



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

JOHANNA GIL MONSALVE

OSCILAÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO EM NANOCOMPÓSITOS DE  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$   
E  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$

Recife  
2017

**JOHANNA GIL MONSALVE**

**OSCILAÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO EM NANOCOMPÓSITOS DE  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  E  
 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Física.

Orientador:  
Prof. Dr. Alexandre Ricalde Rodrigues  
Universidade Federal de Pernambuco

Recife  
2017

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Joana D'Arc Leão Salvador CRB 4-572

G463o Gil Monsalve, Johanna.  
Oscilação da magnetização em nanocompósitos de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI e  
γFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PANI / Johanna Gil Monsalve. – 2017.  
100 f.: fig., tab.

Orientador: Alexandre Ricalde Rodrigues.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.  
Física, Recife, 2017.  
Inclui referências.

1. Magnetismo. 2. Polianilina. 3. Magnetita. 4. Maghemita. I.  
Rodrigues, Alexandre Ricalde (Orientador). II. Título.

538 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2017-13

JOHANNA GIL MONSALVE

**OSCILAÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO EM NANOCOMPÓSITOS DE  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  E  
 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Física.

Aprovada em: 15/02/2017.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Alexandre Ricalde Rodrigues  
Orientador  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Fernando Luis de Araujo Machado  
Examinador Interno  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Walter Mendes de Azevedo  
Examinador Externo  
Universidade Federal de Pernambuco

*A minha mãe, Roslady e as minhas irmãs,  
Carolina e Katherine*

# Agradecimentos

A minha mãe e minhas irmãs, por seu infinito amor em todos os momentos.

A Juan, por ter tornado meus dias mais felizes no Brasil e pelas discussões sobre magnetismo.

Ao professor Alexandre Ricalde, pela confiança, ensinamentos, incrível dedicação ao trabalho e pela contribuição na minha formação acadêmica.

À professora Ana, pela paciência, discussões, e orientação em meus experimentos.

A Ohanna, Aldebarã, Renata, Aluiz, Stterferson e Leonardo, por todo apoio e disponibilidade no Laboratório de Estado Sólido do DQF.

Ao grupo de Magnetismo, de maneira especial ao Prof. Sérgio Rezende pelas ideias fornecidas sobre o modelo utilizado neste trabalho. Ao prof. Fernando Luis de Araujo Machado e Pablo pela disposição e ajuda para fazer o TGA. Ao prof. Antônio Azevedo da Costa e prof. Eduardo Padrón Hernández pelo incentivo e recepção na área. A Danilo pelo apoio técnico no raios X. A José pelas discussões sobre o plot de Henkel.

Ao Daniel da oficina de eletrônica pela sua ajuda no desenvolvimento do amplificador de potência. A Tarcyla, Virginia e Sergio pela disponibilidade e apoio técnico no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a meus amigos Juan, Winnie, Edwin e Johan pela paciência, conselhos, e momentos de alegria.

À minha colega de laboratório, Glaucy por todo incentivo e sincera amizade.

Aos colegas de turma pelo apoio, em especial a Oscar e Alexandre pelas horas de estudo, bons momentos e café.

Aos funcionários do Departamento de Física da UFPE, Alexsandra e Ailton, por toda a dedicação, em resolver as burocracias.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

A todos aqueles que contribuíram em minha caminhada por Recife, meu muito obrigada.

# Resumo

Estudos recentes mostram que o nanocompósito  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  tem propriedades magnéticas interessantes, como oscilações sustentadas na magnetização, que foram interpretadas como o resultado de uma reação química oscilante que faz que uma fração do conteúdo de magnetita seja transformada em maghemita e vice-versa [1]. Neste trabalho fizemos estudos adicionais. Variamos parâmetros como temperatura, tipo e concentração de ácidos, além de usar como ponto de partida óxidos comerciais e de tamanho maior. Produzimos ainda nanocompósitos  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  sob as mesmas condições usando  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  ao invés de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Para os nanocompósitos produzidos estudamos as propriedades magnéticas e estruturais e a cinética química da reação através da magnetização da solução precursora. Os nanocompósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  e  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  foram preparados sob UV (365nm) a diferentes tempos de exposição e sob aquecimento (40, 60 e 80 °C), mediante a dispersão das nanopartículas de magnetita e maghemita em uma solução ácida de anilina. Para o estudo de suas propriedades foram usadas medidas de difração de raios X (DRX), análises termogravimétricas e de calorimetria de varredura diferencial (TGA e DSC). Para a caracterização magnética foi usado um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) para obter curvas de histereses, plot de Henkel, verificação das mudanças na transição de Verwey e estudo da cinética química a partir da magnetização da solução líquida precursora dos nanocompósitos. Este último resultado foi analisado segundo modelo presa-predador de Lotka Volterra, um modelo simples, qualitativo, para esse sistema relativamente complexo e caótico. As curvas de histerese dos nanocompósitos sintetizados a 40 °C mostraram oscilações na magnetização; enquanto que para 60 e 80 °C sob UV mostraram um decréscimo acentuado na magnetização máxima com o tempo de reação. As curvas do plot de Henkel mostraram que predominam efeitos de interação de natureza desmagnetizante. Foi observada a transição Verwey, mas deslocada da temperatura típica para os nanocompósitos sintetizados a 40 °C, sugerindo que isso seja uma evidência das mudanças do número de oxidação do Fe provocados pela polimerização e radiação UV. Finalmente, usando o modelo Lotka-Volterra e suas propriedades matemáticas intrínsecas, verificamos o efeito nos parâmetros do modelo provocados pela mudança de alguns parâmetros importantes da reação. A caracterização estrutural mediante DRX mostraram que todas as nanopartículas são cristalinas exceto para as amostras de 80 °C após de 1 h de reação. Os difratogramas para as amostras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  tratadas a 60 °C mostraram um deslocamento dos picos característicos indicando a transformação magnetita/maghemita/magnetita. Aparece também uma nova fase cristalina, a qual foi indexada como hematita. Por outro lado, não há variações muito significativas do tamanho de cristalito para  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ , enquanto que para os nanocompósitos  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  tratados a 60 °C há um leve aumento no tamanho de cristalito com o tempo de síntese, assim como com o aumento na temperatura. A análise TGA e DSC mostrou que a polimerização é favorecida pelo calor e pelo tempo de reação. Além disso, conforme o esperado pelo modelo proposto por A. C. V de Araújo e col. [1], a polimerização para os

## RESUMO

nanocompósitos  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  é mais acelerada que  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ .

**Palavras-chave:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ .  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ . Polianilina. Oscilações na magnetização. Lotka-Volterra.

# Abstract

Recent studies show that the  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  nanocomposite has interesting magnetic properties, such as sustained oscillations in magnetization, which have been interpreted as the result of an oscillating chemical reaction that causes a fraction of the magnetite content to be transformed into maghemite and vice-versa [1]. In this work we did additional studies. Where we had changed parameters such as temperature, type and concentration of acids, as well as using commercial oxides with larger sizes. We have also produced  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  nanocomposites under the same conditions using  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  instead of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . For the produced nanocomposites, we have studied the magnetic and structural properties as well as the chemical kinetics of the reaction through the magnetization of the precursor solution. The  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  and  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  nanocomposites were prepared under UV (365 nm) at different exposure times and under heating (40, 60 and 80 °C) by dispersing the nanoparticles of magnetite and maghemite in an acid solution of aniline. X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric and differential scanning calorimetry (TGA and DSC) measurements were used to study their properties. For the magnetic characterization, a vibrating sample magnetometer (VSM) was used to obtain hysteresis curves, Henkel plot, verify changes in the Verwey transition and study the chemical kinetics from the magnetization of the liquid precursor solution of the nanocomposites. This last result was analyzed according to the prey-predator model of Lotka-Volterra, a simple, qualitative model for this relatively complex and chaotic system. The hysteresis curves of the nanocomposites synthesized at 40 °C showed oscillations in the magnetization; while for 60 and 80 °C under UV showed a marked decrease in the maximum magnetization as function of the reaction time. Henkel plot curves showed that the interaction effects have a predominant demagnetizing nature. Verwey transition was observed, but displaced from the typical temperature for the 40 °C synthesized nanocomposites, suggesting that this is an evidence of the changes in the oxidation number of Fe caused by polymerization and UV radiation. Finally, using the Lotka-Volterra model and its intrinsic mathematical properties, we verified the effect on the parameters of the model caused by the change of some important parameters of the reaction. The structural characterization by XRD showed that all the nanoparticles are crystalline except for the 80 °C samples after 1 h of reaction. The diffractograms for the  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  samples treated at 60 °C showed a shift of the characteristic peaks indicating a magnetite/maghemite/magnetite transformation. A new crystalline phase was observed, which was indexed as hematite. On the other hand, there are not significant variations of the crystallite size for  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ , whereas for the  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  nanocomposites treated at 60 °C there is a slight increase in the crystallite size over time as well as with the increase in temperature. The TGA and DSC analysis showed that polymerization is favored by heat and reaction time. In addition, as expected by the model proposed by A. C. V de Araújo et al. [1], the polymerization for the  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  nanocomposites is more accelerated than for  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ .

## ABSTRACT

**Keywords:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ .  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ . Polyaniline. Oscillations in magnetization. Lotka Volterra.

# Lista de Figuras

1.1	(a) Estrutura cristalográfica e magnética da magnetita (b) Ordenamento dos spins na célula unitária da magnetita. . . . .	20
1.2	Representação da fórmula geral da polianilina, dímero oxidado (I) e dímero reduzido (II). . . . .	22
1.3	Representação da formação do sal de esmeraldina. . . . .	22
1.4	Esquema das principais transformações em $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ . . . . .	24
1.5	O relógio de pendulo . . . . .	24
2.1	Representação de domínios magnéticos. (a) em ausência de campo magnético (b) em presença de campo magnético. . . . .	31
2.2	Dependência de temperatura da susceptibilidade magnética para diferentes materiais. . . . .	32
2.3	Curva de histerese típica. . . . .	36
2.4	Curva de coercitividade vs. tamanho da partícula magnética, mostrando quatro regimes: (a) superparamagnético $0 < D < D_{cr}^{spm}$ , (b) ferromagnético único domínio para $D_{cr}^{spm} < D < D_0$ , (c) estado vortex para $D_0 < D < D_1$ , (amostras magnéticas macias) e d) multi-domínio para $D > D_1 = D_{cr}$ . . . . .	37
2.5	Diagrama da dependência de tamanho na energia e na transição de nanopartículas. Ferromagnetismo na partícula grande e superparamagnetismo na partícula pequena. . . . .	38
2.6	Representação de uma partícula Stoner-Wohlfarth. . . . .	39
2.7	Curvas de magnetização para o modelo de Stoner-Wohlfarth. . . . .	39
2.8	Curva Henkel para um sistema de partículas interagentes. . . . .	40
2.9	Representação gráfica de $\Delta m$ de um material. . . . .	41
3.1	Difração de raios X. . . . .	45
3.2	Disposição básica para a difração de raios X. . . . .	45
3.3	Esquema básico para um magnetômetro de amostra vibrante. . . . .	46

