

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

**“Síntese e Caracterização de Fluidos Magnéticos de Ferrita de
Cádmio”**

Osni Silva

*Tese apresentada ao Instituto de Física da Uni-
versidade de Brasília para obtenção do Título
de Doutor em Física*

ORIENTADOR: *Prof. Dr. Paulo César de Moraes*

BRASÍLIA – 2006

Silva, Osni

Síntese e Caracterização de Fluidos Magnéticos de Ferrita de Cádmiu/Osni Silva – Brasília, 2006.

180 p.

Tese (Doutorado)–Instituto de Física / UnB, 2006.

Orientador: Prof. Dr. Paulo César de Morais

1. Ressonância Paramagnética Eletrônica. 2. Síntese. 3. Cádmiu.

I. Título.

No meio do caminho tinha uma tese, tinha uma tese no meio do caminho

A DEUS criador do céus e da terra, meu Senhor

A minha azeitona do cerrado, minha amada esposa Estefânia, que deixando o carrocel de lado anda comigo na motanha russa

Ao Prof. Dr. Paulo César de Moraes pela sugestão do tema, orientação, discussões no decorrer deste trabalho, pela dedicação, apoio e amizade, e também por saber como tirar água de pedra.

*Ao meu amigo e irmão Henrique Alarcon Pires (in memoriam), que começou
essa jornada comigo, e que agora sabe todos os segredos.*

Aos meus pais Carlos e Heid (in memoriam) que me ensinaram com ações e palavras a diferença entre o certo e o errado.

Agradecimentos

- as minhas filhas Débora e Nathália pela compreensão nas minhas ausências.
- Aos Professores Dra. Emília Celma O. Lima e Dr. Fernando Pelegrini pelas proveitosas discussões e sugestões.
- Ao amigos ... pelas sugestões que muito contribuíram para a realização desse trabalho.
- Aos profs. Márcio Adriano e Salviano Leão por me revelar os segredos do SW.
- A todos os professores e colegas do IF da UFG pela agradável convivência, e pela ajuda durante a minha as idas e vindas a UnB.

Este trabalho foi financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Sumário

Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xiv
1 Introdução	1
1.1 Fluidos magnéticos	1
1.2 Síntese	4
1.3 Estabilidade dos fluidos magnéticos	6
1.3.1 Interação de Van der Waals	7
1.3.2 Interação dipolar magnética	8
1.3.3 Repulsão eletrostática	9
1.3.4 Repulsão estérica	10
1.4 As Ferritas	10
1.5 Nanopartículas	11
1.5.1 Superparamagnetismo	12
1.5.2 Relaxação Browniana	15
1.5.3 Relaxação de Néel-Brown	15
1.5.4 Modelo de Mørup-Tronc	17
1.5.5 Modelo Dormann-Bessais-Fiorani	18
1.5.6 O Modelo de dímeros	18
1.5.7 Anisotropia magnética	21
1.5.8 Anisotropia magnetocristalina	21
1.5.9 Anisotropia magnetoestática (forma)	22
1.5.10 Anisotropia magnetoelástica	23
1.5.11 Anisotropia de superfície	23
1.5.12 Outras anisotropias	24
1.6 Técnicas de caracterização	24
1.6.1 Absorção Atômica	25

1.6.2	Difração de raios-X	25
1.6.3	Microscopia eletrônica de transmissão(MET)	27
1.6.4	Birrefringência magnética estática	27
1.6.5	Espectroscopia Mössbauer	27
1.6.6	Ressonância magnética eletrônica	29
1.6.7	Magnetização	31
1.7	Materiais e métodos	32
2	Síntese e caracterização	33
2.1	Síntese	33
2.1.1	Formação de precursores inorgânicos	33
2.1.2	Preparação de partículas coloidais monodispersas	35
2.2	Controle na distribuição de tamanhos	36
2.2.1	Condição para sistemas coloidais monodispersos	36
2.2.2	Sistemas monodispersos típicos	41
2.3	A dupla camada elétrica	42
2.3.1	colóides	42
2.3.2	A formação da dupla camada elétrica	43
2.3.3	Problemas do modelo de Gouy-Chapman de dupla camada	46
2.3.4	Outros modelos de dupla camada	48
2.4	Síntese de fluidos magnéticos de ferritas cúbicas	50
2.4.1	Coprecipitação	51
2.4.2	Lavagem com ácido nítrico	51
2.4.3	Passagem pelo ponto de carga nula	51
2.4.4	Tratamento com nitrato férrico	51
2.4.5	Passagem pelo ponto de carga nula	52
2.4.6	Peptização	52
2.5	Síntese de fluidos magnéticos de ferrita de cádmio	52
2.5.1	Coprecipitação	53
2.5.2	Tratamento com nitrato férrico	53
2.5.3	Passagem pelo ponto de carga nula	54
2.5.4	Peptização	54
2.5.5	Análise Química	54
2.6	Caracterização básica de fluidos magnéticos de cádmio	54
2.6.1	Microscopia eletrônica de transmissão	54
2.6.2	Raios-X	58

2.6.3	Birrefringência e transmissividade	61
2.6.4	Espectroscopia Mössbauer	66
3	Ressonância magnética	69
3.1	Introdução	69
3.1.1	Absorção ressonante de radiação eletromagnética em amostras ferromagnéticas	69
3.1.2	O efeito Zeeman e a espectroscopia por microondas	70
3.1.3	A linha de absorção da ressonância magnética	71
3.1.4	A Ressonância ferromagnética	72
3.1.5	Teoria fenomenológica da ressonância ferromagnética	73
3.2	Espectroscopia por RPE: Instrumentação	84
3.2.1	Introdução	84
3.2.2	Sintonia da cavidade	87
3.3	Ressonância magnética eletrônica em fluidos magnéticos	90
3.3.1	Variação na largura de linha	90
3.3.2	Variação na largura de linha (resultados e discussão)	94
3.3.3	Efeitos no campo de ressonância	108
3.3.4	Efeitos no campo de ressonância (resultados experimentais e discussão) .	113
4	Conclusões e perspectivas	139
4.1	Síntese e caracterização	139
4.2	Ressonância magnética	140
4.3	Perspectivas	142
A		144
A.1	Cálculo do valor de $\langle \mu \rangle$	144
B		148
B.1	A Energia Livre	148
B.1.1	A Frequência de Ressonância	149
C		150
C.1	Cálculo da Média dos Quadrados da Frequência de Absorção	150
	Referências Bibliográficas	152

Lista de Figuras

1.1	Representação esquemática dos fluidos magnéticos iônico e surfactado	4
1.2	Representação esquemática de um fluido magnético iônico	5
1.3	Representação esquemática dos tipos de partículas dos fluido magnético	5
1.4	Representação esquemática de duas partículas magnéticas dentro de um líquido carreador: a espessura da camada protetora é δ (camada iônica e/ou molecular), X é a distância superfície - superfície das partículas e R é a distância entre os centros das partículas.	7
1.5	Representação esquemática das células unitárias de ferritas do tipo espinélio . .	11
1.6	Representação esquemática de duas sub-células dos tipos O-T (PEREIRA, 2000)	12
1.7	Representação qualitativa da magnetização de materiais ferromagnéticos, super- paramagnéticos e paramagnéticos quando um campo magnético é aplicado sobre eles.	13
1.8	Variação da coercividade intrínseca \vec{H}_{ci} com o diâmetro da partícula (CULLITY, 1972)	14
1.9	Representação da barreira de energia na rotação sem e com um campo \vec{H} aplicado (DORMANN; FIORANI; TRONC, 1997)	17
1.10	Modelo representando a interação entre as partículas de um fluido magnético. O campo \vec{H} esta aplicado na direção $+z$ (CULLITY, 1972).	19
1.11	Modelos de formas de partículas e modos de rotação. O modelo A representa uma rotação incoerente no modo "fanning", e o modelo B representa uma rotação coerente (CULLITY, 1972).	19
1.12	Representação dos modos de rotação coerente e incoerente ("fanning") (CUL- LITY, 1972).	20
1.13	Sistema de eixos para um sistema dipolar.	22
1.14	Elipsóide de revolução com eixo de fácil magnetização na direção [001].	23
1.15	Difratograma de pó para a mostra de ferrita de níquel (BAKUZIS, 2000).	26
1.16	Representação esquemática de um espectrômetro Mössbauer.	30

1.17	Diagrama dos níveis de energia para o ^{57}Fe mostrando as origens do deslocamento isomérico (isomer shift) dos desdobramentos hiperfinos (hyperfine splittings). Cada uma das setas verticais quebradas representa uma possível linha de absorção (Cohen, 1976)	31
2.1	Diagrama carga-pH (LIVAGE; HENRY; SANCHEZ, 1988)	34
2.2	Diagrama representando o modelo de LaMer para a formação de partículas monodispersas. C_s =solubilidade, C_{\min}^* = concentração mínima para a nucleação, C_{\max} = concentração máxima para a nucleação, Parte I = período de pré-nucleação, Parte II = período de nucleação, Parte III = Período de crescimento (LIVAGE; HENRY; SANCHEZ, 1988).	37
2.3	Perfil da concentração do soluto na camada de difusão (LIVAGE; HENRY; SANCHEZ, 1988)	38
2.4	Representação de uma camada de difusão ao redor de uma partícula esférica (LIVAGE; HENRY; SANCHEZ, 1988).	39
2.5	Representação esquemática do modelo de formação de partícula esféricas de Fe_3O_4 (LIVAGE; HENRY; SANCHEZ, 1988).	42
2.6	Modelo da dupla camada elétrica. σ_0 é a densidade de carga na superfície. Ψ é o potencial a uma distância X , Ψ_0 é o potencial da superfície do metal e κ é a constante dielétrica do meio.	44
2.7	Representação esquemática da estrutura de dupla camada elétrica de acordo com a teoria de Stern. ε é a permissividade do meio.	47
2.8	Representação esquemática das bandas de energia (MORAIS; QU, 2002).	50
2.9	Micrografia do fluido magnético de ferrita de níquel, obtida por um microscópio eletrônico de transmissão, do tipo Jeol JEM 1010 (PEREIRA, 2000).	55
2.10	Micrografia do fluido magnético de ferrita de cobre, obtida por um microscópio eletrônico de transmissão, do tipo Jeol JEM 1010. A barra sólida representa um comprimento de 40 nm (PEREIRA, 2000).	55
2.11	Histograma obtido a partir da micrografia de MET, para o fluido magnético de ferrita de cobre. A linha cheia representa o melhor ajuste para a polidispersão segundo uma lognormal (PEREIRA, 2000).	56
2.12	Histograma obtido a partir da micrografia de MET, para o fluido magnético de ferrita de níquel. A linha cheia representa o melhor ajuste para a polidispersão segundo uma lognormal (PEREIRA, 2000).	56

2.13	Micrografia do fluido magnético de ferrita de cádmio, obtida por um Microscópio eletrônico de transmissão, do tipo Jeol JEM 1010. A barra sólida representa um comprimento de 40 nm.	57
2.14	Histograma obtido a partir da micrografia de MET, para o fluido magnético de ferrita de cádmio. A linha cheia representa o melhor ajuste para a polidispersão segundo uma lognormal.	58
2.15	Difratograma de raios-X do pó da ferrita de cobre utilizada para preparar fluidos magnéticos iônicos (PEREIRA, 2000).	59
2.16	Difratograma de raios-X do pó da ferrita de níquel utilizada para preparar fluidos magnéticos iônicos (PEREIRA, 2000).	59
2.17	Difratograma de raios-X do pó da ferrita de cádmio utilizada para preparar os fluidos magnéticos iônicos.	60
2.18	Difratograma de raios-X do pó da ferrita de cádmio aquecida a 100° C.	61
2.19	Difratograma de raios-X do pó da ferrita de cádmio aquecida a 200° C.	61
2.20	Difratograma de raios-X do pó da ferrita de cádmio aquecidas a 300° C.	61
2.21	Difratograma de raios-X do pó da ferrita de cádmio aquecidas a 400° C.	62
2.22	Difratograma de raios-X do pó da ferrita de cádmio tratada com nitrato férrico a 100° C por 10 minutos.	62
2.23	Carta ASTM para a ferrita de cádmio (Natl. Bur. Stand. (U.S.)Monogr.,1971).	62
2.24	Na parte superior da figura, difratograma de raios-X para a ferrita de cádmio, tratada com nitrato férrico, com a linha de "background", subtraída. Na parte inferior as intensidades das linhas de difração sem as linhas secundárias.	63
2.25	Representação esquemática da montagem para o experimento de birrefringência magnética estática (BME). L: laser; C: modulador; P: polarizador; A: analisador; SH: porta amostra; D: detector; G: gaussímetro; LA: amplificador lock-in; N/S: eletromagneto.	63
2.26	Birrefringência estática da ferrita de cádmio versus campo magnético aplicado. Os pontos representam os dados experimentais enquanto a linha cheia representa o melhor ajuste de acordo com a expressão 2.20 . As linhas tracejadas e pontilhadas, representam as contribuições de dímeros e tetrâmeros, respectivamente (MORAIS et al., 2003).	64
2.27	Transmissividade relativa versus fração volumétrica. Os círculos (triângulos) representam os dados experimentais da transmissão para fluidos magnéticos de cádmio (maghemita). As linhas sólidas são os melhores ajustes de acordo com a expressão 2.21 ((BAKUZIS et al., 2004)).	65

2.28	Intensidade da luz transmitida versus campo magnético. Os círculos representam as medidas na fração volumétrica $\phi = 7,2\%$ e o triângulo na fração $\phi = 0,8\%$. Na figura inserida mostramos os mesmos resultados para a maghemita.	66
2.29	Espectro Mössbauer para nanopartículas de ferrita de cádmio em temperatura ambiente. Os pontos experimentais são ajustados com um dubleto.	67
2.30	Espectro Mössbauer para nanopartículas de ferrita de cádmio a 100 K. Os pontos experimentais são ajustados por um dubleto e um sexteto.	68
3.1	Precessão do vetor magnetização \vec{M} em presença um campo estático \vec{H}_0 e um campo magnético de rádio frequência \vec{h} (BELJERS, 1951).	77
3.2	Componentes H_θ , H_φ , H_M do campo efetivo \vec{M} num sistema de coordenadas esférico.	79
3.3	Inclinações das curvas lorentzianas e gaussianas e os cálculos de suas respectivas inclinações	83
3.4	Representação esquemática de uma ponte de microondas do espectrômetro Bruker ESP 300 (Manual do RPE Bruker ESP300)	85
3.5	Distribuição esquemática dos campos numa cavidade retangular TE ₁₀₂ .(a) Campo magnético \vec{H} , (b) Campo elétrico \vec{E} , (c) Distribuição das correntes I nas paredes.	86
3.6	Representação esquemática da cavidade ressonante, onde aparecem as bobinas de modulação (Sweep Coil) (Biblioteca do laboratório de RPE da UFG).	88
3.7	Sinal de RPE-modulação (a) propriamente ajustado, (b) amplitude de modulação muito grande	89
3.8	(a) Sinal sem a saturação da potência, e (b) sinal com saturação da potência	89
3.9	Tempo de varredura correto (a),tempo de varredura incorreto (b)	90
3.10	Espectro de ressonância de fluido magnético de cádmio em temperatura ambiente, na concentração 1:1	93
3.11	Espectros de ressonância, com aplicação de campo magnético de 1,5 T para orientação da amostra, com variação de temperatura de 100 K até 300 K. Amostra na concentração 1:1.	94
3.12	Espectros de ressonância, sem aplicação de campo magnético para orientação da amostra, com variação de temperatura de 100 K até 300 K. Amostra na concentração 1:10.	95
3.13	Espectros de ressonância, com aplicação de campo magnético de 1,5 T para orientação da amostra, com variação de temperatura de 100 K até 300 K. Amostra na concentração 1:10.	95

