) = área relativa; S = sexteto; D = dubleto.

T (K)	Sítio	IS $\delta \pm 0,04$ (mm/s)	QS $\Delta \pm 0,04$ (mm/s)	H $\pm 1,5$ (kOe)	A (%)	Fase/sítio
300	S	0,38	-0,24	500,6	11,3	γ - Fe ₂ O ₃ ⁽¹⁾
	D	0,34	1,04		88,7	Vermiculita ⁽²⁾
77	S	0,50	-0,20	518,4	16,8	γ - Fe ₂ O ₃ ⁽¹⁾
	D	0,50	1,07		83,2	Vermiculita ⁽²⁾

⁽¹⁾COHEN, 1976), ⁽²⁾(TRIPATHI et al., 1978).

As figuras 3.19 e 3.20 apresentam os espectros Mössbauer à temperatura ambiente e a nitrogênio líquido do pó da vermiculita tratada com FMI, respectivamente. Tanto a figura 3.19 quanto a figura 3.20 foram ajustadas com dois sextetos e dois dubletos. A tabela 3.10 apresenta os parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer.

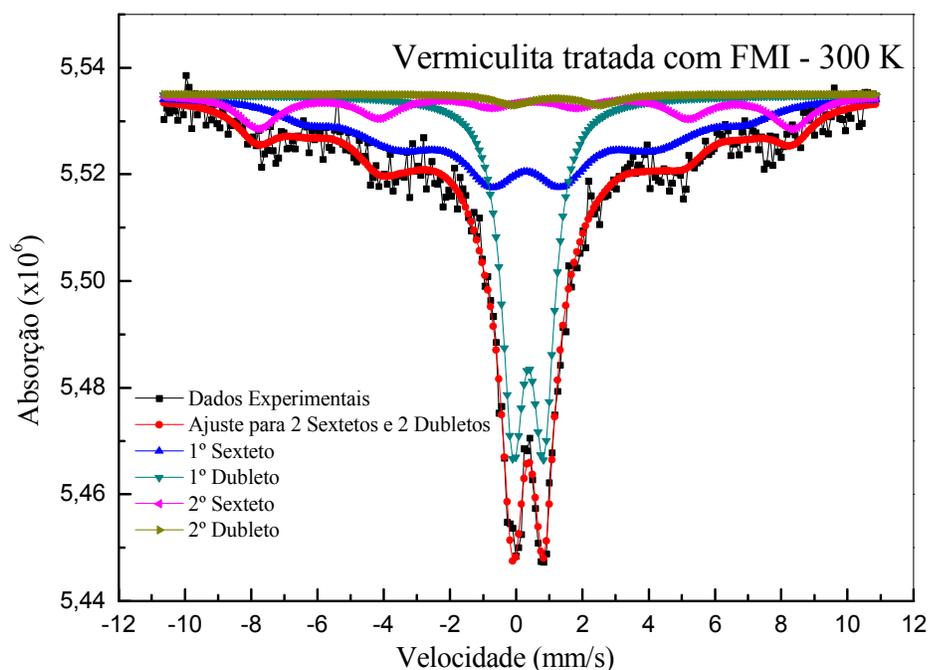


Figura 3.19 – Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da vermiculita tratada com FMI.

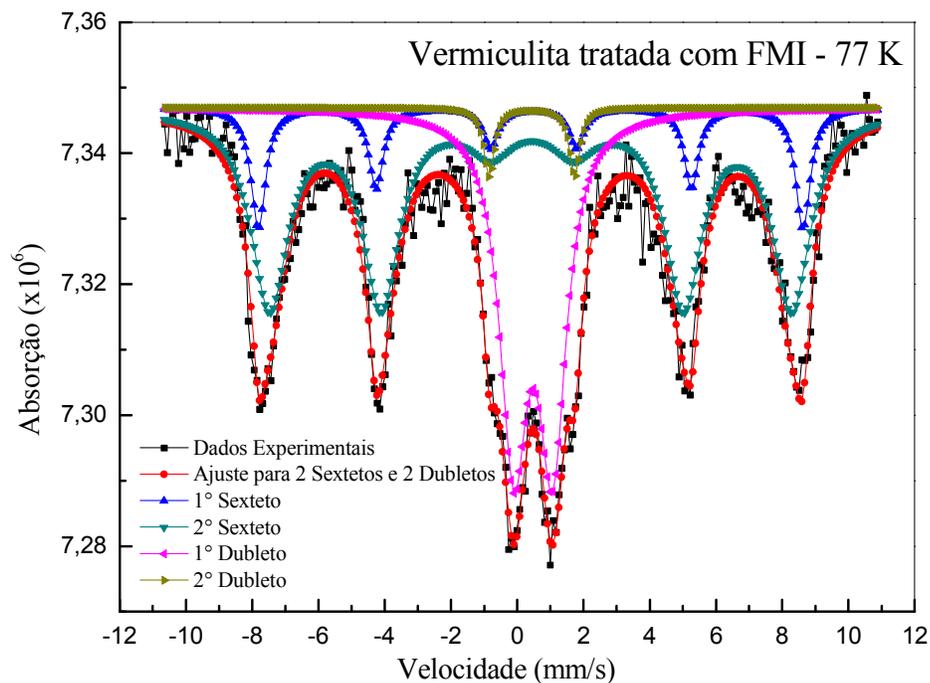


Figura 3.20 – Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido da vermiculita tratada com FMI.

Tabela 3.10 – Parâmetros Mössbauer relacionado à vermiculita tratada com FMI. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao α -Fe; QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A(%) = área relativa; S = sexteto; D = dubleto.

T (K)	Sítio	IS $\delta \pm 0,04$ (mm/s)	QS $\Delta \pm 0,04$ (mm/s)	H $\pm 1,5$ (kOe)	A (%)	Fase/sítio
300	1° S	0,30	0,00	413,9	45,7	γ - Fe ₂ O ₃ ⁽¹⁾
	2° S	0,38	-0,23	501,0	14,7	γ - Fe ₂ O ₃ (vermiculita) ⁽²⁾
	1° D	0,37	0,92		37,5	Vermiculita ⁽³⁾
	2° D	1,24	2,63		2,1	Fe ₃ O ₄ ⁽¹⁾
77	1° S	0,46	-0,10	511,2	12,0	γ - Fe ₂ O ₃ (vermiculita) ⁽²⁾
	2° S	0,43	-0,10	490,1	54,3	γ - Fe ₂ O ₃ ⁽¹⁾
	1° D	0,48	1,18		31,2	Vermiculita ⁽³⁾
	2° D	0,44	2,58		2,5	Fe ₃ O ₄ ⁽¹⁾

⁽¹⁾(GREENWOOD, 1971; KUZMANN, 1998), ⁽²⁾COHEN, 1976), ⁽³⁾(TRIPATHI et al., 1978).

As figuras 3.21 e 3.22 apresentam os espectros Mössbauer à temperatura ambiente e a nitrogênio líquido do pó da vermiculita tratada com FMI e silicone, respectivamente. Tanto a figura 3.21 quanto a figura 3.22 foram ajustadas com dois sextetos e dois dubletos. A tabela 3.11 apresenta os parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer.

