



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**CARACTERIZAÇÃO CRISTALINA E MAGNÉTICA DE
PRECIPITADOS DE MAGNETITA OBTIDOS NA
PREPARAÇÃO DO FERROFLUIDO $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{D}_2\text{O}$**

KÁTIA CALLIGARIS RODRIGUES

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear.**

**Orientador:
Dr. Carlos Benedicto Ramos Parente**

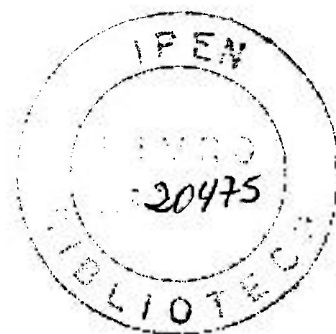
**São Paulo
1994**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**CARACTERIZAÇÃO CRISTALINA E MAGNÉTICA DE PRECIPITADOS
DE MAGNETITA OBTIDOS NA PREPARAÇÃO DO FERROFLUIDO
 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{D}_2\text{O}$**

Kátia Calligaris Rodrigues



Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de "Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear".

Orientador: Dr. Carlos Benedicto Ramos Parente

SÃO PAULO

1994

"A omissão é o primeiro passo para a inexistência do ser."

à todos aqueles que compartilham do meu amor

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Dr. Carlos Benedicto Ramos Parente por ousar cientificamente e permitir que eu participasse desta jornada.

Um agradecimento muito especial a Vera Lúcia Mazzocchi pela amizade e apoio didático, científico, tecnológico e financeiro.

Ao Prof. Dr. Sérgio Gama e seu aluno Alexandre Roccato agradeço a possibilidade de adentrar ao mundo dos líquidos magnéticos, através de uma efetiva colaboração, e de utilizar as instalações do LBT-IFGW-Unicamp.

Ao Rodolfo Politano e demais integrantes do LBT-IFUSP, pelas medidas magnéticas.

Ao Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso e aos demais integrantes do LDRX-IFGW-Unicamp, agradeço pelos difratogramas de raios-X.

Ao Milton, pela paciência com que me ajudou na análise dos picos de raios-X.

A Dra Helena de Souza Santos (IFUSP), a Dra. Eliana Navarro dos Santos Muccillo (IPEN), e ao Dr. Waldemar A. Monteiro (IPEN) agradeço por valiosas sugestões com relação a obtenção e análise das microfotografias. Ao Nildemar, pela paciência com que obteve as micrografias e ao Glauson e ao Eliel, pela ampliação das mesmas e a Vicene por me ensinar a operar o Minimop. E um agradecimento especial ao Dr. Waldemar por revisar o texto referente à Microscopia Eletrônica.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares por possibilitar a utilização de suas instalações, fico grata.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa de estudos cedida durante o período de 30 meses para execução deste trabalho.

A Dra. Marília T.F.Khoury e ao Dr. Reinaldo Pugliesi agradeço pela utilização de seus microcomputadores e demais instalações laboratoriais.

Agradeço ao Hércules Lopes, ao Mario Olimpio de Menezes e ao André Luís Lapolli, pelas incontáveis ajudas com os microcomputadores.

Muito especialmente agradeço aos amigos pós-graduandos deste instituto, em particular do TFF, por compreenderem o verdadeiro sentido de "comunidade científica", apesar de estarmos sempre sendo por "ela" marginalizados.

Aos amigos Amarilis, Karl e Cauê, um agradecimento muito especial por estarem sempre presentes nos momentos mais angustiantes e decisivos.

E um agradecimento muito especial àquele que têm sido um companheiro paciente, amoroso e compreensivo, para não dizer que não falei de flores, José Augusto.

v

**CARACTERIZAÇÃO CRISTALINA E MAGNÉTICA DE PRECIPITADOS
DE MAGNETITA OBTIDOS NA PREPARAÇÃO DO FERROFLUIDO
 $Fe_3O_4 + D_2O$**

Kátia Calligaris Rodrigues

RESUMO

Métodos diferenciados foram empregados na obtenção de precipitados de magnetita, em uma primeira fase da preparação do ferrofluido $Fe_3O_4 + D_2O$. Estes métodos envolveram a aplicação de campo magnético sobre a solução em que ocorre a precipitação, com e sem resfriamento dessa solução. A caracterização cristalina e magnética das partículas precipitadas foi feita utilizando difração de nêutrons, difração de raios-X, microscopia eletrônica e medições de magnetização. Com difração de nêutrons, verificou-se um pequeno aumento na razão sinal/ruído para algumas reflexões da magnetita. Isto ocorre devido à diminuição do espalhamento múltiplo, em consequência do aumento do tamanho médio das partículas. A difração de raios-X permitiu a identificação da magnetita, Fe_3O_4 , como única fase nos precipitados, bem como a determinação do tamanho médio das partículas nos precipitados. Através da microscopia eletrônica foi possível obter histogramas da distribuição de tamanhos das partículas, tamanho médio, mediana e desvio padrão das medidas. As medições magnéticas possibilitaram a determinação dos valores da susceptibilidade magnética e da magnetização de saturação dos precipitados, bem como dos ferrofluidos com eles obtidos. Como resultados principais pode-se citar aqueles obtidos para os precipitados cujo método de preparação envolveu a aplicação de campo magnético e o resfriamento da solução. Os precipitados, neste caso, apresentaram os valores mais diferenciados em comparação àqueles obtidos pelo método usual. Foram observados aumentos nos tamanhos médios das partículas de 120 Å para 161 Å e de 72 Å para 104 Å, utilizando difração de raios-X e microscopia eletrônica, respectivamente. Na magnetização de saturação observou-se um aumento de 72,57 emu/g para 77,01 emu/g. Estes resultados refletem-se diretamente nas características dos ferrofluidos, atribuindo-lhes melhor estabilidade e fluidez quando sob a ação de campos magnéticos.

**CRYSTALLINE AND MAGNETIC CHARACTERIZATION OF
MAGNETITE PRECIPITATES OBTAINED IN THE PREPARATION OF
THE $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{D}_2\text{O}$ FERROFLUID**

Kátia Calligaris Rodrigues

ABSTRACT

Differentiated methods have been employed in the obtention of magnetite precipitates, in a first step of preparation of the $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{D}_2\text{O}$ ferrofluid. These methods involved the application of a magnetic field over the solution where the precipitation occurs, with and without cooling of the solution. Crystalline and magnetic characterization of the precipitated particles, were done by using neutron diffraction, X-ray diffraction, electron microscopy and magnetization measurements. With neutron diffraction, it has been verified a small increase in the signal-to-background ratio for a few reflections from magnetite. This is due to the decrease of the multiple scattering resulting from the enlargement of the mean size of the particles. X-ray diffraction allowed identification of magnetite, Fe_3O_4 , as a unique phase in the precipitates, as well as the determination of the mean size of the particles in the precipitates. By means of electron microscopy, it was possible to obtain particle size distribution histograms, mean size, median and standard deviation of the measurements. The magnetization measurements allowed determination of the magnetic susceptibility and saturation magnetization values of the precipitates, as well as of the ferrofluids with them obtained. As main results it can be mentioned those obtained for the precipitates whose preparation method involved the application of magnetic field and cooling the solution. The precipitates, in this case, presented more differentiated values in comparison with those obtained by means of the usual method. Increasing of the mean size of the particles has been observed from 120 Å to 161 Å and from 72 Å to 104 Å, using X-ray diffraction and electron microscopy, respectively. For the saturation magnetization it was observed an increase from 72.57 emu/g to 77.01 emu/g. These results reflect directly on the characteristics of the ferrofluids, attributing to them better stability and fluidity when under the action of magnetic fields.

SUMÁRIO

	pag.
RESUMO	V
ABSTRACT	VI
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XI
1 INTRODUÇÃO	1
2 A MAGNETITA	5
3 AS TÉCNICAS	8
3.1 A DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS	9
3.1.1 ASPECTOS GERAIS	9
3.1.2 PRINCÍPIOS DO ESPALHAMENTO MAGNÉTICO	10
3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	12
3.2.1 ASPECTOS GERAIS	12
3.2.2 A EQUAÇÃO DE SCHERRER	13
3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA	14
3.3.1 ASPECTOS GERAIS	14
3.3.2 FORMAÇÃO DA IMAGEM NO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO	15
3.4 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA	19
3.4.1 ASPECTOS GERAIS	19
4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	22
4.1 AMOSTRAS OBTIDAS NA UNICAMP	22
4.2 PREPARAÇÃO DOS PRECIPITADOS DE MAGNETITA	24
4.3 PREPARAÇÃO DOS FERROFLUIDOS	27
5 AS MEDIÇÕES	29
5.1 MEDIÇÕES COM DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS	29
5.1.1. DESCRIÇÃO GERAL DO DIFRATÔMETRO DE NÊUTRONS DO IPEN-CNEN/SP	29
5.1.2 MEDIÇÕES DAS AMOSTRAS OBTIDAS NA UNICAMP	31
5.1.3 MEDIÇÕES DOS FERROFLUIDOS	33
5.1.4 MEDIÇÕES DOS PRECIPITADOS DE MAGNETITA	35
5.2 MEDIÇÕES COM DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	38
5.2.1 DESCRIÇÃO GERAL DE UM DIFRATÔMETRO DE RAIOS-X PARA AMOSTRAS POLICRISTALINAS	38
5.2.2 MEDIÇÕES DOS PRECIPITADOS DE MAGNETITA	39

	viii
5.3 MEDIÇÕES COM MICROSCOPIA ELETRÔNICA.....	40
5.3.1 DESCRIÇÃO DO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO JEM-200C	40
5.3.2 MEDIÇÕES DOS PRECIPITADOS DE MAGNETITA.....	41
5.4 MEDIÇÕES DE CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA.....	42
5.4.1 DESCRIÇÃO DO MAGNETÔMETRO DE AMOSTRAS VIBRANTES (MAV), MODELO 155.....	43
5.4.2 MEDIÇÕES DOS PRECIPITADOS DE MAGNETITA.....	44
5.4.3 MEDIÇÕES DOS FERROFLUIDOS.....	44
6 RESULTADOS DAS MEDIÇÕES.....	46
6.1 COM DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS.....	46
6.1.1 ANÁLISE DAS AMOSTRAS OBTIDAS NA UNICAMP.....	46
6.1.2 ANÁLISE DOS FERROFLUIDOS OBTIDOS NO IPEN.....	48
6.1.3 ANÁLISE DOS PRECIPITADOS DE MAGNETITA OBTIDOS NO IPEN.....	49
6.2 COM DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	54
6.2.1. ANÁLISE DOS PRECIPITADOS DE MAGNETITA.....	54
6.3 COM MICROSCOPIA ELETRÔNICA.....	60
6.4 COM CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA.....	67
6.4.1 ANÁLISE DAS CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO INICIAL DOS PRECIPITADOS DE MAGNETITA.....	67
6.4.2 ANÁLISE DAS CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO INICIAL DOS FERROFLUIDOS.....	69
7 CONCLUSÕES.....	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75

LISTA DE FIGURAS

		pag.
1	Acoplamento antiferromagnético dos momentos magnéticos dos íons de ferro nos sítios octaédricos e tetraédricos.....	6
2	Espalhamento da radiação por planos cristalinos da matéria.....	10
3	Identificação do ângulo α entre os vetores de espalhamento e de magnetização.....	11
4	Comparação entre os microscópios óptico e eletrônico.....	17
5	Esquema da monitoração da temperatura na obtenção da amostra MPMT03#02.....	25
6	Gráfico Temperatura x Volume (NH ₄ OH) durante a obtenção da amostra MPMT03#02.....	26
7	Esquema do arranjo experimental para obtenção das amostras pelo método MT03.....	27
8	Disposição esquemática das partes constituintes de um difratômetro de nêutrons.....	30
9	Moldura de cobre e suas dimensões.....	34
10	Geometria utilizada nas medições dos ferrofluidos FFL e FFP.....	35
11	Geometria utilizada nas medições com o porta-amostras de cádmio.....	36
12	Porta-amostras de cádmio utilizado nas medições dos precipitados de magnetita por difração de nêutrons.....	37
13	Representação esquemática de um difratômetro de raios-X para amostras policristalinas.....	38
14	Esquema de um magnetômetro de amostras vibrantes.....	42
15	Esquema dos porta-amostras utilizados no MAV.....	45
16	Curvas de 2θ da reflexão 111 para as amostras FFDUC e PMUC, em porta-amostras cilíndrico (CL).....	47
17	Curva de 2θ para a reflexão 111 em porta-amostras plano (PL) (placa de Ti-Zr).....	48
18	Curvas de 2θ da reflexão 111 dos ferrofluidos FFL e FFP.....	49
19	Curvas de 2θ da reflexão 111 da amostra MPMT02#02, nos porta-amostras cilíndrico, de cádmio e de alumínio.....	50
20	Aglomerção da amostra, em uma medição por transmissão, no porta-amostras de alumínio em forma de envelope.....	51

21	Curvas de 2θ das reflexões 111, 311 e 440 das amostras MPMT01#01, MPMT02#01 e MPMT03#01, obtidas com o porta-amostras de cádmio.	52
22	Curvas de 2θ da reflexão 111 das amostras MPMT01#02, MPMT02#02 e MPMT03#02, ajustadas por Gaussianas.	53
23	Difratogramas de raios-X das (a) amostras PMUC MPMT02#02 e MPMT03#02, (b) amostras MPMT01#01, MPMT02#01 e MPMT03#01 e (c) amostra MPMT01#02.	57
24	Difratograma de raios-X teórico da magnetita, para $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$ (MoK α).	58
25	Curvas de 2θ da reflexão 311, para diversas amostras.	59
26	Microfotografias das amostras MPMT01#01, MPMT02#01 e MPMT03#01.	63
27	Microfotografias das amostras MPMT01#02, MPMT02#02 e MPMT03#02.	64
28	Histogramas das amostras MPMT01#02, MPMT02#02 e MPMT03#02.	65
29	Curvas φ x x das amostras MPMT01#02, MPMT02#02 e MPMT03#02.	66
30	Curvas de magnetização inicial, obtidas no LBT-IFUSP.	68
31	Curvas de magnetização inicial obtidas, no LBT-IFGW-Unicamp.	69
32	Curvas de magnetização inicial dos ferrofluidos.	71

LISTA DE TABELAS

132

1	Temperatura nas etapas de obtenção do precipitado de magnetita, MPMT03#02 onde T_b é a temperatura do banho frio ($\sim 0^\circ\text{C}$), e T_a é a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$).	26
2	Ferrofluidos em água leve e pesada preparados a partir das amostras de precipitados de magnetita obtidas pelos métodos 01, 02 e 03.....	28
3	Relações sinal/ruído das amostras MPMT01#01, MPMT02#01 e MPMT03#01, para as reflexões 111, 311 e 440.	51
4	Relação sinal/ruído das amostras MPMT01#02, MPMT02#02 e MPMT03#02, para a reflexão 111.....	54
5	Tamanho médio das partículas obtido à partir da equação de Scherrer, para amostras do precipitado de magnetita.	56
6	Diâmetro médio das primeiras amostras observadas no MET.	60
7	Classes de tamanho de partícula (x_1 a x_2), o valor médio (x), a quantidade de partículas observadas (dN), porcentagem de partículas ($d\phi$), para as amostras MPMT01#02, MPMT02#02 e MPMT03#02, em cada classe.....	62
8	Valores obtidos (em Å) por MET para o tamanho médio da partícula, desvio padrão e mediana, das amostras MPMT01#02, MPMT02#02 e MPMT03#02.	65
9	Valores de magnetização de saturação para as amostras analisadas no LBT-IFUSP.....	67
10	Susceptibilidade magnética e magnetização de saturação dos precipitados de magnetita.....	68
11	Susceptibilidade magnética e magnetização de saturação dos ferrofluidos.	70
12	Reunião dos principais resultados das medições, para caracterização cristalina e magnética, dos precipitados de magnetita e dos ferrofluidos	72

1 INTRODUÇÃO

Os líquidos magnéticos⁽¹⁾, ou ferrofluidos, são suspensões coloidais de partículas magnéticas dispersas em um líquido portador. São soluções estáveis que reagem a campos magnéticos, deslocando-se e mudando a densidade aparente.

Um dos primeiros ferrofluidos estáveis foi desenvolvido por Stephen Papell no início da década de 60⁽¹⁾ e consistia de pequenas partículas de magnetita suspensas em querosene. Os ferrofluidos anteriores ao de Papell não eram muito estáveis, pois suas partículas magnéticas eram obtidas através da moagem de cristais de magnetita, ou de outras ferritas. As partículas magnéticas assim obtidas possuíam uma largura de distribuição de tamanhos muito extensa, causando a instabilidade nos líquidos magnéticos. Papell foi um dos primeiros a obter as partículas magnéticas através de precipitação. Este método produz partículas com distribuição de tamanhos mais uniforme, possibilitando uma estabilidade superior a estes fluidos⁽²⁾. A escolha do líquido portador está intimamente ligada à aplicação tecnológica que se pretende dar ao ferrofluido⁽³⁾.

As propriedades magnéticas e hidrodinâmicas destes líquidos permitem uma grande variedade de aplicações tecnológicas⁽⁴⁾. São usados em densímetros, obturadores ópticos⁽⁵⁾, selos magnéticos⁽⁶⁾, amortecedores⁽⁷⁾, impressoras⁽⁸⁾, e na medicina^(9,10,11). Neste último caso, como portadores de drogas injetados na corrente sanguínea, podendo ser posicionados em qualquer parte do organismo com a aplicação de um campo magnético, tanto para tratamento⁽¹²⁾ como para diagnóstico⁽¹³⁾.

Em um ferrofluido as partículas devem apresentar tamanhos da ordem de 100 Å, para que possam manter-se em suspensão por efeito da agitação térmica⁽¹⁴⁾. Mas, por serem monodomínios magnéticos, elas podem ser atraídas entre si pelas forças magnética e de Van der Waals. A força magnética resulta da magnetização espontânea das partículas. Devido ao tamanho dessas partículas, a força magnética é menos intensa que as forças resultantes da agitação térmica e, por este motivo, ela sozinha não dá origem à formação de aglomerados. Entretanto, a

força de Van der Waals, devido aos momentos de dipolo induzido, é maior do que as forças de agitação térmica ocasionando a formação de aglomerados que, ao decantarem, destroem a suspensão coloidal.

Duas técnicas são conhecidas para evitar a formação de aglomerados. Estas técnicas dividem os líquidos magnéticos em duas grandes classes: iônicos e não iônicos⁽¹⁵⁾. Os líquidos magnéticos iônicos utilizam-se ou de líquidos portadores ou de colóides que podem ser aniônicos ou catiônicos^(16,17,18), para manter a dispersão coloidal. Já os líquidos magnéticos não iônicos utilizam um agente tensoativo, surfactante^(19,20), para impedir a formação de aglomerados. O surfactante é substância constituída de moléculas formadas por uma longa cadeia de carbonos e hidrogênios. A molécula possui uma extremidade polar que adere à superfície da partícula, ocasionando uma repulsão entrópica, quando as partículas se aproximam uma das outras, o que impede que elas se aglomerem.

A maioria das aplicações tecnológicas hoje desenvolvidas, ou em desenvolvimento, utilizam os líquidos magnéticos não iônicos. Por isso, amostras de um ferrofluido tendo como partículas magnéticas a magnetita, como líquido portador a água pesada⁽²¹⁾, e como surfactante o ácido láurico, foram desenvolvidas pelo grupo de difratometria de nêutrons do Departamento de Física e Química Nucleares do IPEN-CNEN/SP, com a colaboração do Prof. Dr. Sérgio Gama e de seu aluno Alexandre Roccatto, ambos do Laboratório de Baixas Temperaturas (LBT) do Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW), da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). Estas amostras foram preparadas visando o estudo da orientação preferencial das partículas de magnetita, em um ferrofluido, na presença de um campo magnético. Para tal estudo, utilizar-se-iam métodos de análise de texturas com difração de nêutrons. É importante salientar que os ferrofluidos foram amplamente estudados por espalhamento de nêutrons polarizados^(19,22) ou por espalhamento de nêutrons em baixos ângulos (SANS-Small Angle Neutron Scattering)^(23,24), mas seu estudo com técnicas de difração de nêutrons não polarizados é parco. A substituição de água leve por pesada, deve-se ao fato de que o hidrogênio de massa 1 tem alta secção de choque para o espalhamento incoerente de nêutrons: dos 81,5 barns da secção de choque total de espalhamento, apenas 1,76 barns são referentes à secção de choque do espalhamento coerente⁽²⁵⁾. De maneira que a água leve atua como um escudo espalhador de nêutrons aumentando a radiação de fundo e dificultando, assim, a observação do espalhamento coerente, proveniente das partículas de magnetita dispersas no meio aquoso. Entretanto, para o deutério, essa secção de choque é bem mais baixa: dos 7,6 barns da secção de choque total do espalhamento, 5,59 barns são referentes à secção de choque do

espalhamento coerente⁽²⁵⁾, permitindo a observação do espalhamento das partículas pela diminuição acentuada da radiação de fundo.

As primeiras observações experimentais do espalhamento coerente de nêutrons, no início deste trabalho, produzido por famílias de planos cristalinos das partículas de magnetita, mostraram um acentuado efeito do espalhamento múltiplo⁽²⁶⁾ nas intensidades. Esse efeito é consequência das pequenas dimensões das partículas de magnetita. Com o objetivo de aumentar as dimensões dessas partículas, introduziram-se modificações na preparação do ferrofluido, da qual podemos destacar duas fases distintas⁽²⁷⁾. A primeira é a obtenção do precipitado de magnetita pela ação de uma base, hidróxido de amônio, sobre uma solução dos cloretos férrico e ferroso em água destilada. A segunda corresponde à surfactação, com ácido láurico, das partículas obtidas com a precipitação. Alguns fatores físicos externos, tais como aplicação de campo magnético e resfriamento da solução, foram aplicados à primeira fase de obtenção do ferrofluido.

Os precipitados de magnetita obtidos foram analisados por difração de nêutrons, difração de raios-X e por microscopia eletrônica. Através destas técnicas, foi possível verificar o aumento na intensidade difratada em função da diminuição do espalhamento múltiplo, como consequência do aumento no tamanho médio da partícula, bem como a distribuição de tamanhos das partículas do precipitado. Por outro lado, a caracterização magnética dos precipitados, bem como dos ferrofluidos, possibilitou a obtenção dos valores de susceptibilidade magnética e de magnetização de saturação das amostras, possibilitando uma avaliação de suas propriedades magnéticas.

No Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) foram realizadas as medidas de difração de nêutrons no difratômetro de nêutrons instalado junto ao reator nuclear IEA-R1, um reator tipo piscina que opera com potência de 2MW e possui um fluxo de aproximadamente 10^{13} nêutrons/cm².s no núcleo. E a microscopia eletrônica em um microscópio eletrônico de transmissão (MET) JEM-200C, operado pelo técnico Nildemar Aparecido Messias Ferreira no Laboratório de Microscopia Eletrônica da Coordenadoria de Engenharia e Ciência dos Materiais (LME-MM).

No Laboratório de Baixas Temperaturas (LBT) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP), foram obtidas as curvas de magnetização inicial dos primeiros precipitados de magnetita em um magnetômetro de amostras vibrantes (MAV) "Model 155" da Princeton Applied Research, operado pelo MSc Rodolfo Politano. O restante da caracterização magnética foi realizada no Laboratório de Baixas Temperaturas (LBT) do IFGW-Unicamp, também em um MAV "Model 155" da Princeton Applied Research. Nesse mesmo laboratório foram

obtidos picos de difração de raios-X da reflexão 311, passo a passo, de todos os precipitados de magnetita, em um difratômetro de raios-X Philips, com o auxílio do MSc Sérgio Morelhão. Os difratogramas das partículas de magnetita foram obtidos no Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX) do IFGW-Unicamp pelo Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso, em um difratômetro de raios-X Philips.

2 A MAGNETITA

O líquido magnético ou ferrofluido, objeto de estudo deste trabalho, tem como partícula magnética a magnetita, como surfactante o ácido láurico e como dispersante água, leve ou pesada.

A magnetita é o primeiro material magnético conhecido pelo homem. Foi este material que deu início à história do magnetismo. A sua estrutura magnética é do tipo Néel A-B⁽²⁸⁾, onde A são sítios tetraédricos, correspondentes às posições (8A) ocupadas pelos íons Fe^{3+} , e B sítios octaédricos, correspondentes às posições (16d) ocupadas aleatoriamente por igual número de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . Os íons dos sítios A estão com seus momentos magnéticos acoplados antiferromagneticamente com os momentos magnéticos dos íons dos sítios B. Devido ao maior número de íons de ferro nos sítios B, a resultante não é nula caracterizando, portanto, uma estrutura ferrimagnética. Acima de aproximadamente 580°C , a magnetita se torna magneticamente desordenada, passando assim ao estado paramagnético.

A estrutura cristalina da magnetita é do tipo espinélio invertido⁽²⁸⁾. É um composto do tipo $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$, com rede de Bravais cúbica de faces centradas. Entretanto, pode ser representada por $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4^{2-}$ pois possui uma inversão na estrutura espinélio. Sua estrutura está de acordo com o grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$, com 8 unidades de Fe_3O_4 por cela unitária. Na sua estrutura, considerando a origem em $\bar{4}3\text{m}$, os íons ocupam as seguintes posições especiais⁽²⁹⁾:

Fe^{3+} em (8a):

0, 0, 0 ; 1/4, 1/4, 1/4

somadas às coordenadas das posições equivalentes:

0, 0, 0 ; 0, 1/2, 1/2 ; 1/2, 0, 1/2 ; 1/2, 1/2, 0

correspondentes às translações dos centros das faces (translações F.C.).

Fe^{2+} e Fe^{3+} , em igual número e distribuídos ao acaso, em (16d):

5/8, 5/8, 5/8 ; 5/8, 7/8, 7/8 ; 7/8, 5/8, 7/8 ; 7/8, 7/8, 5/8

+ translações F.C.

e O^{2-} em (32e):

$x, x, x; 1/4-x, 1/4-x, 1/4-x; x, \bar{x}, \bar{x}; 1/4-x, 1/4+x, 1/4+x;$
 $\bar{x}, x, \bar{x}; 1/4+x, 1/4-x, 1/4+x; \bar{x}, \bar{x}, x; 1/4+x, 1/4+x, 1/4-x$
 + translações F.C.

Em uma estrutura espinélio ideal, x é igual a $3/8$ (0,375), de forma que os íons O^{2-} formem exatamente um empacotamento cúbico compacto. Na estrutura espinélio invertido da magnetita, bem como de outras estruturas do tipo espinélio, x excede um pouco $3/8$, causando uma distorsão no empacotamento compacto dos íons O^{2-} (30).

A Figura 1 mostra a estrutura espinélio invertida e o acoplamento antiferromagnético dos íons de ferro, de uma porção da cela unitária da magnetita.

