

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB
INSTITUTO DE FÍSICA - IF

TESE DE DOUTORADO

**ENCAPSULAMENTO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS À
BASE DE MAGHEMITA EM VERMICULITA EXPANDIDA**

PRISCILLA PACI ARAUJO

Brasília/DF, junho de 2014.

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB
INSTITUTO DE FÍSICA - IF

**ENCAPSULAMENTO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS À
BASE DE MAGHEMITA EM VERMICULITA EXPANDIDA**

PRISCILLA PACI ARAUJO

ORIENTADOR: Prof. Dr. PAULO CÉSAR DE MORAIS

COORIENTADOR: Prof. Dr. KALIL SKEFF NETO

Tese apresentada ao Instituto de Física da
Universidade de Brasília, área de Física
Experimental como parte dos requisitos para a
obtenção do grau de Doutor em Física.

Brasília/DF, junho de 2014.

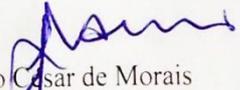
“Encapsulamento de nanopartículas magnéticas à base de maghemita em vermiculita expandida”

Por

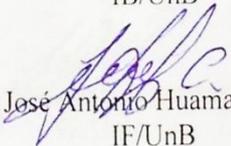
Priscilla Paci Araujo

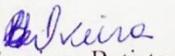
Tese submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Física.

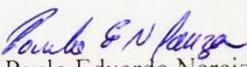
Aprovada por:

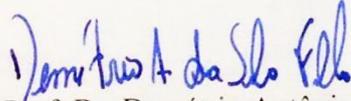

Prof. Paulo César de Moraes
IF/UnB


Prof. Ricardo Bentes de Azevedo
IB/UnB


Prof. José Antonio Huamani Coaquira
IF/UnB


Prof. Luciene Batista da Silveira
DFIS/UNIR


Prof. Paulo Eduardo Narcizo de Souza
IF/UnB


Prof. Dr. Demétrio Antônio da Silva Filho
Coordenador de Pós-Graduação
Instituto de Física

*Aos meus pais Luzia e Osmar
e a minha irmã Nayara.*

Agradecimentos

Agradeço de coração,

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

A principalmente aos meus pais e minha irmã pelo amor, carinho, orientação, compreensão e principalmente pelas palavras de apoio em todos os momentos.

Aos meus familiares tão amados: vó, tios e tias, primos e primas pelo carinho de sempre, pelas palavras de força e pela torcida.

Aos meus amigos de Rondônia que vieram para Brasília em busca do mesmo sonho Eliane Leite, Anailde, Juliano. Aos amigos que fiz em Brasília Franciscalos, Everton, Reva, Brunno, Mirian, Camila Messias, Fernando, Leandro, Pedro Dias, Will, Junior, Mário, Luciane, Márcio, Sergio, Letícia, Clever, Lizbet, Marcos, Suzana, Raysa, Fábio, Marquinhos, Camila Letti, Queila, Ariane, Tati, Monica, Andriele, Nádia, Marly. Os amigos de Rondônia Eliane Elicker, Thais Costa, Juliana Diniz, Juliana Maioli, Kharla, Cátia, Emilli, Rosiane, Graça, Katia, Queila, Cláudio por fazer meus dias mais felizes. Aos outros amigos do coração de Rondônia, de Brasília, do Espírito Santo e de Brasília que não citei o nome, obrigada pela força e pela torcida por essa conquista. Aos demais colegas da Pós-graduação e a todos aqueles que direta e indiretamente contribuíram na execução deste trabalho. Aos amigos da UNIR e aos meus alunos pela torcida.

A Dieime, mais que uma amiga uma irmã, compartilhamos vários momentos de alegria e tristeza. Somos uma dupla desde a graduação, viemos pra Brasília juntas na busca do mesmo sonho e essa parceria continua na pós-graduação e no trabalho.

A Danielle amiga irmã, que mesmo longe se faz presente sempre, pela amizade, pelo carinho e por tudo que fez por mim.

A Luzinete Viana, ou melhor, a Neth Vianna, amiga querida pelo carinho, pela amizade e por me ajudar quando precisei.

Ao Fábio Rodrigues pelo carinho e principalmente pelas palavras de incentivo nos momentos difíceis.

Ao Áderson, um grande amigo, obrigada pelas conversas, pelo incentivo e pela amizade.

Ao Turista pela grande ajuda em Brasília e por ser uma pessoa que sempre posso contar.

Ao Prof. Dr. Paulo César de Moraes, um exemplo de pesquisador, agradeço a pela sugestão do tema e pelas discussões no decorrer deste trabalho e a liberdade para trabalhar com diversos colaboradores.

Ao Prof. Dr. Kalil Skeff Neto agradeço por me ajudar com seus conhecimentos de Física nas análises dos dados de Ressonância Ferromagnética.

Ao Prof. Dr. Vijayendra Kumar Garg pelas medidas de Mössbauer realizadas no Laboratório de Ciência dos Materiais, mas principalmente pelas nossas conversas, pelos conselhos e por ser um amigo disposto a me ajudar.

Ao Prof. Dr. Aderbal Carlos de Oliveira pelas medidas de Mössbauer no Laboratório de Ciência dos Materiais e pela ajuda e pelos conselhos.

Ao Prof. Dr. Paulo Eduardo Narcizo de Souza pelas conversas, pelo incentivo, por acreditar no meu trabalho, por me ajudar com o projeto e com as medidas de Difração de Raios-X no LNLS e também com as medidas de RF realizadas na UnB.

Ao Fabio Nakagomi pelas conversas, pelo incentivo, pela grande ajuda não só com as medidas de Difração de Raios-X, mas pela amizade.

Ao Prof. Dr. José Antonio Huamaní Coaquira pela grande ajuda com os dados de Espectroscopia Mössbauer.

Ao Leandro Figueiredo pela ajuda na realização das medidas de Ressonância Ferromagnética realizadas na Universidade de Brasília.

Ao Marcos Antônio de Souza pela ajuda na realização das medidas de Ressonância Ferromagnética a Universidade Federal de Goiás.

A Ingrid Gracielle Martins da Silva pela ajuda na realização das medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão na Universidade de Brasília.

A Luciana Rebelo Guilherme pela realização da síntese dos fluidos magnéticos estudados nesta Tese.

Aos Professores membros da banca por aceitar participar da minha defesa de Tese.

A Sandra Patrícia e ao Thalles da secretaria de Pós-Graduação, ao Marcelo Parise pelo auxílio no laboratório de Química, aos demais funcionários do Instituto de Física e aos funcionários da Colina pelo auxílio prestado.

Ao LNLS e seu corpo técnico pelo tempo de linha e apoio disponibilizado.

A Universidade de Brasília/Instituto de Física.

Ao CNPQ pela concessão da bolsa de estudos.

O frasco de maionese e café

Quando as coisas na vida parecem demasiado, quando 24 horas por dia não são suficientes... Lembre-se do frasco de maionese e do café.

Um professor, durante a sua aula de filosofia sem dizer uma palavra, pega num frasco de maionese e esvazia-o... Tirou a maionese e encheu-o com bolas de Golf. A seguir perguntou aos alunos se o Frasco estava cheio. Os estudantes responderam sim. Então o professor pega numa caixa cheia de pedrinhas e mete-as no frasco de maionese. As pedrinhas encheram os espaços vazios entre as bolas de Golf. O professor voltou a perguntar aos alunos se o frasco estava cheio, e eles voltaram a dizer que sim. Então, o professor pegou outra caixa, uma caixa cheia de areia e esvaziou-a para dentro do frasco de maionese. Claro que a areia encheu todos os espaços vazios e uma vez mais o professor voltou a perguntar se o frasco estava cheio. Nesta ocasião os estudantes responderam um unânime "Sim !". Em seguida, o professor acrescentou 02 xícaras de café ao frasco e claro que o café preencheu todos os espaços vazios entre a areia. Os estudantes nesta ocasião começaram a rir... Mas repararam que o professor estava sério e disse-lhes: Quero que se deem conta de que o frasco representa a vida! As bolas de Golf são as coisas Importantes: como a família, a saúde, os amigos, tudo o que você ama de verdade. São coisas, que mesmo que se perdêssemos todo o resto, nossas vidas continuariam cheias. As pedrinhas são as outras coisas que importam como: o trabalho, a casa, o carro, etc. A areia é tudo o demais, as pequenas coisas. 'Se puséssemos 1º a areia no frasco, não haveria espaço para as pedrinhas nem para as bolas de Golf. O mesmo acontece com a vida'. Se gastássemos todo o nosso tempo e energia nas coisas pequenas, nunca teríamos lugar para as coisas realmente importantes. Preste atenção às coisas que são cruciais para a sua Felicidade. Brinque ensinando os seus filhos, arranje tempo para ir ao medico, namore e vá com seu namorado/marido jantar fora, dedique algumas horas para uma boa conversa e diversão com seus amigos. Haverá sempre tempo para trabalhar, limpar a casa, arrumar o carro... Ocupe-se com as coisas que realmente importam na sua vida. Estabeleça suas prioridades, o resto é só areia... Porém, um dos estudantes levantou a mão e perguntou o que representaria, então, o café. O professor sorriu e disse: o café é só para vos demonstrar, que não importa o quanto a nossa vida esteja ocupada, sempre haverá espaço para um café com um amigo.

"Confia no Senhor de todo o teu coração e não te apoies na tua própria prudência: pensa nele em todos os teus caminhos, e ele conduzirá teus passos."

Provérbios, 3:5-6.

Resumo

Essa tese dedica-se ao estudo da vermiculita expandida utilizada como matriz para hospedar nanopartículas via fluido magnético (FM). A vermiculita é um mineral abundante no Brasil, relativamente barato, com elevada capacidade de troca catiônica quando submetido à presença de alguns elementos. As nanopartículas de óxido de ferro suspensas nos fluidos magnéticos foram obtidas por oxidação da magnetita, previamente obtida por co-precipitação de Fe (II) e Fe (III) em meio alcalino. Foram realizadas duas sínteses para produção de nanopartículas de diâmetros distintos, com o objetivo de analisar se a estrutura lamelar da vermiculita poderia seletivamente acomodar nanopartículas de tamanhos específicos. As nanopartículas produzidas em cada síntese foram divididas em duas frações. A primeira fração, formada por nanopartículas *sem cobertura*, foi dispersa em meio aquoso com pH ácido, dando origem aos fluidos magnéticos iônicos FM1 e FM2. O segundo grupo, formado por nanopartículas *recobertas por uma bicamada* (oleato/laurato), foi suspenso em água destilada (FMB1 e FMB2), com o objetivo de estudar a influência da cobertura no processo de adsorção pela matriz de vermiculita. A vermiculita expandida foi colocada em contato com o fluido magnético por 01 (uma) hora e por 24 (vinte e quatro) horas, com o objetivo de analisar a influência do tempo de imersão no processo de adsorção. A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada com a finalidade de determinar o diâmetro médio das nanopartículas magnéticas e a correspondente polidispersão, tanto para as amostras de fluidos magnéticos como para as amostras do nanocompósito à base de vermiculita expandida. A avaliação estrutural e o tamanho médio do cristalito foram determinados por difração de raios-X. O refinamento de Rietveld para os dados de raios-X revelou a formação de uma única fase cristalina para as nanopartículas magnéticas. Os resultados de difração de raios-X das amostras investigadas confirmaram os dados morfológicos das nanopartículas obtidos pelas

micrografias eletrônicas. A espectroscopia Mössbauer foi utilizada na investigação das amostras, com medidas realizadas à temperatura ambiente e na temperatura do nitrogênio líquido (77 K), usando os pós obtidos a partir dos fluidos magnéticos e os nanocompósitos magnéticos produzidos. As análises dos dados Mössbauer nos forneceram informações sobre o rendimento do processo de oxidação das nanopartículas de magnetita, sobre a influência da cobertura nos parâmetros hiperfinos e sobre o conteúdo de material magnético efetivamente incorporado na matriz de vermiculita. No que se referem à fase dos materiais, os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer confirmam os dados obtidos pelo refinamento Rietveld a partir das medidas de difração de raios-X. Experimentos de ressonância ferromagnética foram realizados com as amostras produzidas, com medidas em função da temperatura (100 K a 300 K) para todas as amostras. Os resultados de ressonância ferromagnética indicam duas temperaturas de transição para os fluidos magnéticos; sendo a primeira associada a uma mudança no ordenamento magnético das partículas, possivelmente ao passar pela temperatura de bloqueio; ao passo que a segunda está mais provavelmente associada à temperatura de descongelamento do solvente, na qual o fluido magnético passa pela transição de sólido para líquido.

Abstract

This thesis is aimed to investigate the expanded vermiculite as a template to adsorb nanoparticles using magnetic fluid (MF) as the source. Vermiculite is an abundant mineral in Brazil, relatively cheap, though presenting high cationic exchange performance while in the presence of some chemical species. The iron oxide nanoparticle suspended within the employed MF samples was obtained by chemical co-precipitation of Fe(II) and Fe(III) in alkaline medium. Two syntheses were carried out in order to produce nanoparticles of different diameters to investigate whether or not the lamellar structure of vermiculite would be able of selectively adsorb nanoparticles sorted by size. For the two syntheses the amount of the as-produced nanoparticles was split into two fractions. The first fraction, containing native nanoparticles, was suspended in low pH medium, producing the ionic magnetic fluid samples MF1 and MF2. The second fraction, containing surface-coated nanoparticles (bilayer of oleate/laurate), was suspended in distilled water (producing the magnetic fluid samples MFB1 and MFB2), aiming to investigate the influence of the nanoparticle's surface coating while adsorbed within the hosting vermiculite. The expanded vermiculite was mixed with the MF samples for 1 hour and 24 hours, aiming to assess the time dependence of the adsorption process. Transmission electron microscopy (TEM) was used to assess the average diameter and the corresponding diameter dispersion of the nanoparticles suspended in the MF samples as well as encapsulated within the expanded vermiculite. X-ray diffraction (XRD) was used to investigate the as-synthesized nanoparticles regarding their crystal structure as well as the average diameter of the crystallite. The Rietveld refinement of the X-ray data revealed the formation of a single phase. The XRD data of the investigated samples confirmed the morphological characteristics obtained by TEM. The Mössbauer spectroscopy was used to investigate the as-produced powder samples, at both room and at liquid nitrogen (77 K)

temperatures. Analyses of the Mössbauer data provided information regarding the yield of the nanoparticle's oxidation process, the influence of the surface-coating on the hyperfine parameters and on the content of the magnetic material effectively incorporated within the hosting vermiculite. The Mössbauer data confirmed the phase obtained by the Rietveld refinement of the XRD data. Ferromagnetic resonance (FMR) measurements were also carried out on the as-produced samples, performing temperature variation (100 K to 300 K) experiments for all samples. The FMR data indicate two transition temperatures for the MF samples; being the first one associated to changes on the magnetic ordering of the magnetic nanoparticles, more likely correlated with the blocking temperature, whereas the second one is possible due to the melt of the carried fluid while going through the solid-liquid transition.

Sumário

Resumo	ix
Abstract	xi
Lista de Figuras	xvi
Lista de Tabelas	xxiii
Lista de Abreviatura e Símbolos	xxv
Capítulo 1 – Introdução	01
1.1 Motivação	01
1.2 Objetivo	03
1.2.1 Objetivos Gerais	03
1.2.2 Objetivos Específicos	03
1.3 Estrutura da Tese	04
Capítulo 2 – Vermiculita e Fluidos Magnéticos	05
2.1 Vermiculita	05
2.2 Vermiculita Expandida	06
2.3 Estrutura Cristalina da Vermiculita	08
2.4 Aplicações da Vermiculita	11
2.5 Fluidos Magnéticos	12
2.5.1 Estabilidade dos Fluidos Magnéticos	16
2.5.1.1 Interações Atrativas	17
2.5.1.2 Interações Repulsivas	19
2.6 Estrutura Cristalina das Ferritas	20
2.7 Magnetita e Maghemita	21
2.8 Superparamagnetismo	23
2.8.1 Anisotropia Magnética	24
2.8.2 Relaxação Browniana	26
2.8.3 Relaxação de Néel	26
2.9 Nanocompósitos Magnéticos	27
2.10 Aplicações de Nanocompósitos Magnéticos	28

Capítulo 3 – Materiais e Métodos	32
3.1 Síntese do Fluido Magnético	32
3.2 Incorporação de Nanopartículas Magnéticas em Vermiculita Expandida	34
3.3 Procedimentos Experimentais de Difração de Raios-X	36
3.4 Procedimentos Experimentais de Microscopia Eletrônica de Transmissão	38
3.5 Procedimentos Experimentais de Espectroscopia Mössbauer	39
3.6 Procedimentos Experimentais de Ressonância Ferromagnética	39
Capítulo 4 – Caracterização Morfológica e Estrutural	41
4.1 Difração de Raios-X (DRX)	41
4.2 Difração de Raios-X (DRX) alta resolução	44
4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	56
Capítulo 5 – Caracterização Magnética	64
5.1 Espectroscopia Mössbauer (EM)	64
5.2 Efeito Mössbauer	64
5.3 Parâmetros Mössbauer	67
5.4 Procedimento Experimental	73
5.5 Análise dos Fluidos Magnéticos FM1 e FM2	74
5.6 Análise da Vermiculita Expandida	78
5.7 Análise dos Nanocompósitos VFM1-24 e VFM1-1	81
5.8 Análise dos Nanocompósitos VFM2-24 e VFM2-1	86
5.9 Análise dos Nanocompósitos VFMB1-24 e VFMB1-1	90
5.10 Análise dos Nanocompósitos VFMB2-24 e VFMB2-1	95
5.11 Ressonância Magnética (RF)	100
5.12 Fenomenologia da Ressonância Ferromagnética	100
5.13 Ressonância Ferromagnética	101
5.14 Estudo da Ressonância em Função da Temperatura	106
5.14.1 Efeito da Concentração	106
5.14.2 Efeito do Diâmetro	108
5.14.3 Efeito do Tipo de Fluido	110

5.14.4 Irreversibilidade	110
5.15 Análise dos Espectros Experimentais dos Fluidos Magnéticos	111
5.16 Análise dos Espectros Experimentais dos Compósitos Magnéticos	114
5.17 Análise do Ajuste da Amostra FM1	118
Capítulo 6 – Análise Geral	126
6.1 Análise da Adsorção das Nanopartículas de Maghemita via Fluido Magnético na Vermiculita Expandida	126
6.2 Comparação dos Diâmetros obtidos por MET e DRX	128
6.3 Comparação entre os Resultados obtidos por EM e RF para a Vermiculita Expandida	129
6.4 Comparação entre os Resultados obtidos por EM e RF para o FM1	132
Capítulo 7 – Conclusões e Perspectivas	135
7.1 Conclusões	135
7.2 Perspectivas	138
Referências Bibliográficas	140

Lista de Figuras

1.1	Comparação entre o tamanho da vermiculita expandida (esfoliada ou tratada termicamente) e da vermiculita crua (sem tratamento térmico)	02
2.1	Estrutura da vermiculita	06
2.2	Mineral vermiculita expandido	07
2.3	Representação de um fluido magnético iônico onde se pode notar uma dupla camada elétrica em volta das partículas	14
2.4	Representação de um fluido magnético surfactado. As moléculas do surfactante têm a cabeça polar e a cauda apolar	15
2.5	Representação de uma nanopartículas com dupla camada de surfactante monofuncional, com extremidade polar (cabeça) voltada para o líquido carreador e (b) nanopartículas com uma monocamada de surfactante multifuncional, com uma extremidade polar voltada para o líquido carreador e outra voltada para a partícula	16
2.6	Representação esquemática de duas partículas magnéticas dentro de um líquido carreador: D é o diâmetro da nanopartícula; α é a espessura da camada protetora (camada iônica e / ou molecular); \vec{m}_1 e \vec{m}_2 são os momentos magnéticos da partícula 1 e da partícula 2, respectivamente; X é a distância entre as superfícies das nanopartículas e R é a distância centro a centro	18
2.7	Estrutura da ferrita tipo espinélio (Silveira, 2006)	21
3.1	Esquema geral da síntese das amostras do FM1, FMB1, FM2 e FMB2 utilizado neste trabalho	34
4.1	Difratograma de Raios-X das amostras VE (a), FM1 (b) e FM2 (c) obtidas utilizando radiação de Cu-K α com comprimento de onda 1,54056Å	43

4.2	Difratograma de Raios-X Sincrotron da amostra FM1 realizada na estação de difração de pó – XPD utilizando radiação com comprimento de onda 1,37761Å .	46
4.3	Difratograma de Raios-X Sincrotron da amostra FM2 realizada na estação de difração de pó – XPD utilizando radiação com comprimento de onda 1,37761Å .	46
4.4	Difratograma de Raios-X Sincrotron da amostra FMB1 realizada na estação de difração de pó – XPD utilizando radiação com comprimento de onda 1,37761Å .	47
4.5	Difratograma de Raios-X Sincrotron da amostra FMB2 realizada na estação de difração de pó – XPD utilizando radiação com comprimento de onda 1,37761Å .	47
4.6	Difratograma de Raios-X Sincrotron da amostra Vermiculita Expandida realizada na estação de difração de pó – XPD utilizando radiação com comprimento de onda 1,37761Å	48
4.7	Difratograma de Raios-X Sincrotron da amostra VFM1-24 e VFM1-1 realizada na estação de difração de pó – XPD utilizando radiação com comprimento de onda 1,37761Å	49
4.8	Difratograma de Raios-X Sincrotron da amostra VFM2-24 e VFM2-1 realizada na estação de difração de pó – XPD utilizando radiação com comprimento de onda 1,37761Å	50
4.9	Difratograma de Raios-X Sincrotron da amostra VFMB1-24 e VFMB1-1 realizada na estação de difração de pó – XPD utilizando radiação com comprimento de onda 1,37761Å	51
4.10	Difratograma de Raios-X Sincrotron da amostra VFMB2-24 e VFMB2-1 realizada na estação de difração de pó – XPD utilizando radiação com comprimento de onda 1,37761Å	52
4.11	Gráfico de $\beta_{hkl} \cos \theta \times 4 \sin \theta$ da amostra FM1	54
4.12	Gráfico de $\beta_{hkl} \cos \theta \times 4 \sin \theta$ da amostra FM2	54
4.13	Gráfico de $\beta_{hkl} \cos \theta \times 4 \sin \theta$ da amostra FMB1	55

4.14	Gráfico de $\beta_{hkl} \cos \theta \times 4 \sin \theta$ da amostra FMB2	55
4.15	(a) Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de FM1. A seta indica às nanopartículas de óxidos de ferro. (b) Histograma da polidispersão das partículas obtidas por MET. À linha sólida representa o ajuste segundo a função de distribuição log-normal, dada pela Equação 4.7	58
4.16	(a) Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de FM2. A seta indica às nanopartículas de óxidos de ferro. (b) Histograma da polidispersão das partículas obtidas por MET. A linha sólida representa o ajuste segundo a função de distribuição log-normal, dada pela Equação 4.7	58
4.17	(a) Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de FMB1. A seta indica às nanopartículas de óxidos de ferro. (b) Histograma da polidispersão das partículas obtidas por MET. A linha sólida representa o ajuste segundo a função de distribuição log-normal, dada pela Equação 4.7	59
4.18	(a) Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de FMB2. A seta indica às nanopartículas de óxidos de ferro. (b) Histograma da polidispersão das partículas obtidas por MET. A linha sólida representa o ajuste segundo a função de distribuição log-normal, dada pela Equação 4.7	59
4.19	(a) Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de vermiculita expandida (VE). A seta indica as impurezas presentes na vermiculita e o asterisco a matriz da vermiculita expandida. (b) Histograma da polidispersão das partículas de impureza obtidas por MET. A linha sólida representa o ajuste segundo a função de distribuição log-normal, dada pela Equação 4.7	60
4.20	(a) Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de VFM1-24. A seta indica às nanopartículas de óxidos de ferro e o asterisco a matriz da vermiculita expandida. (b) Histograma da polidispersão das partículas obtidas por MET. A linha sólida representa o ajuste segundo a função de distribuição log-normal, dada pela Equação 4.7	61

4.21	(a) Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de VFM2-24. A seta indica às nanopartículas de óxidos de ferro e o asterisco a matriz da vermiculita expandida. (b) Histograma da polidispersão das partículas obtidas por MET. A linha sólida representa o ajuste segundo a função de distribuição log-normal, dada pela Equação 4.7	61
4.22	(a) Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de VFMB1-24. A seta indica às nanopartículas de óxidos de ferro e o asterisco a matriz da vermiculita expandida. (b) Histograma da polidispersão das partículas obtidas por MET. A linha sólida representa o ajuste segundo a função de distribuição log-normal, dada pela Equação 4.7	62
4.23	(a) Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de VFMB2-24. A seta indica às nanopartículas de óxidos de ferro e o asterisco a matriz da vermiculita expandida. (b) Histograma da polidispersão das partículas obtidas por MET. A linha sólida representa o ajuste segundo a função de distribuição log-normal, dada pela Equação 4.7	62
5.1	Recuo do átomo livre na emissão e absorção de raios- γ	64
5.2	Representação da absorção nuclear ressonante	66
5.3	Emissão e absorção quando os átomos estão ligados a matriz sólida	66
5.4	Arranjo experimental simplificado da espectroscopia Mössbauer em geometria de transmissão	73
5.5	Espectro Mössbauer à temperatura ambiente do pó obtido a partir do FM1	76
5.6	Espectro Mössbauer à temperatura ambiente do pó obtido a partir do FM2	76
5.7	Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido do pó obtido a partir do FM1.....	77
5.8	Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido do pó obtido a partir do FM2.....	77
5.9	Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da vermiculita expandida	80

5.10	Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido da vermiculita expandida	80
5.11	Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da vermiculita expandida tratada com FM1 por 24 horas (VFM1-24)	83
5.12	Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da vermiculita expandida tratada com FM1 por uma hora (VFM1-1)	83
5.13	Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido da vermiculita expandida tratada com FM1 por 24 horas (VFM1-24)	84
5.14	Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido da vermiculita expandida tratada com FM1 por uma hora (VFM1-1)	84
5.15	Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da vermiculita expandida tratada com FM2 por 24 horas (VFM2-24)	88
5.16	Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da vermiculita expandida tratada com FM2 por uma hora (VFM2-1)	88
5.17	Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido da vermiculita expandida tratada com FM2 por 24 horas (VFM2-24)	89
5.18	Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido da vermiculita expandida tratada com FM2 por uma hora (VFM2-1)	89
5.19	Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da vermiculita expandida tratada com FMB1 por 24 horas (VFMB1-24)	92
5.20	Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da vermiculita expandida tratada com FMB1 por uma hora (VFMB1-1)	92
5.21	Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido da vermiculita expandida tratada com FMB1 por 24 horas (VFMB1-24)	93
5.22	Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido da vermiculita expandida tratada com FMB1 por uma hora (VFMB1-1)	93

5.23	Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da vermiculita expandida tratada com FMB2 por 24 horas (VFMB2-24)	98
5.24	Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da vermiculita expandida tratada com FMB2 por uma hora (VFMB2-1)	98
5.25	Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido da vermiculita expandida tratada com FMB2 por 24 horas (VFMB2-24)	99
5.26	Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido da vermiculita expandida tratada com FMB2 por uma hora (VFMB2-1)	99
5.27	Precessão do momento magnético ($\vec{\mu}$) em torno do campo magnético (\vec{H}) aplicado	101
5.28	Esquema da ressonância ferromagnética, onde é apresentado os níveis de energia e a ressonância do elétron livre, o espectro de absorção e a primeira derivada do espectro de absorção, todos em unidades arbitrárias	103
5.29	Arranjo experimental simplificado da ressonância magnética	104
5.30	Dados experimentais dos espectros de ressonância magnética das amostras de vermiculita expandida (VE) dos fluidos magnéticos FM1, FMB1, FM2 e FMB2 e dos compósitos VFM1-24, VFM1-1, VFMB1-24, VFMB1-1, VFM2-24, VFM2-1, VFMB2-24 e VFMB2-1 na forma de pó congelado sem campo na temperatura de 300K	105
5.31	Dados experimentais dos espectros de ressonância magnética do FM1 na forma de pó e na forma de fluido magnético ZFC para as temperaturas de 100, 150, 200, 250 e 300K	107
5.32	Dados experimentais dos espectros de ressonância magnética da amostra FM1, FMB1, FM2 e FMB2 na forma de pó na temperatura de 300K	109
5.33	Campo de ressonância da amostra FM1 e FMB1 nas formas de PÓ, ZFC e FC ...	112

5.34	Campo de ressonância e largura de linha dos compósitos VFM1-24, VFMB1-2, VFM2-24 e VFMB2-24 na temperatura de 100K a 300K	116
5.35	Dados experimentais dos espectros de ressonância magnética dos compósitos VFM1-24, VFM1-1, VFMB1-24, VFMB1-1, VFM2-24, VFM2-1, VFMB2-24 e VFMB2-1 na temperatura de 300K	117
5.36	Sobreposição dos dados experimentais dos espectros de ressonância magnética da vermiculita expandida e dos compósitos VFMB1-1 e VFMB2-1 na temperatura de 300K	118
5.37	Espectro de ressonância magnética do FM1 à base de maghemita a 300K. Os dados experimentais são representados por pontos circulares pretos, a linha vermelha representa a soma das 4 contribuições do ajuste e as linhas coloridas representam as quatro contribuições (HLA, HGA, HNA e HNB)	120
5.38	Dependência do campo de ressonância das componentes HLA, HGA, HNA e HNB. Amostra de fluido magnético à base de maghemita congelado na ausência de campo	120
5.39	Dependência do campo de ressonância das componentes HLA, HGA, HNA e HNB das amostras FM1-PÓ, FM1-ZFC e FM1-FC	122
5.40	Espectro de ressonância magnética das amostras FM1-PÓ, FM1-ZFC e FM1-FC à base de maghemita em função da temperatura. Os dados experimentais são representados por pontos circulares pretos, a linha vermelha representa a soma das 04 contribuições do ajuste e as linhas coloridas representam as quatro contribuições (HLA, HGA, HNA e HNB)	123
6.1	Comparação entre os espectros de ressonância ferromagnética e espectroscopia Mössbauer da amostra VE a 100K e 300K	131
6.2	Comparação entre os espectros de ressonância ferromagnética e espectroscopia Mössbauer da amostra FM1 a 100K e 300K	133

Lista de Tabelas

3.1	Descrição e denominação das amostras investigadas neste trabalho	35
3.2	Descrição das amostras investigadas neste trabalho e respectivas técnicas de caracterização.....	36
4.1	Posição dos picos do difratograma de raios-X da amostra de VE, comparados com os valores presentes na ficha padrão Elements of Optical Mineralogy, 2396 (1951) da vermiculita obtidos utilizando a radiação de Cu-K α com comprimento de onda 1,54056Å	43
4.2	Posição dos picos do difratograma de raios-X da ficha padrão JCPDS-ICDD (9-629) da magnetita (Fe_3O_4) e (1346) da maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$) obtidos utilizando a radiação de Cu-K α com comprimento de onda 1,54056Å	44
4.3	Valores encontrados para o diâmetro médio das amostras estudadas por difração de raios-X utilizando a equação de Scherrer. O erro é estimado em no máximo 10%	53
4.4	Valores encontrados para o diâmetro médio e o desvio padrão das amostras estudadas neste trabalho por MET. O erro é estimado em no máximo 5%	63
5.1	Parâmetros hiperfinos Mössbauer relacionados ao FM1 e FM2. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao ferro metálico (α -Fe); QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A (%) = área relativa; S = sexteto. As incertezas estimadas são $\pm 0,02$ mm/s e $\pm 1,0$ kOe. O erro das áreas espectrais é estimado em no máximo 2%	78
5.2	Parâmetros hiperfinos Mössbauer relacionados à vermiculita expandida. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao ferro metálico (α -Fe); QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A (%) = área relativa; S = sexteto. As incertezas estimadas são $\pm 0,02$ mm/s e $\pm 1,0$ kOe. O erro das áreas espectrais é estimado em no máximo 2%	79

5.3	Parâmetros hiperfinos Mössbauer relacionados à VFM1-24 e VFM1-1. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao ferro metálico (α -Fe); QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A (%) = área relativa; S = sexteto. As incertezas estimadas são $\pm 0,02$ mm/s e $\pm 1,0$ kOe. O erro das áreas espectrais é estimado em no máximo 2%	85
5.4	Parâmetros hiperfinos Mössbauer relacionados à VFM2-24 e VFM2-1. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao ferro metálico (α -Fe); QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A (%) = área relativa; S = sexteto. As incertezas estimadas são $\pm 0,02$ mm/s e $\pm 1,0$ kOe. O erro das áreas espectrais é estimado em no máximo 2%	90
5.5	Parâmetros hiperfinos Mössbauer relacionados à VFMB1-24 e VFMB1-1. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao ferro metálico (α -Fe); QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A (%) = área relativa; S = sexteto. As incertezas estimadas são $\pm 0,02$ mm/s e $\pm 1,0$ kOe. O erro das áreas espectrais é estimado em no máximo 2%	94
5.6	Parâmetros hiperfinos Mössbauer relacionados à VFMB2-24 e VFMB2-1. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao ferro metálico (α -Fe); QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A (%) = área relativa; S = sexteto. As incertezas estimadas são $\pm 0,02$ mm/s e $\pm 1,0$ kOe. O erro das áreas espectrais é estimado em no máximo 2%	97
6.1	Valores encontrados para o diâmetro médio das amostras estudadas por difração de raios-X e por MET. O erro é estimado em no máximo 10% para DRX e 5% para MET	129
7.1	Parâmetros de rede das amostras FM1, FMB1, FM2 e FMB2 obtidos por Refinamento Rietveld	135

Lista de Abreviatura e Símbolos

- A (%) – área relativa
A – constante de Kramer
A – sítio de simetria tetraédrica
a.u. – unidade arbitraria
B – sítio de simetria octaédrica
c – velocidade da luz
DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral
d – vacância catiônica
D – diâmetro da nanopartículas
D_s – diâmetro superior
D_i – diâmetro inferior
D_C – diâmetro crítico
d_{hkl} – distancia interplanar
D_{MET} – diâmetro médio por MET
D_{DRX} – diâmetro médio por difração de raios-X
D_{W-H} – diâmetro médio por Williamson-Hall
⟨D⟩ – tamanho médio do cristalito
DNPN – Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX – Difração de Raios-X
DRXS – Difração de Raios-X Sincrotron
D1 – dubleto 1
D2 – dubleto 2
e – carga elementar
E_B – energia de barreira
E_{dd} – energia de interação entre duas partículas
E_{el} – energia de interação eletrostática
E_{es} – energia de interação estérica
E_e – energia do núcleo no estado excitado
E_f – energia do núcleo no estado fundamental
E_r – energia de recuo
E_{VW} – energia de interação de Van der Waals

E_0 – energia de transição
 E_θ – energia de anisotropia magnética
 E_γ – energia dos raios gama
EM – Espectroscopia Mössbauer
FM – fluido magnético
FM's – fluidos magnéticos
FMI – fluido magnético iônico
FMS – fluido magnético surfactado
FMH – fluido magnético híbrido
FM1 – fluido magnético 1
FMB1 – fluido magnético com bicamada 1
FM2 – fluido magnético 2
FMB2 – fluido magnético com bicamada 2
 g – razão giromagnética
 g – fator- g de Landé
H – campo hiperfino
 H_r – campo ressonante
 H_{Zeeman} – campo externo Zeeman
hkl – índices de difração
I – operador de spin
 I – número quântico de spin nuclear
 I_e – spin no estado excitado
 I_f – spin no estado fundamental
IS – deslocamento isomérico
 j – largura das classes
 J – momento angular total
K – Kelvin
 K – constante de anisotropia
 k – constante de Boltzmann
 kT – energia térmica
 k – classe de frequência
KV – energia da barreira de anisotropia
 L – momento angular orbital
 M – massa do átomo

m – ordem de interferência
 \vec{m}_1 – momento magnético da partícula 1
 \vec{m}_2 – momento magnético da partícula 2
 m_I – número magnético de spin nuclear
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
 n – número de partículas contabilizadas
 n_i – concentração de íons
 N_A – número de Avogadro
 $P(D)$ – distribuição log-normal
P&D – Pesquisa e Desenvolvimento
QS – desdobramento quadrupolar
R – distância centro a centro
RM – Ressonância Magnética
 r – raio
S1 – sexteto 1
S2 – sexteto 2
 S – momento angular de spin
 T – temperatura
 T_C – temperatura de Curie
 T_B – temperatura de bloqueio
 t_m – tempo de medida
 V – volume da partícula
 V_C – volume crítico
VE – Vermiculita Expandida
VFM1-24 – VE tratada com FM1 por 24 horas
VFM1-1 – VE tratada com FM1 por 1 hora
VFMB1-24 – VE tratada com FMB1 por 24 horas
VFMB1-1 – VE tratada com FMB1 por 1 hora
VFM2-24 – VE tratada com FM2 por 24 horas
VFM2-1 – VE tratada com FM2 por 1 hora
VFMB2-24 – VE tratada com FMB2 por 24 horas
VFMB2-1 – VE tratada com FM2 por 1 hora
 V_H – volume hidrodinâmico

X – menor distância entre as superfícies das nanopartículas
 γ – gama
 β – largura de linha à meia altura
 μ_n – magnéton nuclear
 μ – momento de dipolo magnético nuclear
 μ_β – magnéton de Bohr
 \hbar – constante de Planck
 $^\circ\text{C}$ – graus Celsius
 Δ – desdobramento quadrupolar
 δ – deslocamento isomérico
 α – espessura da camada protetora
 ζ – concentração de moléculas absorvidas na superfície da nanopartícula
 σ – desvio padrão
 ρ – densidade superficial de carga
 ϵ – estresse residual
 ϵ – constante dielétrica
 τ – tempo de relaxação
 τ_B – tempo de relaxação Browniana
 τ_N – tempo de relaxação de Néel
 τ_0 – fator de frequência
 λ – comprimento de onda
 ν – viscosidade
 ν – frequência de micro-ondas
 η – parâmetro assimétrico
 θ – ângulo
 Γ – largura de linha
 Fe_3O_4 – magnetita
 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - maghemita
 H_2O_2 – peróxido de hidrogênio
 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – cloreto de ferro (III) hexahidratado
 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – cloreto de ferro (II) tetra hidratado
 NH_4OH – hidróxido de amônio
 HNO_3 – ácido nítrico
 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ – nitrato de ferro (III)

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

Nos últimos anos, a nanotecnologia se tornou um dos campos mais promissores de Pesquisa e Desenvolvimento (P&D) tanto do ponto de vista de pesquisa básica quanto do ponto de vista de aplicações tecnológicas. Pode-se definir a nanotecnologia como sendo a aplicação de materiais em escala atômica, molecular ou macromolecular, onde as propriedades desses materiais em escala nanométrica diferem de suas contrapartidas macroscópicas ou *bulk* (MORAIS, P.C.; LIMA, 2006) e cuja uma dimensão não exceda 100 nm. O desenvolvimento desses novos materiais com ênfase em suas propriedades oriundas de escala nanométrica concentra hoje esforços de pesquisa de diferentes campos do conhecimento, tais como: Física, Química, Biologia, Geologia e etc.

No contexto desses novos materiais, os fluidos magnéticos ou ferrofluidos, suspensões coloidais altamente estáveis de nanopartículas magnéticas, têm atraído o interesse da comunidade científica há vários anos (KITTEL, 2013). Dentro dessa proposta, o Grupo de Materiais e Estruturas Magnéticas Nanoparticulada da Universidade de Brasília têm obtido resultados promissores em todas as etapas que envolvem desde a produção dos diferentes fluidos: iônicos, surfactados, e híbridos; passando pela caracterização físico-química desses fluidos utilizando as mais diversas técnicas experimentais: Espectroscopia Mössbauer, Difração de Raios-X, Ressonância Magnética, Espectroscopia Raman, Fotoluminescência, Espectroscopia Fotoacústica, e outras; até aplicações tecnológicas: refrigeração de transformadores, despoluição ambiental e etc., e biotecnológicas: diagnósticos e tratamentos (ARAÚJO et al., 2012), (DA SILVA et al., 2010), (DA SILVA et al., 2006), (MORAIS et al., 2010), (DÉZSI et al., 2008), (YALÇIN, 2013).

Uma das possibilidades de aplicação tecnológica dos fluidos seria sua associação a outros materiais a fim de se obter compósitos ou nanocompósitos com características adequadas a aplicações específicas. Materiais adsorventes como a vermiculita vêm sendo amplamente investigados para a remoção de metais pesados e óleos em suspensão de águas poluídas (LIMA, 2005), uma vez que esse mineral, após tratamento térmico adequado, se expande, apresentando grande área superficial e baixa densidade, como ilustrado na Figura

1.1. A vermiculita possui vasta aplicação no mercado, sendo utilizado como um mineral adsorvente/absorvente, devido às características de porosidade e propriedades de troca iônica que possui, podendo ainda ser utilizado para remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos (ARAUJO, 2009), (ARAUJO et al., 2012).

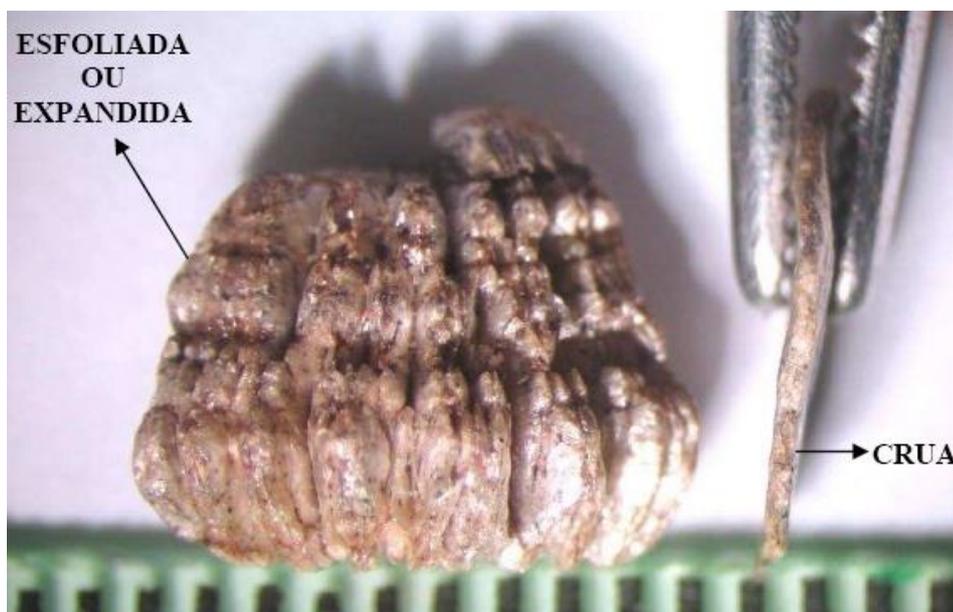


Figura 1.1 – Comparação entre o tamanho da vermiculita expandida (esfoliada ou tratada termicamente) e da vermiculita crua (sem tratamento térmico).

Outra possibilidade seria a utilização da vermiculita em um *kit* de diagnóstico para doenças tropicais. A vermiculita apresenta uma estrutura lamelar, que pode funcionar como uma espécie de “filtro” para separação de partículas por tamanho. Assim, fluidos magnéticos biocompatíveis poderiam ser sintetizados de forma a se conjugar com algum agente patógeno ou anticorpo específico. Como esse conjunto teria um diâmetro característico, a estrutura lamelar da vermiculita se encarregaria de selecionar as nanopartículas que estariam ligadas ou não a esses agentes ou anticorpos. Gerando uma resposta magnética mensurável e determinando o diagnóstico positivo ou negativo da enfermidade. Estudos preliminares indicaram que a esfoliação da vermiculita produz um tamanho médio específico de lamelas, sendo que apenas uma fração das nanopartículas seria encapsulada.

Neste estudo, foi observada uma diferença nos diâmetros das nanopartículas dos materiais investigados. Os diâmetros médio das nanopartículas no fluido magnético iônico (FMI) e no fluido magnético surfactado (FMS) são maiores que o diâmetro médio das nanopartículas encapsuladas nos nanocompósitos. O diâmetro médio das nanopartículas do FMS no nanocompósito é menor que o diâmetro médio das nanopartículas do FMI.

Relacionou-se essa informação à espessura da camada de ácido oleico que reveste as nanopartículas no fluido magnético sendo que os resultados mostraram que o diâmetro das nanopartículas encapsuladas apresentou valores próximos ou comparáveis (ARAUJO, 2009).

Dessa forma, existe um grande interesse em confirmar tais resultados para outras possíveis aplicações tecnológicas. As nanopartículas magnéticas podem ser incorporadas na vermiculita expandida por vários métodos dependendo do objetivo proposto ao nanocompósito a ser produzido. A quantidade de nanopartículas incorporadas na vermiculita pode ser variada, controlando alguns fatores, como por exemplo, a concentração do fluido magnético ou fazendo mais de um ciclo de adsorção. Dentro desse contexto, o presente trabalho representa mais uma etapa no estudo de nanocompósitos formados por vermiculita e fluido magnético.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivos Gerais

A presente tese de doutorado tem como objetivo determinar se o diâmetro das nanopartículas, o tipo do fluido (iônico ou surfactado) e o tempo de incorporação interferem na adsorção das nanopartículas em vermiculita expandida. Para isso, as características estruturais, morfológicas e magnéticas serão estudadas no sistema de vermiculita expandida hospedando nanopartículas magnéticas de maghemita. O intuito desse trabalho é realizar a melhor caracterização possível com vistas à otimização do processo de produção de nanocompósitos de vermiculita e fluido magnético.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Estudar a incorporação de nanopartículas de maghemita com tamanhos distintos na matriz de vermiculita expandida. Determinar o tamanho médio das nanopartículas magnéticas por meio de modos distintos (Equação de Scherrer, Método de Rietveld e Microscopia Eletrônica).
- Estudar a influência do tempo de incorporação das nanopartículas de maghemita na matriz de vermiculita expandida.

- Estudar a influência da bicamada de ácido oleico e ácido láurico das nanopartículas de maghemita tanto na adsorção quanto na incorporação na matriz de vermiculita expandida.
- Estudar a dependência da medida de ressonância magnética para diferentes temperaturas em função da **concentração** de partículas, do **diâmetro** das partículas, dos **diferentes tipos** de fluidos magnéticos (*fluido magnético iônico* e *fluido magnético surfactado*) visando caracterizar estes diferentes sistemas.

1.3 Estrutura da Tese

Essa tese foi organizada da seguinte forma: no Capítulo 2 são apresentados os materiais estudados juntamente com uma breve revisão bibliográfica. A vermiculita, sua estrutura cristalina e suas aplicações. Os fluidos magnéticos, as interações associadas às nanopartículas para alcançar a estabilidade coloidal, a estrutura cristalina das nanopartículas, o caráter superparamagnético e suas aplicações; no Capítulo 3, é apresentada a metodologia de preparação do material estudado: a síntese das nanopartículas, a incorporação dos fluidos magnéticos (FM's) na vermiculita expandida (VE) para a preparação dos nanocompósitos. Além disso, a descrição detalhada para a obtenção dos dados experimentais utilizados nessa tese para cada uma das técnicas experimentais empregadas: Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Transmissão, Espectroscopia Mössbauer e Ressonância Ferromagnética; no Capítulo 4 é realizada a caracterização morfológica através de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e a caracterização estrutural utilizando Difração de Raios-X (DRX). O tamanho médio das nanopartículas e da vermiculita foi obtido através de diferentes análises, para o MET utilizando uma função log-Normal e para o DRX foi utilizado o método de Scherrer e o método de Williamson-Hall. Além disso, para complementar as informações estruturais das nanopartículas dispersas nos fluidos magnéticos foi utilizado o Método de Rietveld; no Capítulo 5, a caracterização magnética com Espectroscopia Mössbauer (EM) e Ressonância Magnética (RM) são apresentadas. Apresentaremos os resultados experimentais dessas técnicas para as amostras estudadas, estudaremos as propriedades magnéticas das amostras; no Capítulo 6 apresentaremos a análise dos dados experimentais relacionando os resultados obtidos nas técnicas estudadas e; no Capítulo 7 apresentaremos as conclusões e as perspectivas de trabalhos futuros.

Capítulo 2

Vermiculita e Fluidos Magnéticos

O presente capítulo apresenta uma breve revisão bibliográfica dos materiais estudados ao longo dessa tese. A primeira seção traz um resumo sobre a vermiculita e sua estrutura cristalina. Em seguida, um apanhado geral em relação aos fluidos magnéticos é realizado. Especial ênfase é dada à estrutura cristalina das nanopartículas magnéticas que compõem os fluidos. No presente caso, a estrutura espinélio cúbica é amplamente discutida, assim como, fenômenos estruturais relacionados aos comportamentos magnéticos.

2.1 Vermiculita

O termo vermiculita pode ser utilizado para designar um grupo de minerais micáceos constituído por cerca de dezenove variedades de silicatos hidratados de magnésio e alumínio, com ferro e outros elementos, sendo sua composição variável. A representação da composição da célula unitária da vermiculita pode ser dada por $(Mg, Fe)_3[(Si, Al)_4O_{10}](OH)_2 \cdot 4H_2O$ e sua estrutura é apresentada na Figura 2.1. Em 2011, os estados de Goiás (84%), Pernambuco (8,2%), Paraíba (6,7%) e Bahia (1,1%) foram responsáveis pela produção de 54.970 toneladas de vermiculita beneficiada. Dados estatísticos do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) sobre a produção mundial indicaram que a produção brasileira em 2011 representou 9,3% do total produzido (LIMA; NEVES, 2012).

O nome vermiculita vem do latim *vermicularis*, que significa pequeno verme. Isto se justifica pelo fato de que, quando aquecido em altas temperaturas, este argilomineral adquire a forma semelhante a um verme (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 1992). A Figura 1.1 ilustra o mineral vermiculita antes (crua) e após a expansão (esfoliada). O nome vermiculita foi utilizado inicialmente em 1824 no estado de Massachusetts, Estados Unidos. Sua principal propriedade é a de se esfoliar, ou expandir, sob a forma de camadas quando submetido a altas temperaturas, produzindo um material de baixa densidade sendo esta a característica que o difere de outras micas (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 1992).

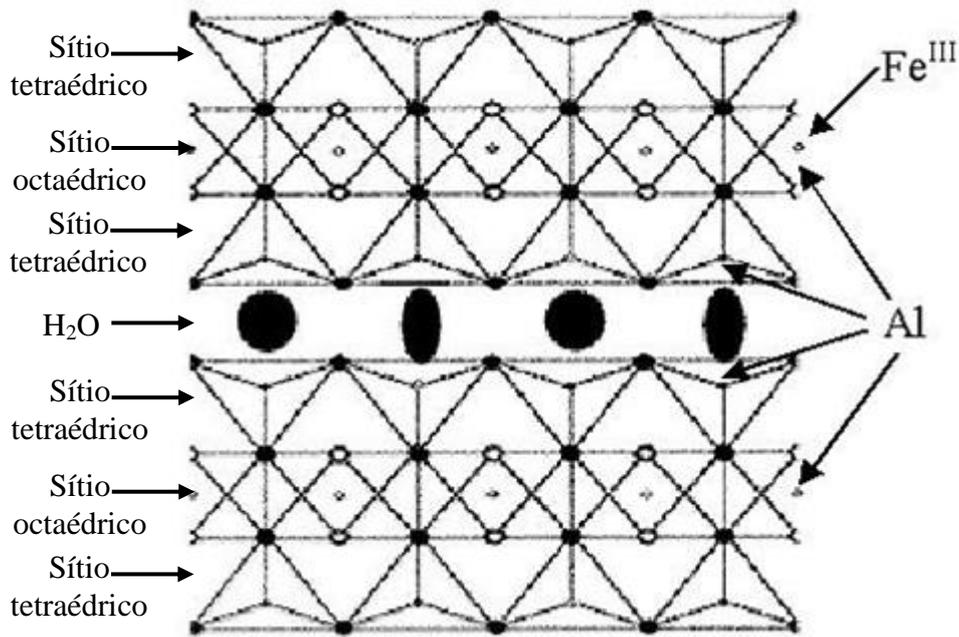


Figura 2.1 – Estrutura da vermiculita.