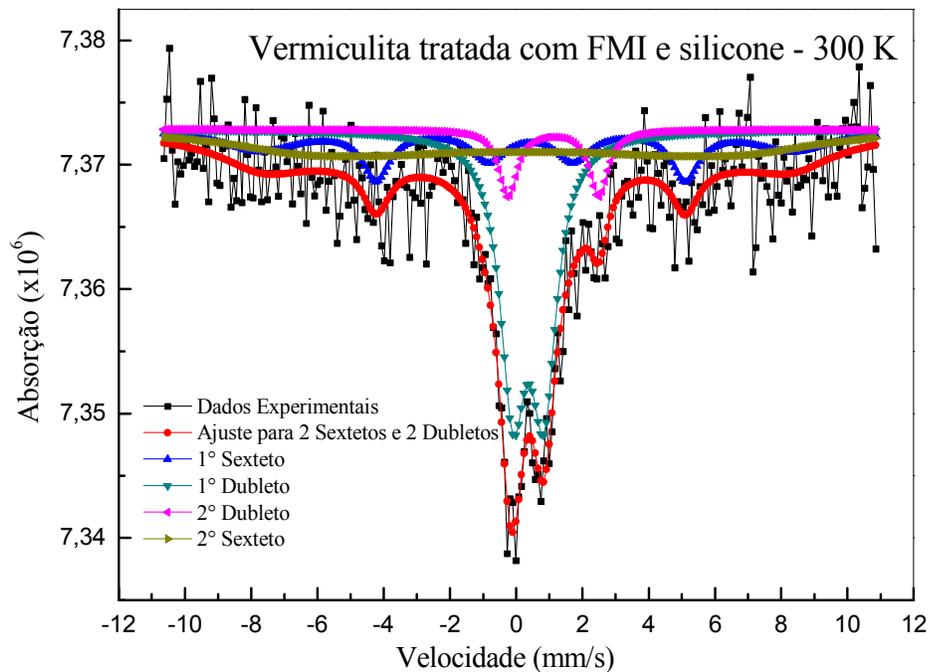


Figura 3.21 – Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da vermiculita tratada com FMI e silicone.

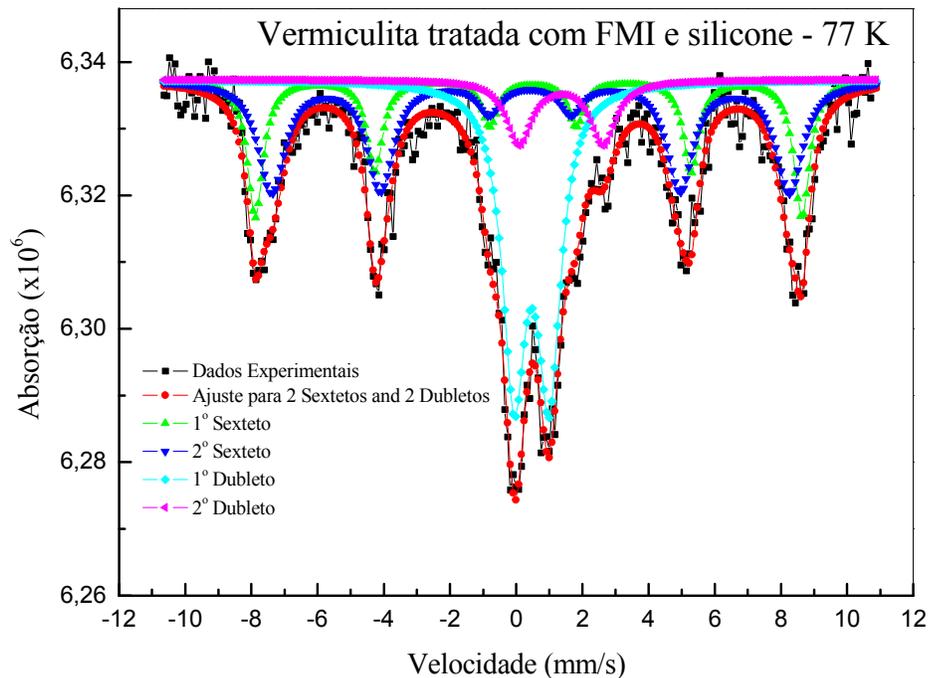


Figura 3.22 – Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido da vermiculita tratada com FMI e silicone.

Tabela 3.11 – Parâmetros Mössbauer relacionados à vermiculita tratada com FMI e silicone. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao α -Fe; QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A(%) = área relativa; S = sexteto; D = dubleto.

T (K)	Sítio	IS $\delta \pm 0,04$ (mm/s)	QS $\Delta \pm 0,04$ (mm/s)	H $\pm 1,5$ (kOe)	A (%)	Fase/sítio
300	1° S	0,39	-0,23	501,1	23,2	γ - Fe ₂ O ₃ (vermiculita) ⁽²⁾
	2° S	0,29	0,00	414,0	30,8	γ - Fe ₂ O ₃ ⁽¹⁾
	1° D	0,37	0,93		38,7	Vermiculita ⁽³⁾
	2° D	1,13	2,74		7,3	Fe ₃ O ₄ ⁽¹⁾
77	1° S	0,44	-0,13	513,3	22,6	γ - Fe ₂ O ₃ (vermiculita) ⁽²⁾
	2° S	0,43	0,02	486,3	33,9	γ - Fe ₂ O ₃ ⁽¹⁾
	1° D	0,47	1,07		35,2	Vermiculita ⁽³⁾
	2° D	1,36	2,54		8,3	Fe ₃ O ₄ ⁽¹⁾

⁽¹⁾(GREENWOOD, 1971; KUZMANN, 1998), ⁽²⁾COHEN, 1976), ⁽³⁾(TRIPATHI et al., 1978).

As figuras 3.23 e 3.24 apresentam os espectros Mössbauer à temperatura ambiente e a nitrogênio líquido do pó da vermiculita tratada com FMS, respectivamente. Tanto a figura 3.23 quanto a figura 3.24 foram ajustadas com dois sextetos e dois dubletos. A tabela 3.12 apresenta os parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer.

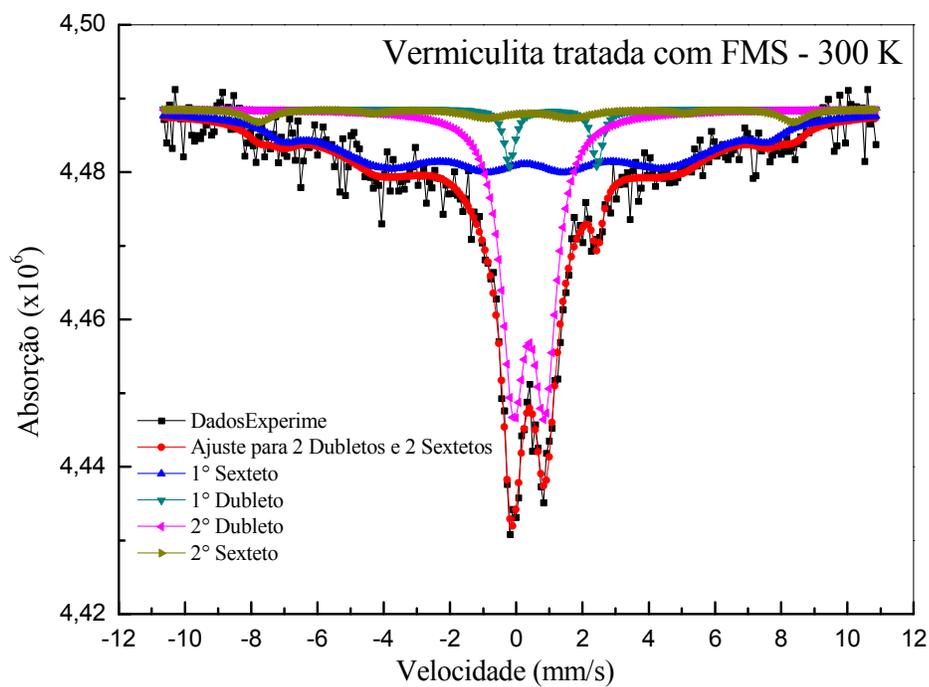


Figura 3.23 – Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da vermiculita tratada com FMS.