## LISTA DE FIGURAS

3.4	Representação da agregação e perda de massa na análise termogravimétrica.	47
3.5	Representação dos picos endotérmicos e exotérmicos na curva DSC . . . . .	48
3.6	Equipamento para fazer TGA e DSC. LabSys TG-DSC. . . . .	48
4.1	Montagem experimental para a sínteses dos nanocompósitos. . . . .	50
4.2	Diagrama do control de temperatura. . . . .	50
4.3	Detalhe do porta-amostra. . . . .	51
5.1	DRX do pico (511) obtido para uma amostra comercial de magnetita e maghemita. . . . .	55
5.2	DRX para amostras de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PANI tratadas a 60 °C sob irradiação UV (365 nm) para diferentes tempos de exposição. (a) Magnetita pura, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e) 120 min, (f) 150 min, (g) 180 min, (h) 210 min. . . . .	55
5.3	Detalhe do pico (511) nos difratogramas para as amostras de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PANI tratadas a 60 °C sob irradiação UV (365 nm) para diferentes tempos de exposição. (a) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> pura, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e) 120 min, (f) 150 min, (g) 180 min, (h) 210 min. . . . .	56
5.4	Detalhe do pico (440) nos difratogramas para amostras de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PANI tratadas a 60 °C sob irradiação UV (365 nm) para diferentes tempos de exposição. (a) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> pura, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e) 120 min, (f) 150 min, (g) 180 min, (h) 210 min. . . . .	56
5.5	DRX para amostras de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PANI tratadas a 40 °C sob irradiação UV (365 nm) para diferentes tempos de exposição. (a) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> pura, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e) 120 min, (f) 150 min, (g) 180 min, (h) 210 min. . . . .	57
5.6	DRX para amostras de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PANI tratadas a 80 °C sob irradiação UV (365 nm) para diferentes tempos de exposição. (a) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> pura, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e) 120 min, (f) 150 min, (g) 180 min, (h) 210 min. . . . .	57
5.7	DRX para amostras de γFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PANI tratadas a 60 °C sob irradiação UV (365 nm) para diferentes tempos de exposição. (a) γFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pura, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e) 120 min, (f) 150 min, (g) 180 min, (h) 210 min. . . . .	58

## LISTA DE FIGURAS

5.8 DRX dos nanocompósitos $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ sob irradiação UV a 60 °C. (a) $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ pura, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e) 120 min, (f) 150 min, (g) 180 min, (h) 210 min. Em destaque os picos referentes a nova fase cristalina. . . . .	59
5.9 DRX para amostras de $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ tratadas a 40 °C sob irradiação UV (365 nm) para diferentes tempos de exposição. (a) $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ pura, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e) 120 min, (f) 150 min, (g) 180 min, (h) 210 min. . . . .	59
5.10 DRX para amostras de $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ tratadas a 80 °C sob irradiação UV (365 nm) para diferentes tempos de exposição. (a) $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ pura, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e) 120 min, (f) 150 min, (g) 180 min, (h) 210 min. . . . .	60
5.11 Tamanho de cristalito obtido por DRX para magnetita pura e nanocompósitos de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ após de 1 h, 2 h, 3 h e 4 h sob irradiação UV. . . .	61
5.12 Termogramas para os nanocompósitos sob UV a 60 °C. (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ (b) $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ . . . . .	63
5.13 Medida DCS para os nanocompósitos $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ sob UV a 60 °C. . . . .	64
5.14 Medida DCS para os nanocompósitos $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ sob UV a 60 °C. . . . .	65
5.15 Curvas de magnetização para os nanocompósitos de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ preparados em uma solução ácida de sulfato de anilina sob UV (365 nm) a 40 °C para diferentes tempos de síntese. . . . .	67
5.16 Curvas de magnetização para os nanocompósitos de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ preparados em uma solução ácida de sulfato de anilina sob UV (365 nm) a 60 °C para diferentes tempos de síntese. . . . .	68
5.17 Curvas de magnetização para os nanocompósitos de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ preparados em uma solução ácida de sulfato de anilina sob UV (365 nm) a 80 °C para diferentes tempos de síntese. . . . .	68
5.18 Curvas de magnetização para os nanocompósitos de $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ preparados em uma solução ácida de sulfato de anilina sob UV (365 nm) a 40 °C para diferentes tempos de síntese. . . . .	70

## LISTA DE FIGURAS

5.19	Curvas de magnetização para os nanocompósitos de $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ preparados em uma solução ácida de sulfato de anilina sob UV (365 nm) a 60 °C para diferentes tempos de síntese. . . . .	71
5.20	Curvas de magnetização para os nanocompósitos de $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ preparados em uma solução ácida de sulfato de anilina sob UV (365 nm) a 80 °C para diferentes tempos de síntese. . . . .	71
5.21	Curvas $\Delta m$ para os nanocompósitos de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ preparados em uma solução ácida de sulfato de anilina sob UV (365 nm) a 40 °C para diferentes tempos de síntese. . . . .	74
5.22	Curvas $\Delta m$ para os nanocompósitos de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ preparados em uma solução ácida de sulfato de anilina sob UV (365 nm) a 60 °C para diferentes tempos de síntese. . . . .	74
5.23	Curvas $\Delta m$ para os nanocompósitos de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ preparados em uma solução ácida de sulfato de anilina sob UV (365 nm) a 80 °C para diferentes tempos de síntese. . . . .	75
5.24	Curvas $\Delta m$ para os nanocompósitos de $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ preparados em uma solução ácida de sulfato de anilina sob UV (365 nm) a 40 °C para diferentes tempos de síntese. . . . .	76
5.25	Curvas $\Delta m$ para os nanocompósitos de $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ preparados em uma solução ácida de sulfato de anilina sob UV (365 nm) a 60 °C para diferentes tempos de síntese. . . . .	77
5.26	Curvas $\Delta m$ para os nanocompósitos de $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ preparados em uma solução ácida de sulfato de anilina sob UV (365 nm) a 80 °C para diferentes tempos de síntese. . . . .	77
5.27	Remanência de saturação adquirida a 110 K monitorada durante o aquecimento em campo zero até a temperatura ambiente. . . . .	79
5.28	Remanência monitorada para os nanocompósitos $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ sintetizados a 40 °C, durante o aquecimento em campo zero até 150 K. . . . .	80
5.29	Remanência monitorada para os nanocompósitos $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ sintetizados a 40 °C, durante o aquecimento em campo zero até 150 K. . . . .	80
5.30	Variação da magnetização dos nanocompósitos líquidos sob UV para diferentes temperaturas e tempos de reação. (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ (b) $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ . . . . .	81

## LISTA DE FIGURAS

5.31	Variação da magnetização dos nanocompósitos para diferentes concentrações ácidas (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ (b) $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ . . . . .	83
5.32	Ajuste do modelo Lotka-Volterra para uma população de lebres e lince numa região do Canadá. . . . .	85
5.33	Trajetórias no plano (x, y) para diferentes valores iniciais. . . . .	86
5.34	Trajetórias no plano (x, y) para diferentes valores do parâmetro A. . . . .	87
5.35	Trajetórias no plano (x, y) para diferentes valores do parâmetro B. . . . .	87
5.36	Trajetórias no plano (x, y) para diferentes valores do parâmetro C. . . . .	88
5.37	a) ajuste dos dados experimentais. Os círculos representam a magnetização medida para os nanocompósitos $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ . b) variação no tempo das concentrações de magnetita e maghemita. . . . .	89
5.38	a) ajuste dos dados experimentais. Os círculos representam a magnetização medida para os nanocompósitos $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ b) variação no tempo das concentrações de magnetita e maghemita. . . . .	89
5.39	Trajetórias no plano (x, y) para os nanocompósitos tratados com $\text{H}_2\text{SO}_4$ a 30 e 40 °C. a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ b) $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ . . . . .	90
5.40	Trajetórias no plano (x, y) para os nanocompósitos $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ tratados com diferentes concentrações de ácido. a) $\text{H}_2\text{SO}_4$ b) $\text{HCl}$ . . . . .	91
5.41	Trajetórias no plano (x, y) para os nanocompósitos $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ tratados com diferentes concentrações de ácido. a) $\text{H}_2\text{SO}_4$ b) $\text{HCl}$ . . . . .	92

# Lista de Tabelas

1.1	Óxidos de ferro. . . . .	19
2.1	Susceptibilidade e permeabilidade magnética para diferentes tipos de materiais. . . . .	28
5.1	Tamanho médio do cristalito estimado através dos DRX para os nanocompósitos de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ com diferentes tempos de síntese sob UV (365 nm) e sob aquecimento. . . . .	60
5.2	Tamanho médio do cristalito estimado através dos DRX para os nanocompósitos de $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ com diferentes tempos de reação sob UV (365 nm) e sob aquecimento. . . . .	61
5.3	Perda percentual aproximada de material polimérico nos nanocompósitos $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ e $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ . . . . .	63
5.4	Propriedades magnéticas de alguns óxidos de ferro . . . . .	66
5.5	Valores de $M_{max}$ , $M_r$ e $H_c$ para a magnetita pura e para os nanocompósitos $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ sob UV. . . . .	69
5.6	Valores de $M_{max}$ , $M_r$ e $H_c$ para a magnetita pura e para os nanocompósitos $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ sob UV. . . . .	72
5.7	Intensidade da interação dipolar magnética para a magnetita pura e para os nanocompósitos $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ sob UV. . . . .	76
5.8	Intensidade da interação dipolar magnética para a maghemita pura e para os nanocompósitos $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ sob UV. . . . .	78
5.9	Constante de ionização para alguns ácidos a 25 °C. . . . .	83

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>19</b>
1.1	Óxidos de ferro . . . . .	19
1.2	Polianilina . . . . .	21
1.3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PANI . . . . .	22
1.4	Reações oscilantes . . . . .	23
<b>2</b>	<b>Magnetismo - Fundamentos</b>	<b>26</b>
2.1	Breve historia . . . . .	26
2.2	Momento magnético, magnetização e susceptibilidade magnética . . . . .	26
2.3	Materiais magnéticos . . . . .	28
2.3.1	Diamagnetismo . . . . .	28
2.3.2	Paramagnetismo . . . . .	29
2.3.3	Ferromagnetismo . . . . .	30
2.3.4	Antiferromagnetismo . . . . .	31
2.3.5	Ferrimagnetismo . . . . .	32
2.4	Anisotropia magnética . . . . .	33
2.4.1	Anisotropia magnetocristalina . . . . .	33
2.4.2	Anisotropia de forma . . . . .	34
2.4.3	Anisotropia magnetoelástica . . . . .	34
2.4.4	Anisotropia de superfície . . . . .	35
2.5	Curva de Histerese . . . . .	36
2.6	Tamanho e comportamento magnético das nanopartículas . . . . .	37
2.7	Modelo de Stoner-Wolfhart e plot de Henkel . . . . .	38
2.8	Interações entre partículas . . . . .	41
2.8.1	Interação dipolar . . . . .	41
2.8.2	Interação de troca . . . . .	42

## SUMÁRIO

<b>3</b>	<b>Técnicas e experimentos</b>	<b>44</b>
3.1	Síntese de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ e $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ .	44
3.2	Difração de raios X	44
3.3	Magnetometria de amostra vibrante	46
3.4	Análises Termogravimétricas	47
3.5	Calorimetria de varredura diferencial (DSC)	47
<b>4</b>	<b>Materiais e métodos</b>	<b>49</b>
4.1	Síntese dos nanocompósitos	49
4.2	Difratometria de raios-X	51
4.3	Medidas das propriedades magnéticas	52
4.4	Análises termogravimétrica (TGA) e calorimetria de varredura diferencial (DSC)	52
4.5	Modelo	53
<b>5</b>	<b>Resultados experimentais</b>	<b>54</b>
5.1	Difração de raios X	54
5.1.1	Composição amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$	54
5.1.2	Composição amostra $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$	58
5.1.3	Tamanho das nanopartículas	60
5.2	Análise térmica	62
5.2.1	Análise TGA	62
5.2.2	Análise DSC	64
5.2.2.1	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$	64
5.2.2.2	$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$	65
5.3	Caracterização magnética	65
5.3.1	Curvas de magnetização - histerese	66
5.3.1.1	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$	67
5.3.1.2	$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$	70
5.3.2	Interações Magnéticas	73
5.3.2.1	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$	73
5.3.2.2	$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$	76
5.3.3	Transições de fase	78
5.3.4	Curvas de magnetização para amostras líquidas	81

## SUMÁRIO

5.3.4.1	Magnetização da solução como função da temperatura . . .	82
5.3.4.2	Magnetização da solução para ácidos distintos . . . . .	82
5.4	Modelo Lotka-Volterra . . . . .	84
5.4.1	Estudo teórico do modelo . . . . .	86
5.4.2	Aplicação do modelo aos dados experimentais da magnetização da solução . . . . .	88
5.4.2.1	Efeito da temperatura . . . . .	90
5.4.2.2	Efeito da concentração de ácido . . . . .	90
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>93</b>
<b>7</b>	<b>Perspectivas</b>	<b>95</b>
	<b>Referências</b>	<b>96</b>

## 1.1 Óxidos de ferro

O nanomagnetismo é um ramo relativamente novo do estudo de fenômenos magnéticos. As partículas têm dimensões que usualmente estão entre 1 nm a 100 nm, o que possibilitou contribuições na geologia, no diagnóstico médico, na melhoria no desenvolvimento dos materiais para o armazenamento de dados [2–4].