2.2 Vermiculita Expandida

A vermiculita não esfolia se a água é retirada lentamente, até cerca de 250°C, quando ela é aquecida lentamente desidrata-se ocasionando a contração da sua estrutura. O incomum fenômeno de esfoliação que acontece na vermiculita quando ela é aquecida repentinamente a cerca de 300°C ou maior, e é devido a rápida geração de vapor que não pode escapar sem deformar e separar a estrutura lamelar. Esfoliação causa um aumento no volume de cerca de 10 a 20 vezes podendo chegar a 30 vezes expansão na direção perpendicular a clivagem dos planos (Figura 2.2), também pode ser provocada por tratamento químico com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e pensa-se que neste caso o oxigênio é liberado por ação química com os íons de magnésio interlamelares. (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 1992). Esse fenômeno chamado de esfoliação ou expansão faz com que a vermiculita expandida tenha baixa densidade, valores elevados de área superficial específica, porosidade, carga superficial (negativa) e elevada capacidade de troca catiônica.



Figura 2.2 – Mineral vermiculita expandido.

A retirada da água até 150°C é reversível e não causa esfoliação, podendo ser reabsorvida a partir da umidade do meio ambiente sem prejudicar suas propriedades piroexpansíveis. A água intercamada, que é removida até 260°C, é a responsável pela esfoliação da vermiculita. A água proveniente dos grupos hidroxilas é removida a partir de 800°C de forma irreversível, o que contribui para alterações físicas e mecânicas da vermiculita esfoliada. Se a vermiculita passa por um aquecimento gradual até cerca de 300 °C e depois é submetida repentinamente, a uma alta temperatura, ela não exibe mais a propriedade de expandir-se macroscopicamente. Isto ocorre porque as moléculas de água, que deveriam se transformar em vapor e pressionar as lâminas do mineral foram retiradas do espaço intercamada pelo aquecimento gradual (UGARTE; SAMPAIO; FRANÇA, 2005).

Segundo Ugarte (UGARTE; SAMPAIO; FRANÇA, 2008), a propriedade de expansão da vermiculita transforma um concentrado cru de valor entre 640 a 960 kg/m³ em um produto expandido na faixa de 56 a 192 kg/m³, quando aquecida de forma rápida, entre 800-1000°C. A forma “esfoliada” ou expandida da vermiculita (Figura 2.2) representa sua principal aplicação industrial.

2.3 Estrutura Cristalina da Vermiculita

Os minerais de argila pertencem ao grupo dos filossilicatos. Como características marcantes, possuem tamanho relativo pequeno, no máximo alguns micrômetros, e sua formação ocorre preferencialmente abaixo da superfície (solos e sedimentos) ou condições semelhantes (alterações hidrotermais, diagênese¹). Enquanto o número de espécies é relativamente pequeno, os minerais de argila exibem grande diversidade em sua composição devido a um vasto intervalo de possibilidades para a formação de soluções sólidas e cristais multifásicos já que possuem uma grande capacidade de interstratificação².

Como qualquer outra espécie mineral, os filossilicatos são caracterizados por uma “célula unitária”. Em princípio, a célula unitária será considerada na escala de lamela única e suas dimensões serão determinadas no espaço tridimensional. As dimensões *a* e *b* estão no plano x-y (o plano em cujas maiores faces estão orientadas). A dimensão *c* ao longo do eixo z corresponde a “espessura” da lamela. As camadas são formadas por ligações de características intermediárias entre ligações do tipo covalente e iônica. Dois tipos de coordenação determinam os poliedros que formam as camadas da estrutura:

- Coordenação Tetraédrica – tetraedros formados por SiO_4^{4-} ou AlO_4^{5-} .
- Coordenação Octaédrica – octaedros cujos centros podem ser ocupados por cátions como: Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} ou Mg^{2+} . Os vértices são formados por ânions de O^{2-} ou OH^{-1} .

Como os átomos e íons não possuem fronteiras exatas, a mensuração de seus raios pode se tornar bastante complicada. Entretanto, quando esses átomos ou íons estão ligados, o comprimento de tal ligação pode ser mensurado de forma precisa em um dado estado de equilíbrio do sistema. Consequentemente, diversos valores de raio estão disponíveis para um único elemento, pois dependem da natureza da ligação química envolvida (ligação iônica, covalente, ou Van der Waals). As ligações presentes em silicatos possuem um aspecto intermediário entre covalente e iônica. Dessa forma, cada ligação pode ser considerada polar e caracterizada por um momento de dipolo elétrico. Esse é um importante fator para a distribuição de carga na superfície de cada camada em uma estrutura de filossilicato (SAINZ-DIAZ; HERNÁNDEZ-LAGUNA; DOVE, 2001).

¹ Diagênese em geologia e oceanografia refere-se a qualquer mudança ou alteração de um sedimento após sua deposição inicial, excluindo alteração superficial (desgaste) e metamorfismo. Estas mudanças acontecem em temperatura e pressão relativamente baixas e resultam em alterações mineralógicas que originam rochas.

² Estratificação (disposição) que ocorre entre camadas, ou contida numa camada paralela a outras camadas de material diferente.

Em geral as vermiculitas macroscópicas são de origem secundária e resultam de alterações de micas (flogopitas ou biotitas), cloritas, piroxênio, ou outros minerais similares como o resultado da ação de degradação em função do tempo, ação hidrotermal, percolação de águas subterrâneas, ou a combinação destes três fatores (DE LA CALLE; SUQUET, 1988).

Sendo um alumino-silicato hidratado de ferro e magnésio, pertencente à família dos filossilicatos, que possui estrutura cristalina micáceo-lamelar com cátions trocáveis em posições interlamelares, apresenta semelhanças estruturais com clorita e com montmorillonita. É constituída por unidades silicato do tipo encontrado nas micas com uma deficiência de cargas negativas devido a substituições na camada tetraédrica. Os cátions interlamelares neutralizantes são geralmente magnésio, como na clorita, mas difere desta por estarem rodeados por água em vez de hidroxilas (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 1992). Os elementos de sua composição química estão associados a uma alteração da biotita, por ação hidrotermal associada a micas, como também são encontrados no contato entre rochas básicas, ácidas ou ultrabásicas intrusivas. Nestas condições está associada ao coríndon, à apatita, à serpentina, à clorita e ao talco. A vermiculita se diferencia da biotita pelos menores índices de refração e da clorita pela maior birrefringência (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 1992). O que difere a vermiculita do talco é que este não possui moléculas de água e nem cátions na posição intercamada; enquanto o que a difere das micas é a presença de moléculas de H₂O apenas na vermiculita. Estudos mostram que dependendo do valor da impureza presente na vermiculita, esta pode interferir no processo de expansão (UGARTE; SAMPAIO; FRANÇA, 2005), sendo que a impureza não faz parte da estrutura da vermiculita e que devido a sua presença na natureza ela se faz presente na vermiculita e esta impureza pode ser maghemita, hematita e outras.

A vermiculita é um silicato hidratado de formato lamelar, contendo quantidades variáveis de ferro, magnésio, potássio e alumina. Suas características físicas são as mesmas das micas, no que se refere à clivagem típica, separando-se em finas lamelas flexíveis, porém sem elasticidade com cores variando do bronze ao amarelo-amarronzado, com brilho perolado típico, dureza que pode variar de 2,1 a 2,8, na escala Mohs e com massa específica de 2,5 g/cm³ (UGARTE; SAMPAIO; FRANÇA, 2008).

Possui uma célula unitária do tipo 2:1, constituída por duas camadas tetraédricas e uma camada octaédrica entre elas. Sendo duas camadas tetraédricas de silício (tetra-coordenado) e uma camada octaédrica de alumínio (hexa-coordenado) entre elas. Ambos os grupos possuem seus vértices formados por íons de oxigênio e íons hidroxila rodeados por

pequenos cátions, principalmente Si^{4+} e Al^{3+} . Nas estruturas tetra-coordenadas podem-se verificar também espécies com Fe^{2+} e Fe^{3+} . Já as camadas octaédricas são complementadas por átomos de Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} como também Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , e Li^+ , estes em menor número (UGARTE; SAMPAIO; FRANÇA, 2008). As moléculas de água posicionam-se entre as unidades de grupos formadas por duas camadas tetraédricas e uma octaédrica. As moléculas e os cátions de água interlamelar/ intercamada ocupam posições definidas em relação aos átomos de oxigénio de camadas tetraédricas vizinhas (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 1992). Esta água não está submetida a ligações fortes, podendo ser quase ou totalmente retirada por aquecimento moderado (UGARTE; SAMPAIO; FRANÇA, 2008). No caso da vermiculita, a água se encontra intercalada entre as camadas que definem a estrutura cristalina desses filossilicatos; é a água que causa o inchamento ou expansão basal (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 1992).

A estrutura da vermiculita esta sujeita a inúmeros estudos, justificado pelo grande número de estruturas cristalinas que este material pode apresentar em função de diferentes variáveis. A configuração do espaço interlamelar, os vínculos entre espaços e a oxidação da superfície das camadas, bem como certas características de textura do mineral podem ser determinadas pelo modo do empilhamento das camadas. Nós devemos ver que de acordo com a variação destes parâmetros, algumas vermiculita apresentam uma grande variação na estrutura (DE LA CALLE; SUQUET, 1988). De modo que a difração de raios-X de uma vermiculita em comparação com outra, de jazidas diferentes, pode apresentar diferenças nos picos.

Na difração de raios-X os difratogramas da vermiculita apresentam muitas difrações com intensidades máximas o que torna a interpretação dos difratogramas mais difícil utilizando a aplicação da lei de Bragg. Visto que em sistemas lamelares são muito comuns observações de desordem no empilhamento das camadas. Apesar das limitações inerentes aos métodos de difração (a análise da estrutura pressupõe uma periodicidade ideal no cristal, que conduz a um nivelamento dos parâmetros atômicos sobre o volume total do cristal), estes continuam a ser um método básico de estudo de estruturas. Métodos espectroscópicos são fontes de informação estrutural local independente da distribuição periódica ou não. Esta combinação de dois métodos, difratometria e espectrometria, são mais eficientes e desejáveis para o estudo destes materiais (DE LA CALLE; SUQUET, 1988).

2.4 Aplicações da Vermiculita

Na sua forma expandida, ou esfoliada, a vermiculita, além do baixo peso específico, é inerte biologicamente, é compressível, possui alta capacidade de isolamento acústico e é altamente absorvente, além de possuir uma superfície quimicamente ativa e de poder apresentar elevada capacidade de troca catiônica. A vermiculita possui aplicação no intervalo de -240 a 1100°C, com elevada resistência ao fogo, devido a seu alto ponto de sinterização (1150 a 1250°C), sendo considerada não combustível. Em função de todas as qualidades descritas é utilizada para numerosos produtos em diferentes áreas de aplicação (KEHAL; REINERT; DUCLAUX, 2010), dentre as quais na construção civil, na agricultura, nas indústrias químicas, de tinta, etc. Sendo suas aplicações as mais variadas possíveis, dentre elas podemos destacar:

Indústria da construção civil

Isolante térmico e acústico em paredes, na forma de massa para revestimento (reboco), graças à baixa condutividade térmica e pequena propagação sonora. Outros produtos de vermiculitas para construção civil estão disponíveis no mercado e recebem nomes comerciais, por exemplo, *vermiplac*, placas de aglomerado com dimensões métricas; *vermibloc*, blocos pré-moldados com argamassa para divisórias internas. Podemos citar também sua utilização como placas de miolos de chapas metálicas para uso como divisórias; impermeabilizante em lajes de cobertura e massas anti-fogo para paredes, tetos e portais (UGARTE; SAMPAIO; FRANÇA, 2005).

Horticultura

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

Outras aplicações

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

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

2.5 Fluidos Magnéticos

Os primeiros ferrofluidos foram obtidos por moagem de materiais magnéticos na presença de solvente e surfactante (MASSART; ROGER; CABUIL, 1995). Seguido por Bitter (1932) e Elmore (1938), que obteve uma suspensão de partículas magnéticas grandes. Os fluidos magnéticos estáveis foram obtidos pela primeira vez por Papell (PAPELL, 1963), para controlar o fluxo de combustível na ausência de gravidade no espaço exterior (NASA). Apresentavam boa estabilidade coloidal, mas o processo de moagem era demorado e muito caro, tornando os fluidos magnéticos inviáveis comercialmente. Entre 1965 e 1969, Rosensweig (ROSENSWEIG, 1987) conseguiu produzir fluidos magnéticos em querosene e outros solventes como a água, fluorcarbonetos e ésteres. Em 1973 Kalafalla e Reimers (MASSART; ROGER; CABUIL, 1995), propuseram pela primeira vez um método químico para a produção de fluidos magnéticos surfactado (ácido oléico) à base de magnetita. Em 1979, Massart (MASSART, 1981) propôs uma síntese química onde nanopartículas de maghemita poderiam ser dispersas em solventes aquosos estabilizados por repulsão

eletrostática. É importante observar que foi preciso oxidar magnetita nanoparticulada em maghemita nanoparticulada estável. Em 1987, Cabuil (BACRI et al., 1987) resolve esse problema de estabilidade, forçando a oxidação de magnetita a maghemita. Nos últimos anos ocorreram aprimoramentos nas sínteses dos fluidos magnéticos, resultado de novas rotas de síntese, com sofisticados processos de cobertura, assistidas por uma variedade de técnicas de caracterização, obtendo assim nanomateriais magnéticos adequados para novas aplicações tecnológicas.

O fluido magnético (FM) é uma suspensão coloidal formada por partículas que são monodomínios magnéticos dispersos em um líquido carreador (MORAIS et al., 2005), que pode ser água, solvente orgânico e soluções biocompatíveis, apresentando estabilidade coloidal. As partículas têm diâmetro da ordem de alguns nanômetros e usualmente são formadas por diferentes tipos de ferritas cúbicas. Devido às dimensões nanométricas das partículas não há separação de fases aparente entre o líquido carreador e as partículas magnéticas. Essa estabilidade é de extrema importância, seja na preparação, no armazenamento ou nas aplicações tecnológicas.

Em geral, na preparação do fluido magnético, a estabilidade coloidal é obtida por dois mecanismos físicos: a repulsão eletrostática e/ou a estérica que se contrapõem à atração dipolar magnética e de Van der Waals existente entre as nanopartículas (SHLIOMIS, 1974). Normalmente, os fluidos magnéticos são produzidos em três etapas: inicialmente as nanopartículas magnéticas são sintetizadas; após a síntese, elas sofrem um tratamento superficial para a introdução de um agente promotor de estabilidade coloidal, e finalmente são dispersas em uma fase líquida (peptização). Existem também alguns processos de preparação nos quais as três etapas são realizadas simultaneamente, ou em outros casos as duas primeiras etapas são realizadas simultaneamente e ainda, aquela em que cada etapa é realizada separadamente (DURAN; MATTOSO; MORAIS, 2006). Na etapa final, os fluidos magnéticos apresentam propriedades tanto magnéticas quanto coloidais originando características não usuais, como o superparamagnetismo extrínseco na temperatura ambiente.

Dependendo do mecanismo utilizado para se obter a estabilidade dos fluidos magnéticos estes podem ser de três tipos: iônicos, surfactados ou híbridos. Nos **fluidos magnéticos iônicos (FMI)**, mostrado na Figura 2.3, a densidade superficial de carga elétrica na nanopartícula em suspensão é estabelecida a partir de um equilíbrio do tipo ácido-base. O solvente é tipicamente água e a nanopartícula é carregada com uma densidade superficial de carga. A estabilidade está associada à repulsão eletrostática. Nesse caso, a densidade de carga superficial e a força iônica do meio devem ser precisamente controladas de modo que a

repulsão eletrostática compense a atração que favorece a precipitação das nanopartículas. No fluido magnético iônico, em meio aquoso com pH baixo, surge uma densidade de carga positiva devido à transferência de prótons do meio para a superfície da nanopartícula. Analogamente, uma densidade de carga negativa na superfície da nanopartícula é obtida para soluções com pH alto, que resulta da transferência de prótons da superfície da nanopartícula para o meio aquoso, deixando, pois, átomos de oxigênio carregados negativamente na superfície da nanopartícula.

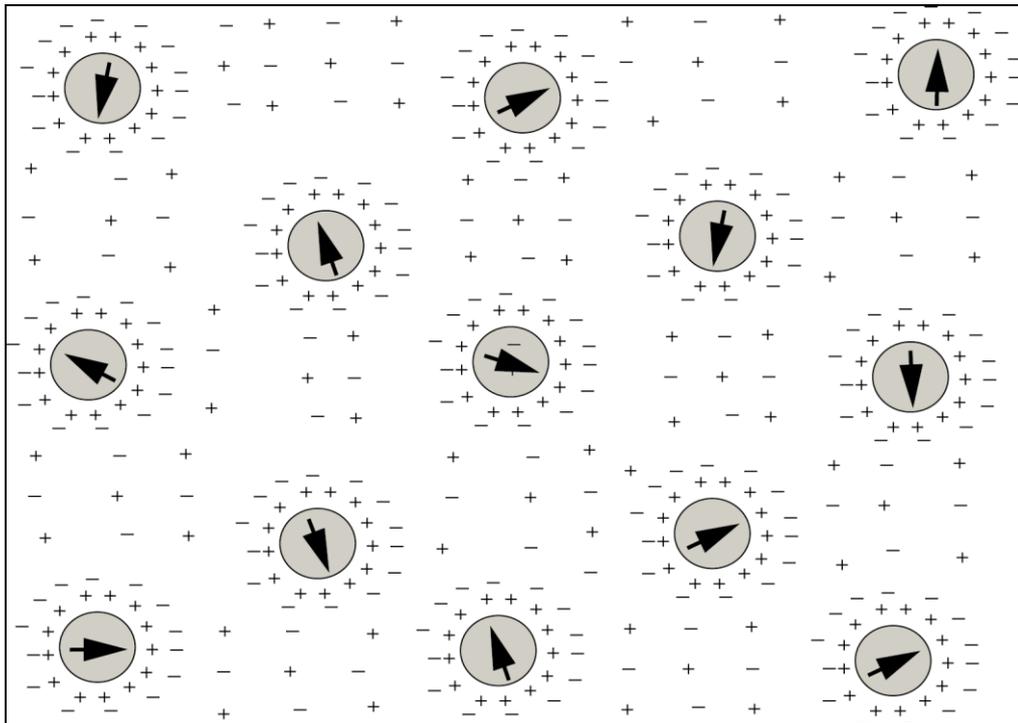


Figura 2.3 – Representação de um fluido magnético iônico onde se pode notar uma dupla camada elétrica em volta das partículas responsável pela repulsão eletrostática.

Nos **fluidos magnéticos surfactados (FMS)**, a superfície da nanopartícula é recoberta por uma camada molecular (da ordem de 1 a 3 nanômetros de espessura), apresentando terminações do tipo polar – carboxila, hidroxila, ou amina. A região hidrofílica (polar) fica voltada para a superfície da nanopartícula enquanto a parte hidrofóbica (apolar) fica voltada para o solvente. Neste caso, deve-se ter um líquido dispersante apolar, como hidrocarbonetos (Figura 2.4). Essa cadeia que adere à superfície do material dificulta a aglomeração das nanopartículas, formando uma barreira mecânica (repulsão estérica) e proporcionando a estabilidade à suspensão.

A qualidade do fluido depende da quantidade de surfactante adicionada durante a síntese. Se há pouca aderência do surfactante à nanopartícula, a atração será maior que a

repulsão, propiciando a formação de aglomerados. No entanto, se for adicionado muito surfactante, poderá ocorrer a formação de uma dupla camada molecular, de modo que as terminações polares ficam voltadas para o solvente, o qual, deve possuir a mesma característica polar.

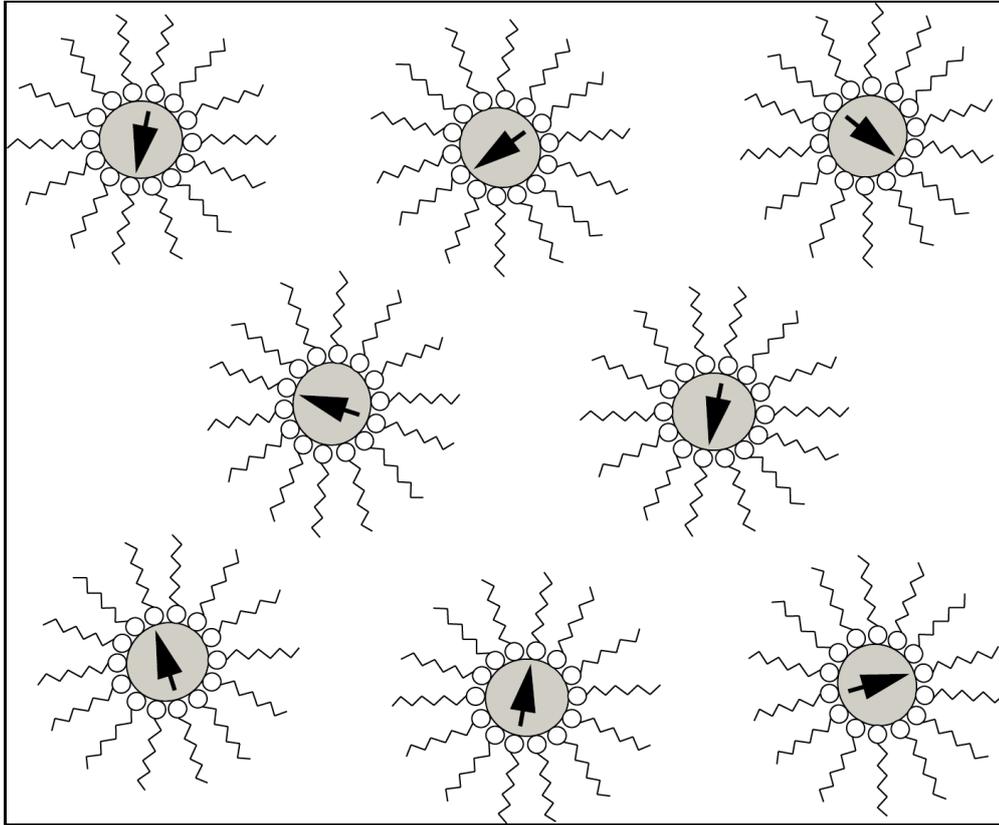


Figura 2.4 – Representação de um fluido magnético surfactado. As moléculas do surfactante têm cabeça polar e cauda apolar, responsável pela repulsão estérica.

Finalmente, é possível a produção de fluidos magnéticos surfactados em meio aquoso. Nos **fluidos magnéticos iônico-surfactado ou híbridos (FMH)** a repulsão entre as partículas ocorre por dois mecanismos; estérico e eletrostático. Estes fluidos (Figura 2.5) possuem uma estrutura ao mesmo tempo iônica e surfactada. Observa-se que as moléculas são agregadas na superfície das nanopartículas ao mesmo tempo em que grupos ionizáveis da mesma ficam em contato com o solvente, ou seja, a extremidade da molécula do surfactante (estabilizante) voltada para o meio aquoso deve apresentar um grupo polar. Isto pode ser realizado de duas formas distintas. Primeiro, realizando uma dupla cobertura usando excesso de surfactante monofuncional e forçando a peptização em meio aquoso e segundo, utilizando como cobertura molecular um agente surfactante multifuncional e peptizando a fase sólida em meio aquoso. O grupo polar voltado para o meio aquoso poderá participar de um equilíbrio ácido-

base e tornar-se carregado positivamente ou negativamente em uma faixa ampla de pH. Quando isto ocorre, a estabilidade do fluido magnético será determinada por repulsão eletrostática e estérica. Há situações em que o grupo polar voltado para o meio aquoso permanece ionizado mesmo em pH neutro e o fluido pode ser estável em solução fisiológica (MORAIS, 2003). Tais características dão a esse fluido aplicação biológica, pois preenche uma das condições para entrar em contato com sangue animal e pode ser testado em relação à sua biocompatibilidade pois permite a fixação de drogas e materiais biocompatíveis.

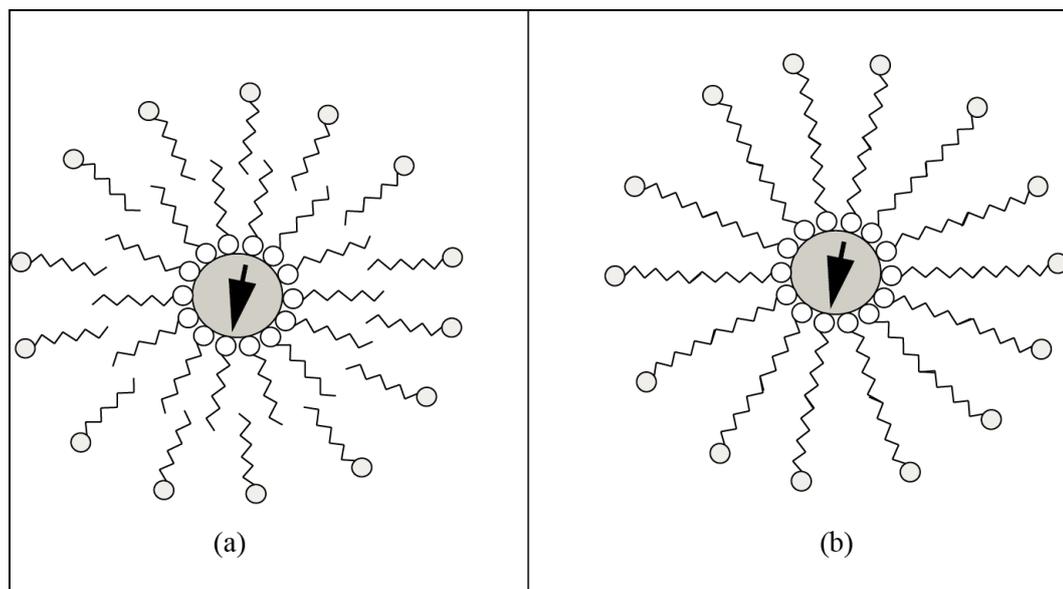


Figura 2.5 – (a) Representação de uma nanopartícula com dupla camada de surfactante monofuncional, com sua extremidade polar (cabeça) voltada para o líquido carreador e (b) nanopartícula com uma monocamada de surfactante multifuncional, com uma extremidade polar voltada para o líquido carreador e outra voltada para a partícula.

2.5.1 Estabilidade dos Fluidos Magnéticos

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

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

As interações das nanopartículas com as moléculas do solvente e a interação nanopartícula/nanopartícula devem ser balanceadas, caso contrário se formam aglomerados que desestabilizam o fluido magnético. Os fluidos magnéticos são diferenciados pelos tipos de interações repulsivas que as nanopartículas sofrem para manter a estabilidade coloidal. Essas interações podem ser atrativas (interação dipolar magnética, interação de Van der Waals) ou repulsivas (interação estérica, interação eletrostática). Para fluidos magnéticos iônicos a interação eletrostática exerce o papel de evitar a agregação das nanopartículas e para fluidos magnéticos surfactados a interação estérica tem um papel fundamental na estabilidade coloidal, pois se contrapõem à ação das forças de Van der Waals e de dipolo magnético.

2.5.1.1 Interações Atrativas

Interação Dipolar Magnética

A interação dipolo-dipolo magnético (Figura 2.6) é decorrente dos momentos magnéticos (μ_1 e μ_2) das nanopartículas e é uma interação de longo alcance. A energia de interação entre os dois dipolos magnéticos μ_1 e μ_2 é dada por (CULLITY; GRAHAM, 2009):

$$E_{dd} = \frac{\mu_1 \mu_2}{R^3} [\cos(\theta_1 \theta_2) - 3 \cos \theta_1 \cos \theta_2], \quad (2.1)$$

onde R é a distância entre seus centros e θ_1 e θ_2 são o ângulo entre seus centros com relação a uma linha (imaginária) que liga-os centro-a-centro, descrevendo a interação dipolar magnética. Esta Equação é usada para avaliar a estabilidade coloidal das partículas magnéticas dispersas no líquido carreador.

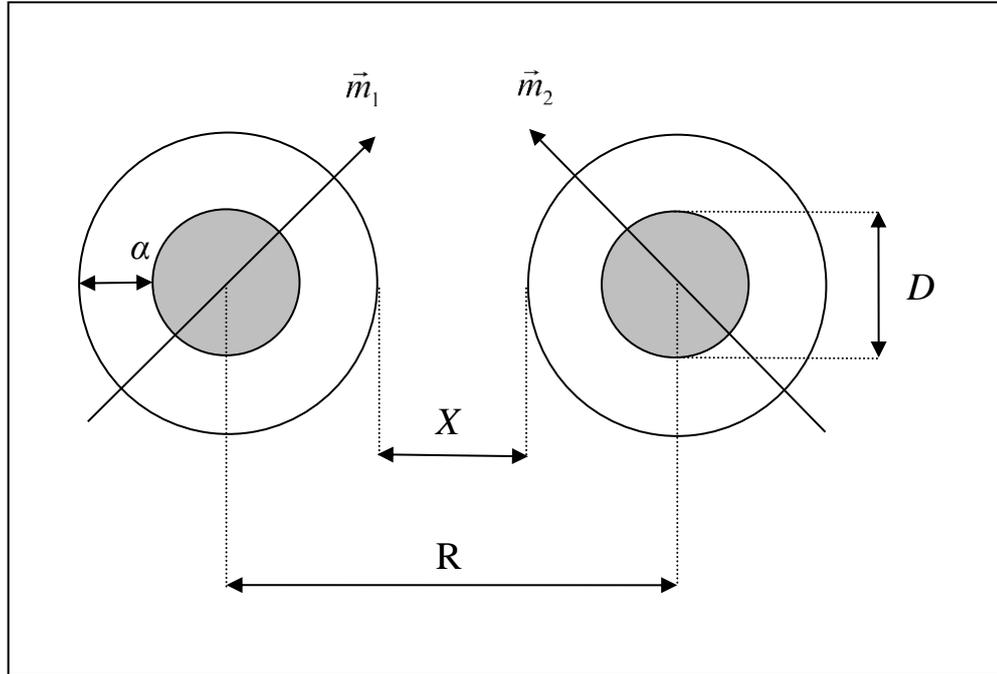


Figura 2.6 – Representação esquemática de duas partículas magnéticas dentro de um líquido carreador: D é o diâmetro da nanopartícula; α é a espessura da camada protetora (camada iônica e / ou molecular); \vec{m}_1 e \vec{m}_2 são os momentos magnéticos da partícula 1 e da partícula 2, respectivamente; X é a menor distância entre as superfícies das nanopartículas e R é a distância centro a centro.

Interação de Van der Waals

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

$$E_{vw} = -\frac{A}{6} \left[\frac{2}{l^2 + 4l} + \frac{2}{(l+2)^2} + \ln \frac{l^2 + 4l}{(l+2)^2} \right], \quad (2.2)$$

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

2.5.1.2 Interações Repulsivas

Interação Estérica

Nos fluidos magnéticos surfactados a interação estérica atua prevenindo a aglomeração das nanopartículas. Baseia-se em um mecanismo de repulsão que se origina quando as partículas suspensas carregam em suas superfícies moléculas grandes, adsorvidas devido a um tratamento superficial realizado nas nanopartículas, que tem grande afinidade com o líquido dispersor. Quando as partículas se aproximam as cadeias moleculares adsorvidas nas superfícies (estiradas, devido à alta afinidade pelo líquido dispersor) ficam restritas ao pequeno espaço entre as nanopartículas e perdem um pouco a entropia conformacional, gerando repulsão entre as cadeias e conseqüentemente entre as nanopartículas (MORAIS, P.C.; LIMA, 2006).

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

$$E_{es} = \frac{\pi D^2 \xi k_B T}{2} \left[2 - \frac{l+2}{t} \ln \left(\frac{1+t}{1+l/2} \right) - \frac{l}{t} \right], \quad (2.3)$$

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

Interação Eletrostática

Na estabilização por repulsão eletrostática as forças entre as nanopartículas se originam das interações entre as duplas camadas elétricas que circundam as partículas em suspensão (MORAIS, P.C.; LIMA, 2006). Quando as partículas possuem cargas e potenciais de superfície de mesmo sinal elas tendem a se repelir, criando uma barreira de potencial que impede que as partículas se aproximem o suficiente, prevenindo a agregação (MASSART, 1981); (MORAIS, P.C.; LIMA, 2006). Nos fluidos iônicos uma característica importante é a dupla camada elétrica em torno da superfície das nanopartículas, sendo que o mecanismo de

formação das cargas na superfície dessas nanopartículas ainda não foi totalmente entendido. A energia associada à repulsão eletrostática entre duas esferas idênticas com densidade superficial de carga ρ , em um solvente iônico de constante dielétrica ε e força iônica $f_K = \sum_i n_i Z_i^2$, em que n_i é a concentração de íons de carga Z_i dispersos no solvente como cargas puntiformes, é dada por (BOCKRIS; KHAN, 1993):

$$E_{el} = \frac{\pi\rho^2 D^4}{4\varepsilon R} \exp\left(-\frac{R}{\lambda_{BK}}\right), \quad (2.4)$$

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

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

2.6 Estrutura Cristalina das Ferritas

O método de síntese por co-precipitação química utilizada neste trabalho produz ferritas com estrutura cristalina do tipo espinélio. Essas ferritas são, de modo geral, substâncias ferrimagnéticas. Os materiais ferrimagnéticos têm comportamento similar aos ferromagnéticos, pois são espontaneamente magnetizados em temperaturas abaixo da temperatura de Curie (T_C), tornando-se paramagnéticos acima dessa temperatura. Ou seja, possui magnetização espontânea, resultado da interação entre as duas sub-redes ordenadas em direções opostas, sendo cada sub-rede ferromagneticamente ordenada (KITTEL, 2013).

As ferritas cúbicas são óxidos que podem ser representados pela fórmula geral $(M^{2+})(Fe_2^{3+})O_4^{2-}$ onde M^{2+} representa um metal divalente qualquer. Possui um empacotamento cúbico de face centrada (fcc) apresentando parâmetros de rede com arestas de aproximadamente 08 Å, com a célula unitária apresentando 32 íons de oxigênio (KITTEL, 2013). Esses ânions formam 64 sítios tetraédricos e 32 sítios octaédricos, dos quais apenas 08 tetraédricos (sítio A) e 16 octaédricos (sítio B) são preenchidos com íons metálicos (KITTEL, 2013), como mostrado na Figura 2.7.

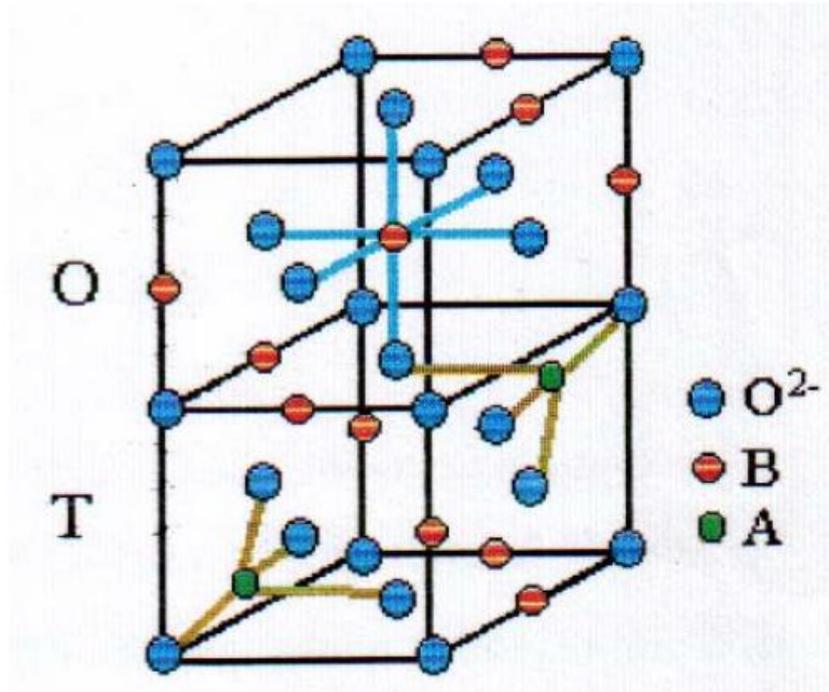


Figura 2.7 – Estrutura da ferrita do tipo espinélio (SILVEIRA, 2006).

De acordo com a ocupação dos sítios a estrutura pode ser classificada como espinélio direto, inverso ou misto. No espinélio direto existem somente íons divalentes (M^{2+}) no sítio tetraédrico e íons trivalentes (Fe^{3+}) no sítio octaédrico, sendo sua fórmula representada por $(M^{2+})_A[Fe_2^{3+}]_B O_4^{2-}$. No caso de espinélio inverso, a metade dos íons de Fe^{3+} está no sítio A e o restante, juntamente com os íons M^{2+} , está no sítio B, podendo ser representado pela fórmula $(Fe_2^{3+})_A[Fe_2^{3+}M^{2+}]_B O_4^{2-}$. As estruturas normais e inversas representam casos extremos. Existem também os casos intermediários, onde a distribuição catiônica é mista, chamados de estrutura espinélio mista.

2.7 Magnetita e Maghemita

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

A fórmula molecular da magnetita é Fe_3O_4 , mas também pode ser escrita na forma $FeO.Fe_2O_3$ devido aos dois tipos de íons de Fe presente na sua estrutura. Possui uma estrutura cúbica do tipo espinélio inverso com grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (Nº 227) e parâmetro de rede $a \sim$

8,396Å (THOREK et al., 2006), onde os íons O^{2-} formam um arranjo cúbico de face centrada. Os cátions Fe^{3+} ocupam os sítios tetraédricos e octaédricos enquanto os cátions Fe^{2+} ocupam apenas sítios octaédricos. Os sítios tetraédricos são representados pela letra A e os sítios octaédricos pela letra B. Como os íons do sítio AB interagem antiferromagneticamente, então não existem momentos magnéticos resultantes da presença dos íons de Fe^{3+} , pois eles são divididos quase que igualmente entre as posições tetraédricas e octaédricas. Já os íons Fe^{2+} residem na posição octaédrica, sendo responsáveis pela magnetização de saturação, ou ainda, pelo comportamento magnético do material. Apresentam íons Fe^{2+} e Fe^{3+} numa razão molar de 1:2, sendo sua célula unitária composta por 08 moléculas de fórmula AB_2O_4 podendo ser apresentadas como $A_8B_{16}O_{32}$ com um total de 56 átomos: 32 ânions O^{2-} , 16 cátions Fe^{3+} e 08 cátions Fe^{2+} .

A maghemita, como a magnetita, apresenta uma estrutura tipo espinélio inverso, composta somente de íons de Fe^{3+} , deficiente de cátions, pois não existe Fe^{3+} suficiente para o preenchimento de todos os sítios de coordenação. Na estrutura cristalina os íons de Fe^{3+} estão distribuídos nos sítios tetraédricos e nos sítios octaédricos, havendo uma vacância catiônica na sub-rede octaédrica, e parâmetro de rede $a \sim 8,346\text{Å}$ (THOREK et al., 2006). A maghemita pode ser descrita pela seguinte fórmula: $Fe_A^{3+}[Fe_{5/3}^{3+}d_{1/3}]_B O_4$, onde A representa o sítio tetraédrico, B o sítio octaédrico e d a vacância catiônica na sub-rede octaédrica (BRICE-PROFETA et al., 2005).

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

Apesar das partículas de magnetita apresentar um caráter ferrimagnético o fluido magnético tem comportamento superparamagnético, à temperatura ambiente, independente do tamanho das nanopartículas em suspensão (superparamagnetismo extrínseco). A ausência de histerese na curva de magnetização e o campo coercivo nulo são características de materiais superparamagnéticos (BEAN, 1955). A coercividade é o campo reverso necessário para fazer com que a magnetização retorne ao valor nulo.

2.8 Superparamagnetismo

O conceito de superparamagnetismo foi proposto originalmente por Néel (BEAN; LIVINGSTON, 1959), ao notar que havia uma semelhança entre o comportamento do material que ele estudava com os materiais paramagnéticos, mas com um valor do momento magnético total muito maior. Já o termo superparamagnético foi inventado por Bean (BEAN, 1955).

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

Monodomínios magnéticos apresentam momentos magnéticos orientados segundo a direção do eixo de fácil magnetização da partícula. Para uma partícula que apresenta monodomínio magnético mudar a direção do vetor momento magnético é necessário vencer uma barreira de energia (E_B) associada à anisotropia axial igual à $E_B = KV$, onde K é a constante de anisotropia magnetocristalina e V o volume da partícula. Néel (BEAN; LIVINGSTON, 1959) observou que como consequência do tamanho das partículas a barreira de energia é pequena. Assim, flutuações térmicas, que ocorrem continuamente em escala microscópica, seriam suficientes para reverter espontaneamente a magnetização, de uma direção à outra, ou seja, para partículas abaixo de um diâmetro crítico (D_c) essa energia de barreira é reduzida e se torna comparável à energia térmica kT .

Neste raciocínio definimos um volume crítico (V_c) dependente da temperatura (T) e da anisotropia (K). Observamos que se a uma dada temperatura o tempo de relaxação (τ) dos momentos magnéticos for menor que o tempo de medida (t_m) a partícula é superparamagnética. Caso contrário, a partícula é bloqueada. O volume crítico é dado por $V_c = \frac{25kT}{K}$ e a temperatura de bloqueio $T_b = \frac{KV_c}{25k}$ (CULLITY; GRAHAM, 2009), no caso de medidas típicas de magnetização.

Na ausência de um campo magnético os momentos magnéticos estão aleatoriamente orientados e o fluido não apresenta nenhuma magnetização. Em campos fracos a tendência dos dipolos magnéticos se orientarem com a direção do campo magnético aplicado é impedida pela agitação térmica (kT). Aumentando-se o campo os momentos magnéticos associados às partículas, que se encontravam orientados aleatoriamente na suspensão, tendem a se orientar

com a direção do campo, seja girando com a partícula (*superparamagnetismo extrínseco*), seja girando em relação ao eixo de fácil magnetização da estrutura cristalina da partícula (*superparamagnetismo intrínseco*). A partir de certo valor de campo externo todos os momentos magnéticos estarão paralelos à direção do referido campo e a magnetização será máxima (magnetização de saturação). Porém, quando o campo externo se anula, a magnetização também se anula e o fluido magnético não apresenta histerese.

Para partículas superparamagnéticas a função de Langevin de primeira ordem (CULLITY; GRAHAM, 2009) descreve a relação entre a magnetização a uma dada temperatura e o campo magnético aplicado.

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

2.8.1 Anisotropia Magnética

Para uma partícula que apresenta monodomínio magnético mudar a direção do vetor momento magnético é necessário vencer uma barreira de energia associada à anisotropia axial. A anisotropia magnética ou energia de anisotropia é definida como sendo a energia necessária para girar a direção do eixo de fácil magnetização. Existem diversos tipos de anisotropias com origens distintas, intrínsecas ou extrínsecas. A mais comum de todas é a anisotropia magnetocristalina, ela é intrínseca ao material, pois advém da dependência das propriedades magnéticas em relação à direção cristalográfica no material.

Assim, quando um material magneticamente ordenado é submetido a um campo magnético externo, sua magnetização observada depende tanto da magnitude do campo quanto da direção cristalográfica ao longo do campo aplicado. O eixo de fácil magnetização é a direção cristalográfica na qual a magnetização chega à saturação no menor campo aplicado. É também o eixo ao longo do qual o vetor magnetização estaria orientado na ausência de um

campo aplicado. Existe então uma certa energia que direciona a magnetização ao longo do eixo de fácil magnetização, chamada de energia magnetocristalina ou energia de anisotropia magnética.

$$E_{\theta} = KV \sin^2 \theta, \quad (2.5)$$

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

A anisotropia magnética reflete a dependência da energia interna da amostra de fluido magnético com relação à orientação da magnetização espontânea. Uma partícula de geometria não esférica (elipsoide) pode apresentar uma energia magnetostática maior em determinadas orientações fazendo surgir assim uma anisotropia devido a sua forma. Por isso, a anisotropia magnetostática é também chamada de anisotropia de forma.

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

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

2.8.2 Relaxação Browniana

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

$$\tau_B = \frac{3V_H v}{kT}, \quad (2.6)$$

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

2.8.3 Relaxação Néel

Alternativamente, se a condição $KV/kT \ll 1$ prevalece, temos a relaxação Néel (rotação intrínseca). O momento magnético não está preso ao eixo de anisotropia e, portanto, gira em relação ao eixo de fácil magnetização e a energia térmica é suficientemente grande para induzir flutuações da magnetização da partícula dentro de uma janela de tempo. O tempo de relaxação de Néel τ_N é dado por (BEAN; LIVINGSTON, 1959):

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{kT}\right), \quad (2.7)$$

onde τ_0 é um fator de frequência da ordem de 10^{-9} s.

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

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_B}, \quad (2.8)$$

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

O material superparamagnético se caracteriza pela ausência de histerese e campo coercivo (BEAN; LIVINGSTON, 1959). O efeito do aquecimento causa a diminuição do campo coercivo sendo equivalente à redução do diâmetro das nanopartículas. Então, em nanopartículas de dimensão muito pequena, o efeito térmico é predominante e a coercividade é nula, ocorrendo o fenômeno do superparamagnetismo.

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

2.9 Nanocompósitos Magnéticos

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

Por esta metodologia pode-se preparar VE magnéticas com características hidrofílicas, hidrofóbicas, ou ainda, que contenham funções específicas tais como interações químicas com íons metálicos e/ou moléculas orgânicas diversas.

Neste trabalho foram produzidas 08 (oito) tipos de vermiculitas expandidas magnéticas, onde o componente magnético é constituído por nanopartículas de magnetita e/ou maghemita.

2.10 Aplicações de Nanopartículas Magnéticas

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

Biológicas

De maneira geral, as aplicações biológicas das nanopartículas magnéticas compreendem as que envolvem sua administração dentro do organismo (*in vivo*) e as externas ao organismo (*in vitro*). As aplicações *in vivo* ainda podem ser classificadas em terapêutica e diagnósticas, enquanto as aplicações *in vitro* compreendem essencialmente as diagnósticas (DURAN; MATTOSO; MORAIS, 2006).

Aplicações *in vivo* – terapêuticas

Magnetohipertermia

No processo de magnetohipertermia, as nanopartículas magnéticas biocompatíveis são associadas, por exemplo, a anticorpos monoclonais específicos para proteínas da membrana de células tumorais. Em conjunto, as nanopartículas magnéticas com os anticorpos monoclonais potencializam, por exemplo, o contraste de imagem por ressonância magnética possibilitando que metástases sejam localizadas de forma mais eficiente. Subsequentemente, as nanopartículas magnéticas podem ser submetidas a um campo magnético alternado, o que resulta na elevação da temperatura local e subsequente lise da célula tumoral (DURAN; MATTOSO; MORAIS, 2006).

Carreadores de drogas

O carreamento de drogas por sistemas nanoparticulados é considerado uma abordagem valiosa para otimizar a liberação controlada de drogas (DURAN; MATTOSO; MORAIS, 2006).

Aplicações *in vivo* – diagnósticas

Imagens por ressonância magnética nuclear (RMN)

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

Aplicações *in vitro* – diagnósticas

Separação e seleção

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

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

Tecnológicas

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

Selo magnéticos

Seu funcionamento baseia-se no acúmulo de uma pequena quantidade de fluido magnético em torno dos pólos de um ímã permanente, formando um retentor magnético (MORAIS, 2003); (RESEARCH, 2011a).

Auto-falante

O fluido magnético atua no dispositivo de três maneiras distintas. Primeiro, removendo calor das bobinas de forma mais eficiente. Segundo, garantindo o alinhamento concêntrico da peça polar com a bobina. Finalmente, atuando como meio de amortecimento para a vibração mecânica do sistema (MORAIS, 2003); (RESEARCH, 2011b).

Separação magnética de materiais

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

Separação de óleo e água através de meios magnéticos, onde processos de remoção de petróleo e de controle de desastres ecológicos podem ser beneficiados (ARAUJO, 2009); (CUNHA; SOBRAL, 2004).

Mapeamento de domínios magnéticos

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

Tintas magnéticas

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

Óleos isolantes magnéticos

Utilização de fluidos magnéticos em transformadores de alta voltagem, com a finalidade de aumentar a capacidade de resfriamento e isolamento (LEITE et al., 2009); (SEGAL et al., 2000).

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

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Preparação do material

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

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

3.1 Sínteses dos Fluidos Magnéticos

Preparação de nanopartículas de maghemita (γ - Fe_2O_3) e funcionalização com oleato/laurato

Preparou-se 250 mL de duas soluções, uma contendo 57,0g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e outra 112,0g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Sob agitação com difusor à 19000 rpm, as soluções foram reunidas em um béquer. Em seguida adicionou-se 100 mL de hidróxido de amônio 25%. Instantaneamente, um precipitado negro formou-se e o sistema continuou sob agitação por 20 minutos. Com o

auxílio de um ímã as partículas foram sedimentadas e o sobrenadante retirado. Em seguida, lavou-se as partículas com água destilada por três vezes (KHALAFALLA; REIMERS, 1980).

As nanopartículas de magnetita obtidas na síntese anterior, foram oxidadas por adição de uma solução de ácido nítrico 2mol/L (275mL) sob agitação mecânica de 3000rpm e aquecimento até ebulição, seguido pela adição de uma solução 0,35mol/L de nitrato de ferro(III) (280mL). Após duas horas e meia de oxidação as nanopartículas de Fe_3O_4 foram oxidadas a $\gamma-Fe_2O_3$. A amostra foi sedimentada com o auxílio de um ímã, o sobrenadante foi retirado e o precipitado lavado com uma solução de ácido nítrico 3 mol/L. Em seguida, adicionou-se água destilada para que o fluido iônico se formasse através da suspensão das nanopartículas **FM1** (500mL) (EWIJK; VROEGE; PHILIPSE, 1999); (KANG et al., 1996).

Parte do fluido iônico contendo as nanopartículas de maghemita dispersas em água (200mL) foi funcionalizado com bicamada de oleato/laurato. Ao fluido iônico foi adicionado hidróxido de amônio (28%) até pH 8, sob agitação e aquecimento (60°C) foram adicionados 200mL de ácido oléico. O sistema foi mantido nessas condições por 30 minutos (KHALAFALLA; REIMERS, 1980). Após esse período, as partículas foram lavadas três vezes com etanol e mais três vezes com água destilada (JAIN et al., 2005). Em seguida, o material obtido foi submetido novamente a aquecimento (80°C), e, sob agitação foram adicionados 30g de ácido láurico. O sistema foi mantido nessas condições por 7 minutos (KHALAFALLA; REIMERS, 1980). Adicionou-se então água destilada e ocorreu a dispersão das nanopartículas. Após esse período, o fluido foi submetido à diálise em membrana semipermeável por 48 horas e retirado o excesso de ácido láurico através de filtração. O fluido (200ml) foi rotulado com o (código **FMB1**).

Uma segunda síntese de magnetita foi realizada, que difere da anterior apenas por ter a agitação de 3000rpm mecânica, acompanhada de gotejamento do hidróxido de amônio. O fluido iônico foi também obtido a partir da suspensão das nanopartículas em água (**FM2**). Parte deste material também foi funcionalizada com oleato/laurato (**FMB2**).

Foram sintetizadas duas amostras de nanopartículas de maghemita, com diâmetros distintos. Cada uma dessas amostras foi dividida em duas partes originando um fluido magnético iônico e um fluido magnético surfactado. Assim, para este trabalho, temos dois fluidos iônicos e dois fluidos surfactados em meio aquoso com partículas de maghemita apresentando diâmetros distintos.