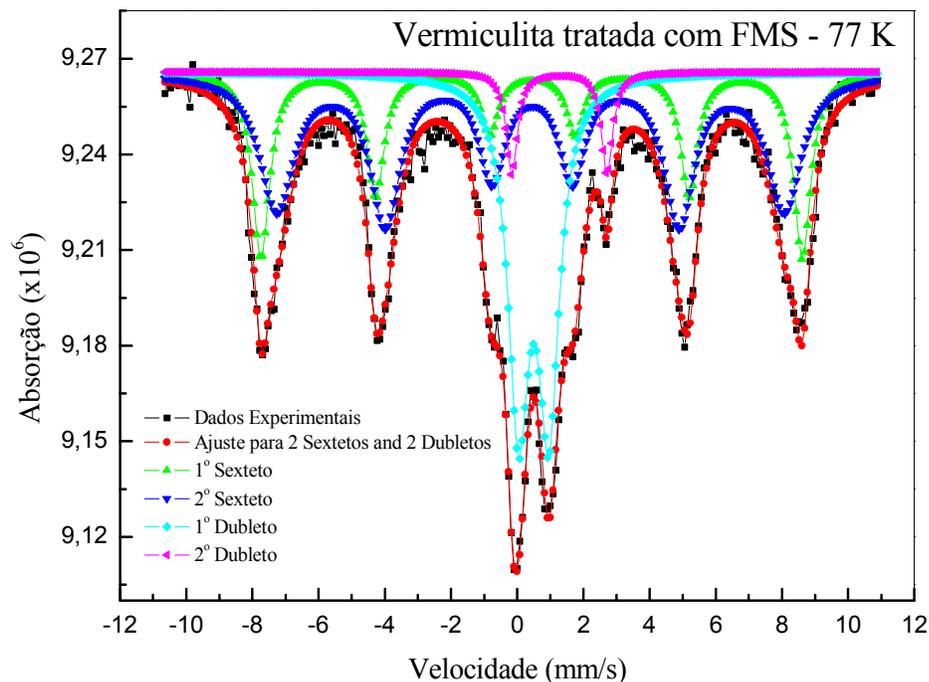


Figura 3.24 – Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido da vermiculita tratada com FMS.

Tabela 3.12 – Parâmetros Mössbauer relacionados à vermiculita tratada com FMS. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao α -Fe; QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A(%) = área relativa; S = sexteto; D = dubleto.

T (K)	Sítio	IS $\delta \pm 0,04$ (mm/s)	QS $\Delta \pm 0,04$ (mm/s)	H $\pm 1,5$ (kOe)	A (%)	Fase/sítio
300	1° S	0,29	0,013	454,7	52,8	γ - Fe ₂ O ₃ ⁽¹⁾
	2° S	0,38	-0,24	502,0	4,8	γ - Fe ₂ O ₃ (vermiculita) ⁽²⁾
	1° D	1,13	2,65		3,7	Fe ₃ O ₄ ⁽¹⁾
	2° D	0,39	0,95		38,7	Vermiculita ⁽³⁾
77	1° S	0,45	-0,02	508,5	24,3	γ - Fe ₂ O ₃ (vermiculita) ⁽²⁾
	2° S	0,43	-0,10	476,9	44,8	γ - Fe ₂ O ₃ ⁽¹⁾
	1° D	0,50	0,92		26,6	Vermiculita ⁽³⁾
	2° D	1,28	2,88		4,3	Fe ₃ O ₄ ⁽¹⁾

⁽¹⁾(GREENWOOD, 1971; KUZMANN, 1998), ⁽²⁾COHEN, 1976), ⁽³⁾(TRIPATHI et al., 1978).

3.4 Análise

Fluido magnético iônico (FMI)

O fluido magnético iônico (FMI) investigado neste trabalho foi produzido a partir de nanopartículas de maghemita que, por sua vez, foram obtidas por oxidação de nanopartículas de magnetita. O espectro Mössbauer do pó obtido a partir do FMI à temperatura ambiente (figura 3.11) foi ajustado com dois sextetos; um sexteto com campo hiperfino e deslocamento isomérico maiores e outro sexteto com campo hiperfino e deslocamento isomérico menores. Como a proporção de íons metálicos por sítio não é característica da estrutura espinélio, pois apresenta uma razão muito diferente da razão 2:1, podemos argumentar sobre a presença de duas fases, visto que na estrutura espinélio o sítio tetraédrico deveria apresentar cerca de duas vezes mais íons que o sítio octaédrico. Sugerimos que uma das fases representa a magnetita e a outra fase representa a maghemita. A maghemita só apresenta Fe^{3+} , sendo o espectro Mössbauer ajustado apenas com um sexteto. Já a magnetita, por apresentar Fe^{2+} e Fe^{3+} , apresenta dois sextetos Mössbauer. Porém, à temperatura ambiente, torna-se difícil, para a magnetita, distinguir um sexteto do outro devido à proximidade dos valores dos campos hiperfinos, não sendo possível resolvê-los nessa temperatura. Reduzindo-se a temperatura a nitrogênio líquido observamos que o sexteto com maior deslocamento isomérico e maior campo hiperfino manteve seu percentual praticamente constante, enquanto que o sexteto com menor deslocamento isomérico e menor campo hiperfino desdobrou-se em dois sextetos, com campos hiperfinos e deslocamentos isoméricos menores, caracterizando os dois sítios da magnetita na amostra investigada. Com base nessa informação relacionamos, à temperatura ambiente, o sexteto com menor percentual à maghemita e o sexteto com maior percentual à magnetita.

No caso da amostra de pó obtida a partir do FMI, reduzindo-se a temperatura a nitrogênio líquido (77K) (figura 3.12) observa-se que o sexteto relacionado à maghemita não altera a sua área relativa, além de continuar sendo o sexteto com campo hiperfino e deslocamento isomérico maiores. No entanto, o sexteto relacionado à magnetita, que à temperatura ambiente apresentava os dois sítios magneticamente indistinguíveis, desdobra-se em dois sextetos observáveis a nitrogênio líquido, com campos hiperfinos e deslocamentos isoméricos menores. Nesse caso, a soma das áreas relativas dos dois sextetos relaciona-se com o sexteto identificado à temperatura ambiente. Reduzindo-se a temperatura da amostra a nitrogênio líquido espera-se observar dois sextetos relacionados à magnetita, revelando uma

proporção de área de 2:1. No entanto, possivelmente devido à presença de vacâncias e/ou leve fuga de estequiometria, a proporção de 2:1 não foi observada. Observa-se que o campo hiperfino da amostra de pó obtido a partir do FMI aumenta com a diminuição da temperatura, sendo esse comportamento característico de materiais magnéticos. O aumento do campo hiperfino é também característico do aumento do tamanho da nanopartícula; sendo observado no espectro Mössbauer da amostra do FMI congelado (figura 3.13) à temperatura de nitrogênio líquido. Neste caso, os valores dos campos hiperfinos observados são menores para o FMI líquido congelado a 77K que os valores observados na amostra de pó obtido a partir do FMI a esta temperatura, pois as nanopartículas que estão presentes no FMI estão em contato direto com o solvente aquoso, havendo assim um processo lento de corrosão, tornando as partículas menores que aquelas em estado pó (MORAIS, 1982).