3.14	Espectros de ressonância, sem aplicação de campo magnético para orientação da amostra, com variação de temperatura de 100 K até 300 K. Amostra na concentração 1:10.	96
3.15	Largura de linha versus $\frac{1000}{T}$ para a amostra na concentração 1:1, sem aplicação de campo magnético externo para a orientação da amostra. A linha sólida representa o melhor ajuste de acordo com o modelo da equação 3.43 e discutido na seção 3.3.2.	97
3.16	Largura de linha versus $\frac{1000}{T}$ para a amostra na concentração 1:1, com aplicação de campo magnético externo para a orientação da amostra. A linha sólida representa o melhor ajuste de acordo com o modelo da equação 3.43 e discutido na seção 3.3.2.	98
3.17	Largura de linha versus $\frac{1000}{T}$ para a amostra na concentração 1:10 sem aplicação de campo magnético externo para a orientação da amostra. A linha sólida representa o melhor ajuste de acordo com o modelo da equação 3.43 e discutido na seção 3.3.2.	99
3.18	Largura de linha versus $\frac{1000}{T}$ para a amostra na concentração 1:10, com aplicação de campo magnético externo para a orientação da amostra. A linha sólida representa o melhor ajuste de acordo com o modelo da equação 3.43 e discutido na seção 3.3.2.	100
3.19	Comparação dos resultados experimentais para largura de linha versus $\frac{1000}{T}$ para a amostra na concentração 1:1. Com e sem aplicação de campo magnético para a orientação da amostra. A linha sólida representa o melhor ajuste de acordo com o modelo da equação 3.43 e discutido na seção 3.3.2.	101
3.20	Comparação dos resultados experimentais para largura de linha versus $\frac{1000}{T}$ para a amostra na concentração 1:10. Com e sem aplicação de campo magnético para a orientação da amostra. A linha sólida representa o melhor ajuste de acordo com o modelo da equação 3.43 e discutido na seção 3.3.2.	102
3.21	Espectros de ressonância para três concentrações na temperatura de 100 K, sem aplicação de campo magnético externo para orientação da amostra.	103
3.22	Espectros de ressonância para três concentrações na temperatura de 100 K, com aplicação de campo magnético para orientação da amostra.	103
3.23	Espectros de ressonância para três concentrações na temperatura de 300 K. . . .	104

3.24	Ajuste dos pontos experimentais da variação da largura de linha com a concentração, para a linha de ressonância em alto campo (HF). Temperatura de 100 K com aplicação de campo magnético externo para orientação da amostra. A linha cheia é o melhor ajuste conforme a equação 3.51.	105
3.25	Ajuste dos pontos experimentais da variação da largura de linha com a concentração, para a linha de ressonância em alto campo (HF). Temperatura de 100 K sem aplicação de campo magnético externo para orientação da amostra. A linha cheia é o melhor ajuste conforme a equação 3.51..	106
3.26	Ajuste dos pontos experimentais da variação da largura de linha com a concentração, para a linha de ressonância em alto campo (HF). Temperatura de 100 K com e sem aplicação de campo magnético externo para orientação da amostra. A linha cheia é o melhor ajuste conforme a equação 3.51.	107
3.27	Pontos experimentais da variação da largura de linha com a concentração, para a linha de ressonância em baixo campo (LF). Temperatura de 100 K com e sem aplicação de campo magnético externo para orientação da amostra.	108
3.28	Pontos experimentais da variação da largura de linha com a concentração, para linha de ressonância em alto campo (HF) e baixo campo (LF). Temperatura 300 K.	109
3.29	Orientação das nanopartículas de ferrita de cádmio na presença de um campo magnético externo. O eixo de anisotropia provocado pelo campo externo é <i>e.a.</i> e \vec{m} é a direção de magnetização	111
3.30	Espectros de ressonância para a amostra 1:1 em três temperaturas, sem aplicação de campo magnético externo, para orientação da amostra.	113
3.31	Espectros de ressonância para a amostra 1:1 em três temperaturas, com aplicação de campo externo para orientação da amostra (antes do congelamento a 1,5 T).	114
3.32	Espectros de ressonância para a amostra 1:10 em três temperaturas, com aplicação de campo externo, para orientação da amostra (antes do congelamento a 1,5 T).	114
3.33	Espectros de ressonância para a amostra 1:1 em três temperatura, sem aplicação de campo magnético externo	115
3.34	Dependência do campo de ressonância com a temperatura para amostra na concentração 1:1, congelada com campo magnético externo aplicado. Os símbolos são os valores obtidos experimentalmente e as linhas cheias são os melhores ajustes segundo a equação 3.57.	115

3.35	Dependência do campo de ressonância com a temperatura para amostra na concentração 1:1, congelada sem campo magnético externo aplicado. Os símbolos são os valores obtidos experimentalmente e as linhas cheias são os melhores ajustes segundo a equação 3.57.	116
3.36	Dependência do campo de ressonância com a temperatura para amostra na concentração 1:1, congelada com campo e sem magnético externo aplicado. Os símbolos são os valores obtidos experimentalmente e as linhas cheias são os melhores ajustes segundo a equação 3.57.	117
3.37	Dependência do campo de ressonância com a temperatura para amostra na concentração 1:10, congelada com campo magnético externo aplicado. Os símbolos são os valores obtidos experimentalmente e as linhas cheias são os melhores ajustes segundo a equação 3.57.	118
3.38	Dependência do campo de ressonância com a temperatura para amostra na concentração 1:10, congelada sem campo magnético externo aplicado. Os símbolos são os valores obtidos experimentalmente e as linhas cheias são os melhores ajustes segundo a equação 3.57.	119
3.39	Dependência do campo de ressonância com a temperatura para amostra na concentração 1:10, congelada com e sem campo magnético externo aplicado. Os símbolos são os valores obtidos experimentalmente e as linhas cheias são os melhores ajustes segundo a equação 3.57.	120
3.40	Distribuição bi-modal de partículas obtidas por TEM. As barras verticais representam os valores obtidos experimentalmente e as linhas sólidas representam o melhor ajuste para os dois diâmetros D_S e D_L	121
3.41	Espectros de ressonância para concentração 1:1, na temperatura de 100 K. São apresentados os espectros nas orientações 0° , 90° e 180°	121
3.42	Espectros de ressonância para concentração 1:1, na temperatura de 150 K. São apresentados os espectros nas orientações 0° , 90° e 180°	122
3.43	Espectros de ressonância para concentração 1:1, na temperatura de 200 K. São apresentados os espectros nas orientações 0° , 90° e 180°	122
3.44	Espectros de ressonância para concentração 1:10, na temperatura de 100 K. São apresentados os espectros nas orientações 0° , 90° e 180°	123
3.45	Espectros de ressonância para concentração 1:10, na temperatura de 150 K. São apresentados os espectros nas orientações 0° , 90° e 180°	123
3.46	Espectros de ressonância para concentração 1:10, na temperatura de 200 K. São apresentados os espectros nas orientações 0° , 90° e 180°	124

3.47	Derivadas da curva de absorção, para a amostra na concentração 1:1, com $\theta = 0^0$, na temperatura de 100 K. Na figura de baixo temos a primeira derivada, da curva de absorção. Na figura superior a segunda derivada com seis linhas presentes. . .	125
3.48	Derivadas da curva de absorção, para a amostra na concentração 1:10, com $\theta = 0^0$, na temperatura de 100 K. Na figura de baixo temos a primeira derivada da curva de absorção. Na figura superior a segunda derivada com seis linhas. . .	126
3.49	Deconvolução do espectro de ressonância para a amostra na concentração 1:1, $\theta = 0^0$ e T= 100K. Na parte superior podemos ver a linha envoltória correspondente a primeira derivada e o seu ajuste. Na parte inferior as componentes onde DL se refere as componentes lorentzianas e DG a gaussianas.	127
3.50	Deconvolução do espectro de ressonância para a amostra na concentração 1:1, $\theta = 180^0$ e T= 100K. Na parte superior podemos ver a linha envoltória correspondente a primeira derivada e o seu ajuste. Na parte inferior as componentes onde DL se refere as componentes lorentzianas e DG a gaussianas.	128
3.51	Deconvolução do espectro de ressonância para a amostra na concentração 1:10, $\theta = 0^0$ e T= 100K. Na parte superior podemos ver a linha envoltória correspondente a primeira derivada e o seu ajuste. Na parte inferior as componentes onde DL se refere as componentes lorentzianas e DG a gaussianas.	129
3.52	Dependência angular do campo de ressonância para a amostra 1:10. Os símbolos são os valores obtidos experimentalmente e as linhas cheias são os ajustes segundo a equação 3.67.	130
3.53	Dependência temporal das componentes independente (H_{R1}) e dependente (H_{K2}) do campo de ressonância (H_r) associado à linha DL2, para a amostra na concentração 1:10. Os símbolos são os valores de H_{R1} e H_{K2} e as linhas cheias são os melhores ajustes segundo as equações 3.68 e 3.70.	131
3.54	Dependência angular do campo de ressonância para a amostra 1:1. Os símbolos são os pontos Valores obtidos experimentalmente e as linhas cheias são os melhores ajustes segundo a equação 3.66.	132
3.55	Dependência temporal das componentes independente (H_{R1}) e dependente (H_{K2}) do campo de ressonância (H_r), associado à linha DL2, para a amostra na concentração 1:1. Os símbolos são os valores de H_{R1} , H_{K2} e H_{K4} e as linhas cheias são os melhores ajustes segundo as equações 3.69 e 3.70.	133
3.56	Valores obtidos experimentalmente da variação do campo de ressonância com a concentração. Temperatura 300 K.	133

3.57	Valores obtidos experimentalmente da variação do campo de ressonância com a concentração, sem a aplicação de um campo magnético externo. Temperatura 100 K.	134
3.58	Valores obtidos experimentalmente da variação do campo de ressonância com a concentração, com a aplicação de um campo magnético externo. Temperatura 100 K.	134
3.59	Gráfico mostrando a variação da distância superfície-superfície entre partículas no dímero com a concentração das partículas (fração volumétrica). Os pontos ZFC são os sem aplicação de campo magnético externo para a orientação da partícula, quando congeladas a 100 K. Os pontos FC referen-se as congeladas a 100 K com a aplicação de um campo externo de 1,5 T.	136

Lista de Tabelas

1.1	Interação Dipolar entre as partículas	8
2.1	Posição dos picos de raios-X para a ferrita de cobre comparados com a ficha ASTM	58
2.2	Posição dos picos de raios-X para a ferrita de níquel comparados com a ficha ASTM	59
2.3	Parâmetros Mössbauer para a ferrita de cádmio, a 300 K. IS é o deslocamento isomérico, QS é o deslocamento quadrupolar e H_{hf} é o campo interno.	66
2.4	Parâmetros Mössbauer para a ferrita de cádmio, a 100 K. IS é o deslocamento isomérico, QS é o deslocamento quadrupolar e H_{hf} é o campo interno.	67
2.5	Campo interno para as ferritas de cobalto, cádmio, níquel e cobre fornecidos pela literatura. A ferrita de cádmio foi obtida pelo processo de moagem. (ZHAO et al., 2006; TRONC et al., 2000; GONZALEZ-SANDOVAL et al., 2004; UPADHYAY; VERMA, 2004; GAJBHIYE et al., 2004).	68
3.1	Parâmetros de ajuste da largura de linha versus temperatura, para amostras na diluição 1:1. As amostras foram congeladas a 100 K.	96
3.2	Parâmetros de ajuste da largura de linha \times temperatura, para amostras na diluição 1:10. As amostras foram congeladas a 100 K	97
3.3	Parâmetros A_1 , B_1 , C_1 para o ajuste da largura de linha com a concentração. As amostras foram congeladas a 100 K	106
3.4	Parâmetros A_2 , B_2 para o ajuste do campo de ressonância em função da temperatura, para amostra na concentração 1:1. A amostra foi congeladas a 100 K.	116
3.5	Parâmetros A_2 , B_2 para o ajuste do campo de ressonância em função da temperatura, para amostra na concentração 1:10. A amostra foi congeladas a 100 K	117
3.6	Parâmetros dependentes e independentes do ângulo versus temperatura, para a amostra na concentração 1:10. A amostra foi congelada a 100 K	124

3.7	Parâmetros dependentes e independentes do ângulo versus temperatura, para a amostra na concentração 1:1. A amostra foi congelada a 100 K	129
3.8	Valores comparativos dos parâmetros para as amostras nas concentrações 1:1 e 1:10 congeladas a 100 K	131
3.9	Fração volumétrica versus distância superfície-superfície. Amostra congelada a 100K com aplicação de um campo externo de 1.5 T para orientação da amostra. FCHF é o valor das distâncias superfície-superfície para partículas com linha de ressonância em alto campo e FCLF é para as partículas em baixo campo	137
3.10	Fração volumétrica versus distância superfície-superfície. Amostra congelada a 100K sem aplicação de um campo externo para orientação da amostra. ZFCHF é o valor das distâncias superfície-superfície para partículas com linha de ressonância em alto campo e ZFCLF é para as partículas em baixo campo	138

Resumo

Neste trabalho foi feita a síntese do fluido magnético de ferrita de cádmio, pelo método da coprecipitação de nanopartículas de $CdFe_2O_4$ proposto por Yokoyama (YOKOYAMA et al., 1996). A caracterização foi feita por várias técnicas, tais como, absorção atômica, microscopia eletrônica de transmissão (MET), birrefringência, Mössbauer e ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

A nanopartícula sintetizada apresenta magnetização espontânea. Os resultados da absorção atômica mostram a que nanopartícula é estequiométrica, mantendo a proporção $2[Fe] : [Cd]$. A micrografia da microscopia eletrônica de transmissão mostra a presença de dois tipos de partículas, com diâmetros diferentes. A polidispersão ajustada, com base na micrografia, mostra partículas com diâmetro médio de 4,56 nm e $\sigma = 0,195$ e partículas com diâmetro médio de 7,34 nm e $\sigma = 0,110$. Ou seja, a maior polidispersão é das partículas com menor diâmetro.

Os resultados obtidos através das medidas de birrefringência magnética estática mostram que o sinal é composto por tretrâmeros (90,4%) e dímeros (6,05%), com pouca, ou nenhuma, contribuição de monômeros. Utilizando a montagem da técnica de birrefringência podemos, ainda, determinar a transmissividade observando um valor muito alto, maior que a da maioria dos fluidos magnéticos conhecidos. Esse comportamento se deve à formação de aglomerados e cadeias longas. Os espectros Mössbauer indicam um comportamento superparamagnético para as nanopartículas de ferritas de cádmio.

Os espectros de ressonância magnética apresentam duas linhas de ressonância em posições distintas. A primeira em campo mais baixo, em torno de 1000 G ($g \approx 4$) e outra em torno de 3000 G ($g \approx 2$). A linha em $g \approx 4$ foi identificada como a contribuição das partículas menores, com baixa simetria, e a linha em $g \approx 2$ foi associada com as partículas maiores. As medidas da variações da largura de linha de ressonância revelam que a barreira de energia de anisotropia (ΔE), para a amostra mais concentrada, é mais sensível à variação de temperatura. A maior concentração de partículas favorece o aparecimento de dímeros e cadeias, e isso aumentaria a interação das partículas. Na variação da largura de linha com a concentração as contribuições dipolares prevalecem, reforçando a idéia de alinhamento das partículas.

A variação do campo de ressonância com a temperatura é coerente com os dados obtidos via MET. A razão entre as áreas das polidispersões é igual à razão entre as áreas dos sinais de RPE em baixo e alto campo. Isso reforça a ideia da relação entre os sinais de ressonância e os tamanhos das nanopartículas. Na avaliação dos dados da ressonância, como a variação angular, aparece um termo de quadrupolo (H_{k4}), quando aumentamos a concentração, indicando que a simetria passa de uniaxial para bi-axial. Mudando a concentração conseguimos, ainda, calcular a distância entre as partículas e sua relação com as concentrações.

Abstract

A B S T R A C T

In this work we report the synthesis and characterization of a cadmium ferrite $CdFe_2O_4$ magnetic fluid. The synthesis was carried on according to the Yokoyama (YOKOYAMA et al., 1996) process and the characterization was done using several techniques, such as, transmission electron microscopy, magnetic resonance, Mössbauer spectroscopy, and atomic absorption. The $CdFe_2O_4$ ferrofluid produced shows spontaneous magnetization and, according to

the atomic absorption measurements, has a stoichiometric proportion of $2[Fe] : [Cd]$. The transmission electron microscopy reveals the presence of two kinds of $CdFe_2O_4$ ferrite particles having mean diameters of 4.56 nm and 7.34 nm, and 0.195 and 0.110 polydispersions, respectively. Mössbauer spectroscopy measurements show that the particles are superparamagnetic. The magnetization and the susceptibility were studied as a function of temperature and give evidence of two kinds of relaxation (Neél and Boltzman) in the sample, which is characteristic of cooperative phenomena as dipolar interactions. The strong diamagnetic component of the magnetization, however, do not allow the “measurement” of the saturation magnetization.