A Figura 3.1 apresenta um esquema geral para síntese dos fluidos, incluindo a etapa de precipitação da magnetita, oxidação das nanopartículas de magnetita, a preparação dos fluidos

magnéticos iônicos e funcionalizado com uma bicamada de ácido oleico e ácido láurico para a preparação dos fluidos magnéticos surfactados.

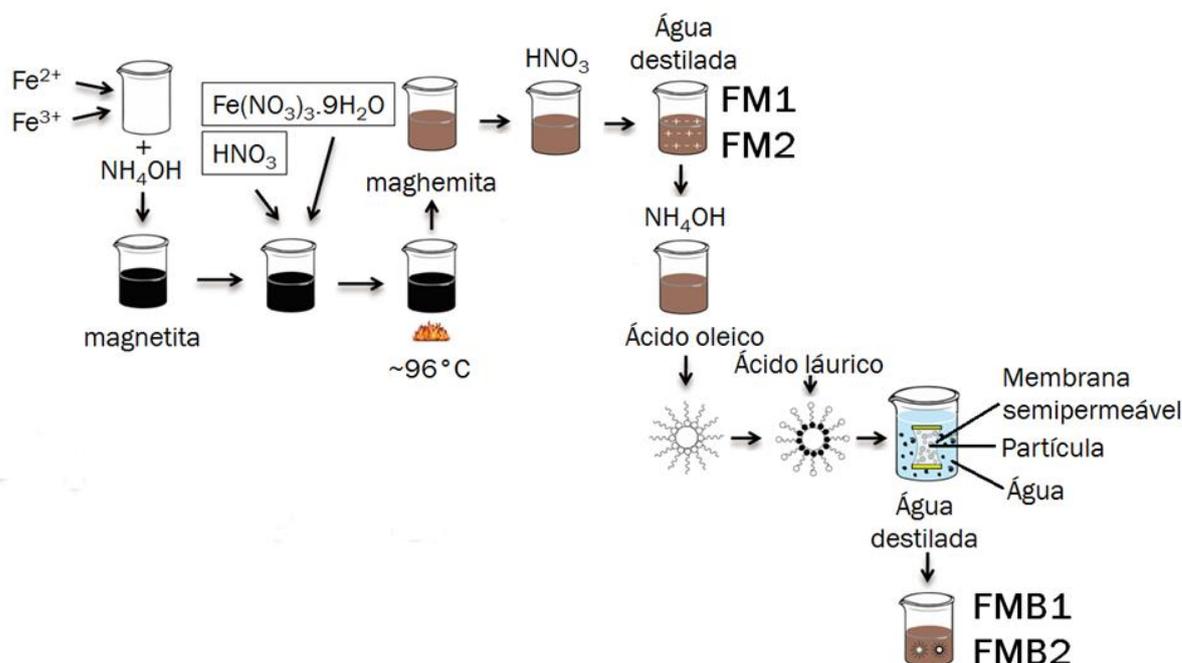


Figura 3.1 – Esquema geral da síntese das amostras do FM1, FMB1, FM2 e FMB2 utilizado neste trabalho.

3.2 Incorporação de Nanopartículas Magnéticas em Vermiculita Expandida

As nanopartículas magnéticas podem ser incorporadas na vermiculita expandida por vários métodos dependendo do objetivo proposto para o material a ser produzido. A quantidade de nanopartículas incorporadas na vermiculita pode ser variada, controlando alguns fatores, como por exemplo, a concentração do fluido magnético ou fazendo mais de um ciclo de adsorção. Neste trabalho, parte do nosso objetivo é saber se o diâmetro das nanopartículas, o tipo do fluido e o tempo de incorporação interferem na adsorção das nanopartículas na VE.

Inicialmente, foi padronizada a concentração dos fluidos magnéticos. Para isso fizemos diluições, para manter a concentração de ferro constante em todas as amostras. O padrão adotado foi de $4,4 \text{ mg de Fe.ml}^{-1}$ nos fluidos.

Para fazer a adsorção foi utilizado 3g de vermiculita expandida pura e 30 ml de fluido magnético. Foi levado para o agitador por tombamento e colocado para agitar em função do tempo; para cada amostra de fluido magnético (FM) esse procedimento foi realizado duas vezes, 01 hora para uma amostra e 24 horas para a outra. Transcorrido o tempo, foi filtrado o nanocompósito, a fim de retirar o fluido remanescente e então iniciar as lavagens. Foram feitas lavagens suficientes para a água sair transparente, evidenciando que as nanopartículas que estavam na superfície externa dos grãos da vermiculita foram removidas no processo de lavagem. Os nanocompósitos foram submetidos ao processo de secagem; para isso foram colocados em placas de petri com tampa, à temperatura ambiente para retirada da água em excesso.

Tabela 3.1 – Descrição e denominação das amostras investigadas neste trabalho.

Amostras	Tempo de adsorção	
	24 horas	1 hora
VE + FM1	VFM1-24	VFM1-1
VE + FMB1	VFMB1-24	VFMB1-1
VE + FM2	VFM2-24	VFM2-1
VE + FMB2	VFMB2-24	VFMB2-1

Na Tabela 3.1 temos um resumo das amostras investigadas neste trabalho. A quantidade de nanopartículas incorporadas na VE pode ser variada. O controle das nanopartículas adsorvidas permite modular as propriedades magnéticas do material, a partir do controle da concentração das nanopartículas no fluido fazendo mais de um ciclo de adsorção ou fazendo incorporações com variação temporal determinando suas aplicações tecnológicas. A caracterização das nanopartículas e dos nanocompósitos torna-se imprescindível para fornecer subsídios ao processo de preparação das amostras na tentativa de otimizar a metodologia visando melhorar a qualidade dos produtos finais.

A Tabela 3.2 apresenta as amostras que estão sendo investigadas nesta tese e as técnicas de caracterização utilizadas neste estudo.

Tabela 3.2 – Descrição das amostras investigadas neste trabalho e respectivas técnicas de caracterização.

Amostras	Tipo	Técnicas utilizadas para caracterização			
		DRX	MET	EM	RF
FM1	Pó	x	x	x	x
	FM				x
FMB1	Pó	x	x	x	x
	FM				x
FM2	Pó	x	x	x	x
	FM				x
FMB2	Pó	x	x	x	x
	FM				x
VE	Pó	x	x	x	x
VFM1-1	Pó	x		x	x
VFM1-24	Pó	x	x	x	x
VFMB1-1	Pó	x		x	x
VFMB1-24	Pó	x	x	x	x
VFM2-1	Pó	x		x	x
VFM2-24	Pó	x	x	x	x
VFMB2-2	Pó	x		x	x
VFMB2-24	Pó	x	x	x	x

3.3 Procedimentos Experimentais de Difração de Raios-X

Para este trabalho, o experimento de Difração foi realizado em geometria *Bragg-Brentano* à temperatura ambiente. Em um primeiro momento, medidas das amostras dos fluidos magnéticos FM1, FM2 e da vermiculita expandida foram realizadas. Os difratogramas de raios-X foram obtidos de amostras na forma de pó; os fluidos magnéticos foram secos à vácuo por quinze dias e a vermiculita expandida foi previamente moída. As medidas foram realizadas em varredura contínua dos ângulos 10-80° (2θ), em passos de 0,5°, em um equipamento Shimadzu, modelo XRD 6000, utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,541\text{\AA}$), 40kV e 30 mA. As medidas foram realizadas no Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás – UFG.

Os experimentos de difração de raios-X Síncrotron (DRX) foram realizados em Campinas, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), usando o difratômetro *Huber* em modos de alta resolução e/ou alta intensidade. No modo de alta resolução, o cristal de germânio, Ge (220), foi empregado como monocromador. Este modo é usado particularmente para minimizar a sobreposição de picos de Bragg vizinhos, permitindo uma solução mais confiável e/ou refinamento da estrutura cristalina. No modo de alta intensidade, o cristal de grafite pirolítico (HOPG) altamente orientado (002) foi empregado como monocromador.

O experimento foi realizado na geometria *Bragg-Brentano* a temperatura ambiente, a calibração foi feita utilizando o padrão SRM 640d de silício em pó. Os difratogramas de raios-X foram obtidos de amostras na forma de pó suportadas em porta amostra de alumínio. As medidas foram feitas em varredura contínua dos ângulos 10-100° (2θ), em passos de 0,02° para as amostras em alta resolução e em passo de 0,04° para amostras em alta intensidade. Energia utilizada foi de 09 keV e o comprimento de onda de 1,37761 Å. Essa região do espectro por ser menos absorvida pelo ar do que para energias mais baixas, propicia uma maior contagem e melhor estatística. Bem como, os ângulos de Bragg das reflexões se deslocam para valores menores do que aqueles obtidos com radiação de tubo de Cu. De forma que teremos um conjunto maior de picos de difração para realizar o refinamento dos dados obtidos.

Para o refinamento *Rietveld* foi utilizado o programa *General Structure Analysis System* – (GSAS) (LARSON; DREELE, 2004) com a interface gráfica *EXPGUI* (TOBY, 2001), com a função de perfil *pseudo-Voigt* de *Thompson-Cox-Hastings* (THOMPSON; COX; HASTINGS, 1987), com assimetria dos picos ajustada pela função de Finger, Cox e Jephcoat (FINGER; COX; JEPHCOAT, 1994) e a micro deformação definida pelo formalismo de Peter Stephens (STEPHENS, 1999). A radiação de fundo foi ajustada através de um polinômio de *Chebyshev* com oito termos. Foram refinados: o fator de escala, célula unitária, radiação de fundo, rugosidade superficial usando o formalismo de Suortti (SUORTTI, 1972), parâmetros de largura total a meia altura – *FWHM* – a partir dos parâmetros de alargamento instrumental obtidos com um padrão NIST Si-640d, posição atômica u dos íons de oxigênio, deslocamentos atômicos isotrópicos U e o fator de ocupação dos cátions para cada sítio.

3.4 Procedimentos Experimentais de Microscopia Eletrônica de Transmissão

A preparação da amostra para realização das imagens por MET consistiu em diluir uma pequena quantidade da amostra em água deionizada e logo após a diluição, a amostra foi pipetada na superfície de telas de cobre de 200 mesh cobertas com um polímero (formvar), com a finalidade de obter a fixação das nanopartículas e a evaporação do solvente; o material foi seco à temperatura ambiente por 24 horas. Após secagem as telas foram levadas para análise no microscópio eletrônico Jeol 1011 (Jeol, Tóquio - Japão) no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Ciências Biológicas – Universidade de Brasília. As medidas de microscopia foram realizadas com as quatro amostras de fluidos magnéticos, a vermiculita expandida e os compósitos de fluídos magnéticos encapsulados em vermiculita expandida por 24 horas.

Obtidas as micrografias, elas foram manipuladas no programa ImageJ (FERREIRA; RASBAND, 2012). A calibragem da faixa padrão de tamanho das micrografias foi realizada com relação ao tamanho de um pixel (menor unidade de uma foto digital) pela medida da barra. O processo de medida fica restrito à escolha das partículas, que não estão agregadas, e em arrastar uma linha sobre o diâmetro das mesmas. Imediatamente o programa gera um banco de dados onde armazena o número de partículas contadas (n) e o valor do diâmetro (D).

Usamos o programa ORIGIN para a manipulação dos dados, ajuste dos histogramas e representação gráfica dos dados, sendo que a metodologia adotada para a montagem do histograma seguiu a Fórmula de Sturges (1926).

Estamos apresentando os histogramas dos materiais estudados. Os diâmetros dos fluidos magnéticos, da vermiculita expandida e dos compósitos foram obtidos usando o programa ImageJ e a distribuição das nanopartículas foi obtida usando a Equação do tipo log-normal.

3.5 Procedimentos Experimentais de Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer apresentados neste trabalho foram obtidos utilizando um transdutor WEISS de fabricação alemã, operando com velocidade de 0 a 20 mm/s em modo de aceleração constante. Como fonte de radiação foi utilizada uma fonte de Co^{57} de 50 mCi em matriz de Ródio (Rh). O espectrômetro Mössbauer foi calibrado com uma folha fina de Fe para calibrar a velocidade por canal; canal zero em relação ao Fe e a linearidade do espectro. Foram feitas medidas à temperatura ambiente e a nitrogênio líquido (77K). Nas medidas à temperatura de 77K utilizamos um criostato JANIS acoplado a um controlador de temperatura e ao fluxo de nitrogênio líquido. As amostras foram colocadas em um porta amostra (teflon) com 1,6 cm de diâmetro e 0,7 cm de espessura, transparente para radiação- γ . Para a realização das medidas foram utilizadas 80 mg de amostra na forma de pó. As medidas foram realizadas no Laboratório de Ciências dos Materiais do Instituto de Física da Universidade de Brasília – UnB. Usamos o programa MOSSWINN (KLENCŠÁR, 2012) para ajuste dos espectros e o programa ORIGIN para representação gráfica dos dados. Cada medida durou em média 24 horas.

3.6 Procedimentos Experimentais de Ressonância Ferromagnética

Os experimentos de Ressonância Ferromagnética foram realizados no Laboratório de Ressonância Magnética do Instituto de Física da Universidade de Brasília utilizando um espectrômetro Bruker EMX-Plus. Os espectros para as amostras foram obtidos utilizando uma fonte de micro-ondas (Klystron) operando na faixa de frequência conhecida como Banda-X (9,53GHz), em campo de modulação de 05 Gauss com frequência de 100 kHz e potência de micro-ondas de 1,0 mW (WEBER, 2011).

Para a realização das medidas foram utilizadas amostras dos fluidos magnéticos FM1, FMB1 e FM2 na forma líquida, da vermiculita expandida e dos compósitos na forma de pó. As amostras foram preparadas em tubos capilares (0,5mm de diâmetro) de quartzo e depois colocadas em porta amostra (3mm de diâmetro) de quartzo.

As medidas realizadas em função da temperatura variaram de 100 K a 300 K com passo de 10K em 10K. Para os fluidos magnéticos foram realizadas duas rotinas de medidas, uma onde a amostra foi congelada a partir da temperatura ambiente sob a presença de um campo magnético externo (H_{ext}) de 13500 Gauss até a temperatura de 100 K, utilizando um fluxo de nitrogênio líquido. Ao atingir a temperatura, o campo externo aplicado durante o resfriamento foi desligado e é feita uma varredura de Campo foi realizada de 0 a 7000 Gauss. Terminando o passo anterior, elevou-se a temperatura e foi repetido todo o procedimento. Na segunda rotina, a amostra foi congelada a partir da temperatura ambiente sem a presença de um campo magnético externo até a temperatura de 100 K utilizando um fluxo de nitrogênio líquido. Foi realizado todo o procedimento de medida como no caso anterior. A segunda rotina foi realizada para as amostras FM1, FMB1, FM2, VE, VFM1-24, VFMB1-24, VFM2-24, VFMB2-24.

Capítulo 4

Caracterização Estrutural e Morfológica

Sendo o objetivo deste trabalho a investigação das propriedades magnéticas de nanocompósito, diversas técnicas de caracterização foram empregadas. Tais propriedades são fortemente influenciadas por fatores como: o tamanho das nanopartículas; o tempo de encapsulamento dos fluídos magnéticos à base de óxido de ferro (maghemita) em vermiculita expandida; e o efeito da funcionalização na adsorção dos fluídos magnéticos em vermiculita expandida. Para a **caracterização estrutural** e **morfológica** foram utilizadas a Difração de Raios-X e a Microscopia Eletrônica de Transmissão. Quanto à **caracterização magnética** (Capítulo 5) foram empregadas a Espectroscopia Mössbauer e a Ressonância Ferromagnética.

Caracterização estrutural

4.1 Difração de Raios-X (DRX)

Quando um composto é cristalino, pode-se utilizar a difração de Raios-X para determinar sua natureza cristalográfica. Essa técnica é baseada na interação da radiação eletromagnética com a estrutura cristalina do material estudado. A periodicidade da rede induz a existência de um feixe difratado, com interferências construtivas e destrutivas em certos ângulos que são característicos da estrutura. A relação entre o ângulo de difração θ , o comprimento de onda λ da radiação de Raios-X e a distância interplanar d_{hkl} é dada pela lei de Bragg (KITTEL, 2013):

$$m \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}(\theta), \quad (4.1)$$

onde m é a ordem da interferência. Uma primeira análise consiste em calcular as distâncias interplanares, avaliar as intensidades relativas dos picos de difração e comparar seus valores a algum banco de dados disponível. Esse método permite a indexação dos picos de difração característicos associados às famílias de planos (hkl) da estrutura cristalina. Para estruturas de simetria cúbica como o caso da maghemita à distância interplanar está relacionada de maneira simples com os índices de Miller:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}. \quad (4.2)$$

Os picos podem ser ajustados com uma função Lorentziana, e então comparados com os valores da ficha de difração do material padrão para identificação da estrutura cristalina. A estimativa de diâmetro médio das nanopartículas pode ser obtida pela determinação da largura à meia altura da reflexão mais intensa, usando a Equação de Scherrer (CULLITY, 1956):

$$D_{DRX} = 0,9 \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (4.3)$$

onde 0,9 é o fator de correção e $\beta = \sqrt{\beta_{amostra}^2 - \beta_{padrão}^2}$, onde β é o valor corrigido da largura de linha à meia altura, em relação a uma amostra padrão. A amostra padrão utilizada para calibração foi o silício cristalino.

Para este trabalho, o experimento de Difração foi realizado em geometria Bragg-Brentano a temperatura ambiente. Em um primeiro momento, medidas das amostras dos fluidos magnéticos FM1, FM2 e da vermiculita expandida (VE) foram realizadas. Os difratogramas de Raios-X foram obtidos de amostras na forma de pó; os fluidos magnéticos foram secos à vácuo por quinze dias e a VE foi previamente moída. As medidas foram feitas em varredura contínua dos ângulos 10-80° (2 θ), em passos de 0,5°, em um equipamento Schimadzu, modelo XRD 6000, utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,541\text{\AA}$), 40kV e 30 mÅ. As medidas foram realizadas no Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás – UFG.

No difratograma de raios-X da VE, comparando-se com a ficha padrão, observam-se picos característicos do mineral, como mostrado na Figura 4.1(a). Os dados da difração de raios-X da vermiculita natural estão na Tabela 4.1. Os dados de DRX para as fases magnetita e maghemita são muito próximos, como observado nas fichas JCPDS-ICDD (Joint Committee for Powder Diffraction Studies – International Centre for Diffraction Data), números 9-629 e 1346, para magnetita e maghemita, respectivamente, os valores dos picos mais relevantes estão sendo apresentados na Tabela 4.2. Assim, apesar dos difratogramas serem bastante ruidosos é possível identificar os principais picos, como mostrado nas Figuras 4.1(b) e 4.1(c). O padrão de difração indica que a cristalinidade dos fluidos magnéticos é mantida, que o espaçamento interplanar entre os conjuntos de planos [h, k, l] é constante e eles possuem uma estrutura espinélio cúbica. Porém, mesmo quando a cristalinidade das amostras é mantida

alguns difratogramas são bastante parecidos e com esta qualidade de dados não seria possível um ajuste preciso dos picos, para assim, obter informações relevantes sobre a distinção das fases, possíveis fases extras e qualidade do material. Por causa das limitações de resolução do equipamento que tínhamos disponível, difratômetro Shimadzu - XRD-6000, com tubo de Cu-K-alfa provido pelo Instituto de Química da Universidade Federal Goiás, não foi possível ir além de estimativas grosseiras do diâmetro médio das nanopartículas dos fluidos magnéticos, não sendo possível a distinção das fases. Assim, são necessárias análises complementares com outras técnicas.

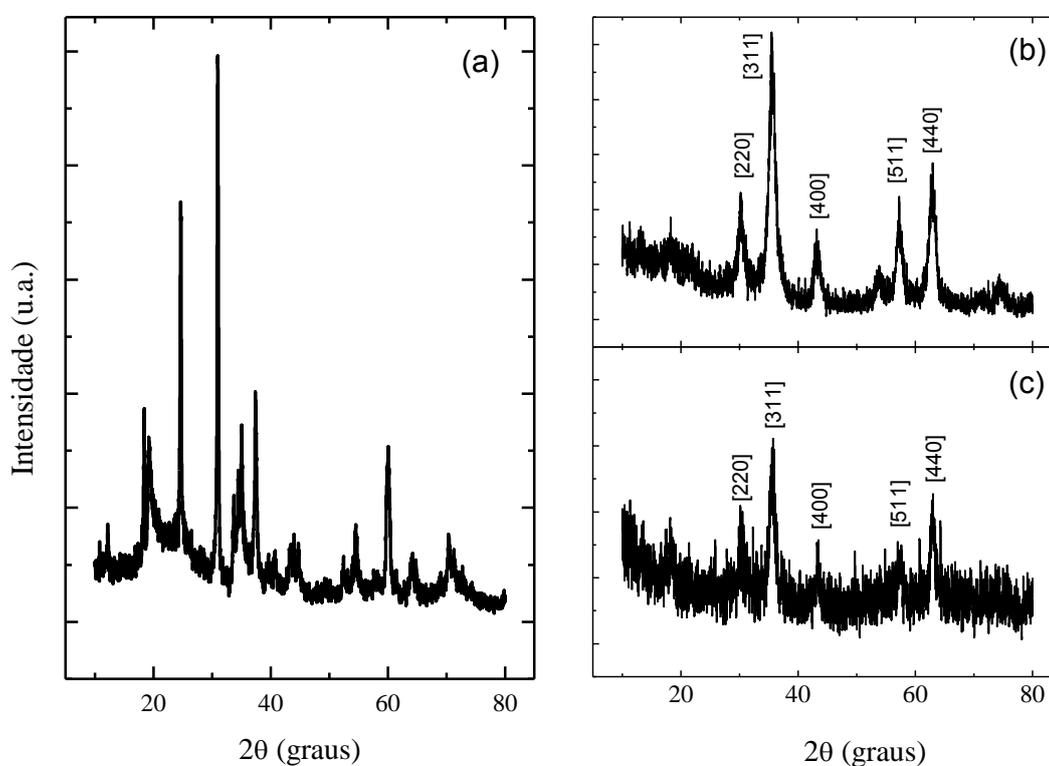


Figura 4.1 – Difratoograma de Raios-X das amostras VE (a), FM1 (b) e FM2 (c) obtidos utilizando a radiação de Cu-K α com comprimento de onda 1,541Å.

Tabela 4.1 – Posição dos picos do difratograma de raios-X da amostra de VE, comparados com os valores presentes na ficha padrão Elements of Optical Mineralogy, 2396 (1951) da vermiculita obtidos utilizando a radiação de Cu-K α com comprimento de onda 1,54056Å.

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

Tabela 4.2 – Posição dos picos do difratograma de raios-X da ficha padrão JCPDS-ICDD (9-629) da magnetita (Fe_3O_4) e (1346) da maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$) obtidos utilizando a radiação de Cu-K α com comprimento de onda 1,541Å.

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

4.2 Difração de raios-X (DRX) alta resolução

A Difração de Pó de Raios-X (DRX) é uma excelente técnica de análise estrutural que se adequa a diversas aplicações em vários campos de pesquisa. O grande fluxo de fótons e o feixe óptico quase paralelo inerente desta técnica permite uma resolução espectral superior devido a melhor contagem estatística quando comparamos com nêutrons e com a fonte de Difração de Raios-X convencional. Tal característica da DRX pode contribuir para a investigação de uma ampla classe de problemas. Primeiro a alta resolução alcançável por esta linha de luz mostra ser essencial para examinar as fases presentes na amostra e para detectar distorções leves na rede cristalina, pois a resolução instrumental dos picos de Bragg obtidos por DRX ajuda a minimizar os picos de Bragg sobrepostos, levando a uma solução da estrutura do cristal confiável e/ou refinamentos. Outra vantagem em utilizar os Raios-X Síncrotron é o fato da energia do feixe ser sintonizável possibilitando a obtenção de espectros com melhor resolução.

Os experimentos de DRX foram realizados em Campinas, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), usando o difratômetro Huber em modos de alta resolução e alta intensidade. No modo de alta resolução, um cristal de germânio, Ge (220), foi empregado como monocromador. Este modo é usado particularmente para minimizar a sobreposição de picos de Bragg vizinhos, permitindo uma solução mais confiável e/ou refinamento da estrutura cristalina. No modo de alta intensidade, o cristal de grafite pirolítico (HOPG) altamente orientado (002) foi empregado como monocromador.

O experimento foi realizado na geometria *Bragg-Brentano* à temperatura ambiente, a calibração foi feita utilizando o padrão SRM 640d do silício pó (NIST). Os difratogramas de raios-X foram obtidos de amostras na forma de pó suportadas em porta amostra de alumínio. As medidas foram feitas em varredura contínua dos ângulos 10-100° (2θ), em passos de 0,02° para as amostras em alta resolução e em passo de 0,04° para amostras em alta intensidade.

Energia utilizada foi de 09 keV e o comprimento de onda de $1,37761 \times 10^{-10}$. Essa região do espectro por ser menos absorvida pelo ar do que para energias mais baixas, propicia uma maior contagem e melhor estatística. Bem como, os ângulos de Bragg das reflexões se deslocam para valores menores do que aqueles obtidos com radiação de tubo de Cu. De forma que teremos um conjunto maior de picos de difração para realizar o refinamento dos dados obtidos.

O experimento de DRX na estação de difração de pó – XPD forneceram os dados necessários para identificarmos a contribuição das fases cristalográficas para os fluidos magnéticos, por meio do refinamento Rietveld. E por meio da Equação de Scherrer determinamos o tamanho médio das nanopartículas nos materiais estudados.

A técnica difração de raios-X fornece o diâmetro médio cristalino. O alargamento dos picos de difração de uma amostra em pó é atribuído ao tamanho do cristal já que é sabido que o tamanho das partículas é inversamente proporcional à largura a meia altura dos picos de difração. Para quantificar estas mudanças nas larguras dos picos e outras propriedades como parâmetro de rede, posição atômica dos átomos na célula unitária, volume e densidade, foram realizados refinamentos dos difratogramas usando o Método de Rietveld. Que consiste na realização de um ajuste matemático através de um padrão calculado. Este padrão calculado pode ser realizado a partir da comparação da ficha de difração do material padrão natural com a difração da amostra que queremos caracterizar. Estes refinamentos são mostrados nas Figuras 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5. Na Figura 4.6 é apresentado o difratograma da vermiculita expandida, nas Figuras 4.7, 4.8, 4.9, 4.10 são apresentados os difratogramas dos compósitos. O diâmetro médio dos fluidos magnéticos incorporados no mineral foi calculado usando a Equação de Scherrer. Para a vermiculita expandida e os nanocompósitos esta Equação também foi utilizada. Na Tabela 4.3 são apresentados os valores encontrados para o diâmetro médio das amostras estudadas por difração de raios-X utilizando a Equação de Scherrer.

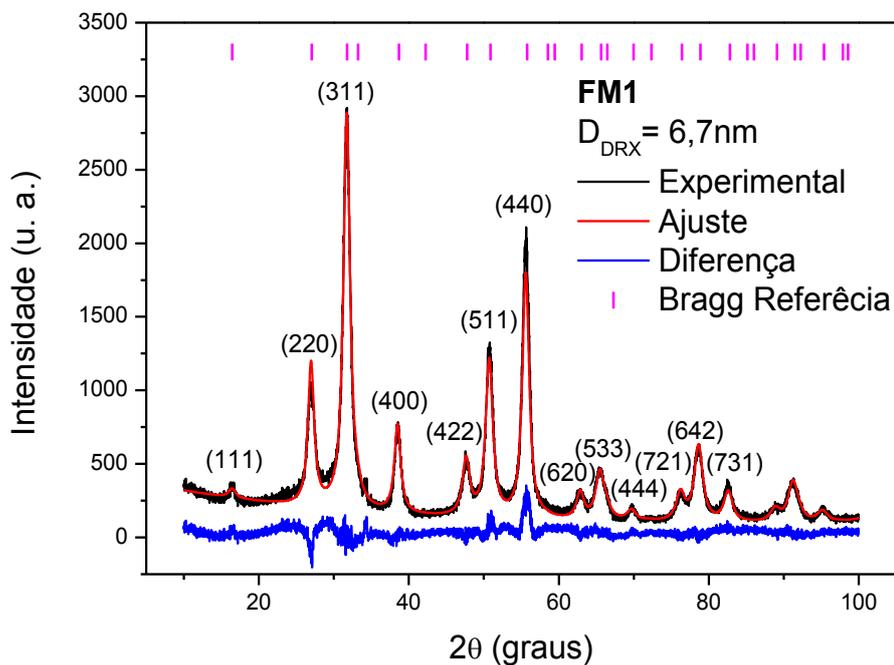


Figura 4.2 – Difratoograma de Raios-X da amostra FM1 realizada na estação de difração de pó – XPD utilizando a radiação com comprimento de onda de $1,37761\text{\AA}$, onde na legenda Experimental refere-se aos dados experimentais, Ajuste ao refinamento Ritveld obtido, Diferença a diferença entre os dados experimentais e o ajuste e Bragg Referência aos picos da maghemita padrão, Ficha JCPDS-ICDD n°1346.

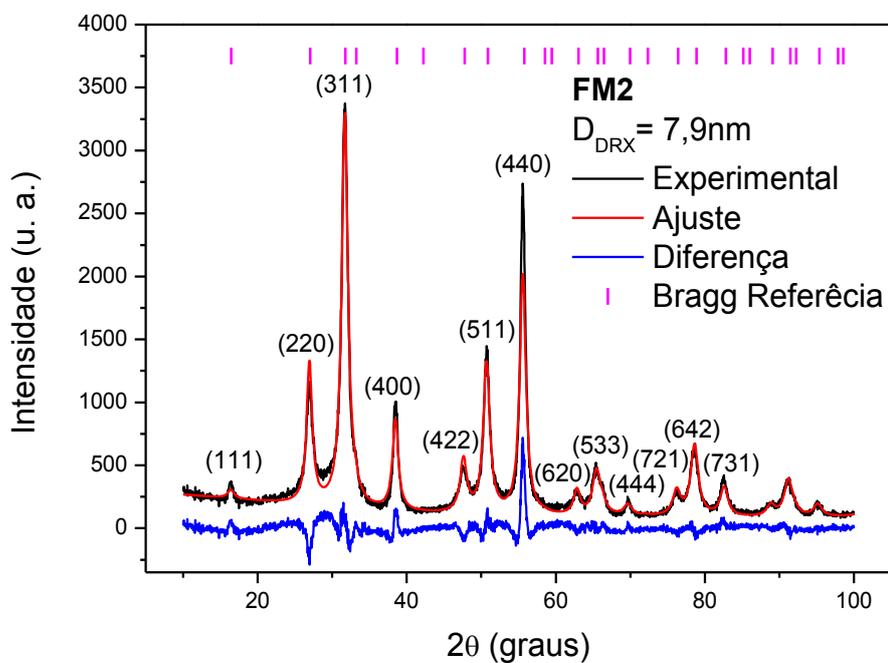


Figura 4.3 – Difratoograma de Raios-X da amostra FM2 realizada na estação de difração de pó – XPD utilizando a radiação com comprimento de onda de $1,37761\text{\AA}$, onde na legenda Experimental refere-se aos dados experimentais, Ajuste ao refinamento Ritveld obtido, Diferença a diferença entre os dados experimentais e o ajuste e Bragg Referência aos picos da maghemita padrão, Ficha JCPDS-ICDD n°1346.

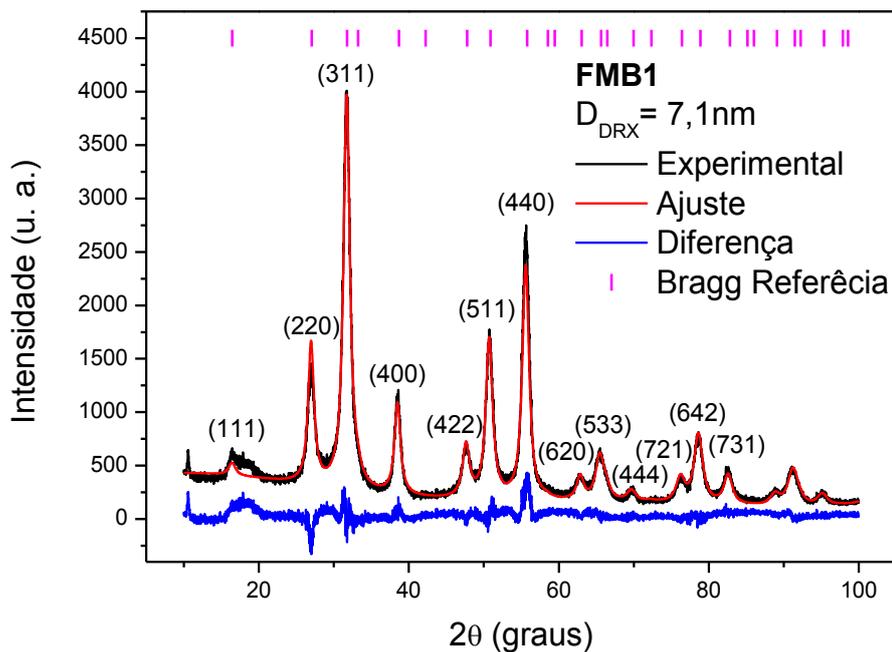


Figura 4.4 – Difratoograma de Raios-X da amostra FMB1 realizada na estação de difração de pó – XPD utilizando a radiação com comprimento de onda de $1,37761\text{Å}$, onde na legenda Experimental refere-se aos dados experimentais, Ajuste ao refinamento Ritveld obtido, Diferença a diferença entre os dados experimentais e o ajuste e Bragg Referência aos picos da maghemita padrão, Ficha JCPDS-ICDD n°1346.

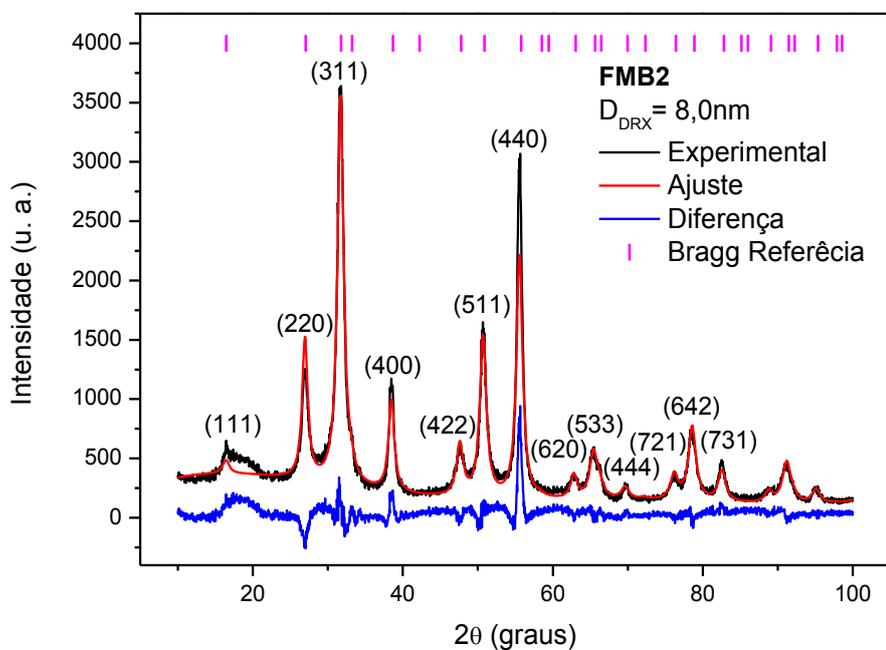


Figura 4.5 – Difratoograma de Raios-X da amostra FMB2 realizada na estação de difração de pó – XPD utilizando a radiação com comprimento de onda de $1,37761\text{Å}$, onde na legenda Experimental refere-se aos dados experimentais, Ajuste ao refinamento Ritveld obtido, Diferença a diferença entre os dados experimentais e o ajuste e Bragg Referência aos picos da maghemita padrão, Ficha JCPDS-ICDD n°1346.

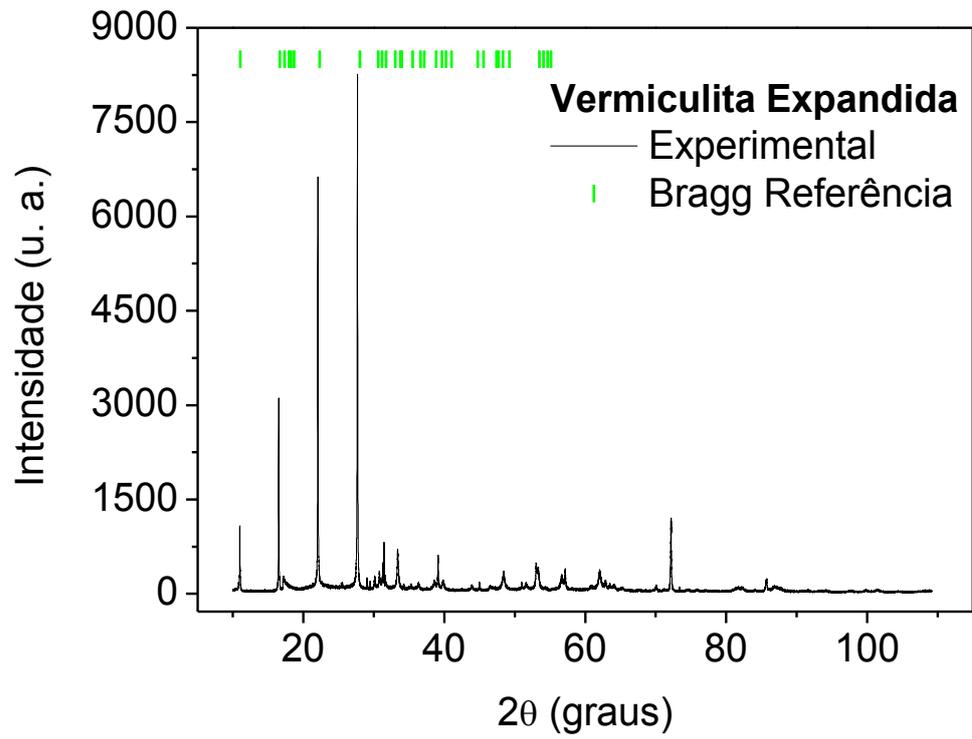


Figura 4.6 – Difratoograma de Raios-X da amostra Vermiculita Expandida realizada na estação de difração de pó – XPD utilizando a radiação com comprimento de onda de 1,37761Å, onde na legenda Experimental refere-se aos dados experimentais, e Bragg Referência aos picos da vermiculita padrão, Ficha Elements of Optical Mineral n° 2396.

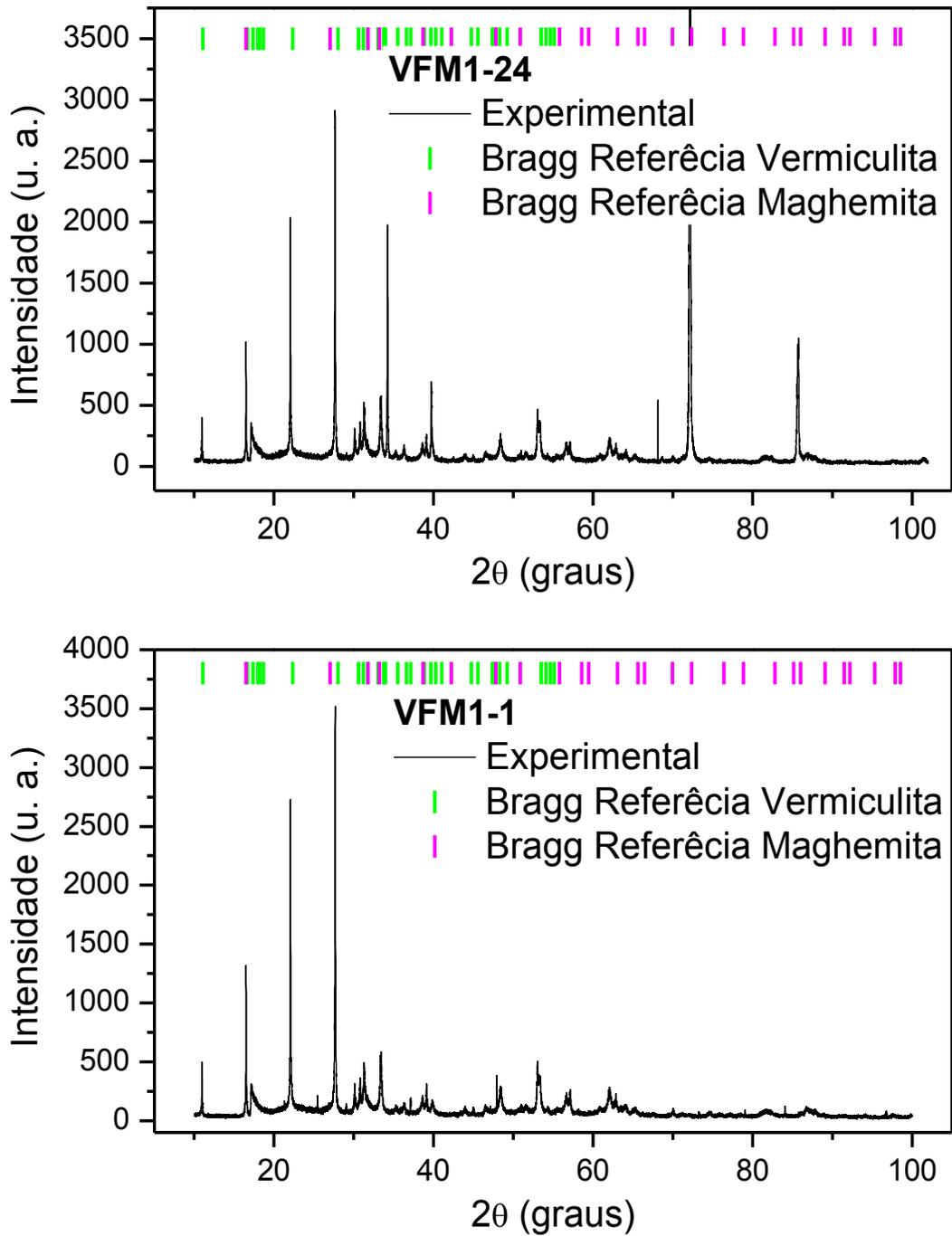


Figura 4.7 – Difratoograma de Raios-X da amostra VFM1-24 e VFM1-1 realizada na estação de difração de pó – XPD utilizando a radiação com comprimento de onda de $1,37761\text{\AA}$, onde na legenda Experimental refere-se aos dados experimentais, e Bragg Referência aos picos da vermiculita padrão, Ficha Elements of Optical Mineral n° 2396 e da maghemita padrão, Ficha JCPDS-ICDD n°1346.

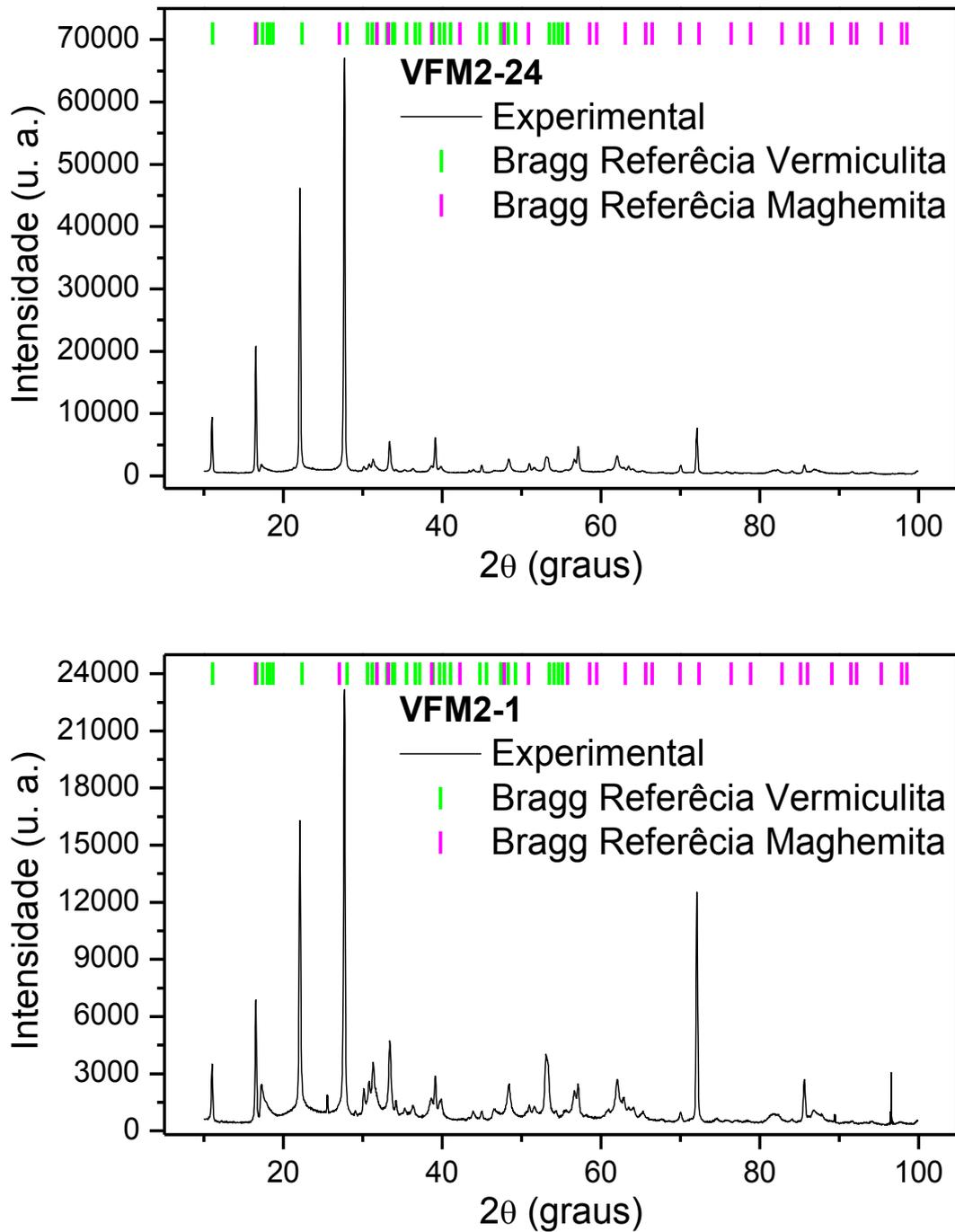


Figura 4.8 – Difratoograma de Raios-X da amostra VFM2-24 e VFM2-1 realizada na estação de difração de pó – XPD utilizando a radiação com comprimento de onda de $1,37761\text{\AA}$, onde na legenda Experimental refere-se aos dados experimentais, e Bragg Referência aos picos da vermiculita padrão, Ficha Elements of Optical Mineral n° 2396 e da maghemita padrão, Ficha JCPDS-ICDD n°1346.

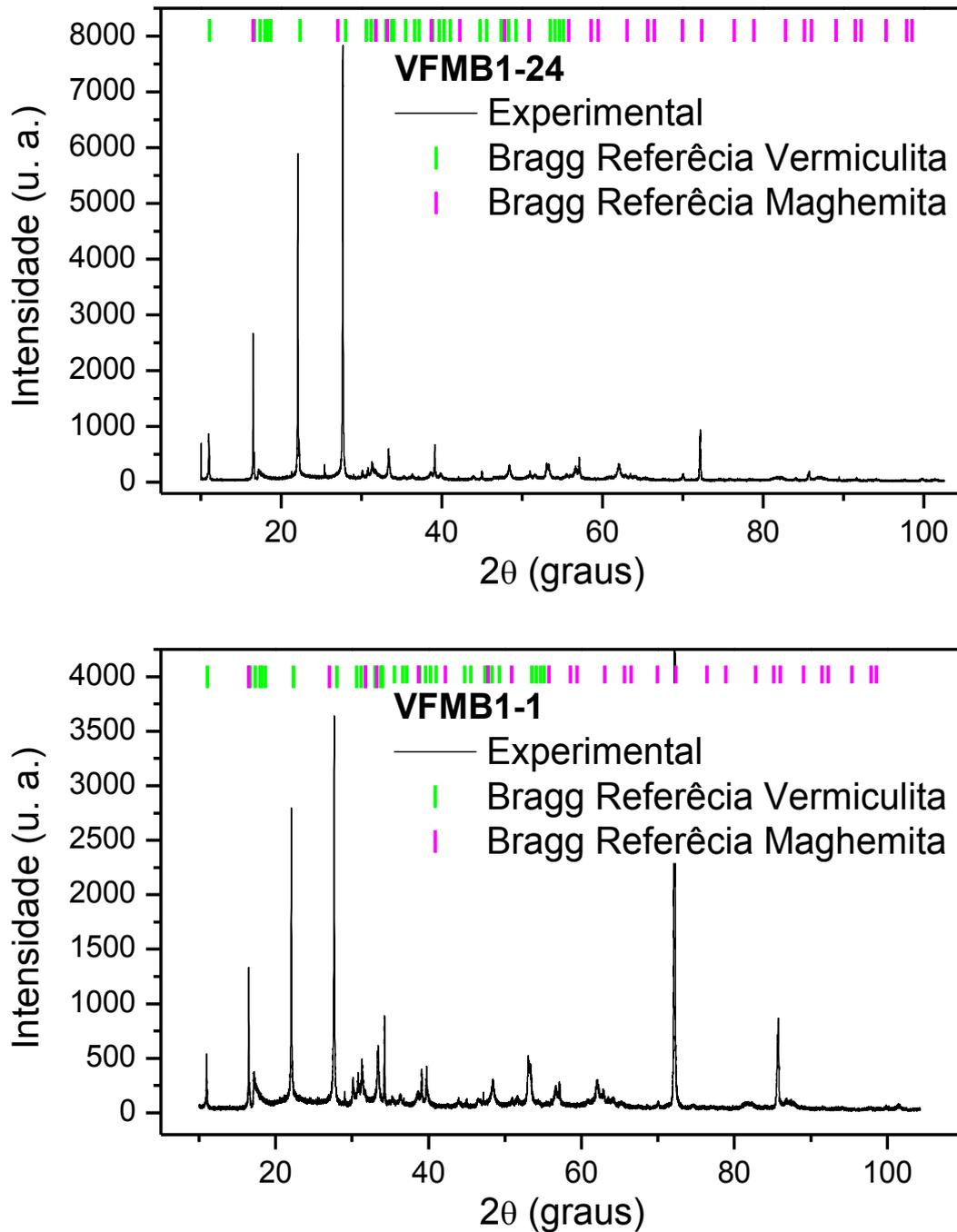


Figura 4.9 – Difratoograma de Raios-X da amostra VFMB1-24 e VFMB1-1 realizada na estação de difração de pó – XPD utilizando a radiação com comprimento de onda de $1,37761\text{\AA}$, onde na legenda Experimental refere-se aos dados experimentais, e Bragg Referência aos picos da vermiculita padrão, Ficha Elements of Optical Mineral n° 2396 e da maghemita padrão, Ficha JCPDS-ICDD n°1346.