Levando em consideração o deslocamento isomérico associado à amostra utilizada na produção do FMI, observa-se um aumento no valor desse parâmetro com a diminuição da temperatura, tanto para a amostra no estado pó quanto para a amostra no estado de fluido congelado, de acordo com os dados encontrados na literatura (GREENWOOD, 1971; KUZMANN, 1998). À temperatura ambiente o valor do desdobramento quadrupolar associado à maghemita é pequeno e positivo, indicando uma leve expansão do arranjo de átomos de oxigênio em torno do sítio metálico. Já o valor do desdobramento quadrupolar associado à magnetita é negativo, um pouco maior que os valores observados para a maghemita, caracterizando uma compressão do arranjo dos átomos de oxigênio em torno do sítio metálico. Quando se diminui a temperatura a nitrogênio líquido observa-se que o valor do desdobramento quadrupolar associado à maghemita e a magnetita não variaram de forma significativa. Os valores obtidos dos parâmetros hiperfinos para o FMI foram comparados com os parâmetros da literatura, sendo que estão de acordo (GREENWOOD, 1971; KUZMANN, 1998).

Fluido magnético surfactado (FMS)

O fluido magnético surfactado (FMS) investigado neste trabalho foi produzido a partir de nanopartículas de maghemita que, por sua vez, foram obtidas por oxidação de nanopartículas de magnetita. O espectro Mössbauer do pó obtido a partir do FMS à temperatura ambiente (figura 3.14) foi ajustado com dois sextetos. Como a proporção de íons metálicos por sítio não é característica da estrutura espinélio, pois apresenta uma razão muito

diferente da razão 2:1, podemos argumentar sobre a presença de duas fases conforme discutido no FMI. Sugerimos que uma das fases representa a magnetita e a outra fase representa a maghemita. A maghemita apresenta somente Fe^{3+} sendo o espectro Mössbauer ajustado com um sexteto. Já a magnetita, por apresentar Fe^{2+} e Fe^{3+} , apresenta dois sextetos Mössbauer. Porém, no caso da magnetita à temperatura ambiente, torna-se difícil distinguir um sexteto do outro devido à proximidade dos valores dos campos hiperfinos, não sendo possível resolvê-los nessa temperatura. Reduzindo-se a temperatura a nitrogênio líquido observamos que o sexteto com menor deslocamento isomérico e maior campo hiperfino manteve seu percentual praticamente constante, enquanto que o sexteto com maior deslocamento isomérico e menor campo hiperfino desdobrou-se em dois sextetos com campos hiperfinos e deslocamentos isoméricos menores, caracterizando os dois sítios da magnetita na amostra investigada. Com base nessa informação relacionamos à temperatura ambiente o sexteto com menor percentual à maghemita e o sexteto com maior percentual à magnetita.

No caso da amostra de pó do FMS figura 3.15 reduzindo-se a temperatura a nitrogênio líquido observa-se que o sexteto relacionado à maghemita não alterou sua área de forma significativa, além de continuar sendo o sexteto com campo hiperfino maior. No entanto, o sexteto relacionado à magnetita, que a temperatura ambiente apresentou os dois sítios magneticamente indistinguíveis, desdobra-se em dois sextetos observáveis a nitrogênio líquido com campo hiperfino e deslocamento isomérico menores. Nesse caso, a soma das áreas relativas dos dois sextetos relaciona-se com o sexteto identificado à temperatura ambiente. Reduzindo-se a temperatura da amostra a nitrogênio líquido espera-se observar dois sextetos relacionados à magnetita, revelando uma proporção de área de 2:1. No entanto devido à presença de vacâncias e/ou leve fuga de estequiometria, a proporção de 2:1 não foi observada. Observa-se que o campo hiperfino do pó obtido a partir do FMS aumenta com a diminuição da temperatura, sendo esse comportamento característico de materiais magnéticos. O aumento do campo hiperfino é também característico do aumento do tamanho da nanopartícula. A presença da cobertura molecular pode aumentar ou diminuir o ordenamento magnético; sendo esse efeito observado no espectro Mössbauer (DAOU, 2008).

Levando em consideração o deslocamento isomérico do pó obtido a partir do FMS, observa-se um aumento no valor desse parâmetro com a diminuição da temperatura, que está de acordo com os dados encontrados na literatura (GREENWOOD, 1971; KUZMANN, 1998). A temperatura ambiente o valor do desdobramento quadrupolar associado à maghemita é pequeno e positivo indicando uma leve expansão do arranjo de átomos de oxigênio em torno

do sítio metálico. Nessa mesma temperatura o valor do deslocamento quadrupolar associado à magnetita é negativo, um pouco maior que o valor observado para a maghemita, caracterizando uma compressão do arranjo de átomos de oxigênio em torno do sítio metálico. Assim, enquanto um sítio se expande o outro se contrai. Quando diminuimos a temperatura a nitrogênio líquido observa-se que o valor do desdobramento quadrupolar associado à maghemita e a magnetita não variaram significativamente quando comparado com o valor à temperatura ambiente. Os valores obtidos dos parâmetros hiperfinos, para o FMS foram comparados com os parâmetros da literatura, sendo que estão de acordo (GREENWOOD, 1971; KUZMANN, 1998).

Vermiculita natural

Os parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer da amostra de vermiculita natural indicam a presença de duas fases, que foram também confirmadas por Silva (SILVA, 2009) em seu estudo de magnetização deste mesmo material. O espectro Mössbauer à temperatura ambiente (figura 3.17) foi ajustado com um dubleto e um sexteto. A fase ajustada com o dubleto representa a vermiculita e seus parâmetros hiperfinos concordam com a literatura (TRIPATHI et al., 1978). A fase que representa o sexteto descreve a presença da maghemita na vermiculita natural. A maghemita presente na vermiculita não faz parte da estrutura natural da vermiculita, sendo incorporada naturalmente devido a sua presença na natureza. Seus parâmetros hiperfinos da maghemita concordam com a literatura (COHEN, 1976).

À temperatura de nitrogênio líquido o espectro Mössbauer da vermiculita natural (figura 3.18) também apresenta duas fases e foi ajustado com um dubleto e um sexteto. A fase ajustada com o dubleto representa a vermiculita, como visto à temperatura ambiente. A fase que representa o sexteto descreve a presença da maghemita incorporada na vermiculita natural. O valor do campo hiperfino aumentou com a diminuição da temperatura, conforme esperado. O percentual do dubleto, à temperatura ambiente, é bem maior que o percentual do sexteto na vermiculita natural. Reduzindo-se a temperatura a nitrogênio líquido não observamos uma mudança significativa com relação ao percentual do dubleto e do sexteto para a vermiculita natural confirmando os dados obtidos à temperatura ambiente.

O valor do desdobramento quadrupolar do dubleto, à temperatura ambiente, é elevado e positivo e do sexteto é pequeno e negativo. Reduzindo-se a temperatura da amostra a

nitrogênio líquido o que se observa é que os valores associados ao dubleto e ao sexteto permaneceram praticamente inalterados. Observa-se um aumento no valor do deslocamento isomérico com a redução da temperatura a nitrogênio líquido, para o dubleto e para o sexteto, o que está de acordo com os dados encontrados na literatura (GREENWOOD, 1971; KUZMANN, 1998). Os parâmetros hiperfinos à temperatura de nitrogênio líquido concordam com os dados à temperatura ambiente. Os valores obtidos dos parâmetros hiperfinos, para a vermiculita natural foram comparados com os parâmetros da literatura, sendo que estão de acordo (GREENWOOD, 1971; KUZMANN, 1998).