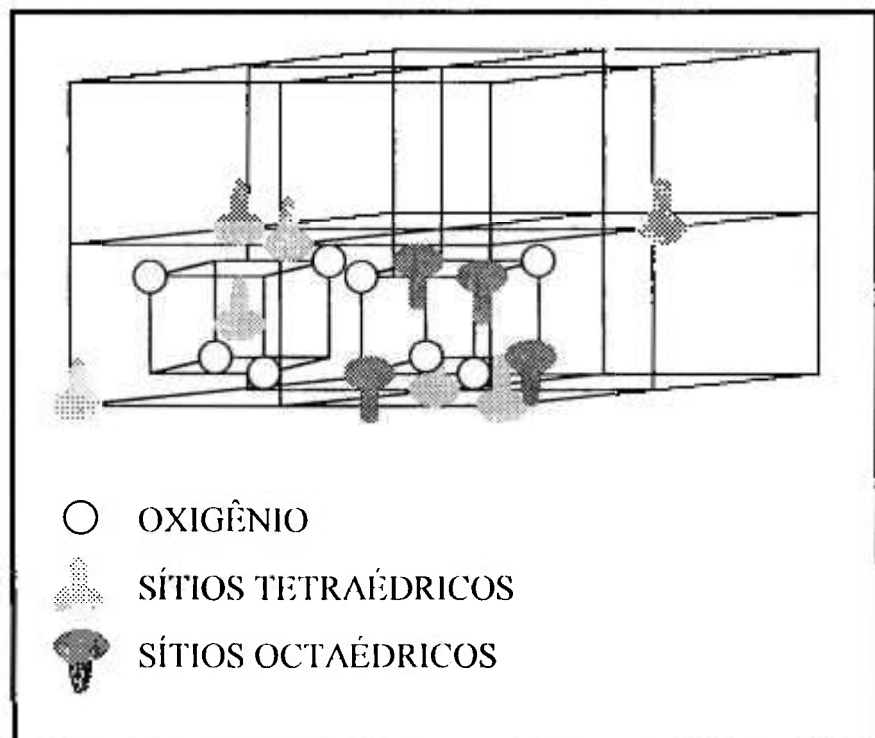


Figura 1 - Acoplamento antiferromagnético dos momentos magnéticos dos íons de ferro nos sítios octaédricos e tetraédricos⁽³¹⁾.

Para a obtenção das partículas de magnetita utilizou-se um processo químico que, a partir da ação do hidróxido de amônio, NH_4OH , sobre uma solução

aquosa dos cloretos férrico e ferroso, FeCl_3 e FeCl_2 , produz o precipitado de magnetita. A razão molar inicial de Fe^{3+} para Fe^{2+} deve ser de 3:2, pois durante a precipitação uma parte de Fe^{2+} transforma-se em Fe^{3+} , devido à oxidação resultante da presença do ar na solução⁽²⁷⁾, de tal maneira que no final do processo estar-se-á tão próximo quanto possível da razão 2:1, ideal para a composição da magnetita.

O surfactante é uma molécula formada por uma longa cadeia de carbonos e hidrogênios, ligados a um radical carboxila, COOH . O tamanho desta cadeia de carbonos está intimamente ligado à sua afinidade com o líquido portador⁽²⁷⁾. Esta molécula apresenta uma cabeça (radical carboxila) que adere à partícula, e uma cauda (cadeia de carbonos e hidrogênios) que, através da constante agitação térmica, causa a repulsão entre duas ou mais partículas que tendam a se aglomerar. Neste trabalho, o surfactante utilizado para impedir a aglomeração, e posterior decantação dos aglomerados das partículas, foi o ácido láurico, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$, por possuir maior afinidade com a água, utilizada como líquido portador. O processo de surfactação se dá com a mistura do ácido láurico na solução que contém o precipitado de magnetita, previamente aquecida. O calor da solução permite a formação de um ácido graxo, sabão, que adere à superfície da partícula. Posteriormente esse sabão se decompõe em gás de amônio, que é liberado da solução, e ácido láurico, que recobre as partículas impedindo que elas se aglomerem criando, assim, a suspensão coloidal.

A propriedade de mover-se como um todo, inerente ao ferrofluido na presença de um gradiente de campo magnético, é que confere a ele inúmeras aplicações. Entretanto, o comportamento dos ferrofluidos ainda não está bem explicado, caracterizando situações de tensões aplicadas não simétricas e escoamento multifásico. A ferrohodinâmica⁽³²⁾, que trata do escoamento e termodinâmica dos fluidos magnéticos polarizáveis, estuda estes e outros casos ligados às propriedades hidrodinâmicas dos ferrofluidos, a fim de explorar melhor seus efeitos e aplicações.

Neste trabalho, os esforços concentraram-se na obtenção do precipitado de magnetita, ou seja, ao processo químico convencional de obtenção do precipitado aliaram-se os fatores físicos externos: campo magnético e resfriamento. As amostras de magnetita em pó, obtidas tanto pelo método tradicional como pelos métodos introduzidos, foram analisadas por difração de nêutrons e de raios-X, por microscopia eletrônica e caracterizadas magneticamente.

3 AS TÉCNICAS

Como já foi mencionado anteriormente, as primeiras análises por difração de nêutrons, dos precipitados de magnetita, levaram à introdução de modificações na primeira fase de obtenção do ferrofluido. Para a caracterização destes novos precipitados obtidos, várias técnicas foram utilizadas.

A difração de nêutrons permitiu a verificação do aumento na intensidade difratada, em função do aumento no tamanho da partícula e conseqüente redução da perda de intensidade, por espalhamento múltiplo. Para a verificação do tamanho de partícula várias técnicas podem ser utilizadas. Métodos fotométricos e de permeabilidade medem partículas na faixa de 0,5 e 1,0 μm ⁽³³⁾. Métodos de adsorção e de espalhamento de raios-X em baixos ângulos, medem tamanhos de partícula entre 0,01 e 10 μm ⁽³³⁾. Métodos de sedimentação, principalmente sedimentação centrífuga, observam partículas com tamanhos logo abaixo de 0,01 μm ⁽³³⁾. Entretanto, os precipitados obtidos na preparação dos ferrofluidos à base de magnetita apresentam tamanhos da ordem de 100 Å⁽¹⁴⁾ e os métodos apresentados acima não alcançam estes limites. Um dos métodos mais convenientes, para análise de partículas ultrafinas, é a difração de raios-X. Através da medida da largura a meia altura de uma linha característica, de uma direção cristalográfica particular, é possível obter o tamanho médio da partícula com a utilização da equação de Scherrer^(33,34). Um outro método indispensável para análise destas partículas é a microscopia eletrônica. Provavelmente, este último é o melhor método para a medição da distribuição de tamanhos. Como os precipitados devem ser utilizados na obtenção de ferrofluidos, sua caracterização magnética também foi de interesse.

Neste capítulo o leitor encontrará uma introdução geral para cada uma das técnicas empregadas na caracterização dos precipitados de magnetita.

3.1 A DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS

3.1.1 ASPECTOS GERAIS

Descoberto em 1932 por Chadwick, o nêutron possui massa ligeiramente superior à massa do próton, carga praticamente nula, momento magnético, momento angular e comprimento de onda associado. Em meados de 1945, com o desenvolvimento dos reatores nucleares, uma nova fonte de nêutrons, bem mais intensa do que as anteriores, foi colocada em uso. Esta fonte possibilitou o estudo do espalhamento de nêutrons pela matéria. Os chamados nêutrons térmicos de um reator apresentam comprimentos de onda da ordem da distância entre planos cristalinos da matéria, por isso são ideais para serem empregados na análise da estrutura cristalina dos materiais.

O nêutron pode ser espalhado coerente ou incoerentemente pela matéria. O espalhamento incoerente é aquele em que as ondas espalhadas por núcleos diferentes estão fora de fase, entre si. Quando as ondas espalhadas por núcleos diferentes, estão em fase, e produzem uma interferência construtiva, o espalhamento é coerente. A difração de nêutrons estuda o espalhamento coerente dos nêutrons pela matéria. A relação entre a energia do nêutron espalhado coerentemente com o ângulo de espalhamento, e a distância entre os planos cristalinos que causam o espalhamento, é dada pela lei de Bragg⁽²⁵⁾.

Supondo um feixe de nêutrons de comprimento de onda λ incidindo em uma família de planos cristalinos, separados por uma distância d , como mostra a Figura 2. Para que as ondas espalhadas nos dois planos estejam em fase, é necessário que o caminho adicional percorrido pela onda que atinge o plano inferior, seja igual a um número inteiro de comprimentos de onda. As duas ondas estarão em fase se, e somente se, $AB + BC = n\lambda$, onde n é um número inteiro. Mas, $AB=BC=d.\text{sen}\theta$, logo,

$$n\lambda = 2d \text{sen}\theta$$

esta é a lei de Bragg, onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente na amostra, d é a distância interplanar, θ é o ângulo entre o feixe incidente e a família de planos cristalinos considerada, n é a ordem da reflexão. θ é chamado de ângulo de Bragg.

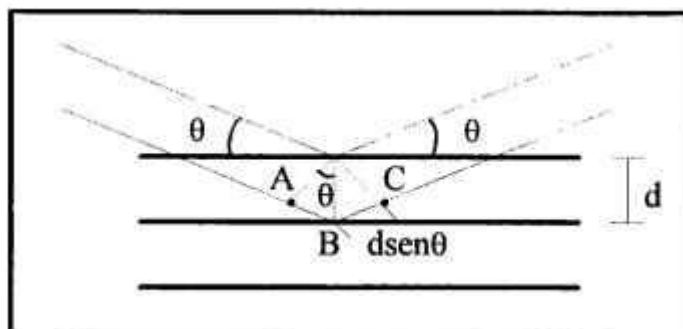


Figura 2 - Espalhamento da radiação por planos cristalinos da matéria⁽³⁵⁾.

3.1.2 PRINCÍPIOS DO ESPALHAMENTO MAGNÉTICO

O espalhamento de nêutrons é um processo nuclear, exceto no caso de átomos magnéticos, onde existe um espalhamento adicional devido à interação dipolo-dipolo simples, quando o nêutron é espalhado por um átomo que possui momento magnético.

Para o espalhamento magnético, com feixe de nêutrons não polarizados, a secção de choque de espalhamento diferencial de um átomo é dada pela expressão⁽²⁵⁾:

$$d\sigma = b^2 + p^2 q^2$$

onde b é a amplitude de espalhamento nuclear, p é a amplitude de espalhamento magnético e q é o vetor de interação magnética. Esta expressão mostra que, para um feixe de nêutrons não polarizados, as intensidades de espalhamento nuclear e magnético se somam.

A contribuição magnética para a intensidade observada em um diagrama de difração, dependerá da orientação relativa do vetor de espalhamento \mathbf{E} e do vetor de momento magnético iônico \mathbf{K} :

$$q^2 = 1 - (\mathbf{E} \cdot \mathbf{K})$$

$$q^2 = \text{sen}^2 \alpha$$

onde o ângulo α é identificado na Figura 3.

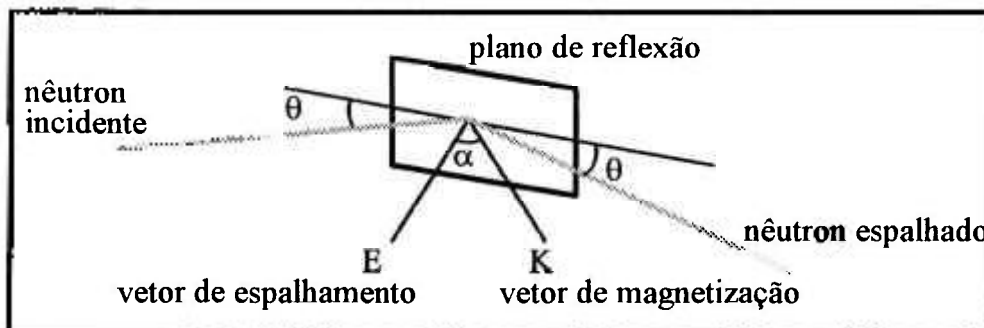


Figura 3 - Identificação do ângulo α entre os vetores de espalhamento e de magnetização⁽²⁵⁾.

Uma vez que se possa controlar o vetor momento magnético iônico em uma amostra ferromagnética, pela aplicação de um campo magnético externo suficientemente forte, pode-se alterar a intensidade observada alterando-se o campo, tanto em intensidade como em sentido. Os campos externos podem modificar as propriedades de espalhamento da amostra ou induzir transições de fase magnética. Logo, se os momentos magnéticos estão alinhados paralelamente ao plano de reflexão considerado, então tem-se $\alpha = 90^\circ$ e $q^2 = 1$. Entretanto, se os momentos alinharem-se perpendicularmente ao plano de reflexão considerado, têm-se $\alpha = 0^\circ$ e $q^2 = 0$. Verifica-se, portanto, que o posicionamento do campo magnético externo, paralelamente ao plano de reflexão, levará a um máximo a intensidade de espalhamento magnético.

O posicionamento do vetor de magnetização em relação ao vetor de espalhamento teve, neste trabalho, dois aspectos importantes. O primeiro, relaciona-se com uma proposta inicial que visava medir a orientação preferencial das partículas de magnetita em um ferrofluido, na presença de um campo magnético. Estudo onde utilizar-se-iam técnicas de análise de texturas com difração de nêutrons. O segundo, relaciona-se com o melhor aproveitamento da intensidade difratada, ou seja, como os precipitados de magnetita apresentam pouca intensidade difratada, pelo fato de serem partículas muito pequenas e sofrerem perdas de intensidade por espalhamento múltiplo, realizando-se as medições com campo magnético medidas melhores são obtidas.

3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

3.2.1 ASPECTOS GERAIS

Os raios-X foram descobertos em 1895 por Roentgen, enquanto estudava os fenômenos de descarga em gases. Roentgen deu os primeiros passos na identificação da natureza dos raios-X. Utilizando um sistema de fendas ele demonstrou que os raios-X se propagam em linha reta e que não são portadores de cargas, pois não são desviados por campos elétricos ou magnéticos. Mais tarde, Haga e Wind realizaram uma experiência de difração de raios-X por uma fenda, demonstrando que eles são um fenômeno de natureza ondulatória. E Barkla provou que as ondas são transversais, mostrando que elas podem ser polarizadas por espalhamento através de vários materiais. Os raios-X são radiações eletromagnéticas e exibem tanto propriedades corpusculares como ondulatórias. Os raios-X também podem ter comprimentos de onda da ordem da distância interplanar das estruturas cristalinas⁽³⁶⁾.

Os raios-X são produzidos quando elétrons acelerados penetram em um material. O fenômeno resultante da desaceleração de tais elétrons é muito complexo, e os raios-X resultam de dois tipos gerais de interação dos elétrons com os átomos do material alvo. Um elétron de alta velocidade pode chocar-se e deslocar um elétron fortemente ligado próximo ao núcleo, ionizando o átomo. Quando uma camada interna de um átomo é ionizada desta maneira, um elétron de uma camada mais externa salta para este nível energético, resultando na emissão de um fóton de raios-X característico do átomo envolvido. Tal produção de raios-X é um processo quântico similar à origem do espectro óptico. Por outro lado, um elétron de menor velocidade pode simplesmente ser desacelerado, ao passar através do forte campo elétrico próximo ao núcleo do átomo. Este também é um processo quântico e o decréscimo de energia ΔE do elétron aparece como um fóton de raios-X, de frequência ν . A radiação X, assim produzida, é independente da natureza do átomo que está sendo bombardeado e aparece como uma banda de comprimentos de onda variando continuamente, cujo limite inferior é uma função da energia máxima dos elétrons incidentes no material⁽³⁷⁾.

Quando um fóton de raios-X choca-se com um átomo, dois processos podem ocorrer: (1) o fóton pode ser absorvido e um elétron emitido pelo átomo, ou (2) o fóton pode ser espalhado. Quando um fóton de raios-X passa perto de um átomo, o campo elétrico do fóton atua sobre cada elétron do átomo, acelerando-os

com um movimento vibratório. Qualquer carga elétrica em oscilação, torna-se uma fonte emissora de um novo conjunto de ondas eletromagnéticas. Este novo conjunto possui a mesma frequência que o feixe incidente responsável pela vibração, e é coerente. Este tipo de espalhamento é também denominado espalhamento Thomson⁽³⁶⁾. Já a radiação incoerente resulta do processo de espalhamento Compton⁽³⁶⁾, onde o fóton colide com o elétron e perde parte de sua energia, modificando a frequência do fóton espalhado. A teoria clássica prevê somente o espalhamento coerente, ou Thomson.

As várias ondas espalhadas pelos elétrons individuais de um átomo combinam-se e podem ser tratadas como um único conjunto que, na maioria dos casos, pode ser considerado como originado em um ponto. Experimentalmente observa-se os dois tipos de espalhamento, Thomson e Compton. A interferência entre as ondas espalhadas por átomos individuais é o que é chamado de difração de raios-X.

A difração de raios-X permitiu o desenvolvimento de várias técnicas de análise dos materiais cristalinos. Essas técnicas podem empregar tanto amostras monocristalinas, quanto policristalinas. Neste trabalho, onde as amostras eram policristalinas, foram obtidos os chamados diagramas de pó dos precipitados. Com eles, primeiro foi verificada a fase cristalina presente (magnetita) e, depois, pelo emprego do método de Scherrer, foi determinado o tamanho médio dos grãos cristalinos (cristalitos) das amostras. Em seguida é apresentada sucintamente a equação de Scherrer, base do método por ele desenvolvido. Os resultados da verificação da fase magnetita, são mostrados mais adiante.

3.2.2 A EQUAÇÃO DE SCHERRER

Uma amostra de pó ideal consiste em um enorme número de cristais muito pequenos, de tamanho inferior a 10^{-3} cm, randomicamente orientados. Amostras apropriadas podem ser obtidas de partículas precipitadas, da moagem de materiais cristalinos, e por outros métodos.

Scherrer⁽³⁷⁾, juntamente com Debye, foi um dos primeiros idealizadores do método de análise de amostras em pó, por difração de raios-X, com o propósito de definir o tamanho médio das partículas. A chamada equação de Scherrer foi derivada para uma amostra cristalina cúbica cuja dimensão não excedesse 10^{-5} cm. Ela relaciona a dimensão da partícula cristalina com a da largura do pico observado por difração de raios-X. É assumido que os cristais estão livres de tensões ou falhas, de forma que a largura do pico é devida somente ao tamanho da partícula cristalina. Pode-se escrever a equação de Scherrer⁽³⁴⁾ como segue:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

onde D é a dimensão da partícula, λ é o comprimento de onda do feixe incidente na amostra, β é a largura pura da reflexão do pó, livre de todos os alargamentos devidos ao método experimental empregado na observação, θ é o ângulo de Bragg e K é uma constante aproximadamente igual a 1 e está relacionada com a forma do cristal e a maneira com que β e D são definidos.

A precisão com que a equação de Scherrer pode ser aplicada, está limitada pelas incertezas em K e pelo sucesso com que β pode ser deduzido da largura experimentalmente observada, B.

3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA

3.3.1 ASPECTOS GERAIS

O estágio atual de desenvolvimento do microscópio eletrônico é resultado de uma sucessão de descobertas experimentais e conceitos teóricos diversos. Tem seu início nas experiências de Sir J.J. Thomson, que trabalhando com raios catódicos em descargas de gases, observou a presença de partículas carregadas negativamente e obteve valores para a razão carga por massa (e/m) para essas partículas. A refração de um feixe de elétrons, as partículas observadas por Thomson, por um campo magnético estava, então, estabelecida bem como a razão e/m , que é crítica no desenvolvimento das lentes de um microscópio eletrônico. Millikan determinou a carga do elétron e a massa tornou-se imediatamente conhecida. Os valores de e e de m e a força magnética no movimento de um elétron, acoplados à refração e à aceleração eletrostática, são suficientes para o desenvolvimento de canhões de elétrons e lentes eletrostáticas e magnéticas. As propriedades corpusculares da radiação já eram conhecidas através dos efeitos Compton e fotoelétrico quando, em 1924, Louis de Broglie propôs sua teoria da natureza ondulatória da matéria. Em 1927, Davisson e Germer confirmaram experimentalmente o comprimento de onda de de Broglie para elétrons e

descobriram a difração de elétrons. Knoll e Ruska construíram o primeiro microscópio eletrônico de lentes magnéticas. A óptica geométrica mostrou-se satisfatória com elétrons, e a óptica eletrônica avançou rapidamente. A primeira micrografia eletrônica foi obtida por Marton, em um microscópio eletrônico com lentes magnéticas, em 1934⁽³⁸⁾.

3.3.2 FORMAÇÃO DA IMAGEM NO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO

Em princípio, o microscópio eletrônico e o microscópio óptico são idênticos, ou seja, ambos servem para ampliar a imagem de objetos que normalmente não são visíveis a olho nu. A diferença básica entre eles, entretanto, é que o microscópio eletrônico usa um feixe de elétrons para iluminar o espécimen enquanto que o microscópio óptico usa um feixe de luz (incluindo os raios ultravioleta) para este propósito. No quadro abaixo verifica-se as diferenças entre estes dois tipos de microscópios. A terminologia dos componentes para um microscópio eletrônico é basicamente similar àquela usada para o microscópio óptico, como se verifica na Figura 4. Embora haja analogias entre os microscópios eletrônico e óptico, os mecanismos de formação de imagem são totalmente diferentes. Dois processos principais ocorrem no microscópio eletrônico, espalhamento elástico e espalhamento inelástico⁽³⁹⁾.

Espalhamento Elástico

Quando elétrons do feixe encontram, ou passam muito perto de um núcleo atômico de um dos átomos do espécimen que está sendo examinado, eles são defletados através de ângulos relativamente largos sem perda de energia, em um espalhamento elástico. Isto ocorre porque a massa do núcleo é muito grande comparada com a do elétron. O número de elétrons assim defletados aumenta com a espessura de um dado elemento, e é também proporcional ao número atômico do elemento. Então, a intensidade espalhada em um ângulo sólido é proporcional à espessura de massa do espécimen. Esta correspondência é conhecida como "amplitude de contraste".

O contraste de um dado espécimen pode ser aumentado ou diminuído pelo decréscimo ou acréscimo de um tipo angular de abertura de contraste. No microscópio eletrônico, esta abertura é colocada no plano focal de fundo da lente objetiva, e é conhecido como a "abertura da objetiva".

O ângulo através do qual os elétrons são espalhados por um dado ponto objeto depende também da energia dos elétrons incidentes, que é dada pela

voltagem de aceleração. Para um dado tipo de abertura da objetiva, uma redução na voltagem resulta em um grande número de elétrons sendo parados pela abertura, e então, obtém-se um dado detalhe de imagem em grande contraste. Por outro lado, uma voltagem de aceleração alta resulta em uma perda do contraste, porque mais elétrons passam pela abertura, e o espécimen aparece mais transparente.

Comparação entre os microscópios eletrônico e óptico*.

CARACTERÍSTICAS	MICROSCÓPIO ELETRÔNICO	MICROSCÓPIO ÓPTICO
Feixe Iluminador	Feixe de elétrons	Feixe de luz
Comprimento de onda	0,0601 Å (40 kV) até 0,037 Å (100 kV)	7.500 Å (Visível) até 2.000 Å (Ultravioleta)
Meio	Vácuo	Atmosfera
Lentes	Lentes Eletrônicas (Magnéticas ou Eletrostáticas)	Lentes Ópticas (Vidro)
Abertura Angular	~ 35'	~ 70°
Poder de Resolução	Ponto a Ponto: 5 Å Rede: 2,04 Å	Visível: 2.000 Å Ultravioleta: 1.000 Å
Aumento	100X - 300.000X	10X - 2.000X
Foco	Elétrico	Mecânico
Contraste	Absorção, Espalhamento, Difração e Fase	Absorção e Reflexão

* Instructions Jeol

Os elétrons espalhados elasticamente que passam através da abertura da objetiva também contribuem para o contraste, porque eles podem interferir construtivamente com os elétrons não espalhados. A onda espalhada pode estar em fase ou fora de fase com a onda de fundo, e uma diferença de amplitude perceptível aparecerá na imagem, isto é conhecido como "contraste de fase". O contraste de fase observado é independente da presença de uma abertura física da objetiva; ele também depende um pouco da voltagem de aceleração e do número atômico dos átomos espalhadores. Então, ele permite a visualização do detalhe de um espécimen de um material de número atômico baixo, o que não ocorreria para uma amplitude de contraste adequada.

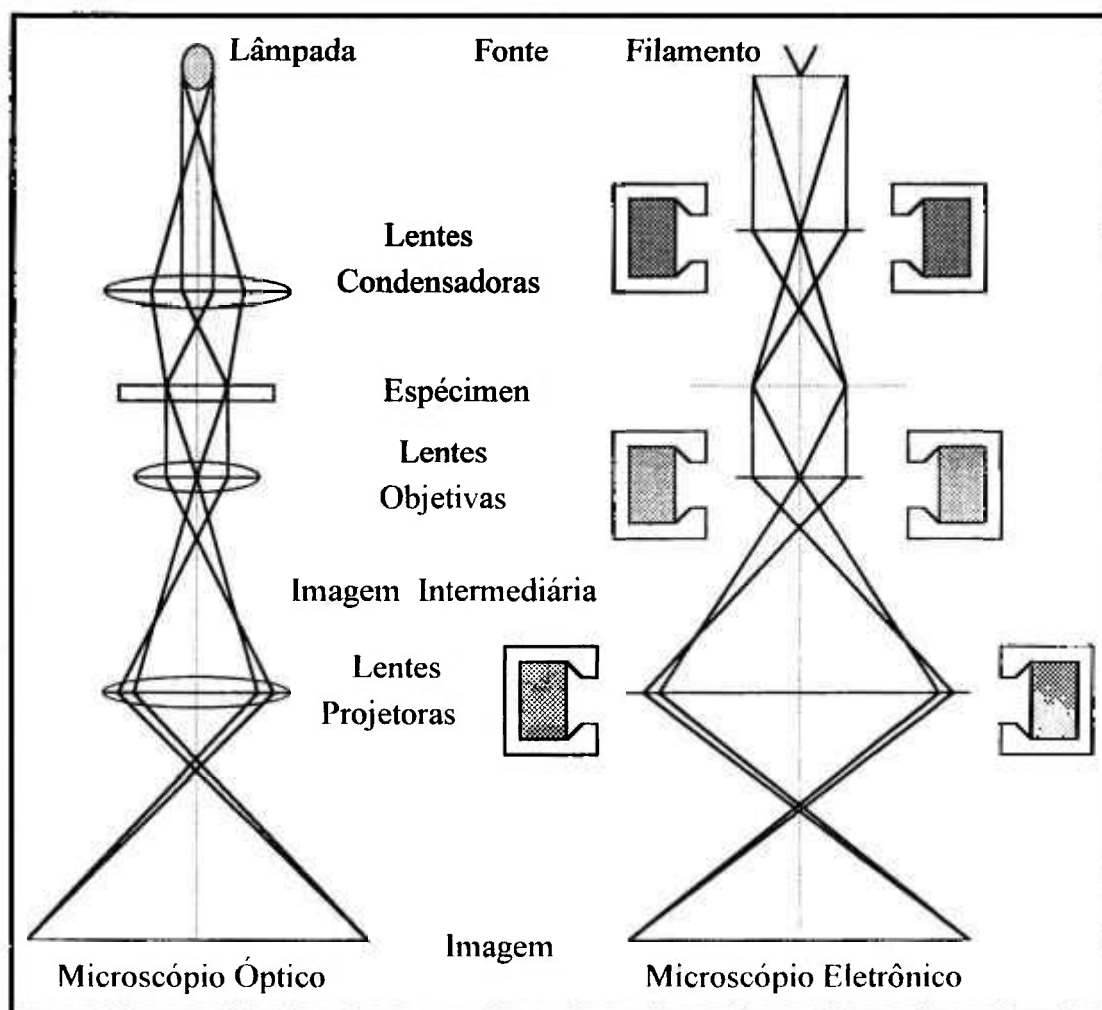


Figura 4 - Comparação entre os microscópios óptico e eletrônico⁽³⁹⁾.