Birefringence measurements show a predominant presence in the sample of tetramers (90.4%) and dimers (6.05%). The presence of clusters and long chains of particles in the sample gives rise to a high (light) transmission coefficient, highest than those for known ferrofluids. The magnetic resonance spectra give evidence of contributions from two distinct crystallographic sites to the resonance line. The first one, giving a resonance line at low field and g-factor ≈ 4 is attributed to low symmetry sites, related to the smaller particles, and the second, giving a resonance line at the higher field and g-factor ≈ 2 , to well defined

crystallographic sites, related to larger particles. The ratio between the areas of the two resonance lines agrees with the ratio for the polydispersion areas. The study of the linewidth of the resonance lines as function of temperature and concentration of magnetic particles also give evidence of dimers and chains of particles in the samples. From the dependence of the linewidth on the concentration, the interparticle distance is deduced.

Capítulo 1

Introdução

Neste capítulo faremos uma breve introdução sobre os fluidos magnéticos discutido sua síntese e sua estabilidade a partir das interações sobre as nanopartículas. Faremos uma introdução sobre ferritas e nanopartículas e os modelos que explicam seu comportamento. Faremos, também, uma introdução sobre as técnicas de caracterização utilizadas e por fim, qual é o material objeto da tese e os métodos que iremos utilizar.

1.1 Fluidos magnéticos

Um fluido magnético consiste de uma suspensão coloidal estável, de partículas que são monodomínios magnéticos em um líquido carreador (ROSENSWEIG, 1985), que pode ser água, solvente orgânico e soluções carreadores biocompatíveis (ex. solução NaCl a 0.9%). As dimensões nanométricas das partículas ($D \sim 10$ nm), conferem aos fluidos magnéticos características de fluido, bem como de partícula magnética. A associação dessas características produz uma nova classe de materiais com grande potencial de aplicações tecnológicas, devido a propriedades notáveis, tais como o superparamagnetismo extrínseco. Outra propriedade notável, é que devido às dimensões nanométricas das partículas, não há separação de fase aparente entre o líquido carreador e as partículas magnéticas.

As propriedades notáveis dos fluidos magnéticos fornecem uma base para as aplicações que já são encontradas no mercado, na forma de produtos comerciais. Dentre essas aplicações podemos citar:

- Na industria Aeronáutica: pintura antiradar e pilotos automáticos.

- Na Robótica: Inclínômetros, acelerômetros, etc.
- Na Informática: Tintas para impressão.
- Na Indústria de modo geral: Selos magnéticos, embreagens, bombas hidráulicas, alto-falantes, amortecedores, transformadores.
- Na medicina (Fluidos Magnéticos Biocompatíveis): Vetores de drogas, agentes de contraste para RMN (BEE; MASSART; NEVEU, 1995; MASSART et al., 1995).

Além dessas aplicações há o interesse como área de pesquisa básica em física, química e biologia. Isso nos permite o conhecimento das propriedades físicas, químicas, físico - químicas e biológicas, fundamentais à diversificação das aplicações tecnológicas dos fluidos magnéticos. Entre as propriedades fundamentais podemos citar a estabilidade coloidal, a anisotropia magnética, a interação partícula - partícula, a interação partícula - líquido carreador, a birrefringência, etc.

Para a preparação de fluidos magnéticos, apesar da grande variedade de materiais magnéticos, são utilizados apenas alguns materiais, a saber partículas metálicas e partículas de óxidos magnéticos.

Partículas metálicas: Ni, Co, Fe, e ligas Fe - Co, Fe - Ni. Essas partículas são bastante magnéticas, mas infelizmente muito oxidáveis (BACRI et al., 1993; BAILEY, 1983). Esta oxidação se traduz geralmente por uma forte redução, e até mesmo o desaparecimento do ferromagnetismo. Os principais métodos de preparação de nanopartículas metálicas magnéticas são:

- Termólise de complexos organometálicos.
- Redução química em solução aquosa de sais metálicos.
- Condensação conduzida de átomos metálicos gasosos.

Partículas de óxidos magnéticos: Os óxidos utilizados são essencialmente ferritas com estrutura espinélio de fórmula $M^{2+}Fe_2O_4$, onde M é um cation bivalente de um metal de transição (Fe, Co, Ni, Mn, Cu), como a magnetita Fe_3O_4 .

- O primeiro método usado para a obtenção de ferritas consistia na moagem prolongada (+ de 1000 h) do material maciço. Hoje o método consiste em alcalinizar uma mistura aquosa de Fe(II) e íons M^{2+} . Obtém-se, assim, diretamente as partículas de ferrita com tamanho típico entre 5 e 10 nm, segundo as condições experimentais: pH, temperatura e base utilizada (MASSART, 1981, 1981).

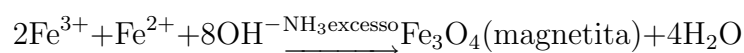
Os principais líquidos portadores utilizados:

- Solventes orgânicos.
- Água.
- Solução aquosa de NaCl a 0,9%

Os principais solventes orgânicos utilizados são:

- Hidrocarbonetos alifáticos (C_nH_{2n+2})
- Diéteres carbonílicos
- Óleos de silicone
- Óxidos de polifenileno

Exemplo:



Os métodos convencionais de síntese de fluidos magnéticos são três:

1. Fluido magnético surfactado: A superfície da partícula [e recoberta por uma camada molecular (agente tensoativo) denominada *surfactante*¹.

Nesse fluido a camada molecular adere à superfície da partícula através do fenômeno da quimiosorção e cria uma camada protetora que provoca a repulsão estérica. A repulsão é criada para evitar a aglomeração. Essa repulsão cria as condições de estabilidade que serão discutidas à frente. A figura 1.1 é uma representação esquemática dos fluidos magnéticos.

¹A palavra SURFACTANTE é derivada da palavra inglesa SURFACTANT que é formada pela contração do termo: SURFace ACTive AgeNT

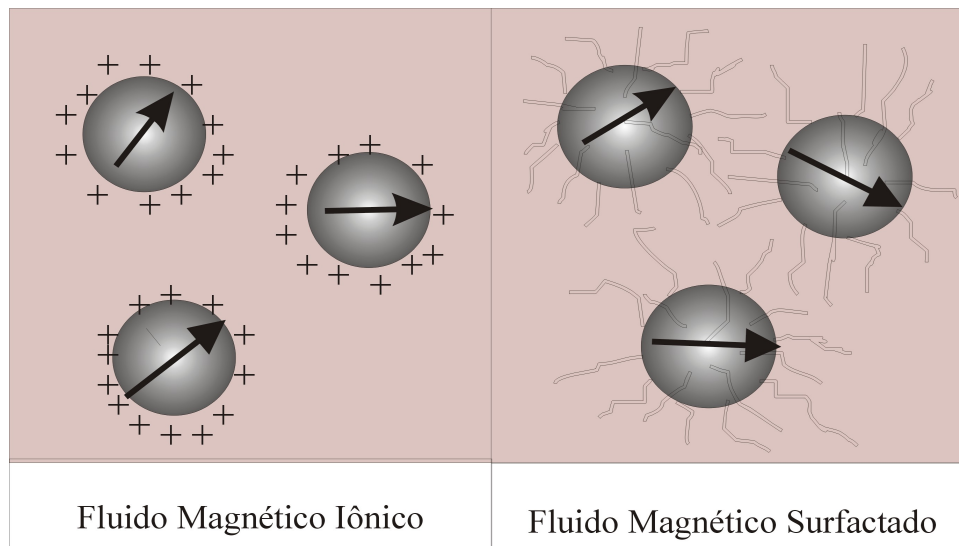


Figura 1.1: Representação esquemática dos fluidos magnéticos iônico e surfactado

2. Fluidos magnéticos iônicos: é criada, em torno da partícula, uma densidade de carga, formando-se uma dupla camada elétrica. Essa dupla camada elétrica é caracterizada por duas regiões distintas. A camada mais interna é formada por íons que são adsorvidos na superfície da partícula magnética. A segunda camada, mais difusa, é formada por contra-íons. Quanto maior for a distância da partícula magnética menor será a concentração dos contra-íons. A extensão da dupla camada depende de dois fatores : da força iônica e da temperatura (ATKINS, 1994) elétrica e é caracterizada pelo raio de Debye. A dupla camada provoca uma repulsão elétrica entre as partículas. A figura 1.2 é uma representação esquemática da cobertura dos fluidos magnéticos.

3. Mais recentemente foram criados os fluidos magnéticos estabilizados por uma estrutura que é ao mesmo tempo iônica e surfactada (DASILVA et al., 1997) bastante utilizado nos fluidos magnéticos biocompatíveis. A figura 1.3 é uma representação esquemática dos três tipos de partículas de fluidos magnéticos.

1.2 Síntese

As primeiras tentativas de síntese de fluidos magnéticos datam de 1779 quando Govan Knight (WOLFFARTH, 1959) dispersou em meio líquido, partículas magnéticas obtidas por moagem.

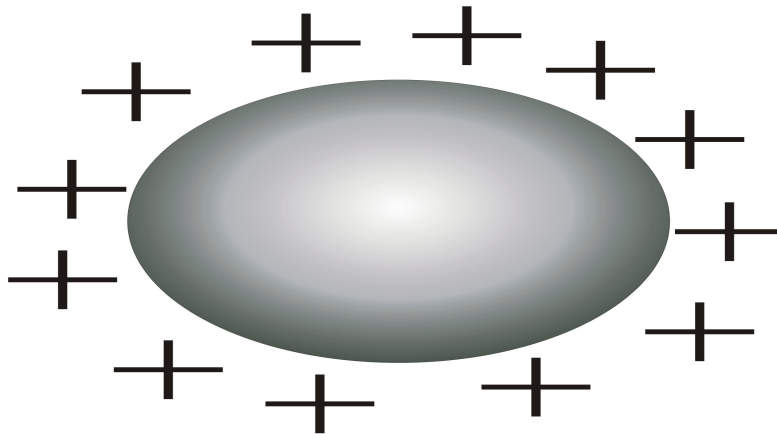


Figura 1.2: Representação esquemática de um fluido magnético iônico

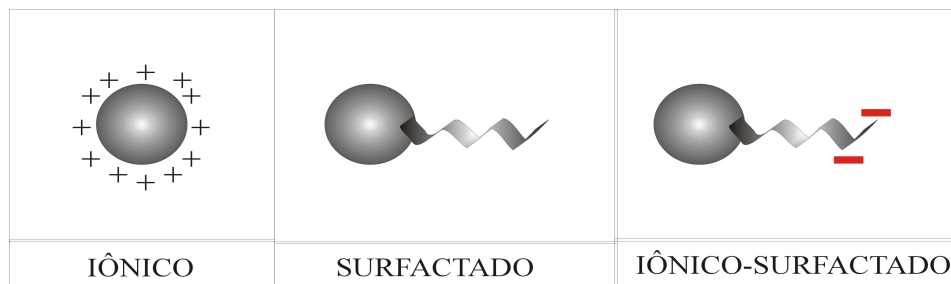


Figura 1.3: Representação esquemática dos tipos de partículas dos fluido magnético

Entretanto, somente em 1969 Rosensweig e Kaiser (ROSENSWEIG, 1969), começaram a produzir fluidos magnéticos surfactados estáveis, ainda com o processo de moagem. No final da década de 70 e começo da década de 80, foi proposto por Massart (MASSART, 1981, 1982) uma técnica de preparação de fluidos magnéticos estabilizados por interação eletrostática, os chamados fluidos magnéticos iônicos. As primeiras sínteses de fluidos magnéticos foram relatadas por Bitter. Em 1932 Bitter (BITTER, 1932) produziu um colóide que consistia na suspensão de magnetita (Fe_3O_4) em água. O tamanho das partículas era da ordem do micrômetro (μm). Em 1938, Elmore (ELMORE, 1938) produziu suspensões de partículas com diâmetro de cerca de 20 nm. Nos anos 40 já se pensava em utilizar os fluidos magnéticos em embreagens, mas havia

o problema da estabilidade. Esse problema levava as partículas a se aglomerarem, formando ligações permanentes. Nos anos 60 Pappel (PAPPEL, 1965) conseguiu a ultra-estabilidade. Esses fluidos eram muito parecidos com os que se produzem hoje em dia. Eram partículas muito pequenas dispersas em querosene. Para evitar a aglomeração as partículas foram envolvidas em ácido oléico, que atuava como dispersante.

Apesar disso, os primeiros fluidos magnéticos empregados foram os obtidos pelo processo de moagem e foram utilizados no projeto Apolo, em bombas que trabalhavam em gravidade zero e eram muito pequenas e leves. As partículas obtidas por esse processo eram dispersas em água, fluorcarbonetos, querosenes e ésteres. Sua estabilidade era garantida pelas cadeias poliméricas adsorvidas na superfície e eram, portanto do tipo surfactante. Mas o processo de moagem era demorado (+ de 1000h) e muito caro, tornando os fluidos magnéticos inviáveis, comercialmente. Em 1973, Kalafalla e Reimers (KHALAFALLA; REIMERS, 1973) propuseram um método químico para a produção de fluidos magnéticos surfactados à base de magnetita (Fe_3O_4). Na década de 80, Massart (MASSART, 1981, 1982) propôs um novo método de preparação baseado no fato de que nanopartículas magnéticas podiam ser dispersas em um solvente polar (fluidos magnéticos iônicos). As partículas eram de magnetita (Fe_3O_4). Essa suspensão se mostrou instável, pois o Fe(II) oxidava em Fe(III), transformando as partículas em maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$). Em 1987 Cabuil (CABUIL, 1987) resolveu esse problema de estabilidade, forçando a oxidação da maghemita, produzindo assim fluidos magnéticos iônicos, ultra estáveis à base de maghemita.

No final da década de 80, Massart e colaboradores (TOURINHO et al., 1989B) relataram a síntese química de novos fluidos magnéticos iônicos à base de ferritas de cobalto e manganês. A técnica utilizada permitiu a produção de fluidos magnéticos iônicos em meios ácido e básico. Todas as ferritas do tipo espinélio MFe_2O_4 (M = Fe, Mn, Co, Cu, Ni, Zn e Cd) podem, em princípio, ser utilizadas para produzir nanopartículas ferrimagnéticas e, portanto, fluido magnéticos estáveis.

1.3 Estabilidade dos fluidos magnéticos

Para que tenhamos a possibilidade de aplicações tecnológicas, é preciso que o fluido magnético seja estável. Essa estabilidade é um equilíbrio entre as interações das partículas magnéticas

com as moléculas dos solvente e as interações partícula-partícula. A figura 1.4 representa um esquema básico de duas partículas dentro de um fluido magnético, onde δ é a espessura da camada de proteção (dupla camada) da partícula, D representa o diâmetro da partícula, X representa a distância entre as superfícies das partículas e R a distância entre os centros das partículas. Essas partículas devem estar fisicamente isoladas para não sofrerem ataques do meio ácido ou básico e devem ser pequenas o bastante para serem mantidas em suspensão pelo movimento Browniano (ou agitação térmica). São as seguintes as interações que ocorrem no fluido magnético:

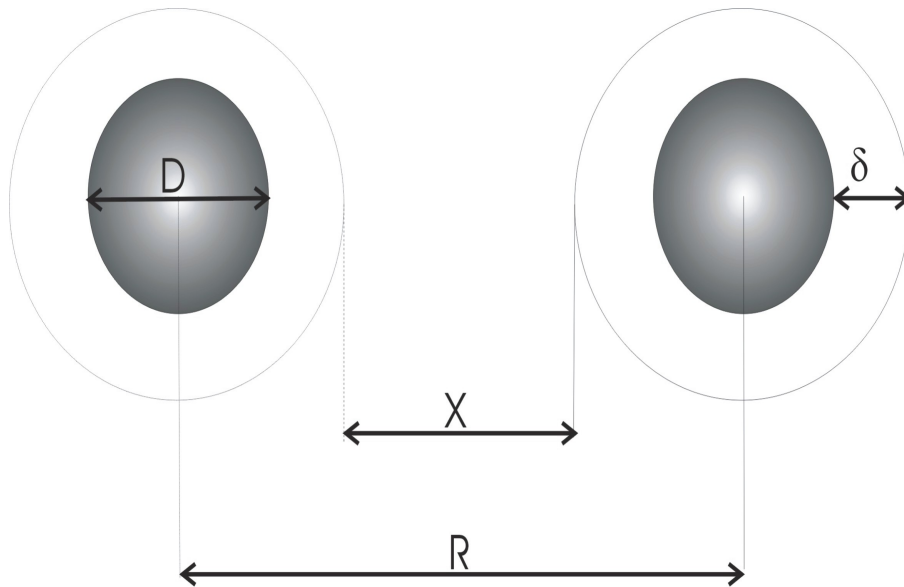


Figura 1.4: Representação esquemática de duas partículas magnéticas dentro de um líquido carreador: a espessura da camada protetora é δ (camada iônica e/ou molecular), X é a distância superfície - superfície das partículas e R é a distância entre os centros das partículas.