Vermiculita tratada com FMI

O espectro Mössbauer da amostra de vermiculita tratada com FMI, à temperatura ambiente (figura 3.19), foi ajustado com dois sextetos e dois dubletos. Comparando-se os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos para o FMI e para a vermiculita natural conclui-se que o sexteto com deslocamento isomérico maior e campo hiperfino maior descreve a fase magnética presente na vermiculita natural. O segundo sexteto foi relacionado à maghemita, este com deslocamento isomérico menor e campo hiperfino menor. O sexteto relacionado à vermiculita é o sexteto com menor percentagem e o sexteto relacionado à maghemita é o sexteto que apresenta a maior percentagem. Os valores dos campos hiperfinos mantiveram-se praticamente constante ao compararmos o campo hiperfino da vermiculita natural e do FMI com os campos hiperfinos do nanocompósito. Sugerimos que o dubleto com maior percentagem está relacionado à vermiculita. O outro dubleto, com menor percentagem, foi caracterizado como sendo a magnetita em sua fase superparamagnética.

À temperatura ambiente (300 K) o valor do desdobramento quadrupolar do sexteto associado ao nanocompósito baseado na vermiculita praticamente não variou quando comparado ao valor observado para o mineral vermiculita natural. O valor do desdobramento quadrupolar associado à maghemita no nanocompósito manteve seu valor praticamente constante quando comparada com a estrutura presente no FMI. O valor do desdobramento quadrupolar do dubleto relacionado ao nanocompósito baseado na vermiculita, à temperatura ambiente, diminuiu quando comparamos ao valor observado na vermiculita natural. À temperatura ambiente os valores dos parâmetros hiperfinos (deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e campo hiperfino) associados ao mineral vermiculita natural e ao nanocompósito à base de vermiculita praticamente não variaram. O valor do deslocamento

isomérico do dubleto no nanocompósito à base de vermiculita teve um pequeno aumento quando comparado ao valor encontrado no mineral vermiculita natural. Os valores dos parâmetros hiperfinos dos sextetos associados à maghemita no nanocompósito e na amostra de pó obtida a partir do FMI praticamente não foram alterados.

À temperatura de nitrogênio líquido (77 K) o espectro Mössbauer da vermiculita tratada com FMI (figura 3.20) foi ajustado com dois dubletos e dois sextetos. Comparando os ajustes Mössbauer obtidos para o pó do FMI e para a vermiculita natural, sugere-se que o sexteto com maior campo hiperfino e maior deslocamento isomérico esteja relacionado à matriz de vermiculita. O outro sexteto relaciona-se à maghemita, este com menor campo hiperfino e menor deslocamento isomérico. O sexteto relacionado à vermiculita é o sexteto que apresenta a menor percentagem e o sexteto relacionado à maghemita é o sexteto que apresenta a maior percentagem. Esta análise confirma os dados Mössbauer obtidos para o nanocompósito à temperatura ambiente. Observa-se que o campo hiperfino do nanocompósito aumentou com a diminuição da temperatura a nitrogênio líquido, sendo este o comportamento característico de materiais magnéticos nanoparticulados. As percentagens obtidas dos ajustes Mössbauer a nitrogênio líquido da vermiculita tratada com FMI não variou significativamente comparando com as percentagens obtidas deste material à temperatura ambiente.

À temperatura de nitrogênio líquido (77 K) o valor do desdobramento quadrupolar do sexteto associado à vermiculita no nanocompósito diminuiu em valor absoluto quando comparado com o valor observado à temperatura ambiente, mas continua negativo, caracterizando uma leve contração nesse sítio. A temperatura de nitrogênio líquido o valor do desdobramento quadrupolar associado à maghemita no nanocompósito aumentou em valor absoluto quando comparado com o valor observado à temperatura ambiente, caracterizando uma contração no sítio metálico. O valor do desdobramento quadrupolar do dubleto relacionado à vermiculita no nanocompósito, à temperatura ambiente, diminuiu quando comparado ao valor observado na vermiculita natural à temperatura ambiente, caracterizando uma contração no sítio metálico. À temperatura de nitrogênio líquido observa-se um aumento no valor com a diminuição da temperatura do deslocamento isomérico associado ao dubleto e ao sexteto da vermiculita no nanocompósito. O valor do deslocamento isomérico do sexteto associado à maghemita do nanocompósito formado teve um aumento, o que está de acordo com a literatura. Os valores obtidos dos parâmetros hiperfinos, para a vermiculita tratada com FMI foram comparados com os parâmetros da literatura, sendo que estão de acordo (GREENWOOD, 1971; KUZMANN, 1998).

Vermiculita tratada com FMI e silicone

A amostra de vermiculita natural foi imersa em óleo de silicone seguida da adição do FMI pelo tempo suficiente para a adsorção das nanopartículas no mineral para obtenção do nanocompósito. A amostra de vermiculita tratada com FMI e silicone, à temperatura ambiente (figura 3.21), foi ajustado com dois sextetos e dois dubletos. Comparando-se os valores obtidos para o FMI e para a vermiculita natural conclui-se que o sexteto com deslocamento isomérico maior e campo hiperfino maior descreve a fase magnética presente na vermiculita natural. O segundo sexteto foi relacionado à maghemita, este com deslocamento isomérico menor e campo hiperfino menor. O sexteto relacionado à vermiculita é o sexteto com menor percentagem e o sexteto relacionado à maghemita é o sexteto que apresenta a maior percentagem. Os valores dos campos hiperfinos mantiveram-se praticamente constante ao compararmos o campo hiperfino da vermiculita natural e do FMI com os campos hiperfinos do nanocompósito. Sugerimos que o dubleto com maior percentagem está relacionado à vermiculita. O outro dubleto, com menor percentagem, foi caracterizado como sendo à magnetita em sua fase superparamagnética.

À temperatura ambiente (300 K) o valor do desdobramento quadrupolar do sexteto associado ao nanocompósito baseado na vermiculita permaneceu constante quando comparado ao valor observado para o mineral vermiculita natural. O valor do desdobramento quadrupolar do sexteto associado à maghemita no compósito também não variou quando comparada com a estrutura presente no FMI. O valor do desdobramento quadrupolar do dubleto relacionado ao nanocompósito baseado na vermiculita, à temperatura ambiente, diminuiu quando comparamos ao valor observado na vermiculita natural. À temperatura ambiente os valores dos parâmetros hiperfinos dos sextetos (deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e campo hiperfino) associados ao mineral vermiculita natural e ao nanocompósito à base de vermiculita praticamente não variaram. O valor do deslocamento isomérico do dubleto no nanocompósito à base de vermiculita teve um pequeno aumento quando comparado ao valor encontrado no mineral vermiculita natural. Os valores dos parâmetros hiperfinos dos sextetos associados à maghemita no nanocompósito e na amostra de pó obtida a partir do FMI praticamente não foram alterados.

À temperatura de nitrogênio líquido (77 K) o espectro Mössbauer da vermiculita tratada com FMI e silicone (figura 3.22), foi ajustado com dois dubletos e dois sextetos.

Comparando os ajustes Mössbauer obtidos para o pó do FMI e para a vermiculita natural, sugere-se que o sexteto com maior campo hiperfino e maior deslocamento isomérico esteja relacionado à matriz de vermiculita. O outro sexteto relaciona-se à maghemita, este com menor campo hiperfino e menor deslocamento isomérico. O sexteto relacionado à vermiculita é o sexteto que apresenta a menor percentagem e o sexteto relacionado à maghemita é o sexteto que apresenta a maior percentagem. Esta análise confirma os dados Mössbauer obtidos para o nanocompósito à temperatura ambiente. Observa-se que o campo hiperfino do nanocompósito aumentou com a diminuição da temperatura a nitrogênio líquido, sendo este o comportamento característico de materiais magnéticos. As percentagens obtidas dos ajustes Mössbauer a nitrogênio líquido da vermiculita tratada com FMI e silicone não variou significativamente comparando com as percentagens obtidas deste material à temperatura ambiente.