Nos últimos anos, especificamente os nanocompósitos que contêm nanopartículas de óxido de ferro e polianilina (PANI), têm sido extensivamente estudados, devido a que combinam as propriedades magnéticas dos óxidos e a condutividade do polímero [5–8]. Os óxidos de ferro são compostos de Fe com O e/ou OH, conforme mostrado na tabela 1.1. Na maioria de compostos, o ferro está em estado trivalente,  $\text{Fe}^{+3}$ . Somente três compostos contêm estado divalente ( $\text{Fe}^{+2}$ ):  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Além disso, quase todos os óxidos de ferro e óxidos hidróxidos são cristalinos; porém, a ordem estrutural e o tamanho de cristalito podem variar dependendo das condições como são formados os cristais [9].

Tabela 1.1: Óxidos de ferro [9].

Óxido-hidróxido e hidróxidos	Óxidos
Goethita $\alpha\text{FeOOH}$	Hematita $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$
Lepidrococita $\gamma\text{FeOOH}$	Magnetita $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ( $\text{Fe}^{II}\text{Fe}_2^{III}\text{O}_4$ )
Akaganéita $\beta\text{FeOOH}$	Maghemita $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$
Schwertmannita $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\beta\text{Fe}_2\text{O}_3$
$\delta\text{FeOOH}$	$\varepsilon\text{Fe}_2\text{O}_3$
Feroxihita $\delta\text{FeOOH}$	Wustita $\text{FeO}$
Pressão alta $\text{FeOOH}$	
Ferrihidrita $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
Bernalita $\text{Fe}(\text{OH})_3$	
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	
Green Rust $\text{Fe}_x^{III}\text{Fe}_y^{II}(\text{OH})_{3x+2y-z}; (\text{A}^-) = \text{Cl}^-; 1/2\text{SO}_4^{2-}$	

Três óxidos importantes para este trabalho são a magnetita, maghemita e hematita. A magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) tem uma estrutura cúbica de face centrada com um parâmetro de rede de aproximadamente 0,839 nm e uma magnetização de saturação ao redor de 92-100 emu/g. A magnetita difere das outras formas de óxidos de ferro devido a que contem ferro divalente  $\text{Fe}^{2+}$  e trivalente  $\text{Fe}^{3+}$ . A magnetita tem uma estrutura cristalina espinel inversa, seus sítios tetraédricos (A) são ocupados por íons  $\text{Fe}^{3+}$ , enquanto que os sítios octaédricos (B) são ocupados por ambos  $\text{Fe}^{3+}$  ( $S=5/2$ ) e  $\text{Fe}^{2+}$  ( $S=2$ ) [1, 10]. O arranjo do octaedro e o tetraedro assim como o ordenamento dos spins na célula unitária da magnetita são mostrados na figura 1.1, a qual mostra que os spins dos 8 íons de  $\text{Fe}^{3+}$  na posição A, cancelam-se com 8 íons dos  $\text{Fe}^{3+}$  na posição B. Com isso, o momento magnético resultante é devido exclusivamente aos íons  $\text{Fe}^{2+}$ , que têm spin  $S=2$  [10]. A magnetita tem uma temperatura de Curie de 850 K, abaixo de  $T_c$ , os spins nos sítios A e B são antiparalelos; além disso, as magnitudes dos dois tipos de spins são diferentes, causando que a magnetita seja ferrimagnética, cujo arranjo de spin é escrito como  $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]\text{O}_4$ .

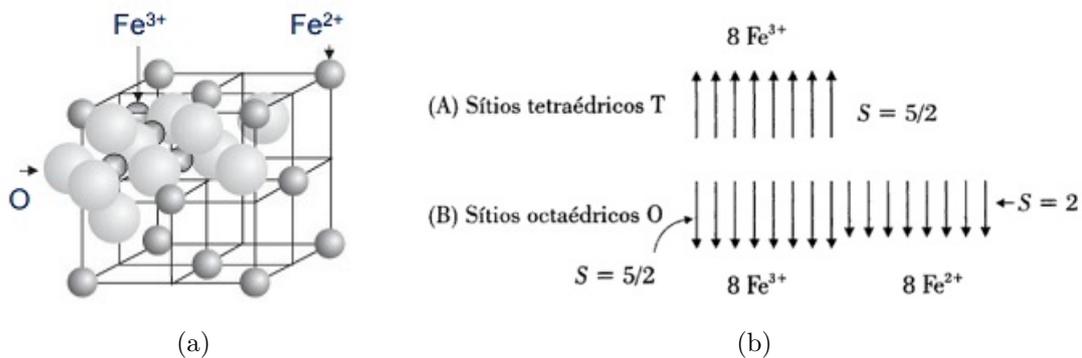


Figura 1.1: (a) Estrutura cristalográfica e magnética da magnetita (b) Ordenamento dos spins na célula unitária da magnetita [10].

A maghemita ( $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) tem uma estrutura similar a magnetita, ela apresenta estrutura espinel inversa formando uma rede cúbica de face centrada com um parâmetro de rede de 0,834 nm e uma magnetização de saturação entre 60-80 emu/g. A maghemita é o equivalente da magnetita oxidado, durante o processo de oxidação um íon de  $\text{Fe}^{2+}$  sai do sítio B deixando uma vacância na rede cristalina e outro íon de  $\text{Fe}^{2+}$  transforma-se em  $\text{Fe}^{3+}$ ; esta é a principal diferença com a magnetita, o Fe está no estado trivalente [1, 10]. A fórmula é  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  mas pode ser reescrita, multiplicando por  $4/3$  como  $\text{Fe}_{8/3}\text{O}_4$  ou como  $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}_{5/3}^{3+}\square_{1/3}]\text{O}_4$ , o que enfatiza o fato que a estrutura da maghemita é como a magnetita, mas com vacâncias [9]. A maghemita é ferrimagnética a temperatura ambiente,

medir  $T_c$  é difícil devido a que a maghemita transforma-se em hematita a temperaturas acima de 800 K, entretanto, esta está entre 820 K e 986 K.

Por outra parte, a hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  tem célula unitária hexagonal com  $a=0,503$  nm e  $c=1,375$  nm. Tem uma magnetização de saturação ao redor de 0,3 emu/g. Acima de 956 K ( $T_c$ ) a hematita é paramagnética, a temperatura ambiente é fracamente ferromagnética e em 260 K (temperatura de Morin,  $T_M$ ) sofre uma transição de fase para um estado antiferromagnético [5].

## 1.2 Polianilina

A estrutura dos polímeros consiste na repetição de pequenas unidades constituintes (unidades monoméricas) conectadas entre si por meio de ligações covalentes, resultando grandes cadeias moleculares, cujas propriedades dependem da natureza das unidades monoméricas, do tamanho de cadeia, a cristalinidade, entre outras [5]. Foi em 1977 que Alan Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa descobriram que uma forma dopada de poliacetileno apresentava um grande aumento na condutividade elétrica desse polímero. A partir desse ano aumentaram as pesquisas sobre as propriedades de outros polímeros condutores como o polipirrol, poliacetileno, politiofeno e polianilina [11], este último, recebendo bastante atenção devido a sua facilidade de síntese, baixo custo, estabilidade química e exibe uma condutividade relativamente alta quando é comparada com outros polímeros condutores [5,11]. Para a preparação da polianilina os métodos mais utilizados são os químicos e eletroquímicos, este último consiste na oxidação do monómero anilina ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ) em soluções ácidas de eletrólitos como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  entre outros. Independente do processo de síntese a estrutura da polianilina na forma de base (não dopada) é mostrada na figura 1.2, onde  $y$  e  $(1-y)$  representa as partes reduzidas e oxidadas. Na primeira, os átomos de nitrogênio amina se ligam a anéis benzenóides; na segunda, os átomos de nitrogênio imina estão ligados a anéis benzenóides e quinoides [5].

Em princípio,  $y$  pode variar continuamente entre 0 e 1, quando  $y = 0$  a PANI encontra-se no estado completamente oxidado, chamado pernigranilina. Quando  $y = 1$  está no estado completamente reduzido, chamado leucoesmeraldina. Para  $y = 0,5$  está no estado 50 % oxidado e é a base esmeraldina. Estes três estados são todos isolantes; porém, para formar o sal de esmeraldina que é a forma condutora da PANI, a base esmeraldina reagindo

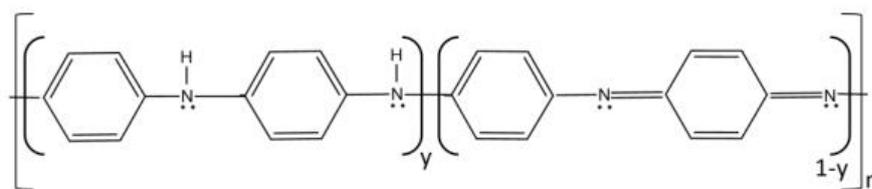


Figura 1.2: Representação da formula geral da polianilina, dímero oxidado (I) e dímero reduzido (II) [11].

com ácido causa protonação dos átomos de nitrogênio que ligam-se a anéis benzenóide e quinóide (preferencialmente), posteriormente a formação de segmentos semiquinóides o bipólaron ocorre através de uma reação redox interna, os quais separam-se formando os pólarons [5, 11]. Este processo dá lugar o sal de esmeraldina, uma representação de sua formação é mostrada na figura 1.3.