1.3.1 Interação de Van der Waals

A energia associada à essa interação entre duas partículas esféricas, discutida por Hamaker (HAMAKER, 1937) e Berkovsky (BERKOVSKY; MEDVEDEV; KRAKOV, 1993) é dada por:

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

onde A é o coeficiente de Hamaker, tipicamente da ordem de 10^{-19} Nm, $s = \frac{2X}{D} + 2$, sendo X a distância superfície-superfície das partículas e D o diâmetro das partículas. O coeficiente de

Hamaker é dado pela expressão:

$$A = \frac{3}{4}kT \left(\frac{\epsilon_p - \epsilon_s}{\epsilon_p + \epsilon_s} \right)^2 + \frac{3h\nu_c(n_p^2 - n_s^2)^2}{16\sqrt{2}(n_p^2 + n_s^2)^{\frac{2}{3}}}, \quad (1.2)$$

com o coeficiente de Hamaker dependendo de propriedades da partícula e do solvente onde a mesma está suspensa (ISRAELACHVILI, 1992). Na equação 1.2 $\epsilon_p, \epsilon_s, h, \nu_c, n_p$ e n_s são respectivamente a constante dielétrica da partícula, a constante dielétrica do solvente, a constante de Planck, o "grafting" de adsorção, o índice de refração da partícula e o índice de refração do solvente. Na equação 1.1 fica claro que a interação de Van der Waals é proporcional a X^{-1} , para partículas muito próximas, e proporcional a X^{-6} , para partículas mais distantes. Duas considerações precisam ser feitas: a primeira é que a interação de Van de Waals depende da forma das partículas e do efeito retardado. Esse efeito considera, no cálculo teórico, o fato que os fótons emitidos por uma molécula levam um tempo finito para encontrar outra molécula (LANGBEIN, 1974). Esse cálculo corrige os valores da potência assintótica de X , aumentando seu valor em uma unidade (ex. X^{-1} para X^{-2}).

1.3.2 Interação dipolar magnética

A interação dipolar magnética é decorrente da magnetização espontânea das partículas e é uma interação de longo alcance. A energia associada a essa interação é dada pela expressão:

$$U_{dm} = \frac{1}{4\pi\mu_0} \left[\frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{R^3} - \frac{3}{R^5} (\vec{\mu}_i \cdot \vec{R})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{R}) \right], \quad (1.3)$$

em unidades SI, sendo $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ weber/Am, R a distância centro a centro das partículas, μ_i e μ_j são os momentos magnéticos das duas partículas cujos valores são dados por $\mu = M_s V$, com M_s sendo a magnetização de saturação e V o volume. Essa interação pode ser tanto de atração como de repulsão. Veja a tabela 1.1.

Nota-se que conforme a orientação dos momentos magnéticos a interação dipolar pode (ou não) favorecer a formação de aglomerados. Essa formação de aglomerados pode levar à instabilidade do fluido magnético, sendo necessário, portanto, introduzir uma força de repulsão entre as partículas.

Tabela 1.1: Interação Dipolar entre as partículas

Configuração	Energia	Interação
$\rightarrow\rightarrow$	$\frac{-2\mu^2}{R^3}$	Atração
$\uparrow\downarrow$ ou $\downarrow\uparrow$	$-\frac{\mu^2}{R^3}$	Atração
$\uparrow\uparrow$ ou $\downarrow\downarrow$	$\frac{\mu^2}{R^2}$	Repulsão

1.3.3 Repulsão eletrostática

Nos fluidos magnéticos iônicos uma característica importante é a dupla camada elétrica em torno da superfície das partículas. Essa dupla camada pode ser encarada como constituída por duas regiões, isto é, uma região interna, que pode incluir íons adsorvidos (contra-íons), e uma região difusa (co-íons), na qual os íons se encontram distribuídos de acordo com a influência das forças elétricas e do movimento térmico. A concentração de contra-íons decresce quanto maior for a distância da superfície da camada interna e damos o nome de raio de Debye ao raio de ação dessa dupla camada elétrica (SHAW, 1975). O estudo da dupla camada elétrica é um problema extremamente difícil e ainda não foi totalmente resolvido. O tratamento quantitativo desse problema foi desenvolvido por Gouy, Chapman e Helmholtz (ATKINS, 1994).

A energia repulsiva U_R resultante da superposição das partes difusas das duplas camadas elétricas existentes em torno de duas partículas esféricas idênticas (teoria de Gouy - Chapman) é bastante complexa. Uma boa aproximação é a feita por Reerink - Overbeek (ATKINS, 1994):

$$U_r = \frac{B\epsilon k^2 T^2 a \gamma^2}{z^2} \exp[-\kappa x], \quad (1.4)$$

onde x é a distância mais curta entre as esferas de raio $a = \frac{D}{2}$ e B é uma constante com valor $B = 4,36 \times 10^{20} \text{ A}^{-2}\text{s}^{-2}$; z é a carga do ion oposto e γ é dado por;

$$\gamma = \frac{\exp[ze\psi_\delta/2kT] - 1}{\exp[ze\psi_\delta/2kt] + 1}, \quad (1.5)$$

onde ψ_δ é o potencial de Stern (ou potencial zeta) e κ é dado pela expressão:

$$\kappa = \left(\frac{2e^2 N_A c z^2}{\epsilon k T} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1.6)$$

onde N_A é a constante de Avogrado e c é a concentração do eletrólito.

É importante ressaltar que nesse tratamento não é levado em conta o potencial efetivo de interação de um fluido magnético que é a interação magnética. Essa interação complica significativamente as teorias usuais de colóides iônicos, como por exemplo a teoria de Derjaguin - Landau - Verwey - Overbeek (DLVO), que trata da estabilidade de sóis liófilos. Essa teoria envolve estimativas de energias de atração (Van de Waals) e de energias de repulsão (superposição de dupla camada elétrica), não levando em consideração a interação magnética, o que complica bastante as teorias usuais.

1.3.4 Repulsão estérica

No caso dos fluidos magnéticos surfactados existe um outro tipo de interação que é chamada de repulsão estérica. A energia por unidade de área associada a repulsão estérica entre duas esferas idênticas é dada por (ROSENSWEIG, 1985):

$$U_{es} = 2\pi D^2 \xi \left[2 - \frac{S}{t} \ln\left(\frac{2+2t}{S}\right) - \frac{S-t}{t} \right] (kT), \quad (1.7)$$

onde ξ descreve a densidade de moléculas adsorvidas na superfície da nanopartícula (ou "grafting"), $t = \frac{2\delta}{D}$, δ é a espessura da camada protetora (ver figura 1.4), $S = \frac{2X}{D} + 2$.

1.4 As Ferritas

Os compostos cuja fórmula geral são MF_2O_4 podem ser representados por uma estrutura do tipo espinélio, que é uma analogia ao nome dado ao mineral espinélio ($MgAl_2O_4$). Essa estrutura tem uma célula unitária (ver figura 1.5) com 32 íons de oxigênio (O^{2-}) formando uma rede cúbica de face centrada (FCC), numa estrutura cristalina representada por um agrupamento CCP - cubic closed packed. Na figura 1.6 temos a representação de duas dessas células com suas respectivas coordenações: os sítios do tipo T (tetraédrica) aceitam cátions de coordenação quatro, e as do tipo O (octaédrica) aceitam cátions de coordenação seis. As ferritas usadas nos fluidos magnéticos são, geralmente, 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. Para esses materiais, a magnetização é resultado de duas sub-redes magnetizadas em direções opostas,

sendo cada sub-rede ferromagneticamente ordenada. As ferritas usadas nos fluidos magnéticos têm uma estrutura espinélio com uma célula elementar cúbica composta por 32 átomos de oxigênio, com 64 interstícios, circundados por quatro íons de oxigênio que definem os sítios de simetria tetraédrica (A), e 32 interstícios circundados por seis íons de oxigênio que definem os sítios de simetria octaédrica (B). A ocupação dos sítios varia conforme a estequiometria. Assim, apenas $1/8$ dos sítios tetraédricos e $1/2$ dos sítios octaédricos estão ocupados. Na estrutura espinélio normal, os cátions designados pela letra A ocupam os sítios tetraédricos, enquanto os designados pela letra B ocupam os sítios octaédricos. Se os cátions tipo A ocuparem os sítios octaédricos e os tipo B ocuparem os sítios tetraédricos, a estrutura é chamada de espinélio inverso.

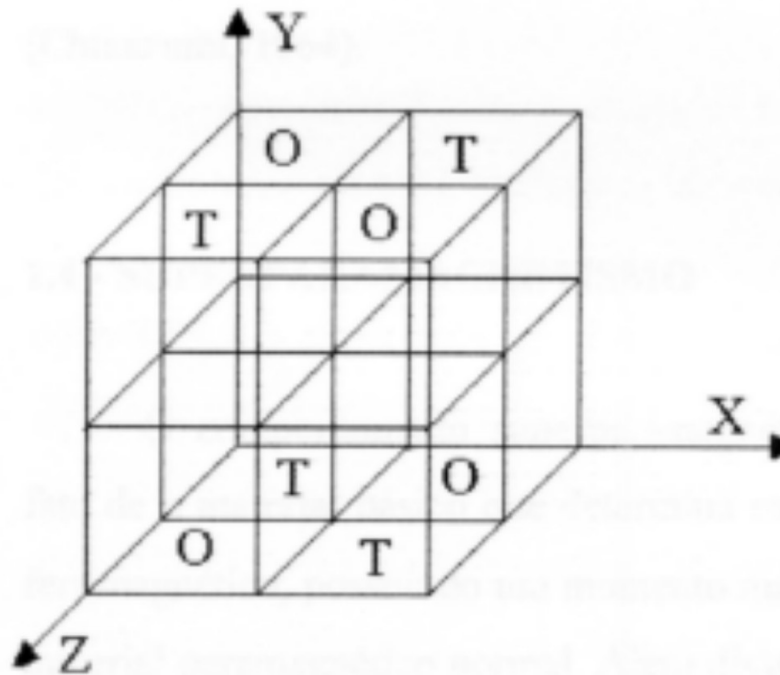


Figura 1.5: Representação esquemática das células unitárias de ferritas do tipo espinélio

1.5 Nanopartículas

Os fluidos magnéticos são constituídos de nanopartículas magnéticas que, diferentemente das partículas magnéticas maiores, são monodomínios magnéticos com comportamento superparamagnético, quanto têm o diâmetro abaixo do diâmetro crítico.

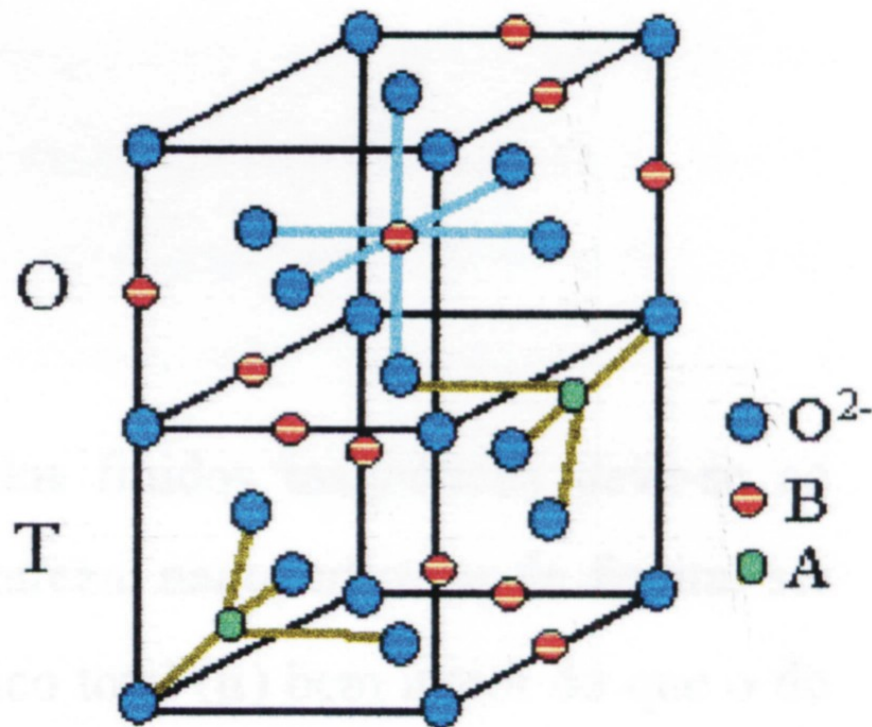


Figura 1.6: Representação esquemática de duas sub-células dos tipos O-T (PEREIRA, 2000)

1.5.1 Superparamagnetismo

As partículas dos fluidos magnéticos das várias ferritas têm raio com valores abaixo do chamado raio crítico (volume crítico) (FRENKEL; DORFMAN, 1930), e por esse motivo são consideradas monodomínios magnéticos. Ou seja, cada partícula tem apenas um domínio magnético, o que lhe confere características especiais. Esse raio foi estimado, por Kittel (KITTEL, 1946) como sendo, para uma partícula esférica, de ~ 15 nm. Bean e Livingston (BEAN; LIVINGSTON, 1959), ao estudarem esse tipo de material, notaram que havia uma semelhança entre seu comportamento e o dos materiais paramagnéticos, mas com um valor do momento magnético total muito maior (ver figura 1.7). Por esse motivo foram denominados materiais superparamagnéticos.

O primeiro que observou esse fenômeno foi Elmore (ELMORE, 1938), quando trabalhava com suspensões coloidais de partículas. Nos trabalhos de Kondorsky, Brown e Frei (KONDORSKII, 1952; BROWN, 1963; FREI; SHTIKMAN; TREVES, 1957) podem ser encontrada uma discussão mais rigorosa sobre esse assunto.

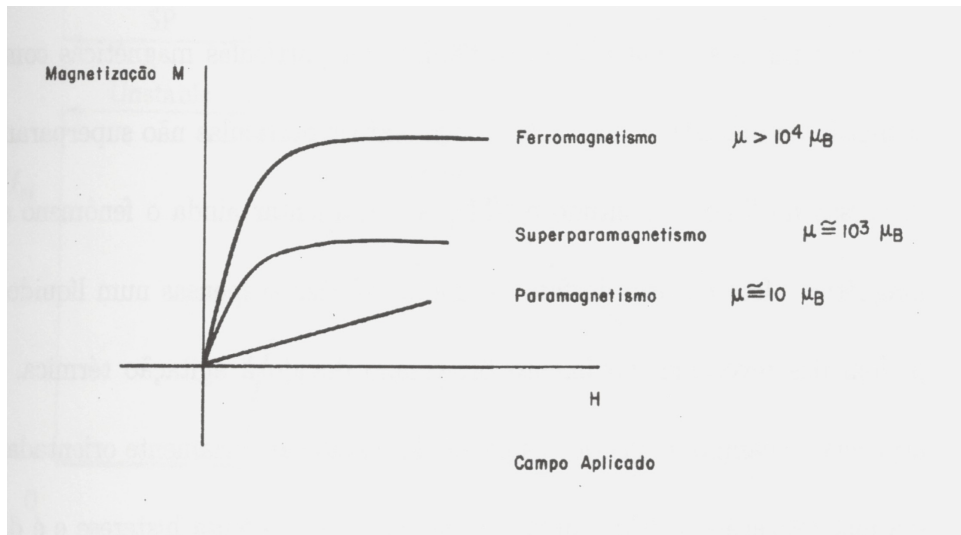


Figura 1.7: Representação qualitativa da magnetização de materiais ferromagnéticos, superparamagnéticos e paramagnéticos quando um campo magnético é aplicado sobre eles.

O diâmetro crítico, aqui chamado de D_C , caracteriza o ponto de transição entre o multidomínio e o monodomínio magnético. Se o diâmetro d de uma partícula for $d \ll D_C$, o comportamento da partícula é superparamagnético e não há coercividade (histerese, ver figura 1.8). Num fluido magnético as partículas estão colocadas num líquido carreador, podendo se orientar segundo um campo magnético externo \vec{H} .