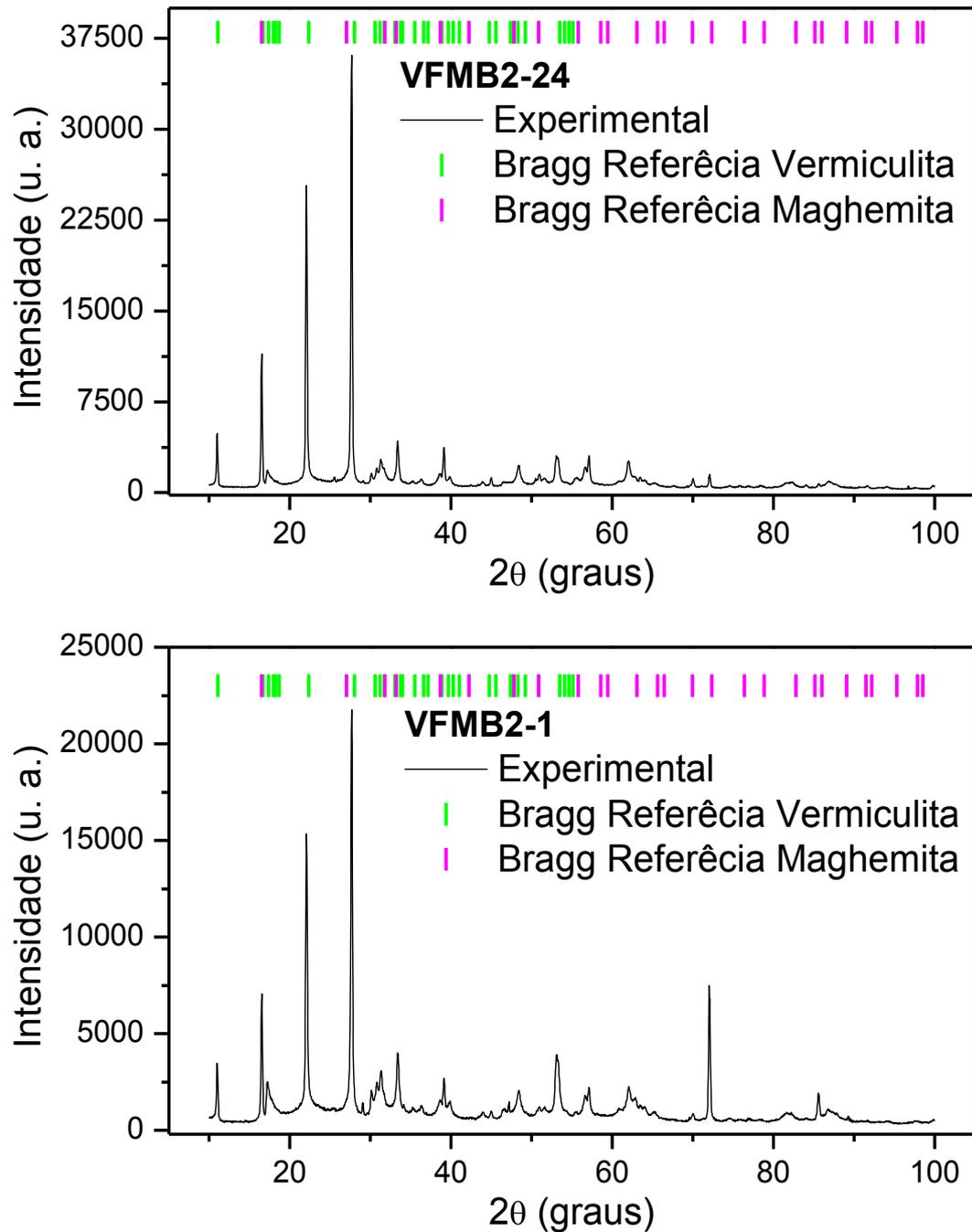


Figura 4.10 – Difratoograma de Raios-X da amostra VFMB2-24 e VFMB2-1 realizada na estação de difração de pó – XPD utilizando a radiação com comprimento de onda de $1,37761\text{\AA}$, onde na legenda Experimental refere-se aos dados experimentais, e Bragg Referência aos picos da vermiculita padrão, Ficha Elements of Optical Mineral n° 2396 e da maghemita padrão, Ficha JCPDS-ICDD n°1346.

Tabela 4.3 – Valores encontrados para o diâmetro médio das amostras estudadas por difração de raios-X utilizando a Equação de Scherrer. O erro é estimado em no máximo 10%.

Amostra	$D_{Scherrer}$ (nm)
FM1	6,7
FM2	7,9
FMB1	7,1
FMB2	8,0
VE	15,9
VFM1-24	12,4
VFM1-1	10,7
VFM2-24	11,5
VFM2-1	10,6
VFMB1-24	12,2
VFMB1-1	10,7
VFMB2-24	11,0
VFMB2-1	10,1

Também são apresentados o tamanho médio dos cristalitos e o estresse residual. Estas últimas grandezas foram calculadas usando as larguras (β) de todos os picos. Foram montados também gráficos de Williamson-Hall. Estes gráficos se baseiam na seguinte relação (MOTE; PURUSHOTHAM; DOLE, 2012):

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{0,9\lambda}{\langle D \rangle} + 4\epsilon \sin \theta, \quad (4.4)$$

onde 0,9 fator de correção, $\langle D \rangle$ é o tamanho médio do cristalito e ϵ é o estresse residual. Foi realizado um ajuste linear e a partir deste gráfico foram estimados $\langle D \rangle$ e ϵ , mostrados nas Figuras 4.11, 4.12, 4.13 e 4.14.

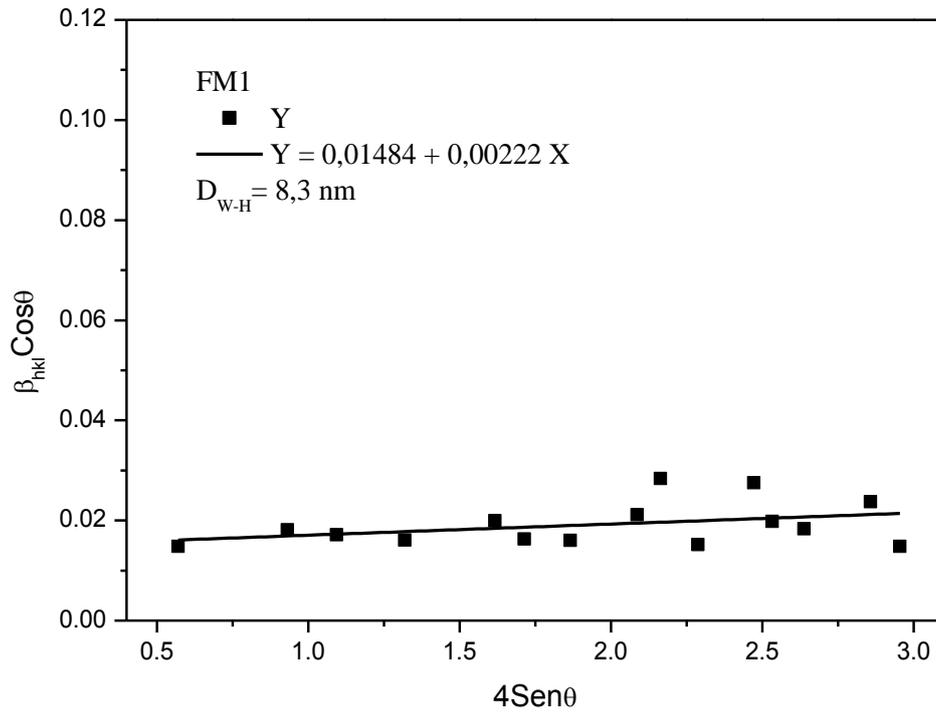


Figura 4.11 – Gráfico de $\beta_{hkl} \cos \theta \times 4 \sin \theta$ da amostra FM1.

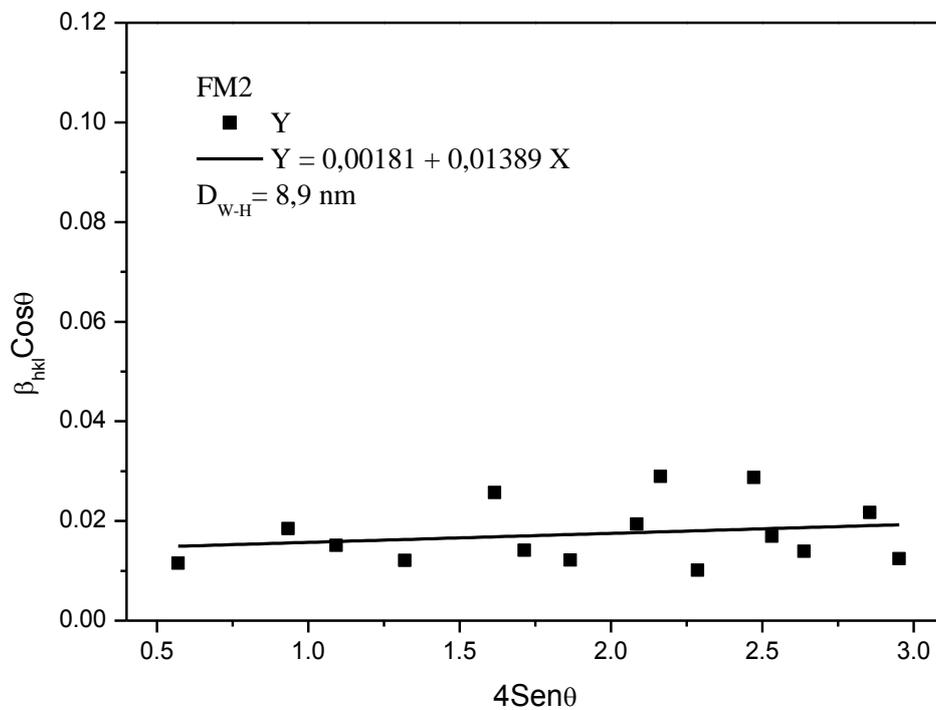


Figura 4.12 – Gráfico de $\beta_{hkl} \cos \theta \times 4 \sin \theta$ da amostra FM2.

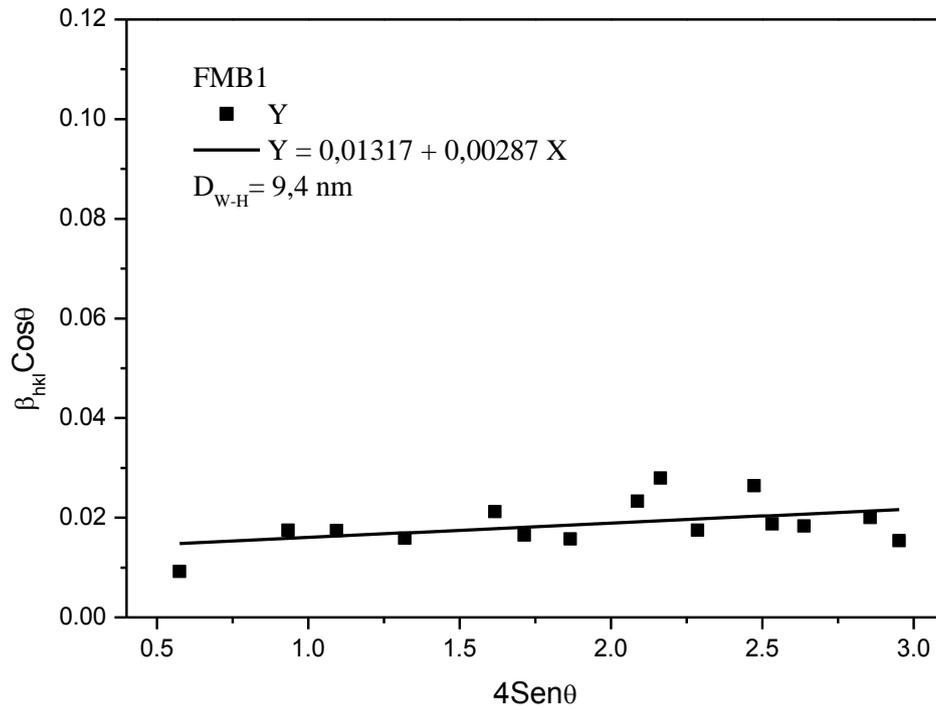


Figura 4.13 – Gráfico de $\beta_{hkl} \cos \theta \times 4 \sin \theta$ da amostra FMB1.

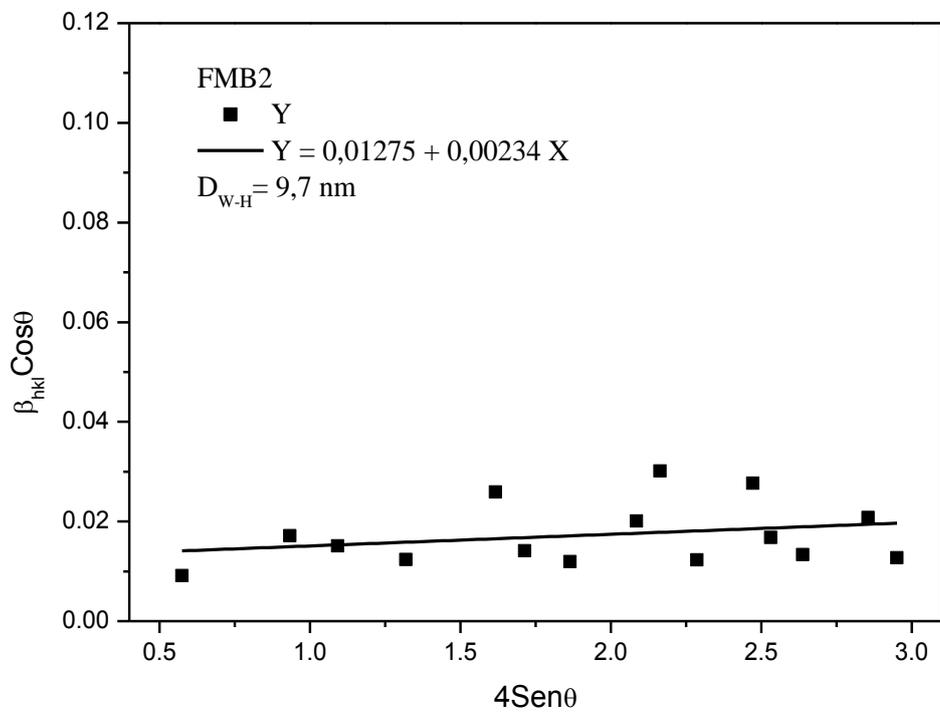


Figura 4.14 – Gráfico de $\beta_{hkl} \cos \theta \times 4 \sin \theta$ da amostra FMB2.

O cálculo do diâmetro das nanopartículas obtido por Difração de Raios-X fornece uma estimativa do valor do diâmetro médio das partículas, pois se refere ao diâmetro cristalino do material, já que ele não observa estruturas amorfas. O valor mais preciso do diâmetro médio físico das nanopartículas é determinado na seção seguinte, por Microscopia Eletrônica de Transmissão, por esta técnica é possível determinar o valor do diâmetro das nanopartículas com margem de erro muito menor.

Caracterização morfológica

4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O tamanho das nanopartículas (tamanho do cristalito) pode ser obtido a partir da análise dos espectros de raios-X. Entretanto, esse método fornece um tamanho médio e nenhuma informação sobre a polidispersão, sendo este parâmetro importante para entender as propriedades das nanopartículas. No entanto, a Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET permite complementar esta informação, fornecendo informações sobre a morfologia e o tamanho físico das partículas dispersas nos fluidos magnéticos. Estas informações são obtidas a partir da imagem ampliada das nanopartículas magnéticas geradas pelo microscópio eletrônico. Em partículas esféricas os histogramas são obtidos medindo-se o diâmetro de um número grande de partículas nas fotomicrografias (NEVEU et al., 2002).

A preparação da amostra para realização das imagens por MET consistiu em diluir uma pequena quantidade da amostra em água deionizada e logo após a diluição, a amostra foi pipetada na superfície de telas de cobre de 200 mesh cobertas com um polímero (formvar), com a finalidade de obter a fixação das nanopartículas e a evaporação do solvente; o material foi seco à temperatura ambiente por 24 horas. Após secagem as telas foram levadas para análise no microscópio eletrônico Jeol 1011 (Jeol, Tóquio - Japão) no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Ciências Biológicas – Universidade de Brasília. As medidas de microscopia foram realizadas com as quatro amostras de fluidos magnéticos, a vermiculita expandida e os compósitos de fluidos magnéticos encapsulados em vermiculita expandida por 24 horas. A vermiculita expandida apresenta uma estrutura lamelar constituída de camadas tetraédricas e octaédricas, ela foi o material utilizado como matriz das nanopartículas magnéticas estudadas neste trabalho. As nanopartículas de maghemita apresentam uma estrutura cristalina aproximadamente esférica.

Obtidas as micrografias, elas foram manipuladas no programa ImageJ. A calibragem da faixa padrão de tamanho das micrografias foi realizada com relação ao tamanho de um pixel (menor unidade de uma foto digital) pela medida da barra. O processo de medida fica restrito à escolha das partículas, que não estão agregadas, e em arrastar uma linha sobre o diâmetro das mesmas. Imediatamente o programa gera um banco de dados onde armazena o número de partículas contadas (n) e o valor do diâmetro (D). Este banco de dados foi manipulado no programa OriginPro 8.

A metodologia adotada para a montagem do histograma utilizou a Fórmula de Sturges (1926). Primeiro passo foi calcular o número de classes de frequências k do histograma com um grande número n de partículas contabilizadas:

$$k = 1 + 3,322(\log n). \quad (4.5)$$

O segundo passo para a montagem do histograma foi calcular a largura das classes usando:

$$j = \frac{D_s - D_i}{k}, \quad (4.6)$$

onde j é a largura das classes, D_s o diâmetro superior e D_i o diâmetro inferior. O terceiro passo foi encontrar a frequência de partículas acumuladas em cada largura de classe. Feito isso, montamos o histograma, registrando a **frequência de partículas versus diâmetro (nm)**.

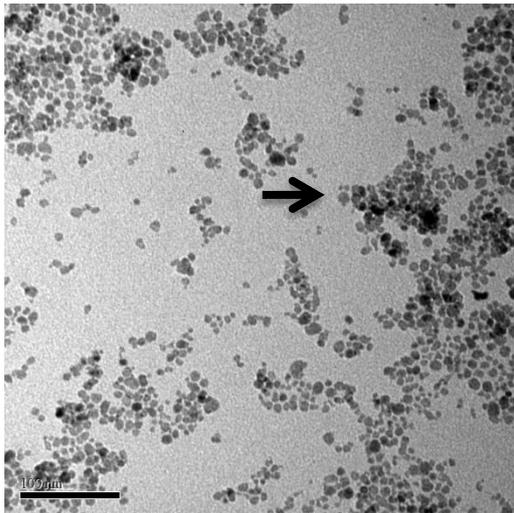
Estamos apresentando os histogramas dos materiais estudados. Os diâmetros dos fluidos magnéticos, da vermiculita expandida e dos compósitos foram obtidos usando o programa ImageJ e a distribuição das nanopartículas foi obtida usando a Equação do tipo log-normal.

A polidispersão em diâmetro D das nanopartículas foi obtida através de uma função do tipo log-normal $P(D)$ em função de um desvio padrão ou dispersão σ , dada por (PAYET et al., 1998):

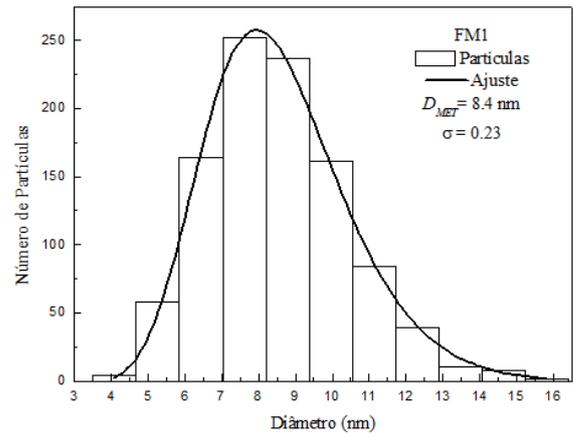
$$P(D) = \frac{1}{D\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{\ln^2(D/D_{MET})}{2\sigma^2} \right], \quad (4.7)$$

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

Nas Figuras 4.15, 4.16, 4.17 e 4.18 estão às micrografias das nanopartículas de maghemita investigados neste trabalho e os histogramas da polidispersão das nanopartículas suspensas nos fluidos. A linha sólida representa o ajuste dos dados experimentais usando uma distribuição log-normal.

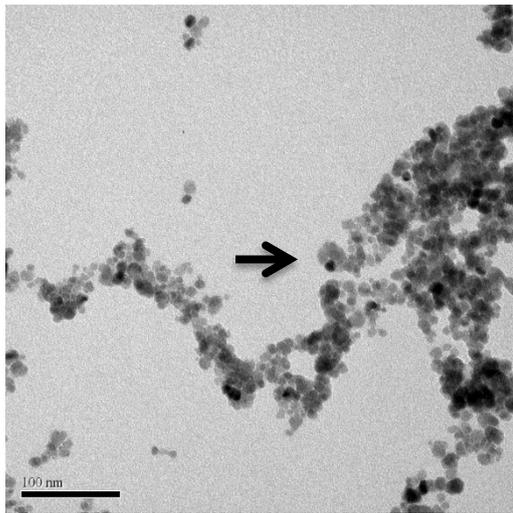


(a)

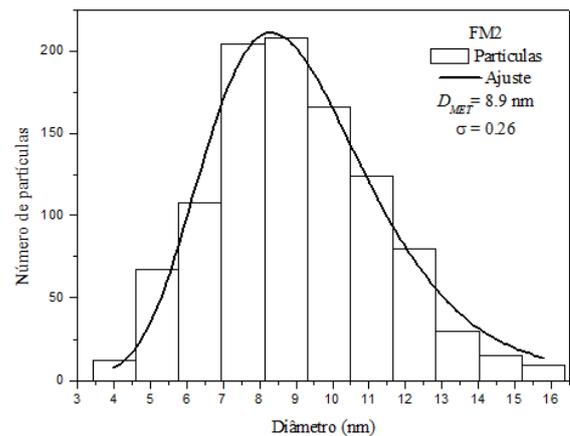


(b)

Figura 4.15 – (a) Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de FM1. A seta indica às nanopartículas de óxidos de ferro. (b) Histograma da polidispersão das partículas obtidas por MET. À linha sólida representa o ajuste segundo a função de distribuição log-normal, dada pela Equação 4.7.

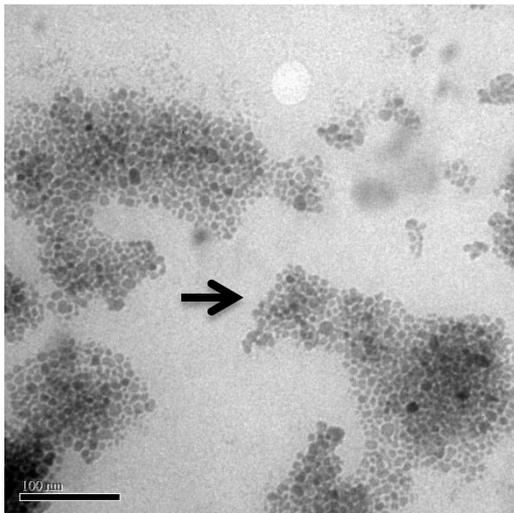


(a)

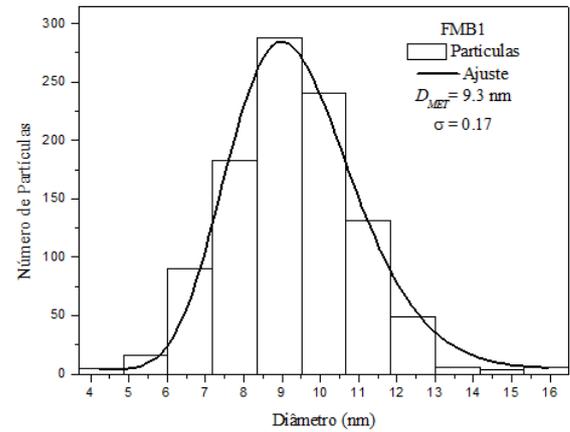


(b)

Figura 4.16 – (a) Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de FM2. A seta indica às nanopartículas de óxidos de ferro. (b) Histograma da polidispersão das partículas obtidas por MET. A linha sólida representa o ajuste segundo a função de distribuição log-normal, dada pela Equação 4.7.

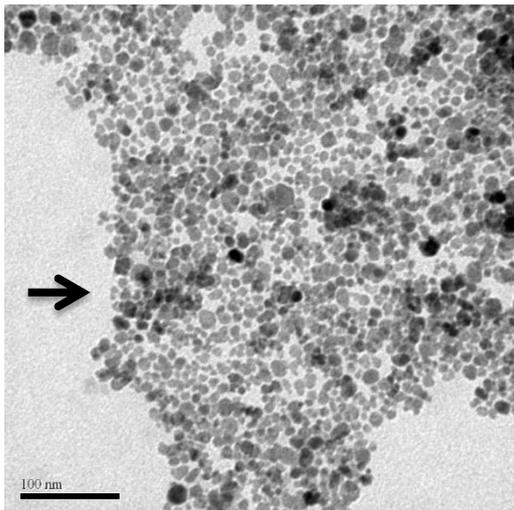


(a)

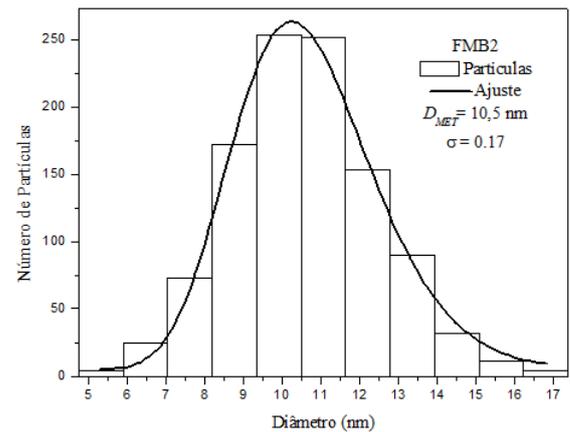


(b)

Figura 4.17 – (a) Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de FMB1. A seta indica às nanopartículas de óxidos de ferro. (b) Histograma da polidispersão das partículas obtidas por MET. A linha sólida representa o ajuste segundo a função de distribuição log-normal, dada pela Equação 4.7.



(a)



(b)

Figura 4.18 – (a) Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de FMB2. A seta indica às nanopartículas de óxidos de ferro. (b) Histograma da polidispersão das partículas obtidas por MET. A linha sólida representa o ajuste segundo a função de distribuição log-normal, dada pela Equação 4.7.

Na Figura 4.19 está à micrografia da vermiculita expandida e nas Figuras 4.20, 4.21, 4.22e 4.23 estão às micrografias dos compósitos de nanopartículas de maghemita encapsuladas em vermiculita expandida via fluido magnético por 24 horas, os respectivos histogramas e a polidispersão. A linha sólida representa o ajuste dos dados experimentais usando uma distribuição log-normal.

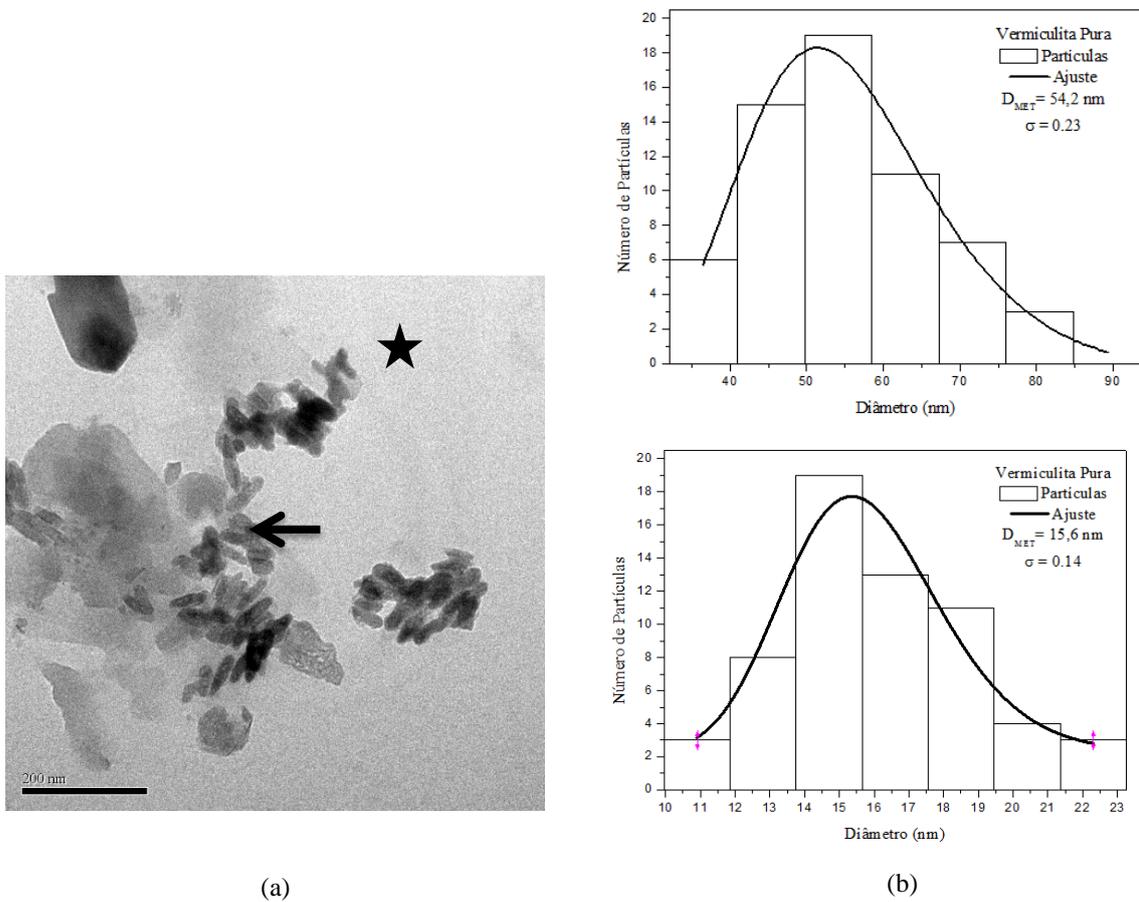
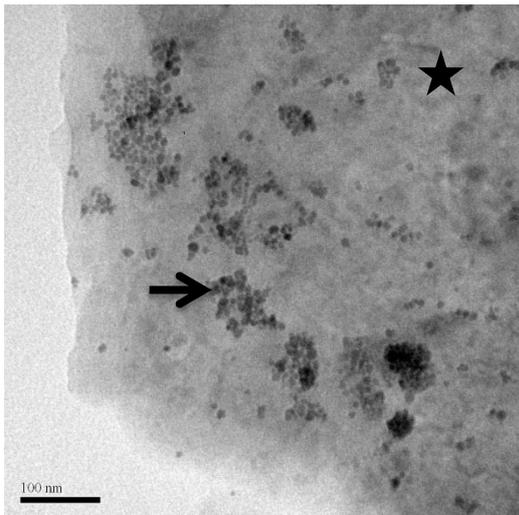
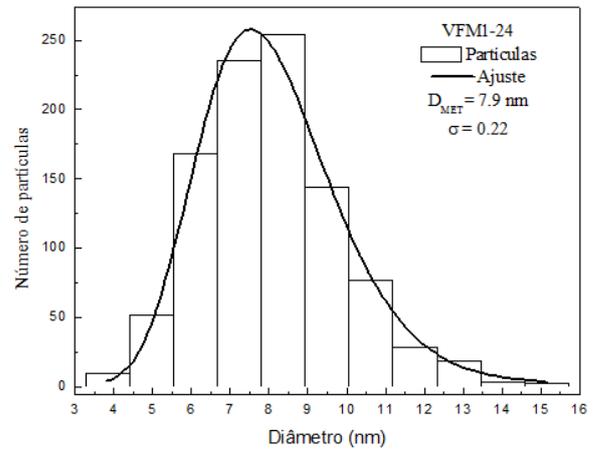


Figura 4.19 – (a) Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de vermiculita expandida (VE). A seta indica as impurezas presentes na vermiculita e o asterisco a matriz da vermiculita expandida. (b) Histograma da polidispersão das partículas elipsoidais, sendo um histograma referente à largura e o outro ao comprimento da impureza obtida por MET. A linha sólida representa o ajuste segundo a função de distribuição log-normal, dada pela Equação 4.7.

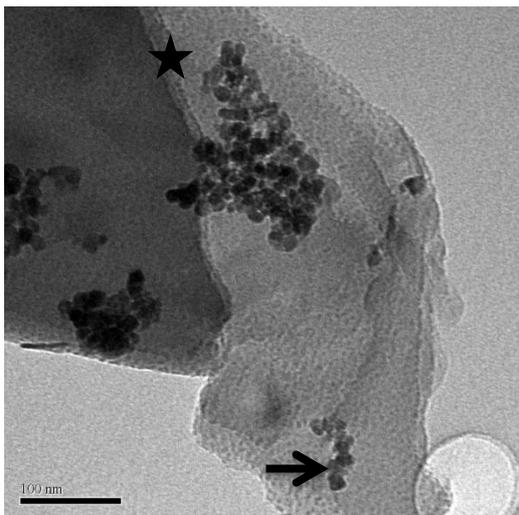


(a)

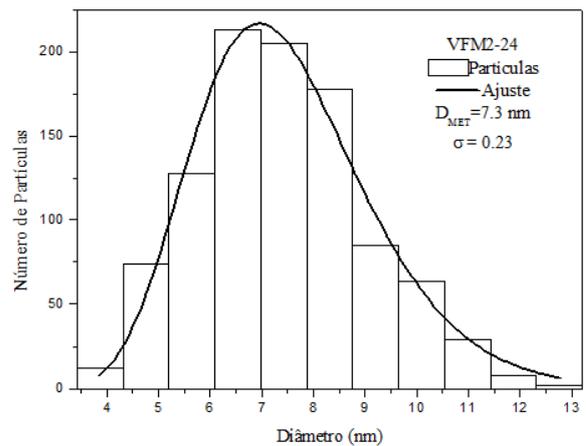


(b)

Figura 4.20 – (a) Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de VFM1-24. A seta indica às nanopartículas de óxidos de ferro e o asterisco a matriz da vermiculita expandida. (b) Histograma da polidispersão das partículas obtidas por MET. A linha sólida representa o ajuste segundo a função de distribuição log-normal, dada pela Equação 4.7.

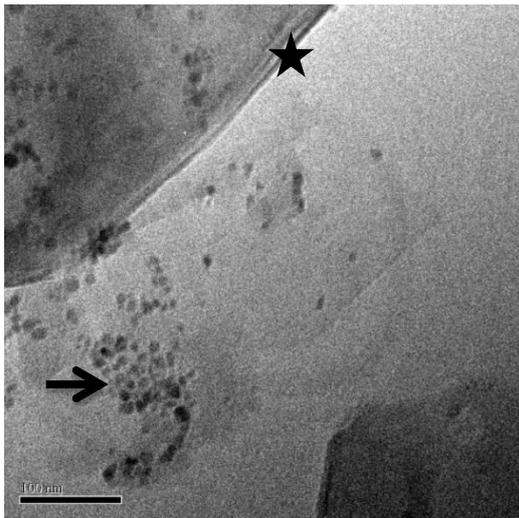


(a)

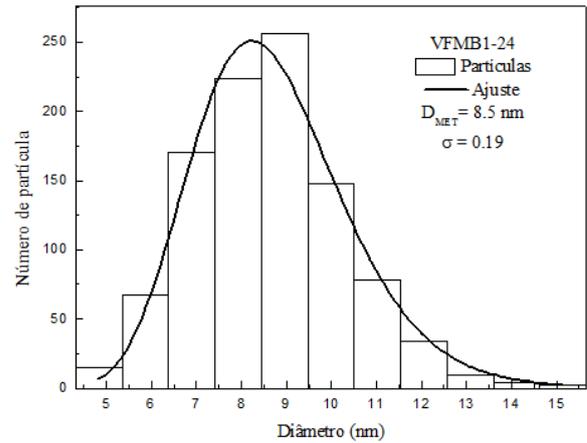


(b)

Figura 4.21 – (a) Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de VFM2-24. A seta indica às nanopartículas de óxidos de ferro e o asterisco a matriz da vermiculita expandida. (b) Histograma da polidispersão das partículas obtidas por MET. A linha sólida representa o ajuste segundo a função de distribuição log-normal, dada pela Equação 4.7.

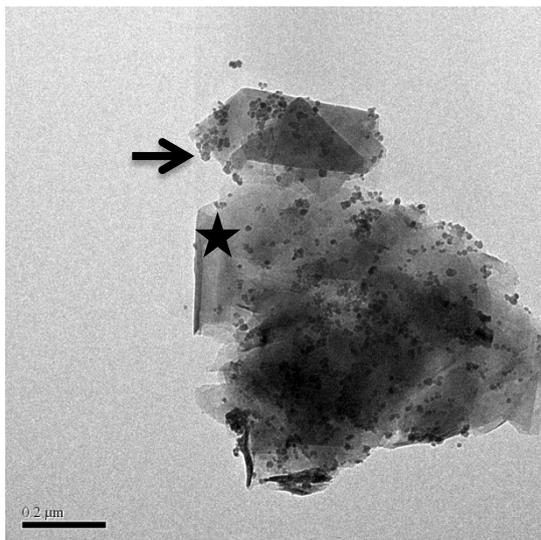


(a)

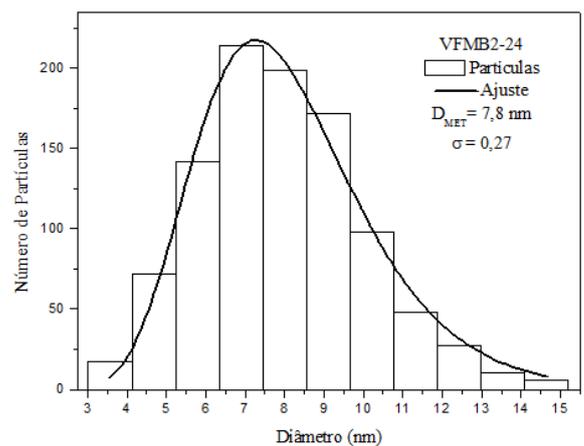


(b)

Figura 4.22 – (a) Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de VFMB1-24. A seta indica às nanopartículas de óxidos de ferro e o asterisco a matriz da vermiculita expandida. (b) Histograma da polidispersão das partículas obtidas por MET. A linha sólida representa o ajuste segundo a função de distribuição log-normal, dada pela Equação 4.7.



(a)



(b)

Figura 4.23 – (a) Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de VFMB2-24. A seta indica às nanopartículas de óxidos de ferro e o asterisco a matriz da vermiculita expandida. (b) Histograma da polidispersão das partículas obtidas por MET. A linha sólida representa o ajuste segundo a função de distribuição log-normal, dada pela Equação 4.7.

A Tabela 4.4 representa os valores encontrados para o diâmetro da partícula usando a Equação 4.2.

Tabela 4.4 – Valores encontrados para o diâmetro médio e o desvio padrão das amostras estudadas neste trabalho por MET. O erro é estimado em no máximo 5%.

Amostra	D_{MET} (nm)	σ
FM1	8,4	0,23
FM2	8,9	0,26
FMB1	9,3	0,17
FMB2	10,5	0,17
VE	54,2	0,23
	15,6	0,14
VFM1-24	7,9	0,22
VFM2-24	7,3	0,23
VFMB1-24	8,5	0,19
VFMB2-24	7,8	0,27

Capítulo 5

Caracterização Magnética

5.1 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica experimental baseada na absorção ressonante de raios- γ por um núcleo atômico sem perda de energia por recuo. Isto permite obter informações sobre a estrutura eletrônica do átomo em estudo, ou seja, ela fornece informações precisas quanto a estrutura química (distribuição dos íons na estrutura cristalina, estado de oxidação entre outras) e propriedades magnéticas (campo magnético interno, anisotropia magnética entre outras) quantificando a radiação absorvida ressonantemente pela amostra em estudo.

5.2 Efeito Mössbauer

O efeito Mössbauer foi observado experimentalmente por Rudolf Ludwig Mössbauer em seus estudos de doutorado, em 1957, ao analisar a absorção ressonante da radiação- γ emitida por transições nucleares. Até então, pensava-se ser impossível núcleos absorverem e emitirem raios- γ de modo ressonante. Acreditava-se que devido à conservação do momento os fótons- γ emitidos ou absorvidos pelos átomos perderiam parte de sua energia devido ao recuo desses, eliminando assim qualquer chance dos raios- γ serem novamente absorvidos por outro núcleo, como representado na Figura 5.1.



Figura 5.1 – Recuo do átomo livre na emissão e absorção de raios- γ .

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

$$E_r = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \approx \frac{E_0^2}{2Mc^2}, \quad (5.1)$$

onde E_0 representa a energia de transição, E_γ a energia efetiva do fóton gama emitido ou absorvido, c a velocidade da luz e M a massa do átomo. Isto nos mostra que o fóton não terá mais a energia correspondente à diferença entre o estado excitado e o estado fundamental (E_0), mas uma energia E_γ igual a $h\nu = E_0 - E_\gamma$. A probabilidade de absorção ressonante do fóton, por um núcleo de mesma natureza e no estado fundamental, depende essencialmente da razão entre a largura de linha Γ do nível excitado e a energia de recuo E_r do átomo emissor (MORAIS, 1980). Então, se $2E_r$ é maior do que a largura natural, Γ , do nível a ser excitado, o sistema fica fora de ressonância. Para que haja absorção ressonante a largura de linha Γ deve ser grande comparada ao valor de $2E_r$. Assim, a energia E_0 se sobrepõe ao nível E_0 e a excitação pelo processo de fluorescência se torna possível, ou seja, $2E_r \leq \Gamma$ (ALVES; GARG; GARG, 1981). Para que seja possível a ocorrência da ressonância deve-se utilizar um método para compensar a energia de recuo.

O grande mérito de Mössbauer foi notar que se os átomos emissores e absorvedores estiverem presos a uma matriz sólida o recuo devido à emissão e à absorção dos raios- γ se estenderá ao sólido como um todo, fazendo com que a perda de energia por recuo seja desprezível. Isto significa que o fóton emitido pelo núcleo emissor tem a frequência que corresponde à energia de transição entre os estados fundamental e o estado excitado do núcleo absorvedor. Assim, é possível verificar o fenômeno da absorção ressonante da radiação- γ . Por esse trabalho Mössbauer recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1961 (WERTHEIM, 1968).

A base do efeito Mössbauer é a emissão sem recuo de raios- γ pelo núcleo emissor que a partir de um estado excitado efetua uma transição para o estado fundamental e, para tanto, emite um fóton- γ , (ver Figura 5.2). O fóton- γ emitido, em certas condições, pode ser absorvido por outro núcleo, não excitado, que seja do mesmo tipo (WERTHEIM, 1968). Esse núcleo absorvedor muda para um estado excitado idêntico ao que estava o núcleo que emitiu o fóton gama. O processo de absorção ressonante só é possível se o fóton emitido tem energia exatamente igual àquela que o átomo absorvedor necessita para mudar para um estado excitado.

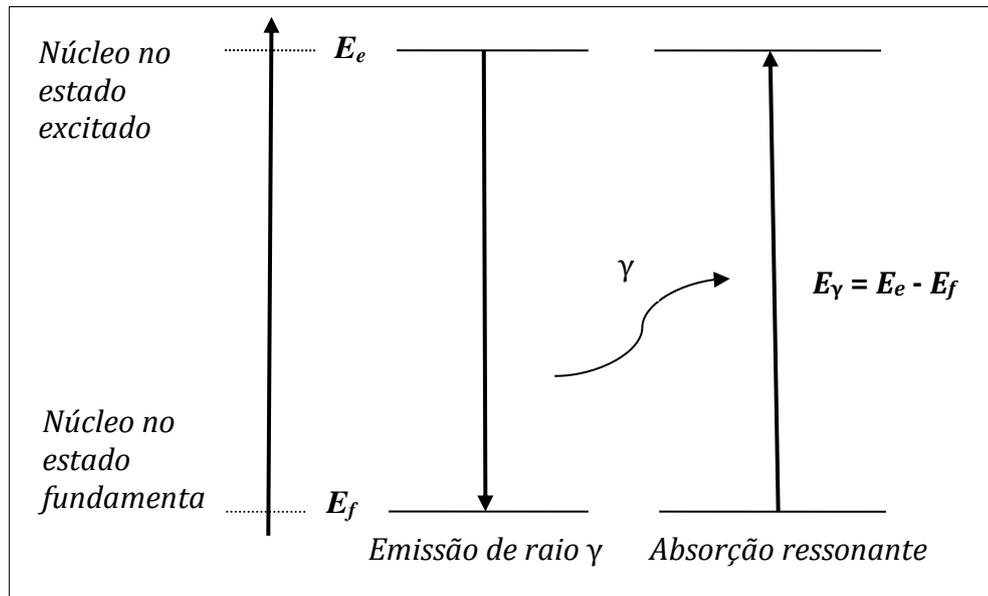


Figura 5.2 – Representação da absorção nuclear ressonante.

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

Entretanto, o núcleo pode, eventualmente, transferir parte da energia para a rede por excitação de estados vibracionais, através da criação de fônons. Mas, se a energia do fóton- γ for suficientemente pequena o recuo do núcleo é insuficiente para gerar fônons e, desta maneira, todo o sistema recua, fazendo a energia de recuo ser praticamente zero. Nesta situação, conforme representado na Figura 5.3, os núcleos do emissor e do absorvedor estão em matrizes sólidas; os fótons- γ emitidos possuirão a energia necessária à absorção, ocorrendo o fenômeno da absorção ressonante.



Figura 5.3 – Emissão e absorção quando os átomos estão ligados a matriz sólida.

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

5.3 Parâmetros Mössbauer

Interações Hiperfinas

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

As interações hiperfinas estudadas nesta tese são: interação monopolar elétrica, interação quadrupolar elétrica e interação dipolar magnética.

Interação Monopolar Elétrica

A interação monopolar elétrica dá origem a um deslocamento observado no espectro Mössbauer, chamado deslocamento isomérico (da expressão em inglês *isomer shift*). O deslocamento isomérico provém da interação entre os elétrons e a carga nuclear e pode ser entendida como a interação eletrostática Coulombiana entre a carga nuclear, que está encerrada em um volume finito, e os elétrons com probabilidade finita na região nuclear. Entretanto, o núcleo tem um volume finito e isto deve ser levado em consideração, ao tratar as interações elétrons-núcleo. Durante o curso de uma transição- γ nuclear, é natural uma alteração do tamanho efetivo do núcleo, causando uma mudança na energia de interação elétron-núcleo. Essa mudança é somente uma pequena fração da interação Coulombiana total, porém dependente do ambiente químico do núcleo. Embora não possamos medir esta mudança de energia, diretamente, é possível comparar valores por meio de uma referência adequada (MORAIS, 1980).

A expressão para a mudança na energia do raio- γ devido à interação eletrostática nuclear é, portanto, à diferença do núcleo no estado fundamental e excitado (WERTHEIM, 1968):

$$\delta E_e - \delta E_f = \frac{2\pi}{5} Z e^2 (r_e^2 - r_f^2) \{ |\psi(0)|_{abs}^2 - |\psi(0)|_{font}^2 \} \quad (5.2)$$

ou

$$\delta = \frac{4\pi}{5} Z e^2 r^2 \left(\frac{\delta r}{r} \right) \{ |\psi(0)|_{abs}^2 - |\psi(0)|_{font}^2 \}, \quad (5.3)$$

nuclear atômico

onde r é o raio finito, $|\psi(0)|$ é a energia do deslocamento e $\delta r = r_{excit} - r_{fund}$. Esta Equação é constituída por dois fatores: o segundo contém a densidade de carga elétrica no núcleo, que é basicamente um parâmetro químico ou atômico, uma vez que é afetado pelo estado de valência do átomo; o primeiro contém somente parâmetros nucleares, em particular a diferença entre o raio isomérico do estado excitado e aquele do estado fundamental (WERTHEIM, 1968).

Para o Fe^{57} , o raio do núcleo no estado fundamental é maior do que no estado excitado, assim quanto maior a densidade eletrônica no núcleo absorvedor menor será o deslocamento isomérico (N. N. GREENWOOD; GIBB, 1972).

Os elétrons-s possuem densidade de probabilidade não nula na região nuclear, sendo os principais responsáveis, direta ou indiretamente, pelo deslocamento isomérico. Os elétrons que possuem momento angular não-nulo, ou seja, elétrons-p, d e f, não têm a mesma densidade de probabilidade na região nuclear, podendo, no entanto, influenciar a densidade de probabilidade radial dos elétrons-s. O valor do deslocamento isomérico é determinado na maioria das vezes pela ocupação dos orbitais 3d e 4s, e por qualquer influência externa sobre eles. Isto significa, por exemplo, que o deslocamento isomérico do íon Fe^{2+} é maior que o deslocamento isomérico do íon Fe^{3+} , pois a presença de mais um elétron 3d no Fe^{2+} faz com que a função de onda dos elétrons se expanda e desse modo, diminui a densidade eletrônica no núcleo (N. N. GREENWOOD; GIBB, 1972). Embora o efeito do raio nuclear seja o principal fator a determinar o deslocamento na linha de ressonância, o movimento térmico do núcleo emissor e/ou absorvedor é um outro efeito que dá origem a um deslocamento isomérico. Este efeito é conhecido como deslocamento Doppler de segunda ordem.

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

Interação Quadrupolar Elétrica

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

A interação eletrostática de quadrupolo somente é observada se o átomo estiver localizado em um sítio de gradiente de campo elétrico não-nulo na região nuclear e ao mesmo tempo possuir um momento quadrupolar nuclear observável. Na realidade, em muitas situações, os núcleos apresentam uma distribuição de carga nuclear sem simetria esférica, que podem ser detectadas através de mudanças no desdobramento quadrupolar. Este deslocamento na simetria esférica da distribuição das cargas de um núcleo pode se alterar de um estado excitado, ou mesmo do fundamental, para outro. Esta interação é observada a partir da quebra de degenerescência dos níveis nucleares com spin maior que $\frac{1}{2}$.

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

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

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0. \quad (5.4)$$

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

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}. \quad (5.5)$$

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

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

$$\mathcal{H} = Q \cdot \nabla E, \quad (5.6)$$

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

$$\mathcal{H} = \frac{eqQ}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 - I_-^2) \right], \quad (5.7)$$

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

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

$$E_Q = \frac{eqQ}{4I(2I-1)} [3m_l^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}, \quad (5.8)$$

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

A expressão 2.14 contém somente a segunda potência do número quântico magnético m_l , significando que os estados cujos m_l diferem somente no sinal permanecem degenerado (WERTHEIM, 1968). Medidas do desdobramento quadrupolar infelizmente dão somente o

produto do momento nuclear pelo gradiente do campo elétrico no núcleo. Para obter valores para o momento, que frequentemente fornece uma importante análise do modelo nuclear, necessita-se de uma avaliação independente do tensor gradiente de campo elétrico.

Interação Dipolar Magnética

Todo núcleo atômico com spin maior que zero possui momento de dipolo magnético. Este momento de dipolo magnético nuclear pode interagir com o campo magnético efetivo em seu sítio, provocando um desdobramento hiperfino no espectro Mössbauer, com certo número de linhas, dependendo do spin nuclear. A magnitude do desdobramento magnético (efeito Zeeman) é proporcional à intensidade do campo magnético hiperfino experimentado pelo núcleo.

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

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

$$\mathcal{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -g\mu_n \mathbf{I} \cdot \mathbf{H} \quad (5.9)$$

e os níveis de energia são dados por:

$$E_m = \frac{-\mu_n H m_I}{I} = -g\mu_n H m_I, \quad (5.10)$$

onde $m_I = I, I - 1, \dots, -I$ é o número magnético de spin nuclear, μ_n é o magnéton nuclear, g é a razão giromagnética, \mathbf{I} é o operador spin. De acordo com a Equação 5.10 a degenerescência é quebrada e existem $2I + 1$ níveis igualmente espaçados. A separação entre os níveis adjacentes é $g\mu_n H$ e a separação entre o menor e o maior nível é $2g\mu_n H I$. Esta Equação é aplicável para o Fe^{57} .