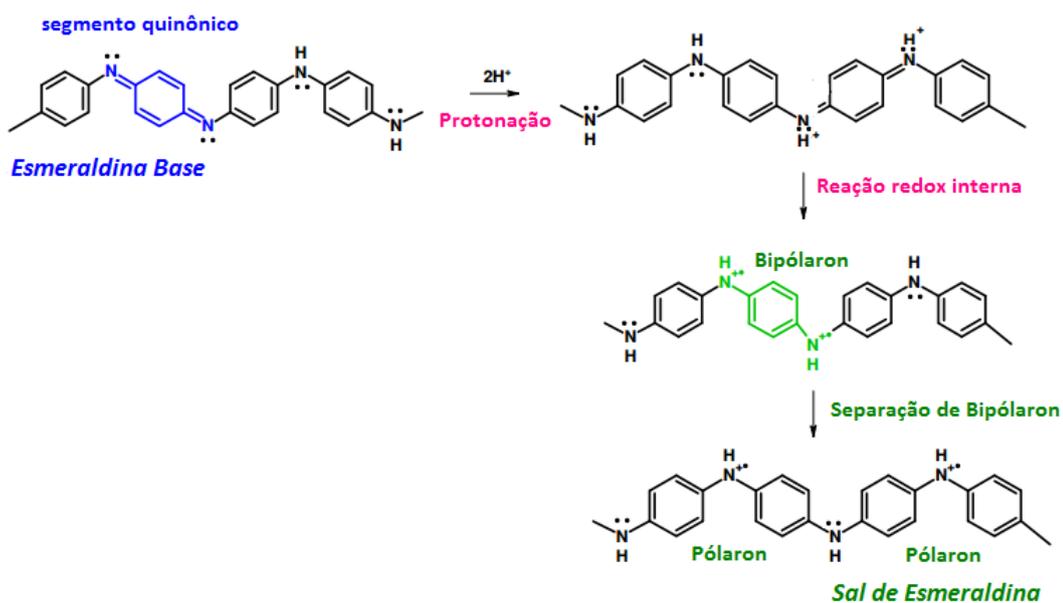


Figura 1.3: Representação da formação do sal de esmeraldina. Adaptado de [5].

### 1.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$

O primeiro compósito de PANI contendo nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foi sintetizado por Wan et al [12], mediante a mistura de uma solução aquosa de  $\text{FeSO}_4$  com base esmeraldina, demonstrando que as propriedades superparamagnéticas observadas no compósito são devidas as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  incorporadas na PANI [5].

Além disso, foi verificado que as propriedades de sistemas com polianilina e óxidos de ferro dependem diretamente do tamanho das partículas, da interação destas e da tempera-

tura. Como consequência vários grupos de pesquisa passaram a sintetizar estes compósitos modificando as rotas da síntese para estudar as características magnéticas e condutoras.

Estudos recentes mostram que o compósito  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  tem propriedades elétricas e magnéticas interessantes que podem ser usadas em aplicações como o armazenamento de dados, ferrofluidos, spintrônica, aplicações biomédicas como na administração de fármacos, degradação de colorantes na indústria têxtil entre outros [13,14]. Vários autores confirmam que este nanocompósito tem uma estrutura tipo core-shell, na qual um aumento na concentração de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  provoca uma diminuição na condutividade [13,14].

Novas rotas foram desenvolvidas para este nanocompósito. Uma delas desenvolvida por A. C. V de Araújo [5], ao invés de utilizar um agente de oxidação convencional para a polimerização do monómero de anilina, são usadas as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e luz UV para o processo de polimerização. A reação é realizada num meio ácido. Na síntese por esse método, foi possível observar oscilações sustentadas na magnetização [1,5], as quais foram interpretadas como o resultado de uma reação química oscilante [1] que faz com o que uma fração do conteúdo de magnetita seja transformada em maghemita e vice-versa [1,15].

Este fato implica a formação de duas ou mais fases de óxido reversíveis que tem diferentes magnetizações, por isso podem ser evidenciadas por medidas de magnetização. Na fase original da magnetita sob irradiação UV e calor, alguns íons de  $\text{Fe}^{2+}$  são oxidados a forma  $\text{Fe}^{3+}$ . A oxidação das partículas acontece através da difusão para fora de cátions de Fe, o que significa que a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  diminui desde o centro até a superfície das partículas. Como resultado, uma fração dos conteúdos de magnetita transforma-se em maghemita ou hematita, a primeira tem estrutura cristalina idêntica, uma magnetização menor que a magnetita porém maior que a hematita. Por outra parte, quando atua um agente redutor no processo de polimerização, os cátions de  $\text{Fe}^{3+}$  na superfície da partícula podem-se reduzir e transformar-se novamente em  $\text{Fe}^{2+}$  [1]. Estes processos são ilustrados na figura 1.4.

## 1.4 Reações oscilantes

Para entender uma reação oscilante vamos fazer uma comparação com um sistema mecânico, como o relógio de pendulo (ver figura 1.5). Esse sistema é formado pela roda

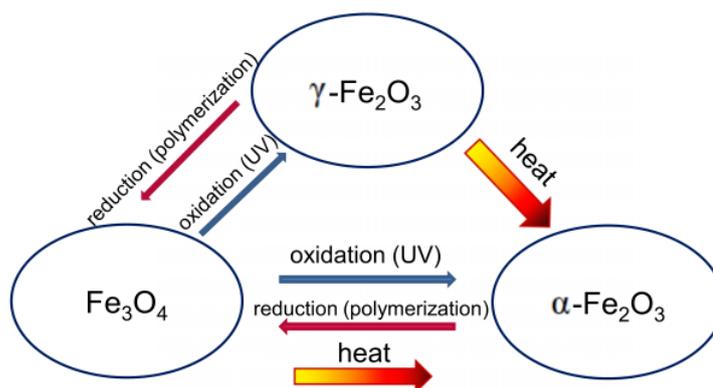


Figura 1.4: Esquema das principais transformações em  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  [1].

de escape e a âncora que transmite o período de oscilação do pêndulo para as engrenagens do relógio. A primeira peça está ligada às engrenagens do relógio e ao peso que fornece energia para seu funcionamento, a segunda está ligada ao pêndulo [16]. Assim, o ponteiro da hora passa repetidamente (duas vezes por dia) através da mesma posição, mas a energia armazenada na elevação dos pesos diminui continuamente a medida que o relógio funciona.

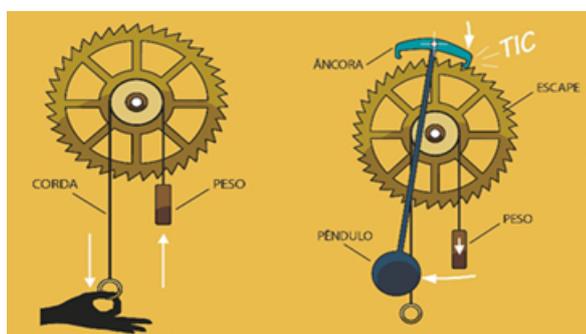


Figura 1.5: . O relógio de pêndulo [16].

Na reação química oscilante, as concentrações de alguns componentes da mistura passam repetidamente através do mesmo valor, o decréscimo da energia livre é que aciona as oscilações.

Em outras palavras, as oscilações acontecem à medida que a reação caminha rumo ao equilíbrio e não em torno da posição de equilíbrio [17].

A reação Belousov-Zhabotinsky (BZ) é um dos primeiros sistemas químicos oscilantes a ter grande destaque e até agora o mais estudado. Esta reação consiste em uma mescla de bromato de potássio, sulfato de cério, ácido malônico e ácido cítrico, os íons de  $\text{Ce}^{+4}$  são reduzidos a  $\text{Ce}^{+3}$  e oxidados novamente a  $\text{Ce}^{+4}$  após um tempo, de modo que a razão das concentrações de  $\text{Ce}^{+4}$  e  $\text{Ce}^{+3}$  oscila. A partir da substituição de um ou mais

componentes presentes nesta reação, foram obtidos outros sistemas oscilantes com características diferentes a reação original como no caso da reação Briggs-Rauscher, onde o bromato é substituído com iodato na reação BZ e adicionado peróxido de hidrogênio [1,17].

Duas condições principais necessárias para o aparecimento das oscilações são:

1. A reação deve estar distante do equilíbrio.
2. Termos não lineares devem estar presentes nas equações de evolução. As relações entre as velocidades das diferentes etapas devem ser convenientes.

Existem vários modelos simplificados que buscam explicar o comportamento dinâmico desses sistemas. O primeiro mecanismo elaborado para o sistema BZ, é o chamado *Oregonator* proposto por Field e Noyes a partir do mecanismo FKN [18], que consistem em várias equações diferenciais não lineares para descrever a dinâmica da reação BZ. No entanto, existem outros modelos para descrever sistemas dinâmicos como o modelo Lotka-Volterra, que como num sistema presa-predador consistiria em duas espécies que interagem, uma como um predador e outra como presa, mudando as populações ao longo do tempo de acordo com duas equações diferenciais acopladas. Originalmente foi Lotka quem usou as equações para descrever a dinâmica de uma reação química oscilatória, mas mais tarde os mesmos tipos de equações foram usados por ecologistas para problemas envolvendo populações de espécies biológicas [1,19]. Assim, o problema da reação oscilatória é de fato semelhante ao da presa e predador, onde reagentes químicos com diferentes estados de oxidação têm fases que dependem uma da outra.

Reações de este tipo são estudadas na teoria do caos como é descrito em [20], para a fabricação de polímeros auto-oscilantes e géis usados em aplicações biomédicas [21], no campo da dinâmica química não linear, entre outras aplicações [22].

Devido a que neste trabalho o processo de polimerização da PANI em meio ácido usando  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sob radiação UV, se comporta com uma reação química oscilante, nosso sistema é convenientemente descrito pelo modelo de Lotka-Volterra que será apresentado detalhadamente na seção 5.4.

---

# Magnetismo - Fundamentos

## 2.1 Breve historia

Algumas propriedades magnéticas da magnetita são conhecidas desde a antiguidade, fazendo do magnetismo um dos ramos mais antigos da ciência experimental.

A palavra magnetismo aparece a partir do século primeiro A.C., e ainda que sua origem não esteja bem definida, alguns a associam com o nome da cidade romana na província de Magnésia onde era extraído o mineral, e outros afirmam que é o nome de um pastor chamado Magnes, que encontrou que o mineral se aderiu a seus sapatos.

Mais tarde, em 1269 foi descoberto que um ímã natural tem dois polos chamados, norte e sul, e que polos distintos se atraem e semelhantes se repelem [23]. Ao final do século XVI os cientistas europeus começaram estudar a natureza do magnetismo. O cientista inglês William Gilbert (1.540-1.603) demonstrou que a Terra se comportava como um ímã, cujos polos magnéticos se encontravam perto aos polos geográficos [2].

Mais de um século depois da contribuição de Gilbert, não houve muitos descobrimentos importantes. Em 1.820, H.C. Oersted mostrou que uma corrente elétrica produzia campo magnético. Este trabalho junto com os trabalhos realizados por Gauss, Ampère e Faraday deram consistência a relação entre eletricidade e magnetismo [24], inspirando a James Clerk Maxwell a formulação de uma teoria unificada da eletricidade-magnetismo.

## 2.2 Momento magnético, magnetização e susceptibilidade magnética

As propriedades magnéticas dos materiais são uma consequência direta do momento magnético associado ao elétron, o qual tem momentos magnéticos associados ao orbital e ao spin. No estado fundamental, o momento magnético associado ao spin e ao orbital,

são exatamente iguais

$$\vec{\mu}_{(orbital)} = \frac{eh}{4\pi m} = \mu_B \quad (2.1)$$

onde  $e$  é a carga do elétron,  $m$  a massa em repouso do elétron,  $h$  a constante de Planck e  $\mu_B$  é o momento de spin, chamado também *magneton de Bohr* e tem uma magnitude de  $9,274 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$ .

O momento magnético de um átomo é a soma vetorial de todos seus momentos eletrônicos. Se esta soma vetorial é igual a zero; ou seja, os momentos magnéticos de todos os elétrons são orientados de tal maneira que eles são cancelados entre si e, o átomo em seu conjunto não têm momento magnético total, estes átomos formam materiais diamagnéticos. Por outro lado, se o cancelamento dos momentos eletrônicos é só parcial e o átomo ou conjunto de átomos possui um momento magnético total; então, temos um átomo magnético. Pode ser paramagnético, sem interação entre os momentos, ou havendo interação pode ser ferromagnético, ferrimagnético ou antiferromagnético [4].