Uma partícula monodomínio possui uma energia de anisotropia proporcional, em primeira aproximação, ao seu volume V . A barreira de energia associada à anisotropia uniaxial é $E_B = KV$. Com o decréscimo do tamanho da partícula (volume V) essa energia diminui e para as partículas abaixo de um diâmetro crítico (D_C) essa energia é comparável (ou menor) que a energia térmica kT . Portanto, a barreira para a reversão dos momentos magnéticos pode ser ultrapassada, permitindo a flutuação térmica dos momentos magnéticos. O momento magnético pode girar, com os spins das partículas permanecendo acoplados magneticamente (NEËL, 1949). Por serem muito pequenas, quase todos os átomos ficam na superfície, levando as propriedades eletrônicas e magnéticas fortemente modificadas, quando comparadas às propriedades do volume "bulk".

Para essas partículas, o comportamento magnético dependerá do tempo de medida (τ_m) com respeito ao tempo de relaxação (τ) associado com a superação da barreira. Dependendo do seu valor a técnica experimental pode ser usada ou não. Se $\tau_m \gg \tau$, ou seja o tempo de

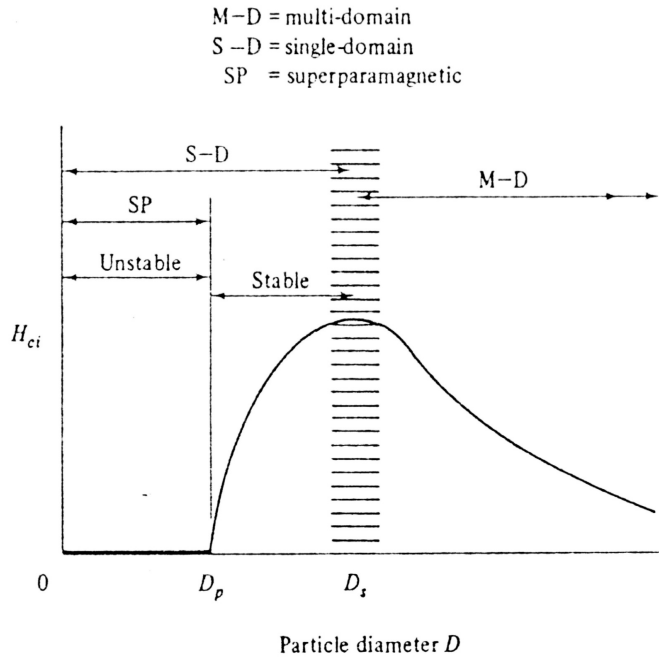


Figura 1.8: Variação da coercividade intrínseca \vec{H}_{ci} com o diâmetro da partícula (CULLITY, 1972)

relaxação for menor que o tempo para fazer a medida, a partícula é dita ser superparamagnética. Mas se $\tau_m \ll \tau$ a relaxação torna-se tão lenta que as propriedades quasi-estáticas aparecem e a partícula é dita bloqueada. A temperatura de bloqueamento é T_B e é definida como a temperatura na qual $\tau_m = \tau$. Dependendo da técnica, a partícula pode ser superparamagnética ou não.

Quando imersos num campo magnético H , os momentos magnéticos das partículas de um fluido magnético tendem a se alinhar na direção paralela ao campo. Eles podem voltar ao equilíbrio térmico através de dois tipos de processo de relaxação: rotação Browniana ou relaxação de Néel. Esses dois tipos de relaxação levam a dois tipos de superparamagnetismo, respectivamente, extrínseco e intrínseco.

Para a rotação Browniana (extrínseco), os momentos se alinham pela rotação da partícula, na direção de fácil magnetização. O momento está preso na partícula.

Na relaxação de Néel (intrínseco), os momentos podem girar livremente, se alinhando na direção de fácil magnetização.

Em uma solução líquida ambos os mecanismos ocorrem e o processo dominante é determinado pelo menor tempo característico. Para valores grandes de $KV/k_B T$, a rotação Browniana do conjunto de partículas é o comportamento dominante. E para baixos valores de $KV/k_B T$ a relaxação de Néel dos momentos magnéticos é o dominante. Se o comportamento dominante é a relaxação de Néel, a partícula contribui para a magnetização, mas se o comportamento dominante é a rotação Browniana, a partícula contribui para a birrefringência.

1.5.2 Relaxação Browniana

No caso das nanopartículas (monodomínios) suspensas num fluido existe uma relação extrínseca, devido à agitação térmica, chamada de rotação Browniana. Para essa rotação o tempo de relaxação é dado pela equação:

$$\tau_B = \frac{4\pi\eta r^3 a}{kT}, \quad (1.8)$$

onde η é a viscosidade efetiva, r é o raio hidrodinâmico e a é uma constante que depende da forma da partícula (para a esfera $a = 1$).

Em geral, tanto o mecanismo Browniano como o de Néel contribuem para a magnetização com o tempo de relaxação efetivo τ_{ef}

$$\tau_{ef} = \frac{\tau_N \tau_B}{\tau_N + \tau_B} \quad (1.9)$$

e o mecanismo dominante será o que tiver o menor tempo de relaxação.

1.5.3 Relaxação de Néel-Brown

Na rotação de Néel os spins de uma partícula não estão rigidamente acoplados à partícula, e giram junto quando o momento magnético é invertido.

Vamos supor que o momento magnético μ_K faça um ângulo θ_K com o eixo de fácil magnetização (eixo de anisotropia). Vamos supor ainda que essa partícula seja um monodomínio, tenha uma anisotropia uniaxial e que um campo \vec{H} seja aplicado. Neste caso, a energia do sistema é:

$$E = K_1 V \sin^2 \theta - \mu H \cos \theta, \quad (1.10)$$

onde K_1 é a constante de anisotropia magnética do material e V é o volume da partícula. A probabilidade de encontrarmos o momento em $E_1(\theta = 0)$ e em $E_2(\theta = \pi)$, quando $\vec{H} = 0$, é a mesma. Neste caso, o momento pode saltar entre os mínimos, pois a energia térmica permite que ele vença a barreira $E_1 = K_1 V$. Quando um campo magnético é aplicado essa barreira é modificada (ver figura 1.9), favorecendo uma determinada direção, e é dado por

$$E_b = K_1 V \left(1 - \frac{H}{H_K}\right)^2 \quad (1.11)$$

onde $H_K = \frac{2K_1}{M_S}$, sendo denominado campo de anisotropia. O tempo de relaxação pode ser calculado pela expressão:

$$\tau_N = \tau_{0N} \exp(\alpha), \quad (1.12)$$

que denominamos de relaxação de Néel, onde

$$\alpha = \frac{KV}{kT} \quad (1.13)$$

com τ_{0N} dado por:

$$\tau_{0N} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{\gamma_0} \frac{1}{|\lambda_S|} \sqrt{\frac{K}{G} \frac{M_{nr}}{K} \frac{1}{\sqrt{\alpha}}}, \quad (1.14)$$

onde γ_0 é a razão giromagnética, λ_S é a constante de magnetoestrição longitudinal e G é o módulo de Young (DORMANN; FIORANI; TRONC, 1997).

O modelo de Néel foi criticado por Brown (BROWN, 1963) por ser fenomenológico, por considerar orientações discretas para a orientação dos momentos na direção de fácil magnetização e por não considerar termos de amortecimentos devido aos fônons e ao "white noise". Brown propôs que o tempo característico τ_{0N} , agora chamado de τ_0 fosse dado pela expressão:

$$\tau_0 = \frac{\sqrt{4}}{4} \frac{|\vec{m}(0)|}{E_B \gamma_0} \left[\frac{1}{\eta_r} \eta_r \left(\frac{M_{nr(T)}}{M_{nr(0)}} \right)^2 \right] \left(\frac{E_B}{kT} \right)^{-\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{kT}{E_B} \right), \quad (1.15)$$

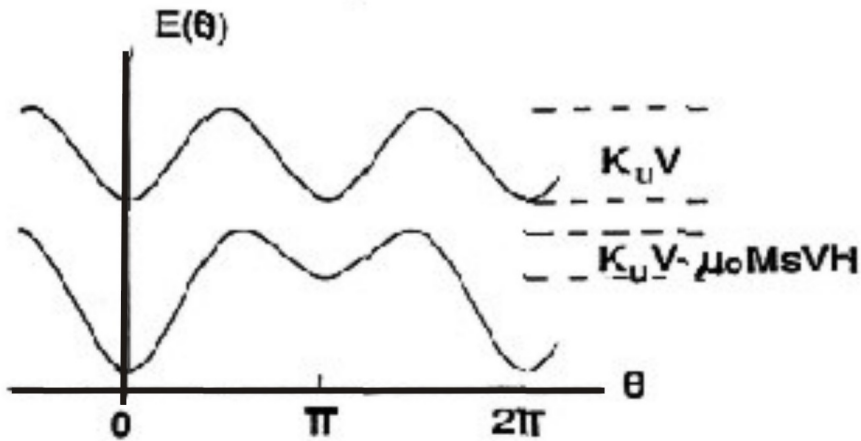


Figura 1.9: Representação da barreira de energia na rotação sem e com um campo \vec{H} aplicado (DORMANN; FIORANI; TRONC, 1997)

onde $|\vec{m}(0)|$ é o módulo dos momentos magnéticos não relaxantes em $T = 0$ K, e $M_{nr}(o)$ é a magnetização correspondente com $|\vec{m}(0)| = M_{nr}V$, γ_0 é a razão giromagnética, e η_r é uma constante adimensional tal que $\eta_r = \eta\gamma_0 M_{nr}(o)$ e η é uma constante de amortecimento.

No formalismo descrito, a interação partícula-partícula não afeta a barreira de energia, que é sempre dada por $E_B = K_1 V$. Existem propostas que levam em consideração essas interações e outra que leva, também, em consideração a formação de aglomerados, que atuam como entidades independentes. Discutiremos abaixo, brevemente, cada uma delas.

1.5.4 Modelo de Mørup-Tronc

Este modelo (MORUP; TRONC, 1994) prevê um decréscimo da barreira de energia efetiva, devido a interação dipolar. Os princípios básicos do modelo podem ser sumarizados da seguinte maneira: Num dado tempo a partícula interage com um campo dipolar \vec{B}_i . O vetor magnetização flutua rapidamente nas direções próximas do mínimo da energia. Essas flutuações tem frequências da ordem de $10^{-10} - 10^{-13}$ s. Ocasionalmente o vetor magnetização cruza a barreira de energia num ângulo φ . Fazendo a média sobre todos os valores de φ e \vec{B}_i obtemos o tempo de relaxação médio:

$$\tau \approx \tau_0 \exp \left[\alpha - \frac{\beta_{av}^2}{3} \left(1 - \frac{3}{4\alpha} \right) \right], \quad (1.16)$$

onde $\beta_{av} = \frac{\mu^2 \langle \vec{B}_i^2 \rangle}{kT}$

Desta expressão pode ser deduzida a energia efetiva da barreira:

$$\frac{E_B^{MT}}{kT} = \alpha - \frac{\mu^2 \langle \vec{B}_i^2 \rangle^{\frac{1}{2}}}{kT} \left(1 - \frac{3}{4\alpha} \right), \quad (1.17)$$

onde μ é o momento magnético associado à partícula, e $\alpha = \frac{KV}{kT}$. Nesta expressão temos um termo magneto cristalino, e um termo de interação devido ao campo de interação dipolar

$$\langle B_i^2 \rangle = 2 \left[\frac{\mu_0}{4\pi} \right]^2 \mu^2 \sum_j d_{ij}^{-6}. \quad (1.18)$$

Van Vleck sugeriu uma estimativa de B_i (VLECK, 1948), considerando partículas esféricas idênticas de diâmetro D . Vamos escrever $D_{ij} = a_{ij}\zeta D$ (onde ζD é a distância centro a centro entre as partículas). Neste caso o campo de interação B_i será (MORUP; TRONC, 1994):

$$\langle B_i^2 \rangle = \frac{\mu_0^2 M_S^2 \zeta^{-6}}{288} \sum_j a_{ij}^{-6} \quad (1.19)$$

onde M_S é a magnetização de saturação e o somatório $\sum_j a_{ij}$ depende do arranjo geométrico das nanopartículas.

1.5.5 Modelo Dormann-Bessais-Fiorani

Este modelo é antagônico ao modelo anterior, pois prevê que a barreira de energia efetiva aumenta com a interação partícula-partícula (DORMANN; FIORANI; BESSAIS, 1988; DORMANN et al., 1996, 1998). A expressão para a barreira efetiva de energia será:

$$\frac{E_B^{DBF}}{kT} = \alpha + z \frac{K_{DBF}}{kT} L \left(\frac{K_{DBF}}{kT} \right). \quad (1.20)$$

Ou seja, um termo magnetocristalino para a partícula isolada e um termo devido a interação partícula-partícula. Nesta expressão $K_{DBF} = \mu_0 \frac{\langle 3\xi^2 - 1 \rangle}{4\pi} \left(\frac{\mu_i \mu_j}{R_{ij}^3} \right)$, $L(x) = \cotgh(x) - \frac{1}{x}$, z é o número dos primeiros vizinhos, μ_0 é a permeabilidade do vácuo, μ_k é o momento magnético associado a partícula k , R_{ij} é a distância entre os centros da partícula e ξ é uma constante que depende do arranjo geométrico das partículas.

1.5.6 O Modelo de dímeros

A natureza do problema da interação é uma indicação de monodomínios alongadas. Neste modelo são consideradas a existência de aglomerados que se comportarão como entidades independentes (ver figura 1.10). O campo atua na direção $+z$ na partícula B e abaixo dela, e na direção $-z$ na partícula C, ao lado dela. Portanto, o campo de interação não depende só da separação entre as duas partículas, mas também de suas posições relativas à direção de magnetização da partícula considerada como fonte do campo (CULLITY, 1972).

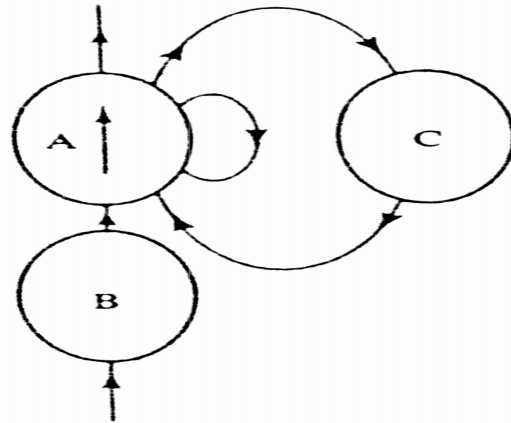


Figura 1.10: Modelo representando a interação entre as partículas de um fluido magnético. O campo \vec{H} está aplicado na direção $+z$ (CULLITY, 1972).

Esse modelo se complica, pois podem surgir aglomerados que vão se comportar como entidades independentes. Desse comportamento pode ser calculado o campo de nucleação (BROWN, 1963), que irá dizer qual é o modo de rotação dos spins. Essas rotações podem ser de dois tipos: rotação coerente ou rotação incoerente (ver figura 1.11).

Na rotação coerente todos os spins permanecem paralelos uns aos outros e na rotação incoerente, não. Quando a rotação é do tipo incoerente eles podem ainda ser do tipo "fanning" ou "curling".

Para ilustrar, vamos considerar duas partículas com momentos magnéticos μ_i e μ_j . Seja ψ o ângulo entre o campo magnético e a linha que une as duas partículas. Fazamos $\psi = 0$, com o dímero A do tipo "fanning" enquanto o do tipo B representa um do tipo coerente.

Sob a ação do campo magnético, os momentos magnéticos se alinham na direção do campo. Quando μ_i e μ_j giram em sentidos opostos, o dímero é chamado de "fanning" (ver figura 1.11).

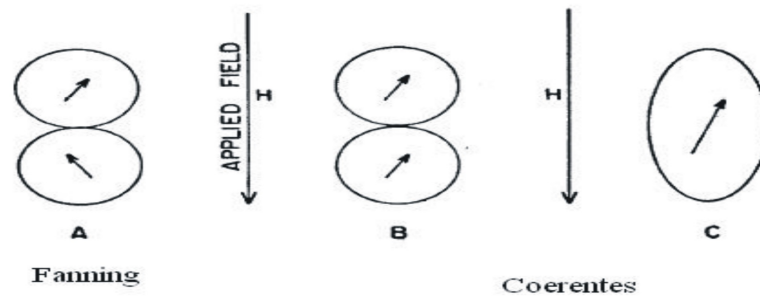


Figura 1.11: Modelos de formas de partículas e modos de rotação. O modelo A representa uma rotação incoerente no modo "fanning", e o modelo B representa uma rotação coerente (CULLITY, 1972).