Para o Fe^{57} , o spin do estado fundamental ($I_f = 1/2$) é dividido em dois subníveis, enquanto que, o spin do estado excitado ($I_e = 3/2$) é dividido em quatro subníveis. Assim, temos seis transições possíveis. Deste modo, no espectro Mössbauer do Fe^{57} , observam-se seis linhas (N. N. GREENWOOD; GIBB, 1972).

Devido ao fato de que o campo magnético interno de materiais magneticamente ordenados é geralmente proporcional à magnetização, sua dependência com a temperatura

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

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

Fenômenos de Relaxação

Além das interações magnéticas estacionárias podem aparecer na região nuclear campos magnéticos que variam com o tempo, causados pelas flutuações de spins dos elétrons nas proximidades do núcleo Mössbauer. O campo efetivo visto pelo núcleo será a média temporal dos campos instantâneos produzidos pelos elétrons. Estes campos magnéticos, variando no tempo, vão influir no espectro Mössbauer tanto no número de linhas como na posição e na forma dessas linhas (ARAUJO, 2009).

Deste modo, a observação do comportamento magnético de nanopartículas depende do tempo de medida (t_m) da técnica experimental com relação ao tempo de relaxação (τ) típico da nanopartícula (ver Equação 2.3). Na espectroscopia Mössbauer do Fe^{57} o tempo de medida é da ordem de 10^{-8} a 10^{-9} s. Esse tempo é praticamente igual ao período de precessão de Larmor, que é o tempo de precessão do momento magnético nuclear no campo magnético hiperfino (N. N. GREENWOOD; GIBB, 1972). Logo, para $t_m \ll \tau$ observa-se um espectro magnético (seis linhas), enquanto que para $t_m \gg \tau$ observa-se um espectro paramagnético (com uma ou duas linhas). No tempo intermediário, $t_m \sim \tau$, tem-se um espectro com linhas alargadas e colapsadas (BODKER et al., 1992). Linhas Mössbauer alargadas aparecem também quando a amostra tem diferentes números de primeiros vizinhos interagentes na estrutura, ou ainda quando os primeiros vizinhos estão posicionados de maneira desordenada na rede cristalina.

5.4 Procedimento Experimental

Existem duas configurações para experimentos de espectroscopia Mössbauer; espalhamento e transmissão. A Figura 5.4 ilustra um arranjo experimental simplificado da espectroscopia Mössbauer na geometria de transmissão, que foi utilizada. A fonte Mössbauer é fixada na extremidade de um eixo solidário a um transdutor de velocidade, que executa um movimento oscilatório longitudinal, de velocidade máxima ajustável. Uma fina camada da amostra absorvedora é posta no caminho da radiação colimada e atrás da mesma um detector para os fótons- γ transmitidos. Quando o fóton chega à amostra pode ou não ser absorvido ressonantemente. No caso de ter a energia requerida para a ressonância o fóton é absorvido e, posteriormente, a reemissão ocorre sem direção preferencial, tal que somente uns poucos fótons reemitidos incidem no detector.

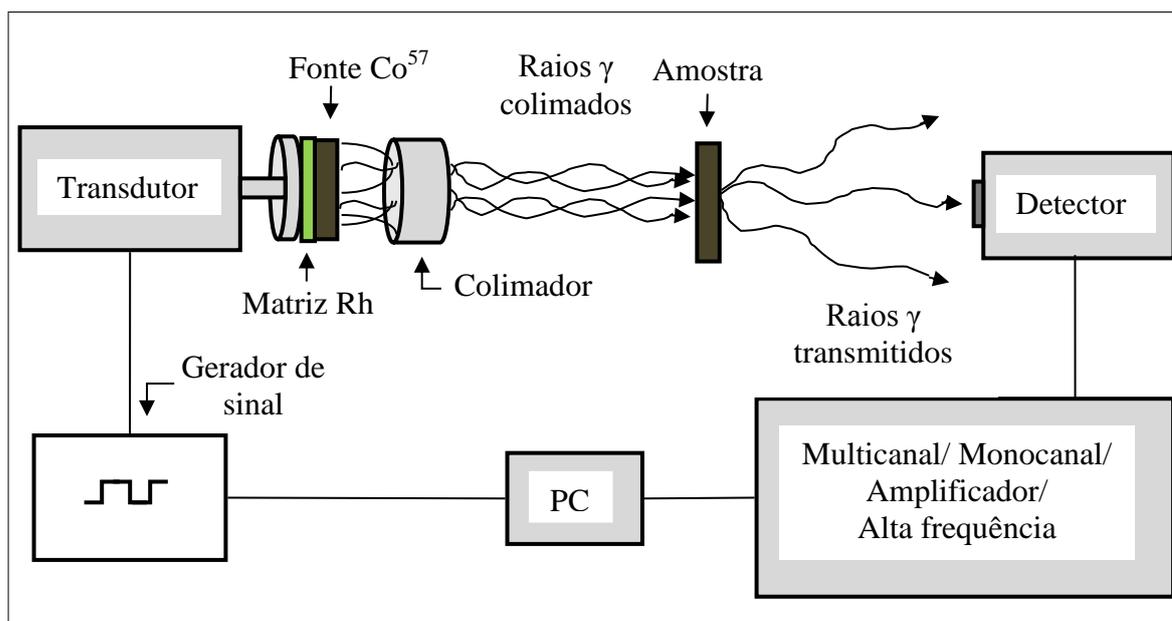


Figura 5.4 – Arranjo experimental simplificado da espectroscopia Mössbauer em geometria de transmissão.

Neste capítulo foram analisadas por Espectroscopia Mössbauer as medidas do pó obtido a partir dos fluidos magnéticos iônicos (FM1 e FM2), da vermiculita expandida (VE) e dos compósitos adsorvidos por 01 (uma) e 24 (vinte quatro) horas. As medidas Mössbauer do pó das nanopartículas dos respectivos fluidos magnéticos foram secas à vácuo por dois dias.

Os ajustes reproduziram bem os dados experimentais, sendo que as Figuras apresentadas são dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente e a nitrogênio líquido (77K) do pó das amostras, respectivamente. As Tabelas apresentam os parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer.

Os valores obtidos dos parâmetros hiperfinos, para o FM1, FM2, VE, VFM1-24, VFM1-1, VFM2-24, VFM2-1, VFMB1-24, VFMB1-1, VFMB2-24, VFMB2-1 foram comparados com os parâmetros da literatura e estão de acordo.

5.5 Análise dos Fluidos Magnéticos FM1 e FM2

Os fluidos magnéticos investigados neste trabalho foram produzidos a partir de nanopartículas de maghemita que, por sua vez foram obtidas por oxidação de nanopartículas de magnetita. O espectro do FM1 a temperatura ambiente (TA) ajustado com um sexteto e um dubleto. A esta temperatura este espectro apresentou características de relaxação térmica relacionada ao diâmetro das partículas (POLLMANN; RÜTER; GERDAU, 1999). Estas relaxações ficam evidentes (Figura 5.5) já que o espectro apresenta um dubleto característico de material superparamagnético e um sexteto colapsado. O dubleto ajustado era simétrico e apresentou uma largura de linha de $\Gamma = 0,96$ mm/s. O sexteto utilizado era assimétrico e devido à relação térmica apresentada pelo material, à largura de linha média obtida no ajuste foi $\Gamma = 2,71$ mm/s.

Diferentes resultados foram obtidos para as nanopartículas do fluido magnético FM2 que foi ajustado com 2 sextetos e 1 dubleto. Este espectro também apresentou características de relaxação térmica (Figura 5.6), que ficaram aparentes nos parâmetros do ajuste. Um sexteto e um dubleto apresentaram parâmetros similares aos descritos para o FM1 (Tabela 5.1). Mas devido à área do dubleto ser menor neste espectro, quando comparado com o espectro do FM1, relacionamos esta hipótese ao diâmetro médio deste fluido ser maior que o diâmetro médio do FM1, como visto por DRX e MET. O outro sexteto utilizado no ajuste foi simétrico e também se apresentou colapsado, mas com uma largura de linha ($\Gamma = 1,11$ mm/s) e área (26,1%) menor que a ajustada no sexteto assimétrico. Apresentou um campo hiperfino mais elevado que pode ser associado à nanopartículas de diâmetro maior e também a uma interação partícula-partícula maior que no FM1.

Gases como oxigênio que oxidam estruturas tem um comprimento típico de difusão, por isso, a molécula de oxigênio difunde certa distância nas nanopartículas. Esta observação se justifica pela diferença percentual das áreas do dubleto por conta do diâmetro dos fluidos, tendo menor área na amostra FM2 quando comparamos com FM1 devido as diferenças no diâmetro. Com base nesta hipótese, na casca temos uma fase que sofreu mais oxidação por

conta do tratamento químico que as nanopartículas passaram. Enquanto o caroço sofreu menos a influência do tratamento químico.

A temperatura de nitrogênio líquido (NL), o colapso parcial dos sextetos não foi mais observado e os espectros dos dois fluidos (FM1 e FM2) foram ajustados com 03 sextetos bem definidos, como apresentados na Figura 5.7 e na Figura 5.8 respectivamente. Na Tabela 5.1 são mostrados os resultados dos ajustes. Os valores baixos do deslocamento isomérico dos sextetos foram associados ao íon Fe^{3+} (N. N. GREENWOOD; GIBB, 1972).

Como é difícil distinguir entre os íons de Fe^{3+} que ocupam o sítio tetraédrico e octaédrico, por apresentar uma proporção de íons metálicos por sítio não correspondente a maghemita estequiométrica, associamos a casca a uma fase maghemita que é bem mais próxima da maghemita estequiométrica por conta do tratamento químico que as nanopartículas sofreram. Enquanto o caroço ainda seria uma fase mais próxima da magnetita, embora a estequiometria constitua a da maghemita. Com isso temos um sexteto que associamos a casca, típico da maghemita com campo hiperfino maior e dois sextetos que seriam do caroço, típicos da magnetita (maghemita) com campo hiperfino menor. Dentro da resolução experimental, a área espectral de todas as componentes parece manter-se constante nas duas amostras. No FM1 os dois sextetos com campo hiperfino menor parecem desdobrar do sexteto a temperatura ambiente, o que concordaria com a hipótese do sexteto ser o caroço. No FM2 estas regiões foram associadas aos dois sextetos com campo hiperfino menor, que parecem se desdobrar do sexteto com menor campo. Contudo, mesmo com estes indícios para confirmar esta hipótese necessitaríamos fazer medidas em temperaturas intermediárias que não foram feitas para esta Tese, mas poderiam ser trabalhos futuros.

Observou-se que o campo hiperfino aumentou com a diminuição da temperatura nos fluidos estudados, sendo este comportamento característico de materiais magnéticos (MORAIS; NETO, 1983). O aumento do campo hiperfino também é característico do aumento do tamanho das nanopartículas já que o aumento do diâmetro pode ser associado a uma melhora na estrutura cristalina do material (MORAIS; NETO, 1983). O aumento no valor do deslocamento isomérico com a diminuição da temperatura também está de acordo com a literatura (N. N. GREENWOOD; GIBB, 1972). O valor do desdobramento/ desvio quadrupolar indica uma leve distorção dos átomos de oxigênio em torno do sítio cristalográfico, que pode ser decorrente de vacâncias na rede cristalina ou da superfície da nanopartícula.

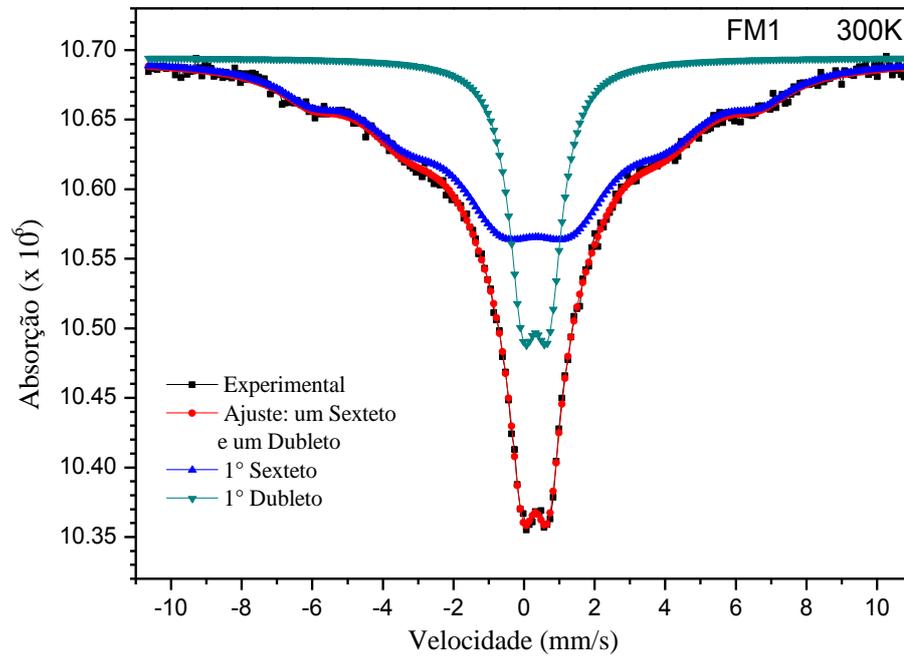


Figura 5.5 – Espectro Mössbauer à temperatura ambiente do pó obtido a partir do FM1.

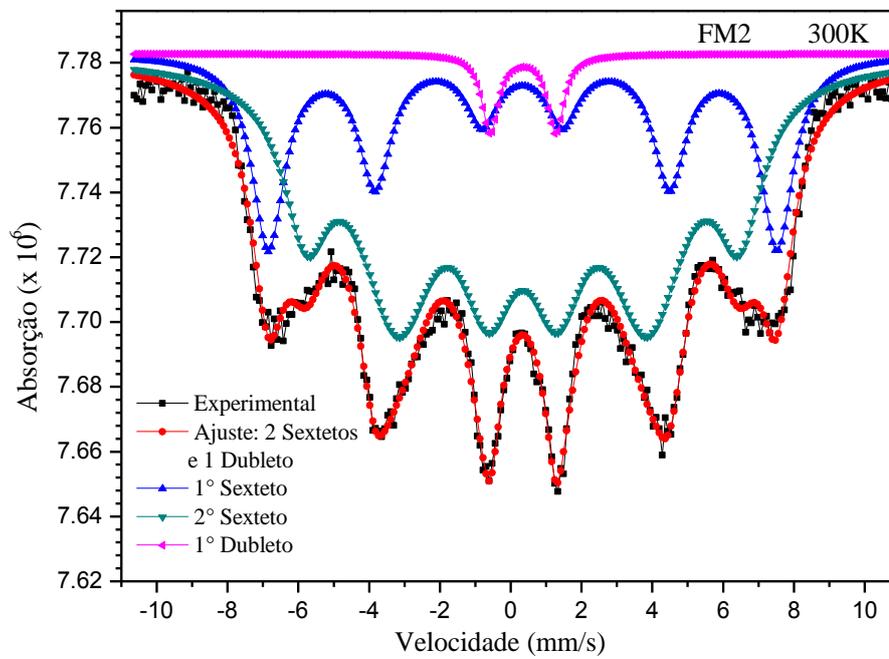


Figura 5.6 – Espectro Mössbauer à temperatura ambiente do pó obtido a partir do FM2.

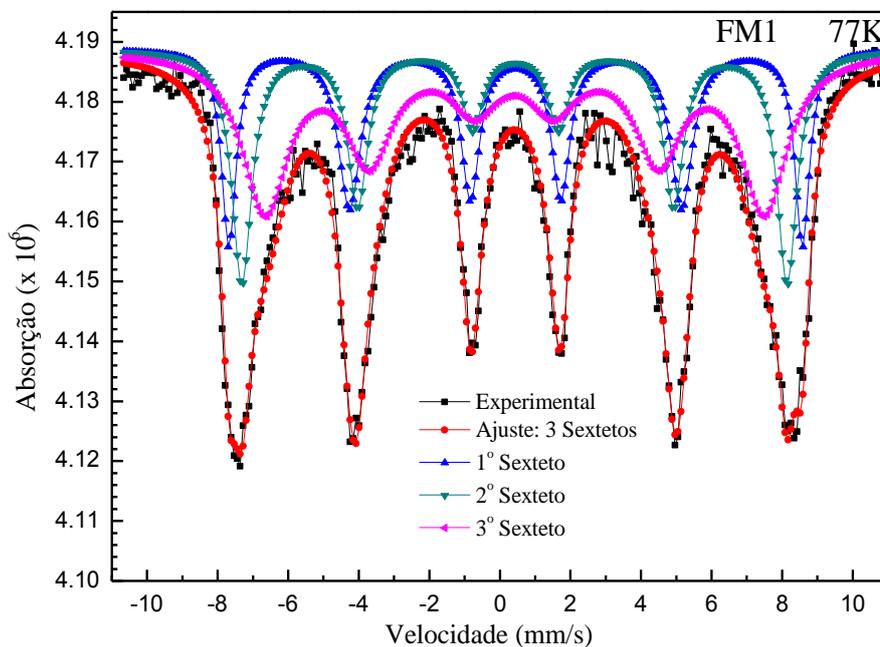


Figura 5.7 – Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido do pó obtido a partir do FM1.

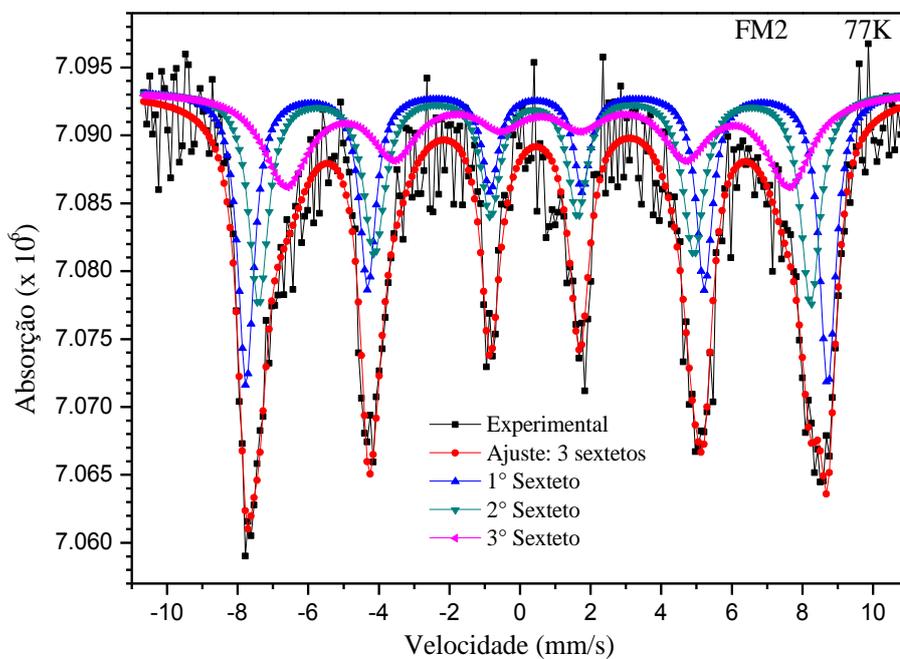


Figura 5.8 – Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido do pó obtido a partir do FM2.

Tabela 5.1 – Parâmetros hiperfinos Mössbauer relacionados ao FM1 e FM2. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao ferro metálico (α -Fe); QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A (%) = área relativa; S = sexteto. As incertezas estimadas são $\pm 0,02$ mm/s e $\pm 1,0$ kOe. O erro das áreas espectrais é estimado em no máximo 2%.

T (K)	Amostra	IS (δ) (mm/s)	QS (Δ) (mm/s)	H (kOe)	Γ (mm/s)	A (%)	Fase/Sítio
300	FM1	0,32	-0,01	394,5	2,72	73,1	γ -Fe ₂ O ₃
		0,33	0,72		0,96	269	γ -Fe ₂ O ₃
	FM2	0,33	0,01	446,8	1,11	26,1	γ -Fe ₂ O ₃
		0,34	0,00	380,3	2,05	71,2	γ -Fe ₂ O ₃
		0,34	1,85		0,56	2,7	γ -Fe ₂ O ₃
77	FM1	0,44	0,00	505,5	0,63	27,6	γ -Fe ₂ O ₃
		0,43	0,03	480,6	0,69	28,3	γ -Fe ₂ O ₃ /S1
		0,40	-0,03	440,1	1,59	44,1	γ -Fe ₂ O ₃ /S2
	FM2	0,47	0,02	512,4	0,56	34,5	γ -Fe ₂ O ₃
		0,40	0,03	486,2	0,69	35,5	γ -Fe ₂ O ₃ /S1
		0,53	-0,07	443,0	1,56	30,0	γ -Fe ₂ O ₃ /S2

5.6 Análise da Vermiculita Expandida

Os parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer da amostra de vermiculita expandida indicam a presença de três fases. O espectro Mössbauer à temperatura ambiente (Figura 5.9) foi ajustado com dois dubleto e um sexteto. As fases ajustadas com os dubleto concordam com os parâmetros hiperfinos apresentados na literatura para a vermiculita (TRIPATHI; S.LOKANATHAN, 1982). Os dubletos ajustados eram simétricos e apresentaram áreas relativas diferentes, um dubleto apresentou área relativa de 84,5% e larguras de linha de $\Gamma = 0,84$ mm/s o outro apresentou área de 3,7% e $\Gamma = 0,32$ mm/s. A fase que representa o sexteto descreve parâmetros condizentes com os parâmetros da hematita (MANNING; LUM; BIRCHALL, 1983). A hematita presente na vermiculita não faz parte da sua estrutura cristalográfica, uma vez que a hipótese aceitável é a de que a hematita vem sendo incorporada a vermiculita naturalmente através do tempo devido a sua presença na natureza. O sexteto utilizado no ajuste era simétrico apresentou área relativa de 10,9% e largura de linha de $\Gamma = 0,56$ mm/s.

À temperatura de nitrogênio líquido o espectro Mössbauer da vermiculita expandida (Figura 5.10) também apresenta três fases e foi ajustado com dois dubleto e um sexteto. As fases ajustadas com os dubletos representam os parâmetros relativos à vermiculita, como visto à temperatura ambiente. A fase que representa o sexteto descreve a presença da hematita incorporada na vermiculita expandida. Na Tabela 5.2 são mostrados os resultados dos ajustes. O valor do campo hiperfino aumentou com a diminuição da temperatura, conforme esperado. Reduzindo-se a temperatura a nitrogênio líquido não observamos uma mudança significativa das áreas relativas e dos parâmetros hiperfinos dos dubletos e do sexteto para a vermiculita expandida quando comparamos com o ajuste à temperatura ambiente. O valor do desdobramento quadrupolar dos dubletos e do desvio quadrupolar do sexteto permaneceram praticamente inalterados com a redução da temperatura. Sendo hematita a impureza presente na vermiculita esperava-se ver a transição de Morin (a hematita *bulk* apresenta a transição Morin em aproximadamente $T_M \sim 260$ K), que é a variação de fase magnética fracamente ferromagnético de alta temperatura para uma fase de baixa temperatura antiferromagnética causada pela inclinação do *spin* e não foi observada. Estudos relatam que esta transição é dependente do tamanho do cristalito, impurezas, tensão e defeitos fato este que pode ter influenciado na sua não observação (ANDRÉ-FILHO et al., 2013). Observa-se um aumento no valor do deslocamento isomérico com a redução da temperatura a nitrogênio líquido o que está de acordo com os dados encontrados na literatura (N. N. GREENWOOD; GIBB, 1972) (KUZMANN et al., 1998). Dentro da resolução experimental, a área espectral de todas as componentes parece manter-se constante nas duas amostras.

Tabela 5.2 – Parâmetros hiperfinos Mössbauer relacionados à vermiculita expandida. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao ferro metálico (α -Fe); QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A (%) = área relativa; S = sexteto. As incertezas estimadas são $\pm 0,02$ mm/s e $\pm 1,0$ kOe. O erro das áreas espectrais é estimado em no máximo 2%.

T (K)	Amostra	IS (δ) (mm/s)	QS (Δ) (mm/s)	H (kOe)	Γ (mm/s)	A (%)	Fase/Sítio
300	Vermiculita Expandida	0,35	-0,16	501,8	0,56	10,9	α -Fe ₂ O ₃
		0,34	1,02		0,84	85,4	Vermiculita/D1
		1,01	2,88		0,32	3,7	Vermiculita/D2
77	Vermiculita Expandida	0,47	-0,15	518,5	0,83	17,3	α -Fe ₂ O ₃
		0,50	1,06		0,85	77,1	Vermiculita/D1
		1,24	2,89		0,79	5,5	Vermiculita/D2

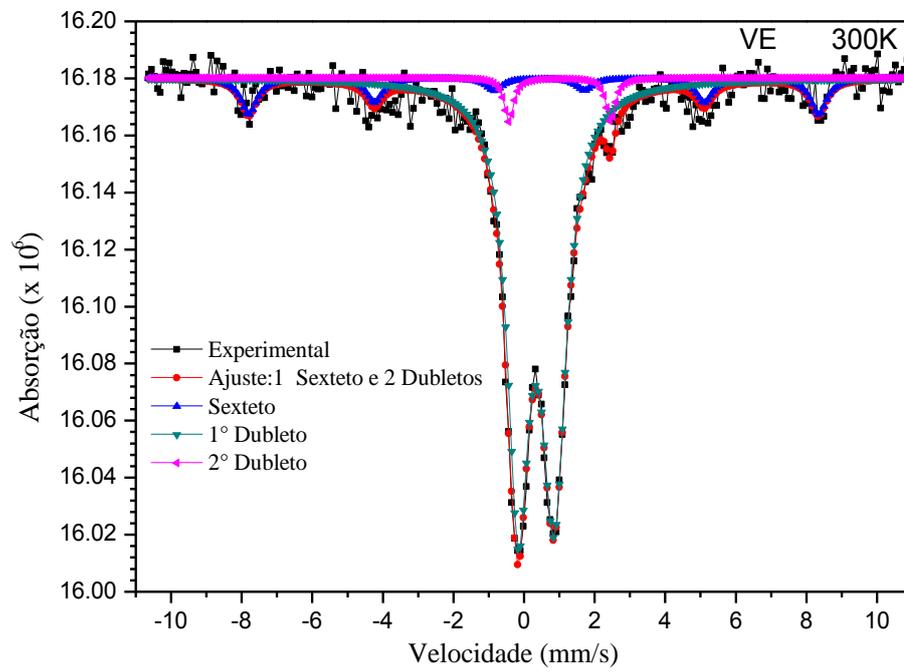


Figura 5.9 – Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da vermiculita expandida.

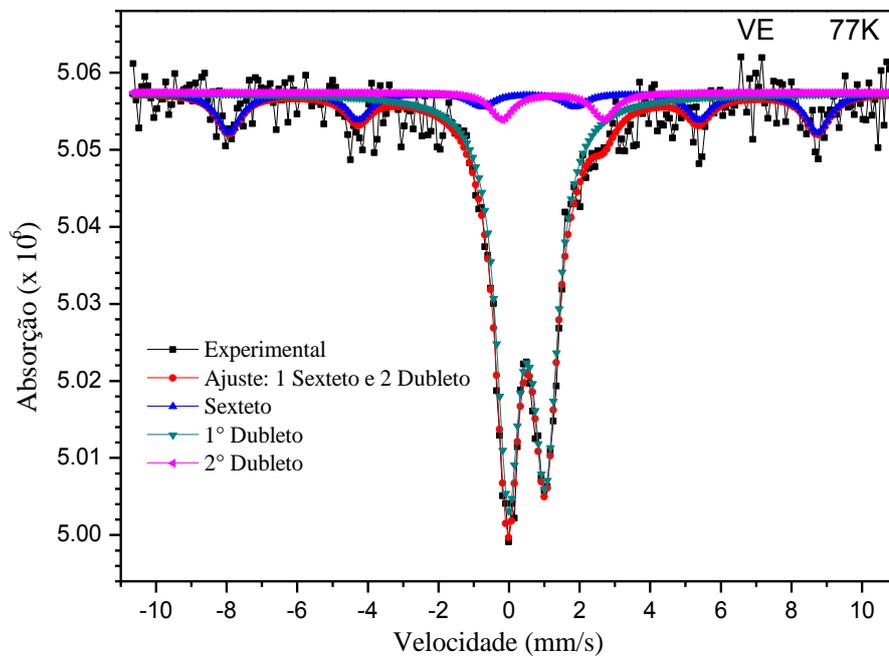


Figura 5.10 – Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido da vermiculita expandida.

5.7 Análise dos Nanocompósitos VFM1-24 e VFM1-1

O espectro Mössbauer da amostra de vermiculita expandida tratada com FM1 por 24 horas (VFM1-24), à temperatura ambiente (Figura 5.11), foi ajustado com um sexteto e dois dubletos. Comparando com os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos para o FM1 e para a VE imaginamos que o dubleto com área relativa de 63,1% assimétrico que apresentou uma largura de linha média $\Gamma = 0,72$ mm/s teria mais de uma fase, fato este que imaginamos ser devido à largura de linha apresentada. Ele seria a soma do dubleto referente à fase predominante da vermiculita e o dubleto referente ao FM1. O outro dubleto era simétrico e com menor percentagem (2,0%), foi ajustado com uma largura de linha $\Gamma = 0,29$ mm/s descreve a fase referente à vermiculita. O sexteto apresentou características de relaxação térmica e uma possível sobreposição de fases que não foi possível distinguirem nesta temperatura. Ele corresponde ao sexteto do FM1 somado à impureza da hematita presente na vermiculita. Ele era assimétrico, apresentou características de relaxação térmica, área relativa de 34,9% e uma largura de linha média de $\Gamma = 1,29$ mm/s.

Diferente da VFM1-24 a VFM1-1 foi ajustado com 02 sextetos e 01 dubleto (Figura 5.12). O dubleto assimétrico apresentou uma área relativa de 75,0% e largura de linha média $\Gamma = 0,79$ mm/s e devido aos seus parâmetros hiperfinos foi associado ao dubleto da vermiculita e do FM1. O sexteto com maior área (18%) foi ajustado com larguras de linha assimétricas médias ($\Gamma = 1,15$ mm/s). Este sexteto apresentou características de relaxação térmica e uma possível sobreposição de fases que não foi possível distinguirem nesta temperatura. Ele corresponde ao FM1 somado à impureza da hematita presente na vermiculita. O outro sexteto ajustado era simétrico, apresentando área relativa de 7,0% e largura de linha de $\Gamma = 0,42$ mm/s. Ele corresponde ao FM1.

À temperatura de nitrogênio líquido (77 K) o espectro Mössbauer da VFM1-24 (Figura 5.13) foi ajustado com dois dubletos e dois sextetos, não apresentando mais as evidências de relaxação visível no espectro a temperatura ambiente. Comparamos estes ajustes Mössbauer aos precursores. Devido o sexteto com maior área (30,8%) apresentar um valor elevado para a largura de linha simétrica ($\Gamma = 1,51$ mm/s) e desvio quadrupolar supomos, que este sexteto corresponderia ao sexteto S1 e S2 do FM1 e o sexteto referente à impureza da hematita presente na vermiculita. Na vermiculita expandida o sexteto da hematita tem uma intensidade pequena, visto que ele é uma impureza. Quando adsorvemos as nanopartículas via fluido magnético na vermiculita expandida observamos uma maior

intensidade para os sextetos das nanopartículas do fluido magnético. O sexteto da impureza de hematita continua presente na vermiculita expandida, porém com uma intensidade pequena quando comparado com os sextetos do fluido magnético. O segundo sexteto era assimétrico, apresentou largura de linha média $\Gamma = 0,69$ mm/s e área relativa de 22,5%. Com maior campo hiperfino e maior deslocamento isomérico apresenta parâmetros compatíveis com o observado no FM1, o qual foi associado a casca das nanopartículas. As fases ajustadas com os dubletos representam os parâmetros relativos à vermiculita.

A VFM1-1 (Figura 5.14) também foi ajustada com dois dubletos e dois sextetos. Os dois dubletos apresentaram parâmetros coerentes aos encontrados para a vermiculita, como no compósito VFM1-24. Os sextetos observados nesta amostra apresentam área relativa e largura de linha muito próxima entre si, como apresentados na Tabela 5.3. O sexteto com menor campo hiperfino corresponderia ao sexteto S1 e S2 do FM1 e o sexteto referente à fase da hematita presente na vermiculita. O segundo sexteto com maior campo hiperfino e menor deslocamento isomérico apresenta parâmetros compatíveis com os observados no FM1, o qual foi associado à casca das nanopartículas.

Os dubletos da amostra VFM1-1 apresentaram uma área relativa maior quando comparados com os dubletos da amostra VFM1-24, fato este que relacionamos ao tempo de exposição da vermiculita expandida ao FM1. O compósito VFM1-1 apresentou larguras de linha compatíveis com seus precursores, já para o compósito VFM1-24 observamos que o sexteto com menor campo hiperfino apresentou largura de linha e desvio quadrupolar maiores. A modificação destes parâmetros pode estar relacionada ao tempo de contato com os precursores, pois a vermiculita expandida foi adicionada ao FM1 em um processo dinâmico, onde os materiais ficaram em contato através de um agitador por tombamento por 1 hora (VFM1-1) e por 24 horas (VFM1-24). Este processo de adsorção por 24 horas evidencia uma maior intercalação de nanopartículas na matriz de vermiculita. Porém, o longo tempo em que o material ficou em atrito constante pode ter favorecido uma piora na cristalinidade das nanopartículas.

As percentagens obtidas dos ajustes Mössbauer a nitrogênio líquido das amostras VFM1-24 e VFM1-1 variaram quando comparadas com as percentagens obtidas destes materiais à temperatura ambiente, fato este que relacionamos aos fatores de relaxação térmica observados nos compósitos a temperatura ambiente.

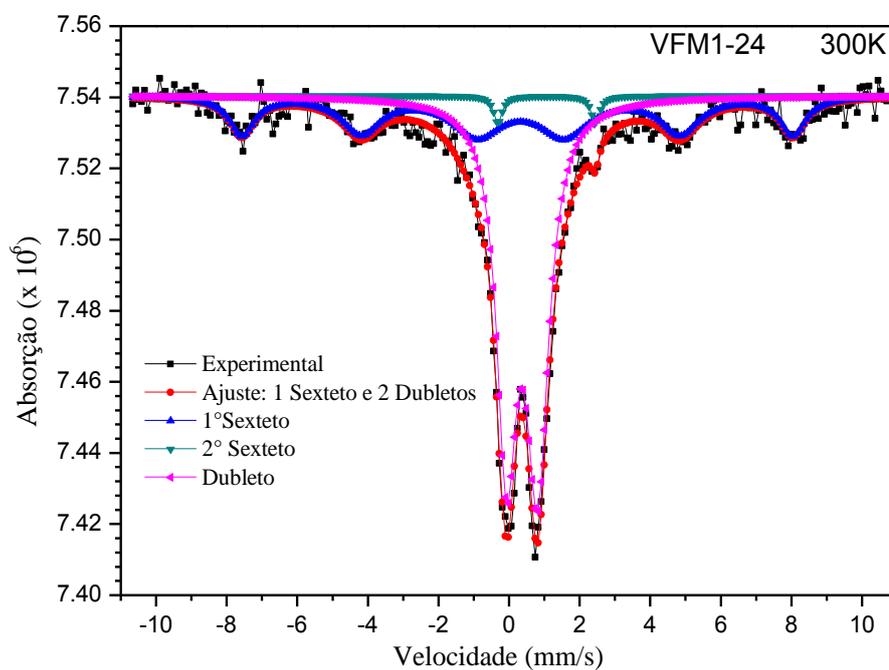


Figura 5.11 – Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da vermiculita expandida tratada com FM1 por 24 horas (VFM1-24).

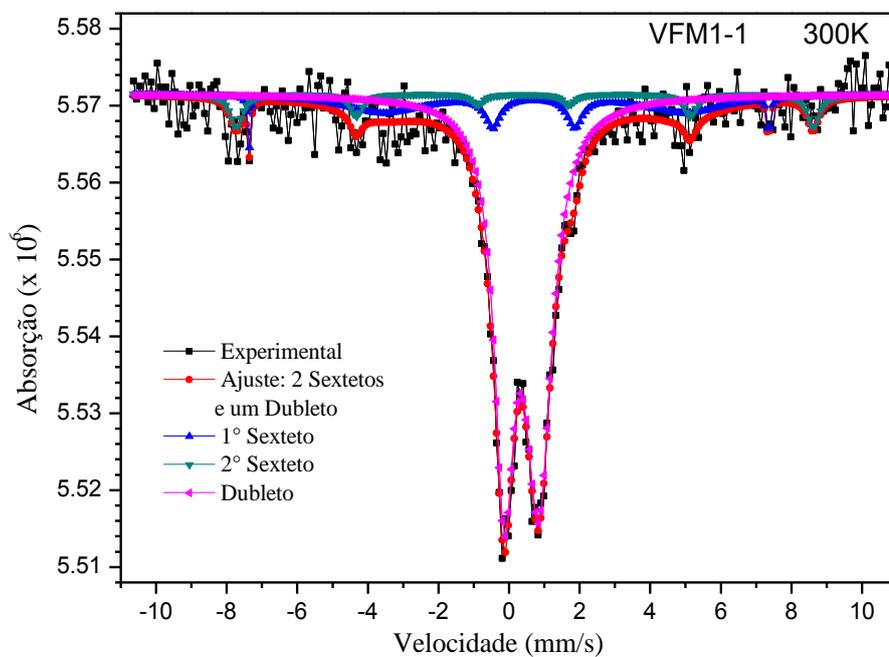


Figura 5.12 – Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da vermiculita expandida tratada com FM1 por uma hora (VFM1-1).

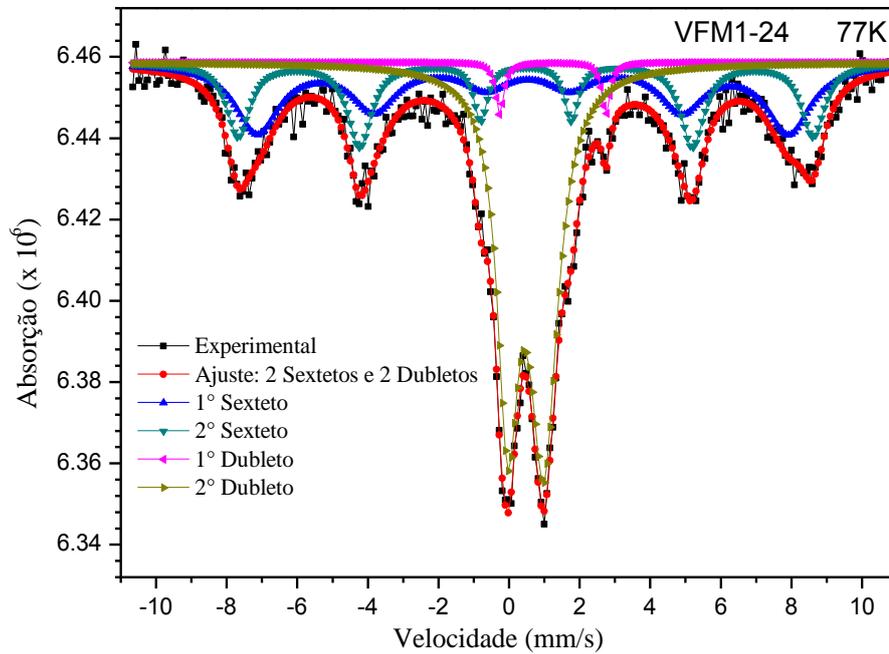


Figura 5.13 – Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido da vermiculita expandida tratada com FM1 por 24 horas (VFM1-24).

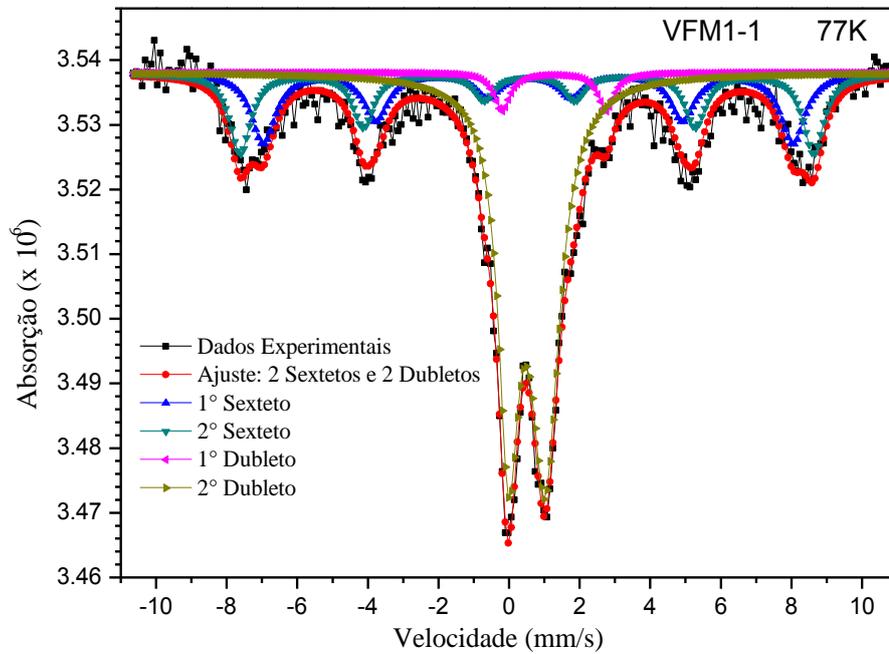


Figura 5.14 – Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido da vermiculita expandida tratada com FM1 por uma hora (VFM1-1).

Tabela 5.3 – Parâmetros hiperfinos Mössbauer relacionados à VFM1-24 e VFM1-1. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao ferro metálico (α -Fe); QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A (%) = área relativa; S = sexteto. As incertezas estimadas são $\pm 0,02$ mm/s e $\pm 1,0$ kOe. O erro das áreas espectrais é estimado em no máximo 2%.

T (K)	Amostra	IS (δ) (mm/s)	QS (Δ) (mm/s)	H (kOe)	Γ (mm/s)	A (%)	Fase/Sítio
300	VFM1-24	0,28	-0,18	485,2	1,29	34,9	γ -Fe ₂ O ₃ α -Fe ₂ O ₃
		1,07	2,76		0,29	2,0	Vermiculita
		0,37	0,88		0,72	63,1	Vermiculita γ -Fe ₂ O ₃
	VFM1-1	0,35	-1,41	457,6	1,15	18,0	γ -Fe ₂ O ₃ α -Fe ₂ O ₃
		0,42	-0,04	508,3	0,42	7,0	γ -Fe ₂ O ₃
		0,35	0,97		0,79	75,0	Vermiculita γ -Fe ₂ O ₃
77	VFM1-24	0,46	-0,14	468,2	1,51	30,8	γ -Fe ₂ O ₃ α -Fe ₂ O ₃
		0,47	-0,03	506,4	0,69	22,5	γ -Fe ₂ O ₃
		1,24	3,01		0,28	2,1	Vermiculita
		0,47	1,02		0,83	44,5	Vermiculita
	VFM1-1	0,56	-0,03	466,5	0,84	20,9	γ -Fe ₂ O ₃ α -Fe ₂ O ₃
		0,54	0,07	505,1	0,72	20,3	γ -Fe ₂ O ₃
		1,28	2,95		0,55	3,7	Vermiculita
		0,50	1,03		0,84	55,1	Vermiculita

Comparando o valor do desdobramento/desvio quadrupolar dos nanocompósito à temperatura de nitrogênio líquido (77 K) e a temperatura ambiente, observamos que praticamente não houve uma variação. Os parâmetros hiperfinos (deslocamento isomérico, desdobramento/desvio quadrupolar e campo hiperfino) associados ao nanocompósito VFM1-24 e VFM1-1 quando comparado a vermiculita expandida e ao FM1 e praticamente não variaram.

5.8 Análise dos Nanocompósitos VFM2-24 e VFM2-1

O espectro Mössbauer da amostra VFM2-24 à temperatura ambiente (Figura 5.15) foi ajustado com um sexteto e dois dubletos. Comparando-se com os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos para o FM2 e para a vermiculita expandida imaginamos que o dubleto com área relativa de 61,5% era assimétrico e apresentou uma largura de linha média $\Gamma = 0,79$ mm/s teria mais de uma fase devido à largura de linha apresentada. Ele seria a soma do dubleto referente à fase predominante da vermiculita e dubleto referente ao FM2. O outro dubleto era simétrico e com menor percentagem (2,7%), foi ajustado com uma largura de linha $\Gamma = 0,31$ mm/s, descreve a fase referente à vermiculita. O sexteto apresentou características de relaxação térmica e uma possível sobreposição de fases que não foi possível distinguir nesta temperatura. Ele corresponde à parte da distribuição das nanopartículas do FM2 que estão no estado bloqueado somado à impureza da hematita presente na vermiculita. Ele era assimétrico e também apresentou características de relaxação térmica, apresentou área relativa de 35,7% e uma largura de linha média de $\Gamma = 2,19$ mm/s. Como apresentados na Tabela 5.4.

A amostra VFM2-1 (Figura 5.16) também foi ajustada com 01 sexteto e 02 dubletos. O dubleto de maior área relativa (60,2%) apresentou largura de linha média $\Gamma = 0,80$ mm/s. Ele seria a soma do dubleto referente à fase predominante da vermiculita e dubleto referente ao FM2. O outro dubleto apresentou área relativa (2,5%) e larguras de linha ($\Gamma = 0,32$ mm/s) foi associado à vermiculita. O sexteto apresentou características de relaxação térmica e uma possível sobreposição de fases como o nanocompósito VFM2-24. Com área relativa de 18% foi ajustado com larguras de linha assimétricas médias ($\Gamma = 1,58$ mm/s).

À temperatura de nitrogênio líquido (77 K) o espectro Mössbauer da VFM2-24 (Figura 5.17) foi ajustado com dois dubletos e dois sextetos, não apresentando mais as evidências de relaxação visível no espectro a temperatura ambiente. Comparamos estes ajustes Mössbauer aos obtidos para o pó do FM2 e para a vermiculita expandida. O sexteto com menor área (17,0%) apresenta uma largura de linha simétrica de $\Gamma = 1,23$ mm/s e parâmetros hiperfinos compatíveis com os parâmetros do S1 e do S2 observados no FM2 e o sexteto referente à impureza de hematita presente na vermiculita que não foi possível distinguir nesta configuração experimental. O segundo sexteto era assimétrico, apresentou largura de linha média $\Gamma = 0,69$ mm/s e área relativa de 25,1%. Com maior campo hiperfino e menor deslocamento isomérico apresenta parâmetros compatíveis ao sexteto de maior campo

hiperfino observado no FM2. As fases ajustadas com os dubletos representam os parâmetros relativos à vermiculita.

A VFM2-1 (Figura 5.18) também foi ajustada com dois dubletos e dois sextetos. Os dois dubletos apresentaram parâmetros coerentes aos da vermiculita. O sexteto com maior campo hiperfino e menor deslocamento isomérico apresenta parâmetros compatíveis com o sexteto de maior campo hiperfino observados no FM2. O sexteto com menor campo hiperfino corresponderia ao sexteto S1 e S2 do FM2 e o sexteto referente à impureza da hematita presente na vermiculita.

Os dubletos da amostra VFM2-1 apresentaram uma área relativa praticamente igual quando comparados com os dubletos da amostra VFM2-24, neste caso o tempo de exposição da vermiculita expandida ao FM2 não parece ter influenciado na adsorção do FM2 na matriz. Os compostos VFM2-24 e VFM2-1 apresentaram larguras de linha compatíveis com seus precursores, mas observamos que o sexteto com menor campo hiperfino da amostra VFM2-24 apresentou um desvio quadrupolar maior. Para este conjunto de amostras, a modificação deste parâmetro parece estar relacionada a dois possíveis fatos: o tempo de contato e o diâmetro maior das nanopartículas. Pois imaginamos que as lamelas da vermiculita tenham uma largura aproximadamente fixa, introduzindo nanopartículas com diâmetro maior o contato das nanopartículas entre si seria maior. Neste caso não observamos uma maior adsorção de nanopartículas na matriz de vermiculita em função do tempo. Porém, o longo tempo em que o material ficou em atrito constante pode ter favorecido distorções dos sítios cristalinos das nanopartículas. As percentagens obtidas dos ajustes Mössbauer a nitrogênio líquido da vermiculita tratada com FM2 variaram quando comparadas com as percentagens obtidas deste material à temperatura ambiente, fato este que relacionamos aos fatores de relaxação térmica. Comparando o valor do desdobramento/desvio quadrupolar à temperatura de nitrogênio líquido (77 K) dos nanocompósito a temperatura ambiente, observamos que praticamente não houve uma variação. Os parâmetros hiperfinos (deslocamento isomérico, desdobramento/desvio quadrupolar e campo hiperfino) associados ao nanocompósito VFM2-24 e VFM2-1 quando comparado a vermiculita expandida e ao FM2 tiveram pouca variação.

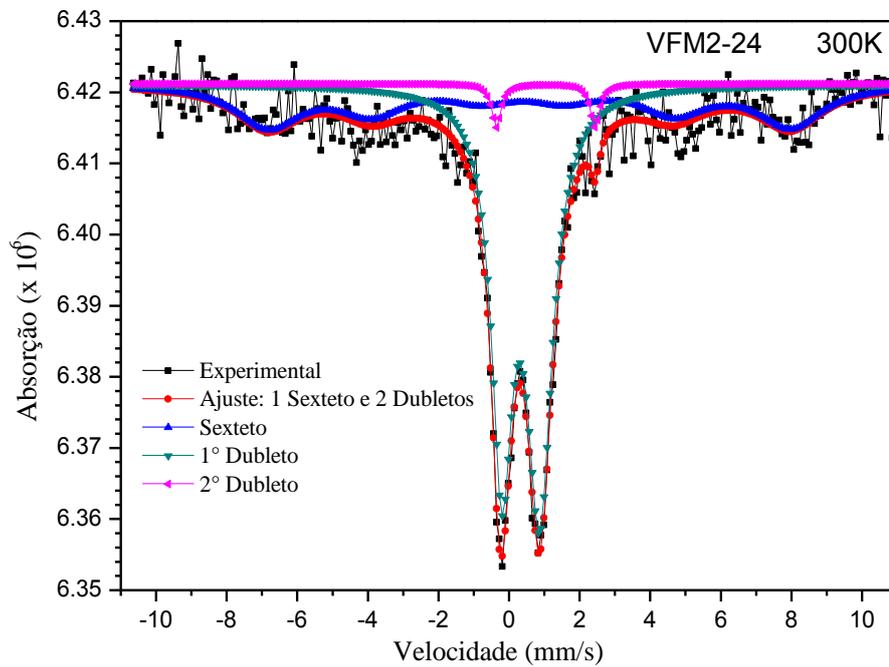


Figura 5.15 – Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da vermiculita expandida tratada com FM2 por 24 horas (VFM2-24).

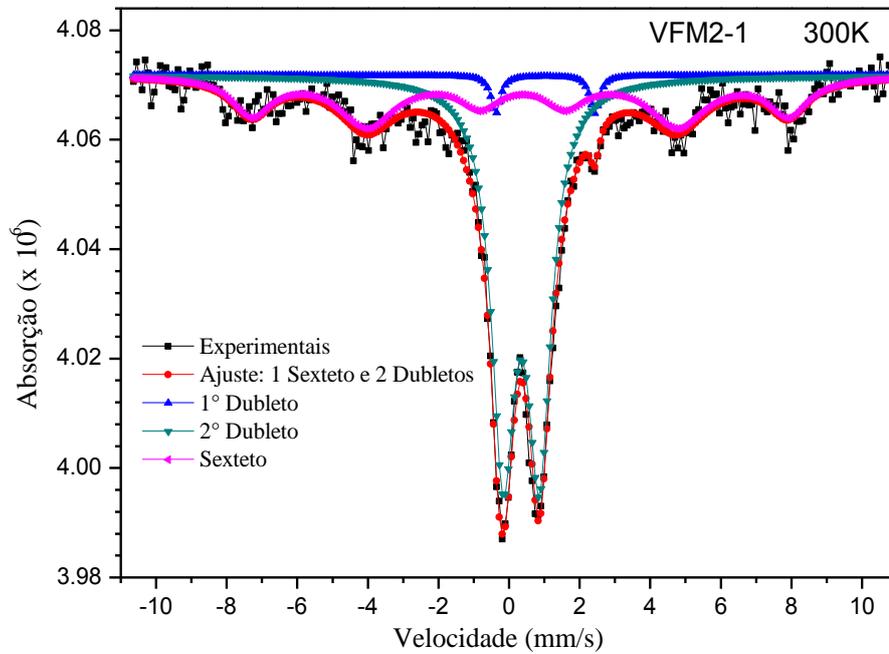


Figura 5.16 – Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da vermiculita expandida tratada com FM2 por uma hora (VFM2-1).