Espalhamento Inelástico

Quando um elétron do feixe encontra um dos elétrons orbitais num átomo de um espécimen delgado, há um encontro entre dois corpos de mesma massa. Este encontro resulta em energia sendo fornecida para um dos elétrons orbitais, e cedida pelos elétrons do feixe. Este processo é conhecido como espalhamento inelástico. O feixe de elétrons que sofre a perda de energia será defletado através de ângulos muito pequenos. Portanto, quase todos os elétrons espalhados inelasticamente passam através da abertura da objetiva. Uma vez que os elétrons espalhados inelásticamente têm diferentes energias, aqueles que não estiverem próximos ao eixo do feixe serão distribuídos como um borrão sobre a

imagem. Isto não é normalmente crítico, se o espécimen for delgado, uma vez que só uma pequena porção de elétrons é afetada. Se o espécimen inserido no microscópio for relativamente espesso, ocorrerão múltiplas perdas de energia. Neste caso, a energia difusa no feixe emergente do espécimen pode cobrir algumas centenas de eletronsvolts, e podem ser relativamente poucos os elétrons não espalhados. Aqueles elétrons que foram espalhados elasticamente podem, também, ter sofrido colisões de perda de energia. Um espécimen espesso deste tipo exibirá, entretanto, somente amplitude de contraste. Uma vez que as perdas de energia no espécimen são grandes, comparadas com as variações de voltagem devido ao próprio microscópio eletrônico, o espécimen torna-se, ele próprio, a principal limitação da resolução obtida na imagem.

Viu-se que o contraste total nas imagens eletrônicas é devido às contribuições de fase e amplitude. O contraste de difração é devido ao espalhamento elástico dos elétrons por planos atômicos num material cristalino e é um caso especial de amplitude de contraste. Onde o feixe de elétrons encontra material cristalino, há um espalhamento preferencial forte, numa certa direção bem definida, governada pela relação de Bragg. Uma vez que a energia do elétron está concentrada nesta direção de Bragg para um material cristalino, um grão cristalino aparecerá brilhante se o feixe espalhado passar através da abertura da objetiva, e escuro se for freado pela abertura da objetiva. Então, em um material policristalino, alguns grãos aparecerão brilhantes, e outros escuros, dependendo de sua orientação com respeito ao feixe de elétrons. Por causa de um pequeno ângulo subtendido pela abertura da objetiva, a imagem de um grão cristalino pode ter o contraste modificado, do brilhante para o escuro, por uma inclinação muito pequena do espécimen. Claro que se o espécimen inclinar-se ligeiramente, devido à fadiga térmica, poderá ser o suficiente para modificar drasticamente o contraste da imagem. Por razões similares, defeitos na estrutura cristalina, tais como discordâncias e falhas de empilhamento, podem ser observados em alto contraste.

A preparação dos precipitados de magnetita para observação com microscopia eletrônica está descrita no item 5.3.2, onde procurou-se obter um espécimen delgado e com poucos aglomerados. Tarefa difícil uma vez que as partículas são magnéticas e, por isso, atraem-se mutuamente. Com a utilização da técnica de microscopia eletrônica foi possível obter histogramas de distribuição de tamanhos, bem como os tamanhos médios das partículas dos precipitados de magnetita, obtidos pelos métodos 01, 02 e 03.

3.4 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

3.4.1 ASPECTOS GERAIS

Quando um campo magnético H interage com os elétrons orbitais de um átomo, induzindo um momento magnético, chamamos este fenômeno de diamagnetismo. Uma vez que toda matéria contém elétrons movendo-se em órbitas, o diamagnetismo ocorre em todas as substâncias. Todos os outros efeitos magnéticos são devidos a momentos magnéticos atômicos permanentes.

A tendência dos momentos de dipolo magnético em se orientarem na direção do campo é contrariada pela agitação térmica, que tende a tornar aleatória a direção dos dipolos magnéticos. Se o acoplamento entre os momentos de diferentes átomos é pequeno ou zero, teremos o fenômeno do paramagnetismo. Na ausência de um campo H aplicado, tal material não exhibe momento magnético. Se o acoplamento entre os momentos atômicos é muito grande, há três classificações importantes. Se os momentos atômicos estão alinhados paralelamente, a substância é chamada de ferromagnética. Nestas substâncias, há a presença de magnetização espontânea, mesmo na ausência de um campo de indução externo. Substâncias ferromagnéticas são fortemente atraídas mesmo por gradientes de campo relativamente fracos, pois sua magnetização é muito grande. A magnetização espontânea em materiais ferromagnéticos varia com a temperatura, atingindo um máximo para $T = 0$ K, e caindo a zero para uma temperatura T_c , denominada de temperatura de Curie, acima da qual estes materiais tornam-se paramagnéticos^(40,41).

Os momentos magnéticos podem estar alinhados em grupos, em geral de dois. Se pares destes grupos estão alinhados antiparalelamente e os momentos atômicos dos grupos são iguais, a substância é antiferromagnética. Nestas substâncias, a interação de troca⁽⁴²⁾ força os átomos vizinhos a assumirem orientações de spins "antiparalelos". Tais materiais, portanto, apresentam um magnetismo efetivo externo muito pequeno ou mesmo nulo. Quando aquecidos suficientemente tornam-se paramagnéticos, e a interação de troca deixa de ser dominante. Entretanto, os momentos magnéticos atômicos dos grupos podem não ser iguais; então, quando eles estão alinhados antiparalelamente há um momento resultante. Este fenômeno é chamado ferrimagnetismo. Nestas substâncias estão presentes, em geral, dois tipos diferentes de íons magnéticos. Existe uma interação antiferromagnética de troca do mesmo tipo que a anterior, que orienta os momentos de dipolo magnético "antiparalelamente". Porém, como existem íons de dois tipos

com módulos diferentes do momento de dipolo, a magnetização resultante não é nula. Os efeitos magnéticos externos são intermediários entre o ferromagnetismo e o antiferromagnetismo e, aqui também, a interação de troca desaparece se o material for aquecido acima de uma dada temperatura (temperatura de Curie T_c).

Para medir as forças magnéticas existentes dentro de um meio ferro- ou ferrimagnético, Maxwell considerou o meio como um contínuo e criou uma cavidade em torno do ponto no qual a força, no pólo teste, será determinada. As linhas que atravessam a cavidade são chamadas de linhas de indução e são a soma das linhas de força, devido ao campo aplicado \mathbf{H} , com as linhas de magnetização, face à intensidade de magnetização \mathbf{M} . O número de linhas de indução por cm^2 é chamado de indução magnética \mathbf{B} :

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}$$

Como os vetores \mathbf{B} , \mathbf{H} e \mathbf{M} são geralmente paralelos, é útil definir a permeabilidade μ :

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

e a susceptibilidade χ :

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

Uma vez que $\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}$, temos

$$\mu = 1 + 4\pi\chi$$

As curvas $\mathbf{M} \times \mathbf{H}$, curvas de magnetização, são lineares, em condições normais, e não retêm nenhum magnetismo quando o campo é removido, para as substâncias dia-, para- e antiferromagnéticas. Para as substâncias ferro- ou ferrimagnéticas, estas curvas não são lineares, e χ varia com \mathbf{H} . Neste caso, dois outros fenômenos aparecem:

(1) saturação: para valores suficientemente altos de \mathbf{H} , a magnetização \mathbf{M} torna-se constante e M_s é seu valor de saturação.

(2) Histerese, ou irreversibilidade: após a saturação, um decréscimo de H para zero não reduz M para zero. Materiais ferro- e ferrimagnéticos podem, então, tornar-se magnetos permanentes.

Existe um tamanho de partícula crítico, acima do qual as partículas são estáveis e abaixo do qual as partículas estão sempre em equilíbrio termodinâmico e exibem superparamagnetismo. Nestas partículas, a magnetização muda espontaneamente, de forma análoga aos átomos paramagnéticos, exceto por seu momento magnético que é muito maior. Logo há um decréscimo na coercividade das partículas e estas não apresentam histerese.

Em um ferrofluido as partículas magnéticas não apresentam histerese, pois estão dispersas em meio fluido e livres para movimentarem-se, logo são consideradas partículas superparamagnéticas. A caracterização magnética dos precipitados de magnetita, bem como dos ferrofluidos, obtidos pelos métodos 01, 02 e 03, permitiu a verificação dos valores da susceptibilidade magnética e da magnetização de saturação destas amostras, assim como a verificação da manutenção da característica superparamagnética dos ferrofluidos.

4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Neste capítulo, o leitor encontrará a descrição dos métodos de produção dos precipitados de magnetita, bem como dos ferrofluidos. Uma parcela das amostras foi obtida na Unicamp e tem sua metodologia descrita no item 4.1. Os itens 4.2 e 4.3 trazem a preparação das amostras obtidas no IPEN.

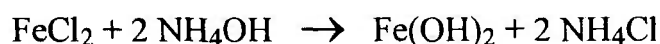
4.1 AMOSTRAS OBTIDAS NA UNICAMP

Na Unicamp foram desenvolvidas 3 amostras. A primeira, uma amostra de ferrofluido em água leve, a segunda, uma amostra de ferrofluido desidratado (precipitado de magnetita surfactado) e, finalmente, uma amostra de magnetita precipitada.

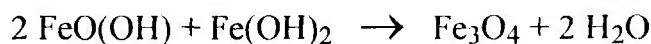
A obtenção do ferrofluido em água leve teve como objetivo a assimilação da técnica de preparação e obtenção do fluido magnético de magnetita surfactada, dispersa em água leve. Para tal, dissolveram-se 12 g de cloreto ferroso, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, e 24 g de cloreto férrico, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, em 65 ml de água destilada. Acrescentando-se 90 ml de hidróxido de amônio, NH_4OH , vagarosamente à mistura, obtém-se um precipitado de magnetita, Fe_3O_4 . Lava-se o precipitado várias vezes, com solução de NH_4OH a 10%, a fim de completar a precipitação e eliminar o cloreto de amônio formado neste processo. Nesta primeira fase obtém-se um precipitado de magnetita em uma solução bem fraca de cloreto de amônio. Em seguida, ajusta-se o volume do precipitado em 150 ml e aquece-se até 75°C , acrescentando-se 5 g de ácido láurico, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$, sob agitação. O ácido láurico reage com o hidróxido de amônio, em excesso, e forma o sabão de amônia que adere à partícula de magnetita. Prosseguindo o aquecimento por mais alguns minutos, ocorre a peptização, onde o sabão se decompõe em gás de amônia, que se

desprende da solução, e ácido láurico, que recobre as partículas. Depois da surfactação, a solução passa por um processo de filtragem (em papel de filtro) e obtém-se o ferrofluido aquoso de partículas de magnetita. As reações químicas que melhor representam o processo de obtenção do ferrofluido⁽⁴³⁾, são:

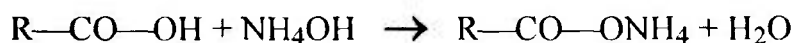
precipitação dos óxidos:



formação da magnetita:



saponificação:



peptização:



Para a obtenção da segunda amostra, de ferrofluido desidratado, parte-se de uma amostra de ferrofluido em água leve, obtida na forma explicitada acima. Submete-se, em seguida, o ferrofluido a um processo de secagem do qual se obtém, então, as partículas de magnetita recobertas com o surfactante. Tais partículas podem ser dissolvidas em água pesada de maneira a se obter, novamente, uma dispersão coloidal.

A obtenção da terceira amostra, de magnetita precipitada, teve por objetivo verificar as perdas na intensidade espalhada de nêutrons, devido tanto ao hidrogênio, presente no surfactante, quanto ao espalhamento múltiplo, ocasionado pelo tamanho das partículas. Obtém-se esta amostra secando o precipitado, após o processo de lavagem descrito na obtenção da primeira amostra.

O ferrofluido obtido na Unicamp foi batizado de FFLUC (ferrofluido em água leve - Unicamp), as partículas de magnetita surfactadas de FFDUC

(ferrofluido desidratado - Unicamp) e as partículas de magnetita em pó de PMUC (precipitado de magnetita - Unicamp).

4.2 PREPARAÇÃO DOS PRECIPITADOS DE MAGNETITA

Desenvolveram-se três métodos de obtenção do precipitado de magnetita a partir das técnicas já apresentadas.

Método 01 (MT01)

Consiste basicamente no método apresentado por Khalafalla⁽²⁷⁾.

Sobre uma mistura de 24 g de cloreto férrico e 12 g de cloreto ferroso acrescentam-se 50 ml de hidróxido de amônio, lentamente e sempre no mesmo ponto da mistura, mantendo-se a mesma sob constante agitação. Lava-se o precipitado várias vezes com solução de hidróxido de amônio a 5%. A secagem do mesmo ocorre em estufa a uma temperatura média de 62°C e por um período aproximado de 37 horas. As amostras obtidas por este método foram batizadas de :

MPMT01#01

MPMT01#02

onde MP = magnetita precipitada, MT01 = método 01, e #01/02 = amostras 01 ou 02.

Os métodos 02 e 03 foram desenvolvidos para a obtenção de cristalitos maiores, sem, no entanto, permitir que estes ultrapassassem os limites que lhes conferem propriedades superparamagnéticas.

Método 02 (MT02)

Este método mantém as mesmas condições de estequiometria química do método 01. Na realidade, ele só difere por condições físicas, ou seja, durante a obtenção do precipitado a mistura é mantida sob a ação de um campo magnético externo, de aproximadamente 1 kOe. Todo o restante do processo de obtenção do precipitado, lavagem e secagem, é similar ao método 01. As amostras obtidas por este método foram batizadas de:

MPMT02#01

MPMT02#02

Método 03 (MT03)

Este, bem como o MT02, apresenta apenas modificações físicas. Além da presença do campo magnético externo de aproximadamente 1 kOe, a mistura foi mantida, durante a precipitação, em um banho frio cuja temperatura permaneceu em torno de 5°C, para a amostra MPMT03#01, e em torno de 0°C para a amostra MPMT03#02. Na obtenção da amostra MPMT03#02 houve uma monitoração da temperatura da mistura, durante a precipitação. Para esta monitoração utilizou-se um termopar cobre-constantan, tendo como temperatura de referência um "Ice Point Reference", da KAYE instruments, ligado a um traçador gráfico, como mostra o esquema da Figura 5. A velocidade com que o hidróxido de amônio foi acrescentado à solução foi, na medida do possível, mantida constante. De maneira que, através dos dados fornecidos pelo traçador gráfico, pôde-se verificar as variações na temperatura da mistura, durante o processo de precipitação. O gráfico T x V, onde T a temperatura da solução e V é o volume de NH₄OH acrescentado à mesma, é apresentado na Figura 6 e os dados são apresentados na Tabela 1.

Para uma melhor visualização do processo de produção do precipitado de magnetita, MPMT03#02, a Figura 7 traz um esquema do arranjo experimental utilizado no método MT03.

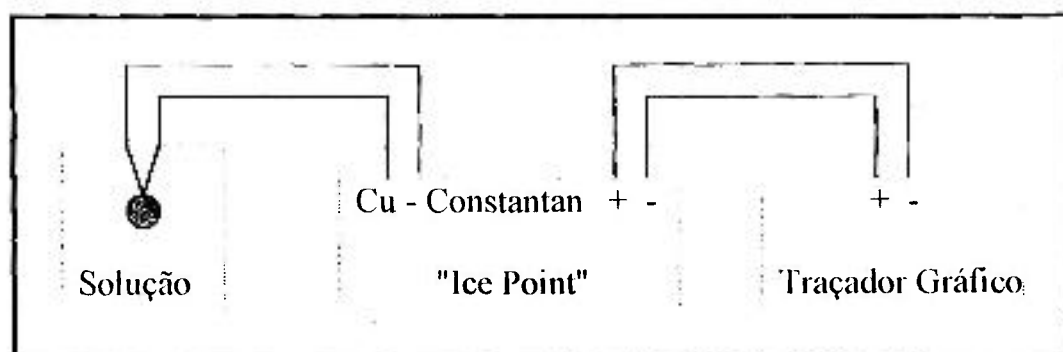


Figura 5 - Esquema da monitoração da temperatura na obtenção da amostra MPMT03#02.

Tabela 1 - Temperatura nas etapas de obtenção do precipitado de magnetita, MPMT03#02 onde T_b é a temperatura do banho frio ($\sim 0^\circ\text{C}$), e T_a é a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$).

ETAPA	TEMPERATURA
1 - início da precipitação	$T \cong T_b$
2 - pico de precipitação $\sim 15\text{ml}$ de NH_4OH	$T \cong 1,3 T_a$
3 - final da precipitação	$T \cong 0,3 T_a$

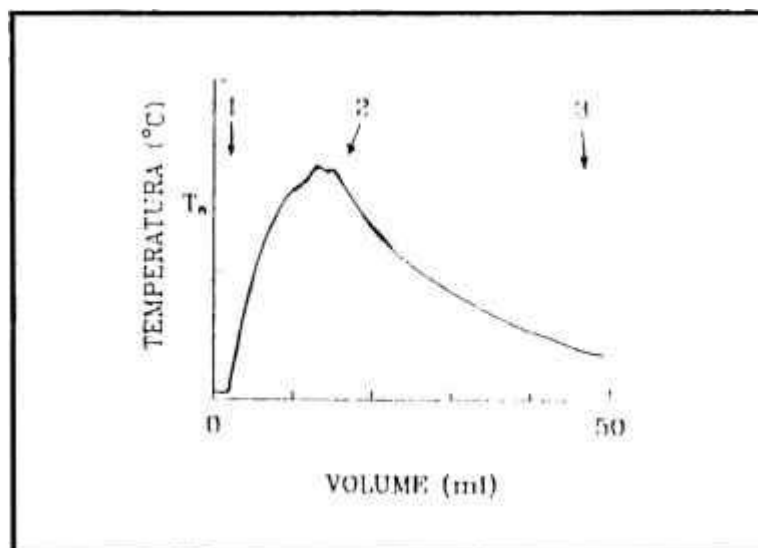


Figura 6 - Gráfico Temperatura ($^\circ\text{C}$) x Volume (ml)(NH_4OH)durante a obtenção da amostra MPMT03#02.

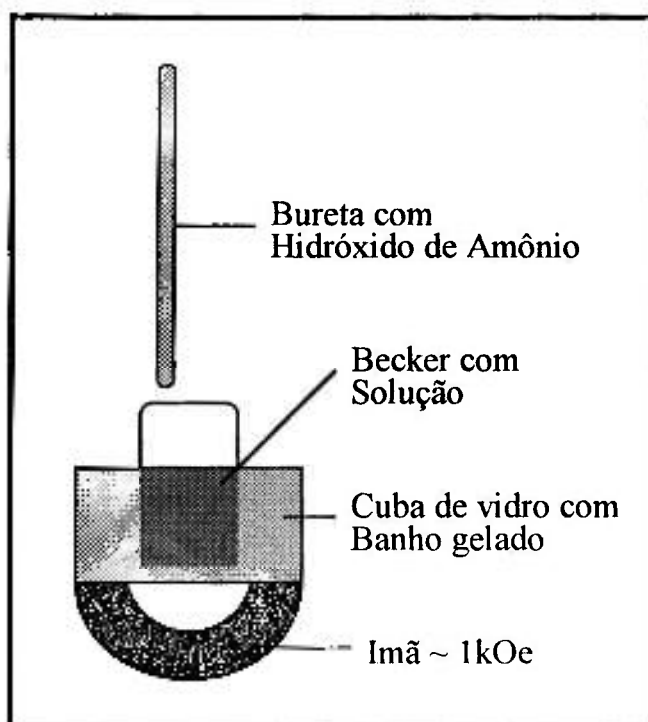


Figura 7 - Esquema do arranjo experimental para obtenção das amostras pelo método MT03.

4.3 PREPARAÇÃO DOS FERROFLUIDOS

A obtenção dos ferrofluidos no IPEN foi realizada seguindo as técnicas assimiladas na Unicamp e o método apresentado por Khalafalla⁽²⁷⁾.

Os dois primeiros ferrofluidos foram preparados a partir da obtenção de partículas de magnetita recobertas com o surfactante. Para tal seguiu-se o processo descrito no item 4.1, para a obtenção do FFDUC. Mas, neste caso, o processo de precipitação ocorreu na presença de um campo magnético de aproximadamente 1 kOe. Dissolvendo-se 6 g das partículas de magnetita recobertas com o surfactante em 20 ml de uma solução de água pesada, com 5% de hidróxido de amônio, sob constante agitação e aquecimento até aproximadamente 70°C, obtém-se o ferrofluido de $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{D}_2\text{O}$. O acréscimo de NH_4OH se dá para uma melhor redispersão dos "flocos" de magnetita surfactada, que se formam durante a desidratação do ferrofluido. O ferrofluido, assim preparado, foi denominado FFP (ferrofluido em água pesada). Utilizando-se o mesmo processo, mas trabalhando-se

com água leve em lugar de água pesada, obtém-se um ferrofluido de $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, denominado FFL (ferrofluido em água leve).

Outros seis ferrofluidos foram preparados. Para cada um dos métodos de obtenção do precipitado de magnetita, apresentados no item anterior, produziu-se, um ferrofluido em água leve e outro em água pesada. Através da Tabela 2 verifica-se qual a amostra utilizada em cada método e quais os ferrofluidos obtidos.

Tabela 2 - Ferrofluidos em água leve e pesada preparados a partir das amostras de precipitados de magnetita obtidas pelos métodos 01, 02 e 03.

MÉTODOS	AMOSTRA	FERROFLUIDO EM	
		H ₂ O	D ₂ O
01	MPMT01#02	FFLMTO1	FFPMT01
02	MPMT02#02	FFLMTO2	FFPMT02
03	MPMT03#02	FFLMTO3	FFPMT03

5 AS MEDIÇÕES

Neste capítulo o leitor encontrará uma descrição geral dos equipamentos utilizados, bem como o desenvolvimento experimental empregado para a realização das medições, nas quatro técnicas já descritas no capítulo 3.

5.1 MEDIÇÕES COM DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS

5.1.1. DESCRIÇÃO GERAL DO DIFRATÔMETRO DE NÊUTRONS DO IPEN-CNEN/SP

O difratômetro de nêutrons do IPEN-CNEN/SP, instalado junto ao reator de pesquisas IEA-R1 de 2MW de potência térmica, é um instrumento de propósitos múltiplos, com cinco eixos automatizados por microcomputador o qual efetua também a aquisição de dados. O instrumento é adequado à obtenção de difratogramas de pó, difratogramas de difração múltipla, dados de monocristal e de textura.

A Figura 8 apresenta um esquema de um difratômetro de nêutrons, particularizado para o difratômetro do IPEN. No esquema, vê-se que os nêutrons provenientes do núcleo do reator, através do canal de irradiação radial, BH06 ("beam-hole" 06), sofrem uma primeira colimação ao passarem pelo 1º colimador dentro do canal. O feixe colimado contém nêutrons com energias que se distribuem dentro do espectro de energias do reator. Mas, para utilização de nêutrons em difratometria, necessita-se de um feixe monoenergético (monocromático). Para isso, utiliza-se um cristal monocromador devidamente posicionado o qual seleciona,

através da relação de Bragg, uma energia próxima ao máximo do espectro do reator, de maneira a evitar contaminação de segunda ordem⁽²⁵⁾. O feixe monocromático atravessa o 2º colimador e um monitor, antes de incidir sobre a amostra. O espalhamento coerente da amostra é analisado por um sistema constituído por um 3º colimador e um detector de nêutrons do tipo BF₃, montados sobre um braço que gira em torno da amostra. O posicionamento angular do braço permite a observação do espalhamento coerente pela amostra, nas diversas posições angulares 2θ, de acordo com as famílias de planos cristalinos de sua estrutura.

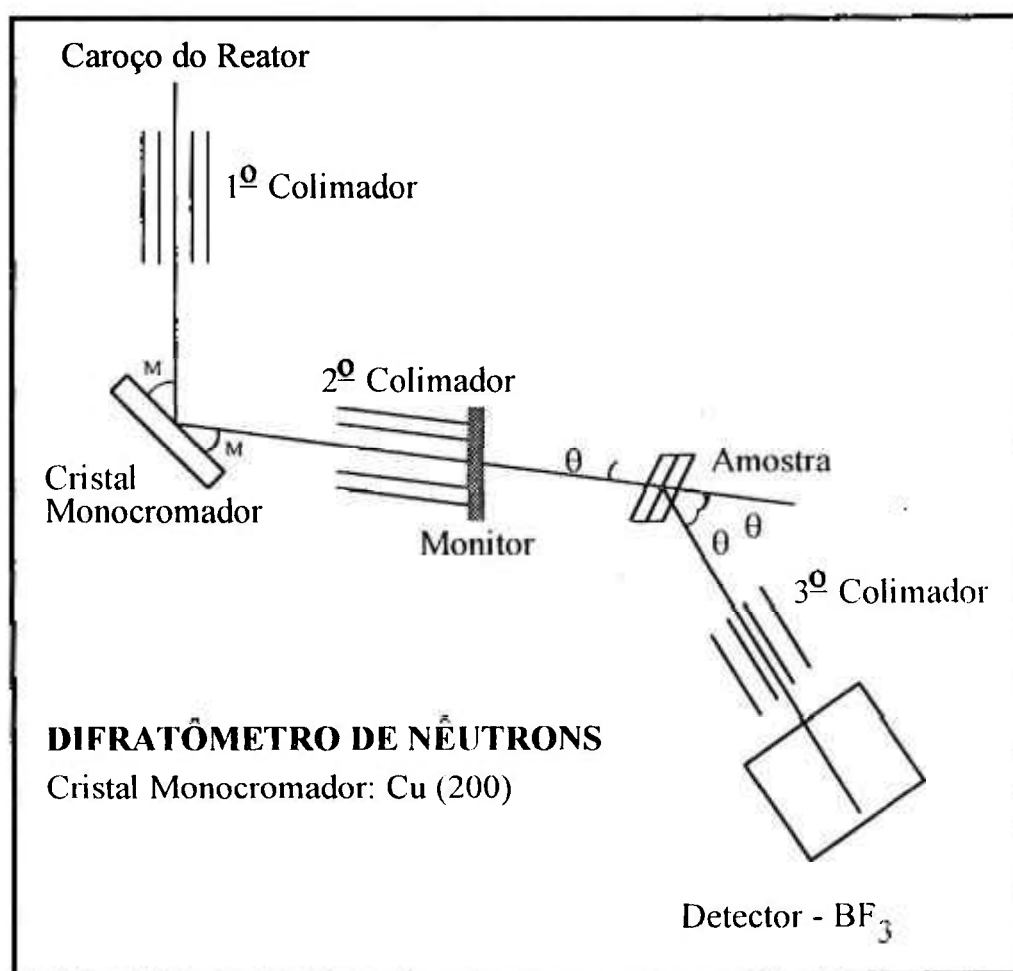


Figura 8 - Disposição esquemática das partes constituintes de um difratômetro de nêutrons⁽⁴⁴⁾.