Caso contrário é chamado de coerente (ver figura 1.11). Vamos agora considerar os ângulos de rotação dos momentos magnéticos. Se a rotação é com a mesma variação angular ($|\delta\theta_i| = |\delta\theta_j|$) o sistema é dito simétrico. No caso contrário, quando $|\delta\theta_i| \neq |\delta\theta_j|$, a rotação é chamada de anti-simétrica (CHEN; ZHANG; BERTRAN, 1992). Na figura 1.12 podemos notar que no modo "fanning" os pólos norte e sul estão próximos e isso reduz a distância espacial dos campos externos, aumentando a energia magnetostática. Neste caso, há um aumento da interação partícula-partícula, aumentando a barreira de energia efetiva. No tipo coerente (ver figura 1.12) a barreira de energia efetiva vai decrescer, pois a distância entre as partículas vai ser reduzida (CHEN; ZHANG; BERTRAN, 1992). Nos dois caso há uma transição do modo assimétrico para o simétrico.

1.5.7 Anisotropia magnética

Um fator que pode afetar fortemente a forma de \vec{B} e de \vec{H} (\vec{M} e \vec{H}) é a anisotropia magnética, ou seja, as propriedades magnéticas dependem da direção nas quais elas são medidas. Há vários tipos de anisotropia:

- Magnetocristalina (cristalina).
- de Forma (magnetoestática).
- de Tensão (magnetoelástica).

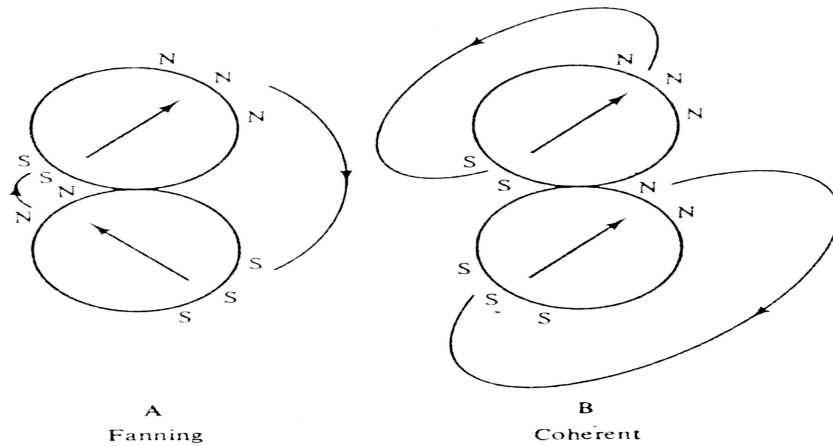


Figura 1.12: Representação dos modos de rotação coerente e incoerente (“fanning”) (CULLITY, 1972).

- de Troca (exchange).
- Induzida (têmpera magnética, deformação plástica e irradiação de superfície).

Dependendo do cristal há uma direção de fácil magnetização ou eixo de anisotropia. Utilizando o modelo localizado Van Vleck atribuiu a origem à anisotropia magnetocristalina ao acoplamento spin-órbita (VLECK, 1937; BROOKS, 1940; FLETCHER, 1954). Usando o modelo itinerante (BROOKS, 1940; FLETCHER, 1954) chegaram à mesma conclusão, para os metais. Portanto, o acoplamento spin-órbita, no caso magnetocristalina é que dá as direções preferenciais do cristal, fazendo com que os spins tenham maior probabilidade de se alinhar nessa direção. Vamos discutir, brevemente, algumas dessas anisotropias.

1.5.8 Anisotropia magnetocristalina

A anisotropia magnetocristalina pode exibir várias simetrias, mas a cúbica e a uniaxial cobrem a maioria dos casos (DORMANN; FIORANI; TRONC, 1997). Para o caso da simetria uniaxial a energia de anisotropia é dada por:

$$E_{ma} = V (K_0 + K_1 \text{sen}^2 \theta + K_2 \text{sen}^4 \theta + \dots), \quad (1.21)$$

enquanto para a simetria cúbica é dada por:

$$E_{mcs} = V \left[K_0 + \frac{K_1}{4} (\sin^2 2\theta + \sin^4 \theta \sin^2 2\varphi) + \frac{K_2}{16} (\sin^2 \theta \sin^2 2\theta \sin^2 2\varphi) + \dots \right], \quad (1.22)$$

onde φ é o ângulo azimutal ao plano xy (ver figura 1.13)

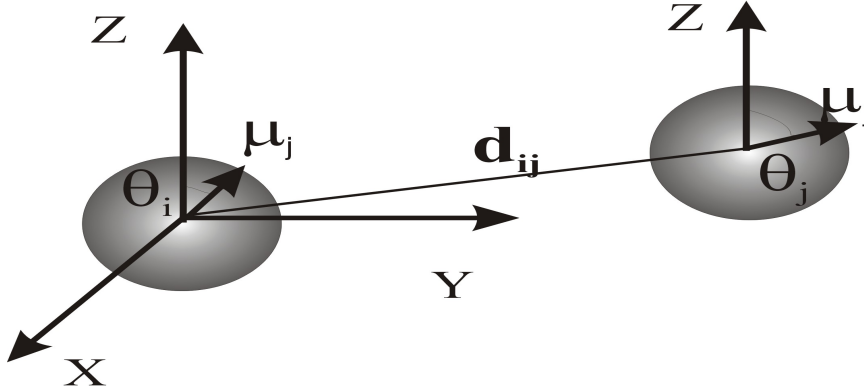


Figura 1.13: Sistema de eixos para um sistema dipolar.

1.5.9 Anisotropia magnetoestática (forma)

Como as partículas são monodomínios magnéticos essa energia está relacionada com a componente da magnetização \vec{M} . Ela só pode ser expressa com exatidão se as partículas têm uma forma elipsoidal, figura 1.14, e se a determinação da anisotropia está associada à determinação do campo de desmagnetização. A energia de anisotropia magnetoestática é dada por:

$$E_{mest} = \frac{1}{2V} (N_x M_x^2 + N_y M_y^2 + N_z M_z^2), \quad (1.23)$$

onde N_x , N_y , N_z são os fatores de desmagnetização relativos à forma da partícula e M_x , M_y e M_z são as componentes da magnetização.

Para um elipsóide de revolução com o eixo maior ao longo da direção [001] a parte dependente de θ é dada por:

$$E_{mer} = \left(\frac{M^2}{2V} \right) (N_x - N_y) \sin^2 \theta. \quad (1.24)$$

No caso de uma esfera $N_x = N_y = N_z = -\frac{4\pi}{3}$.

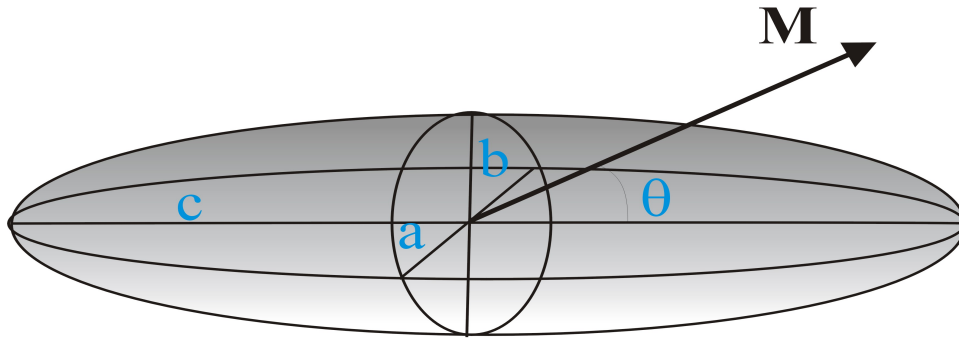


Figura 1.14: Elipsóide de revolução com eixo de fácil magnetização na direção [001].

1.5.10 Anisotropia magnetoelástica

Se ocorrem tensões externas a parte dependente de θ , para a energia magnetoelástica, pode ser escrita como (DORMANN; FIORANI; TRONC, 1997):

$$M_{el} = -\frac{3}{2}\lambda_S\sigma \sin^2 \theta'', \quad (1.25)$$

onde λ é a constante magnetoelástica, σ é o “strain” e θ'' é o ângulo entre os eixos de “stress” e o momento magnético.

1.5.11 Anisotropia de superfície

Outra energia de anisotropia importante é a causada pelos efeitos de superfície ou anisotropia de superfície. O primeiro a sugerir a existência desse tipo de energia de anisotropia, foi Néel (NÉEL, 1954)

Usando o modelo localizado, Néel propôs que esse efeito surgiria da quebra de simetria translacional, que representaria uma descontinuidade para as interações magnéticas. Para a simetria cúbica a densidade de energia de anisotropia superficial será dada por (DORMANN; FIORANI; BESSAIS, 1988):

$$(E_{SU})_t = K_S \cos^2 \theta', \quad (1.26)$$

onde θ' é o ângulo entre o momento magnético e a perpendicular a superfície, com K_1 da ordem de 0,1 erg/cm² a 1,0 erg/cm². Bennet e Copper, usando o modelo do elétron itinerante, estudaram a anisotropia de superfície em filmes finos (BENNET; COOPER, 1972). Neste modelo eles observaram que os valores da constante de anisotropia de superfície (K_S) poderia, inclusive, mudar o sinal ($K_S > 0$ e $K_S < 0$), com o vetor magnético paralelo a superfície.

Para um elipsóide de revolução (ver figura 1.14) a parte dependente de θ , é dada por:

$$E_{SU} = K_S F(e) S \sin^2 \theta, \quad (1.27)$$

onde

$$F(e) = \frac{1}{2} \frac{(4 - \frac{3}{e^2}) \arcsen(e) + (\frac{3}{e^2} - 2)e\sqrt{1 - e^2}}{\arcsen(e) + e\sqrt{1 - e^2}}, \quad (1.28)$$

sendo S a superfície da partícula e e a sua elipsidade com $e^2 = 1 - \frac{b^2}{a^2}$ (com $2a$ sendo o eixo maior e $2b$ sendo o eixo menor do elipsóide, respectivamente).

No caso dos fluidos magnéticos outro efeito importante na superfície é o que advém do termo magnetoelástico. Nos fluidos magnéticos são adsorvidos íons (ou surfactantes) na superfície da partícula, o que pode afetar localmente o campo cristalino (ou acoplamento spin-órbita). Isso pode causar uma quebra de simetria do acoplamento spin-órbita, ou do campo cristalino na superfície da partícula (AHARONI, 1987). Apenas recentemente estes estudos foram feitos, podendo ser citados vários trabalhos: (HANEDA, 1986; BODKER; MORUP; LINDEROTH, 1994; KODAMA et al., 1996; GAZEAU et al., 1998; CHEN; KITAKAMI; SHIMADA, 1998; CHEN et al., 1999; BAKUZIS; MORAIS; PELEGRINI, 1999).

1.5.12 Outras anisotropias

Segundo Cullity (CULLITY, 1972), podemos ainda encontrar anisotropias devido ao tratamento térmico, magnético, por irradiação e por deformação plástica. Há ainda a anisotropia de troca “exchange”, que descreve a interação magnética entre as interfaces de dois materiais magnéticos (antiferromagnética ou ferriferromagnética) (MEIKLEJONH, 1962).

1.6 Técnicas de caracterização

São utilizadas diferentes técnicas para a caracterização dos fluidos magnéticos, entre elas podemos citar: absorção atômica, microscopia de alta resolução (MET), ressonância magnética, birrefringência magneto-óptica (estática e dinâmica) e magnetização. Essas técnicas nos permitem determinar a composição, a fase, o comportamento magnético, o diâmetro das partículas, a polidispersividade e se são formados aglomerados do tipo dímeros, etc. Neste trabalho iremos utilizar algumas delas.

1.6.1 Absorção Atômica

Através da técnica de absorção atômica podemos determinar qual é a concentração molar (C_{mol}) do fluido magnético:

$$C_{mol} = \{[M^{2+}] + [Fe^{3+}]\} mol/l.$$

Podemos ainda, a partir da concentração molar, determinar a fração volumétrica (ϕ) que expressa a razão entre o volume das partículas e o volume da solução, sendo dada pela expressão:

$$\phi = 2,51 \times 10^{-2} C_{mol} a^3 \times 100\% \quad (1.29)$$

onde a é o parâmetro de rede.

Outro tipo de concentração que podemos determinar é a concentração em números de partículas presentes em um determinado volume da solução:

$$C_{np} = \frac{4,79 \times 10^{19} C_{mol} a^3}{D^3} \text{particulas/cm}^3, \quad (1.30)$$

onde D é o diâmetro da partícula. Essas três grandezas determinam a concentração dos fluidos magnéticos.

1.6.2 Difração de raios-X

Para fazermos a difração de raios-X, é necessário que o material esteja na forma de pó obtido logo após a passivação das partículas. Esta técnica permite, em alguns casos, obter o diâmetro médio

das partículas e verificar a estrutura cristalina. Quando a amostra não é de um material amorfo (sem estrutura definida) é possível verificar a estrutura cristalina conhecida como espinélio. Vejamos um exemplo dessa técnica para o fluido magnético de níquel.

A figura 1.15 apresenta um difratograma característico para estruturas do tipo espinélio. Neste caso é apresentado o difratograma de uma amostra de fluido magnético de ferrita de níquel ($NiFe_2O_4$) (BAKUZIS, 2000). O cátodo emissor de raios-X usado é um cátodo de ferro e por isso as reflexões [220],[311] e [400] possuem picos em $2\theta = 33,3^\circ$, $45,3^\circ$ e $55,1^\circ$.

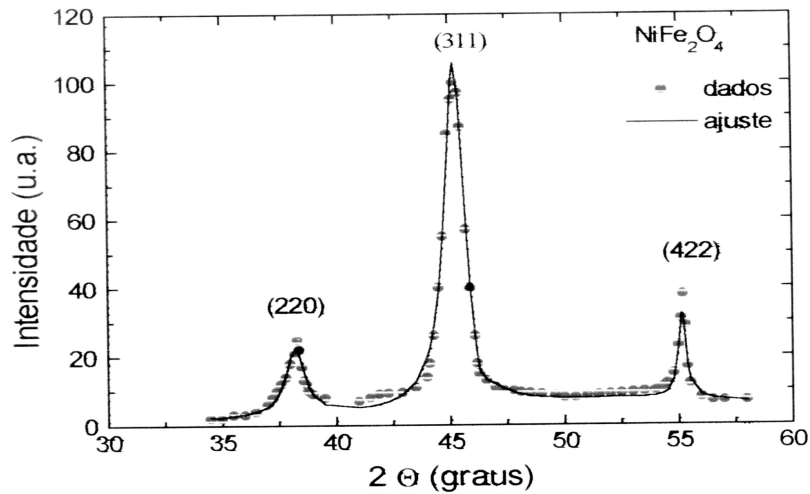


Figura 1.15: Difratograma de pó para a mostra de ferrita de níquel (BAKUZIS, 2000).

Pode-se, em alguns casos, através do difratograma de raios-X, calcular diâmetro médio das partículas. Para isso utilizamos a expressão (CULLITY, 1978; WARREN, 1990):

$$\langle D_{RX} \rangle = \frac{0,9\lambda}{\Delta_C \cos \beta}, \quad (1.31)$$

onde λ é o comprimento da onda do raio X utilizado, β é o ângulo correspondente à linha de difração do raios-X, e Δ_C é a largura a meia altura corrigida. Utilizando-se a equação 1.31, para o caso mostrado na figura 1.15, o diâmetro encontrado foi de 10,3 nm.

Existem estruturas espinélios com vários graus de inversão e a forma geral que descreve estes sistemas é:

$$(A_{1-i}B_i)_T (A_iB_{1-i})_O O_4, \quad (1.32)$$

onde i é o parametro de inversão, e representa a fração de cátions tipo A que possuem coordenação seis. Para esse exemplo os íons Ni^{2+} ocupam apenas os sítios octaédricos e os íons Fe^{3+} estão distribuídos igualmente nos sítios octaédricos e tetraédricos. A estrutura é dita estrutura espinélio invertida (PEREIRA, 2000).