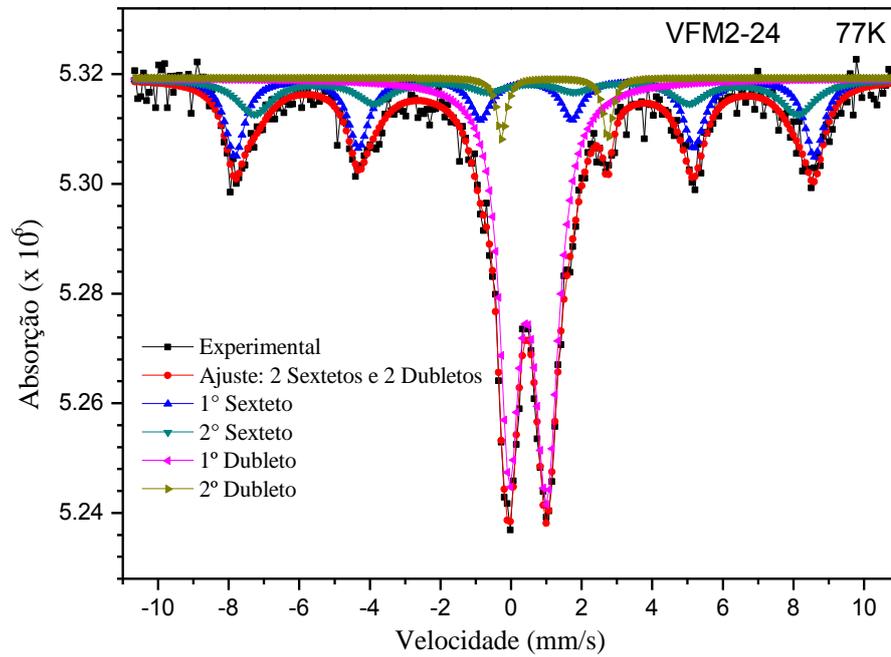


Figura 5.17 – Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido da vermiculita expandida tratada com FM2 por 24 horas (VFM2-24).

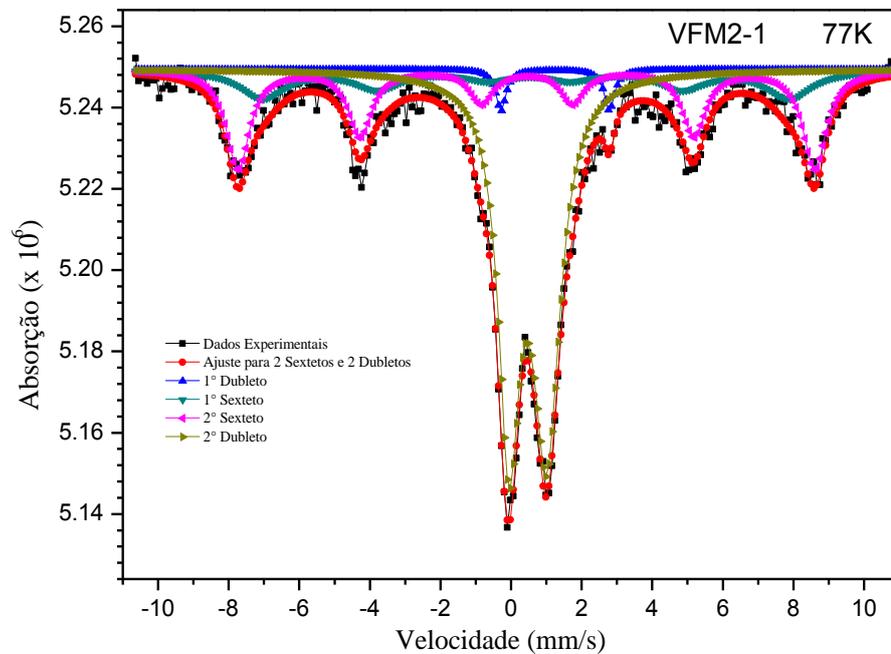


Figura 5.18 – Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido da vermiculita expandida tratada com FM2 por uma hora (VFM2-1).

Tabela 5.4 – Parâmetros hiperfinos Mössbauer relacionados à VFM2-24 e VFM2-1. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao ferro metálico (α -Fe); QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A (%) = área relativa; S = sexteto. As incertezas estimadas são $\pm 0,02$ mm/s e $\pm 1,0$ kOe. O erro das áreas espectrais é estimado em no máximo 2%.

T (K)	Amostra	IS (δ) (mm/s)	QS (Δ) (mm/s)	H (kOe)	Γ (mm/s)	A (%)	Fase/Sítio
300	VFM2-24	0,48	-0,19	460,2	2,19	35,7	γ -Fe ₂ O ₃ α -Fe ₂ O ₃
		0,33	1,07		0,79	61,5	Vermiculita γ -Fe ₂ O ₃
		1,04	2,79		0,31	2,7	Vermiculita
	VFM2-1	1,02	2,80		0,32	2,5	Vermiculita
		0,35	1,03		0,80	60,2	Vermiculita γ -Fe ₂ O ₃
		0,33	-0,11	472,4	1,58	37,4	γ -Fe ₂ O ₃ α -Fe ₂ O ₃
77	VFM2-24	0,41	-0,09	510,4	0,69	25,1	γ -Fe ₂ O ₃
		0,50	-0,15	478,8	1,23	17,0	γ -Fe ₂ O ₃ α -Fe ₂ O ₃
		0,48	1,06		0,82	54,1	Vermiculita
		1,23	3,01		0,32	3,8	Vermiculita
	VFM2-1	1,25	3,07		0,36	2,6	Vermiculita
		0,47	-0,10	463,8	1,56	15,6	γ -Fe ₂ O ₃ α -Fe ₂ O ₃
		0,44	0,02	507,9	0,80	28,4	γ -Fe ₂ O ₃
		0,47	1,06		0,93	53,4	Vermiculita

5.9 Análise dos Nanocompósitos VFMB1-24 e VFMB1-1

O espectro Mössbauer da amostra de vermiculita expandida tratada com FMB1 por 24 horas (VFMB1-24), à temperatura ambiente (Figura 5.19), foi ajustado com um sexteto e dois dubletos. Comparando-se com os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos para o FM1 e para a vermiculita expandida observamos que o dubleto com área relativa de 82,1% era simétrico e apresentou uma largura de linha $\Gamma = 0,97$ mm/s teria mais de uma fase. Ele seria a

soma do dubleto referente à fase predominante da vermiculita e o dubleto do fluido magnético. O outro dubleto também era simétrico, mas com menor percentagem (3,2%), foi ajustado com uma largura de linha $\Gamma = 0,29$ mm/s descreve a fase referente à vermiculita. O sexteto apresentou características de relaxação térmica e uma possível sobreposição de fases que não foi possível distingui-rem nesta esta temperatura. Ele corresponde ao fluido magnético somado à impureza de hematita presente na vermiculita. Ele era assimétrico e também apresentou características de relaxação térmica, apresentou área relativa de 34,9% e largura de linha simétrica de $\Gamma = 0,81$ mm/s.

A amostra VFMB1-1 (Figura 5.20) também foi ajustada com 01 sexteto e 02 dubletos. O dubleto de maior área relativa (86,0%) apresentou largura de linha média $\Gamma = 0,80$ mm/s. Ele seria a soma do dubleto referente à fase predominante da vermiculita e o dubleto do fluido magnético que se encontram no estado relaxado. O outro dubleto apresentou área relativa (4,2%) e largura de linha ($\Gamma = 0,37$ mm/s) menor. Devido aos seus parâmetros hiperfinos foi associado à vermiculita. O sexteto com área relativa de 9,8% foi ajustado com larguras de linha simétrica ($\Gamma = 0,51$ mm/s) e associado ao fluido magnético que estão no estado bloqueado somado à impureza da hematita presente na vermiculita.

À temperatura de nitrogênio líquido (77 K) o espectro Mössbauer da VFMB1-24 (Figura 5.21) foi ajustado com dois dubletos e dois sextetos. Comparando estes ajustes Mössbauer aos obtidos para o pó do FM1 e para a vermiculita expandida. O sexteto com maior área (45,0%) apresenta uma largura de linha assimétrica de $\Gamma = 1,53$ mm/s e parâmetros hiperfinos compatíveis com os parâmetros do S1 e do S2 observados no FM1 e o sexteto referente à impureza da hematita presente na vermiculita. O segundo sexteto era simétrico e apresentou largura de linha $\Gamma = 0,60$ mm/s e área relativa de 12,9%. Com maior campo hiperfino e menor deslocamento isomérico também apresenta parâmetros compatíveis com o sexteto de maior campo hiperfino observado no FM1. As fases ajustadas com os dubletos representam os parâmetros relativos à vermiculita.

A VFMB1-1 (Figura 5.22) também foi ajustada com dois dubletos e dois sextetos, e os dois dubletos apresentaram parâmetros coerentes aos encontrados para a vermiculita. O sexteto com menor campo hiperfino apresenta parâmetros compatíveis com os parâmetros do S1 e do S2 observados no FM1 e o sexteto referente à impureza da hematita presente na vermiculita. O segundo sexteto com maior campo hiperfino e deslocamento isomérico também apresenta parâmetros compatíveis com o sexteto de maior campo hiperfino do FM1.

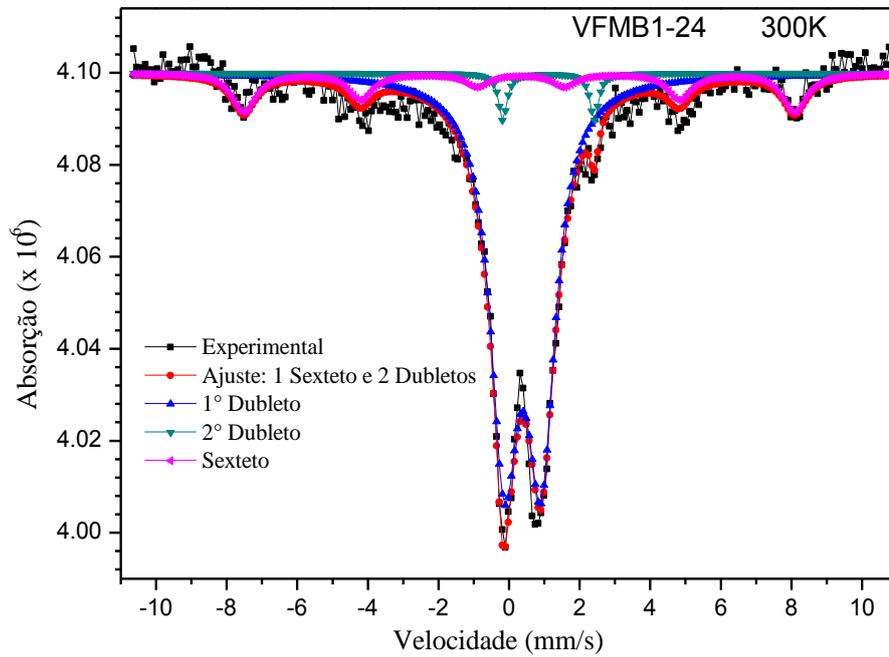


Figura 5.19 – Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da vermiculita expandida tratada com FMB1 por 24 horas (VFMB1-24).

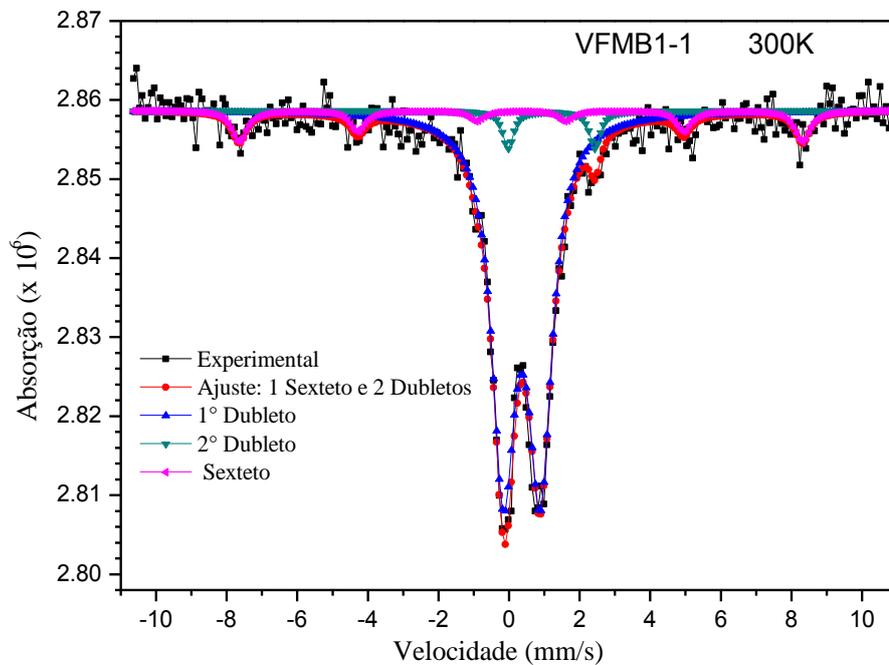


Figura 5.20 – Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da vermiculita expandida tratada com FMB1 por uma hora (VFMB1-1).

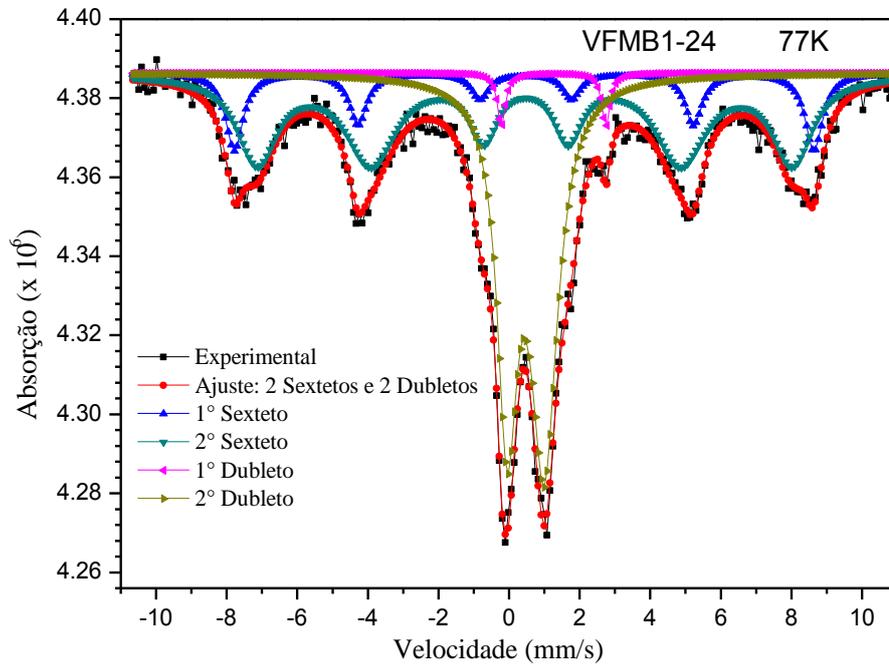


Figura 5.21 – Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido da vermiculita expandida tratada com FMB1 por 24 horas (VFMB1-24).

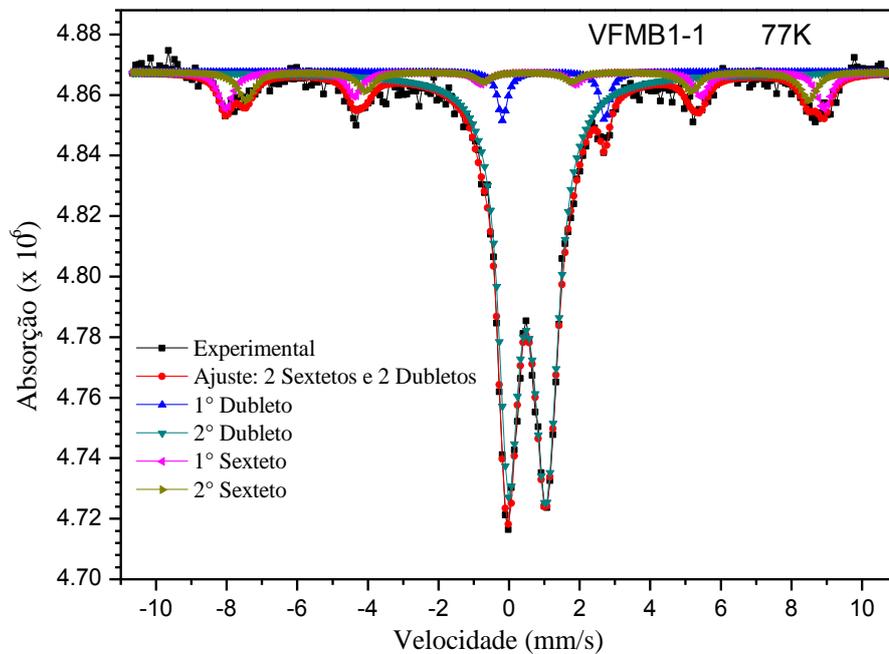


Figura 5.22 – Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido da vermiculita expandida tratada com FMB1 por uma hora (VFMB1-1).

Tabela 5.5 – Parâmetros hiperfinos Mössbauer relacionados à VFMB1-24 e VFMB1-1. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao ferro metálico (α -Fe); QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A (%) = área relativa; S = sexteto. As incertezas estimadas são $\pm 0,02$ mm/s e $\pm 1,0$ kOe. O erro das áreas espectrais é estimado em no máximo 2%.

T (K)	Amostra	IS (δ) (mm/s)	QS (Δ) (mm/s)	H (kOe)	Γ (mm/s)	A (%)	Fase/Sítio
300	VFMB1-24	0,39	1,04		0,97	82,1	Vermiculita γ -Fe ₂ O ₃
		1,12	2,59		0,29	3,2	Vermiculita
		0,30	0,02	485,1	0,81	14,7	γ -Fe ₂ O ₃ α -Fe ₂ O ₃
	VFMB1-1	0,36	1,04		0,80	86,0	Vermiculita γ -Fe ₂ O ₃
		1,20	2,46		0,37	4,2	Vermiculita
		0,33	0,00	495,9	0,51	9,8	γ -Fe ₂ O ₃ α -Fe ₂ O ₃
77	VFMB1-24	0,45	-0,04	510,4	0,60	12,9	α -Fe ₂ O ₃
		0,46	-0,06	471,4	1,53	45,0	γ -Fe ₂ O ₃ α -Fe ₂ O ₃
		1,26	2,96		0,27	2,0	Vermiculita
		0,47	1,05		0,80	40,1	Vermiculita
	VFMB1-1	1,26	2,89		0,33	4,2	Vermiculita
		0,52	1,06		0,75	77,7	Vermiculita
		0,49	0,08	527,0	0,49	9,7	α -Fe ₂ O ₃
		0,53	0,04	495,5	0,56	8,5	γ -Fe ₂ O ₃ α -Fe ₂ O ₃

Os dubletos da amostra VFMB1-1 apresentaram uma área relativa maior quando comparados com os dubletos da amostra VFMB1-24, relacionamos estas informações ao tempo de exposição da vermiculita expandida ao fluido magnético. Os compósitos VFMB1-24 e VFMB1-1 apresentaram larguras de linha compatíveis com seus precursores, porém comparando os compósitos, o VFMB1-1 apresentou uma largura de linha menor. Associamos esta informação à melhora na cristalização das nanopartículas em função da funcionalização com uma bicamada de ácido oleico e ácido láurico. Visto que aparentemente o processo de adsorção e o tempo de contato entre os precursores pareceu não interferir na estrutura

cristalina das nanopartículas. As percentagens obtidas dos ajustes Mössbauer a nitrogênio líquido das amostras VFMB1-24 e VFMB1-1 variaram quando comparadas com as percentagens obtidas deste nanocompósito à temperatura ambiente, fato este que relacionamos aos fatores de relaxação térmica observados nos compósitos a temperatura ambiente. Comparando o valor do desdobramento/desvio quadrupolar à temperatura de nitrogênio líquido (77 K) com o nanocompósito a temperatura ambiente, observamos que praticamente não houve uma variação. Os parâmetros hiperfinos (deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e campo hiperfino) associados ao nanocompósito VFMB1-24 e VFMB1-1 quando comparado a vermiculita expandida praticamente não variaram, mas quando comparamos ao FM1 observamos que houve uma melhora na estrutura cristalina a qual relacionamos a proteção que a bicamada formou nas nanopartículas como apresentados na Tabela 5.5.

5.10 Análise dos Nanocompósitos VFMB2-24 e VFMB2-1

O espectro Mössbauer da amostra de vermiculita tratada com FMB2 por 24 horas (VFMB2-24), à temperatura ambiente (Figura 5.23), foi ajustado com um sexteto e dois dubletos. Comparando-se com os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos para o FM2 e para a vermiculita expandida supomos que o dubleto simétrico com área relativa de 57,4% e largura de linha média $\Gamma = 0,88\text{mm/s}$ teria mais de uma fase. Ele seria a soma do dubleto referente à fase predominante da vermiculita e o dubleto do fluido magnético. O outro dubleto também era simétrico, mas com menor percentagem (3,2%), foi ajustado com uma largura de linha $\Gamma = 0,31\text{ mm/s}$ descreve a fase referente à vermiculita. O sexteto apresentou características de relaxação térmica e uma possível sobreposição de fases que não foi possível distinguir nesta temperatura. Ele corresponde à parte da distribuição das nanopartículas do fluido magnético que estão no estado bloqueado somado à impureza de hematita presente na vermiculita. Ele era simétrico e apresentou área relativa de 39,4% e uma largura de linha média de $\Gamma = 1,80\text{ mm/s}$.

A amostra VFMB2-1 (Figura 5.24) também foi ajustada com 01 sexteto e 02 dubletos. O dubleto de maior área relativa (77,2%) apresentou largura de linha média $\Gamma = 0,77\text{ mm/s}$ também foi associado à vermiculita e as nanopartículas de maghemita do fluido magnético no estado desbloqueado. O outro dubleto apresentou área relativa (4,0%) e larguras de linha ($\Gamma = 0,33\text{ mm/s}$) menores foi associado à vermiculita. O sexteto com área relativa de 18,8% foi

ajustado com larguras de linha simétricas médias ($\Gamma = 1,02$ mm/s) corresponde à parte da distribuição das nanopartículas do fluido magnético que estão no estado bloqueado somado à impureza de hematita presente na vermiculita.

À temperatura de nitrogênio líquido (77 K) o espectro Mössbauer da VFMB2-24 (Figura 5.25) foi ajustado com dois dubletos e dois sextetos. Comparando estes ajustes Mössbauer aos obtidos para o pó do FM2 e para a vermiculita expandida. Os sextetos observados nesta amostra apresentam área relativa muito próxima. Com maior campo hiperfino e menor deslocamento isomérico o sexteto com área relativa de 28,4% apresenta uma largura de linha simétrica de $\Gamma = 1,18$ mm/s. Seus parâmetros hiperfinos são compatíveis com os parâmetros do sexteto com maior campo hiperfino observados no FM2. O segundo sexteto também simétrico apresentou largura de linha $\Gamma = 0,65$ mm/s e área relativa de 27,6%. Com menor campo hiperfino e maior deslocamento isomérico apresenta parâmetros compatíveis com os de S1 e do S2 observados no FM2 e à impureza da hematita presente na VE. As fases ajustadas com os dubletos representam os parâmetros relativos à vermiculita.

A VFMB2-1 (Figura 5.26) também foi ajustada com dois dubletos e dois sextetos, e os dois dubletos apresentaram parâmetros coerentes aos encontrados para a vermiculita. Os sextetos observados nesta amostra apresentam área relativa diferente e largura de linha muito próximas, como apresentados na Tabela 5.6. O sexteto com menor campo hiperfino apresenta parâmetros compatíveis com os parâmetros do S1 e do S2 observados no FM2 e o sexteto referente à impureza de hematita presente na VE. O segundo sexteto com maior campo hiperfino apresenta parâmetros compatíveis com os do sexteto com maior campo hiperfino do FM2.

Os dubletos da amostra VFMB2-1 apresentaram uma área relativa maior quando comparados com os dubletos da amostra VFMB2-24, fato este que relacionamos ao tempo de exposição da vermiculita expandida ao fluido magnético. Os compósitos VFMB2-24 e VFMB2-1 apresentaram larguras de linha compatíveis com seus precursores, porém comparando os compósitos, o VFMB2-1 apresentou uma largura de linha menor para os sextetos. Associamos esta informação à proteção da estrutura cristalina das nanopartículas funcionalizadas com uma bicamada de ácido oleico e ácido láurico e também ao tempo de contato entre os precursores. As percentagens obtidas dos ajustes Mössbauer a nitrogênio líquido da VFMB2-24 e VFMB2-1 variaram quando comparadas com as percentagens obtidas deste material à temperatura ambiente, fato este que relacionamos aos fatores de relaxação térmica observados nos compósitos a temperatura ambiente. Comparando o valor do

desdobramento/desvio quadrupolar à temperatura de nitrogênio líquido (77 K) dos nanocompósito a temperatura ambiente, observamos que praticamente não houve uma variação. Os parâmetros hiperfinos (deslocamento isomérico, desdobramento/desvio quadrupolar e campo hiperfino) associados ao nanocompósito VFMB2-24 e VFMB2-1 quando comparado a vermiculita expandida praticamente não variaram, mas quando comparamos ao FM2 observamos que houve uma melhora na estrutura cristalina a qual associamos a proteção da superfície da nanopartícula com a bicamada.

Tabela 5.6 – Parâmetros hiperfinos Mössbauer relacionados à VFMB2-24 e VFMB2-1. T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao ferro metálico (α -Fe); QS = desdobramento quadrupolar; H = campo hiperfino; A (%) = área relativa; S = sexteto. As incertezas estimadas são $\pm 0,02$ mm/s e $\pm 1,0$ kOe. O erro das áreas espectrais é estimado em no máximo 2%.

T (K)	Amostra	IS (δ) (mm/s)	QS (Δ) (mm/s)	H (kOe)	Γ (mm/s)	A (%)	Fase/Sítio
300	VFMB2-24	0,38	1,08		0,88	57,4	Vermiculita γ -Fe ₂ O ₃
		0,45	-0,05	442,3	1,80	39,4	γ -Fe ₂ O ₃ α -Fe ₂ O ₃
		1,25	2,66		0,31	3,2	Vermiculita
	VFMB2-1	0,37	1,04		0,77	77,2	Vermiculita γ -Fe ₂ O ₃
		1,09	2,57		0,33	4,0	Vermiculita
		0,30	0,09	488,9	1,02	18,8	γ -Fe ₂ O ₃ α -Fe ₂ O ₃
77	VFMB2-24	0,43	-0,04	508,9	0,65	27,6	γ -Fe ₂ O ₃
		0,45	-0,08	471,6	1,18	28,4	γ -Fe ₂ O ₃ α -Fe ₂ O ₃
		0,48	1,07		0,96	42,0	Vermiculita
		1,24	2,97		0,32	2,0	Vermiculita
	VFMB2-1	0,48	-0,09	524,6	0,49	11,5	γ -Fe ₂ O ₃
		0,55	0,14	494,8	0,56	6,9	γ -Fe ₂ O ₃ α -Fe ₂ O ₃
		0,51	1,05		0,88	77,1	Vermiculita
		1,28	2,99		0,35	4,6	Vermiculita

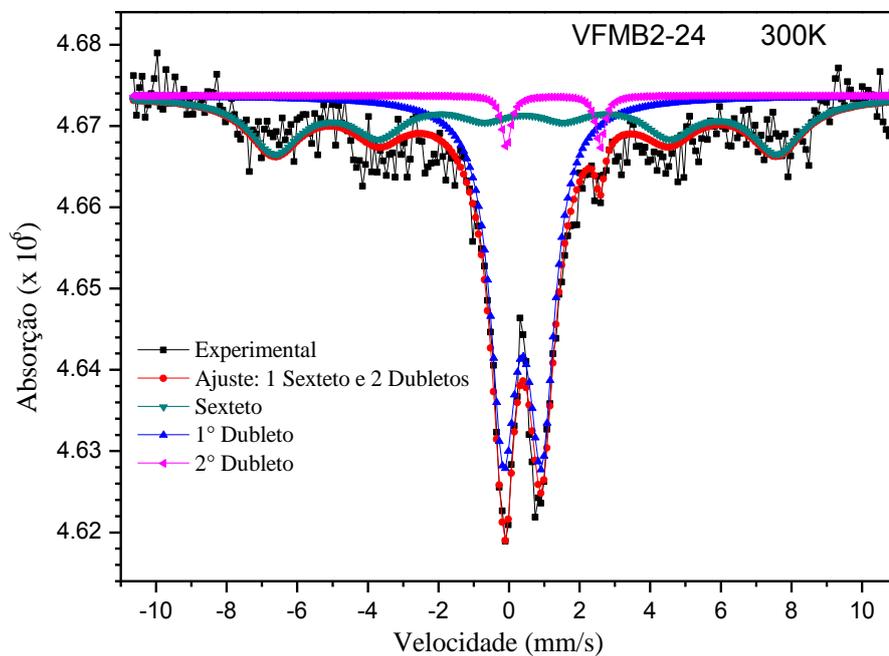


Figura 5.23 – Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da vermiculita expandida tratada com FMB2 por 24 horas (VFMB2-24).

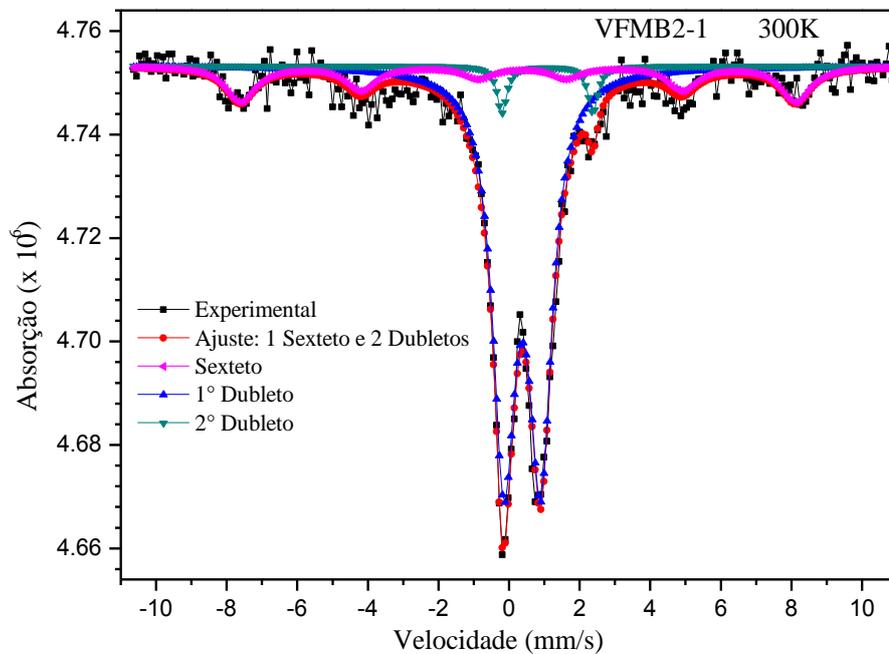


Figura 5.24 – Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da vermiculita expandida tratada com FMB2 por uma hora (VFMB2-1).

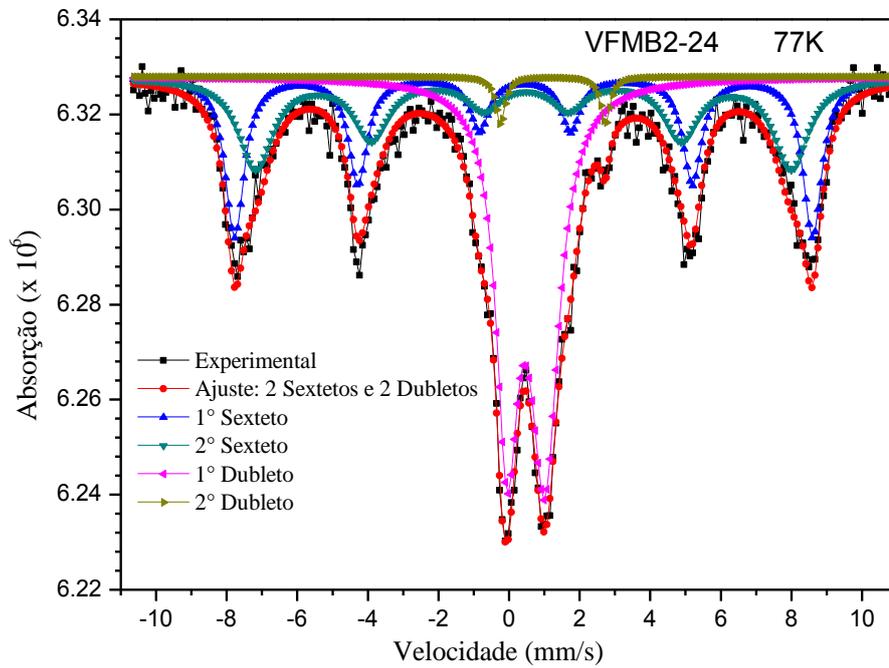


Figura 5.25 – Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido da vermiculita expandida tratada com FMB2 por 24 horas (VFMB2-24).

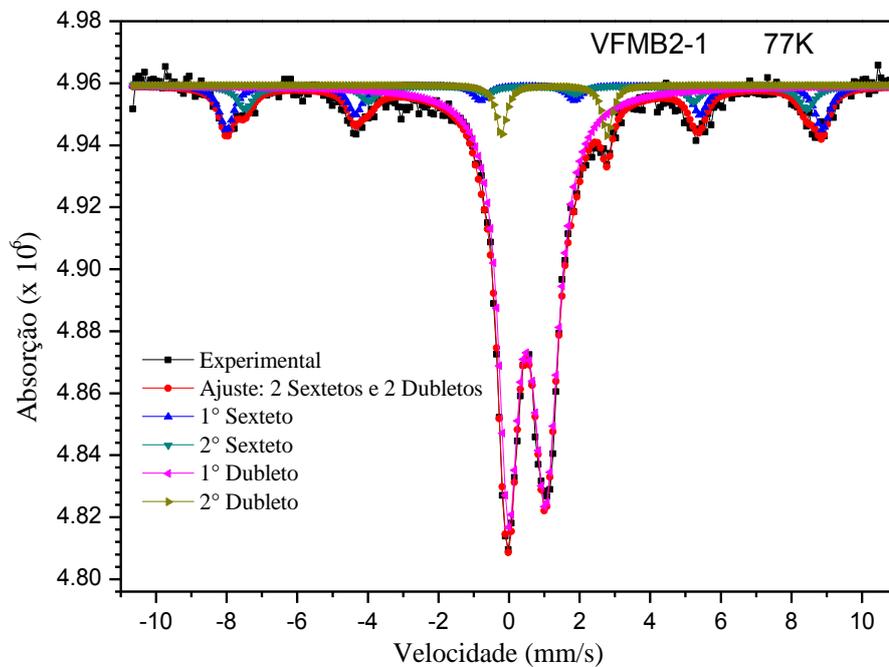


Figura 5.26 – Espectro Mössbauer a nitrogênio líquido da vermiculita expandida tratada com FMB2 por uma hora (VFMB2-1).

Para todas as amostras observamos que o campo hiperfino do nanocompósito aumentou com a diminuição da temperatura a nitrogênio líquido para os dois nanocompósitos analisados como esperado. Observamos um aumento no valor do deslocamento isomérico associado aos nanocompósitos com a diminuição da temperatura, o que está de acordo com a literatura.

5.11 Ressonância Magnética

Ressonância Magnética é um fenômeno observado em sistemas que possuem momento magnético eletrônico ou nuclear. O termo ressonância indica que a frequência de um campo oscilante aplicado e a frequência do sistema magnético em estudo está em sintonia, então a amostra absorverá a energia da radiação. A ressonância é caracterizada por uma linha de absorção, cuja largura dá informações sobre mecanismos microscópicos de relaxação das excitações do sistema magnético em estudo. As diferenças básicas entre os diversos tipos de ressonância estão na faixa de frequência utilizada. No caso de Ressonância Magnética Nuclear trabalha-se na região de radiofrequência (MHz – excitação de spin nuclear), enquanto que em Ressonância Eletrônica usa-se a frequência de micro-ondas (GHz – excitação de spin eletrônico). A Ressonância Magnética Nuclear é baseada no conceito que muitos núcleos atômicos possuem um momento magnético, e, portanto, se comporta como um dipolo magnético, já a Ressonância Eletrônica é uma técnica na qual a radiação é absorvida por átomos que possuem elétrons com spins desemparelhados, quando estes são submetidos a um campo magnético.

5.12 Fenomenologia da Ressonância Ferromagnética

Quando uma amostra de material ferromagnético (ou mesmo paramagnético) é colocada no centro de uma cavidade ressonante de micro-ondas, na presença de um campo magnético externo homogêneo e constante \vec{H} , os momentos magnéticos $\vec{\mu}$ da amostra sofrerão um torque devido à presença do campo magnético \vec{H} e passarão a precessionar em torno deste, de acordo com a Equação (YALÇIN, 2013):

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{H}, \quad (5.11)$$

onde $\gamma = g\mu_B/\hbar$ é a razão giromagnética (no sistema gaussiano de unidades), g é o fator de espalhamento espectroscópico (similar ao fator- g de Landé), μ_B é o magnéton de Bohr e \hbar é a constante de Planck. Esta expressão representa o movimento do momento magnético ($\vec{\mu}$). O movimento de momento magnético forma um cone relacionado com \vec{H} quando o ângulo θ do momento magnético e o campo magnético externo não mudam como representado na Figura 5.27. Portanto, no tempo (dt), a ponta do vetor ($\vec{\mu}$) move um ângulo ($\gamma H/2\pi$). Esta frequência, $\nu = \omega/2\pi = \gamma H/2\pi$ é chamada frequência de Larmor. Em geral, esta frequência de Larmor é usada na forma $\nu = \gamma H$ na literatura (YALÇIN, 2013).

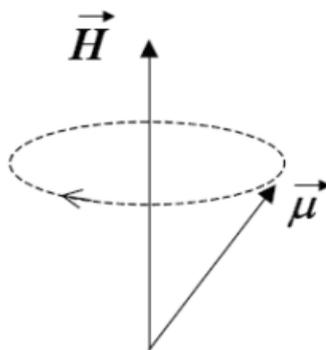


Figura 5.27 – Precessão do momento magnético ($\vec{\mu}$) em torno do campo magnético (\vec{H}) aplicado.

5.13 Ressonância Ferromagnética

Formalmente, a condição de ressonância é a mesma utilizada para o caso ferromagnético e paramagnético. Entretanto, no tratamento da ressonância ferromagnética, além das interações Zeeman, devem-se considerar também as interações magnéticas e as diversas contribuições de anisotropia magnética.

A energia de interação entre o momento magnético de um elétron \vec{S} em um ambiente isotrópico e um campo magnético externo \vec{H} é dada pelo termo Zeeman:

$$H_{Zeeman} = g\mu_{\beta}\vec{S} \cdot \vec{H}. \quad (5.12)$$

Na Equação 5.11 o fator- g , ou fator de desdobramento espectroscópico, surge da intensidade do acoplamento spin-órbita no sistema de spins. De uma forma mais geral, o fator- g é dado pela fórmula de Landé (YALÇIN, 2013):

$$g = 1 + \frac{S(S + 1) - L(L + 1) + J(J + 1)}{2J(J + 1)}, \quad (5.13)$$

onde J é o momento angular total, S é o momento angular de spin e L é o momento angular orbital do centro magnético.

Após aplicação do campo magnético (supondo um sistema de dois níveis), surgem dois estados com energias distintas, Figura 5.28, cuja diferença de energia é dada por $\Delta E = g\mu_B H$. A condição de ressonância é então dada por:

$$\hbar\nu = g\mu_B H, \quad (5.14)$$

onde ν a frequência de micro-ondas e ΔE a diferença de energia, ou seja, $\hbar\nu$ é a energia do fóton necessária para induzir a transição entre os estados.

A condição de ressonância pode ser atingida de duas maneiras, a primeira consiste em manter o campo H constante e variar a frequência ν , a segunda em manter a frequência ν constante e variar o campo H . A segunda condição é a preferida experimentalmente por ser mais fácil manter a frequência de micro-ondas fixa e variar a intensidade do campo magnético DC aplicado sobre a amostra. Essa foi a condição utilizada neste trabalho.

Os parâmetros mais importantes fornecidos pelo espectro de Ressonância são o campo de ressonância H_r , a largura de linha pico a pico ΔH_{P-P} e a amplitude do sinal I . Estes parâmetros são obtidos diretamente dos espectros experimentais. O campo de ressonância é o campo magnético que corresponde ao valor máximo da curva de absorção, a largura de linha pico a pico é o valor da separação entre os valores de campo máximo e mínimo da derivada da curva de absorção e a amplitude do sinal pode ser correlacionada com a concentração de spins da amostra, como mostrado na Figura 5.28.

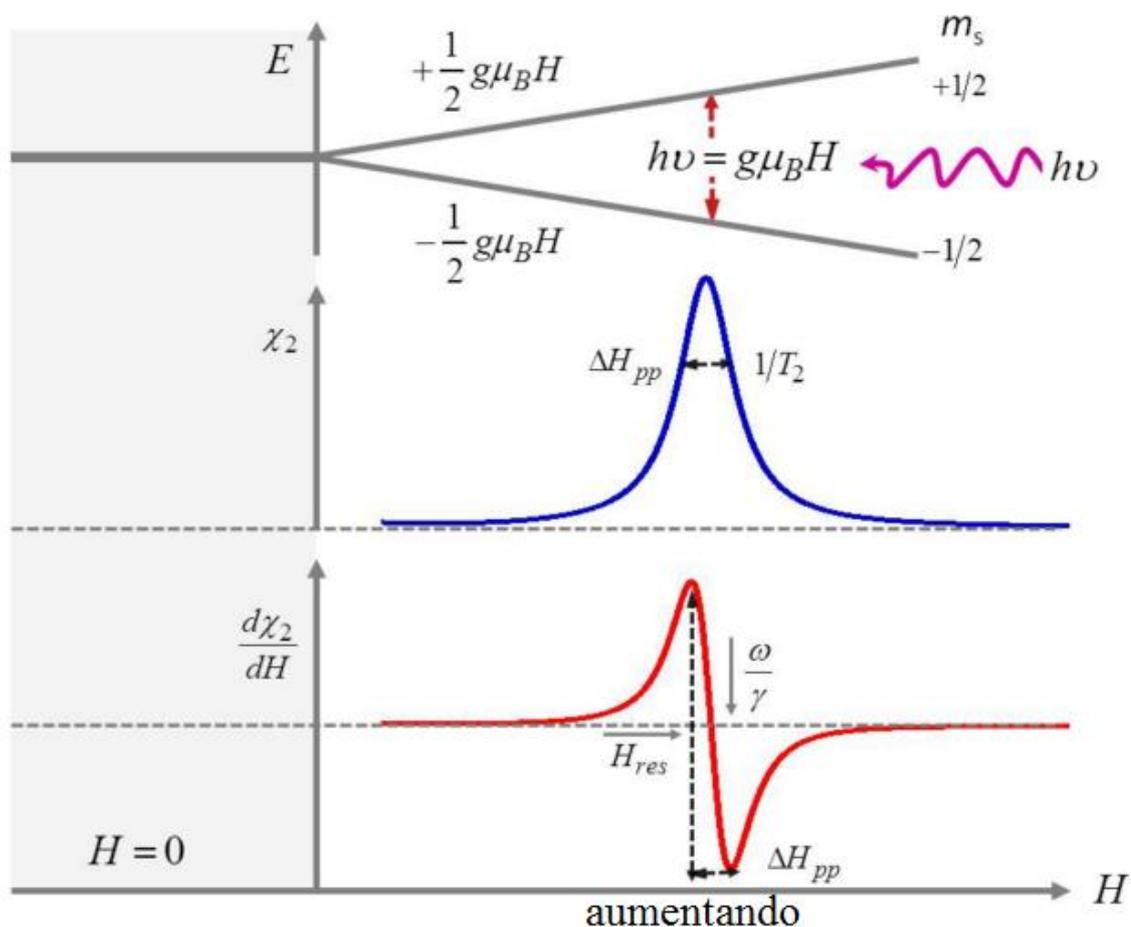


Figura 5.28 – Esquema da ressonância ferromagnética, onde é apresentado os níveis de energia e a ressonância do elétron livre, o espectro de absorção e a primeira derivada do espectro de absorção, todos em unidades arbitrárias. Figura adaptada da referência (YALÇIN, 2013).

As medidas de ressonância ferromagnética estudadas neste trabalho foram obtidas utilizando um espectrômetro Bruker EMX-Plus e um espectrômetro BRUKER ESP-300, esses espectrômetros possui um sistema de fluxo de nitrogênio que permite variar a temperatura da amostra. A Figura 5.29, mostra o arranjo experimental do espectrômetro de ressonância ferromagnética.

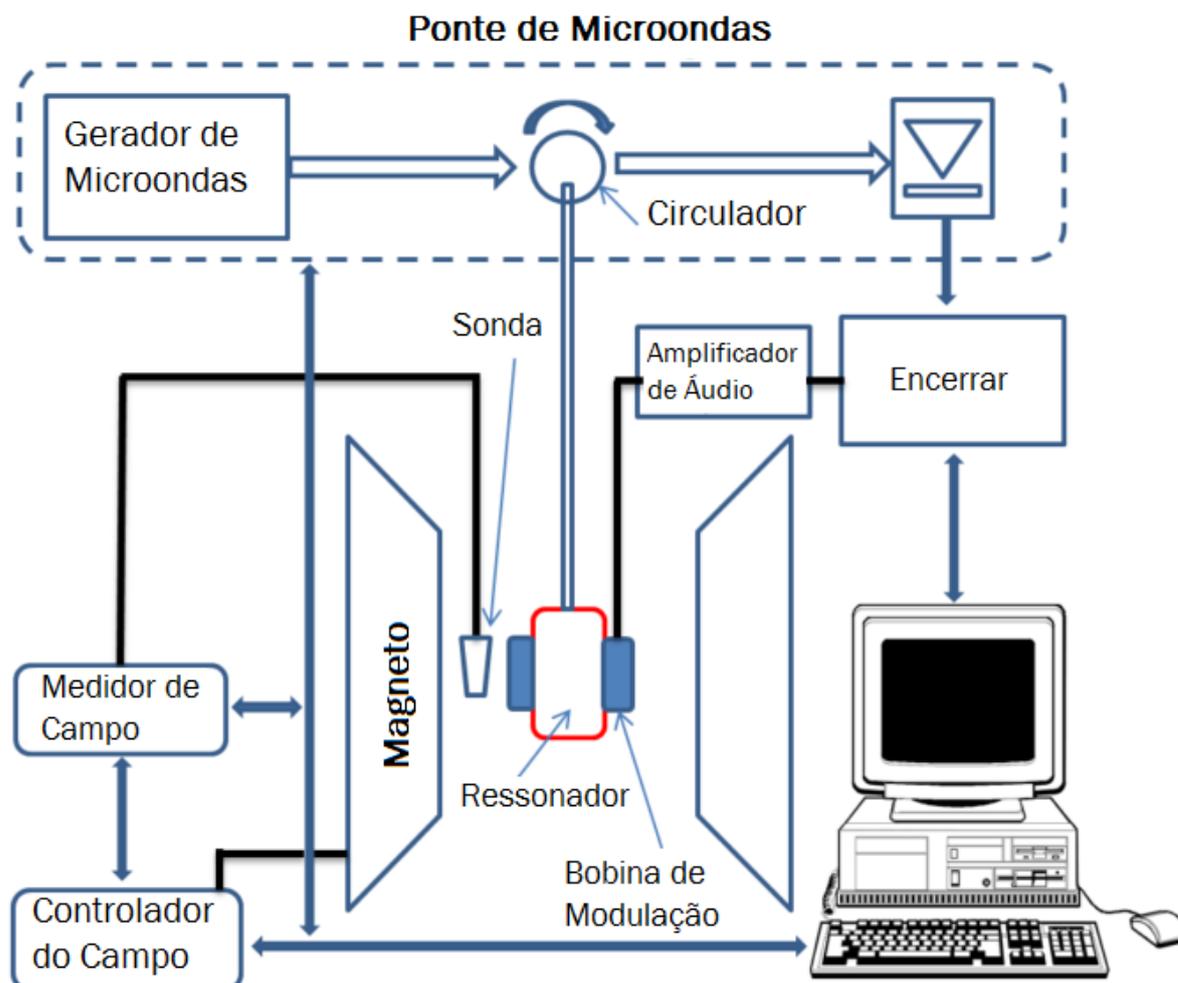


Figura 5.29 – Arranjo experimental simplificado da ressonância magnética. Figura adaptada da referência (YALÇIN, 2013).

No estudo do fluido magnético pela técnica de ressonância magnética, o momento magnético da nanopartículas corresponde, em princípio, à unidade ressonante do sistema. Então, é usual considerar a técnica como uma sonda através da qual informação, tanto sobre o sistema como da partícula em si, podem ser analisadas. Sabemos que a intensidade do campo de ressonância varia com o volume da amostra, temos medidas de materiais na forma de pó e de FM e em nossas análises vamos considerar a forma da linha de ressonância e a intensidade em unidades arbitrárias, assim quando formos fazer uma análise direta dos espectros vamos a princípio normaliza-los.

As medidas foram realizadas na banda-X mostraram que, para as amostras de maghemita presente nos fluidos magnéticos e na amostra em pó, um modo de absorção é excitado pelo campo de micro-ondas. Isto é ilustrado pelos espectros de EPR do FM1, FMB1,

FM2 e FMB2 na Figura 5.30. Os espectros apresentados são a primeira derivada da potência de micro-onda absorvida pela amostra em função do campo magnético estático aplicado. A medida da VE, Figura 5.30, revelou um modo de absorção ressonante (SCHOSSELER; GEHRING, 1996). As medidas realizadas nos compósitos de vermiculita com fluido magnético (VFM1-24, VFM1-1, VFMB1-24, VFMB1-1, VFM2-24, VFM2-1, VFMB2-24, VFMB2-1), Figura 5.30, apresentou dois modos de absorção, um em campos mais baixos como os observados para a vermiculita e outro em campos maiores como os obtidos para a maghemita presente nos fluidos magnéticos. Não foi observada ressonância específica referente às camadas de ácido oleico e ácido láurico.