O difratômetro é automatizado por um sistema de controle e aquisição de dados, comandado por um computador da linha Apple, com monitor de vídeo monocromático, acionador de disco flexível 5 1/4" e impressora matricial de 80

colunas, 100 cps. O controle e a aquisição de dados são realizados por meio de uma interface, projetada e construída no IPEN, que pode movimentar 5 eixos no difratômetro, acionados por motores de passo, e que pode ainda registrar a contagem de nêutrons de 3 canais distintos, entre eles um de monitor, usado para evitar o efeito das flutuações na potência do reator. O sistema é comandado via "software" adequado, escrito no IPEN. As características gerais do difratômetro são: comprimento de onda do feixe monocromático $\lambda = 1,137 \text{ \AA}$, fluxo na amostra $\phi \approx 10^4 \text{ nêutrons.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$. A resolução é variável de acordo com o conjunto de colimadores utilizados. Neste trabalho, os três colimadores utilizados são do tipo Soller constituídos por placas verticais removíveis. As divergências angulares horizontais desses colimadores são, do primeiro para o terceiro respectivamente, $20'$, $27'$ e $34,2'$, com relação a uma linha centrada passando pelos mesmos. As divergências angulares verticais são da ordem de alguns graus, mas elas pouco influenciam na resolução final do instrumento. O cristal monocromador atualmente utilizado no difratômetro de nêutrons é de cobre, e a família de planos escolhida a (200).

5.1.2 MEDIÇÕES DAS AMOSTRAS OBTIDAS NA UNICAMP

O hidrogênio de massa 1, presente no surfactante e no líquido portador, como já foi mencionado anteriormente, possui uma seção de choque de espalhamento incoerente muito alta, provocando um aumento na radiação de fundo, o que dificulta a observação do espalhamento coerente da magnetita, na forma de um pico de Bragg de baixa intensidade. Isto é agravado pelo fato de que, como também mencionado anteriormente, o espalhamento coerente das amostras é bastante diminuído pelo espalhamento múltiplo. Por estes motivos, o ferrofluido, FFLUC, não chegou a ser medido por difração de nêutrons, pois tinha como líquido portador a água leve. A substituição da água leve por água pesada foi feita posteriormente no IPEN, e as medições com as amostras resultantes são apresentadas no item 5.1.3.

As partículas de magnetita surfactadas, amostra FFDUC, foram medidas em um porta-amostras cilíndrico de alumínio (CL), de 5,0 cm de altura e diâmetro de 0,6 cm. O alumínio foi escolhido por não apresentar picos de difração na posição de análise da magnetita. A reflexão escolhida foi a 111, o ângulo de Bragg (θ), e conseqüentemente o de espalhamento (2θ), é obtido através da lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

onde, para uma estrutura cristalina cúbica,

$$d = \frac{a}{[h^2 + k^2 + l^2]^{1/2}}$$

Sendo $h = k = l = 1$ e $a = 8,3942(5) \text{ \AA}$, a dimensão da cela cristalina da magnetita, obtém-se $d = 4,8464 \text{ \AA}$; têm-se, então, para $n = 1$,

$$\theta = \arcsen \frac{\lambda}{2d}$$

Para $\lambda = 1,137 \text{ \AA}$, valor do comprimento de onda dos nêutrons monocromáticos no difratômetro de nêutrons do IPEN, resulta:

$$\theta = 6,74^\circ \text{ e } 2\theta = 13,47^\circ$$

Para a execução das medições, a amostra foi centrada no difratômetro, e o detector varreu a região entre $12,5^\circ$ e $15,95^\circ$ com passo de $0,5^\circ$. A mudança na posição do detector foi realizada por monitor (75.000 contagens). Cada ponto levou, em média, 4 minutos para ser obtido. O gráfico FFDUC.111.CL, apresentado na Figura 16, traz os resultados obtidos nesta medição.

A amostra de precipitado de magnetita, PMUC, também foi medida na reflexão 111, só que em dois porta-amostras diferentes. A intensidade da reflexão foi medida, primeiro utilizando-se o mesmo porta-amostras cilíndrico de alumínio (CL), nas mesmas condições do caso anterior. Outra medição de intensidade da reflexão foi realizada com 100.000 contagens de monitor e 2θ variando de $12,5^\circ$ até $14,45^\circ$, mas desta vez utilizando-se como porta-amostras uma placa lisa de uma liga Ti-Zr de 0,4 mm de espessura e área de $11,36 \times 7,6 \text{ cm}^2$. A liga Ti-Zr é uma liga de matriz nula⁽²⁵⁾, que não produz espalhamento coerente de nêutrons, de tal maneira que os picos de Bragg são provenientes, apenas, da magnetita. A amostra foi colada sobre esta placa com uma solução de acetona e algumas gotas de superbonder. Devido à geometria da medida, por reflexão, a amostra teve que ser posicionada em um ângulo de $6,7^\circ$ com relação ao feixe incidente de nêutrons. Os picos observados são apresentados nos gráficos PMUC.111.CL e PMUC.111.PL, nas Figuras 16 e 17, respectivamente.

5.1.3 MEDIÇÕES DOS FERROFLUIDOS

A confecção de um porta-amostras para realizar as medições com difração de nêutrons nos ferrofluidos, resultou de um processo metucioso de escolha. Isto porque, além do fato de que as partículas de magnetita, dispersas em um ferrofluido, estão cobertas por uma camada de surfactante, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$, que, principalmente pela presença do hidrogênio H^1 , dificulta a passagem do feixe de nêutrons, elas sofrem perda de intensidade do feixe primário devido ao espalhamento múltiplo, que ocorre em amostras policristalinas. Para minimizar este problema, que já foi mencionado anteriormente, é necessário reduzir ao máximo a espessura da amostra exposta ao feixe de nêutrons e/ou, aumentar o tamanho das partículas que a constituem. O material utilizado no porta-amostras não deve ser um espalhador incoerente de nêutrons intenso e nem ser um absorvedor; e os picos de espalhamento coerente, deste material, não podem coincidir com as posições angulares em que se deseja observar os nêutrons difratados pela amostra.

Nos porta-amostras confeccionados, utilizou-se o alumínio e o cobre, sendo que suas secções de choque para absorção de nêutrons são 0,13 barns e 2,2 barns⁽²⁵⁾, respectivamente. O alumínio apresenta uma secção de choque para espalhamento coerente de 1,5 barns em 1,5 barns de secção de choque de espalhamento total, ou seja, seu espalhamento incoerente é nulo. Já o cobre apresenta 7,8 barns de secção de choque de espalhamento coerente em 8,5 barns de espalhamento total, o que garante ao cobre uma pequena secção de choque para o espalhamento incoerente. A partir de uma placa de cobre de 0,6 mm de espessura recortaram-se três molduras com as dimensões apresentadas na Figura 9. As placas foram normalizadas através de um processo de aquecimento e prensagem, para eliminar tensões que pudessem introduzir deformações no porta-amostra. Foram aquecidas em forno resistivo, a uma temperatura de 380°C durante 30 minutos, e prensadas por dois minutos sob uma pressão de 150 Kgf/cm². Em seguida, sobre as duas faces da moldura, foi colado papel alumínio, com cola araldite, tendo sido previamente esticado com o auxílio de um bastidor de madeira. Com o auxílio de uma seringa com agulha introduziu-se o ferrofluido dentro do porta-amostras, furando-se através do papel alumínio. Os furos foram depois fechados com cola araldite. O volume médio, de ferrofluido dentro do porta-amostras, foi de 5 ml.

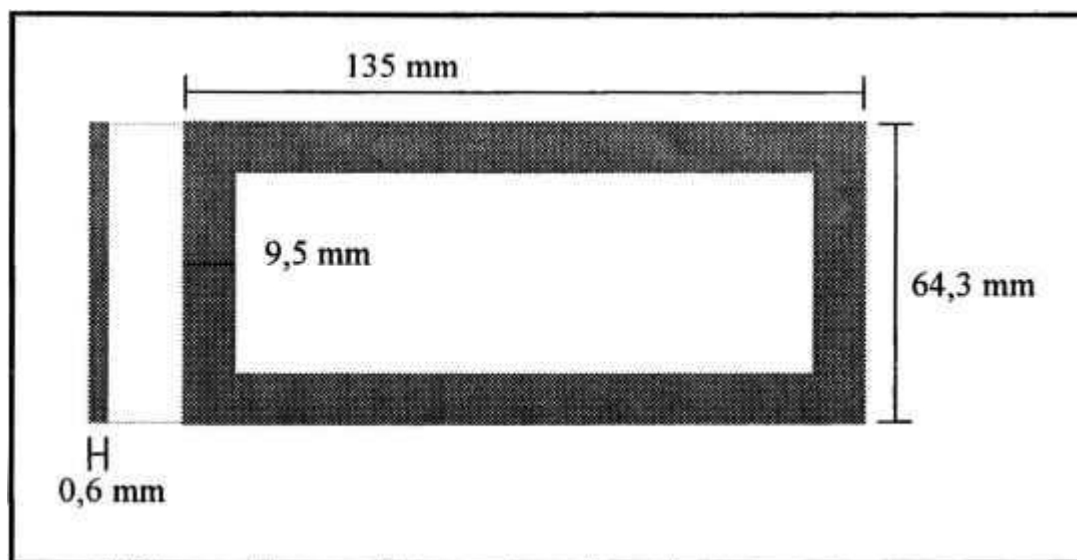


Figura 9 - Moldura de cobre e suas dimensões.

O porta-amostras foi posicionado no difratômetro para medição por transmissão, com o vetor campo magnético perpendicular ao vetor de espalhamento, posição que garante maior intensidade de espalhamento magnético, conforme já mencionado no item 3.1.2. A família de planos cristalinos escolhida para difração foi a (111), que para a magnetita apresenta a intensidade de espalhamento magnético bem superior à intensidade de espalhamento nuclear⁽³¹⁾. Com o arranjo mostrado na Figura 10, foram obtidas curvas de 2θ da reflexão 111, com o ângulo variando de $0,2^\circ$ em $0,2^\circ$ em um intervalo de 3° em torno do valor teórico de 2θ . As contagens foram feitas por monitor, pré-ajustado em 400.000 nêutrons. As curvas obtidas com as amostras FFL e FFP podem ser vistas na Figura 18, no próximo capítulo.

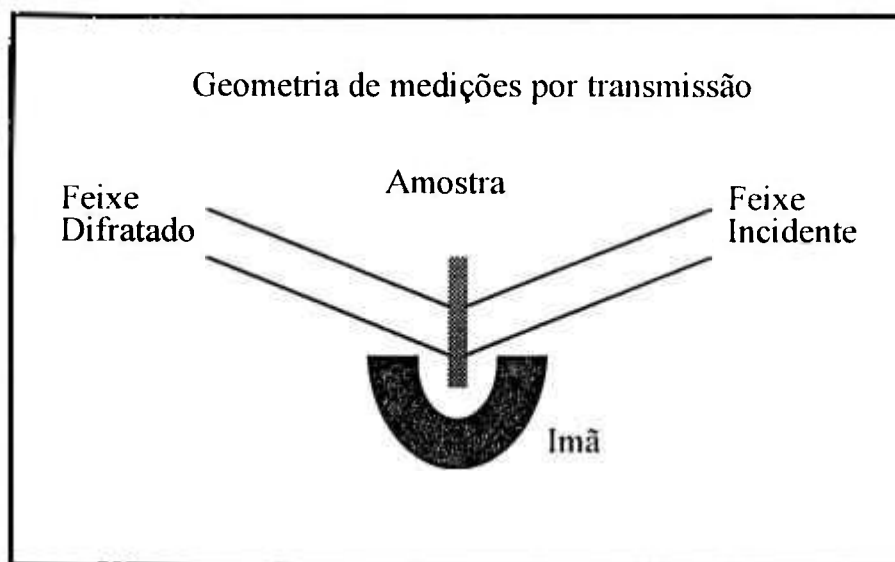


Figura 10 - Geometria utilizada nas medições dos ferrofluidos FFL e FFP

5.1.4 MEDIÇÕES DOS PRECIPITADOS DE MAGNETITA

A escolha do porta-amostras ideal para a medições dos precipitados também foi meticulosa. Três porta-amostras foram testados. O primeiro foi um porta-amostras cilíndrico de alumínio, com diâmetro de 1,5 cm e altura de 5,0 cm. O segundo tinha a forma de um envelope, e foi construído com folhas de alumínio, utilizadas pela gráfica na impressão em "off-set". O envelope teve as suas laterais prensadas com cádmio. E o terceiro, um porta-amostras fino e liso, era formado por uma placa de cádmio (espessura = 1 mm), envolvido por uma moldura de aço inox (com largura de 0,5 cm) recoberta com cádmio. No primeiro e no segundo, a amostra era colocada no interior do porta-amostras. No terceiro, era colada sobre a superfície de cádmio, envolvida pela moldura. A medição da reflexão 111 da amostra MPMT02#02, usando os três porta-amostras descritos acima, com 200.000 contagens do monitor, permitiu a escolha do porta-amostras ideal para o restante das medições. As curvas resultantes são apresentadas na Figura 19, gráfico MPMT02#02.111.TTPA. É importante lembrar que o porta-amostras feito com a folha de alumínio, em forma de envelope, foi utilizado para medições por transmissão, e o confeccionado com cádmio para medições por reflexão. O arranjo para medições por transmissão já foi apresentado na Figura 10. Já o arranjo para medições por reflexão é apresentado na Figura 11. Quanto às medições com o porta-

amostras cilíndrico de alumínio, estas foram feitas sem a aplicação de campo magnético.

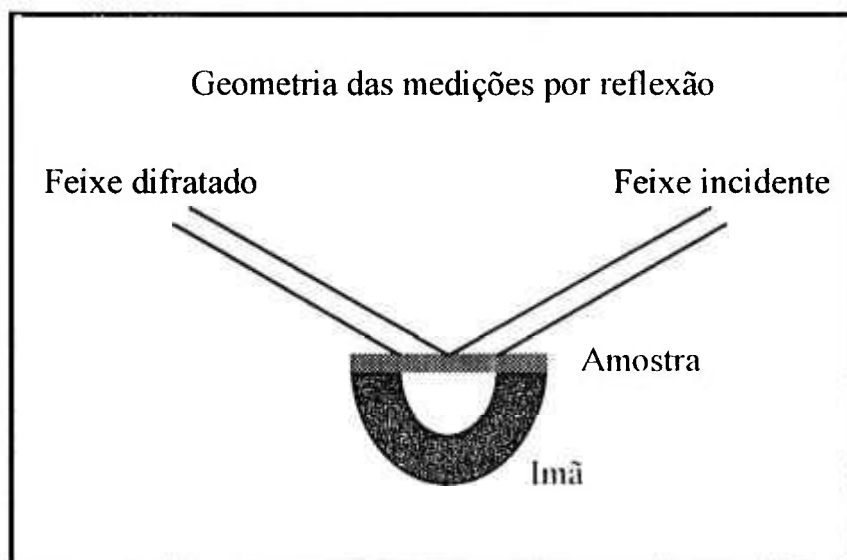


Figura 11 - Geometria utilizada nas medições com o porta-amostras de cádmio.

Finalmente, o porta-amostras escolhido foi o de cádmio, pois com ele obteve-se o melhor resultado, como pôde ser verificado na Figura 19. As técnicas utilizadas para o confinamento das partículas foram: a aplicação de um campo magnético suficientemente intenso para manter as partículas "coladas" à parede do porta-amostras e, para as medições sem campo, a colagem de amostras policristalinas, que é descrita no item 5.1.2. Suas dimensões são apresentadas na Figura 12 e foram escolhidas tanto para a utilização com campo magnético como sem campo.

As reflexões escolhidas para estudo foram a 111, por apresentar uma intensidade de espalhamento magnético bem superior à intensidade de espalhamento nuclear, conforme já mencionado, e as reflexões 311 e 440 pelo motivo oposto, ou seja, por apresentarem uma intensidade de espalhamento nuclear superior à intensidade de espalhamento magnético. Estas reflexões foram escolhidas por serem as mais intensas⁽²⁵⁾, possibilitando, assim, uma melhor análise das perdas na intensidade difratada, devido ao tamanho das partículas.

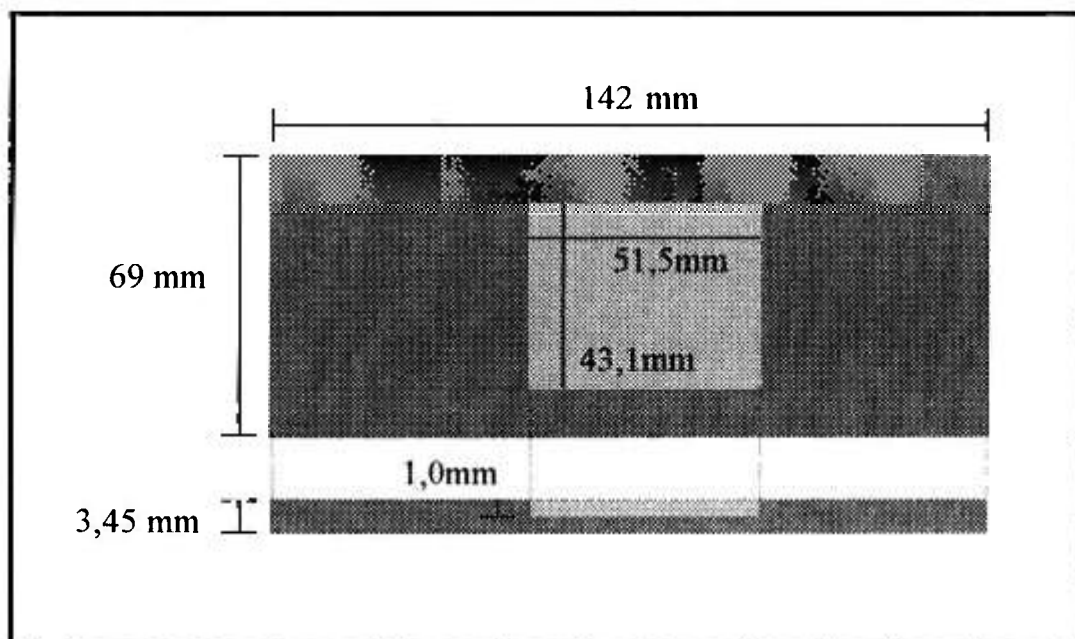


Figura 12 - Porta-amostras de cádmio utilizado nas medições dos precipitados de magnetita por difração de nêutrons.

Os ângulos θ e 2θ para as reflexões 311 e 440, calculados pela lei de Bragg, são $\theta = 12,98^\circ$, $2\theta = 25,96^\circ$ e $\theta = 22,53^\circ$, $2\theta = 45,06^\circ$, respectivamente. As amostras MPMT01#01, MPMT02#01 e MPMT03#01 foram confinadas pela técnica de colagem. Como estas medições foram realizadas por reflexão, houve a necessidade de se posicionar o porta-amostras em um ângulo $\omega = \theta$, em relação ao feixe incidente, para cada uma das reflexões medidas. Utilizando-se o monitor em 800.000 contagens e uma varredura de 5° em torno do valor teórico de 2θ , com a amostra fixada no ângulo ω teórico, foram obtidas as curvas de 2θ das reflexões 111, 311 e 440. O tempo médio para a obtenção de cada ponto foi de aproximadamente 55 minutos. Estas curvas são apresentadas na Figura 21. As relações sinal/ruído obtidas são apresentadas na Tabela 3. Por ser a área de confinamento da amostra menor do que a área do feixe obtida no 2° colimador, o feixe na saída deste colimador foi estreitado, a fim de fazer com que o feixe que atravessasse o monitor fosse aquele que realmente atingisse a amostra.

Posteriormente, foi realizada uma outra série de medidas, com as amostras MPMT01#02, MPMT02#02 e MPMT03#02. Desta vez, porém, a reflexão analisada foi apenas a 111 e as amostras foram confinadas com um campo magnético (1 kOe), perpendicular ao vetor de espalhamento. As intensidades foram normalizadas por grama de material espalhador. As curvas resultantes podem ser

observadas na Figura 22. A relação sinal/ruído obtida para cada curva é apresentada na Tabela 4.

5.2 MEDICÕES COM DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

5.2.1 DESCRIÇÃO GERAL DE UM DIFRATÔMETRO DE RAIOS-X PARA AMOSTRAS POLICRISTALINAS

Na Figura 13 vê-se a representação esquemática de um difratômetro de raios-X usado para medidas em amostras policristalinas. A amostra em pó é colocada com uma face plana em A. A radiação monocromática diverge a partir da fenda de entrada E, a qual em alguns casos é exatamente a linha de foco do alvo. A radiação difratada é seleccionada por uma fenda estreita de saída S.

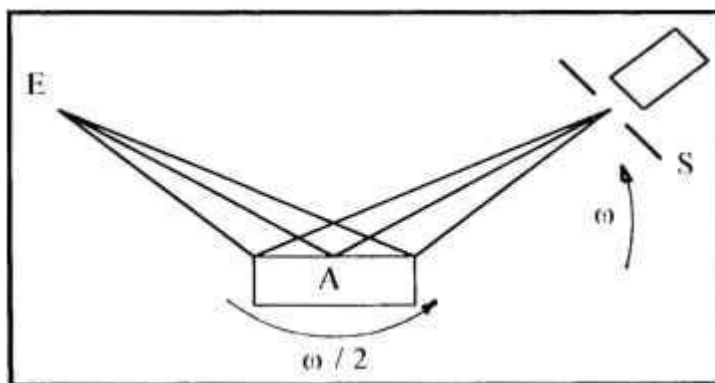


Figura 13 - Representação esquemática de um difratômetro de raios-X para amostras policristalinas⁽³⁷⁾.

As distâncias EA e AS são iguais, e uma vez que a face da amostra seja mantida simétrica com respeito aos feixes primário e difratado, há uma condição de focalização aproximada. A radiação que passa pela fenda de saída é detectada ou por um contador do tipo Geiger, que é um contador de gás proporcional, ou por um contador de cristal de cintilação. Os pulsos produzidos no contador são amplificados e alimentam um traçador gráfico. Durante a medida o

contador move-se com uma velocidade angular ω e a amostra gira com uma velocidade $\omega/2$ para manter as condições de focalização e uma geometria de absorção simples. A fenda de saída é, em geral, muito estreita comparada com a largura de uma reflexão hkl , e a contribuição total do pico é registrada com a varredura dessa fenda através do feixe difratado.

5.2.2 MEDIÇÕES DOS PRECIPITADOS DE MAGNETITA

Os nêutrons possuem alto poder de penetração e, por este motivo, puderam ser utilizados na análise das partículas de magnetita, tanto dispersas em um líquido (H_2O ou D_2O), quanto recobertas com o surfactante. Entretanto, os raios-X são muito absorvidos e, portanto, não puderam ser empregados na análise dos ferrofluidos nem das partículas de magnetita surfactada. Já os precipitados de magnetita são amostras policristalinas, sem nenhum meio interpondo-se entre eles e a radiação incidente, e portanto puderam ser analisados por difração de raios-X.

As análises de raios-X foram realizadas sobre as amostras: PMUC, MPMT01#01, MPMT01#02, MPMT02#01, MPMT02#02, MPMT03#01 e MPMT03#02. Os difratogramas destas amostras foram realizadas no LDRX-IFGW-Unicamp. Estas análises foram feitas a fim de se verificar a estrutura cristalina da magnetita e um possível aumento no tamanho das partículas do precipitado, como consequência dos diferentes métodos de precipitação utilizados. Os difratogramas foram obtidos utilizando-se um tubo de molibdênio ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$) como fonte de raios-X.

Para um cálculo mais preciso do tamanho médio das partículas das amostras foi necessária a obtenção de diagramas ponto a ponto, obtidas com "step-scanner". A varredura passo a passo, de um único pico do diagrama, foi obtida no LBT-IFGW-Unicamp. A radiação utilizada foi obtida com um tubo de Cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e a reflexão analisada foi a 311. Os resultados obtidos nesta série de medidas com "step scanner" bem como os vários difratogramas, mencionados no parágrafo anterior, são apresentados nas Figuras 25 e 23, respectivamente. A Tabela 5 traz o valor dos tamanhos médios das partículas, obtidos através da análise dos diagramas ponto a ponto.

5.3 MEDIÇÕES COM MICROSCOPIA ELETRÔNICA

As medições com microscopia eletrônica foram realizadas no LME-MM-IPEM. Utilizou-se um microscópio eletrônico de transmissão (MET) JEM-200C, cuja descrição segue no próximo item.

5.3.1 DESCRIÇÃO DO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO JEM-200C*

A fonte de elétrons de um microscópio eletrônico deve ter os seguintes requisitos: alta claridade, diâmetro pequeno, e alta estabilidade, incluindo estabilidade na velocidade do elétron emitido, para garantir um feixe monoenergético. Há vários tipos de canhões de elétrons que produzem tal iluminação. O microscópio eletrônico da JEM usa um canhão de feixe frio.

Uma lente condensadora é necessária para convergir os elétrons do canhão de elétrons e para regular a iluminação do espécimen. Uma vez que o campo de visão em um microscópio de alto aumento é limitado a uma área muito pequena (aproximadamente $1\mu\text{m}^2$ para um aumento de 100.000X), a área iluminada deve ser pequena. Se uma área muito grande é iluminada, efeitos adversos, como, por exemplo, aquecimento do espécimen, ocorrerão. Para produzir uma pequena área iluminada, um sistema duplo de lentes condensadoras é usado no JEM-200C.

A câmara do espécimen de um microscópio eletrônico deve satisfazer aos dois requisitos abaixo:

- 1) Ela deve conter um estágio capaz de trocar o espécimen rápida e facilmente. Este estágio deve segurar o espécimen em uma condição estável e deve se mover suavemente para selecionar o campo de visão. O pequeno campo de visão, para grandes aumentos, deve ser selecionado corretamente e um mecanismo para a troca rápida do espécimen melhora a eficiência na observação da imagem.
- 2) A câmara do espécimen deve acomodar vários acessórios para uma larga aplicação. Além disso, para reduzir a contaminação do espécimen, um bom vácuo é essencial.