À temperatura de nitrogênio líquido (77 K) o valor do desdobramento quadrupolar do sexteto associado à vermiculita no nanocompósito diminuiu em valor absoluto quando comparado com o valor observado à temperatura ambiente e continua negativo, caracterizando uma contração nesse sítio. A temperatura de nitrogênio líquido o valor do desdobramento quadrupolar associado à maghemita no nanocompósito manteve-se praticamente constante. O valor do desdobramento quadrupolar do dubleto relacionado à vermiculita no nanocompósito, à temperatura ambiente, diminuiu quando comparado ao valor observado na vermiculita natural, à temperatura ambiente, caracterizando uma contração no sítio metálico. À temperatura de nitrogênio líquido observa-se um aumento no valor com a diminuição da temperatura do deslocamento isomérico associado ao dubleto e ao sexteto da vermiculita no nanocompósito. O valor do deslocamento isomérico do sexteto associado à maghemita do nanocompósito formado teve um aumento, o que está de acordo com a literatura. Os valores obtidos dos parâmetros hiperfinos, a vermiculita tratada com FMI e silicone foram comparados com os parâmetros da literatura, sendo que estão de acordo (GREENWOOD, 1971; KUZMANN, 1998).

A tabela 3.7 mostra os parâmetros hiperfinos dos espectros à temperatura ambiente e a nitrogênio líquido da vermiculita, do FMI, da vermiculita tratada com FMI e da vermiculita tratada com FMI e silicone.

Tabela 3.13 – Parâmetros Mössbauer do FMI, da vermiculita natural, da vermiculita tratada com FMI e da vermiculita tratada com FMI e silicone. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao α -Fe; QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A(%) = área relativa.

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

⁽¹⁾(GREENWOOD, 1971; KUZMANN, 1998), ⁽²⁾COHEN, 1976), ⁽³⁾(TRIPATHI et al., 1978).

Vermiculita com FMS

A amostra de vermiculita tratada com FMS, à temperatura ambiente (figura 3.23), foi ajustado com dois dubletos e dois sextetos. Comparando os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos para o FMS e para a vermiculita natural conclui-se que o sexteto com deslocamento isomérico maior e campo hiperfino maior descreve a fase magnética presente na vermiculita natural. O segundo sexteto foi relacionado à maghemita, este com deslocamento isomérico menor e campo hiperfino menor. O sexteto relacionado à vermiculita é o sexteto com menor percentagem e o sexteto relacionado à maghemita é o sexteto que apresenta a maior percentagem. Os valores dos campos hiperfinos mantiveram-se praticamente constante ao compararmos o campo hiperfino da vermiculita natural e do FMS com os campos hiperfinos do nanocompósito. Sugerimos que o dubleto com maior percentagem está relacionado à vermiculita. O outro dubleto, com menor percentagem, foi caracterizado como sendo a magnetita em sua fase superparamagnética.

À temperatura ambiente (300 K) o valor do desdobramento quadrupolar do sexteto associado ao nanocompósito baseado na vermiculita permaneceu constante quando comparado ao valor observado para o mineral vermiculita natural. O valor do desdobramento quadrupolar associado à maghemita no nanocompósito também não variou quando comparada com a estrutura presente no FMS. O valor do desdobramento quadrupolar do dubleto relacionado ao nanocompósito baseado na vermiculita, à temperatura ambiente, diminuiu quando comparamos ao valor observado na vermiculita natural. À temperatura ambiente os valores dos parâmetros hiperfinos (deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e campo hiperfino) associados ao mineral vermiculita natural e ao nanocompósito à base de vermiculita praticamente não variaram. O valor do deslocamento isomérico do dubleto no nanocompósito teve um pequeno aumento quando comparado ao valor encontrado no mineral vermiculita natural. Os valores dos parâmetros hiperfinos dos sextetos associados à maghemita no nanocompósito e na amostra de pó obtida a partir do FMS praticamente não foram alterados.

À temperatura de nitrogênio líquido (77 K) o espectro Mössbauer da vermiculita tratada com FMS (figura 3.24) foi ajustado com dois dubletos e dois sextetos. Comparando os ajustes Mössbauer obtidos para o FMS e para a vermiculita natural, sugere-se que o sexteto com maior campo hiperfino e maior deslocamento isomérico esteja relacionado à matriz de

vermiculita. O outro sexteto relaciona-se à maghemita, este com menor campo hiperfino e menor deslocamento isomérico. O sexteto relacionado à vermiculita é o sexteto que apresenta a menor percentagem e o sexteto relacionado à maghemita é o sexteto que apresenta a maior percentagem. Esta análise confirma os dados Mössbauer obtidos para o nanocompósito à temperatura ambiente. Observa-se que o campo hiperfino do nanocompósito aumentou com a diminuição da temperatura a nitrogênio líquido, sendo este o comportamento característico de materiais magnéticos. As percentagens obtidas dos ajustes Mössbauer a nitrogênio líquido da vermiculita tratada com FMS não variou significativamente comparando com as percentagens obtidas deste material à temperatura ambiente.

À temperatura de nitrogênio líquido (77 K) o valor do desdobramento quadrupolar do sexteto associado à vermiculita no nanocompósito diminuiu em valor absoluto quando comparado com o valor observado à temperatura ambiente, mas continua negativo caracterizando uma contração nesse sítio. A temperatura de nitrogênio líquido o valor do desdobramento quadrupolar do sexteto associado à maghemita no nanocompósito aumentou em valor absoluto quando comparado com o valor observado à temperatura ambiente, caracterizando, porém uma contração no sítio metálico. O valor do desdobramento quadrupolar do dubleto relacionado à vermiculita no nanocompósito, à temperatura ambiente, diminuiu quando comparado ao valor observado na vermiculita natural, à temperatura ambiente, caracterizando uma contração no sítio. À temperatura de nitrogênio líquido observa-se um aumento no valor com a diminuição da temperatura do deslocamento isomérico associado ao dubleto e ao sexteto da vermiculita no nanocompósito. O valor do deslocamento isomérico do sexteto associado à maghemita do nanocompósito formado teve um aumento, o que está de acordo com a literatura. Os valores obtidos dos parâmetros hiperfinos, para a vermiculita tratada com FMS foram comparados com os parâmetros da literatura, sendo que estão de acordo (GREENWOOD, 1971; KUZMANN, 1998).

A tabela 3.9 mostra os parâmetros hiperfinos dos espectros à temperatura ambiente e a nitrogênio líquido do FMS, da vermiculita e da vermiculita com FMS.

Tabela 3.14 – Parâmetros Mössbauer do FMS, da vermiculita natural e da vermiculita tratada com FMS. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao α -Fe; QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A(%) = área relativa.

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

⁽¹⁾(GREENWOOD, 1971; KUZMANN, 1998), ⁽²⁾(COHEN, 1976), ⁽³⁾(TRIPATHI et al., 1978).

Nos fluidos magnéticos os valores dos parâmetros hiperfinos encontrados nas medidas de espectroscopia Mössbauer indicam uma oxidação parcial da magnetita a maghemita. Neste caso observamos que o processo de oxidação da magnetita não foi eficiente, criando uma estrutura com núcleo de magnetita e casca de maghemita (figura 3.25). Sendo assim, o

conteúdo de magnetita e maghemita poderiam ser explicados pela rota química utilizada na preparação, incluindo a etapa de oxidação e sua dependência com a dispersão em tamanho.