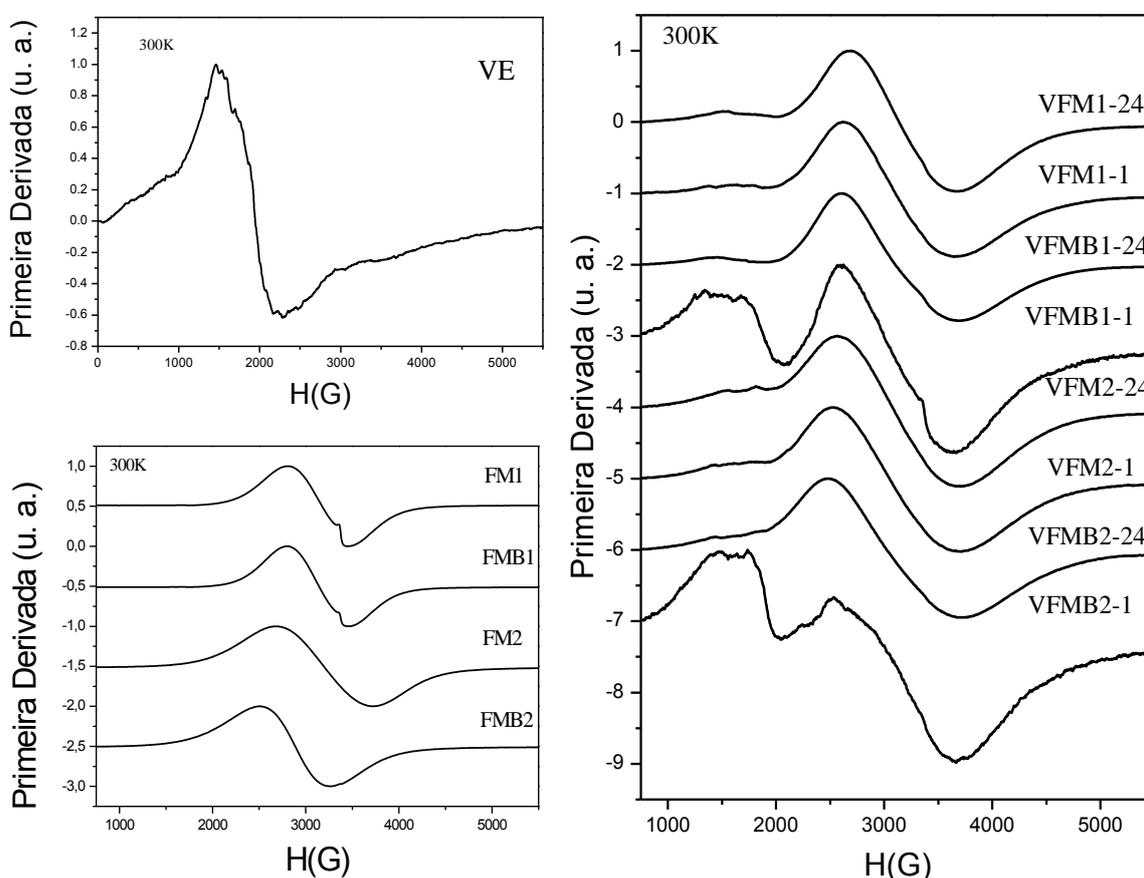


Figura 5.30 – Dados experimentais dos espectros de ressonância magnética das amostras de vermiculita expandida (VE) dos fluidos magnéticos FM1, FMB1, FM2 e FMB2 e dos compósitos VFM1-24, VFM1-1, VFMB1-24, VFMB1-1, VFM2-24, VFM2-1, VFMB2-24 e VFMB2-1 na forma de pó congelado sem campo na temperatura de 300 K.

Nas próximas seções discutiremos as diferenças de forma, posição, largura de linha e intensidade observadas nos espectros experimentais e o que estas diferenças propõem sobre o comportamento da amostra nas medidas de ressonância magnética. Então faremos uma análise com relação à dependência da medida de ressonância magnética em função da

temperatura, da **concentração** de partículas, do **diâmetro**, dos **diferentes tipos** de fluidos magnéticos (*fluido magnético iônico* e *fluido magnético surfactado*) e por fim discorreremos sobre o fenômeno de **irreversibilidade magnética**.

5.14 Estudo da Ressonância em Função da Temperatura

A ressonância magnética tem sido utilizada como uma das principais técnicas de caracterização de materiais magnéticos. Nestes estudos, os parâmetros utilizados na análise dos resultados são a **largura de linha** e o **campo de ressonância** obtidos do envoltório do espectro de ressonância. O Grupo de Nanoestruturas da Universidade de Brasília desenvolveu uma análise por deconvolução do espectro de ressonância de fluidos magnéticos. Que será utilizada para a análise da deconvolução do espectro de ressonância magnética das nanopartículas estudadas neste trabalho.

Os estudos da ressonância independente da orientação angular, em função da temperatura foram realizados para as amostras na forma de fluido FM1 (ZFC e FC), FMB1 (ZFC e FC) e FM2 (ZFC e FC) nas temperaturas de 100 a 300 K; para as amostras na forma de pó FM1, VFM1-24, FMB1, VFMB1-24, VFM2-24, VFMB2-24 e VE nas temperaturas de 100 a 300 K e para as amostras VFM1-1, VFMB1-1, FM2, VFM2-1, FMB2 e VFMB2-1 na temperatura de 300 K.

Em todas as amostras, os espectros obtidos apresentaram dependência com a temperatura, como mostrado na Figura 5.31, desta forma supomos que as interações partícula-partícula apresentam comportamentos distintos em temperaturas abaixo da temperatura ambiente dependendo da forma como o material é apresentado, ou seja, na forma de pó ou de fluido.

5.14.1 Efeitos da Concentração

Visando analisar a influência da concentração de nanopartículas dos fluidos sobre os espectros de ressonância magnética, fizemos medidas para as amostras FM1, FMB1 e FM2 na fase fluida, onde a concentração é de (4,4mg/ml) e nas amostras na forma de pó. A distância entre as partículas influência de forma direta na interação entre elas, esta relação de distância esta relacionada com a concentração de nanopartículas, pois quanto mais concentrado (menos

concentrado) a amostra mais próximas (mais distantes) elas estarão umas das outras. Observamos em nossos materiais uma diferença nos valores dos campos de ressonância quando comparamos os espectros do material na forma de fluido e em pó e também uma pequena diferença nas temperaturas de transição.

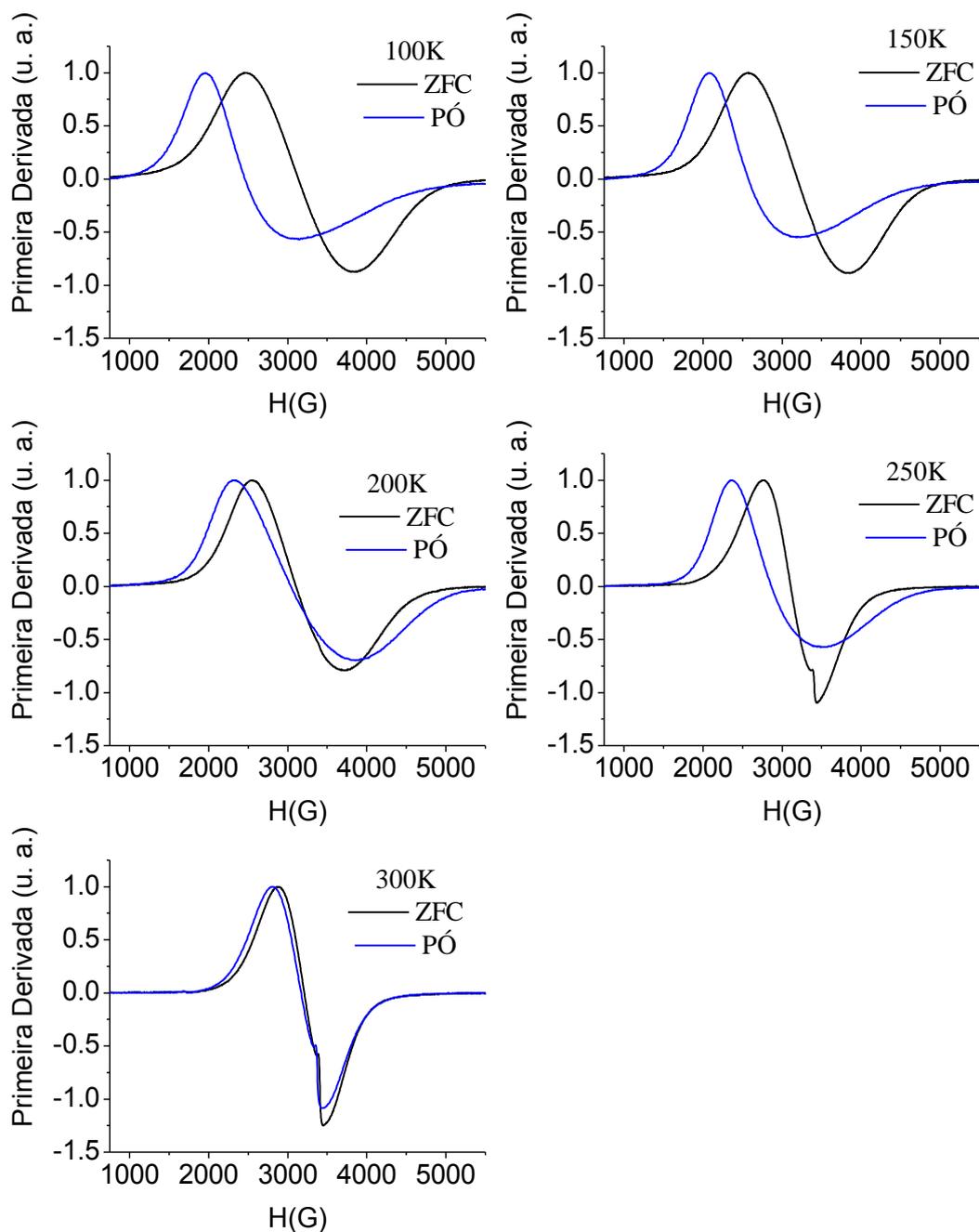


Figura 5.31 – Dados experimentais dos espectros de ressonância magnética do FMI na forma de pó e na forma de fluido magnético ZFC para as temperaturas de 100, 150, 200, 250 e 300 K.

A 300 K a diferença entre os espectros do pó e do fluido magnético da amostra FM1 é pequena e vai aumentando à medida que a temperatura vai diminuindo até 100 K. Conforme baixamos a temperatura, o espectro do pó é mais assimétrico que o do fluido magnético. O campo de ressonância muda à baixa temperatura e essa diferença vai diminuindo à medida que a temperatura aumenta. O deslocamento do campo de ressonância em torno de $g = 2$ quando variamos a temperatura de 100 K a 300 K não há transição estrutural, mas o ordenamento dos momentos magnéticos. Onde este ordenamento se dá devido à interação dos momentos magnéticos das partículas e a interação entre as partículas em função da temperatura causando o deslocamento do campo de ressonância.

5.14.2 Efeito do Diâmetro

Visando analisar a influência do diâmetro físico das nanopartículas das amostras foram sintetizadas dois conjuntos de amostras com diâmetros distintos (FM1/FMB1 e FM2/FMB2). O diâmetro na escala nanométrica é um fator de extrema importância na análise do material, visto que o comportamento magnético é influenciado de forma direta pelo tamanho das nanopartículas. Ele determina quais propriedades magnéticas o material possuirá, se ele possuirá propriedades superparamagnética ou magnética, se ele possuirá monodomínio ou um multidomínio magnético. A ressonância dos fluidos magnéticos é apresentada na Figura 5.32.

Na amostra FM1 a componente de partículas pequenas é bem maior que na amostra FMB1. Na amostra FMB1 as nanopartículas menores dissolveram e cresceram o tamanho das nanopartículas, gerando assim um diâmetro maior. Na amostra FM2 este crescimento não aconteceu de forma significativa porque o diâmetro das nanopartículas já é maior. Esta informação é visualizada na descontinuidade observada na amostra FM1 e FMB1 que não é observada para as amostras FM2 e FMB2. Esta informação também é observada por Mössbauer, visto que na amostra FM1 temos um dubleto superparamagnético com área muito mais expressiva que na amostra FM2.

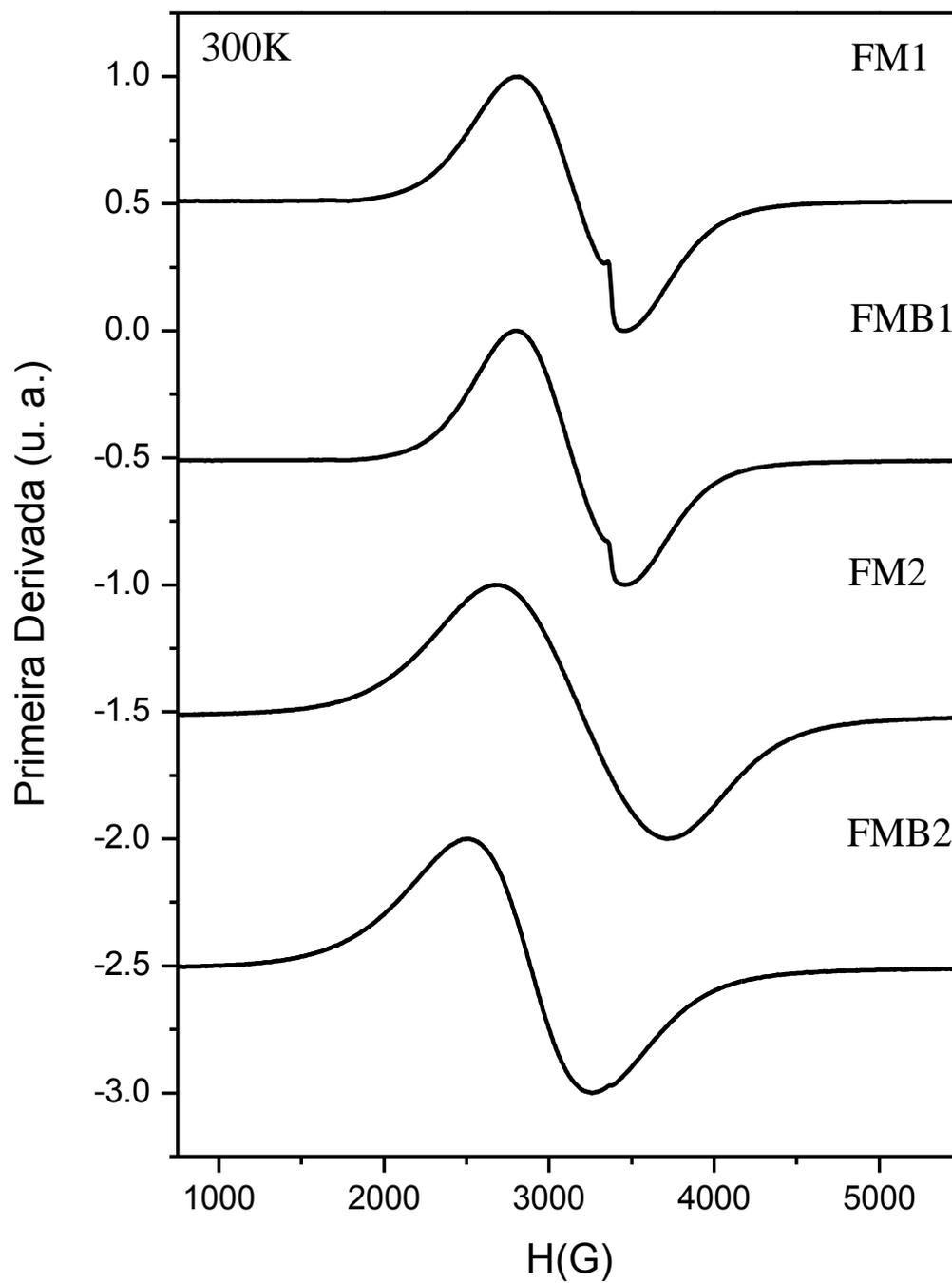


Figura 5.32 – Dados experimentais dos espectros de ressonância magnética da amostra FM1, FMB1, FM2 e FMB2 na forma de pó na temperatura de 300 K.

5.14.3 Efeito do Tipo de Fluido

Visando analisar a influência da funcionalização empregada na superfície das nanopartículas dividimos nossa síntese em duas partes, uma parte foi dispersas em água sem nenhum tratamento na superfície da amostra, na outra parte realizamos uma dupla cobertura sendo a primeira camada de ácido oleico e a segunda camada de ácido láurico e posteriormente as nanopartículas foram dispersas em água. Assim, nosso conjunto de amostra esta composta por FM1/FMB1 e FM2/FMB2.

5.14.4 Irreversibilidade

Quando trabalhamos com coloides magnéticos em medidas de ressonância que variam em função da temperatura, temos que substituir a amostra para cada nova rota de medidas **ZFC** ou **FC** (onde **ZFC** se origina da expressão em inglês *zero field cooled* e significa congelado sem a presença de campo e **FC** da expressão em inglês *field cooled* significa congelado com a presença de campo, que no nosso experimento foi um campo magnético externo de 13500 Gauss).

Segundo Da Silva e Figueiredo Neto (DA SILVA; FIGUEIREDO NETO, 1993) com a variação da temperatura uma agregação em pequena escala que pode modificar a anisotropia das partículas parece surgir. A origem deste processo de agregação pode ser devida a modificação do equilíbrio químico existente entre a solução e as nanopartículas que mantém as suas superfícies eletricamente carregadas. O equilíbrio pode ser perturbado com a variação da temperatura de modo que a superfície de cargas elétricas decresce em alguns aglomerados. Bakuzis (BAKUZIS, 2000) concluiu em seus estudos que a distância de equilíbrio entre as partículas também pode ser afetada a cada ciclo térmico, fortalecendo a conclusão quanto à presença de dímeros com diâmetros diferentes nas condições de temperatura crescente e decrescente.

Portanto, a irreversibilidade observada experimentalmente decorre basicamente da interação das nanopartículas de diferentes diâmetros quando expostas a temperaturas crescentes ou decrescentes. Aparentemente, quando se prepara um fluido magnético aparecem dímeros com partículas de certos tamanhos. O aumento da temperatura rompe esses dímeros e o decrescimento da temperatura pode permitir a formação de outros dímeros com outras densidades de carga superficial específica para a sua estabilidade. É importante ressaltar que a estabilidade do fluido é influenciada de forma complexa pela temperatura, não sendo ainda

completamente estudadas para o caso de coloides magnéticos. Nossas medidas foram realizadas seguindo um protocolo no qual foram utilizadas diferentes alíquotas em cada ciclo térmico, visando evitar o problema da irreversibilidade magneto-térmica nas amostras.

5.15 Análise dos Espectros Experimentais dos Fluidos Magnéticos

Observamos uma diferença nos valores do campo de ressonância quando comparamos as amostras FM1 (PÓ, ZFC e FC) e FMB1 (PÓ, ZFC e FC). Na Figura 5.33 a amostra na forma de PÓ (FM1 e FMB1) a baixa temperatura apresenta campos de ressonância com valores menores que a amostra que foi medida seguindo o protocolo ZFC (FM1 e FMB1). Esta configuração (PÓ) também pode favorecer a formação de aglomerados de partículas, já que nas amostras de fluido a distância entre as partículas são maiores (MORAIS; LARA; TOURINHO, 1996). Relacionamos este baixo valor de campo de ressonância da amostra na forma de PÓ a um campo residual do equipamento de ressonância.

Para as amostras iônicas FM1 (PÓ e ZFC) a temperatura da primeira transição observada ocorre entre 170K. Para o PÓ há um aumento abrupto no campo de ressonância até a temperatura de 210K seguido por uma queda até a temperatura de 260K. Para a ZFC a partir de 170K observamos uma queda no campo de ressonância até a temperatura de 240K. Supomos que esta irregularidade presente nos campos de ressonância seja devido a transições que ocorrem no material devido à polidispersão de tamanho e também ao indicativo da presença de diferentes estruturas magnéticas, a qual pode citar as partículas isoladas e os aglomerados magnéticos (dímeros) como já observado por Leite (LEITE, 2013).

Para a amostra FM1-PÓ em 270K observamos um aumento significativo do campo de ressonância, o qual foi relacionado ao descongelamento dos momentos magnéticos do material, que segue aumentando linearmente com o aumento da temperatura. A partir desta temperatura os momentos magnéticos descongelados se alinham com o campo magnético e os espectros apresentam características similares entre si.

Para a amostra FM1-ZFC em 250K observamos um aumento significativo do campo de ressonância, relacionado ao descongelamento do líquido carreador (H_2O), primeiro as nanopartículas estavam presas, quando o fluido carreador descongelou as partículas ficaram livres para girar.

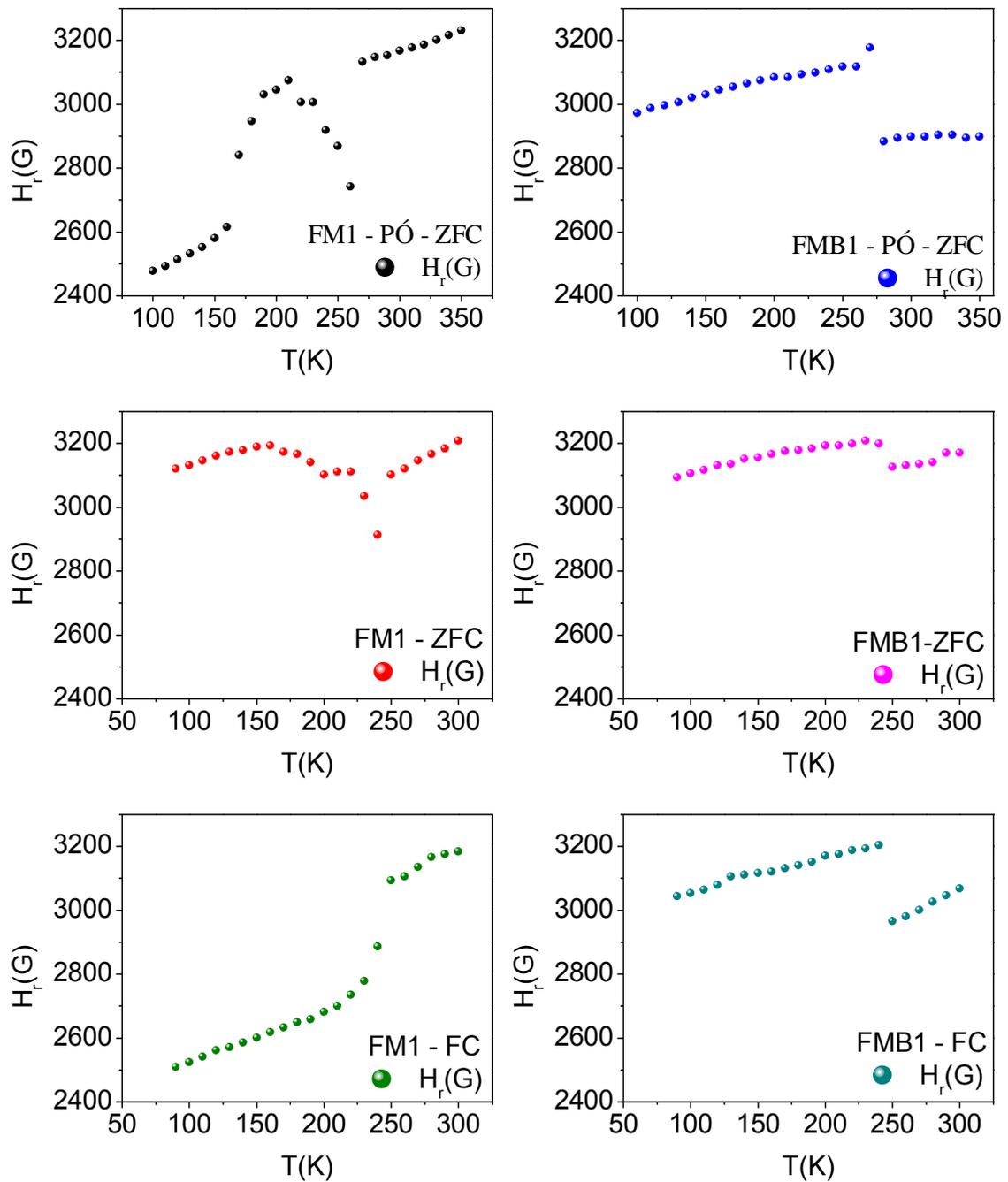


Figura 5.33 – Campo de ressonância em função da temperatura da amostra FM1 e FMB1 nas formas de PÓ, ZFC e FC.

Apesar de eles terem o mesmo comportamento depois do descongelamento a temperatura de transição do PÓ foi 270K e a temperatura de transição do fluido foi 250K aproximadamente. A transição do PÓ acontece a 20K acima da temperatura de transição do

fluido. Enquanto no líquido o que acontece é o descongelamento do fluido carreador (água) no PÓ ocorreu o descongelamento dos momentos magnéticos, que está associado à temperatura de bloqueio. As características observadas no espectro são iguais, porém o fenômeno físico envolvido no processo de descongelamento é diferente.

No PÓ a partícula é fixa e o que está desbloqueando com o aumento da temperatura são os momentos magnéticos. No fluido os momentos magnéticos estão presos, mas o líquido carreador no qual as nanopartículas estão presas começa a descongelar. Desta forma, o momento magnético gira porque a partícula gira. No PÓ vemos a capacidade dos momentos magnéticos girarem mesmo quando as partículas estão fixas. No fluido o que observamos é o giro do momento magnético associado ao movimento da partícula.

Para as amostras surfactadas FMB1 (PÓ e ZFC) as transições a baixa temperatura ocorrem de forma mais linear, como pode ser observado na Figura 5.32, não sendo visível nos espectros descontinuidades no campo de ressonância até a temperatura de 280K para amostras na forma de PÓ e 250K para amostras ZFC. Onde a partir desta temperatura relacionamos a descontinuidade ao desbloqueio dos momentos magnéticos para a amostra PÓ e ao descongelamento do fluido carreador para a amostra ZFC.

Para a amostra FM1-FC as transições ocorridas à baixa temperatura ocorrem de forma linear até 240K, sendo visível apenas uma transição a partir de 250K a qual relacionamos ao descongelamento do fluido carreador onde ouve um aumento do campo de ressonância. Comportamento similar foi observado para FMB1-FC até a temperatura de 240K, onde a partir da temperatura de 250K ouve uma diminuição abrupta do campo de ressonância.

Comparando as amostras FM1 (PÓ, ZFC e FC) com as amostras FMB1 (PÓ, ZFC e FC), observamos que as amostras FM1 apresentaram um aumento do campo de ressonância a partir da temperatura que relacionamos ao descongelamento dos momentos magnéticos para a amostra PÓ e ao descongelamento do líquido carreador para as amostra fluido. Já para as amostras FMB1 ouve uma diminuição nos valores do campo de ressonância, fato este que supomos estar relacionado ao descongelamento do surfactante que esta envolvendo as nanopartículas. Porém, ainda não há uma conclusão para o que gera este efeito no campo de ressonância das amostras.

5.16 Análise dos Espectros Experimentais dos Compósitos Magnéticos

Realizamos duas sínteses de nanopartículas de diâmetros diferentes, que foram divididas em duas partes gerando 04 amostras de fluidos magnéticos (FM1, FMB1, FM2 e FMB2) que foram adsorvidas em vermiculita expandida. A obtenção deste conjunto de amostras era com intuito de observar se variações nos nanocompósitos referentes ao **tamanho** das nanopartículas presentes na matriz de VE, o **tempo** de adsorção das nanopartículas na matriz de vermiculita expandida e saber se o **tratamento** realizado na superfície das nanopartículas interfere na realização da adsorção.

Adsorvermos à vermiculita expandida fluido magnético constituído de nanopartículas de dois **tamanhos** com o objetivo de analisar se a vermiculita possui uma estrutura lamelar onde entrassem nanopartículas de tamanhos específicos de adsorção. Deixamos a vermiculita expandida em contato com o fluido magnético, em um agitador por tombamento, por **01(uma) hora** e por **24 (vinte e quatro) horas**, para analisarmos a influência do **tempo** no processo de adsorção. Foram realizadas medidas em função da temperatura para os compósitos adsorvidos por 24 horas e medidas a temperatura ambiente para os compósitos adsorvidos por 01 hora. As nanopartículas sintetizadas foram divididas em dois grupos. O primeiro formado por nanopartículas *sem cobertura* dispersas em água (FM1 e FM2). O segundo grupo formado por nanopartículas *recobertas por uma bicamada* dispersas em água (FMB1 e FMB2), sendo a primeira camada de ácido oleico e a segunda de ácido láurico, com o objetivo de estudar a influência da funcionalização no processo de adsorção.

A amostra VFM2-24 apresenta campo de ressonância com valores mais baixos que a amostra VFM1-24 a baixas temperaturas. Em 130K VFM2-24 sofre uma transição de fase a qual faz seu campo de ressonância aumentar, depois desta transição o campo de ressonância segue aumentando linearmente com o aumento da temperatura. A amostra VFM1-24 apresenta uma transição de fase também em 130K que causa uma queda no campo de ressonância, vemos um aumento do campo de ressonância em 150K e com isso mantém um aumento linear do campo de ressonância em função da temperatura até 220K, onde observamos outra possível transição de fase.

A amostra VFMB2-24 apresentou campo de ressonância mais baixo que a amostra VFMB1-24. Apresentou pequena descontinuidade na linearidade do campo de ressonância na

temperatura de 150K depois em 200 K e por ultimo em 240K. Já a amostra VFMB1-24 as transições ocorreram de forma linear com o aumento da temperatura.

As amostras tratadas por 24 horas apresentaram valores de campo de ressonância e largura de linha similar (Figura 5.34), o que nos faz pensar que as estruturas incorporadas na vermiculita tenham propriedades similares, que podemos relacionar ao diâmetro das nanopartículas incorporadas na matriz de vermiculita expandida. Fato este que também foi observado por MET.

Supomos que a primeira transição de fase seja devido às transições que ocorrem no material devido à presença de diferentes estruturas magnéticas, as quais podem citar as partículas isoladas e os aglomerados magnéticos (dímeros). A segunda transição supõe ser devido à temperatura de descongelamento dos momentos magnéticos, onde eles se alinham com o campo magnético e a partir desta temperatura os espectros apresentam características similares entre si. O fato das transições nos compósitos ocorrerem de forma linear, nos parece ser mais um indício de que a estrutura da vermiculita expandida filtrou tamanhos específicos que foram então adsorvidos.

Observamos que os campos de ressonância das amostras com cobertura possuem valores mais baixos que os campos de ressonância das amostras sem cobertura para os dois conjuntos de amostra. Porém, a diferença entre os valores do campo de ressonância é maior para as amostras VFM2-24 e VFMB2-24, o que possivelmente pode estar relacionado ao diâmetro das partículas, ou a rota de síntese utilizada. O motivo que justifica essa variação do campo de ressonância das amostras com cobertura ser menor que das amostras sem cobertura, como no caso dos fluidos magnéticos está relacionada à bicamada de ácido oleico e ácido láurico. Porém, como no caso dos fluidos magnéticos, não há uma conclusão sobre o que gera este efeito no campo de ressonância das amostras.

As larguras de linha são muito mais próximas entre os pares que os campos de ressonância, pois os campos de ressonância são muito mais sensíveis às variações de temperatura do sistema. A largura de linha das amostras VFM2-24 e VFMB2-24 são maiores que das amostras VFM1-24 e VFMB1-24 o que se justifica pelo fato das amostras precursoras (FM2 e FMB2) dos compósitos VFM2-24 e VFMB2-24 possuírem um diâmetro maior.

Quando analisamos o tempo de adsorção das nanopartículas na matriz de VE (Figura 5.35) não observamos uma diferença significativa na forma dos espectros para os compósitos de nanopartículas **sem cobertura** (VFM1-24, VFM2-24, VFM1-1 e VFM2-1), o que nos leva a pensar que a superfície iônica das nanopartículas favorece a penetração no material.

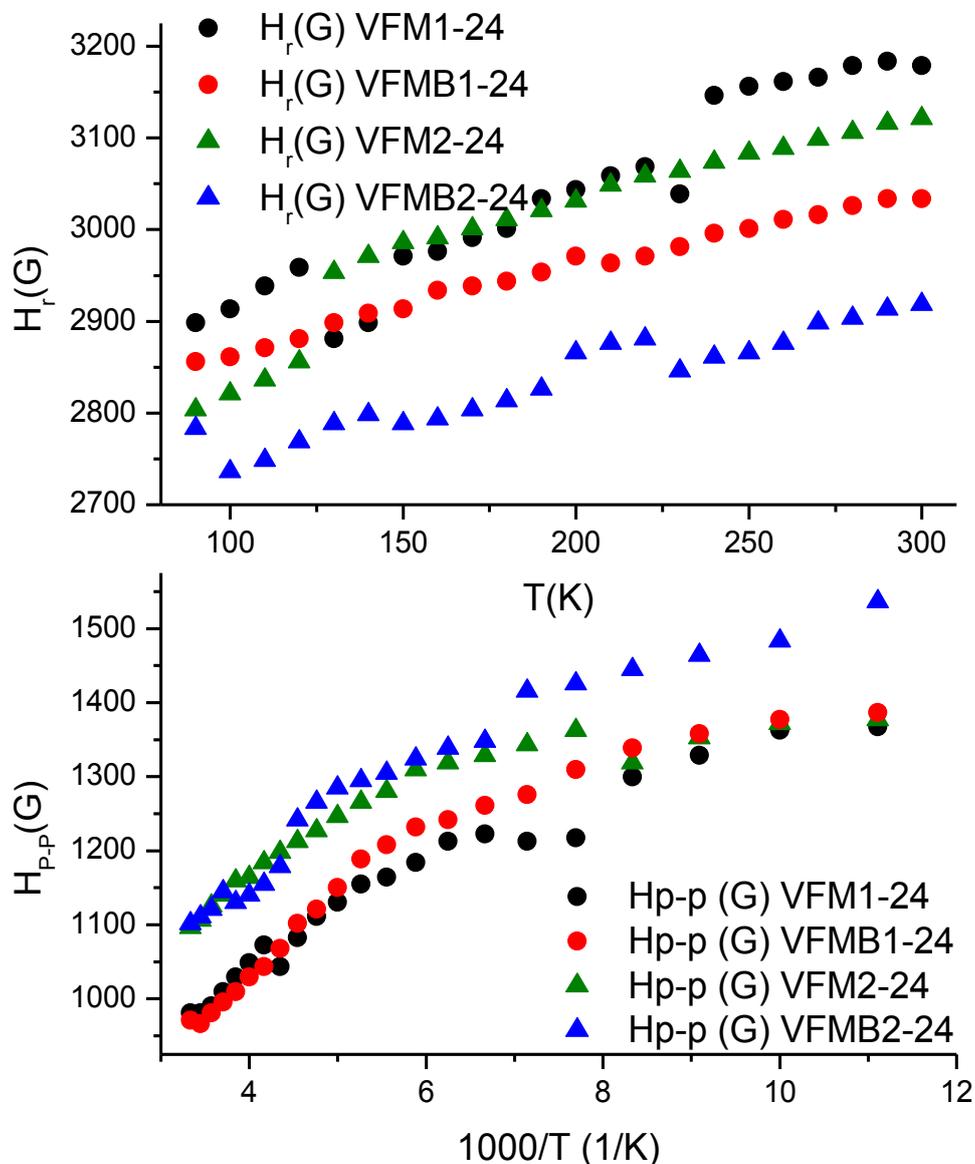


Figura 5.34 – Campo de ressonância em função da temperatura e da largura de linha *versus* $1000/T$ dos compósitos VFM1-24, VFMB1-2, VFM2-24 e VFMB2-24 na temperatura de 100 K a 300 K.

Já para os as nanopartículas com **bicamada** (VFMB1-24, VFMB2-24, VFMB1-1 e VFMB2-1), observamos uma diferença na forma dos espectros em função do tempo, fato este que nos leva a pensar que a bicamada pode dificultar a adsorção das nanopartículas. Na Figura 5.36, observamos nas amostras com uma hora de adsorção (VFMB1-1 e VFMB2-1) que o pico ressonante da vermiculita aparece de forma expressiva, supondo assim que poucas nanopartículas foram adsorvidas em uma hora. Diferente dos espectros de 24 horas (VFMB1-

24 e VFMB2-24), onde a ressonância referente às nanopartículas é predominante, como visto na Figura 5.35.

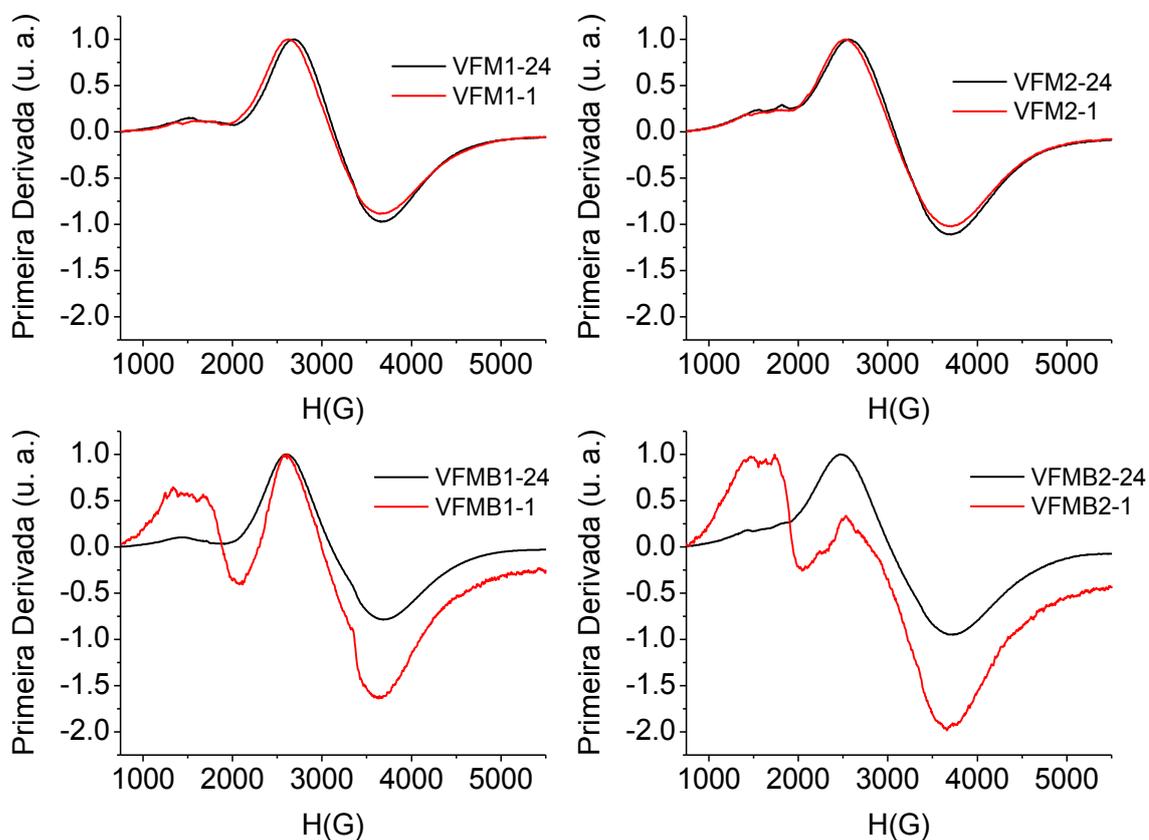


Figura 5.35 – Dados experimentais dos espectros de ressonância magnética dos compósitos VFM1-24, VFM1-1, VFMB1-24, VFMB1-1, VFM2-24, VFM2-1, VFMB2-24 e VFMB2-1 na temperatura de 300 K.

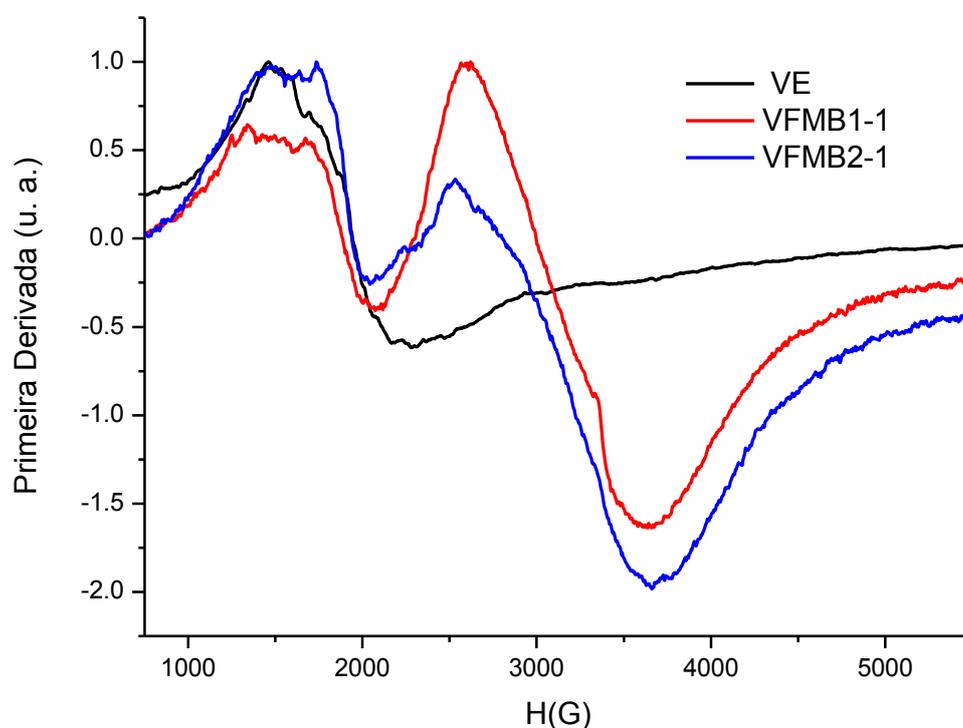


Figura 5.36 – Sobreposição dos dados experimentais dos espectros de ressonância magnética da vermiculita expandida e dos compósitos VFMB1-1 e VFMB2-1 na temperatura de 300 K.

A vermiculita apresenta carga superficial negativa o que favorece a adsorção das nanopartículas do fluido iônico, visto que elas também apresentam carga superficial. Observamos que as nanopartículas iônicas foram adsorvidas de forma mais rápida que as nanopartículas com bicamada como esperado. Fato este que também foi observado nos espectros de Mössbauer, quando comparamos as áreas dos dubletos e dos sextetos dos materiais. Porém um resultado satisfatório foi observar que mesmo com uma variação temporal de um conjunto de amostra para outro, o objetivo de adsorver nanopartículas via fluido magnético na matriz de vermiculita expandida foi alcançado em todos os casos.

5.17 Análise do Ajuste da Amostra FM1

A forma assimétrica nos espectros é um indicativo da presença de diferentes estruturas ou interações magnéticas na amostra (GONÇALVES, 2004), com base nisso e em outros estudos de ressonância ferromagnética a metodologia utilizada para se fazer à análise do espectro de ressonância dos materiais considerou a existência de mais de uma contribuição

para o espectro de ressonância, visto que as micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão mostraram uma polidispersão em tamanho para as nanopartículas estudadas e os espectros analisados por espectroscopia Mössbauer apresentaram características de relaxação térmica observadas em materiais superparamagnéticos.

Uma análise prévia da segunda derivada do espectro de absorção sugere uma multiplicidade de linhas de ressonância indicando na verdade a superposição de 04 (quatro) sinais diferentes. A análise numérica dos espectros revelou na verdade uma combinação de quatro linhas. A Figura 5.37 mostra o espectro com a deconvolução para a amostra de fluido magnética FM1 à base de maghemita a temperatura de 300 K. Os melhores ajustes para as linhas de ressonância foram obtidos com quatro linhas, sendo uma lorentziana (LA), uma gaussiana (GA) e duas log-normais (LNA e LNB).

O espectro de ressonância ferromagnética é geralmente a medida da primeira derivada da absorção com respeito ao campo magnético. A integração do espectro de ressonância ferromagnética (na prática, geralmente uma integração numérica do espectro digitalizado) origina o espectro de absorção, e a subsequente integração (segunda integral) dá a área de absorção do espectro de ressonância ferromagnética (HAGEN, 2009). Os espectros de ressonância, também podem ser apresentados pelas curvas de absorção ou na forma da primeira ou segunda derivada.

Nas amostras estudadas a linha que representa o ajuste é a soma das quatro contribuições para todas as amostras estudadas, como mostrado na Figura 5.37.

Na Figura 5.38 temos a dependência do campo de ressonância em função da temperatura ($H_r \times T$), considerando as quatro contribuições resultantes da deconvolução dos espectros para a amostra de fluido FM1 congelada na ausência de campo externo (ZFC).

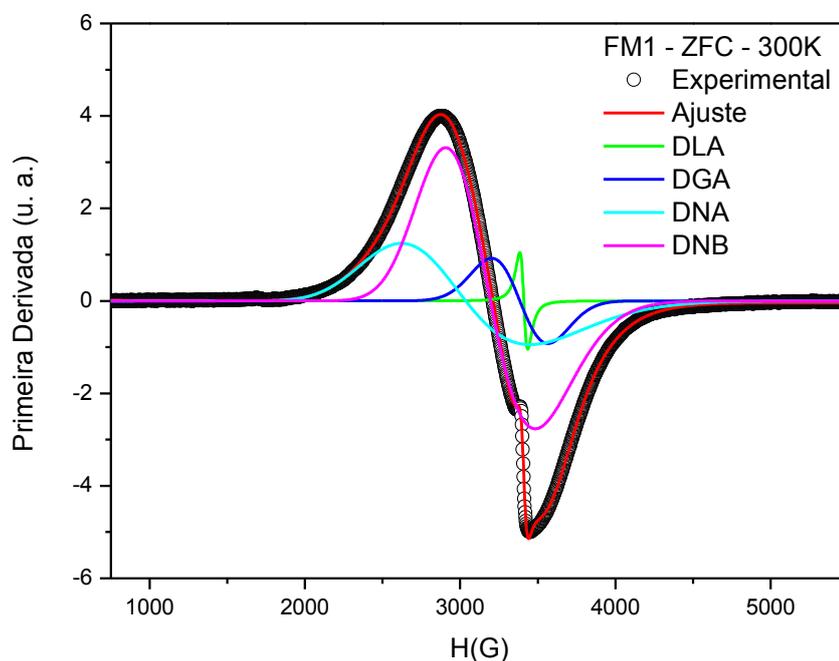


Figura 5.37 – Espectro de ressonância magnética do FM1 à base de maghemita a 300 K. Os dados experimentais são representados por pontos circulares pretos, a linha vermelha representa a soma das 4 contribuições do ajuste e as linhas coloridas representam as quatro contribuições (HLA, HGA, HNA e HNB).

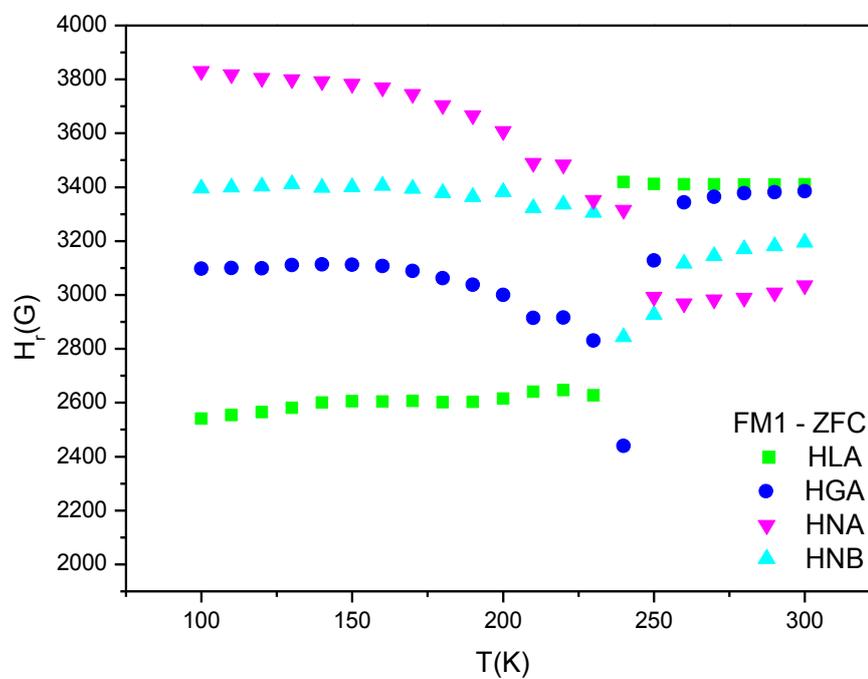


Figura 5.38 – Dependência do campo de ressonância em função da temperatura das componentes HLA, HGA, HNA e HNB. Amostra de fluido magnético à base de maghemita congelado na ausência de campo.

Na Figura 5.39 temos a dependência do campo de ressonância em função da temperatura ($H_r \times T$) e na Figura 5.40 temos os espectros de ressonância ferromagnética a 100 K, 200 K e 300 K considerando as quatro contribuições resultantes da deconvolução dos espectros para as amostras FM1-PÓ, FM1-ZFC e FM1-FC.

O comportamento do campo ressonância em função da temperatura diminui com a diminuição da temperatura, como consequência do aumento da contribuição associada ao campo interno com ordenamento magnético (YALÇIN, 2013). Com base nesta afirmação, observamos que a amostra FM1-ZFC apresentou para as baixas temperaturas os maiores campos de ressonância. Nós relacionamos esta observação à interação dipolar magnética nesta amostra ser menor, pois as nanopartículas estão dispersas em um líquido carreador.

Para a amostra FM1-PÓ, temos um conjunto de campo de ressonância com valores menores, porém como já observado anteriormente relacionamos este fato a um campo residual do equipamento de ressonância.

A amostra FM1-FC temos o arranjo com os menores campos de ressonância a 100 K, relacionamos ao fato das partículas serem congeladas com a presença de um campo magnético, o que deixou a amostra de uma forma geral orientada na direção do campo magnético aplicado. Como as partículas estão “orientadas”, a resultante dos campos efetivos estará orientada com o campo no seu estado de maior energia, ou seja, menor campo de ressonância. Assim, conforme o fluido carreador vai se descongelando as partículas precessionam sendo mais fácil perceber transições magnéticas.

Na amostra FM1-PÓ observamos uma transição caracterizada pelo aumento do campo de ressonância em 170K até 200 K seguido por uma queda. Apenas HLA cresceu de forma linear com o aumento da temperatura. Ocorreu uma segunda transição em 270K onde houve um aumento abrupto do campo de ressonância o que se manteve constante com o aumento da temperatura até 300 K, transição que relacionamos ao descongelamento dos momentos magnéticos.

Na amostra FM1-ZFC observamos uma transição suave caracterizada pela diminuição do campo de ressonância. Essa transição é mais acentuada nas linhas HGA e HNA até a temperatura de 240K para HGA e 250K para HNA onde ocorreu uma segunda transição mantendo constante o campo de ressonância com o aumento da temperatura até 300 K, a qual relacionou ao descongelamento do fluido carreador (água) para a amostra ZFC.

Na amostra FM1-FC observamos um aumento suave no campo de ressonância da contribuição HGA em 170K seguido por uma diminuição em aproximadamente 200 K. As

outras contribuições se mantiveram constante com o aumento da temperatura até 250K onde observamos a segunda transição, que também se manteve constante com o aumento da temperatura até 300 K, relacionada também ao descongelamento do líquido carreador para a amostra FC.