O sistema de formação de imagem é composto por três lentes: a lente objetiva (LO), a lente intermediária (LI), e a lente projetora (LP). Em um sistema de lentes de grande aumento, o primeiro estágio da imagem é formado pela lente objetiva (com pequena aberração) localizada imediatamente abaixo do espécimen. A imagem é ampliada pelas lentes intermediárias, e a imagem final é formada em uma tela fluorescente ou em um filme, após ser ampliada pelas lentes projetoras.

5.3.2 MEDIÇÕES DOS PRECIPITADOS DE MAGNETITA

A amostra para ser analisada no MET precisa estar preparada adequadamente. Assim, o espécimen deve passar por uma série de processos que visam assegurar-lhe a estrutura original e, ao mesmo tempo, torná-lo resistente ao vácuo e ao bombardeio de elétrons. Especificamente, o espécimen precisa ser:

- seco;
- transparente ao feixe;
- resistente ao vácuo e ao bombardeio de elétrons;
- ter variações locais de densidade eletrônica;
- estar suportado em telas de malha muito fina.

Na preparação das amostras de magnetita, as partículas foram dispersas em água e esta suspensão foi colocada diretamente sobre uma tela de cobre recoberta com um filme de carbono. Após a secagem do líquido, em uma evaporadora, obteve-se uma distribuição das partículas que estavam em suspensão. Entretanto, por serem partículas magnéticas, a distribuição das mesmas não ocorreu de maneira ideal, encontrando-se vários aglomerados durante a interpretação das microfotografias obtidas.

As amostras MPMT01#01, MPMT02#01 e MPMT03#01 foram as primeiras a serem documentadas. As primeiras microfotografias obtidas foram úteis para a definição da condição ideal de medição e para o entendimento da técnica de manuseio do MINIMOP, aparelho utilizado para a leitura do tamanho das partículas observadas, através da medida de coordenadas de imagens. Destas microfotografias eletrônicas obteve-se o valor médio da dimensão das partículas, das amostras acima mencionadas, cujos valores são indicados na Tabela 6.

Posteriormente as amostras MPMT01#02, MPMT02#02 e MPMT03#02 foram microfotografadas, e uma análise mais detalhada foi realizada. Os resultados podem ser encontrados na Tabela 8.

5.4 MEDICÕES DE CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

Para a caracterização magnética utilizou-se um magnetômetro de amostras vibrantes (MAV). Este tipo de aparelho mede a magnetização M de uma amostra. Foi desenvolvido por Foner na década de 50. O fluxo magnético num conjunto de bobinas sensoras varia quando uma amostra magnética, colocada nas proximidades, é posta para vibrar. Dessa forma, uma força eletromotriz é gerada no conjunto de bobinas. Por detecção síncrona, o MAV extrai desse sinal o valor do momento magnético da amostra. Tecnicamente este efeito é obtido fixando-se solidamente a amostra à extremidade de uma haste, que por sua vez está presa a um oscilador mecânico como mostra a Figura 14. Através dele é possível obter-se curvas de magnetização inicial e curvas de histerese, tanto dos precipitados de magnetita como dos ferrofluidos resultantes. Dois magnetômetros foram utilizados neste trabalho, o primeiro fica no LBT-IFUSP, e o segundo no LBT-IFGW - Unicamp. Os dois são aparelhos fabricados pela Princeton Applied Research, modelo 155.

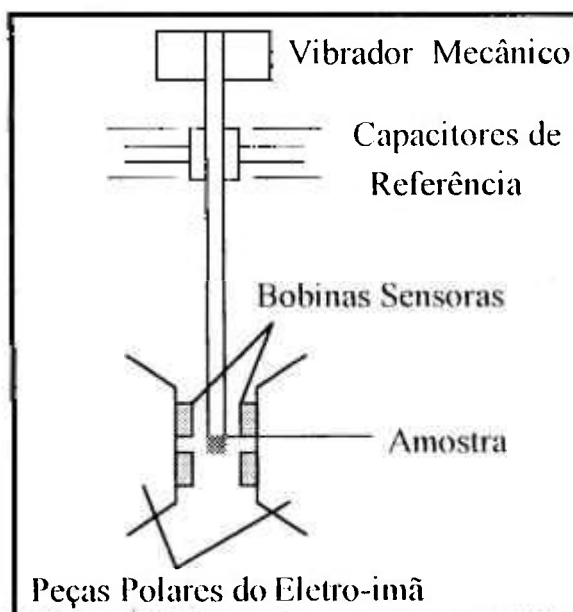


Figura 14 - Esquema de um magnetômetro de amostras vibrantes*.

* Instruction Manual Magnetometer Model 155

5.4.1 DESCRIÇÃO DO MAGNETÔMETRO DE AMOSTRAS VIBRANTES (MAV), MODELO 155*

No MAV, modelo 155, o oscilador mecânico faz com que a amostra vibre a uma frequência em torno de 82 Hz, com uma amplitude de aproximadamente 0,1 mm em uma direção perpendicular ao campo magnético aplicado. O campo magnético, induzido pela amostra, gera uma força eletromotriz nas bobinas de detecção, que vai depender do momento magnético, da frequência e da amplitude de vibração. O sistema possui uma referência que é constituída por uma montagem de capacitores, com placas presas alternadamente às partes fixa e móvel do MAV. Esta referência vai fornecer um sinal que varia em função da frequência e da amplitude de vibração. A eletrônica do aparelho isola o valor da magnetização à partir da comparação entre os dois sinais. Este procedimento torna as medidas do magnetômetro insensíveis às mudanças de vibração da amostra. A calibração foi feita à partir da medida do momento de saturação e da massa de uma amostra conhecida de níquel ($M_s = 1,7419$ emu - IFUSP e $M_s = 0,04188$ emu - IFGW - Unicamp).

Os campos magnéticos aplicados às amostras foram gerados por um eletro-ímã V-7.300 da Varian. O equipamento consiste de dois solenóides refrigerados a água, um núcleo de ferro e peças polares. O conjunto gera em um entreferro de 34 mm, um campo de até 20 kOe. A potência da fonte (refrigerada a água) é de 10 kW.

A aplicação do campo magnético e o sistema de aquisição de dados, utilizado no IFUSP, é feita por microcomputador através de "software" apropriado. Desta maneira, a aplicação do campo magnético, de 0 até 20 kOe, é feita em um determinado intervalo de tempo previamente estipulado gerando, assim, uma perda na qualidade dos dados obtidos, para pequenos valores de campo magnético aplicado. No IFGW a aplicação do campo magnético é feita manualmente e a leitura da magnetização, atingida pela amostra, é observada em um multímetro digital. Desta forma, a aplicação do campo magnético, para baixos valores, pode ser feita em intervalos apropriados e durante o período de tempo necessário para obtenção de dados mais precisos. Por este motivo, somente após as medições realizadas no IFGW foi possível obter os valores da susceptibilidade magnética das amostras.

* Instruction Manual Magnetometer Model 155

5.4.2 MEDIÇÕES DOS PRECIPITADOS DE MAGNETITA

No LBT-IFUSP, foram obtidas as primeiras curvas de magnetização inicial das amostras MPMT01#01, MPMT02#01 e MPMT03#01. Pela superposição destas curvas, apresentadas na Figura 30, vê-se um crescimento na magnetização de saturação das amostras obtidas no sentido do MT01 para o MT03. Estes valores são apresentados na Tabela 9. O porta-amostras utilizado foi o de cobre, apresentado na Figura 15.

As curvas de magnetização inicial das amostras MPMT01#02, MPMT02#02 e MPMT03#02 foram obtidas no LBT-IFGW-Unicamp. Os valores obtidos para a magnetização de saturação e para a susceptibilidade magnética destas amostras, são apresentadas na Tabela 10 e as curvas de magnetização inicial podem ser vistas na Figura 31. O porta-amostras utilizado foi de lucite, também apresentado na Figura 15.

É importante lembrar que todas as curvas de magnetização inicial obtidas, foram traçadas levando-se em conta a massa de material analisado e, portanto, os gráficos são de σ (emu/g) x H (kOe).

5.4.3 MEDIÇÕES DOS FERROFLUIDOS

Os ferrofluidos: FFLMT01, FFPMT01, FFLMT02, FFPMT02, FFLMT03 e FFPMT03; foram medidos no LBT - IFGW - Unicamp. Utilizaram-se para estas medidas porta-amostras de lucite, que são também apresentados na Figura 15. Como a aplicação do campo magnético é manual, pode-se selecionar os valores de campo aplicado de forma conveniente para as diferentes regiões da curva de magnetização inicial. Como os valores da magnetização da amostra observados no multímetro dependem da quantidade de amostra analisada, estes são divididos pela massa da amostra analisada e a curva de magnetização inicial é dada em σ (emu/g) x H (kOe). As curvas de magnetização inicial destas amostras, bem como os valores obtidos para a susceptibilidade e para a magnetização de saturação, são apresentados na Figura 32 e na Tabela 11, respectivamente.

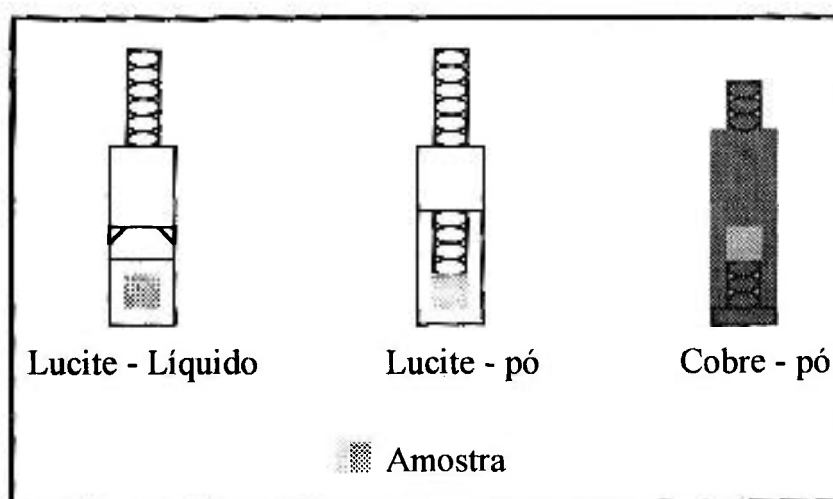


Figura 15 - Esquema dos porta-amostras utilizados no MAV

6 RESULTADOS DAS MEDIÇÕES

Neste capítulo o leitor encontrará os gráficos e tabelas citados no capítulo anterior. Aqui, como lá, os resultados obtidos estão divididos por técnica de análise utilizada. No final do capítulo todos os resultados encontrar-se-ão em uma única Tabela, a fim de facilitar a compreensão da conclusão, exposta no último capítulo.

6.1 COM DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS

6.1.1 ANÁLISE DAS AMOSTRAS OBTIDAS NA UNICAMP

As primeiras medições com difração de nêutrons foram realizadas sobre as amostras obtidas na Unicamp. Estas primeiras medições serviram para verificar os efeitos de perda da intensidade difratada, devido ao pequeno tamanho das partículas e também à presença do surfactante. Os resultados apresentados neste item, são aqueles cujo desenvolvimento experimental foi descrito no item 5.1.2.

A amostra de ferrofluido desidratado, FFDUC, foi medida com o propósito de se verificar a contribuição do surfactante, ácido láurico, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$, no espalhamento incoerente de nêutrons devido, principalmente, aos átomos de hidrogênio H^1 que, como já foi mencionado, são espalhadores incoerentes de nêutrons, ou seja, elevam o nível da radiação de fundo da medida. A reflexão medida foi a 111, cujo ângulo de espalhamento (2θ) é $13,47^\circ$, e com ela se obteve o gráfico FFDUC.111.CL. Verifica-se, entretanto, que não há a presença de nenhum pico de difração na região observada. Este fato levou à

medição da amostra de precipitado de magnetita, sem a presença do surfactante. As condições da medição foram exatamente iguais ao do caso anterior. Obteve-se o gráfico PMUC.111.CL. Os resultados podem ser comparados na Figura 16.

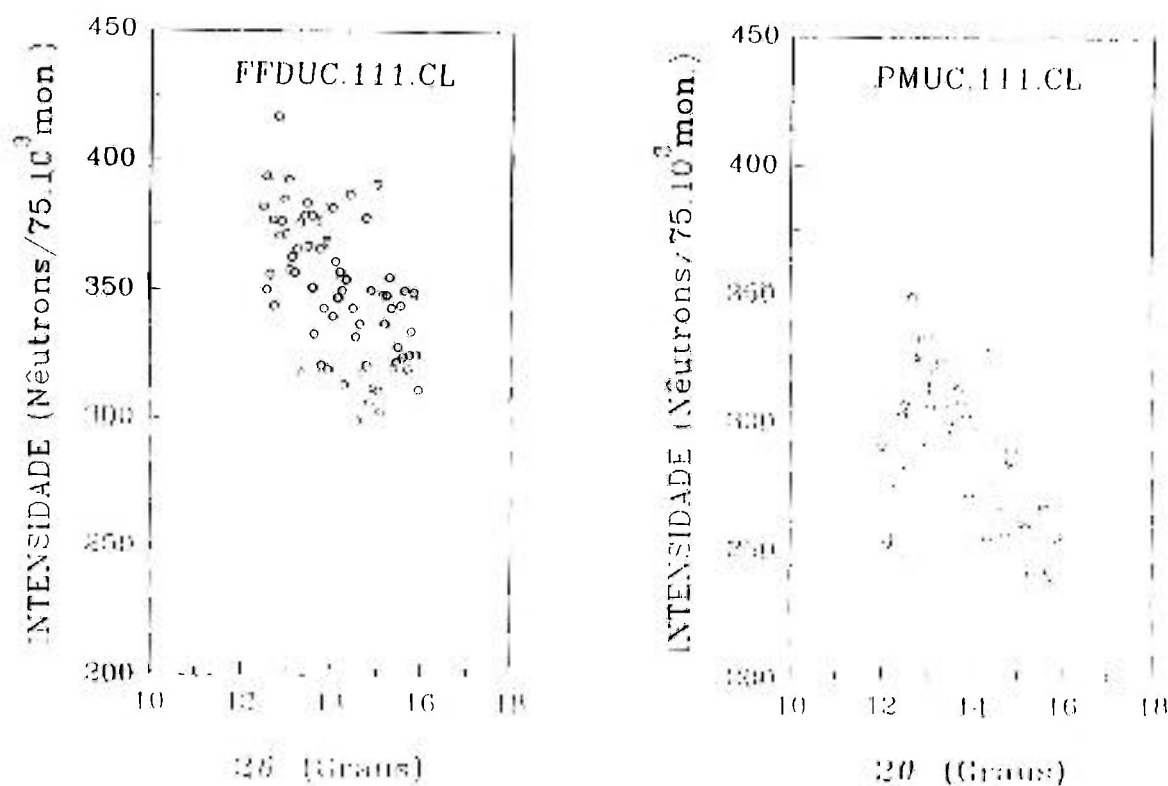


Figura 16 - Curvas de 2θ da reflexão 111 para as amostras FFDUC e PMUC, em porta-amostras cilíndrico (CL).

Como novamente não se observou o pico de difração, duas modificações foram tentadas. Primeiro trocou-se o porta-amostras cilíndrico por uma placa de Ti-Zr (ver item 5.1.2). Colou-se a amostra sobre a placa, a fim de diminuir a espessura da amostra exposta ao feixe, com o propósito de reduzir as perdas na intensidade difratada. Segundo, aumentou-se a estatística da medição através do aumento no valor das contagens do monitor, de 75.000 para 100.000. Obteve-se, com isso, o gráfico PMUC.111.PL, apresentado na Figura 17. Observa-se no gráfico que, novamente, não há a presença de um pico de difração pronunciado. Então, optou-se por introduzir modificações no método de precipitação, na tentativa de aumentar o tamanho das partículas. O crescimento destas partículas deveria possibilitar uma melhor observação da intensidade de

nêutrons espalhados coerentemente pela amostra, como consequência da diminuição do espalhamento múltiplo. Mas, por outro lado, este crescimento deveria ser tal que estas partículas não deveriam perder a propriedade fundamental de se manterem em suspensão coloidal. Os métodos utilizados para a obtenção de novas amostras são apresentados no item 4.2. Deve ser notado que estes métodos, foram desenvolvidos neste trabalho e se constituem em uma contribuição para o desenvolvimento de ferrofluidos à base de magnetita.

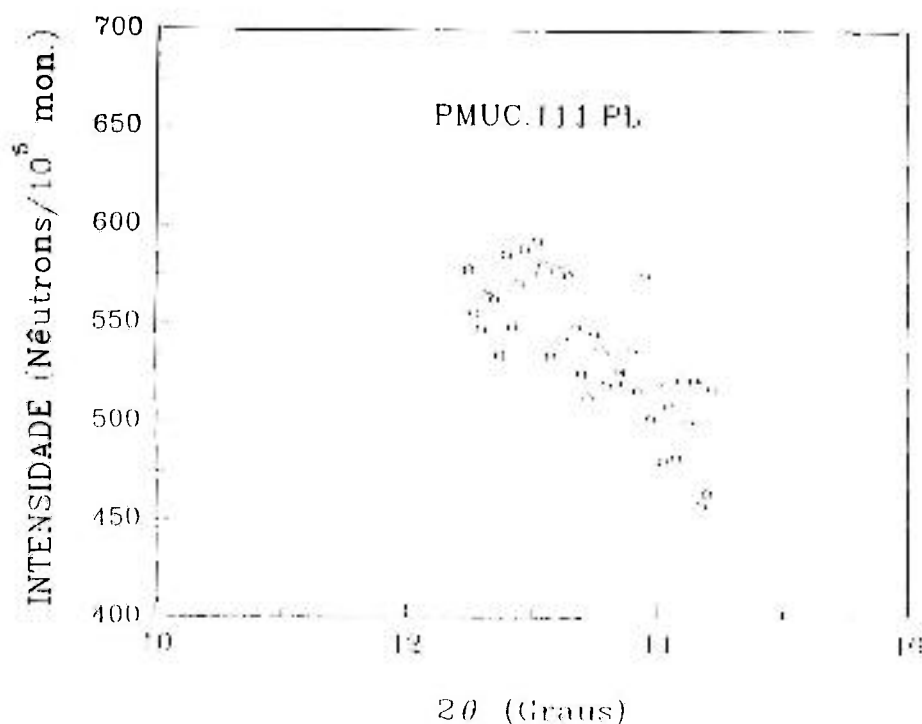


Figura 17 - Curva de 2θ para a reflexão 111 em porta-amostras plano (PL) (placa de Ti-Zr).

6.1.2 ANÁLISE DOS FERROFLUIDOS OBTIDOS NO IPEN

Os ferrofluidos analisados com difração de nêutrons foram o ferrofluido em água leve FFL e o ferrofluido em água pesada FFP, cuja obtenção foi descrita no item 4.3. A descrição do desenvolvimento experimental, para a obtenção destas medições, encontra-se no item 5.1.3.

A Figura 18 mostra os gráficos obtidos nas medições do FFL e do FFP. Observa-se, por estes resultados, a contribuição na radiação de fundo do

hidrogênio presente na água leve, que praticamente dobra o valor da radiação de fundo de 1500 para 3000 nêutrons/ 4.10^5 mon. Verifica-se também a dificuldade em definir um bom pico de difração que, apesar de pequeno para o FFP, praticamente desaparece para o FFL.

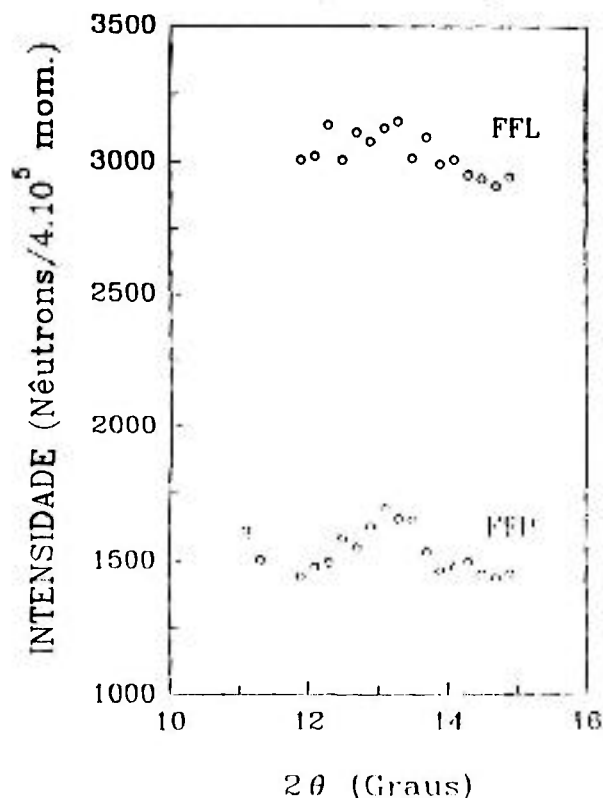


Figura 18 - Curvas de 2θ da reflexão 111 dos ferrofluidos FFL e FFP.

6.1.3 ANÁLISE DOS PRECIPITADOS DE MAGNETITA OBTIDOS NO IPEN

Os precipitados aqui analisados, são aqueles cuja obtenção foi descrita no item 4.2 e cuja descrição do desenvolvimento experimental das medições se encontra no item 5.1.4.

A Figura 19 mostra o gráfico MPMT02#02.111.TTPA, obtido na análise da reflexão 111 da amostra MPMT02#02, para os três tipos de porta-amostras testados. Verifica-se que aquele que propicia o melhor resultado, é o porta-amostras de cádmio. Nele a amostra não tem espessura superior a 1 mm evitando-se, assim, perdas por espalhamento múltiplo. Outra vantagem deste porta-amostras, sobre os outros, é que a medição ocorre por reflexão, como mostra a

Figura 11. Desta maneira, tanto o feixe primário como o feixe difratado atravessam apenas a amostra. E, sendo o porta-amostras de cádmio, um material altamente absorvedor de nêutrons ($\sigma_a=2650$ barns⁽²⁵⁾), dificilmente teremos, nesta medição, a contribuição na radiação de fundo do próprio porta-amostras.

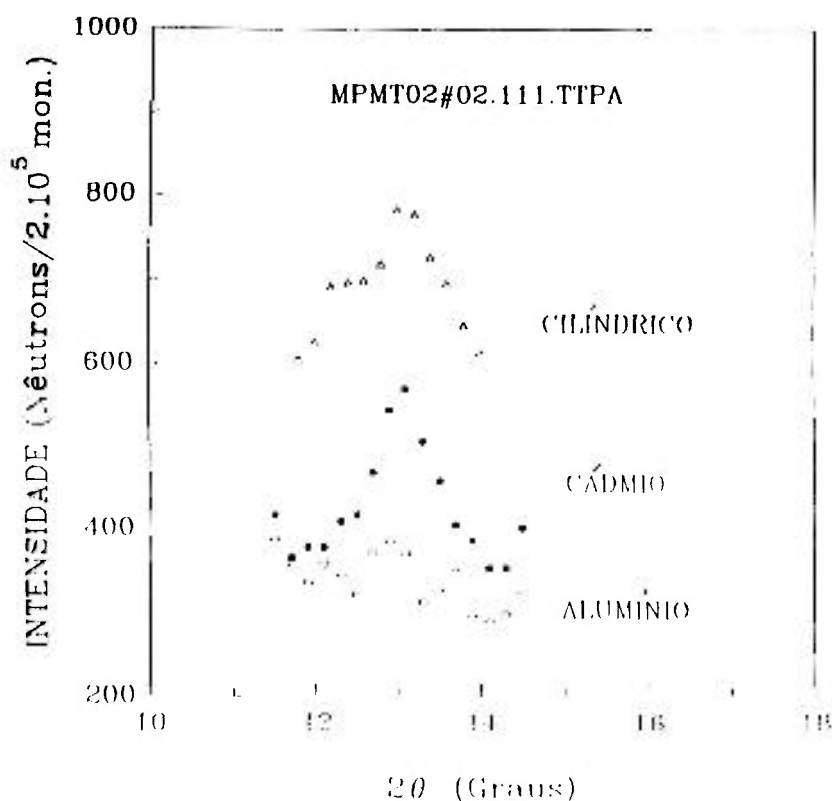


Figura 19 - Curvas de 2θ da reflexão 111 da amostra MPMT02#02, nos porta-amostras cilíndrico, de cádmio e de alumínio.

Observando-se a Figura 19, verifica-se que praticamente não houve pico de difração para o porta-amostras de alumínio em forma de envelope. Isto certamente se deve à geometria da medição, por transmissão, que, na presença do campo magnético, ocasionou uma aglomeração das partículas em uma região fora do alcance do feixe incidente, como pode ser visto na Figura 20.

A Figura 21 mostra o gráfico MPMT010203, que compara as curvas obtidas nas reflexões 111, 311 e 440, para as amostras MPMT01#01, MPMT02#01 e MPMT03#01. Verificam-se flutuações na radiação de fundo de praticamente todas as amostras, sendo que a que apresenta maiores flutuações é a amostra MPMT01#01. As relações sinal/ruído, para os três picos analisados, encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Relações sinal/ruído das amostras MPMT01#01, MPMT02#01 e MPMT03#01, para as reflexões 111, 311 e 440.

AMOSTRA	SINAL/RUÍDO REFLEXÃO		
	111	311	440
MPMT01#01	1,3	1,3	1,8
MPMT02#01	1,5	1,4	2,2
MPMT03#01	2,7	1,5	2,3

Verifica-se através destes resultados, que a amostra que apresenta um provável aumento do tamanho médio das partículas é a MPMT03#01, seguida pela MPMT02#01. A que apresenta os piores resultados é a MPMT01#01. Para uma análise quantitativa do tamanho médio das partículas, constituintes das amostras acima, utilizou-se a técnica de difração de raios-X, passo a passo, associada ao método de Scherrer, como poderá ser visto no item 6.2.1.

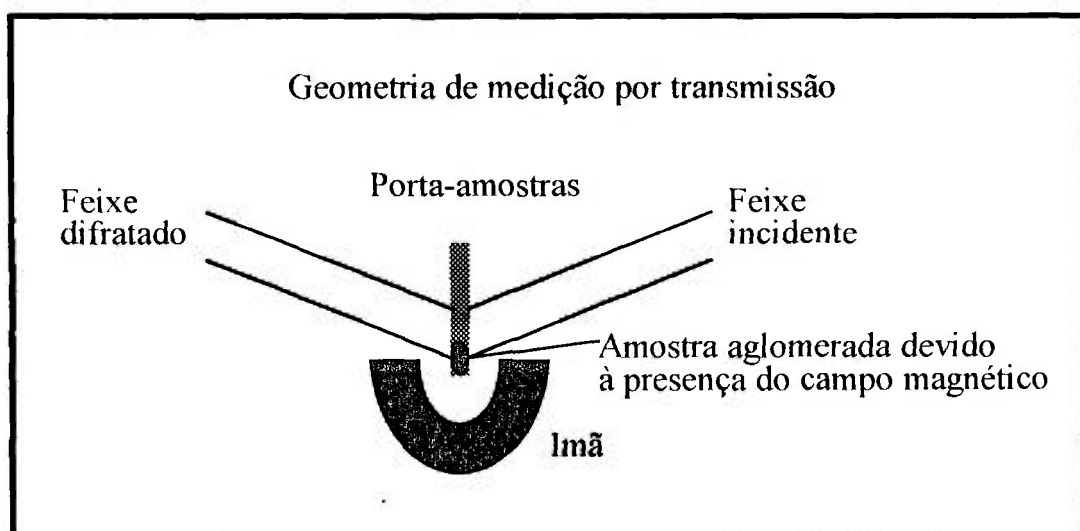


Figura 20 - Aglomeração da amostra, em uma medição por transmissão, no porta-amostras de alumínio em forma de envelope.