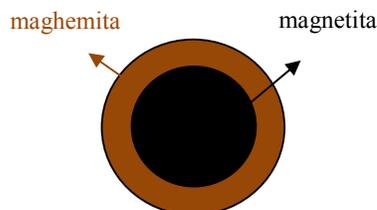


Figura 3.25 – Representação esquemática do modelo no qual as nanopartículas de maghemita são formadas por um caroço de magnetita (Fe_3O_4) e por uma casca de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Nos espectros Mössbauer dos nanocompósitos de vermiculita tratada com FMI, vermiculita tratada com FMI e silicone e de vermiculita tratada com FMS, à temperatura ambiente e a nitrogênio líquido, observamos a presença de um dubleto que não apareceu nas medidas Mössbauer do FMI e do FMS. Este dubleto representa uma pequena fração de nanopartículas com relação ao material original. No fluido elas representam as partículas com diâmetros menores que se encontram na fase superparamagnética e que não oxidaram. Aparentemente, a eficiência da oxidação é fortemente dependente do tamanho das nanopartículas, então, supomos que a oxidação não ocorreu nas nanopartículas menores, responsáveis pelo dubleto observado nos nanocompósitos à temperatura ambiente e a nitrogênio líquido.

Comparando as áreas relativas dos ajustes dos espectros Mössbauer da vermiculita tratada com FMI, da vermiculita tratada com FMI e silicone e da vermiculita tratada com FMS notamos que o nanocompósito que apresenta uma menor percentual de fluido magnético incorporado é a vermiculita tratada com FMI e silicone. Esta observação pode estar relacionada ao fato de que o silicone funcionou como agente de vedação da porosidade da vermiculita, obstruindo assim a incorporação das partículas magnéticas suspensas no fluido. A vermiculita tratada com FMS apresentou uma porcentagem um pouco maior de nanopartículas magnéticas incorporadas que a vermiculita tratada com FMI e silicone. Fato este que pode ser relacionado à cobertura molecular da nanopartícula com o agente surfactante. A vermiculita com FMI foi o nanocompósito que apresentou melhor percentual de absorção das nanopartículas magnéticas, possivelmente devido à natureza hidrofílica da vermiculita natural e o caráter iônico do fluido magnético utilizado (FMI).

Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

4.1 Conclusões

Os valores dos picos característicos da magnetita e da maghemita nas fichas de difração de raios-X são muito próximos entre si, não sendo possível através dessa técnica diferenciar a fase magnetita/maghemita presente nas amostras investigadas.

Nas amostras investigadas os valores dos parâmetros hiperfinos encontrados nas medidas de espectroscopia Mössbauer indicam uma oxidação parcial da magnetita a maghemita. Concluímos, neste caso, que o processo de oxidação da magnetita não foi eficiente, criando uma estrutura com núcleo de magnetita e casca de maghemita. Sendo assim, o conteúdo de magnetita e maghemita poderia ser explicado pela rota química utilizada na preparação, incluindo a etapa de oxidação e sua dependência com a dispersão em tamanho.

A espectroscopia Mössbauer da vermiculita natural apresentou um dubleto e um sexteto. O dubleto foi caracterizado como sendo característico da estrutura da vermiculita e o sexteto foi caracterizado como sendo maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), este não faz parte da estrutura natural da vermiculita, sendo uma impureza que foi incorporada naturalmente devido sua presença na natureza.

Os espectros Mössbauer, à temperatura ambiente e a nitrogênio líquido, dos nanocompósitos de vermiculita tratada com FMI, vermiculita tratada com FMI e silicone e vermiculita tratada com FMS, revelaram uma maior concentração de maghemita, representada por um sexteto, e uma pequena percentagem de magnetita representada por um dubleto. No entanto, este dubleto não apareceu em nenhuma das temperaturas (300K e 77K) nas medidas

Mössbauer do FMI e do FMS. Esta descoberta indica que a esfoliação da vermiculita produziu um tamanho médio de poros, e que apenas uma fração das partículas foram encapsuladas pela vermiculita. No nosso fluido elas representam as partículas menores. O dubleto observado (magnetita superparamagnética) refere-se à fração de magnetita com menores diâmetros. Ele representa uma pequena fração de partículas em relação ao material original. Aparentemente a eficiência da oxidação química é fortemente dependente do tamanho da partícula, então, supomos que o processo de oxidação “possivelmente” não ocorreu nas nanopartículas menores, responsáveis pelo dubleto observado a 77 K e a 300 K nos nanocompósitos.

As micrografias eletrônicas dos fluidos investigados neste trabalho serviram para confirmar os dados obtidos dos diâmetros das nanopartículas por difração de raios-X. Nas medidas de difração de raios-X observamos a diferença dos diâmetros das nanopartículas dos materiais investigados. O diâmetro das nanopartículas no FMI e FMS são maiores que o diâmetro das nanopartículas nos compósitos.

O diâmetro das nanopartículas do FMS no nanocompósito é menor que o diâmetro das nanopartículas do FMI nos nanocompósitos. Relacionamos essa informação à espessura da camada de ácido oléico que reveste as nanopartículas no fluido magnético.

A vermiculita tratada com FMI foi o nanocompósito que apresentou o maior sedimento de encapsulamento das nanopartículas do fluido magnético, possivelmente devido à natureza hidrofóbica da vermiculita e o caráter iônico do fluido utilizado.

Os parâmetros hiperfinos da vermiculita natural e dos fluidos magnéticos não tiveram uma mudança significativa quando comparamos seus valores com os valores nos nanocompósitos, sendo esta uma informação importante para a aplicação que se deseja obter, a vermiculita magnetizada. Assim, concluímos que se o processo da síntese do fluido magnético para obtenção da maghemita for aprimorado, sua utilização na vermiculita se faz viável para diversas aplicações.

4.2 Perspectivas

Como perspectiva de trabalho futuro deste material tem às análises dos dados experimentais da técnica de ressonância magnética, cujos dados não foram apresentados nessa dissertação, mas as medidas já foram feitas variando a temperatura de 100 a 400 °C.

Referências

ALVES, K. M. B.; GARG, R.; GARG, V. K. A Mössbauer resonance of brasilian childrenite. Revista de ensino de física, v. 3, n. 1. Mar. 1981.

ATKINS, P. *Physical Chemistry*. [S.l.]: Oxford, 1994.

BARSHAD, I. Vermiculite and Its Relation to Biotite as revealed by base exchange reactions, x-ray analyses, differential thermal curves and water content. Am. Mineralogist. v.33, p.655-578, 1948.

BEAN, C. P. Hysteresis loops of mixtures of ferromagnetic micropowders. Journal of Applied Physics, v. 26, n. 11, nov. 1955.

BEAN, C. P.; LIVINGSTON, J. D. Superparamagnetism. Journal of Applied Physics. Supplement to vol. 30, n. 4, apr. 1959.

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

BOCKRIS, J. O'M.; KHAN, S. U. M. Surface Electrochemistry: A molecular level approach. Plenum Press, New York, 1993.

BODKER, F.; MORUPT, S.; OXBORROW, C. A.; LINDEROTH, S.; MADSEN, M. B.; NIEMANTSVERDIET, J. W. Mossbauer studies of ultrafine iron-containing particles on a carbon support. J. Phys. Condens. Matter. v. 4, n. 31, p. 6555-5568, 1992.

BRICE-PROFETA, S.; ARRIO, M. -A.; TRONC, E.; MENGUY, N.; LETARD, I.; CARTIER DIT MOULIN, C.; NOGUÈS, M.; CHANÉAC, C. Magnetic order in γ -Fe₂O₃ nanoparticles: a XMCD study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* v. 288, p. 354-365, 2005.

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

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

CULLITY, B. D. *Introduction to Magnetic Material*, Addison – Wesley Publishing Company, United States, 1972.

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

DAOU, T. J.; GRENÈCHE, J. M.; POURROY, G.; BUATHONG, S.; DERORY, A.; ULHAQ-BOUILLET, C.; DONNIO, B.; GUILLON, D. e BEGIN-COLIN, S. Coupling agent effect on magnetic properties of functionalized magnetite-based nanoparticles. *Chem. Mater.* 20, p. 5869-5875, July, 2008.