1.6.3 Microscopia eletrônica de transmissão(MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é usada para determinar a morfologia e o tamanho das partículas. Com essa técnica é possível determinar o diâmetro físico das partículas e obter uma lei de distribuição de diâmetros. Essa técnica também permite observar diretamente a forma das partículas, dentro do limite da técnica. A distribuição dos diâmetros é usualmente dada por uma distribuição do tipo lognormal:

$$P(D) = \frac{\exp(-2\sigma_p^2)}{D_0\sigma_p\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\ln^2(D/D_0)}{2\sigma_p^2}\right], \quad (1.33)$$

D_0 e σ_p defininem a polidispersividade da amostra sendo associados, respectivamente, ao diâmetro médio e à largura típica a meia altura, da lognormal (ROWELL; LEVIT, 1970).

1.6.4 Birrefringência magnética estática

Esta técnica nos permite a obtenção direta da birrefringência de saturação e a obtenção indireta do perfil de polidispersividade da amostra. Essa técnica nos permite ainda obter informações sobre o grau de agregação da amostra. (DAVIES; LLEWELLYN, 1979; BACRI et al., 1987). Um ajuste numérico, de acordo com a expressão:

$$\frac{\Delta n(H)}{\Delta n_S} = \int \Delta n(H, D)P(D)dD \quad (1.34)$$

nos fornece a lei de distribuição dos diâmetros, onde Δn_S é a birrefringência de saturação e $\Delta n(H, D)$ é a contribuição à birrefringência devido a cada uma das estruturas magnéticas.

1.6.5 Espectroscopia Mössbauer

A ressonância fluorescente atômica, foi predita e descoberta no século passado por Mössbauer (MÖSSBAUER, 1958). Basicamente, um átomo num estado excitado eletronicamente, decai para

o estado fundamental, emitindo um fóton. Esse pode ser absorvido e re-emitido por outro átomo, com excitação e desexcitação e reemissão de fônon em direções randômicas, dando origem ao espalhamento e à fluorescência ressonante. No começo dos anos 20 (do século passado), foi predito que quando muitos núcleos radioativos em estados excitados decaem, a radiação gama emitida deve excitar outros núcleos, do mesmo isótopo, dando origem a absorção ressonante nuclear, e a fluorescência. Muito embora as tentativas de detectar esses processos ressonantes não tivessem sucesso, o papel inibidor do recuo nuclear, e o efeito de alargamento Doppler foram identificados com precisão. Experiências posteriores foram inspiradas, na certeza de que a radiação gama seria uma boa fonte de radiação monocromática, mas continuava o problema da degradação da energia dos raios gama, devido ao recuo dos núcleos e à radiação térmica. Mössbauer eliminou esses problemas considerando o comportamento do núcleo não mais solto, mas preso numa célula de um cristal. nesta circunstância, a energia de recuo é menor do que a energia vibracional quantizada, da célula, e os raios gama são emitidos sem perda de energia devido ao recuo do núcleo. Essas emissões, sem recuo, são otimizadas pelas energias dos raios gama dos núcleos fortemente ligados na célula cristalina. Se incidirem em outra matriz idêntica, contendo o mesmo isótopo no estado fundamental, ele será absorvido ressonantemente e subseqüentemente emitido numa direção randômica. As primeiras observações de absorção ressonante sem recuo, foram feitas por Mössbauer em 1958 usando o ^{191}Ir . Na figura 1.16 podemos ver a representação esquemática de um espectrômetro Mössbauer. Nessa representação, os raios gama emitidos por uma fonte é modificado pela oscilação da fonte para frente e para traz, com respeito a um absorvedor estacionário. A absorção ressonante ocorre quando a energia dos raios gama se iguala à energia de transição do núcleo do ^{57}Fe absorvedor. O espectro Mössbauer é feito registrando-se a contagem de raios gama versus velocidade da fonte medida em mms^{-1} (MÖSSBAUER, 1958). Na figura 1.17 é mostrado um diagrama dos níveis de energia para o ^{57}Fe . Há, basicamente, dois tipos de informações que podem ser retiradas do espectro Mössbauer. As linhas de energia relativas e absolutas são determinadas pelos efeitos eletrônicos nos níveis de energia nuclear. Esses efeitos são vistos juntos como os *parâmetros hiperfinos* e são conhecidos como deslocamento isomérico, interação (elétrica) de quadrupolo hiperfino e interação de dipolo hiperfino (magnético). A figura 1.17 mostra esse efeito de deslocamento para os níveis nucleares do ^{57}Fe , que é o isotopo mais comumente usado

para a pesquisa de efeito Mössbauer (COHEN, 1976).

Deslocamento isomérico

O deslocamento isomérico vem da energia de interação de parte da nuvem eletrônica dentro do volume nuclear com a carga do núcleo. O deslocamento isomérico provê informações diretas sobre a densidade eletrônica no núcleo, e isso pode ser freqüentemente interpretado como uma informação sobre a valência do íon em estudo.

Desdobramento quadrupolar

Somando-se as mudanças nos níveis da energia nuclear dadas pelo deslocamento isomérico os níveis podem ser, ainda, espalhados pelo quadrupolo elétrico e pelas interações hiperfinas de dipolo magnético. A figura mostra, para o ^{57}Fe , que o estado nuclear excitado ($I = \frac{3}{2}$) e o estado fundamental ($I = \frac{1}{2}$) são desdobrados produzindo duas linhas de absorção (um dublete) sob a interação de quadrupolo e seis linhas (um sexteto) sob a ação do campo magnético de interação hiperfina.

O desdobramento quadrupolar vem do fato que o núcleo não é perfeitamente esférico, mas elipsoidal. O estado de baixa energia é o do eixo paralelo ao eixo ligante (eixo z) e o de maior energia é o do eixo perpendicular ao eixo ligante.

Interação magnética hiperfina

Esse tipo de interação vem do acoplamento do momento magnético nuclear com o campo magnético efetivo no núcleo e resulta no desdobramento do estado fundamental nuclear e no excitação de estados com spin nuclear $I > 0$. Na figura 1.17 podemos observar um espectro Mössbauer e seus correspondentes estados nucleares.

Através dessa técnica podemos obter informações sobre os íons de ferro, o estado de valência de cada íon, a distribuição dos íons nos sítios da estrutura cristalina e o valor do campo magnético interno (SAWATZKY; WOUBE; MORRISH, 1969; MORUP; CRISTENSEN; CLAUSEN, 1987; TARI et al., 1983; PFANNES et al., 1998).

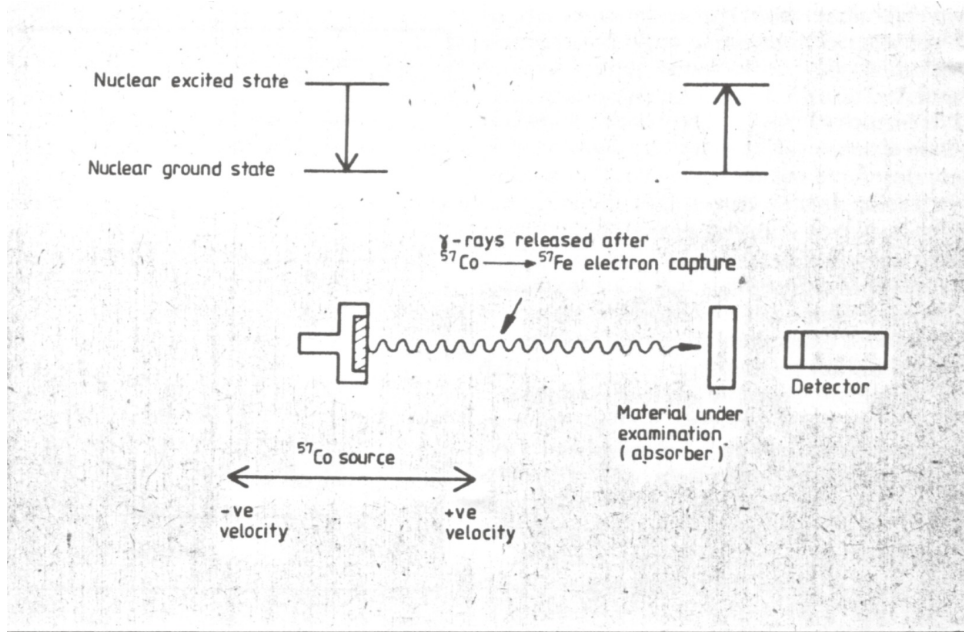


Figura 1.16: Representação esquemática de um espectrômetro Mössbauer.

1.6.6 Ressonância magnética eletrônica

Ressonância magnética é um fenômeno observado em sistemas que possuem momento magnético eletrônico μ_e , com

$$\vec{\mu}_e = -g\beta\vec{S}, \quad (1.35)$$

onde \vec{S} é o do spin do elétron, g é uma constante adimensional chamada “fator de Landé do elétron” e β é o magneton de Bohr.

Se há uma interação entre o momento magnético do elétron e um campo aplicado \vec{H} , a Hamiltoniana do sistema é dada por:

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{H}. \quad (1.36)$$

Substituindo o valor do momento magnético μ_e temos:

$$\mathcal{H} = -g\beta HS_z, \quad (1.37)$$

com o campo magnético aplicado na direção z . Como $S_z = \pm\frac{1}{2}$, a aplicação do campo H implica em dois estados de energia possíveis para o sistema de spins.

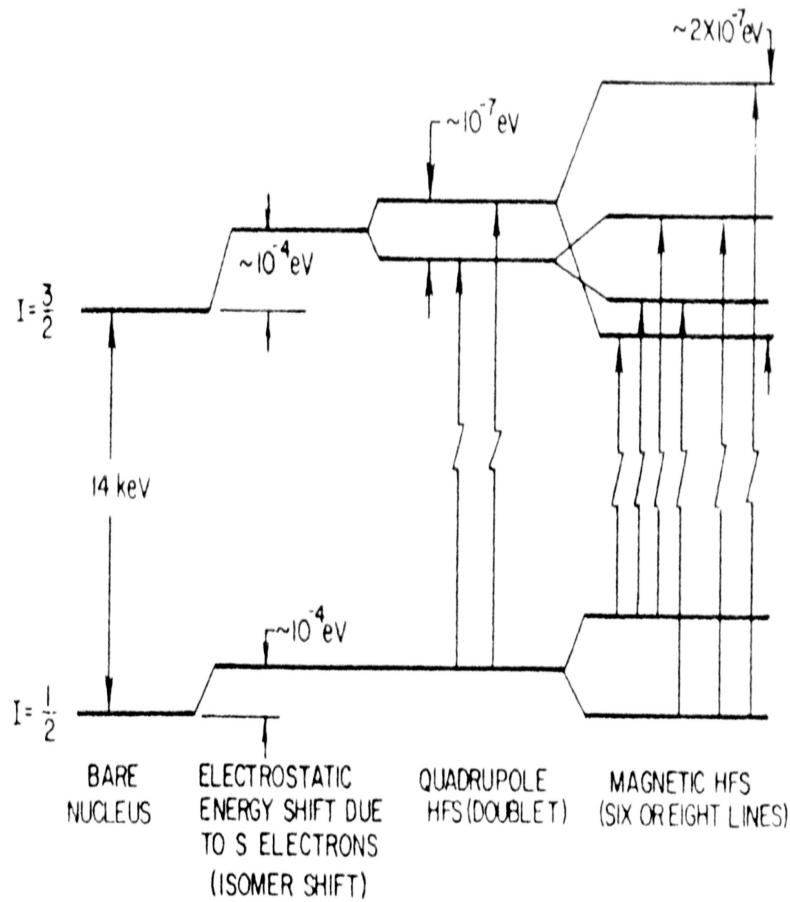


Figura 1.17: Diagrama dos níveis de energia para o ^{57}Fe mostrando as origens do deslocamento isomérico (isomer shift) dos desdobramentos hiperfinos (hyperfine splittings). Cada uma das setas verticais quebradas representa uma possível linha de absorção (Cohen, 1976)

Se aplicarmos um campo oscilante perpendicular a H isso induz de um estado para outro se a energia da radiação incidente $h\nu$ for tal que

$$h\nu = g\beta H, \tag{1.38}$$

onde ν é a frequência de do campo oscilante. a ressonância magnética eletrônica será considerada com mais detalhes no cap. 3, aplicada à caracterização de ferrofluidos de ferritas de cádmio.

1.6.7 Magnetização

As medidas de magnetização, realizadas em temperatura ambiente, fornecem diretamente o valor da magnetização de saturação do fluido magnético e, ainda indiretamente, o valor da polidispersividade do material. Fornecem, também, informações sobre o volume magnético das nanopartículas. Volume esse que é normalmente menor que o volume físico. As modificações químicas, devido à oxidação dos átomos que estão na superfície, complexados devido a surfactantes, e a ausência de vizinhos que garantem a interação de troca, são os fatores que contribuem para a redução do volume magnético, quando comparado ao volume físico. Para o cálculo da magnetização usamos a expressão:

$$M(H) = \int M(H, D)P(D)dD, \quad (1.39)$$

onde $P(D)$ é a lei de distribuição de diâmetros (lognormal), e $M(H,D)$ é a contribuição para a magnetização de cada partícula.

1.7 Materiais e métodos

Neste trabalho apresentamos a síntese e caracterização de fluidos magnéticos de ferritas de cádmio, sendo inédita a síntese deste material. O fluido magnético foi obtido pelo método da coprecipitação, mas de forma diferente da técnica estabelecida por Massart (MASSART, 1982). O processo de síntese será discutido com detalhes no próximo capítulo. Inicialmente, foram sintetizados fluidos de diversos diâmetros, mas neste trabalho será relatado a síntese da amostra de número 27, com diâmetro médio de 7,4 nm. Para a caracterização dessa amostra foram utilizadas como técnicas:

- MET
- Difração de raios-X
- Birrefringência magnética estática
- Espectroscopia Mössbauer
- Ressonância magnética eletrônica

Capítulo 2

Síntese e caracterização

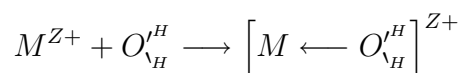
Neste capítulo apresentaremos a síntese de nanopartículas a partir da formação de precursores inorgânicos, a preparação de monopartículas dispersas e o controle da distribuição de tamanhos. Conhecendo esses fundamentos podemos entender a formação da dupla camada necessária à estabilidade do fluido magnético. Descreveremos a síntese pelos protocolos já estabelecidos e as técnicas para a caracterização do fluido magnético.

2.1 Síntese

Os fluidos magnéticos são preparados a partir do processo sol-gel que permite sair de um precursor molecular e chegar a uma partícula magnética. Nesse processo, a maneira como os agregados coloidais são formados frequentemente determina suas principais propriedades (BRINKER; SCHERRER, 1985). Coloídes monodispersos de metais de transição são sintetizados de forma correta quando podem exibir formas anisotrópicas (MATIJEVIC, 1985), pois as interações partícula-partícula levam à formação de agregados anisotrópicos nos quais as partículas individuais estão mutuamente orientadas.

2.1.1 Formação de precursores inorgânicos

Quando dissolvemos cátions metálicos em água pura, o cátion M^{Z+} torna-se solvatado, sendo envolvido por moléculas de água de acordo com a descrição:



Na realidade, todo metal quando imerso em água irá criar uma camada superficial de cargas, chamada superfície de Stern. O oxigênio está ligado ao metal por forças eletrostáticas, sem criar ligações covalentes. Essas ligações criam duplas camadas de carga, e o potencial medido a uma certa distância da superfície é chamado potencial Zeta.

No caso de íons metálicos de transição, essa solvatação leva à formação de ligações parcialmente covalentes. Uma transferência parcial de cargas ocorre do orbital completo da molécula de água, para o orbital vazio do metal de transição (d_1). Cada um dos precursores tem uma natureza (oxo, hidro e aquo) que pode ser vista através do diagrama carga-pH 2.1.