Se um momento magnético está situado em um campo  $\vec{H}$ , este está sujeito a um torque, pelo que podemos deduzir que a energia potencial associada é  $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}$ . A tendência da orientação na direção do campo  $\vec{H}$ .

A magnetização  $M$  é definida como a soma dos momentos magnéticos  $\mu$  por volume  $V$ .  $M$  é uma propriedade intrínseca e depende dos momentos magnéticos dos átomos que constituem o material e como eles interagem uns com os outros.

$$\vec{M} = \frac{\sum \vec{\mu}}{V} \quad (2.2)$$

A unidade no SI é o A/m e no cgs é o Oersted ( $1 \text{ Oe} = 80 \text{ A/m}$ ). Às vezes é utilizada a densidade de fluxo magnético  $\vec{B}$ , que é representado pelas linhas de força de indução e quantificado pelo número de linhas por unidade de área. No espaço livre

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (\text{no cgs } \vec{B} = \vec{H}) \quad (2.3)$$

E nos materiais

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.4)$$

Com unidade do SI *Weber/m<sup>2</sup>* ou Tesla ( $1T = 10^4G$ )

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} \quad (\text{Gauss no cgs}) \quad (2.5)$$

O quociente entre  $\vec{B}$  e  $\vec{H}$  é a permeabilidade magnética denotada como  $\mu$ .

A susceptibilidade magnética linear  $\chi$  é definida como a magnetização  $M$  dividida pela intensidade do campo magnético  $H$  e portanto não tem dimensões.

$$\chi = \frac{dM}{dH} \quad (2.6)$$

A susceptibilidade indica como responde um material quando se é aplicado um campo magnético. Tanto a magnetização e a susceptibilidade magnética são parâmetros característicos do comportamento magnético de um material, pelo que eles podem ser caracterizados mediante a dependência de  $M$  ou  $1/\chi$  em função da temperatura  $T$ .

De acordo com a susceptibilidade e a permeabilidade magnética, os principais tipos de magnetismo conhecidos são mostrados na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Susceptibilidade e permeabilidade magnética para diferentes tipos de materiais.

<b>Material</b>	$\chi$	$\mu$
Diamagnético	$< 0$	$< 1$
Paramagnético	$> 0$	$> 1$
Ferromagnético	$>> 0$	$>> 1$
Ferrimagnético	$>> 0$	$>> 1$
Antiferromagnético	$> 0$	$> 1$

## 2.3 Materiais magnéticos

### 2.3.1 Diamagnetismo

O diamagnetismo está presente em todas as substâncias, mesmo sendo composto de átomos sem momento magnético como aqueles que possuem momento magnético. Para os que possuem momento ele é negligenciável.

Na presença de um campo magnético externo  $\vec{H}$ , se produz uma magnetização muito pequena oposta ao campo magnético.

Para entender o diamagnetismo, consideremos um elétron que se move num orbital a velocidade  $v$ , no qual se observa o mesmo fenômeno descrito acima e é equivalente a lei de Lenz. Neste caso a susceptibilidade  $\chi$  é sempre negativa e geralmente esta ao redor da ordem de  $-10^{-6}$  a  $-10^{-5}$ , de modo que o campo magnético produzido pelo material se combina com o campo externo, diminuindo-o [2, 4].

A susceptibilidade magnética pode ser escrita como,

$$\chi = -\frac{N_v e^2}{6m} \sum \bar{r}^2 \quad (2.7)$$

onde  $N_v$  é o número de átomos por unidade de volume,  $e$  e  $m$  são a carga e a massa do elétron respectivamente,  $r$  é o raio da orbita do elétron. Assim, a susceptibilidade diamagnética de um átomo isolado reduz-se ao cálculo de  $r^2$ . Exemplos de substâncias diamagnéticas são; gases raros monoatômicos como He, Ne, Ar e sólidos iônicos como NaCl [25].

### 2.3.2 Paramagnetismo

Se o momento magnético dos átomos é diferente de zero a substância é paramagnética (se não houver interação entre os momentos). Na presença de um campo, os momentos tendem a alinhar-se na direção de  $H$ , mas a agitação térmica se opõe, pelo que surge uma pequena susceptibilidade  $\chi$  positiva da ordem de  $10^{-5}$  à  $10^{-2}$ . Sem a presença de um campo magnético externo, os momentos apontam aleatoriamente e a magnetização do material é zero. Essa dependência da temperatura de  $\chi$  pode ser explicada a partir do modelo de momento magnético localizado de Langevin, que de forma geral, é descrito pela seguinte função [2, 4, 26]:

$$L(a) = \coth a - \frac{1}{a} \quad (2.8)$$

onde  $a$  é a razão entre a energia magnética e térmica,  $a = \frac{mH}{K_B T}$ .

A função de Langevin expressa como uma série e para  $a \ll 1$  temos  $L(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{2a^5}{945}$ . Para valores de  $a$  pequenos, ou seja, para temperaturas altas,  $L(a) \sim \frac{a}{3}$ . Agora, se temos um ensemble de  $N$  momentos, essa expressão leva à lei de Curie

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3K_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.9)$$

onde  $C = \frac{N\mu^2}{3K_B}$  é a constante de Curie.

### 2.3.3 Ferromagnetismo

Os materiais ferromagnéticos tem momento magnético total não nulo abaixo de uma temperatura crítica, chamada temperatura de Curie  $T_c$ , mesmo na ausência de H. Abaixo desse valor, existe uma interação entre os momentos magnéticos que os fazem se ordenar gerando um campo, chamado campo molecular  $H_m$  e que faz com que o material seja magnetizado espontaneamente. Acima da temperatura de Curie, o material torna-se paramagnético.

Foi em 1928, quando Heisenberg mostrou desde o ponto de vista da mecânica quântica que a origem do campo molecular esta associada a interação de troca, que é uma interação forte e de curto alcance [27], e por sua vez resulta do alinhamento dos spins de maneira paralela ou antiparalela [4], o qual é uma consequência do princípio de exclusão de Pauli. Assim, o modelo de Heisenberg é descrito pelo seguinte Hamiltoniano;

$$H = -2J \sum_{i \neq j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.10)$$

onde para dois átomos  $i$  e  $j$ , o momento angular de spin é  $\vec{S}_i h/2\pi$  e  $\vec{S}_j h/2\pi$  respectivamente, e  $J$  é a constante de troca também chamada integral de Heisenberg e pode ser relacionada com a constante de Weiss da teoria do campo molecular. Se  $J > 0$  há uma tendência dos spins a alinhar-se paralelamente (característica de um sistema ferromagnético). Se  $J < 0$  os spins tende a alinhar-se antiparalelamente (o que origina um sistema antiferromagnético) [4]. Podemos dizer então que no ferromagnetismo o momento magnético é devido essencialmente ao spin. [3, 4].

Uma aproximação para o entendimento do ferromagnetismo mediante uma teoria fenomenológica é a teoria de Weiss. Ele considerou que um material ferromagnético está dividido em pequenas regiões chamadas domínios e por sua vez, cada domínio é magnetizado espontaneamente. Na ausência de um campo magnético externo, a soma das direções de magnetização dos vários domínios no material é nula pelo que o material não

possui magnetização líquida (figura 2.1a) [2, 4]. Quando um campo externo é aplicado, o campo não tem que ordenar os momentos macroscopicamente, só deve alinhar os domínios magnéticos, para que no processo de magnetização, o material que tem vários domínios pode ser considerado como um único domínio magnetizado na mesma direção do campo (figura 2.1b) [2].

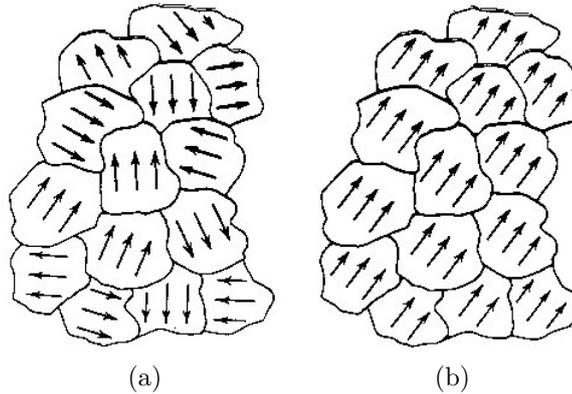


Figura 2.1: Representação de domínios magnéticos. (a) em ausência de campo magnético (b) em presença de campo magnético.

Se assumirmos que cada momento magnético interage com todos os outros vizinhos através de um campo interno de origem molecular, que é proporcional á magnetização  $M$ , e adicionarmos este campo ao campo externo aplicado; então podemos usar os resultados do paramagnetismo, em consequência, a lei de Curie assume a forma da equação 2.11

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (2.11)$$

chamada lei de Curie-Weiss,  $C$  é a constante de Curie e  $T_c$  é temperatura crítica, onde a magnetização espontânea devido ao alinhamento dos momentos magnéticos atômicos depende da temperatura cai rapidamente para zero [28].

### 2.3.4 Antiferromagnetismo

Nestes materiais os momentos magnéticos estão orientados antiparalelamente entre si de um modo espontâneo, pelo que se pode descompor em duas subredes [29], o que faz que possuam uma susceptibilidade magnética muito pequena  $10^{-5}$  a  $10^{-2}$ . Para estes materiais existe uma temperatura  $T_N$  (temperatura de Néel) para a qual desaparece a orientação antiparalela dos spins, pelo que acima de  $T_N$  a substância é paramagnética e

abaixo de  $T_N$  se converte em antiferromagnética [25].

Os materiais antiferromagnéticos obedecem à lei de Curie-Weiss, mas com um valor negativo da temperatura crítica  $T_c$ . Tendo em conta que  $T_c$  é proporcional ao campo molecular  $H_m$ , na região paramagnética  $H_m$  é oposto ao campo aplicado, pelo que atua desalinhando os spins. Acima da temperatura crítica, os spins tendem a alinhar-se de forma antiparalela mesmo na ausência de um campo aplicado [4]. A figura 2.2 mostra a dependência da temperatura e a susceptibilidade magnética para diferentes materiais.

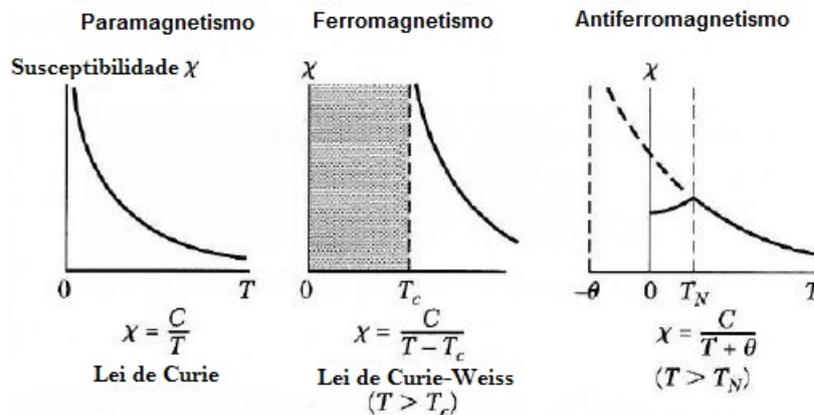


Figura 2.2: Dependência de temperatura da susceptibilidade magnética para diferentes materiais [28].

O antiferromagnetismo assim como o ferrimagnetismo também pode ser explicado a partir da teoria do campo molecular de Weiss, a qual é referida na maioria de livros de magnetismo, para mais detalhe pode ser ver em [26].