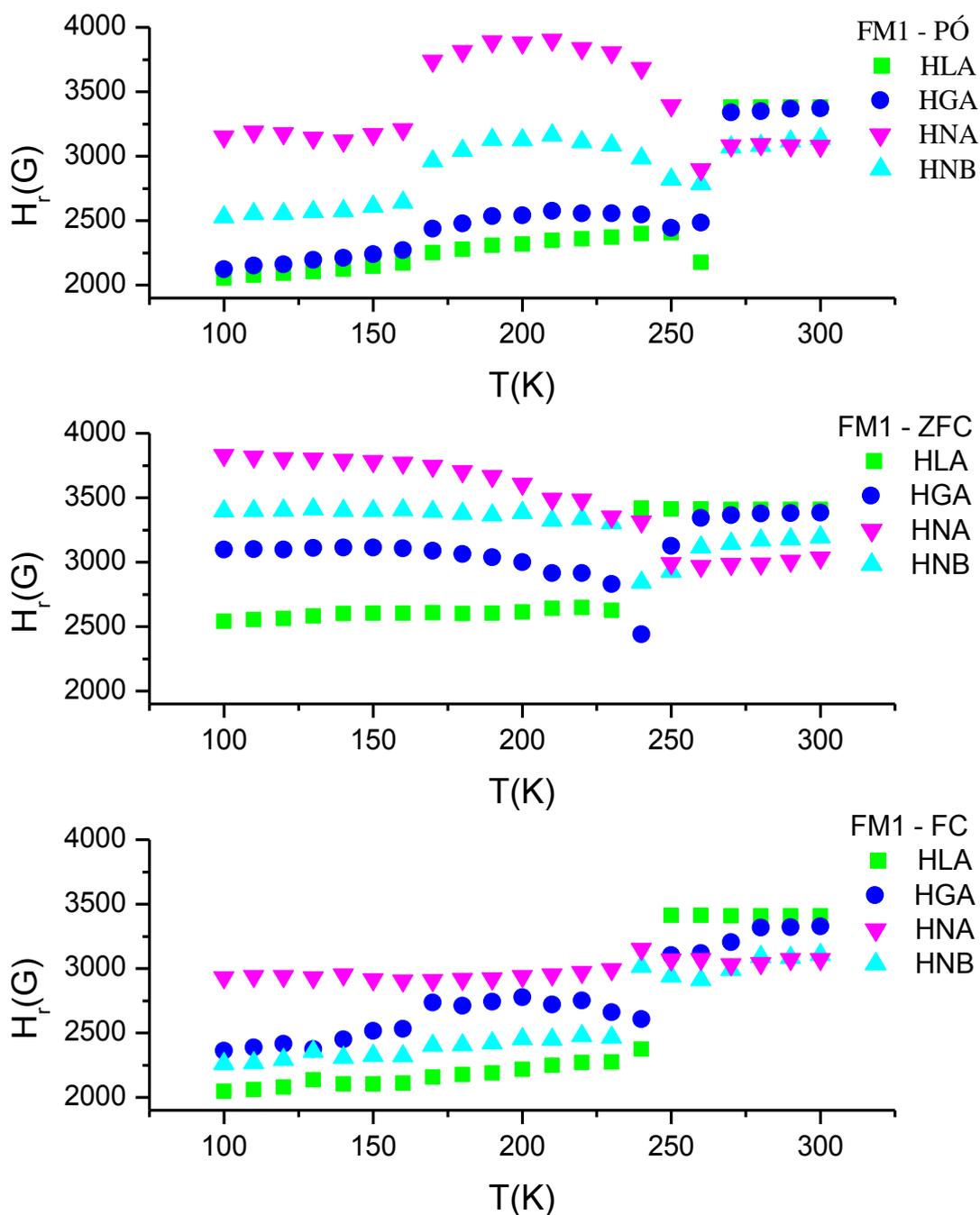


Figura 5.39 – Dependência do campo de ressonância em função da temperatura das componentes HLA, HGA, HNA e HNB das amostras FM1-PÓ, FM1-ZFC e FM1-FC.

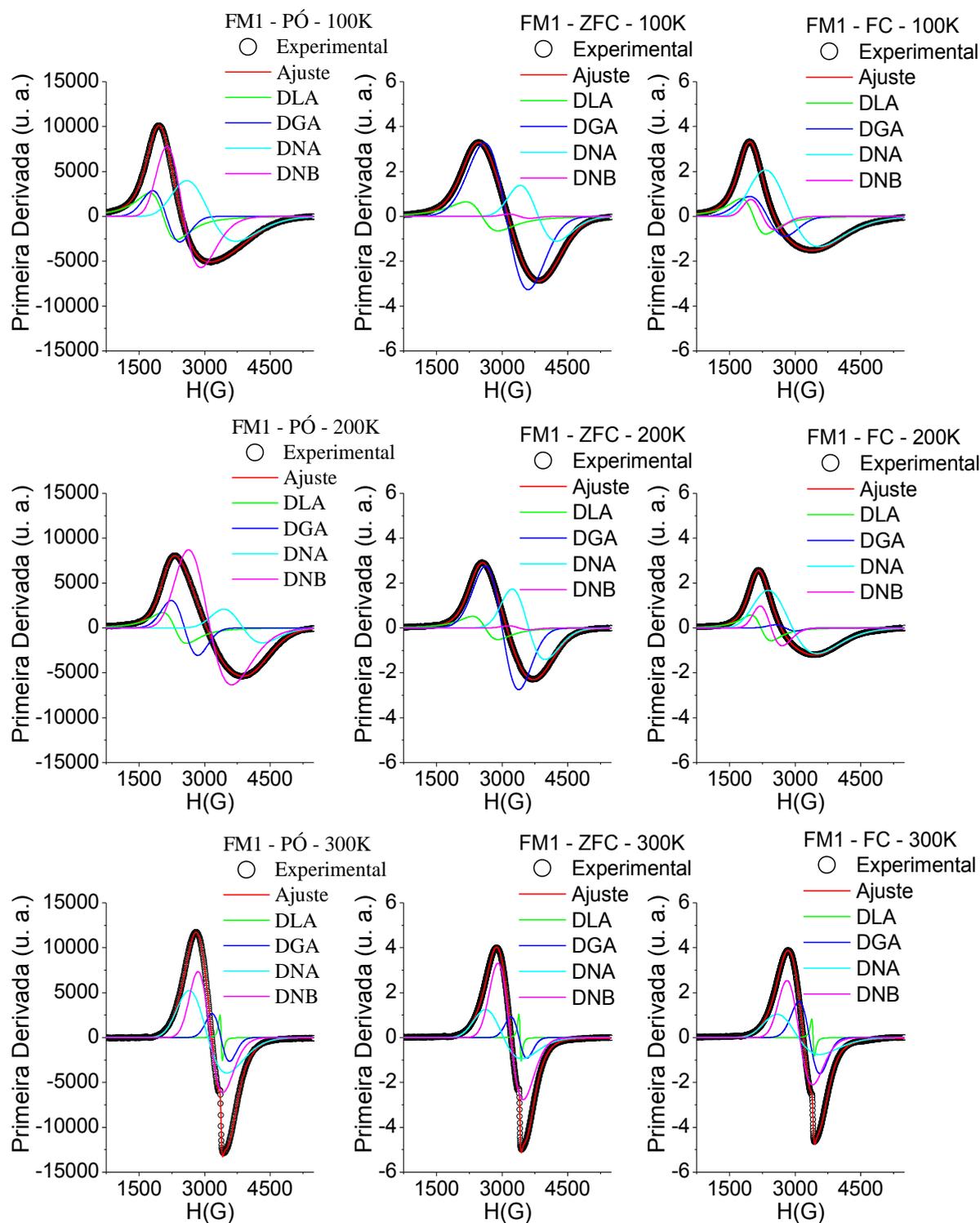


Figura 5.40 – Espectro de ressonância magnética das amostras FM1-PÓ, FM1-ZFC e FM1-FC à base de maghemita em função da temperatura. Os dados experimentais são representados por pontos circulares pretos, a linha vermelha representa a soma das 04 contribuições do ajuste e as linhas coloridas representam as quatro contribuições (HLA, HGA, HNA e HNB).

Todas as três amostras mantiveram seus campos de ressonância com valores muito próximos entre si a partir da segunda transição, a qual ocorreu em temperaturas mais baixas para as amostras FM1-ZFC e FM1-FC relacionados ao descongelamento do fluido carreador (água) fazendo com que as nanopartículas girassem e como consequência girassem os momentos magnéticos. Para a amostra FM1-PÓ esta transição ocorreu a uma temperatura mais elevada e foi relacionada com a temperatura de descongelamento dos momentos magnéticos e conseqüentemente a temperatura de bloqueio do material. O descongelamento dos momentos magnéticos faz com que eles possam girar e o descongelamento do líquido carreador faz com que as partículas também possam girar se orientando para o seu estado de menor energia. Relacionamos a primeira transição magnética que observamos no material a interação partícula-partícula, pois com o aumento da temperatura diminui a contribuição associada ao campo interno da partícula e aumenta a contribuição térmica (YALÇIN, 2013) fazendo com que haja rearranjos no material. Estas interações interferem de forma expressiva e significativa nos valores dos campos de ressonância em função da temperatura.

A contribuição do campo de ressonância em torno de 3400 G com largura de linha estreita, na ordem de 30 a 50 G correspondem à ressonância do elétron livre em partículas superparamagnética que apresentam campo coercivo igual a zero. Nesta mesma região há outra contribuição com partículas com campo de ressonância próximo a este, porém com largura de linha maior, um diâmetro maior e campo coercivo diferente de zero. Conforme a contribuição do campo coercivo vai aumentando, o valor do campo de ressonância (H_r) se desloca para menores valores de campos magnéticos ($g \sim 2$), essas contribuições também apresentam largura de linha maior, sendo característico de materiais magnéticos.

Nesta linha de pensamento podemos relacionar as informações de ressonância magnética com as obtidas por espectroscopia Mössbauer. Pois no Mössbauer temos claramente as contribuições superparamagnéticas observadas no dubleto e as contribuições magnéticas presentes no sexteto.

A 300 K relacionamos HLA à contribuição do elétron livre das partículas superparamagnéticas, onde o campo coercivo é zero. Relacionamos a contribuição HGA às partículas isoladas com diâmetro um pouco maior que as nanopartículas superparamagnética e campo coercivo levemente diferente de zero. As outras duas contribuições relacionamos aos estados onde a interação partícula-partícula é maior, estes estados seriam o coerente e o *fanning*. O estado coerente seria o estado de maior energia e, portanto menor campo de ressonância. Este estado requer uma maior energia do sistema para se manter quando

comparado com o estado *fanning*. Assim, a uma determinada temperatura as nanopartículas que estão no estado coerente passariam para o estado *fanning*, sendo este uma hipótese para a primeira transição. Supomos que a contribuição coerente para as amostras são HNB e para as contribuições *fanning* são HNA.

Observamos também que acima da temperatura de descongelamento do fluido carreador e dos momentos magnéticos todas as amostras apresentaram o mesmo comportamento até 300 K. Que a temperatura da segunda transição para os fluidos FM1 (FC e ZFC) ocorre a mais baixa temperatura que para a amostra na fase FM1-PÓ.

Quando as amostras descongelam, o efeito do campo aplicado no congelamento da amostra FM1-FC acaba fazendo a partícula girar até a posição de equilíbrio. A assimetria das linhas experimentais de ressonância ferromagnética foi relacionada aos diferentes campos de ressonância presente no material devido a sua distribuição de tamanho.

Capítulo 6

Análise Geral

6.1 Análise da Adsorção das Nanopartículas de Maghemita via Fluido Magnético na Vermiculita Expandida

As nanopartículas de maghemita sintetizadas via co-precipitação química foram adsorvidas em vermiculita expandida via fluido magnético. Uma análise completa utilizando várias técnicas foi realizada para caracterizar o material. Esta caracterização abordou as características morfológicas, estruturais e magnéticas como descrito nos capítulos anteriores.

A vermiculita utilizada como matriz para o encapsulamento das nanopartículas é um argilo-mineral natural. A escolha deste material se justifica por procurarmos um material absorvedor, barato e de fácil aquisição. Quando trabalhando com materiais naturais a caracterização dos mesmos se torna mais complexa. A composição do solo, temperatura, pressão determinarão as estruturas formadas. Assim, um mesmo mineral de argila pode ser composto por uma ampla variedade de elementos em sua estrutura devido a um vasto intervalo de possibilidades de elementos para a sua formação. Outro fato que interfere na formação dos argilos-minerais são os precursores. Citando o exemplo da vermiculita, ela pode ser formada pela alteração da biotita, flogopita e da clorita.

Corroborando com este fato, há também a diversidade de elementos que podem estar presentes no material sem fazer parte de sua estrutura, as chamadas impurezas. Este fato difere/interfere no estudo dos materiais naturais, facilitando o estudo dos materiais sintéticos.

A vermiculita expandida estudada nesta tese apresentou por Espectroscopia Mössbauer dois dubletos e um sexteto. Os dubletos característicos da vermiculita, mas o sexteto não. O sexteto foi associado à presença de impurezas, apresentou parâmetros hiperfinos relacionados ao Fe^{3+} . Este Fe^{3+} poderia ser relacionado à maghemita ou a hematita, pois estes dois óxidos são magnéticos e são abundantes na natureza.

Porém, mesmo estes dois óxidos sendo formados por Fe^{3+} os parâmetros hiperfinos associados a eles são distintos. Associamos esta impureza à hematita. Não associamos a magnetita porque sua estrutura é formada por Fe^{3+} e Fe^{2+} , não observamos parâmetros hiperfinos relativos ao Fe^{2+} , além de ser uma fase pouco estável, oxidando naturalmente para maghemita e hematita.

A vermiculita é um argilo-mineral utilizado para varias aplicações. A maioria dessas aplicações utiliza a propriedade de expansão da vermiculita, que atribui a este baixa densidade. Para isso ela é aquecida a elevadas temperaturas. A vermiculita estudada nesta Tese foi aquecida a altas temperaturas com o objetivo de expandi-la ao máximo, esse processo de aquecimento oxidou as impurezas presentes na vermiculita, sendo mais um argumento que confirma a existência de hematita na vermiculita.

Nas micrografias obtidas para a VE encontramos estruturas elipsoidal, diferente das encontradas para os compósitos que por sua vez eram arredondadas. As estruturas arredondadas encontradas nos compósitos são coerentes com as micrografias obtidas para os fluidos magnéticos, confirmando que as nanopartículas adsorveram nas lamelas da VE.

Assim, devido aos diferentes formatos encontrados para a nanopartícula sintetizada e para a impureza natural pudemos diferir um material do outro e confirmar satisfatoriamente que as nanopartículas de maghemita sintéticas adsorveram na matriz de VE.

Comparando as áreas dos dubletos e dos sextetos a temperatura de nitrogênio líquido dos compósitos estudados, observamos que para as amostras de vermiculita expandida tratada com fluido magnético iônico não observamos uma diferença significativa com relação à adsorção das nanopartículas, sendo as áreas dos dubletos e dos sextetos muito próximas entre sí.

Já para as amostras de vermiculita expandida tratada com fluido magnético surfactado observamos uma diferença significativa referente à área do dubleto e a área do sexteto. Nas amostras adsorvidas por 24 horas os parâmetros condizem com os obtidos para as amostras tratadas com fluido magnético iônico. Mas para as amostras tratadas por 01 hora observamos uma área espectral referente ao dubleto muito expressiva em comparação as outras amostras. Fato este que relacionamos a cobertura e ao tempo de adsorção. Sendo esta informação condizente com os dados obtidos por ressonância ferromagnética.

6.2 Comparação dos Diâmetros obtidos por MET e DRX

O diâmetro obtido por MET é o valor do diâmetro médio físico das nanopartículas, por esta técnica é possível determinar o valor do diâmetro das nanopartículas com margem de erro muito menor. O diâmetro das nanopartículas obtidos por Scherrer fornece uma estimativa do valor do diâmetro médio das partículas, pois se refere ao diâmetro cristalino do material, já que ele não observa estruturas amorfas. A comparação entre as técnicas foi realizada na amostra de VE, FM e nos compósitos com 24 horas de adsorção.

O esperado era que o diâmetro obtido por DRX fosse menor que o encontrado por MET em todas as amostras, como observados na Tabela 6.1. Este resultado foi encontrado nas amostras de fluido magnético. Para os compósitos estudados encontramos o diâmetro por DRX maior que por MET, porém não conseguimos chegar a uma conclusão ainda sobre o motivo dessa divergência.

Uma possível forma de resolver este impasse seria fazendo um refinamento Rietveld da estrutura da vermiculita e da impureza presente na vermiculita. Somando este refinamento ao refinamento dos fluidos magnéticos que possuímos poderíamos associar separadamente os diâmetros de cada fase presente na amostra estudada e assim resolver esta divergência de resultados obtidos nos compósitos.

Tabela 6.1 – Valores encontrados para o diâmetro médio das amostras estudadas por difração de raios-X e por MET. O erro é estimado em no máximo 10% para DRX e 5% para MET.

Amostra	$D_{Scherrer}$ (nm)	D_{MET} (nm)
FM1	6,7	8,4
FM2	7,9	8,9
FMB1	7,1	9,3
FMB2	8,0	10,5
VE	15,9	54,2 15,6
VFM1-24	12,4	7,9
VFM1-1	10,7	
VFM2-24	11,5	7,3
VFM2-1	10,6	
VFMB1-24	12,2	8,5
VFMB1-1	10,7	
VFMB2-24	11,0	7,8
VFMB2-1	10,1	

6.3 Comparação entre os Resultados obtidos por EM e RF para a Vermiculita Expandida

A vermiculita estudada neste trabalho foi utilizada na forma expandida passando por um tratamento térmico a temperaturas elevadas visando sua expansão máxima para a utilização comercial. Por ser um material natural observamos uma impureza em sua estrutura que foi associada à hematita. Todos estes parâmetros hiperfinos foram confirmados por um estudo criterioso via espectroscopia Mössbauer. Onde a vermiculita expandida foi ajustada com dois dubletos característicos da vermiculita e um sexteto característico da hematita. Figura 6.1.

O campo de ressonância da vermiculita aparece na região de $g \sim 4$ e o campo de ressonância da hematita na região de $g \sim 2$. Óxidos como a hematita podem ser oxidados via tratamento térmico ou químico, considerando o tratamento térmico que a vermiculita sofreu,

podemos imaginar que a impureza de hematita sofreu uma transição de fase, possivelmente de maghemita para hematita, esta transição de fase gerou muitos defeitos na estrutura. Campos de ressonância na região de $g \sim 4$ são típicos de sítios distorcidos, diâmetros pequenos distorcem a estrutura cristalina e isso justifica o deslocamento da linha de ressonância da hematita para $g \sim 4$.

A ressonância ferromagnética da vermiculita aparece em uma região de campo de ressonância menor ($g \sim 4$) quando comparado com o campo de ressonância observado nas nanopartículas magnéticas de maghemita ($g \sim 2$) estudadas nesta tese. Por aparecerem em regiões diferentes do espectro de ressonância, não há dúvida quanto à intercalação das nanopartículas de maghemita via fluido magnético na vermiculita expandida.

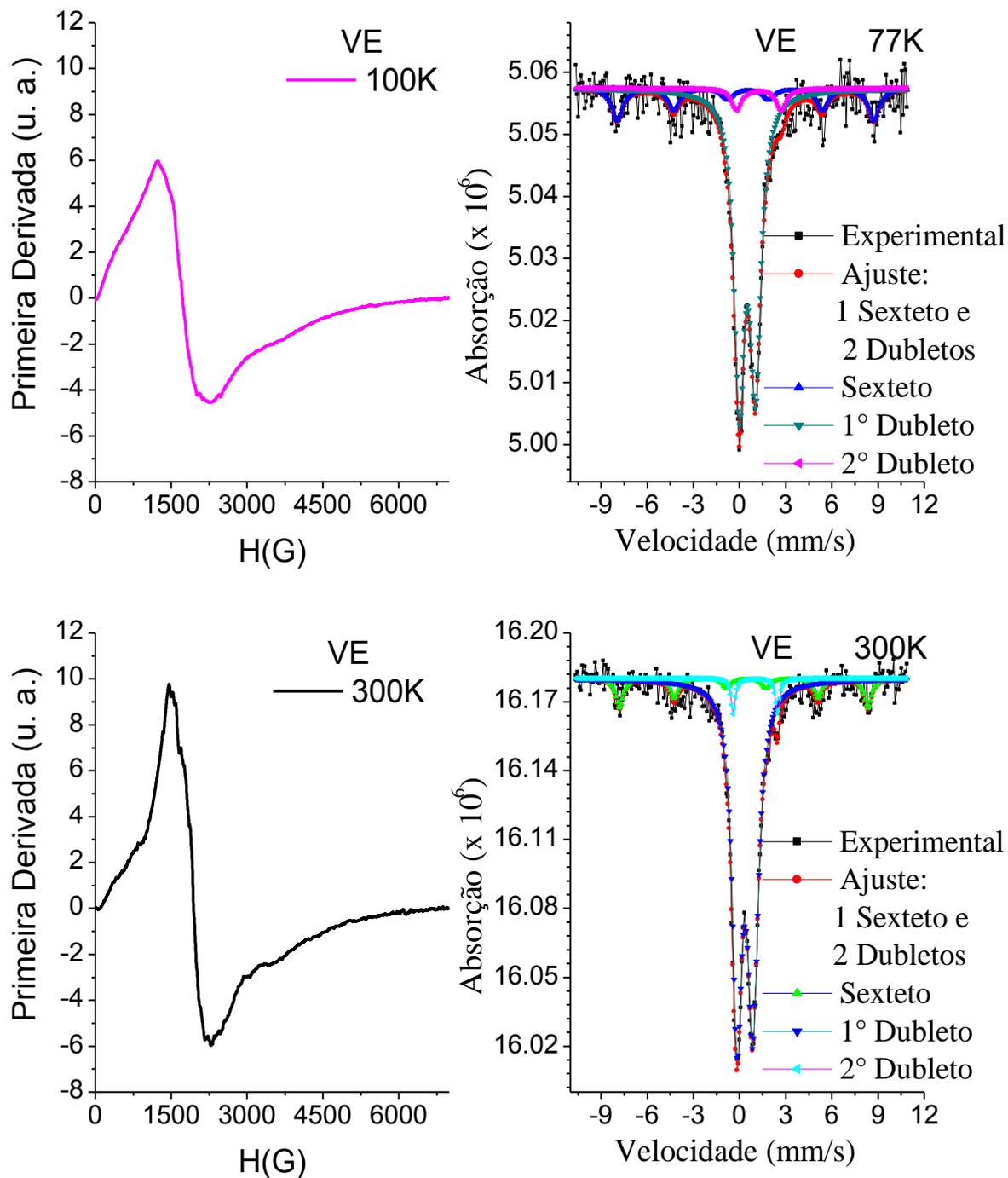


Figura 6.1 – Comparação entre os espectros de ressonância ferromagnética e espectroscopia Mössbauer da amostra VE a 100 K e 300 K.

6.4 Comparação entre os Resultados obtidos por EM e RF para o FM1

A forma assimétrica nos espectros estudados de ressonância ferromagnética foi relacionada à presença de diferentes estruturas magnéticas na amostra e diferentes contribuições. Com base nisso e em outros estudos de ressonância ferromagnética a metodologia utilizada para analisar os espectros de ressonância em função da variação de temperatura foi a que relaciona o diâmetro das nanopartículas com a temperatura de transição. Observamos por MET uma polidispersão em tamanho para as nanopartículas estudadas e os espectros obtidos por espectroscopia Mössbauer apresentaram diferentes resultados para as amostras em função da diferença nos diâmetros.

A contribuição do campo de ressonância em torno de 3400 G com largura de linha estreita, na ordem de 30 a 50 G correspondem à ressonância do elétron livre em partículas superparamagnética que apresentam campo coercivo igual a zero. Associamos a contribuição DLA a esta contribuição. Nesta mesma região do campo de ressonância há outra contribuição de partículas isoladas, porém com largura de linha maior e campo coercivo diferente de zero. Estas partículas apresentam diâmetro um pouco maior que as superparamagnéticas, relacionamos a esta partículas a contribuição DGA. Conforme a contribuição do campo coercivo vai aumentando, o valor do campo de ressonância vai se deslocando para os menores campos (esquerda) e essas contribuições apresentam largura de linha maior, característico de materiais magnéticos com diâmetro maior ou aglomerados. Relacionamos as outras duas contribuições a estados onde a interação partícula-partícula é maior, estes estados seriam o coerente e o *fanning*. Supomos que a contribuição coerente para as amostras são HNB e para as contribuições *fanning* são HNA.

Comparando os espectros de ressonância ferromagnética com os de espectroscopia Mössbauer a temperatura ambiente (TA), observamos que os espectros de Mössbauer apresentaram características de relaxação térmica relacionada ao diâmetro das partículas (POLLMANN; RÜTER; GERDAU, 1999). Estas relaxações ficam evidentes já que o espectro apresenta um dubleto característico de material superparamagnético e um sexteto colapsado. O campo de ressonância com menor largura de linha relacionada às partículas superparamagnéticas é observado em Mössbauer com o dubleto. Os outros três campos de

ressonância, que representam as nanopartículas magnéticas com campo coercivo diferente de zero foram relacionados ao sexteto magnético que nesta temperatura se encontra colapsado.

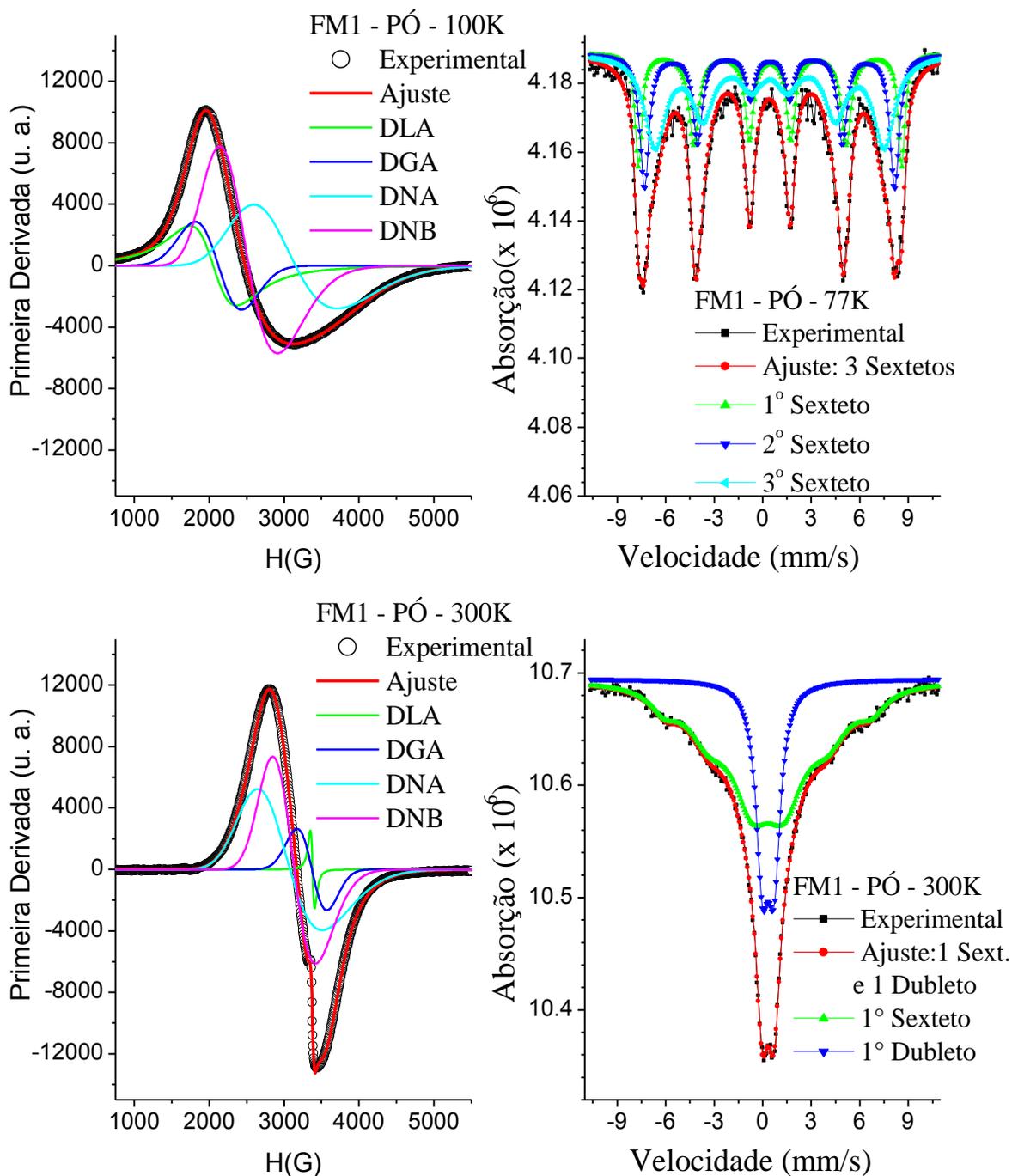


Figura 6.2 – Comparação entre os espectros de ressonância ferromagnética e espectroscopia Mössbauer da amostra FM1 a 100 K e 300 K.

Reduzindo a temperatura a 100 K, temos um conjunto de campo de ressonância com valores menores o que é esperado com a diminuição da temperatura e observamos que a forma do espectro mudou. Não observamos mais a presença do campo de ressonância da contribuição superparamagnética. Todas as componentes que não estão relacionadas à contribuição superparamagnética correlacionam com os três sextetos. Todos os sextetos contribuem em todas as linhas da ressonância ferromagnética, já que as linhas de ressonância correspondem a um modelo que representa o sistema formado pelas nanopartículas dispersas no fluido magnético, sendo este modelo composto por partículas isoladas e aglomerados e os sextetos representam os sítios cristalográficos da nanopartículas magnética.

As larguras de linhas da ressonância de todas as contribuições aumentaram com a diminuição da temperatura o que é característico de materiais magnéticos e também está relacionada a uma interação partícula-partícula (interação dipolar magnética) maior. Nesta temperatura os momentos magnéticos estão bloqueados. Nos espectros de Mössbauer o colapso parcial dos sextetos não foi mais observado e o espectro do fluido (FM1) foi ajustado com 03 sextetos bem definidos, como apresentado na Figura 6.2.

Capítulo 7

Conclusões e Perspectivas

7.1 Conclusões

Esse trabalho foi desenvolvido com o intuito de determinar se o diâmetro das nanopartículas magnéticas, o tipo do fluido magnético utilizado (iônico ou surfactado) e o tempo de incorporação interferem na adsorção das nanopartículas em vermiculita expandida. Realizamos uma caracterização estrutural, morfológica e magnética do sistema consistindo de vermiculita expandida hospedando nanopartículas magnéticas de maghemita visando aperfeiçoar o processo de produção desses nanocompósitos.

Para a análise das medidas de difração de raios-X (Síncrotron, Campinas - SP) das nanopartículas relacionadas aos fluidos magnéticos FM1, FMB1, FM2 e FMB2 foram realizados refinamento Rietveld. A partir dessa análise foi possível identificar a fase maghemita em todas as amostras e obter os parâmetros de rede, que são coerentes com os valores padrões para os parâmetros de rede da maghemita, conforme mostra a Tabela abaixo:

Tabela 7.1 – Parâmetros de rede das amostras FM1, FMB1, FM2 e FMB2 obtidos por Refinamento Rietveld.

Amostra	Parâmetro de rede
FM1	8,331Å
FMB1	8,330Å
FM2	8,331Å
FMB2	8,330Å

Para as amostras de fluidos magnéticos investigados os valores dos parâmetros hiperfinos encontrados a partir das medidas Mössbauer indicam uma oxidação total da magnetita a maghemita. Considerando que os espectros Mössbauer a 77 K foram ajustados com três sextetos, concluímos, nesse caso, que o processo de oxidação da magnetita criou

uma estrutura núcleo-casca; o núcleo com uma estequiometria mais próxima da magnetita e a casca com uma estequiometria mais próxima da maghemita.

A espectroscopia Mössbauer da vermiculita natural apresentou dois dubletos e um sexteto. Os dubletos foram relacionados à estrutura da vermiculita e o sexteto foi relacionado à hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), incorporada como impureza na estrutura natural da vermiculita, devido à sua presença na natureza.

Os espectros Mössbauer (77 K) dos nanocompósitos magnéticos estudados revelaram uma maior concentração de nanopartículas incorporadas ao usar os fluidos magnéticos iônicos. Para os nanocompósitos obtidos a partir dos fluidos magnéticos iônicos não foi observada uma diferença significativa nas áreas dos dubletos e dos sextetos ao comparar os dois tempos de incorporação investigados (1 e 24 horas). Portanto, desde que se utilize fluidos magnéticos iônicos, uma adsorção eficiente das nanopartículas magnéticas em vermiculita expandida pode ser obtida empregando tempos curtos de incorporação. O mesmo não foi observado ao utilizar os fluidos magnéticos surfactados, onde foi observada uma diferença significativa nas áreas dos dubletos e dos sextetos para os dois tempos de incorporação investigados (1 e 24 horas). Para os nanocompósitos magnéticos produzidos com uma hora de incorporação em fluidos magnéticos surfactados foram observados valores de áreas elevados para os dubletos Mössbauer referentes à vermiculita expandida. No entanto, para os nanocompósitos magnéticos produzidos com 24 horas de incorporação em fluidos magnéticos surfactados os valores de área dos dubletos Mössbauer são coerentes com os valores obtidos para os nanocompósitos produzidos a partir de fluidos magnéticos iônicos.

Os parâmetros hiperfinos obtidos para a vermiculita natural e para as nanopartículas suspensas nos fluidos magnéticos não tiveram uma mudança significativa quando comparamos seus valores com os valores obtidos a partir dos espectros Mössbauer dos nanocompósitos. Esta é uma informação importante para a aplicação que se deseja obter, ou seja, a vermiculita magnetizada.

Utilizando-se a microscopia eletrônica de transmissão (MET) observamos que em todos os nanocompósitos investigados apenas uma fração do histograma de polidispersão das nanopartículas foi adsorvida na matriz de vermiculita expandida. Essa descoberta indica que a esfoliação da vermiculita produziu um tamanho médio de lamelas e que a fração das nanopartículas magnéticas incorporada pela vermiculita corresponde àquelas com diâmetro menor ou da ordem do tamanho médios dos poros.

As micrografias eletrônicas de transmissão (MET) das nanopartículas componentes dos fluidos magnéticos investigados neste trabalho serviram para confirmar os dados obtidos para os diâmetros médios das nanopartículas usando-se a difração de raios-X (DRX). Os dados obtidos por MET mostram que o diâmetro médio das nanopartículas dos fluidos magnéticos são maiores que os diâmetros médios obtidos por DRX. Para os compósitos estudados o diâmetro médio das nanopartículas magnéticas obtidos por DRX, utilizando-se a Equação de Scherrer, é maior que o diâmetro obtido por MET. No entanto, ainda não temos uma conclusão sobre o motivo dessa divergência. Tanto nas medidas de DRX quanto nas medidas de MET observamos que o diâmetro médio das nanopartículas nos fluidos surfactados são maiores que as nanopartículas nos fluidos iônicos. Uma possibilidade de explicação seria a influência decorrente do procedimento de funcionalização das nanopartículas magnéticas que acarretaria a dissolução das nanopartículas menores e a conseqüente precipitação do material das mesmas sobre as nanopartículas maiores. Esse processo de transferência de massa seria favorecido pela redução de energia livre do material, decorrente da dissolução de partículas muito pequenas, com elevada energia de superfície, e a conseqüente deposição do material das mesmas sobre a superfície de partículas maiores, com energia de superfície mais reduzida.

A partir dos resultados obtidos por ressonância ferromagnética (RF) observamos temperaturas típicas de transição para os fluidos magnéticos e para os correspondentes pós. A temperatura típica para os fluidos magnéticos sejam eles congelados na ausência (ZFC) ou na presença (FC) de campo externo, é de aproximadamente 250 K. Já nos pós, a temperatura típica ocorre em torno de 270 K. A transição para as amostras em pó ocorre cerca de 20 K acima da temperatura de transição das amostras dos fluidos magnéticos correspondentes. A transição observada para os fluidos magnéticos está associada ao descongelamento do líquido carreador (água), permitindo que as nanopartículas girem no interior do mesmo e se alinhem ao campo externo aplicado. Diferentemente, a transição observada nos espectros de RF dos pós está associada à temperatura de bloqueio do momento magnético das nanopartículas, permitindo que os mesmos girem em relação ao eixo de anisotropia e se alinhem ao campo externo aplicado. As características observadas no espectro são iguais, porém o fenômeno físico envolvido no processo de alinhamento do momento magnético das nanopartículas em relação ao campo externo aplicado é diferente.

As medidas de RF obtidas para a amostra FM1 (pó, ZFC e FC) foram comparadas com as medidas obtidas para a amostra FMB1 (pó, ZFC e FC). Para as medidas usando a amostra

FM1 observamos um aumento do campo de ressonância a partir da temperatura de transição, que relacionamos ao descongelamento dos momentos magnéticos para a amostra em pó e ao descongelamento do fluido carreador para a amostra líquida. Diferentemente, para a amostra FMB1, observamos uma diminuição do campo de ressonância a partir da temperatura de transição. Porém, ainda não está clara a origem dessa diferença. Uma possibilidade seria a inversão do sinal da anisotropia superficial efetiva, de positiva (para as nanopartículas sem cobertura) para negativa (para as nanopartículas funcionalizadas).

Semelhantemente aos resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer não observamos nos dados de RF uma diferença significativa entre os espectros quando comparamos os dois tempos de adsorção (1 e 24 horas) dos fluidos magnéticos iônicos. Entretanto, os dados de RF apresentaram uma diferença significativa entre os espectros quando comparamos os dois tempos de adsorção (1 e 24 horas) dos fluidos magnéticos surfactados.

A ressonância ferromagnética da vermiculita localiza-se em torno de $g \sim 2$ enquanto que para as nanopartículas de fluido magnético o sinal de ressonância aparece em torno de $g \sim 4$. Esse resultado favorece o uso da RF como técnica de caracterização para os nanocompósitos preparados, considerando a reduzida sobreposição dos espectros das nanopartículas encapsuladas em relação ao material magnético naturalmente presente na matriz da vermiculita.

Finalmente, os dados desse trabalho indicam que o processo de adsorção das nanopartículas na matriz da vermiculita expandida foi eficiente para todas as amostras. O processo de encapsulamento de nanopartículas magnéticas é mais rápido quando se usa fluidos iônicos do que quando usa fluidos surfactados.

7.2 Perspectivas

São as seguintes as perspectivas de trabalhos futuros dessa tese:

Utilizar a espectroscopia Mössbauer para realizar medidas em temperaturas intermediárias, entre a temperatura do nitrogênio líquido e a temperatura ambiente, com o objetivo de investigar a temperatura de transição observada em torno de 270 K e confirmar a hipótese de que o sexteto de maior campo hiperfino tenha correlação com o dubleto.

Utilizar a ressonância ferromagnética para investigar o efeito da funcionalização das nanopartículas quando suspensas nos fluidos magnéticos e adsorvidas nos compósitos, via comportamento do campo de ressonância com a temperatura, para avaliar a influência da anisotropia de superfície.

Analisar os dados experimentais da variação angular obtidos por ressonância ferromagnética, para temperaturas entre 110 e 240 K.

Utilizar o refinamento Rietveld para analisar os dados de difração de raios-X das amostras de vermiculita expandida e dos nanocompósitos magnéticos, com o objetivo de investigar a presença de impurezas magnéticas nanoparticuladas. A partir desse estudo, associar separadamente os diâmetros de cada fase presente nas amostras e assim compreender a divergência de resultados entre difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão.

Estudar protocolos para realizar lavagens na vermiculita com o objetivo de diminuir/eliminar as impurezas.

Referências Bibliográficas

ALVES, K. M. B.; GARG, R.; GARG, V. K. A Mössbauer Resonance Study of Brazilian Childrenite. **Revista de Ensino de Física**, v. 3, n. 1, p. 129–132, 1981.

ANDRÉ-FILHO, J. et al. Size dependence of the magnetic and hyperfine properties of nanostructured hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) powders prepared by the ball milling technique. **Hyperfine Interactions**, v. 224, n. 1-3, p. 189–196, 22 mar. 2013.

ARAÚJO, P. P. **Caracterização magnética de nanocomposito a base de vermiculita**. [s.l.] Universidade de Brasília, 2009.

ARAÚJO, P. P. et al. Mossbauer study of magnetic nanoparticles encapsulated in vermiculite. **Revista Mexicana de Física S**, v. 58, n. 2, p. 4–7, 2012.

BACRI, J. et al. Ionic ferrofluid: Optical properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 65, n. 2-3, p. 285–288, mar. 1987.

BAKUZIS, A. F. **Propriedades Magnéticas e Magneto-Ópticas de Fluidos Magnéticos**. [s.l.] Universidade de Brasília, 2000.

BEAN, C. P. Hysteresis Loops of Mixtures of Ferromagnetic Micropowders. **Journal of Applied Physics**, v. 26, n. 11, p. 1381–1383, 1955.

BEAN, C. P.; LIVINGSTON, J. D. Superparamagnetism. **Journal of Applied Physics**, v. 30, n. 4, p. S120, 1959.

BOCKRIS, J. O.; KHAN, S. U. M. **Surface Electrochemistry**. Boston, MA: Springer US, 1993. p. 1014.

BODKER, F. et al. Mossbauer studies of ultrafine iron-containing particles on a carbon support. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 4, n. 31, p. 6555–6568, 3 ago. 1992.

BRICE-PROFETA, S. et al. Magnetic order in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles: a XMCD study. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 288, p. 354–365, mar. 2005.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 1. ed. [s.l.] Addison-Wesley Publishing Company, 1956. p. 514.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2. ed. New Jersey: Wiley, John & Sons, Incorporated, 2009. p. 544.

CUNHA, F. R.; SOBRAL, Y. D. Characterization of the physical parameters in a process of magnetic separation and pressure-driven flow of a magnetic fluid. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 343, p. 36–64, nov. 2004.

DA SILVA, D. C. et al. Magnetic characterization of vermiculite-based magnetic nanocomposites. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 44-49, p. 2574–2577, out. 2010.

DA SILVA, M.; FIGUEIREDO NETO, A. Optical- and x-ray-scattering studies of ionic ferrofluids of MnFe_2O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and CoFe_2O_4 . **Physical Review E**, v. 48, n. 6, p. 4483–4491, dez. 1993.

DA SILVA, S. W. et al. Raman spectroscopy of cobalt ferrite nanocomposite in silica matrix prepared by sol–gel method. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 9-20, p. 1602–1606, jun. 2006.

DE LA CALLE, C.; SUQUET, H. Vermiculite. In: BAILEY, S. W. (Ed.). **Reviews in Mineralogy**. Volume 19: ed. Washington: Book Crafters, 1988. p. 455–496.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **An Introduction to the Rock-Forming Minerals**. 2nd. ed. [s.l.] Longman Pub Group, 1992. p. 549.

DÉZSI, I. et al. Phase transition in nanomagnetite. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 10, p. 104312, 2008.

DURAN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. DE. **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. 1^a. ed. [s.l.] Artliber, 2006. p. 208.

EWIJK, G. VAN; VROEGE, G. J.; PHILIPSE, A. P. Convenient preparation methods for magnetic colloids. ... of **Magnetism and Magnetic ...**, v. 201, n. 1-3, p. 31–33, jul. 1999.

FABRIS, J. D. Espectroscopia Mossbauer - Técnica espectroscópica nuclear. **Internet Electronic Journal Nanociencia et Moletrónica**, v. 5, n. 2, p. 1047–1072, 2007.

FERREIRA, T.; RASBAND, W. **ImageJ User Guide**. [s.l.: s.n.]. p. 187.

FINGER, L. W.; COX, D. E.; JEPHCOAT, A. P. A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. **Journal of Applied Crystallography**, v. 27, n. 6, p. 892–900, 1 dez. 1994.

GONÇALVES, G. R. R. **Caracterização Magneto-Óptica e Magnética de fluidos Magnéticos Iônicos e Surfactados**. [s.l.] Universidade de Brasília, 2004.

HAGEN, W. R. **Biomolecular EPR Spectroscopy**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2009. p. 249

JAIN, T. K. et al. Iron oxide nanoparticles for sustained delivery of anticancer agents. **Molecular pharmaceutics**, v. 2, n. 3, p. 194–205, 2005.

KANG, Y. S. et al. Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Particles. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 9, p. 2209–2211, jan. 1996.

KEHAL, M.; REINERT, L.; DUCLAUX, L. Characterization and boron adsorption capacity of vermiculite modified by thermal shock or H₂O₂ reaction and/or sonication. **Applied Clay Science**, v. 48, n. 4, p. 561–568, maio 2010.

KHALAFALLA, S.; REIMERS, G. Preparation of dilution-stable aqueous magnetic fluids. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 16, n. 2, p. 178–183, mar. 1980.

KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. LTC ed. Rio de Janeiro: Tradução: Ronaldo Sérgio de Biasi, 2013. p. 578.

KLENCŠÁR, Z. MossWinn—methodological advances in the field of Mössbauer data analysis. **Hyperfine Interactions**, v. 217, n. 1-3, p. 117–126, 7 dez. 2012.

KUZMANN, E. et al. Geological and Mineralogical Applications of Mössbauer Spectroscopy. In: VÉRTES, A.; NAGY, S.; SÜVEGH, K. (Eds.). **Nuclear Methods in Mineralogy and Geology: Techniques and Applications**. [s.l.] Springer US, 1998. p. 285–376.

LARSON, A.; DREELE, R. VON. General Structure Analysis System (GSAS), 1994. **Los Alamos National Laboratory: Los Alamos**, v. 748, p. 224, 2004.

LEITE, E. S. et al. Mössbauer characterization of surface-coated magnetic nanoparticles for applications in transformers. **Hyperfine Interactions**, v. 195, n. 1-3, p. 99–104, 25 set. 2009.

LEITE, E. S. **Estudo das propriedades magnéticas de nanopartículas de maghemita dispersas em óleos magnéticos isolantes**. [s.l.] Universidade de Brasília, 2013.

LIMA, E. C. DE O. **Processo de Obtenção de Vermiculita Expandida Magnética com Aplicações em Remoção de Agentes Poluentes** Brasil, 2005.

LIMA, T. M.; NEVES, C. A. R. **Sumário Mineral 2012**. DNPM ed. [s.l.: s.n.]. p. 137.

MANNING, P. G.; LUM, K. R.; BIRCHALL, T. Forms of Iron, Phosphorus and Trace-Metal Ions in a Layered Sediment Core from Lake Ontario. **Canadian Mineralogist**, v. 21, p. 121–128, 1983.

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

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

MORAIS, P. C. **Estudo de superparamagnetismo do composto FeOHSO₄ através da espectroscopia Mössbauer**. [s.l.] Universidade de Brasília, 1980.

MORAIS, P. C. et al. Investigation of the Brownian relaxation and hydrodynamic radius in magnetic nanoparticles. **Solid State Communications**, v. 101, n. 9, p. 693–697, mar. 1997.

MORAIS, P. C. et al. Synthesis and characterization of size-controlled cobalt-ferrite-based ionic ferrofluids. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 225, n. 1-2, p. 37–40, jan. 2001.

MORAIS, P. C. Fluidos magnéticos: aplicações. **IV Escola Brasileira de Magnetismo Jorge André Swieca. Rede Nanobiotec MCT/CNPQ**, p. 12, 2003.

MORAIS, P. C. et al. Magnetic resonance of magnetic fluid and magnetoliposome preparations. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 293, n. 1, p. 526–531, maio 2005.

MORAIS, P. C. et al. Tailoring Magnetic Nanoparticle for Transformers Application. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10, n. 2, p. 1251–1254, 1 fev. 2010.

MORAIS, P. C.; LARA, M. C. F. L.; TOURINHO, F. A. A Resonance Study of Magnetic Interaction in Single-Particle Systems and Agglomerates. **Journal of Magnetic Resonance, Series A**, v. 121, n. 1, p. 70–73, jul. 1996.

MORAIS, P. C.; NETO, K. S. Study of magnetism in fine particles of ferric hydroxysulfate by Mössbauer spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 54, n. 1, p. 307, 1983.

MORAIS, P. C.; LIMA, E. C. D. Técnicas de preparação de nanopartículas magnéticas e fluidos magnéticos. In: DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. DE (Eds.). **Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. 1^a. ed. [s.l.] Artliber, 2006. p. 83–99.

MOTE, V.; PURUSHOTHAM, Y.; DOLE, B. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. **Journal of Theoretical and Applied Physics**, v. 6, n. 1, p. 6, 2012.

N. N. GREENWOOD; GIBB, T. C. **Mossbauer Spectroscopy**. Chapman and ed. London: [s.n.]. v. 176p. 659.

NEVEU, S. et al. Size-Selective Chemical Synthesis of Tartrate Stabilized Cobalt Ferrite Ionic Magnetic Fluid. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 255, n. 2, p. 293–298, nov. 2002.

PAPELL, S. S. **Low Viscosity Magnetic Fluid obtained by the Colloidal Suspension of Magnetic Particles**, 1963.

PAYET, B. et al. Influence of particle size distribution on the initial susceptibility of magnetic fluids in the Brown relaxation range. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 186, n. 1-2, p. 168–174, jul. 1998.

POLLMANN, J.; RÜTER, H. D.; GERDAU, E. The temperature dependence of the hyperfine parameters of YIG below the Curie point. **Hyperfine Interactions**, v. 122, n. 3-4, p. 353–364, 1999.

RESEARCH, L. **Ferrofluids for Sealing Applications**.

RESEARCH, L. **Ferrofluids for Loudspeaker Applications.**

ROSENSWEIG, R. E. **Ferrohydrodynamics.** 1. ed. New York: Dover Science, 1985. p. 344.

ROSENSWEIG, R. E. Magnetic fluids. **Annual Review of Fluid Mechanics - ANNU REV FLUID MECH**, v. 19, n. 1, p. 437–463, 1987.

SAINZ-DIAZ, C. I.; HERNÁNDEZ-LAGUNA, A.; DOVE, M. T. Modeling of dioctahedral 2:1 phyllosilicates by means of transferable empirical potentials. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 28, n. 2, p. 130–141, 23 mar. 2001.

SCHOSSELER, P. M.; GEHRING, A. U. Transition Metals in Llano Vermiculite Samples: an EPR Study. **Clays and Clay Minerals**, v. 44, n. 4, p. 470–478, 1996.

SEGAL, V. et al. Experimental study of magnetic colloidal fluids behavior in power transformers. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 215-216, p. 513–515, jun. 2000.

SHLIOMIS, M. I. Magnetic fluids. **Soviet Physics Uspekhi**, v. 17, n. 2, p. 153–169, 28 fev. 1974.

SILVEIRA, L. B. DA. **Estudo das Propriedades Magnéticas de Fluidos e Nanocompósitos Magnéticos Biocompatíveis.** [s.l.] Universidade de Brasília, 2006.

STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 2, p. 281–289, 1 abr. 1999.

SUORTTI, P. Effects of porosity and surface roughness on the X-ray intensity reflected from a powder specimen. **Journal of Applied Crystallography**, v. 5, n. 5, p. 325–331, 1 out. 1972.

THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, J. B. Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃. **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, n. 2, p. 79–83, 1 abr. 1987.

THOREK, D. L. J. et al. Superparamagnetic iron oxide nanoparticle probes for molecular imaging. **Annals of biomedical engineering**, v. 34, n. 1, p. 23–38, jan. 2006.

TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, n. 2, p. 210–213, 1 abr. 2001.

TRIPATHI, R. P.; S.LOKANATHAN. Mössbauer Study of Layered Silicates Minerals of Indian Origin. **Indian Journal of Pure and Applied Physics**, v. 20, p. 346–352, 1982.

UGARTE, J. F. DE O.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. Vermiculita. In: LUZ, A. B. DA; LINS, F. A. F. (Eds.). **Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações.** 2^a. ed. Rio de Janeiro: [s.n.]. p. 865–887.

UGARTE, J. F. O.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. Vermiculita. In: LUZ, A. B. DA; LINS, F. F. (Eds.). **Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações**. 1^a. ed. Rio de Janeiro: [s.n.]. p. 667–698.

WEBER, R. T. **Xenon User's Guide**. Bruker ed. Billerica, MA USA: [s.n.]. p. 336.

WERTHEIM, G. K. **Mössbauer Effect: Principles and Applications**. 1^a. ed. New York: Academic Press, 1968. p. 116.

YALÇIN, O. **Ferromagnetic Resonance - Theory and Applications**. Croatia: In Tech, 2013. p. 238.