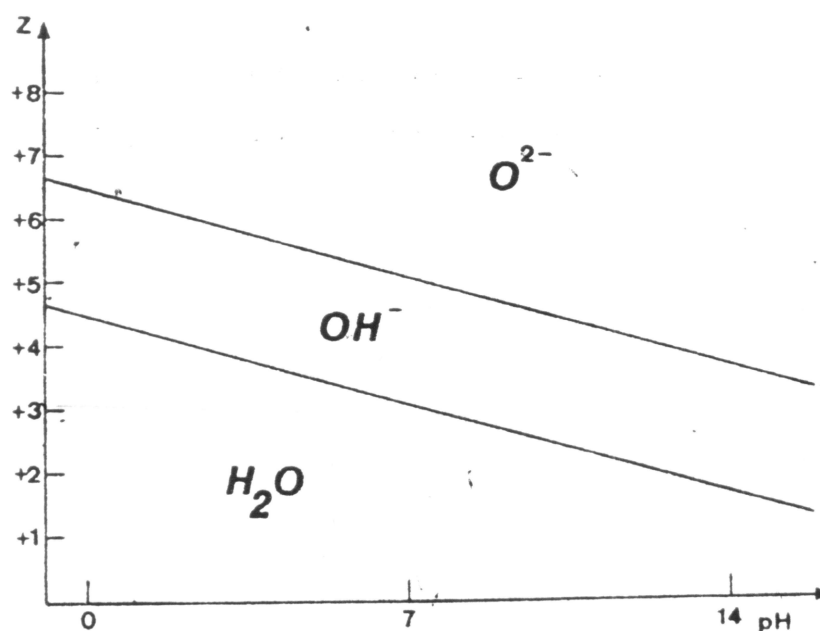


Figura 2.1: Diagrama carga-pH (LIVAGE; HENRY; SANCHEZ, 1988)

Cátions com valência $Z \geq +4$ darão origem a complexos hidroxido ou aquo-hidroxido, sob um certo pH. Para $Z \leq +5$, darão origem a complexos oxo-hidro ou oxo, sob o mesmo pH. E para $Z = +4$ (na fronteira) podem levar a um grande número de precursores possíveis.

Os óxidos metálicos trivalentes, que usam o mecanismo de condensação via olação (pontes hidroxido ou pontes oxo), podem formar precipitados gelatinosos ou gel. Por exemplo, no caso do

Cr(III) é formado um gel quando adicionado amônia ou hidróxido de potássio, mas no caso do Fe(III) são formados precipitados gelatinosos quando adicionados, aos precursores, bases como NH_3 ou NaOH. Esses precipitados gelatinosos são amorfos e têm uma composição intermediária entre $\alpha - FeOOH$ (gortita), e $\alpha - Fe_2O_3$ (hematita). A diferença entre as duas é que a gortita é formada em $pH \geq 10$ e a hematita em $pH \leq 4$ (MATIJEVIC, 1980a, 1980b). Gel ou sol de óxidos de ferro podem também ser obtidos através da oxidação do precursor Fe(II), ou pela redução de sais de Fe(III).

A magnetita (Fe_3O_4) pode ser obtida através de redução, adicionando-se hidrazina. Na sua formação acontece um mecanismo de dissolução e recristalização (SAPIEZKO; MATIJEVIC, 1980; SUGIMOTO, 1978). Quando sob condições básicas a nucleação tem lugar próximo à superfície das partículas de $Fe(OH)_2$, e esse crescimento envolve um mecanismo de contato e recristalização, dentro da fase gel (KIYAMA, 1974; SUGIMOTO, 1978). Quando sob condições neutras ou fracamente ácidas, os precursores Fe(II) são oxidados e então formados complexos hidróxido férrico por co-precipitação. A oxidação da superfície das partículas leva à magnetita coloidal Fe_3O_4 . Esse é o mecanismo envolvido quando misturamos precursores Fe(II)/Fe(III) para obter fluidos magnéticos. Para esse tipo de fluido magnético são misturadas soluções aquosas de cloreto ferroso e cloreto férrico e, sob forte agitação, é adicionada uma solução de amônia, formando-se imediatamente um precipitado gelatinoso negro que pode ser isolado por centrifugação ou decantação magnética. Se a precipitação for feita com tetrametilamônia, é obtido um fluido magnético alcalino, mas se a precipitação for feita com ácido perclórico, é obtido um fluido magnético ácido. Em todos esses casos a precipitação só é possível se a razão Fe(II)/Fe(III) for menor que 0,15 (JOLIVET; FRUNCHART, 1983; JOLIVET; TRONC, 1988). O termo final para a oxidação de Fe_3O_4 é $\gamma - Fe_2O_3$. Essa transformação é induzida por agentes oxidantes (TRONC; JOLIVET, 1982, 1984; TRONC et al., 1984).

2.1.2 Preparação de partículas coloidais monodispersas

O problema de se obter partículas coloidais monodispersas (ou partículas com tamanhos e composições uniformes) e o controle de sua cristalização são de importância não só no campo da física e química (com o comportamento dinâmico e a estabilidade do sistema de partículas), mas também para a indústria de cerâmica, de pigmentos e farmacêutica.

A grande importância das partículas monodispersas é atribuída à uniformidade de propriedades físico-químicas das partículas individuais, num sistema dispersante, que permitem correlacionar diretamente suas propriedades como propriedades do conjunto todo, o que facilita o tratamento teórico.

Entre os anos 1970 e 1980 foram feitos muitos esforços para se conseguir a preparação de partículas coloidais bem definidas. Matijevic e colaboradores (MATIJEVIC, 1977, 1976, 1979, 1980a, 1980b, 1981, 1986) trabalharam na preparação de partículas coloidais de diferentes óxidos metálicos, obtendo partículas uniformes na forma, tamanho e composição, onde todas as partículas foram preparadas por co-precipitação.

2.2 Controle na distribuição de tamanhos

2.2.1 Condição para sistemas coloidais monodispersos

Separação entre nucleação e crescimento A figura 2.2 é o gráfico de LaMer (LAMER; DINEGAR, 1950), que é um modelo para a formação de partículas monodispersas. A concentração do soluto é formada no estágio I, pela decomposição de compostos inertes, gerando monômeros, ou alguns esparsos complexos solúveis como precursores da precipitação. Durante esse estágio nenhuma precipitação acontece. Quando a concentração do soluto C alcança C_{\min}^* , o estágio II da nucleação começa. Neste estágio, C ainda cresce por algum tempo e então cai como resultado do alto consumo de soluto pela nucleação acentuada. Quando C alcança C_{\max}^* , novamente a nucleação começa a diminuir e finalmente chega ao final. Começa o estágio III de crescimento, que vai até o ponto onde a concentração do soluto fica abaixo ou próxima do nível de solubilidade C_s .

Se a razão de nucleação não é alta o bastante ($C_{\min}^* \leq C_s \leq C_{\max}^*$) pode continuar acontecendo crescimentos. Neste caso pode não haver a formação de partículas monodispersas. Para que haja a monodispersão é necessário uma separação distinta entre a fase de nucleação e de crescimento.

Inibição da coagulação Uma vez crescidas, as partículas estão em contato direto e frequentemente aderem umas às outras, irreversivelmente (SUGIMOTO; YAMAGUCHI, 1976), num

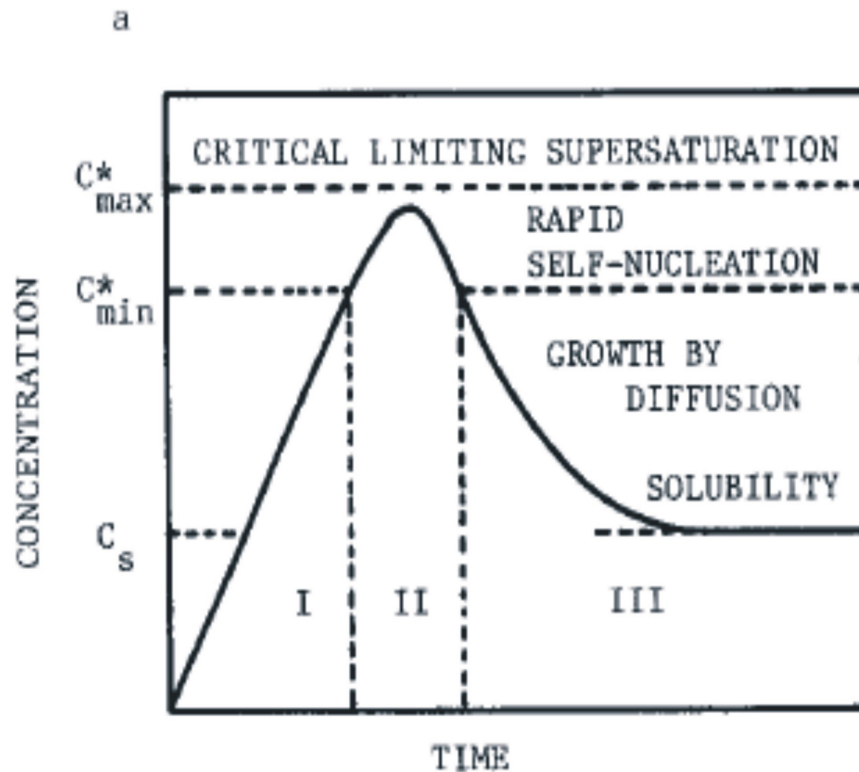


Figura 2.2: Diagrama representando o modelo de LaMer para a formação de partículas monodispersas. C_s =solubilidade, C^*_{min} = concentração mínima para a nucleação, C^*_{max} = concentração máxima para a nucleação, Parte I = período de pré-nucleação, Parte II = período de nucleação, Parte III = Período de crescimento (LIVAGE; HENRY; SANCHEZ, 1988).

fenômeno chamado coagulação. Para que ocorra monodispersão é necessário inibir a coagulação e para isso são utilizados os seguintes procedimentos:

1 - Uso de uma dupla camada de carga sobre as partículas, exercendo uma força repulsiva umas nas outras. Essa força repulsiva é uma função do potencial Zeta e do comprimento de Debye.

2 - Uso de agentes protetores. Uma das formas efetivas de se estabilizar partículas coloidais é usando agentes protetores, tais como surfactantes, agentes complexantes e polímeros liofílicos. Esses agentes são adsorvidos nas partículas e a repulsão ocorre, principalmente, através da força repulsiva coulombiana e por impedimento estérico através de repulsão mecânica das partículas (HESELINK; VRIL; OVERBEEK, 1971).

Escolha dos modos de crescimento Uma partícula coloidal cresce por uma seqüência de difusão de monômeros, na direção da superfície (ver figura 2.3), e de uma reação de monômeros na superfície.

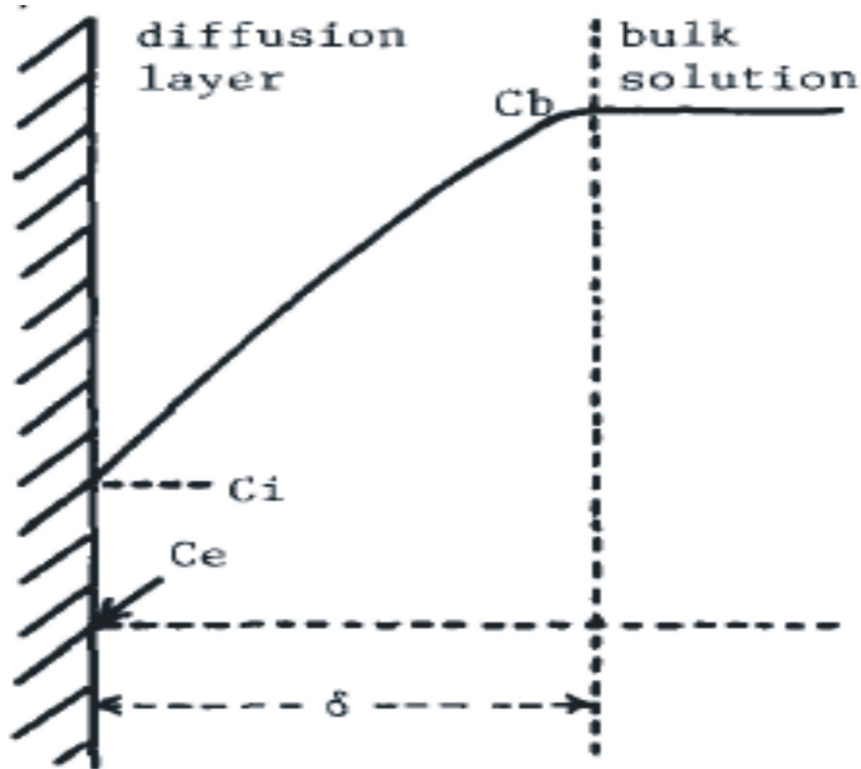


Figura 2.3: Perfil da concentração do soluto na camada de difusão (LIVAGE; HENRY; SANCHEZ, 1988)

Na figura 2.3, C_b é a concentração de monômeros no "bulk", C_i é a concentração de monômeros na interface, C_e é a solubilidade das partículas como função do raio e δ é a espessura da camada de difusão (SUGIMOTO, 1978). Na figura 2.4 é mostrado o esquema da camada de difusão ao redor de uma partícula esférica. Neste caso, r é o raio da partícula e x é a distância ao centro da partícula.

O fluxo total J , de monômeros, passando através de uma superfície esférica com raio x (dentro da camada de difusão), é dado por:

$$J = 4\pi x^2 d \frac{dC}{dx}$$

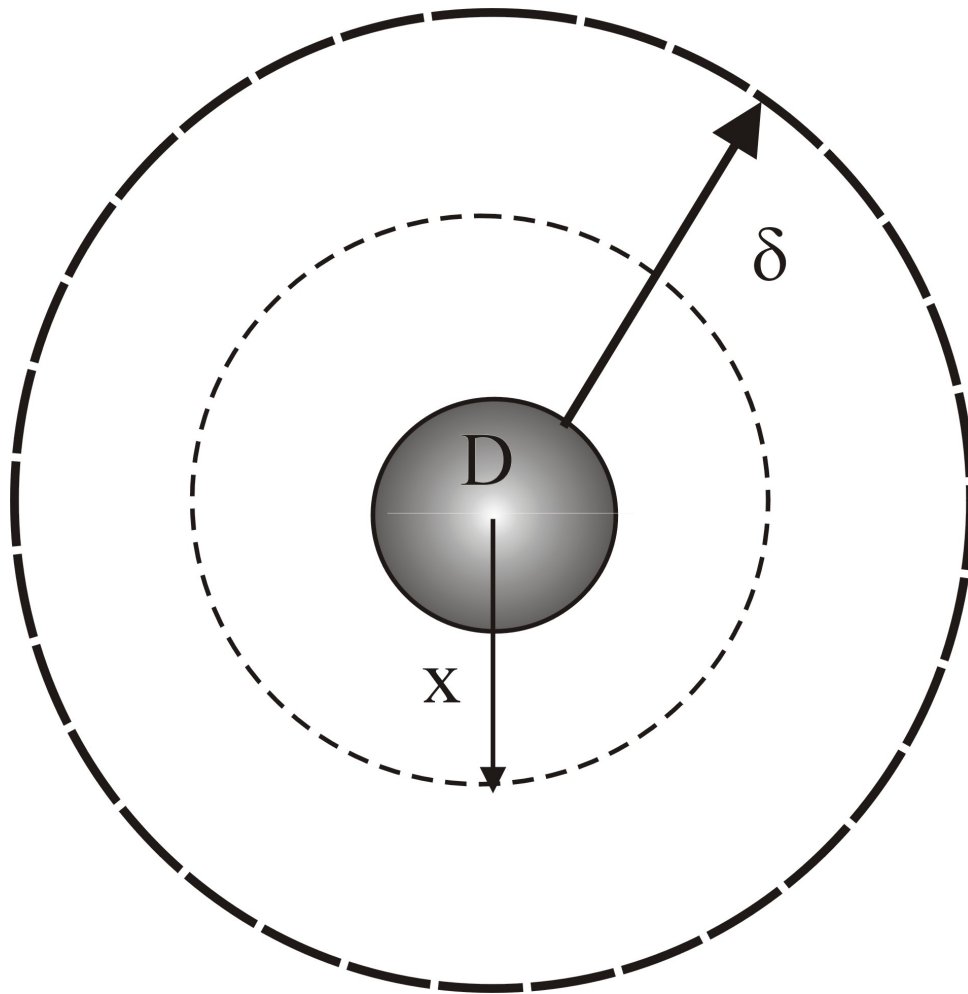


Figura 2.4: Representação de uma camada de difusão ao redor de uma partícula esférica (LIVAGE; HENRY; SANCHEZ, 1988).

onde d é o coeficiente de difusão e C é a concentração de monômeros em x . J não é função de x e se integrarmos $C(x)$ de $r + \delta$ até r , com respeito a x , teremos:

$$J = 4\pi d \frac{(r + \delta)}{\delta} (C_b - C_i) \quad (2.1)$$

mas o processo de difusão é seguido por uma reação da superfície, que é escrita como:

$$J = 4\pi r^2 k (C_i - C_e) \quad (2.2)$$

onde é postulada uma simples reação de primeira ordem e k é uma razão constante. Dessas duas equações segue que