### 2.3.5 Ferrimagnetismo

Um material ferrimagnético pode ser considerado como um antiferro com duas subredes desiguais, onde sua magnetização espontânea desaparece acima da temperatura de Curie. Para entender este fenômeno, leva-se em conta duas suposições, a primeira que íons metálicos no material ocupam duas classes diferentes de posições, chamados sites A e B; e a segunda foi supor que a força de troca atuante entre um íon do site A e um íon do site B é negativa. Neste caso, há uma rede de íons A magnetizada espontaneamente em direção oposta à magnetização espontânea da rede B, mas as magnitudes destas magnetizações não são iguais [4, 30]. De forma similar ao ferromagnetismo, retem sua magnetização na ausência de um campo, entretanto, de forma similar ao antiferromagnetismo, os spins de pares de elétrons vizinhos tendem a se orientar em direções opostas.

Acima da temperatura crítica  $T_c$  exibe-se um paramagnetismo. Abaixo de  $T_c$  a substância é ferrimagnética. Alguns materiais ferrimagnéticos são a magnetita e a maghemita para uma temperatura específica [26]. Se vemos o ordenamento dos spins na célula unitária da magnetita mostrado na figura 1.1b, temos que os spins dos 8 íons de  $\text{Fe}^{3+}$  na posição A cancelam os outros 8 íons dos  $\text{Fe}^{3+}$  na posição B, pelo que o momento magnético resultante é devido exclusivamente aos íons de  $\text{Fe}^{2+}$ .

Substituindo adequadamente os íons metálicos, é possível obter diversas ferritas com magnetizações diferentes, próprias para cada aplicação. Além disso, a celeridade da resposta da magnetização e a alta resistividade faz com que elas tenham grande importância na fabricação de materiais para eletrônica [10].

## 2.4 Anisotropia magnética

A anisotropia magnética é o fator determinante e pode afetar fortemente a forma da curva de magnetização. A anisotropia refere-se à dependência que tem as propriedades magnéticas de um material e a direção na que estas são medidas [31]; pode ser originada por vários fatores, sejam de origem cristalina, devido à forma da amostra, ao estresse no material, a segregação atômica, entre outras [3]. Existem diversas contribuições à anisotropia magnética no material como a anisotropia magnetocristalina, a anisotropia de forma, anisotropia magnetoelástica e a anisotropia de superfície [32].

### 2.4.1 Anisotropia magnetocristalina

A anisotropia magnetocristalina esta associada a energia necessária para vencer o acoplamento spin-órbita. Tendo em conta os íons de um cristal, a nuvem eletrônica de cada íon e os eixos de simetria do cristal sempre vai a tender a alinhar-se. Por sua vez, as nuvens orbitais dos elétrons estão acopladas aos spins dos íons magnéticos mediante o acoplamento spin-órbita. Pelo que se pode inferir que a simetria da rede cristalina acaba afetando ao íon magnético. Assim, quando um campo externo tenta reorientar ao spin de um elétron, a órbita também tende a ser orientada, mas como a órbita esta fortemente ligada os eixos cristalinos dificulta a reorientação do spin. A energia necessária para orientar esses spins para fora de uma direção fácil é a energia necessária para vencer o acoplamento spin-orbita, e é relativamente fraca, pois campos de centenas de Oe podem

reorientar o sistema de spins [27].

Portanto, uma amostra magneticamente ordenada tem uma energia que depende da direção da magnetização e seu eixo estrutural, eixo que tem uma energia mínima. Portanto, para cada material há uma direção cristalográfica na que a magnetização é mais fácil, ou seja, a saturação do material se consegue com um campo  $H$  mais baixo. Quando em um material a anisotropia depende só do ângulo  $\theta$  entre a magnetização e o eixo fácil, a energia anisotrópica  $E_A$  por unidade de volume fica como na equação 2.12,

$$\frac{E_A}{V} = k_1 \text{sen}^2\theta + k_2 \text{sen}^4\theta \quad (2.12)$$

onde  $k_1$  e  $k_2$  são constantes de anisotropia. A magnetização não necessariamente é paralela ao campo externo, a menos que  $H$  seja aplicado na direção do eixo fácil [2].

#### 2.4.2 Anisotropia de forma

Esta energia de anisotropia está também relacionada com o campo desmagnetizante, pelo que, a forma dos grãos de uma amostra pode influir fortemente na magnetização do material. Por exemplo, se os grãos são de forma esférica, um mesmo campo aplicado em qualquer direção irá produzir o mesmo efeito de magnetização. Mas, se os grãos têm forma de elipsoide, será mais fácil magnetiza-lo ao longo de seu eixo maior do que ao longo de seu eixo menor, tendo nesse caso uma energia mínima [32]. A energia de anisotropia de forma  $E_{KF}$  por unidade de volume de um elipsoide é mostrada na equação 2.13

$$\frac{E_{KF}}{V} = \frac{1}{2}N_c M^2 + \frac{1}{2}(N_a - N_c)M^2 \quad (2.13)$$

onde  $N_c$  é o fator desmagnetizante na direção do eixo de simetria e  $N_a$ , na direção perpendicular.

#### 2.4.3 Anisotropia magnetoelástica

A magnetostricção é a expansão ou contração de um material na direção da magnetização. Os materiais que se expandem têm magnetostricção positiva e os que se contraem, negativa. Se aplicarmos uma tensão ao material com magnetostricção positiva, a magnetização será favorecida ao longo de uma direção paralela ao eixo de tensão e não em uma direção perpendicular, enquanto que se o material é comprimido, será mais difícil

magnetizar a amostra numa direção paralela ao eixo de compressão [32]. Portanto, a aplicação de uma tensão gera uma direção de fácil magnetização, fato que é conhecido como anisotropia magnetoelástica.

A equação 2.14 mostra a energia de anisotropia magnetoelástica  $E_{K\sigma}$  por unidade de volume de um elipsoide

$$\frac{E_{K\sigma}}{V} = K_{\sigma} \text{sen}^2\theta \quad (2.14)$$

onde  $K_{\sigma} = \frac{3}{2}\lambda_s\sigma$ , sendo  $\lambda_s$  a constante de magnetostricção e  $\sigma$  a tensão aplicada no material.

#### 2.4.4 Anisotropia de superfície

Quando o volume de uma partícula magnética é reduzido, é necessário estudar também os efeitos na superfície, pois sua anisotropia superficial aumenta devido a que a fração dos átomos que se encontram na superfície aumenta [32].

Esta energia faz referência ao alinhamento dos momentos magnéticos de maneira perpendicular à superfície, esta forma de organizar-se é devido à ausência de átomos vizinhos; além disso, esses átomos que estão na superfície da partícula "enxergam" um entorno magnético diferente dos átomos que estão no interior [32], ocasionando uma quebra na simetria de translação na superfície, o que causa uma mudança significativa na anisotropia magnetocristalina e portanto na direção do eixo de fácil magnetização [26, 29, 30]. Devido à quebra de simetria, a anisotropia efetiva é dividida em duas partes, uma que descreve a contribuição no volume e outra que descreve a contribuição da superfície [3, 30]. A equação 2.15 mostra a energia de superfície,

$$K_{eff} = K_{vol} + \frac{6K_s}{d} \quad (2.15)$$

onde  $K_{vol}$  é a anisotropia da amostra macroscópica (dependente do volume) e pode ser devido as tensões na rede, ou pode aparecer porque temos um só cristal mono-domínio com seu eixo perpendicular à superfície [29],  $K_s$  é a anisotropia superficial e  $d$  o diâmetro da partícula, pelo que a anisotropia efetiva é melhorada para uma partícula quando seu diâmetro é reduzido.

## 2.5 Curva de Histerese

À representação gráfica da dependência da magnetização com o campo aplicado é dado o nome de laço ou ciclo de histerese. O laço de histerese para um material magnético tem geralmente a forma da figura 2.3. A presença de um campo externo faz com que os momentos do material tendam a se alinhar ao longo de sua direção. Assim, partindo da origem, se um campo magnético externo for aplicado e aumentado lentamente até certo valor ( $H_{max}$ ), a magnetização também aumenta lentamente até atingir um valor de saturação  $M_s$ , o que sugere que todos os momentos magnéticos estarão alinhados. Esta curva que parte da origem até que a amostra sature é chamada curva virgem.

Se o campo aplicado que está em  $H_{max}$  é diminuído até zero, a magnetização pode não ser nula, esta tem um valor finito chamado remanência  $M_r$  e é uma característica importante que permite ao material manter-se magnetizado mesmo na ausência de campos externos.

Aplicando um campo no sentido oposto ao inicial, a magnetização da amostra será nula num dado campo negativo, sendo o campo magnético associado a este valor o campo coercitivo  $H_c$  [33]. Continuando com o aumento do campo externo até  $-H_{max}$ , o material atingirá a um valor de saturação no sentido oposto ao inicial  $-M_s$ . O ramo inferior do laço é obtido de modo semelhante, invertendo-se a direção do campo aplicado [27].

A remanência  $M_r$  e a coercitividade  $H_c$  são propriedades extrínsecas do material que informam sobre suas propriedades internas e delimitam possíveis utilizações práticas [27].

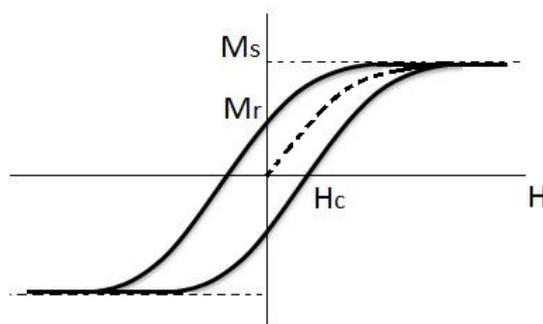


Figura 2.3: Curva de histerese típica.

## 2.6 Tamanho e comportamento magnético das nanopartículas

A coercitividade está diretamente relacionada com o diâmetro da partícula e portanto com a configuração dos spins, pois eles se organizam para minimizar a energia do sistema (ver figura 2.4). Assim dependendo do tamanho das partículas, os spins adotam as configurações magnéticas mais convenientes.

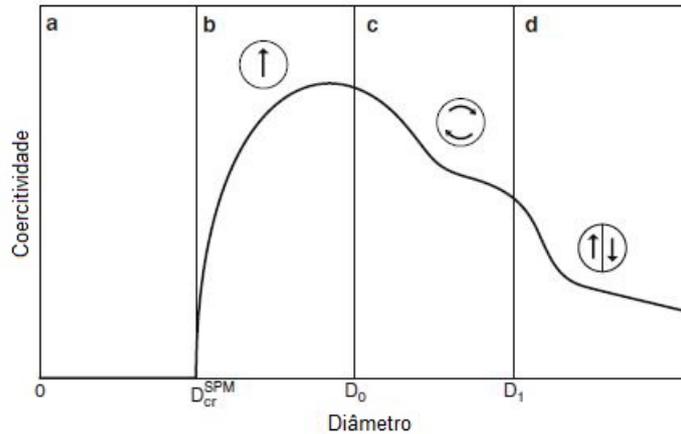


Figura 2.4: Curva de coercitividade vs. tamanho da partícula magnética, mostrando quatro regimes: (a) superparamagnético  $0 < D < D_{cr}^{SPM}$ , (b) ferromagnético único domínio para  $D_{cr}^{SPM} < D < D_0$ , (c) estado vortex para  $D_0 < D < D_1$ , (amostras magnéticas macias) e d) multi-domínio para  $D > D_1 = D_{cr}$  [3].

Em partículas multi-dominios, se reduz a energia da amostra devido à formação de domínios, pelo que é possível ignorar o termo magnetostático [32]. Neste caso, a reversão da magnetização se dá inicialmente por deslocamento de paredes de domínio e depois por rotação do momento magnético. A coercitividade decai com um incremento no diâmetro das partículas.