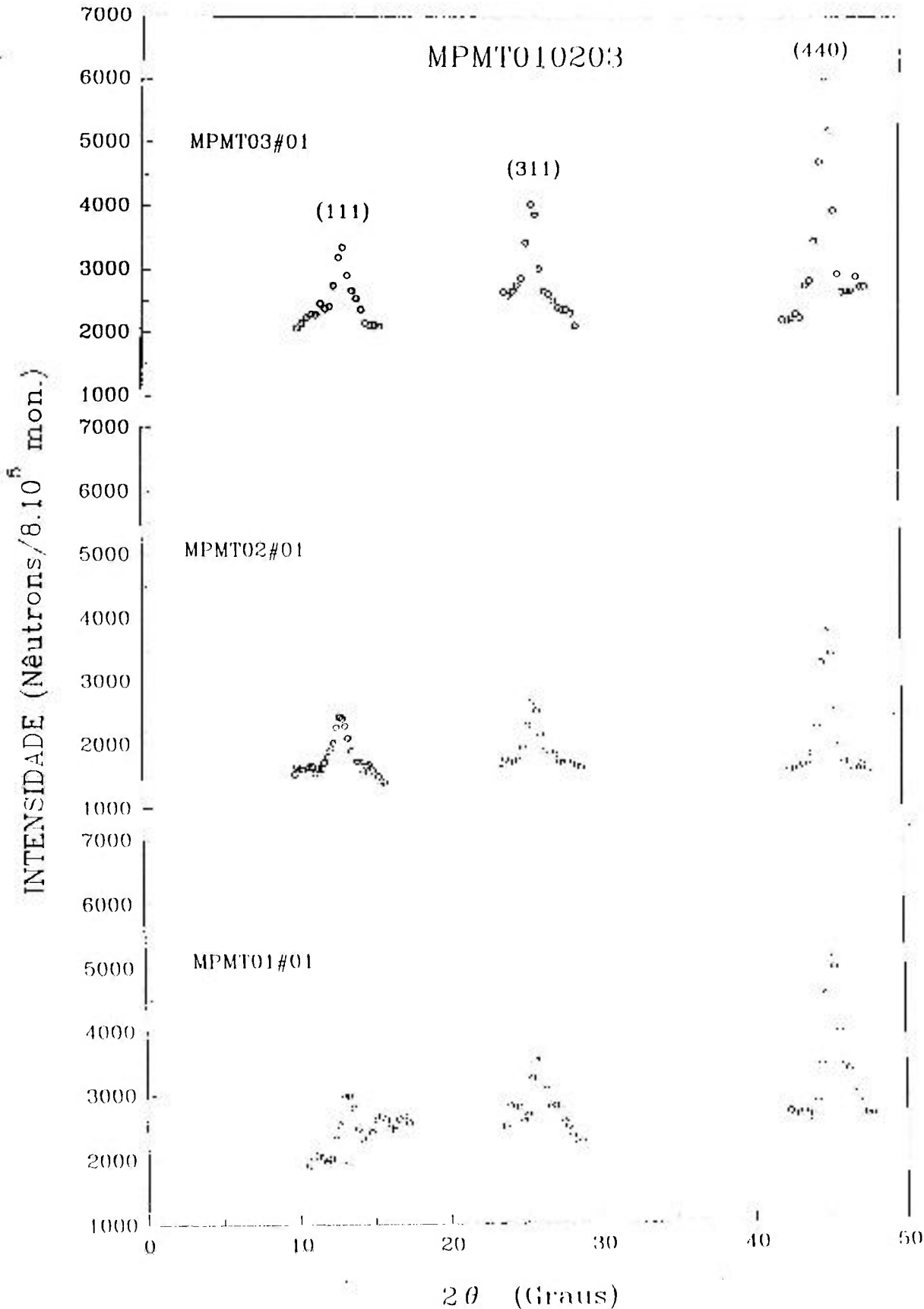


Figura 21 - Curvas de 2θ das reflexões 111, 311 e 440 das amostras MPMT01#01, MPMT02#01 e MPMT03#01, obtidas com o porta-amostras de cádmio.

Na Figura 22 encontram-se os resultados obtidos, para as amostras MPMT01#02, MPMT02#02 e MPMT03#02, na análise da reflexão 111. Estas curvas foram realizadas na presença de um campo magnético constante de aproximadamente 1 kOe aplicado perpendicularmente ao vetor de espalhamento⁽⁴⁵⁾. Com esta geometria, não houve a necessidade de colar a amostra no porta-amostras, pois as partículas mantiveram-se fixas apenas com a presença do campo. Uma vez que a medição foi realizada na presença de um campo magnético, restringiu-se a análise apenas à reflexão 111, pois esta é quase que inteiramente devida ao espalhamento magnético, conforme mencionado no item 5.1.3. Como já foi dito no item 5.1.4, as intensidades foram normalizadas por grama de material espalhador. Os dados foram ajustados por Gaussianas e uma relação sinal/ruído pode ser verificada. Os valores obtidos para esta relação podem ser encontrados na Tabela 4.

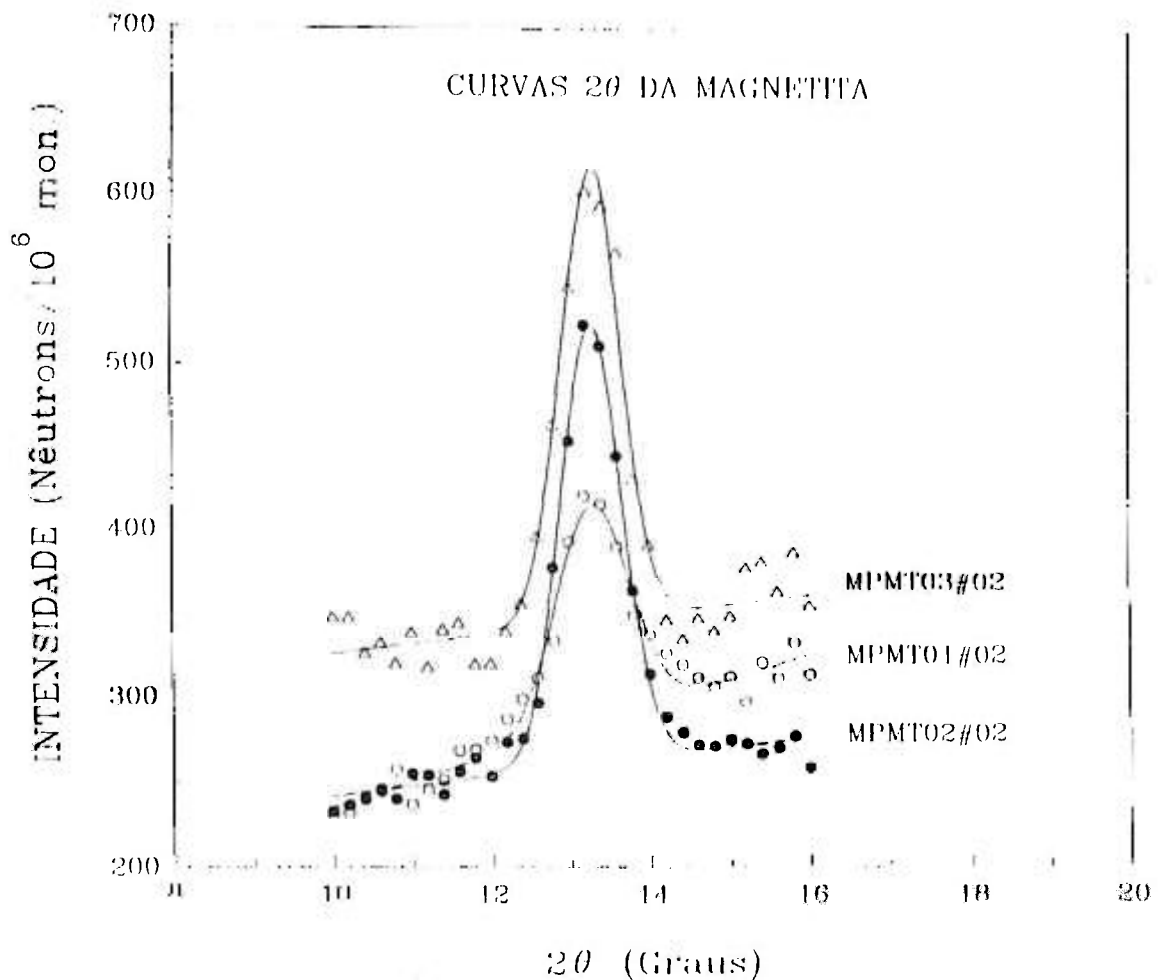


Figura 22 - Curvas de 2θ da reflexão 111 das amostras MPMT01#02, MPMT02#02 e MPMT03#02, ajustadas por Gaussianas.

Tabela 4 - Relação sinal/ruído das amostras MPMT01#02, MPMT02#02 e MPMT03#02, para a reflexão 111.

AMOSTRA	SINAL/RUÍDO
MPMT01#02	1,5
MPMT02#02	2,0
MPMT03#02	1,7

Verifica-se através dos dados obtidos para a relação sinal/ruído, apresentados nas Tabelas 3 e 4, que as amostras que apresentam uma melhor intensidade difratada são aquelas obtidas pelo MT03, seguidas por aquelas obtidas pelo MT02, e, finalmente, aquelas obtidas pelo MT01, que apresentam a menor intensidade difratada. Este resultado mostra um provável aumento no tamanho médio das partículas. A análise quantitativa, dos aumentos no tamanho médio das partículas, foi realizada com difração de raios-X e com microscopia eletrônica.

6.2 COM DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

6.2.1. ANÁLISE DOS PRECIPITADOS DE MAGNETITA

Neste item encontrar-se-ão as análises por difração de raios-X das amostras de precipitados de magnetita obtidos no IPEN, bem como daquela obtida na Unicamp. Estas análises englobam a obtenção de difratogramas completos de raios-X, bem como medições ponto a ponto de um único pico, para cada uma das amostras. A descrição do desenvolvimento experimental para a realização destas medições foi apresentado no item 5.2.2.

Os difratogramas de raios-X, obtidos no LDRX-IFGW-Unicamp, são apresentados na Figura 23. Como os difratogramas foram feitos separadamente, a figura está dividida em várias partes, a fim de se colocar em uma mesma parte aquelas amostras que foram medidas sob as mesmas condições. Vê-se na Figura 23.a as amostras PMUC, MPMT02#02 e MPMT03#02, na Figura 23.b as amostras

MPMT01#01, MPMT02#01 e MPMT03#01 e na Figura 23.c a amostra MPMT01#02. A indexação dos picos dos difratogramas, pode ser encontrada no difratograma teórico, apresentado em seguida.

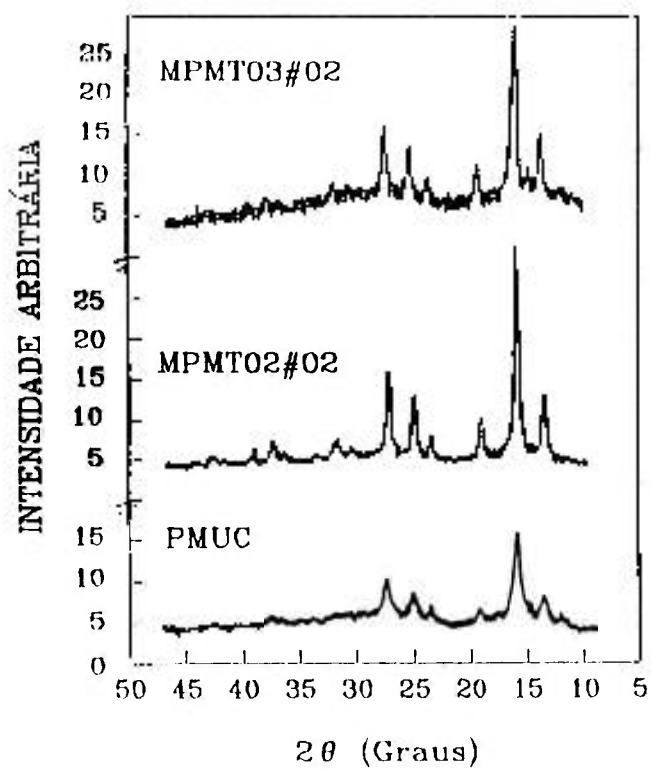
Utilizando-se o programa "Powder Diffraction Package" (PDP), que simula difratogramas teóricos de difração de raios-X em sistemas multifásicos, obteve-se um difratograma teórico da magnetita, que é mostrado na Figura 24. Comparando-se os difratogramas experimentais com o teórico, vê-se, em uma avaliação qualitativa, que as posições angulares e as intensidades relativas dos picos de difração experimentais estão de acordo com os teóricos. Portanto, pode-se afirmar que a magnetita é a única fase presente nas amostras. Entretanto, o leitor notará a presença de um pico espúrio, em torno de 15° , para a amostra MPMT01#02. Este pico não modifica as posições angulares, nem tão pouco as intensidades relativas dos demais picos. Logo não se pode dizer que a amostra esteja contaminada. Contudo, não se pôde determinar a origem deste pico.

Através de comparações qualitativas, realizadas em cada parte da Figura 23, verifica-se um aumento da intensidade difratada, com conseqüente diminuição da largura à meia altura do pico de intensidade. Este fato sugere um possível crescimento no tamanho médio das partículas, das amostras obtidas pelo MT02 e MT03 sobre aquelas obtidas pelo MT01. Para confirmar estas hipóteses, realizaram-se medições ponto a ponto, com "step-scanner" para uma única reflexão, em todas as amostras e em uma amostra padrão, sob as mesmas condições. Estas medições foram realizadas no LBT-IFGW-Unicamp, e os resultados obtidos foram ajustados por Lorentzianas, utilizando-se um programa apropriado para plotar gráficos e ajustar curvas a eles. Os picos de intensidade da reflexão, bem como as curvas ajustadas a eles, podem ser vistos na Figura 25. A equação de ajuste de Lorentz é apropriada para a utilização com dados de difração de raios-X. Através de um de seus parâmetros obtém-se o valor da largura à meia altura do pico observado. A medida de uma amostra monocristalina padrão faz-se necessária para a correção da largura do pico. Devido à divergência do feixe incidente na amostra, a largura do pico experimental é maior do que a largura intrínseca, que se observaria se o feixe fosse paralelo. A amostra padrão utilizada foi o silício. De posse destes dados, calculou-se, através do programa Scherrer, o valor da dimensão média (D) da partícula, para cada uma das amostras analisadas. O programa Scherrer obtém o valor da largura do pico puro, através de uma deconvolução entre as larguras dos picos da amostra analisada e da amostra padrão. Em seguida, aplica este valor na equação de Scherrer, apresentada no item 3.2.2, obtendo, então, o valor da dimensão média da partícula. Os resultados são apresentados na Tabela 5, onde se verifica que a amostra PMUC possui o menor tamanho médio, 58 \AA , como já era

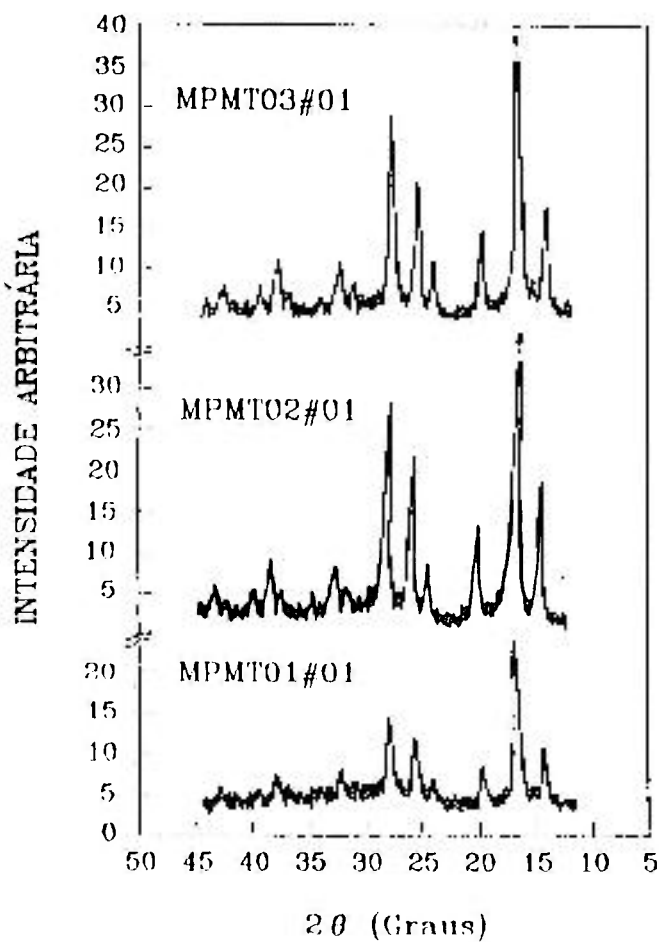
esperado pela análise qualitativa de seu difratograma de raios-X. Verifica-se, também, o crescimento do tamanho médio das partículas das amostras obtidas pelo MT03 sobre as obtidas pelos MT01 e MT02, resultado que, juntamente com o primeiro, também foi observado qualitativamente através dos difratogramas da Figura 23. A análise aqui realizada, pelo método de Scherrer, leva à constatação, quantitativa, do efeito que já havia sido anteriormente constatado qualitativamente, pela análise das curvas de difração de nêutrons e dos difratogramas de raios-X. A análise quantitativa prossegue com a aplicação da técnica de microscopia eletrônica, cujos resultados poderão ser vistos no item 6.3.

Tabela 5 - Tamanho médio das partículas obtido à partir da equação de Scherrer, para amostras do precipitado de magnetita.

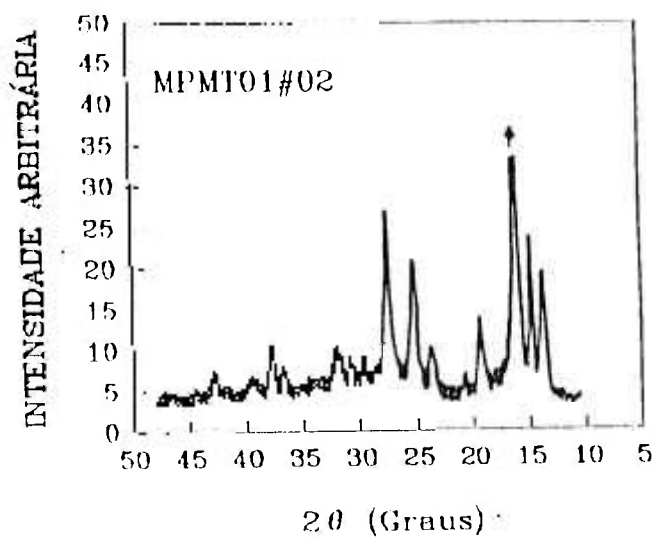
AMOSTRA	D (Å)
PMUC	58
MPMT01#01	126
MPMT01#02	120
MPMT02#01	122
MPMT02#02	115
MPMT03#01	161
MPMT03#02	136



23.a



23.b



23.c

Figura 23 - Difratoogramas de raios-X das (a) amostras PMUC MPMT02#02 e MPMT03#02, (b) amostras MPMT01#01, MPMT02#01 e MPMT03#01 e (c) amostra MPMT01#02.

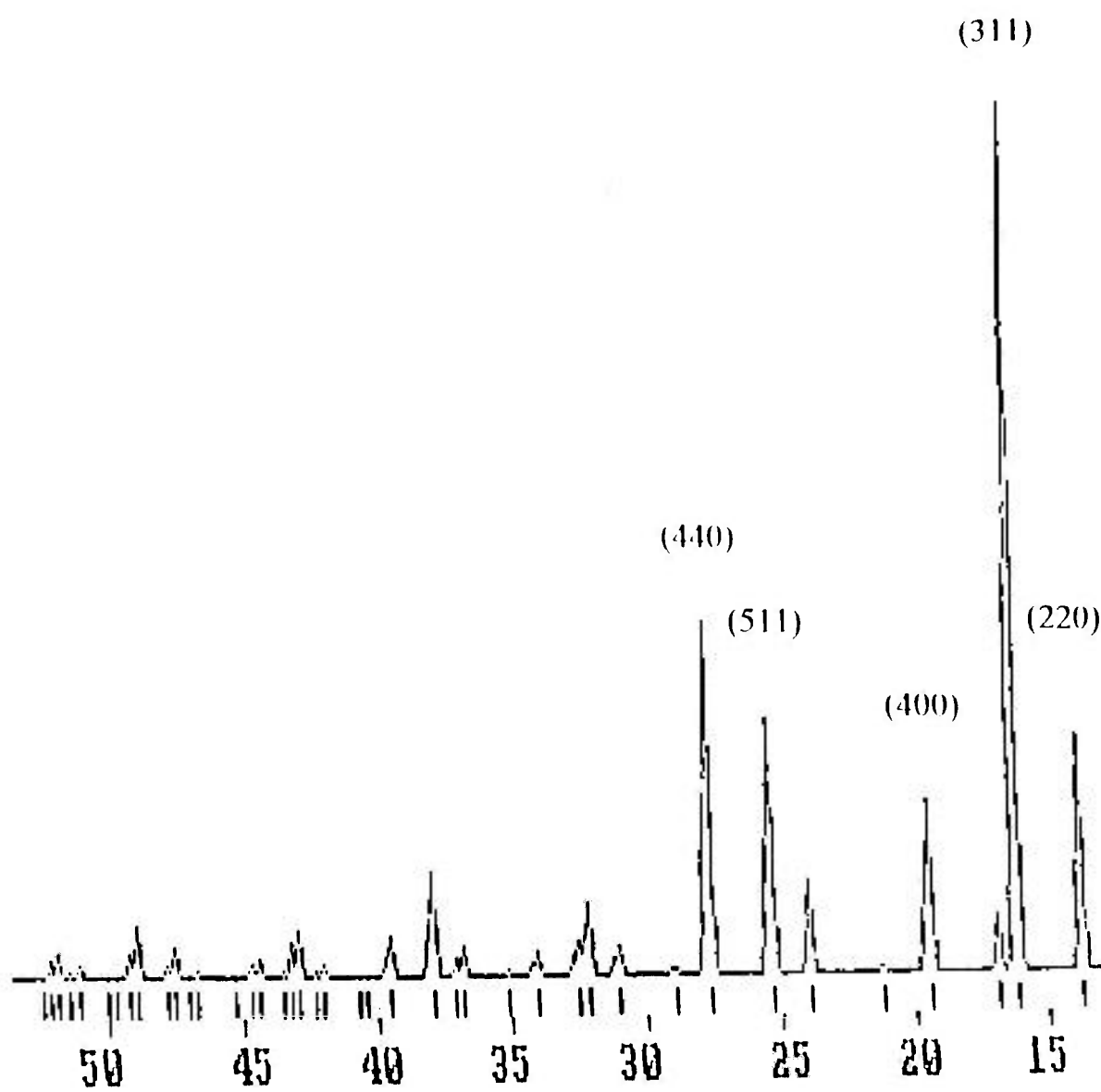


Figura 24 - Difratoograma de raios-X teórico da magnetita, para $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$ (MoK α).

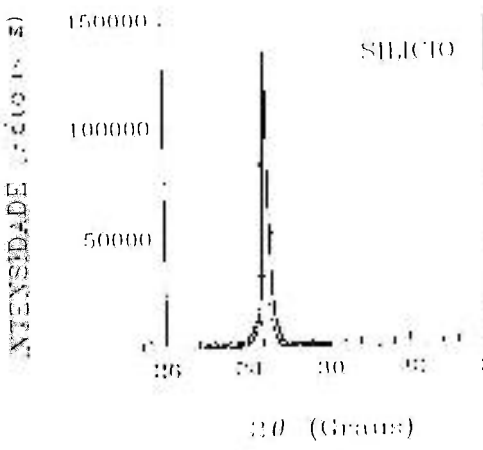
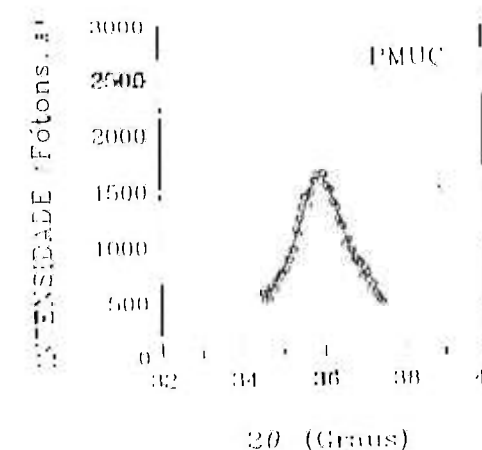
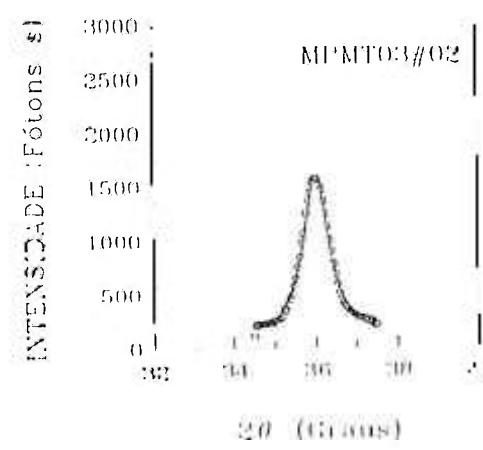
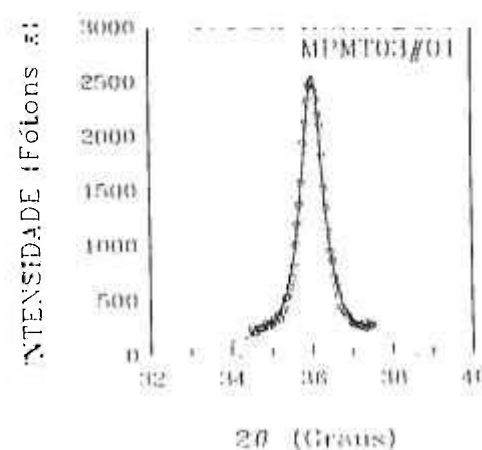
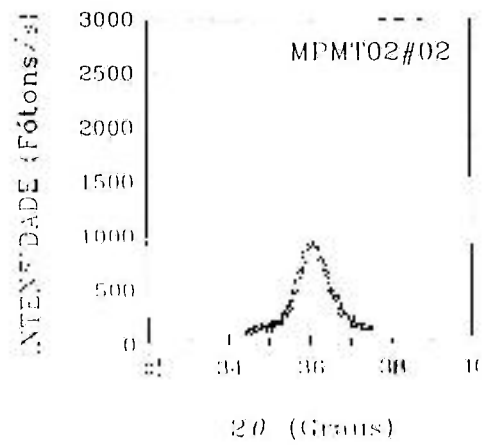
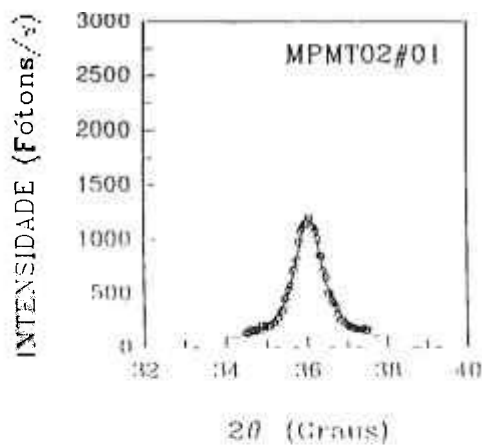
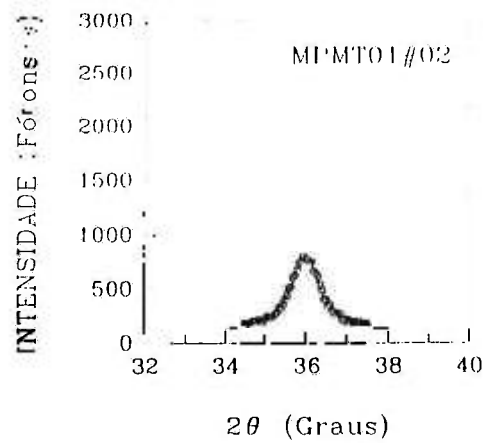
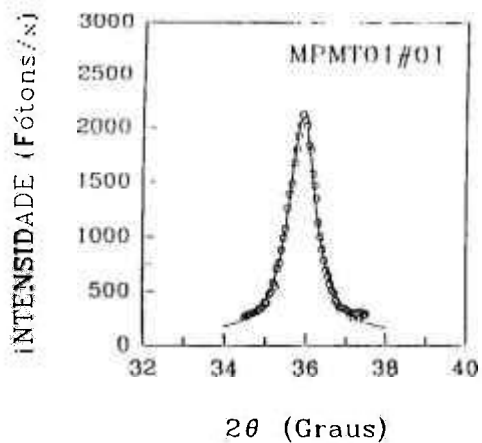


Figura 25 - Curvas de 2θ da reflexão 311, para diversas amostras.