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível em:
<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2008/vermiculita.pdf>.
Acesso em: 13 de janeiro de 2009.

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

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

GRIM, R. E. *Clay mineralogy*. 2. ed. New York: McGraw-Hill, p. 596, 1968.

HINDMAN, J. R. Vermiculite. In: Industrial Minerals and Rocks. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration. London – UK. 5ª Ed: pp.: 1103-1111. 1992.

HIPOLITO, A.; BARCEIREDO, R.; RODRIGUES, A.; CORREA, R.; NICODM, D. Fotodegradação de petróleo sob ação de vermiculita suportada com TiO₂. <https://sec.s bq.org.br/cd29ra/resumos/T1590-1.pdf>. Acessado em 24 de junho de 2008.

KNOBEL, M. Partículas finas: superparamagnetismo e magnetorresistência gigante. Revista Brasileira de Ensino de Física, v.22 (3), p. 387-395, 2000.

KNOBEL, M. Aplicações do magnetismo. Ciência Hoje. v. 36, n. 215, 2005.

KUZMANN, E.; NAGY, S.; VÉRTES, A.; WEISZBURG, T. G.; GARG, V. K. Geological and mineralogical applications of Mössbauer spectroscopy, *in* "Nuclear Methods in Mineralogy and Geology: Techniques and Applications", A. Vértes et al. (Eds.), Plenum Press, p. 285, 1998.

LACAVA, Z. M. Aplicações biomédicas das nanopartículas magnéticas. In: DURAN, N.; MATOSO, L.H.C.; MORAIS, P.C. (Org.). Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. 1ed. São Paulo: Artliber, v.1, p175-181, 2006.

LIMA, E.C.D. ; ALMEIDA, G.C.O.F. ; SARTORATTO, P.P.C. ; SILVA NETO, A.V. ; RABELO, D. ; MORAIS, P. C. ; VILELA, E.B. ; OLIVEIRA, L.S. ; NOVAK, M.A. ; SINNECKER, J.P. Processo de obtenção de vermiculita expandida magnética com aplicações em remoção de agentes poluentes. 2005.

LIQUIDIS RESEARCH LIMITED. Disponível em:

<http://www.liquidsresearch.com/default.htm>. Acessado em 06 de fevereiro de 2009.

MASSART, R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. IEEE Transactions on magnetics, v.17, n.2, p.1247-1248, mar.1981.

MASSART, R.; ROGER, J.; CABUIL, V. New trends in chemistry of magnetic colloids: polar and non polar magnetic fluids, emulsions, capsules and vesicles. *Brazilian Journal of Physics*, v. 25, n. 2, June, 1995.

MINERALOGY DATABASE. Disponível em:

<http://webmineral.com/data/Vermiculite.shtml>. Acessado em 06 de fevereiro de 2009.

MORAIS, P. C. Estudo de superparamagnetismo do composto FeOHSO_4 através da espectroscopia Mössbauer. Tese de mestrado. Universidade de Brasília, Brasília, DF, 1980.

MORAIS, P. C.; SKEFF NETO, K. Study of magnetism in fine particles of ferric hydroxysulfate by Mössbauer spectroscopy. *J. Appl. Phys.* 54, January, 1983.

MORAIS, P. C.; TRONCONI, A. L.; TOURINHO, F. A.; PELEGRINI, F. Investigation of the Brownian relaxation and hydrodynamic radius in magnetic nanoparticles. *Solid State Communications*, v. 101, n. 9, p. 693-697, 1997.

MORAIS, P.C.; GARG, V.K.; OLIVEIRA, A.C.; SILVA, L.P.; AZEVEDO, R. B.; SILVA, A.M.L.; LIMA, E.C.D. Synthesis and characterization of sizecontrolled cobalt-ferrite-based ionic ferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 225, n.1-2, p.37-40, abr. 2001.

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

MORAIS, P. C.; SANTOS, J. G.; SKEF NETO, K; PELEGRINE, F.; DE CUYPER, M. Magnetic resonance of magnetic fluid and magnetoliposome preparations. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v. 293, p. 526-531, mar. 2005a.

MORAIS, P. C.; SANTOS, J. G.; SILVEIRA, L. B.; OLIVEIRA, A. C. Dynamic susceptibility investigation of biocompatible magnetic fluids: The surface coating effect. *Journal of applied Physics* 97, 10Q911, may, 2005b.

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

NÉEL, L. Influence des fluctuations thermiques sur l'aimantation de grains ferromagnétiques très fins. C. R. Acad. Sci., v.228, n.8, p.664-666, 1949.

NEVEU, S.; BEE, A.; ROBINEAU, M.; TALBOT, D. Size-selective chemical synthesis of tartrate stabilized cobalt ferrite ionic magnetic fluid. J. Coll. Inter. Scien., v.225, n.2, p.293-298, set. 2002.

OLIVEIRA, A. C. Estudos sobre alguns aspectos de decomposição térmica e soluções congeladas de $\text{Fe}(\text{NH}_4\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ através do efeito Mössbauer. Tese de mestrado. Universidade de Brasília, Brasília, DF, 1973.

PAPELL, S. S. Low viscosity magnetic fluids obtained by the colloidal suspension of magnetic particles. United States Patent Office 3.215.572, 1965.

PAYET, B.; VINCENT, D.; DELAUNAY, L.; NOYEL, G. Influence of particle size distribution on the initial susceptibility of magnetic fluids in the Brown relaxation range. Journal of Magnetism and Magnetist Materials, v. 186, p. 168-174, 1998.

PEREIRA, A. R. Caracterização magnética e magneto-óptica de fluidos magnéticos à base de ferritas de cobre e níquel. IF – Universidade de Brasília, Brasília – DF, 2000.

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

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

SANTOS, P. S. Tecnologia das argilas aplicada às argilas brasileiras. Ed. Edgard Blucher Ltda, p. 29 – 125, 1975.

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

SHLIOMIS, M. I. Magnetic fluids. *Sov. Phys. Usp.*, 17 (2), 153, 1974.

SILVA, D. C. Caracterização magnética de nanocompósitos a base de maghemita encapsulada em matriz de vermiculita. Dissertação de mestrado. IF-Universidade de Brasília, Brasília – DF, 2009.

SILVEIRA, L. B. Estudos de propriedades magnéticas de fluidos e nanocompósitos magnéticos biocompatíveis. Tese de doutorado. IF-Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2006.

TRIPATHI, R. P.; CHANDRA, U.; CHANDRA, R.; and LOKANATHAN, S. A Mössbauer Study of the Effects of Heating Biotite, Phlogopite and Vermiculite. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry.* v. 40, p. 1293-1298, 1978.

UGARTE, J. F. DE O.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. Vermiculita. CETEM/MCT. CT2005-143-00. Rio de Janeiro, dez. 2005a.

UGARTE, J. F. DE O.; MONTE, M. B. DE M. Estudo da vermiculita como adsorvente de óleo e cobre em solução. CETEM/MCT. CT2005-093-00. Rio de Janeiro, dez. 2005b.

UGARTE, J. F. DE O.; MONTE, M. B. DE M. Estudo da vermiculita como adsorvente de óleo e metal pesado. CETEM/MCT. CT2006-029-00. Rio de Janeiro, abr. 2006.

VAN EWIJK, G. A.; VROEGE, G. J.; PHILIPSE, A. P. Convenient preparation methods for magnetic colloids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* n. 201, p. 31-33, 1999.

WERTHEIM, G. K. The use of the Mössbauer Effect in the study of hyperfine structure. *Mössbauer Effect: Principles and Applications.* 3rd printing. New York. Academic Press, p. 47-93, 1968.