Para partículas monodomínio, a reversão da magnetização ocorre através de rotação não coerente, pelo que a magnetização local está alinhada tangencialmente em grãos alongados, consideram-se com uma configuração vórtice. Em partículas monodomínio menores, devido a que todos os momentos magnéticos estão alinhados ao longo do eixo de anisotropia, tem um momento magnético estável e sua coercitividade cresce com o diâmetro da partícula.

As partículas ainda menores exibem superparamagnetismo, a coercitividade é zero. Para entender o conceito de superparamagnetismo, lembremos que em um material paramagnético, um campo externo aplicado tende a alinhar os momentos magnéticos das

partículas, enquanto que a energia térmica tende a desalinha-los. Se após de aplicar um campo queremos reverter a magnetização de uma partícula, a barreira de energia  $\Delta E = KV$  deve ser superada, sendo  $K$  a constante de anisotropia e  $V$  o volume da partícula; porém, se temos partículas com um só domínio e estas são suficientemente pequenas, esta barreira se tornaria tão pequeno que a energia térmica poderia superar a energia de anisotropia e assim reverter a magnetização da partícula desde uma direção de um eixo fácil a outro incluso em ausência de campo [2, 29, 32]. As partículas que tem este tipo de comportamento são chamadas superparamagnéticas (ver figura 2.5).

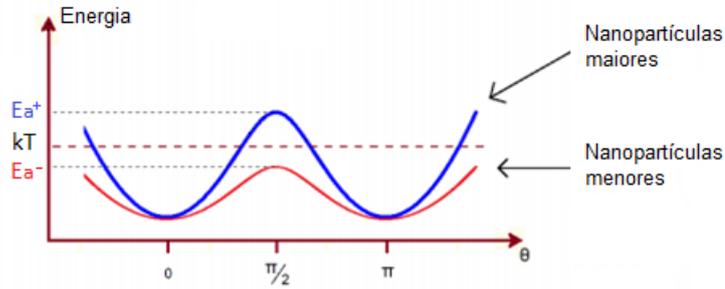


Figura 2.5: Diagrama da dependência de tamanho na energia e na transição de nanopartículas. Ferromagnetismo na partícula grande e superparamagnetismo na partícula pequena [34].

Devido as semelhanças com os sistemas paramagnéticos, a função de Langevin  $L(a)$  descrita na seção 2.3.2, também pode ser usada para descrever a magnetização de um conjunto de nanopartículas não interagentes que constituem sistemas superparamagnéticos, cuja anisotropia pode ser negligível [32].

## 2.7 Modelo de Stoner-Wolfhart e plot de Henkel

Considera-se um conjunto de mono-domínios com a forma de elipsoides alongados (ver figura 2.6). A energia de cada um destes na presença de um campo  $H$  que forma um ângulo  $\alpha$  com a direção de fácil magnetização da partícula, o qual forma um ângulo  $\theta$  com o momento magnético, está dada pela equação 2.16 [35]:

$$E_{tot} = K_v \text{sen}^2 \theta - \mu H \cos(\alpha - \theta) \quad (2.16)$$

Onde  $K_v$  é a densidade de energia de anisotropia,  $H$  é o campo magnético aplicado,  $\theta$  é o ângulo entre o eixo fácil da partícula e seu momento magnético  $\mu$ , e  $\alpha$  é o ângulo entre o eixo fácil e o campo magnético aplicado  $H$ .

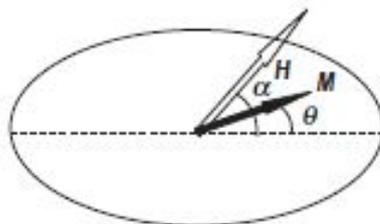


Figura 2.6: Representação de uma partícula Stoner-Wohlfarth [2].

A histerese para uma partícula Stoner-Wohlfarth se mostra na figura 2.7. Essas curvas de histerese são feitas minimizando a energia em função de  $\theta$  para cada ângulo  $\alpha$ . Fazendo uma media sobre  $\alpha$ , obtém-se a curva de magnetização.

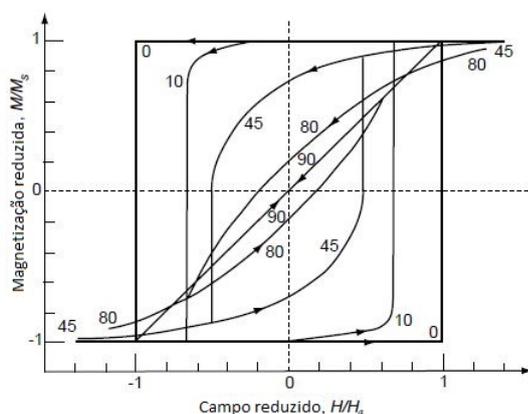


Figura 2.7: Curvas de magnetização para o modelo de Stoner-Wohlfarth [2].

Wohlfarth também observou uma relação simples entre duas curvas do sistema de remanência para partículas não interagentes; a curva IRM (Magnetização Remanente Isotérmica) e a curva DCD (Magnetização Remanente Desmagnetizante). Ambas curvas medem a magnetização remanente em função de um campo crescente a partir de um estado desmagnetizado ou um estado de magnetização saturado.

Para realizar a curva IRM devemos partir de um estado desmagnetizado, a partir do qual é aplicado um campo pequeno e posteriormente é retirado. A magnetização remanente que fica quando  $H=0$  é a magnetização remanente isotérmica  $M_r$ , que é a componente irreversível do processo, este valor é representado em função do campo aplicado previamente. Este mesmo procedimento é repetido, mas fazendo cada vez incrementos na amplitude do campo até alcançar um valor de campo máximo determinado ou até alcançar a saturação. O procedimento para medir a curva DCD é igual ao usado para medir a curva IRM, exceto porque a DCD começa desde um estado saturado ( $-H_{max}$ ).

É possível combinar as curvas IRM e DCD como uma só medida para gerar as curvas conhecidas como delta de Henkel. Elas podem revelar informação sobre a interação magnética no material. Por simplicidade, chamaremos aos valores de magnetização remanente DC como  $M_d(H)$  e aos valores de magnetização remanente isotérmica como  $M_r(H)$ .

A relação entre ambas curvas expressa o fato que a medida de remanência DC começa com a remanência tendo o valor  $M_r(\infty)$  (valor máximo). Aplicando um campo  $H < 0$  os momentos correspondentes para  $M_r(H)$  será revertido e portanto, a magnetização remanente positiva diminui por  $M_r(H)$ , e a negativa incrementa a  $M_r(H)$ . Então a variação total de  $M_d(H)$  é  $-2M_r(H)$  ou

$$2M_r(H) = M_r(\infty) - M_d(H) \quad (2.17)$$

Este resultado é normalizado por  $M_r(\infty)$  e tendo que  $m_d(H) = \frac{M_d(H)}{M_r(\infty)}$ , para partículas não interagentes da a equação 2.18

$$m_d(H) = 1 - 2m_r(H) \quad (2.18)$$

Esta expressão é conhecida como a relação de Wohlfarth, a curva ( $m_d(H)$  versus  $m_r(H)$ ), onde para um sistema de partículas não interagentes o resultado é uma linha reta (ver figura 2.8).

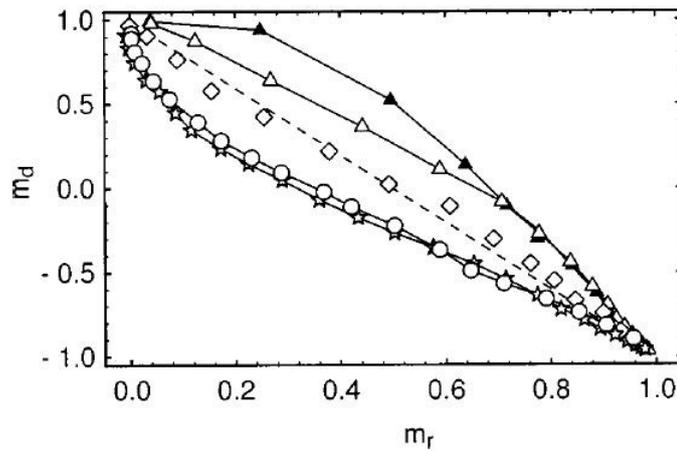


Figura 2.8: Curva Henkel para um sistema de partículas interagentes [36].

Por outra parte, Henkel propôs que o desvio da expressão acima seria devido a interações [2].

A equação para  $\Delta m(H)$  é mostrada na equação 2.19

$$\Delta m = 2m_r(H) + m_d(H) - 1 \quad (2.19)$$

$\Delta m > 0$  é devido a interações promovendo um estado magnetizado, enquanto que  $\Delta m < 0$  é o resultado de interações que favorecem um estado desmagnetizado. Ver figura 2.9.

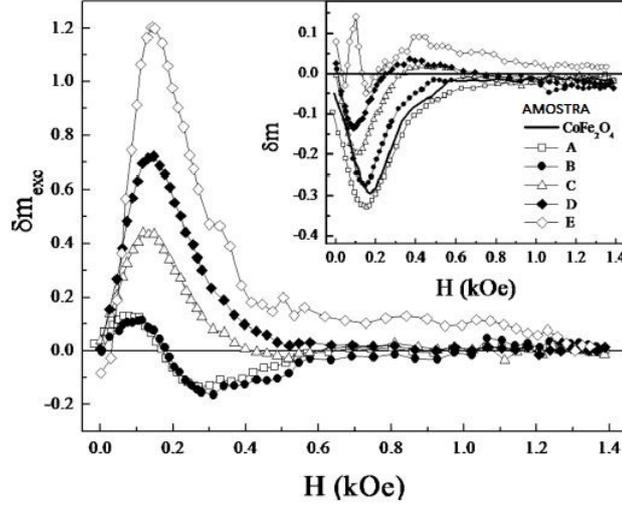


Figura 2.9: Representação gráfica de  $\Delta m$  de um material [37].

## 2.8 Interações entre partículas

Dependendo da distância entre as nanopartículas magnéticas, elas interagem através de diferentes mecanismos de interação, como as interações dipolar, de troca direta, super troca, dupla troca e troca mediada por portadores particularmente utilizando o modelo de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) [3]. Neste trabalho, as interações relevantes são dipolar e de troca.

### 2.8.1 Interação dipolar

Podemos considerar a interação dipolar magnética entre dois momentos magnéticos dipolares representados por  $\vec{\mu}_1$  e  $\vec{\mu}_2$  separados por uma distância  $r$ . A energia entre os dois momentos magnéticos dipolares está dada pela equação 2.20 [2, 29, 30].

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[ \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) \right] \quad (2.20)$$

Consideremos que  $\mu_1 = \mu_2 = \mu_B$  e  $r=1$  A. Assumindo que  $\mu_1 \uparrow \uparrow \mu_2$ ,  $\mu \uparrow \uparrow r$ , então temos

uma energia aproximada de 0,1 meV, o que equivale a três ordens de grandeza menos que a energia eletrostática que é 0,1 eV.

As interações de este tipo são negligíveis comparadas com as interações de troca, que são originadas da interação de Coulomb entre os elétrons (camada incompleta) dos íons vizinhos e do princípio de exclusão de Pauli.

Isso sugere que a interação dipolar é muito fraca como para ser responsável pelo ordenamento magnético. No entanto, em sistemas formados por nanopartículas magnéticas que possuem um momento da ordem de  $\mu = 0,1 \cdot 10^4 \mu_B$  ou que sejam superparamagnéticas, as interações dipolares podem influir consideravelmente no ordenamento dos momentos magnéticos, causando um grande impacto em suas propriedades magnéticas [34].