6.3 COM MICROSCOPIA ELETRÔNICA

A microscopia eletrônica foi outra técnica utilizada para obter os valores dos tamanhos médios das partículas, obtidas pelos métodos 01, 02 e 03. Neste item encontram-se os resultados citados no item 5.3.2.

As primeiras amostras a serem microfotografadas foram a MPMT01#01, MPMT02#01 e MPMT03#01. O aumento escolhido para o microscópio eletrônico foi de 150.000X para as amostras MPMT02#01 e MPMT03#01 e de 200.000X para a amostra MPMT01#01. O aumento de 200.000X é o máximo que este microscópio atinge. Analisando qualitativamente as microfotografias da Figura 26, pode-se verificar a existência de aglomerados e a má qualidade focal das fotos. Os aglomerados surgem durante a preparação das amostras para a observação no microscópio eletrônico, como foi descrito no item 5.3.2. Tentou-se diminuir a sua formação diluindo-se mais a amostra. Mas, pelo fato de que estas partículas são monodomínios magnéticos, é difícil evitar que se aglomerem. O ajuste focal, entretanto, permaneceu inalterado por dois motivos: primeiro, um defeito no botão de ajuste focal do microscópio eletrônico não permitiu um melhor ajuste e, segundo, o microscópio estava trabalhando no seu aumento limite, ou próximo dele. A utilização de um aumento tão grande se deu em função da ordem de grandeza das partículas a serem observadas. Mesmo assim, com dificuldade, analisou-se quantitativamente o tamanho médio das partículas das amostras. Para isto, utilizou-se um aparelho chamado Minimop, que fornece o diâmetro médio da partícula através da medição de seu perímetro. Após a medida de 300 partículas de cada amostra, foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Diâmetro médio das primeiras amostras observadas no MET.

AMOSTRA	DIÂMETRO MÉDIO (Å)	DESVIO PADRÃO
MPMT01#01	70	30
MPMT02#01	110	30
MPMT03#01	110	30

A fim de obter, além do tamanho médio e do desvio padrão da medida, um histograma de distribuição de tamanhos, novas amostras foram microfotografadas. Padronizaram-se as condições da medição, de forma que todas

foram microfotografadas com o mesmo aumento (200.000X). Microfotografias de várias áreas de uma mesma amostra foram obtidas, com o objetivo de melhorar a estatística dos dados. As amostras analisadas foram as MPMT01#02, MPMT02#02 e MPMT03#02. Uma microfotografia de cada uma dessas amostras pode ser vista na Figura 27. Os resultados obtidos estão organizados na Tabela 7. Esta tabela apresenta as classes de tamanho de partícula (x_1 a x_2), o valor médio (x), a quantidade de partículas observadas (dN), bem como a porcentagem de partículas ($d\phi$), para essas amostras, em cada classe. A elaboração desta tabela segue a orientação apresentada por Allen⁽⁴⁶⁾. Através dela pode-se obter os valores do tamanho médio das partículas, que é dado por:

$$\bar{X} = \frac{\sum x dN}{\sum dN}$$

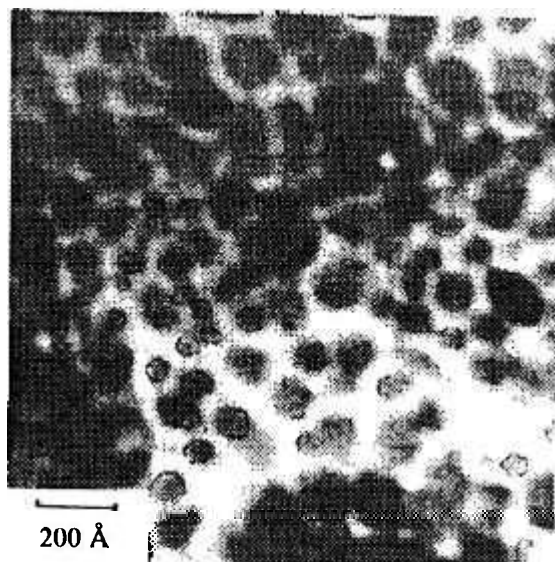
e do desvio padrão na medida:

$$\sigma^2 = \frac{\sum (x - \bar{X})^2}{(N - 1)}$$

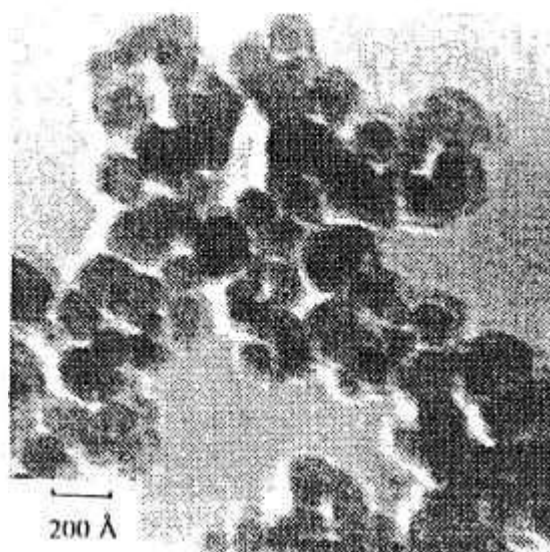
Os histogramas foram construídos em função da quantidade de partículas observada em cada classe, sendo que cada classe tem uma largura de 10 Å. Estes histogramas são apresentados na Figura 28. Construindo-se um gráfico da somatória da porcentagem de partículas em cada classe em função do tamanho da partícula, ϕ x x , obtém-se o valor da mediana em $\phi = 50\%$. Este gráfico pode ser visto na Figura 29. Os valores obtidos para o tamanho médio de partícula (\bar{X}), para o desvio padrão (σ) e para a mediana, podem ser vistos na Tabela 8.

Tabela 7 - Classes de tamanho de partícula (x_1 a x_2), o valor médio (x), a quantidade de partículas observadas (dN), porcentagem de partículas ($d\phi$), para as amostras MPMT01#02, MPMT02#02 e MPMT03#02, em cada classe.

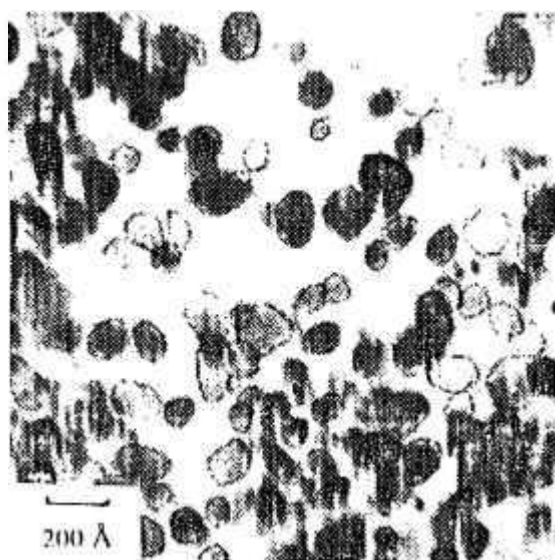
		MPMT01#02				MPMT02#02				MPMT03#02			
x_1 a x_2	x	dN	$d\phi$	xdN	$\phi = \Sigma d\phi$	dN	$d\phi$	xdN	$\phi = \Sigma d\phi$	dN	$d\phi$	xdN	$\phi = \Sigma d\phi$
20 30	25	13	1.3	325	1.3								
30 40	35	81	8.1	2835	9.4	4	0.4	140	0.4				
40 50	45	166	16.6	7470	26.0	23	2.3	1035	2.7				
50 60	55	156	15.6	8580	41.6	76	7.6	4180	10.3	4	0.4	220	0.4
60 70	65	123	12.3	7995	53.9	132	13.2	8580	23.5	51	5.1	3315	5.5
70 80	75	133	13.3	9975	67.2	149	14.9	11175	38.4	103	10.3	7725	15.8
80 90	85	95	9.5	8075	76.7	128	12.8	10880	51.2	174	17.4	14790	33.2
90 100	95	70	7.0	6650	83.7	140	14.0	13300	65.2	174	17.4	16530	50.6
100 110	105	53	5.3	5565	89.0	101	10.1	10605	75.3	147	14.7	15435	65.3
110 120	115	41	4.1	4715	93.1	91	9.1	10465	84.4	124	12.4	14260	77.7
120 130	125	28	2.8	3500	95.9	61	6.1	7625	90.5	88	8.8	11000	86.5
130 140	135	18	1.8	2430	97.7	39	3.9	5265	94.4	53	5.3	7155	91.8
140 150	145	13	1.3	1885	99.0	24	2.4	3480	96.8	28	2.8	4060	94.6
150 160	155	3	0.3	465	99.3	14	1.4	2170	98.2	17	1.7	2635	96.3
160 170	165	4	0.4	660	99.7	8	0.8	1320	99.0	18	1.8	2970	98.1
170 180	175					4	0.4	700	99.4	6	0.6	1050	98.7
180 190	185	1	0.1	185	99.8	2	0.2	370	99.6	4	0.4	740	99.1
190 200	195	1	0.1	195	99.9	2	0.2	390	99.8	2	0.2	390	99.3
200 210	205									2	0.2	410	99.5
210 220	215									1	0.1	215	99.6
220 230	225					1	0.1	225	99.9	1	0.1	225	99.7
230 240	235									1	0.1	235	99.8
240 250	245									1	0.1	245	99.9
		$\Sigma dN=999$	$\Sigma d\phi=71505$	$\Sigma xdN=71505$		$\Sigma dN=999$	$\Sigma d\phi=91905$	$\Sigma xdN=91905$		$\Sigma dN=999$	$\Sigma d\phi=103605$	$\Sigma xdN=103605$	



MPMT01#01

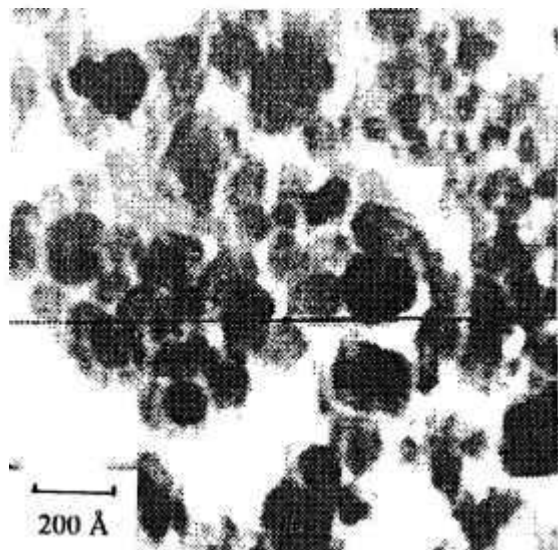


MPMT02#01

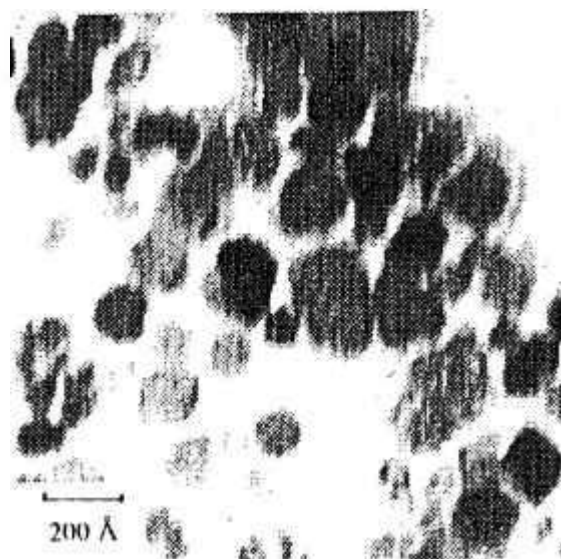


MPMT03#01

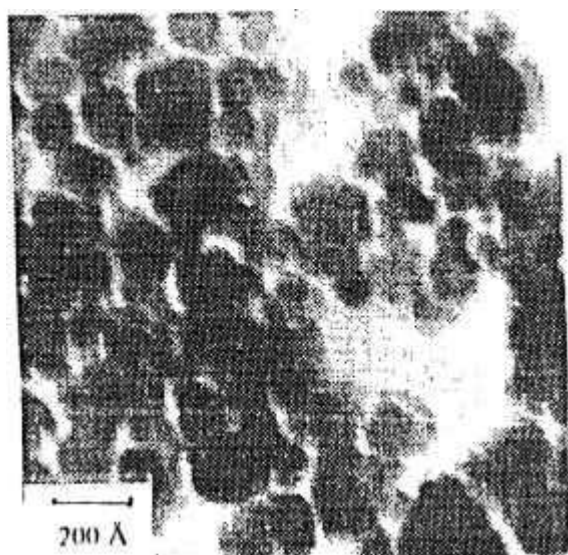
Figura 26 - Microfotografias das amostras MPMT01#01, MPMT02#01 e MPMT03#01.



MPMT01#02



MPMT02#02



MPMT03#02

Figura 27 - Microfotografias das amostras MPMT01#02, MPMT02#02 e MPMT03#02.

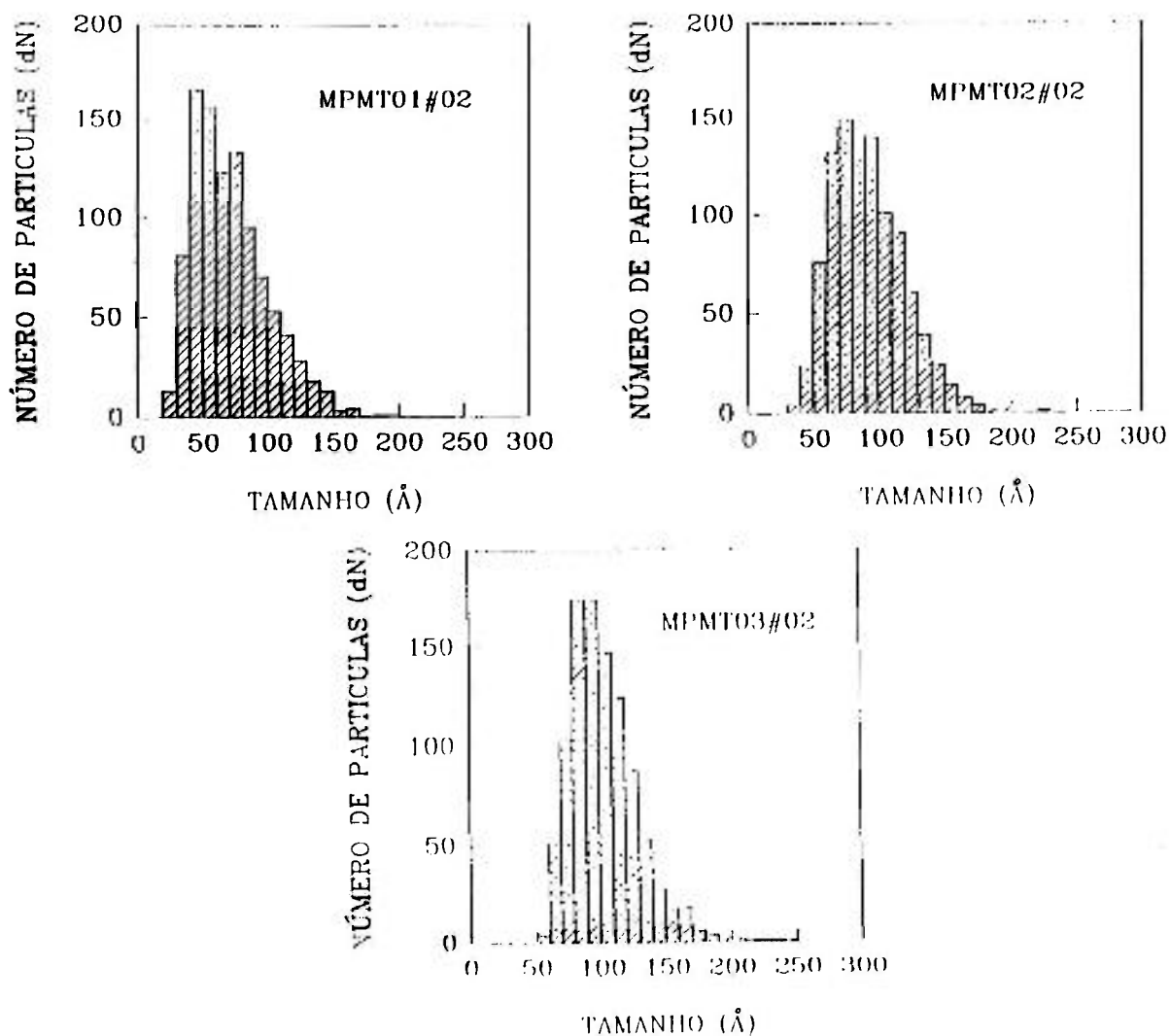


Figura 28 - Histogramas das amostras MPMT01#02, MPMT02#02 e MPMT03#02.

Tabela 8 - Valores obtidos (em Å) por MET para o tamanho médio da partícula, desvio padrão e mediana, das amostras MPMT01#02, MPMT02#02 e MPMT03#02.

AMOSTRA	\bar{X}	σ	MEDIANA
MPMT01#02	71,6	28,3	62,1
MPMT02#02	92,0	27,7	84,4
MPMT03#02	103,7	25,9	95,9

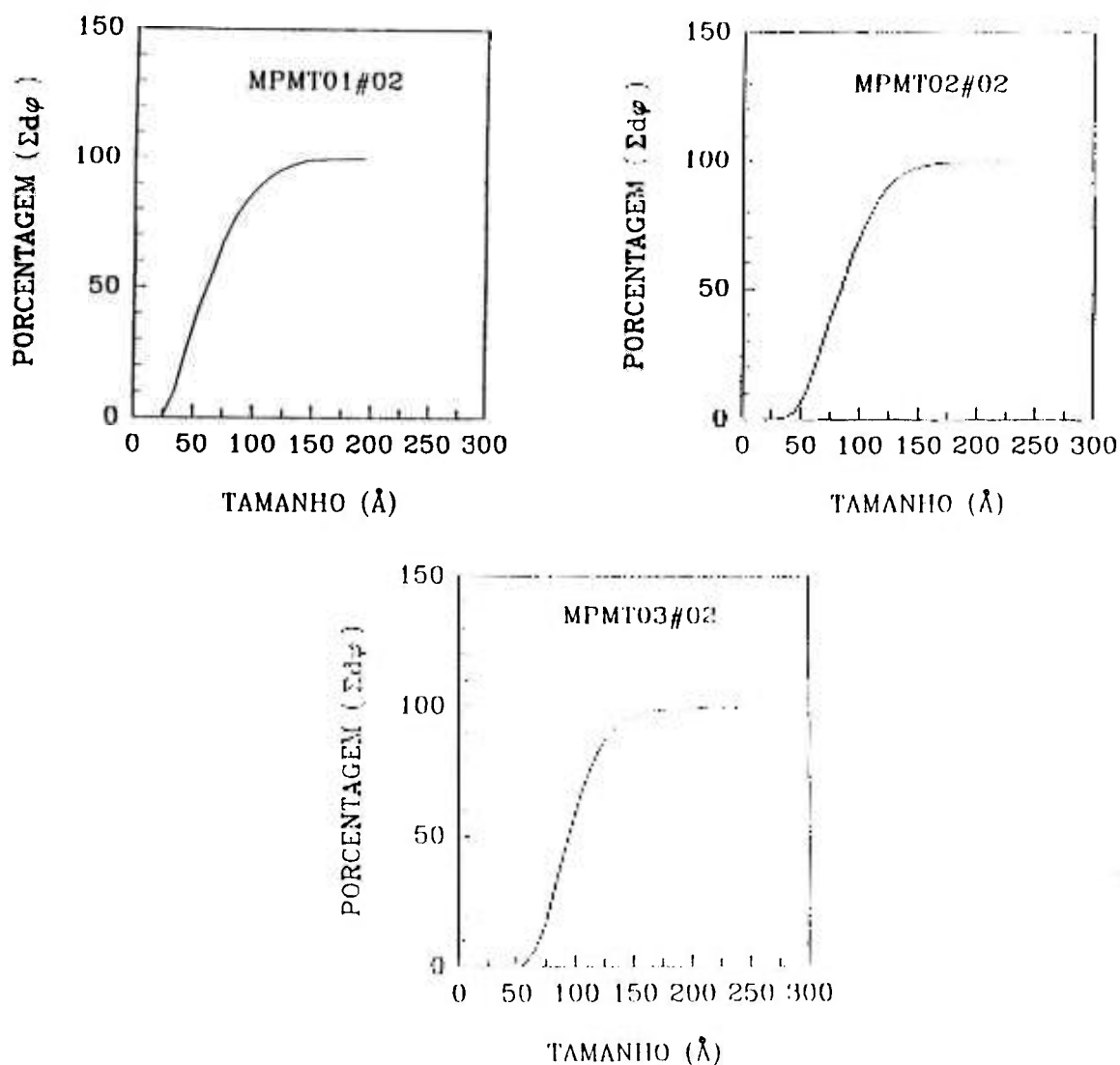


Figura 29 - Curvas ϕ x x das amostras MPMT01#02, MPMT02#02 e MPMT03#02

Através dos resultados obtidos com a Microscopia Eletrônica pode-se verificar que há um aumento no tamanho médio das partículas, bem como um estreitamento na distribuição de tamanhos, para a amostra obtida pelo MT03 em relação aos outros dois métodos. Mas, ainda assim, é possível verificar-se o aumento no tamanho médio das partículas obtidas pelo MT02 em relação àquelas obtidas pelo MT01.

6.4 COM CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

Este item traz os resultados citados no item 5.4. Após a verificação do aumento dos tamanhos médios das partículas das amostras obtidas pelo MT03, sobre aquelas obtidas pelos MT02 e MT01, usando técnicas de difração de raios-X e microscopia eletrônica, pretende-se verificar qual o efeito deste crescimento nas propriedades magnéticas das mesmas.

6.4.1 ANÁLISE DAS CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO INICIAL DOS PRECIPITADOS DE MAGNETITA

As curvas de magnetização inicial das amostras MPMT01#01, MPMT02#01 e MPMT03#01 obtidas no LBT-IFUSP, foram superpostas e são apresentadas na Figura 30. Na Figura se verifica que a amostra MPMT03#01 tem uma magnetização de saturação superior àquela da amostra MPMT02#01 que, por sua vez, tem uma magnetização de saturação superior à da amostra MPMT01#01. Os valores da magnetização de saturação são apresentados na Tabela 9. Observa-se também que as três amostras não apresentam histerese. Isto se deve ao fato de as partículas serem muito pequenas, confirmando-se, assim, que elas são monodomínios magnéticos⁽⁴⁷⁾. No entanto, não foi possível obter, por estas curvas, o valor preciso da susceptibilidade magnética das amostras, pois, como já foi mencionado no item 5.4.1, para pequenos valores de campo aplicado o MAV oscila muito, tornando pouco precisos os dados obtidos na região inicial, que fornece o valor da susceptibilidade magnética. Este foi um dos motivos que nos levou a fazer um novo conjunto de medidas no MAV do LBT-IFGW-Unicamp, para obtenção dos valores de susceptibilidade magnética, de amostras dos métodos 01, 02 e 03. A Figura 31 traz as curvas de magnetização inicial obtidas na Unicamp.

Tabela 9 - Valores de magnetização de saturação para as amostras analisadas no LBT-IFUSP.

AMOSTRA	Ms (emu/g)
MPMT01#01	72,57
MPMT02#01	74,49
MPMT03#01	77,01

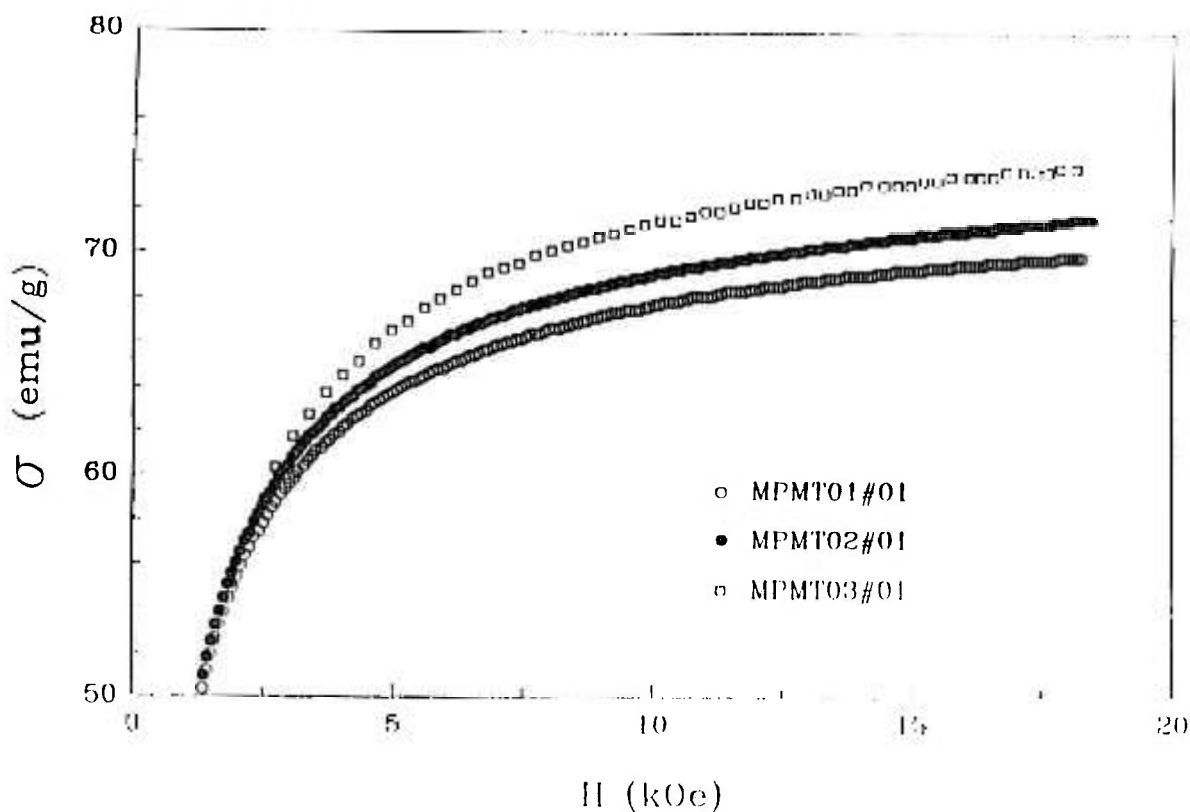


Figura 30 - Curvas de magnetização inicial, obtidas no LBT-IFUSP.

No MAV do LBT-IFGW-Unicamp foi possível fazer a medição da primeira parte da curva de magnetização inicial com maior precisão (ver item 5.4.1). Desta maneira, a obtenção do valor da inclinação da reta ficou mais fácil e pôde-se obter, então, os valores da susceptibilidade magnética. Estes valores podem ser vistos na Tabela 10, juntamente com os valores da magnetização de saturação para as amostras medidas no LBT-IFGW-Unicamp.

Tabela 10 - Susceptibilidade magnética e magnetização de saturação dos precipitados de magnetita

AMOSTRA	M_s (emu/g)	χ (emu/g.Oe)
MPMT01#02	60,93	$61,99 \times 10^{-2}$
MPMT02#02	71,92	$71,36 \times 10^{-2}$
MPMT03#02	60,72	$69,62 \times 10^{-2}$

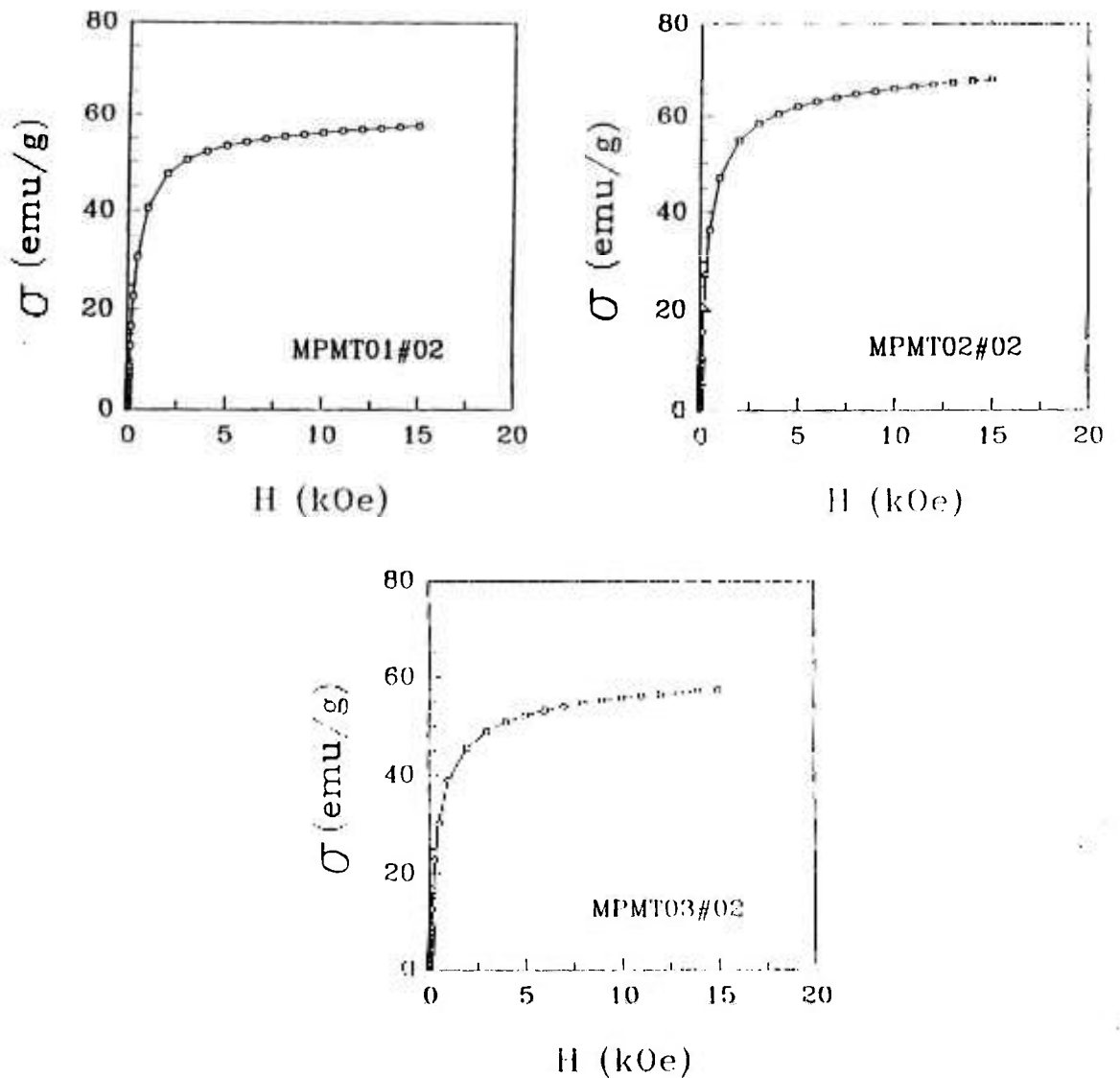


Figura 31 - Curvas de magnetização inicial obtidas, no LBT-IFGW-Unicamp.

6.4.2 ANÁLISE DAS CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO INICIAL DOS FERROFLUIDOS

Na Figura 32 vêem-se as curvas de magnetização inicial dos ferrofluidos analisados no LBT-IFGW-Unicamp. Na Tabela II encontram-se os valores obtidos para a susceptibilidade magnética (χ) e para a magnetização de saturação (M_s) destas amostras (ver item 3.4.1). A susceptibilidade é obtida através da inclinação da curva para baixos valores de campo aplicado e a magnetização de saturação através da obtenção da curva $\sigma \times 1/H$, para $H \rightarrow \infty$. Verifica-se que as

amostras obtidas na presença de um campo magnético (MT02 e MT03) apresentam maior magnetização de saturação e maior susceptibilidade magnética. É interessante notar que, tanto a magnetização de saturação como a susceptibilidade magnética, são maiores para os ferrofluidos em água leve do que para os ferrofluidos em água pesada, para as amostras obtidas pelos métodos 02 e 03. Entretanto, para as amostras obtidas pelo método 01 ocorre o oposto, ou seja, a magnetização de saturação e a susceptibilidade magnética são maiores no ferrofluido em água pesada, do que no ferrofluido em água leve. Esta inversão, muito provavelmente, foi causada pelas diferentes concentrações das amostras. As concentrações podem variar devido a uma decantação irregular, que se dá frequentemente, em ferrofluidos a base de água, devido a sua instabilidade. É importante observar que as condições de obtenção destes ferrofluidos foram sempre as mesmas.

Tabela 11 - Susceptibilidade magnética e magnetização de saturação dos ferrofluidos.

AMOSTRA	Ms (emu/g)	χ (emu/g.Oe)
FFLMT01	0,1315	$0,04165 \times 10^{-2}$
FFPMT01	0,9724	$0,5996 \times 10^{-2}$
FFLMT02	4,071	$2,7510 \times 10^{-2}$
FFPMT02	1,669	$0,8437 \times 10^{-2}$
FFLMT03	2,352	$1,1660 \times 10^{-2}$
FFPMT03	1,296	$0,5690 \times 10^{-2}$

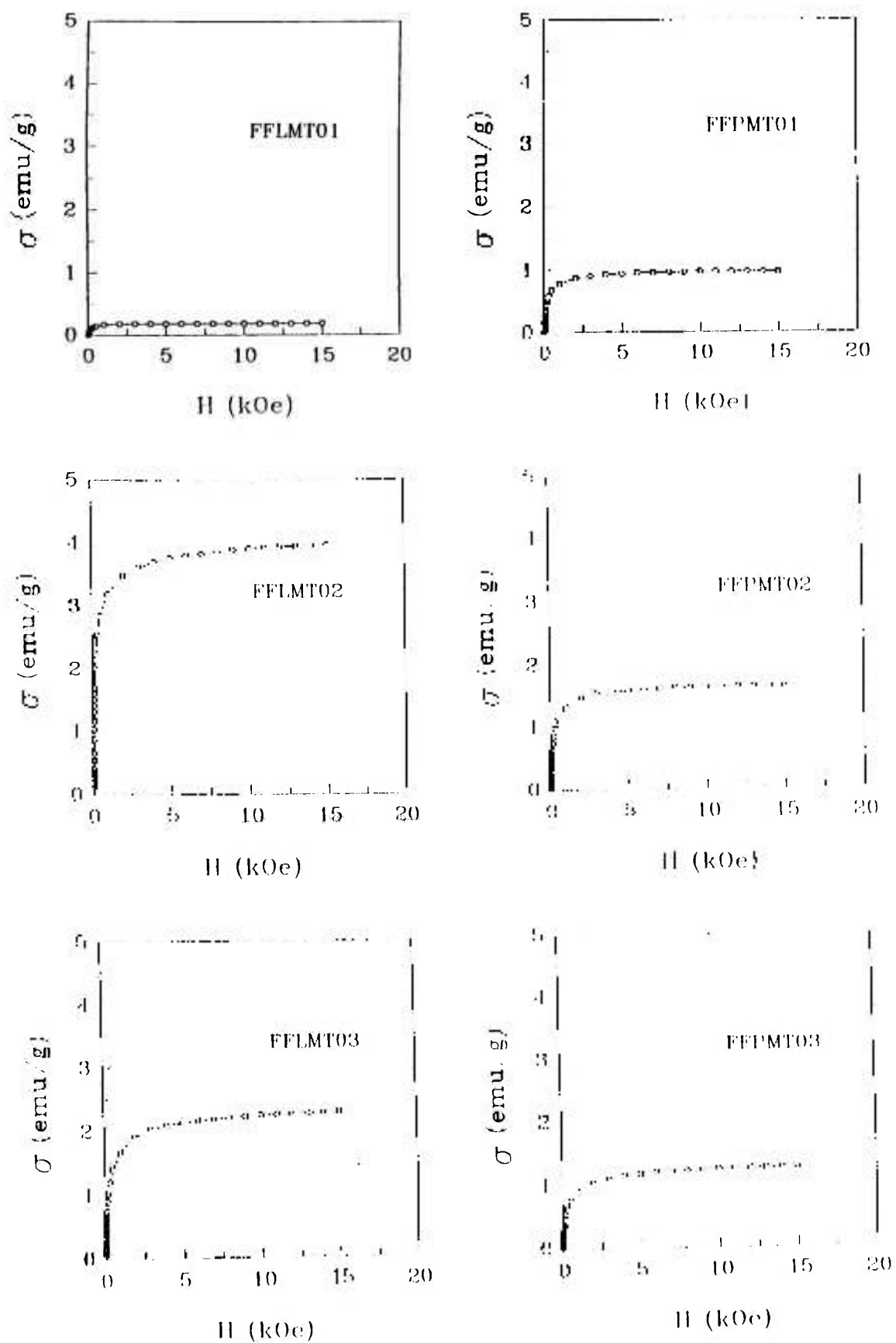


Figura 32 - Curvas de magnetização inicial dos ferrofluidos.

Tabela 12 - Reunião de todos os resultados das medições. para caracterização cristalina e magnética, dos precipitados de magnetita e dos ferrofluidos.

AMOSTRAS	CARACTERIZAÇÃO CRISTALINA			CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA	
	NÊUTRONS S/R (111)	RX - D (Å)	MET - \bar{X} (Å)	Ms (emu/g)	χ (emu/g.Oe)
MPMT01#01	1.3	126	70	72,57	
MPMT01#02	1.5	120	72	60,93	$61,99 \times 10^{-2}$
FFLMT01				0,1315	$0,04165 \times 10^{-2}$
FFPMT01				0,9724	$0,5996 \times 10^{-2}$
MPMT02#01	1.5	122	110	74,49	
MPMT02#02	2.0	115	92	71,92	$71,36 \times 10^{-2}$
FFLMT02				4,071	$2,7510 \times 10^{-2}$
FFPMT02				1,669	$0,8437 \times 10^{-2}$
MPMT03#01	2.7	161	110	77,01	
MPMT03#02	1.7	136	104	60,72	$69,62 \times 10^{-2}$
FFLMT03				2,352	$1,1660 \times 10^{-2}$
FFPMT03				1,296	$0,5690 \times 10^{-2}$
PMUC		58			

7 CONCLUSÕES

Os resultados, obtidos na caracterização cristalina dos precipitados de magnetita, mostraram um aumento no tamanho médio das partículas dos precipitados obtidos pelos métodos 02 e 03, que são métodos desenvolvidos neste trabalho, em relação às partículas obtidas pelo método 01, que é o método usual de obtenção. Estes resultados foram observados qualitativamente nas curvas de 2θ obtidas com difração de nêutrons e nos difratogramas de raios-X. Já as varreduras passo a passo em difração de raios-X e os dados de microscopia eletrônica possibilitaram uma análise quantitativa, com a obtenção de valores precisos, do tamanho médio das partículas dos precipitados, ratificando, assim, a análise qualitativa. Deve-se acrescentar que o tamanho das partículas, nos líquidos magnéticos, é uma característica importante na sua caracterização e nas suas propriedades^(48,49).

A caracterização magnética mostrou uma melhora na magnetização de saturação e na susceptibilidade magnética dos precipitados de magnetita e dos ferrofluidos, obtidos pelos métodos 02 e 03 sobre as amostras obtidas pelo método 01. Observa-se, entretanto, que os precipitados de magnetita e os ferrofluidos obtidos pelo método 02 apresentam uma maior susceptibilidade magnética e magnetização de saturação do que aqueles obtidos pelo método 03. Fica difícil, porém, estabelecer se foi o processo de resfriamento, introduzido no método 03, o responsável pelo decréscimo da qualidade magnética do precipitado ou, simplesmente, que o tamanho médio das partículas, resultantes do método 02, está mais próximo do tamanho ideal para o ferrofluido de magnetita à base de água. Deve-se notar que, além do método 03 apresentar o maior tamanho médio das partículas, a distribuição de tamanhos é a mais estreita entre os três métodos.

Com relação ao objetivo inicial deste trabalho, crescimento das partículas de magnetita, de forma a diminuir o efeito do espalhamento múltiplo sobre as intensidades difratadas pela própria magnetita, no ferrofluido, conclui-se que o aumento discreto observado não levou à solução deste problema. Houve, de

fato, uma pequena diminuição do efeito do espalhamento múltiplo, mas não o suficiente para permitir medições fáceis das intensidades. De qualquer forma, é difícil imaginar que, se o crescimento da partícula fosse suficiente para reduzir apreciavelmente este efeito, ter-se-ia ainda as partículas em suspensão coloidal e na forma de monodomínios magnéticos. Em poucas palavras, a diminuição acentuada do espalhamento múltiplo, quase que certamente, levaria a uma descaracterização do ferrofluido. Por outro lado, a busca desse objetivo levou a resultados interessantes, no que diz respeito à metodologia de obtenção dos ferrofluidos. De fato, mostrou-se que a introdução de condicionantes físicos, no processo de precipitação da magnetita, levou não só a um crescimento do tamanho médio das partículas, mas também a uma melhoria das propriedades magnéticas dos ferrofluidos resultantes. Aprimorar os métodos apresentados neste trabalho, ou mesmo diversificar os métodos com a aplicação de outros condicionantes físicos, poderá levar a uma melhoria mais acentuada das propriedades magnéticas dos ferrofluidos de magnetita à base de água. Abrir esta possibilidade é, sem dúvida, a maior contribuição deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ROSENSWEIG, R.E. Magnetic fluids. *Scientific American*, 274(4):136-44, 1982.
- 2 CHARLES, S.W.; POPPLEWELL, J. Progress in the development of ferromagnetic liquids. *IEEE Trans. Magn.*, 16(2):172-77, 1980.
- 3 ROCCATTO, A.; GAMA, S. *Ferrofluidos e os selos magnéticos*. Campinas, DFESCM - IFGW - Universidade Estadual de Campinas, Trabalho de Iniciação Científica apresentado ao fim de 1989.
- 4 BAILEY, R.L. Lesser known applications of magnetic liquids. *J. Magn. Magn. Mat.*, 39:178-82, 1983.
- 5 MONIN, J.; BREVET-PHILIBERT, O.; NEVEU, S.; DELAUNAY, L.; GAGNAIRE H. A light polarization modulator using magnetic liquid intended for high precision optical instrumentation. *J. Magn. Magn. Mat.*, 122:403-05, 1993.
- 6 VISLOVICH, A.N.; MEDVEDEV, V.F.; DMITRICHENKO, A.S.; BONDARENKO, G.A.; MOROZOV, V.N. A magnetic fluid gate as a new element in sealing technology. *J. Magn. Magn. Mat.*, 122:411-14, 1993.
- 7 TARAPOV, L.Ye.; PATSEGON, N.F.; PHEDONENKO, A.I. Some physical and mechanical phenomena in magnetizable fluids. *J. Magn. Magn. Mat.*, 39:51-55, 1983.
- 8 MITSUYA, Y.; ABE T.; MATSUNAGA S. Novel mechanism of self-injecting magnetic fluid seal applying switch of magnetic force direction on yoke surface. *J. Magn. Magn. Mat.*, 122:415-19, 1993.
- 9 CHAN, D.C.F.; KIRPOTIN, D.B.; BUNN, P.A.Jr. Synthesis and evaluation of colloidal magnetic iron oxides for the site-specific radiofrequency-induced hyperthermia of cancer. *J. Magn. Magn. Mat.*, 122:374-78, 1993.

- 10 MIKHAILIK, O.M.; PANKRATOV, Y.V.; BAKAI, E.A. Biotransformation of intravenously injected finely dispersed iron powders. *J. Magn. Magn. Mat.*, 122:379-82, 1993.
- 11 PAPISOV, M.I.; BOGDANOV.Jr., A.; SCHAFFER, B.; NOSSIFF, N.; SHEN, T.; WEISSLEDER, R.; BRADY, T.J. Colloidal magnetic resonance contrast agents: effect of particle surface on biodistribution. *J. Magn. Magn. Mat.*, 122:383-86, 1993.
- 12 RUUGE, E.K.; RUSSETSKI, A.N. Magnetic fluids as drug carriers: Targeted transport of drugs by a magnetic field. *J. Magn. Magn. Mat.*, 122:335-39, 1993.
- 13 VLADIMIRSKY, M.A.; KUZNETSOV, A.A.; PHILIPPOV, V.I. A magnetic concentration method using hydrosol of ferric particles for diagnosing tuberculosis. *J. Magn. Magn. Mat.*, 122:371-73, 1993.
- 14 MILLER, C.W.; RESLER, E.L.Jr. Magnetic forces and the surface instability in ferromagnetic fluids. *The Physics of Fluids.*, 18(9):1112-18, 1975.
- 15 CEBULA, D.J.; CHARLES, S.W.; POPPLEWELL, J. Investigations of aggregation in magnetic liquids using small angle neutron scattering (SANS). *J. Magn. Magn. Mat.*, 31-34:627-28, 1983.
- 16 JOLIVET, J.P. Synthèse et étude physicochimique de colloïdes magnétiques non surfactes en milieu aqueux. *Nouveau Journal de Chimie.*, 7(5):325-31, 1983.
- 17 TOURINHO, F.A. 2º Seminário de Materiais Magnéticos. In: ABM - IPT - USP. *Synthesis and magnetic properties of manganese and cobalt ferrite ferrofluids*. São Paulo, 1989, p.121-26.
- 18 BACRI, J.C.; PERZYNSKI, R.; SALIN, D. Ionic ferrofluids: a crossing of chemistry and physics. *J. Magn. Magn. Mat.*, 85:27 - 32, 1990.
- 19 ITOH, S.; ENDOH, Y.; PHYNN, R. Study of ferrofluids by neutron depolarization. *J. Magn. Magn. Mat.*, 73:1.1-1.4, 1988.

- 20 KRUEGER, D.A. Review of agglomeration in ferrofluids. *IEEE Trans. Magn.*, 16(2):251-53, 1980.
- 21 TAKETOMI, S.; ITOH, S.; ENDOH, Y.; OGAWA, S.; MIYAJIMA, II.; GHIKAZUMI, S. Polarized neutron scattering of D₂O - based magnetic fluids (depolarization). *J. Appl. Phys.*, 64(10):5849-51, 1988.
- 22 NUNES, A.C.; MAJKRZAK, C.F.; BERKOWITZ, A.E. Polarized neutron study of the magnetization density distribution within a CoFe₂O₄ colloidal particle. *J. Magn. Magn. Mat.*, 39:59-63, 1983.
- 23 CEBULA, D.J.; CHARLES, S.W.; POPPLEWELL, J. Neutron scattering studies of ferrofluids. *J. Magn. Magn. Mat.*, 39:67-70, 1983.
- 24 HAYTER, J.B. SANS studies of ferrofluids. *Neutron News*, 1(4):22-24, 1990.
- 25 BACON, G.E. *Neutron Diffraction*. 2.ed. Oxford, Clarendon, 1962.
- 26 GUREVICH, I.I.; TARASOV, L.V. *Low-energy neutron physics*. Amsterdam, North-Holland Publishing Company. New York, John Wiley & Sons, INC., 1968.
- 27 KHALAFALLA, S.E; REIMERS, G.W. Preparation of dilution-stable aqueous manetic fluids. *IEEE Trans. Magn.*, 16(2):178-83, 1980.
- 28 NÉEL, M.L. Propriétés magnétiques des ferrites; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. *Ann. de Physique.*, 12° Série, t.3:10-195, 1948.
- 29 MAZZOCCHI, V.L. *Estudo das fases ferri- e paramagnética da magnetita medidas com difração múltipla de nêutrons*. São Paulo, 1992. (Tese de doutoramento, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- 30 VERWEY, E.J.W.; HEILMANN, E.L. Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures. I. Cation arrangement in spinels. *J. Chem. Phys.*, 15(4):174-80, 1947.

- 31 SHULL, C.G.; WOLLAN, E.O.; KOEHLER, W.C. Neutron scattering and polarization by ferromagnetic materials. *Phys. Rev.*, 84(5):912-21, 1951.
- 32 ROSENSWEIG, R.E. Directions in ferrohydrodynamics. *J. Appl. Phys.*, 57(1):4259-64, 1985.
- 33 KUHN, W.E.; LAMPREY, H.; SHUR, C. *Ultrafine Particles*. New York, John Wiley & Sons, INC, 1963.
- 34 KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. *X-Ray Diffraction Procedures*. New York, John Wiley & Sons, INC., 1954.
- 35 PARENTE, C.B.R.; MAZZOCCHI, V.L. *Experiência nº 9 - Difração de Nêutrons: determinação de estruturas cristalinas* Escola de Verão Jorge André Swieca - IV Sessão de Física Nuclear Experimental, 1990.
- 36 EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica*. 4.ed. São Paulo, Editora Campus, 1988.
- 37 WARREN, B.E. *X-Ray Diffraction*. London, Addison - Wesley Publishing Company, 1969.
- 38 HEIDENREICH, R.D. *Fundamentals of Transmission Electron Microscopy*. New York, Interscience Publisher's, 1964.
- 39 AGAR, A.W.; ALDERSON, R.H.; CHESCOE, D. *Principles and Practice of Electrons Microscope Operation*. Amsterdam, North-Holland Publishing Company, 1974.
- 40 MORRISH, A.H. *The Physical Principles of Magnetism*. New York, John Wiley & Sons, INC., 1965.
- 41 CULLITY, B.D. *Introduction to Magnetic Materials*. Reading, Addison - Wesley, 1972.
- 42 GASIOROWICZ, S. *Física quântica*. Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Dois, 1979.

- 43 ROCCATTO, A.; GAMA, S. *Líquidos Ferromagnéticos*. Campinas, DFESCM - IFGW - Universidade Estadual de Campinas, Trabalho de Iniciação Científica apresentado em 1989.
- 44 MAZZOCCHI, V.L. *Estudo das Fases α e β do Quartzo com Difração Múltipla de Nêutrons*. São Paulo, 1984. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- 45 NUNES, A.C. Effect of magnetic polydispersion in superparamagnetic colloids on neutron scattering line shapes. *J. Appl. Crystallogr.*, 21:129-35, 1988.
- 46 ALLEN, T. *Particle size measurement*. London, Chapman and Hall, 1968.
- 47 SCHMIDBAUER, E.; SCHEMBERA, N. Magnetic hysteresis properties and anhysteretic remanent magnetization of spherical Fe_3O_4 particles in the grain size range 60-160 nm. *Physics of the Earth and Planetary Interiors.*, 46:77-83, 1987.
- 48 SHLIOMIS, M.I.; RAIKHER, Yu.L. Experimental investigations of magnetic fluids. *IEEE Trans. Magn.*, 16(2):237-50, 1980.
- 49 BRADBURY, A.; MENEAR, S.; O'GRADY, K.; CHANTRELL, R.W. Magnetic size determination for interacting fine particle systems. *IEEE Trans. Magn.*, 20(5):1846-48, 1984.