Uma forma de avaliar a predominância dessa interação é pelo procedimento de Henkel descrito na seção 2.7.

### 2.8.2 Interação de troca

É a interação magnética maior e que da origem ao alinhamento dos spins de maneira paralela ou antiparalela, por tanto, é a responsável de impor a ordem magnética [38]. Essa interação é devido ao princípio de exclusão de Pauli e às interações eletrostáticas [30]. Para ter um melhor entendimento, consideremos dois elétrons de íons vizinhos cujos spins são  $\vec{S}_1$  e  $\vec{S}_2$ , de acordo com o princípio de exclusão de Pauli, este impõe que a função de onda total de dois elétrons seja antissimétrica. Ela é o produto de uma função espacial e uma função associada ao estado do spin.

Assim, quando a função espacial é simétrica, os spins devem ser antiparalelos para que a função de onda total seja antissimétrica, da mesma forma, se a função espacial é antissimétrica, os spins devem ser paralelos. Por outra parte, a diferença entre as energias eletrostáticas de dois elétrons nas situações de spins paralelos e antiparalelos está associada a energia de intercâmbio de Heisenberg e depende fundamentalmente dos estados dos spins, adquirindo a forma da equação 2.21

$$U_{12} = -2J_{12}\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (2.21)$$

onde  $J_{12}$  é a constante de intercâmbio, que depende das distribuições eletrônicas dos átomos e de sua distância. Devido ao fato que a interação eletrostática diminui com o aumento da distância, a constante de intercâmbio diminui também rapidamente quando

os átomos se afastam [10]. Se  $J_{12} > 0$ , o estado de mínima energia corresponde a dois spins paralelos, que é o caso dos materiais ferromagnéticos. Se  $J_{12} < 0$ , o estado de mínima energia corresponde a dois spins antiparalelos, o que dá origem ao antiferro e ferrimagnetismo [10, 30, 38].

---

## Técnicas e experimentos

Nesta secção apresentaremos os métodos usados neste trabalho.

### 3.1 Síntese de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ e $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ .

Para a preparação dos nanocompósitos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  foi usado o método descrito na referência no trabalho de A. C. V de Araújo [5]. Diferentemente de A. C. V de Araújo neste trabalho os óxidos usados não foram sintetizados, mas foram adquiridos da Sigma Aldrich. Foram usadas nanopartículas magnéticas comerciais com um tamanho médio de 50 nm. Para a fase de polimerização, as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  foram misturadas com uma solução acida de anilina. Esta solução é colocada num agitador durante diferentes tempos de síntese, ao mesmo tempo que é irradiada com luz UV.

Quando começa a polimerização a suspensão vai adquirindo progressivamente uma cor verde até tornar-se cor verde escura. Posteriormente, os nanocompósitos são lavados várias vezes com água destilada e acetonitrila para retirar a parte que não foi polimerizada. Na parte final o material é seco, obtendo o nanocompósito em pó.

### 3.2 Difração de raios X

Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética que tem alta energia e comprimento de onda comparável com a distância entre átomos ( $\approx 0,2nm$ ) da rede cristalina do material [2], sendo por isso usados para estudar a estrutura interna dos sólidos.

A difração de raios X consiste no fenómeno da interferência das ondas. Com respeito a um conjunto de planos cristalinos (A e B) separados entre si por uma distância  $d$ , há interferência construtiva quando os ângulos de incidência e de dispersão (medidos com respeito aos planos cristalinos) são iguais e quando obedecem a lei de Bragg [39]

$$n\lambda = 2d\text{Sen}\theta \quad (3.1)$$

onde  $n$  é um número inteiro (0, 1, 2,...) chamado ordem de reflexão e  $\theta$  é o ângulo de incidência. A diferença de caminho tem que ser igual a uma ou a múltiplas longitudes de onda de raios X, isto é  $SQ + QT = n\lambda$  (ver figura 3.1) [4, 31].

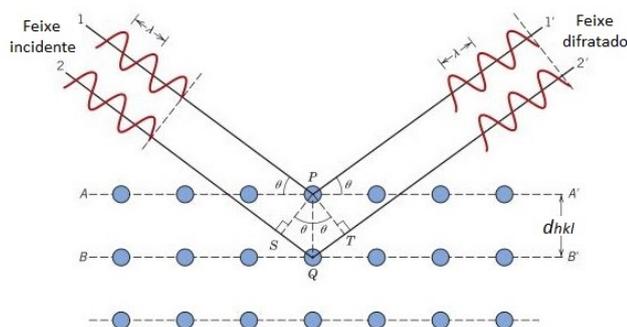


Figura 3.1: Difração de raios X [31].

Se a lei de Bragg não é obedecida temos um feixe difratado de baixa intensidade.

Assim, a fonte de raios X é usada em um difractômetro, que é um aparato usado para determinar os ângulos em que ocorre a difração em um material. Um difractômetro pode ser dividido em três componentes principais, um porta-amostra (S), uma fonte de raios X (T) e um contador de estes raios (C), os três componentes estão dispostos coplanarmente e são perpendiculares a um eixo de rotação O, ao redor do qual giram a amostra e o contador (ver figura 3.2).

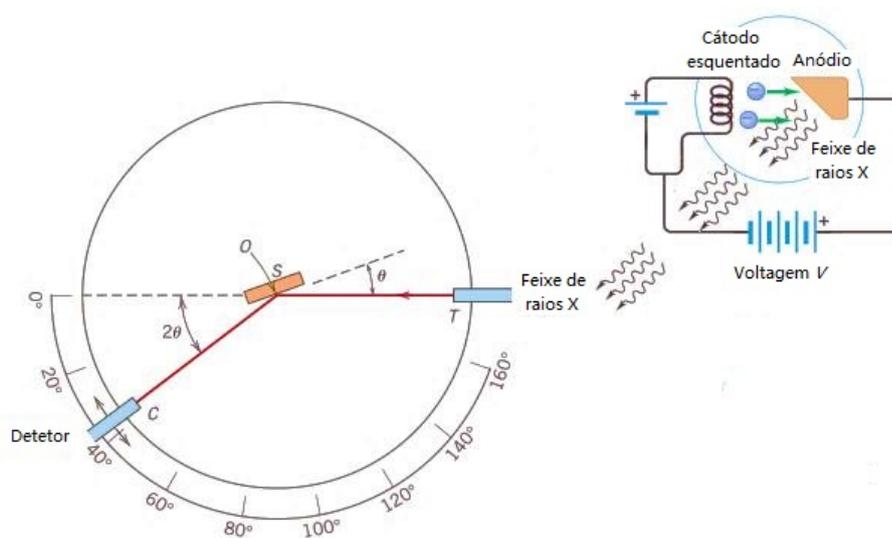


Figura 3.2: Disposição básica para a difração de raios X. Adaptado de [31].

Um feixe de raios X incide sobre o material posto em S e só as intensidades dos feixes difratados são detectados pelo contador. Um aspecto importante é que o contador e a amostra estão acoplados mecanicamente, de tal maneira que se a amostra gira um ângulo  $\theta$ , o contador faz uma rotação de  $2\theta$ ; isso assegura que os ângulos de incidência e reflexão sejam sempre iguais entre si.

### 3.3 Magnetometria de amostra vibrante

É o magnetômetro mais usado nos laboratórios de pesquisa, pois se caracteriza pela simplicidade de funcionamento. Ele está baseado na variação de fluxo de uma bobina quando uma amostra magnetizada vibra nas proximidades. A configuração experimental básica usada em magnetometria de amostra vibrante mostra-se na figura 3.3. Uma amostra é fixada na extremidade de uma haste rígida enquanto que a outra extremidade da haste é fixada a membrana de um alto-falante que faz vibrar a amostra a uma frequência  $f$ . Este conjunto é exposto a um campo magnético gerado por um eletroímã, pelo que induzir-se a uma voltagem alternada nas bobinas de detecção [40, 41]. Esta voltagem é dada pela equação 3.2

$$E = \sigma GA 2\pi f C \cos(2\pi ft) \quad (3.2)$$

onde  $\sigma$  é o momento magnético da amostra,  $G$  é função da geometria das bobinas de detecção, e  $A$  é a amplitude de vibração [40].

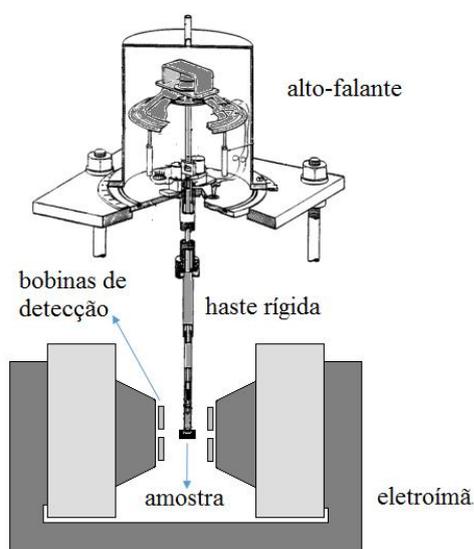


Figura 3.3: Esquema básico para um magnetômetro de amostra vibrante. Adaptado de [40].

### 3.4 Análises Termogravimétricas

A análise termogravimétrica mede a perda ou ganho de massa de uma amostra em função do tempo ou temperatura quando é esquentada ou resfriada em condições de temperatura e atmosfera controladas. Para fazer a análise termogravimétrica, a amostra é inserida em um cadinho que geralmente é feito de alumínio, alumina ou platina. Este cadinho está ligado a uma balança muito sensível que se encontra dentro de um forno. Para uma temperatura controlada, a balança fornece os dados da massa da amostra em função do tempo ou temperatura. Dois tipos de variação na massa do material podem ser vistos nos termogramas da figura 3.4 [42]:

1. Perda de massa associada com transformações de pirolises, decomposição, combustão entre outras.
2. Ganho de massa associada com reações de oxidação, corrosão, adsorção entre outras.

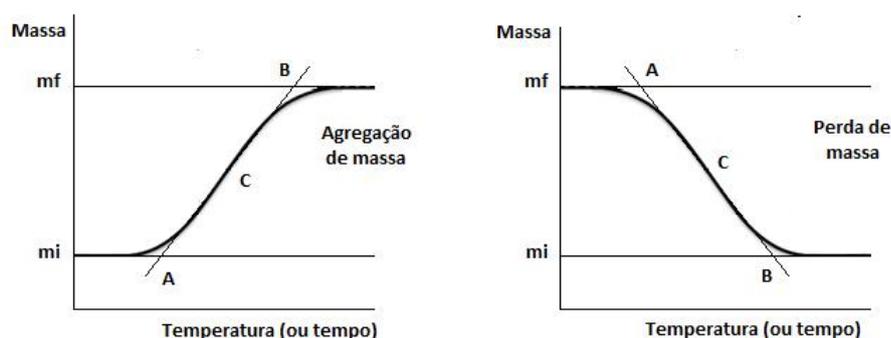


Figura 3.4: Representação da agregação e perda de massa na análise termogravimétrica.

### 3.5 Calorimetria de varredura diferencial (DSC)

O DSC é uma análise térmica feita em conjunto com TGA. Ainda que está baseada em obter informação através da mudança de temperatura. Esta técnica mede a diferença entre as taxas de fluxo de calor da amostra e a referência [28]. O material de referência é simplesmente o cadinho vazio. A curva característica mede o fluxo calor em função da temperatura, a qual distingue principalmente duas transformações; endotérmica e exotérmica. As transformações endotérmicas são representadas com picos negativos, enquanto que as transformações exotérmicas são representadas com picos positivos (ver figura 3.5).

Ambos os picos fazem referência à fusão das regiões cristalinas e à cristalização respectivamente [42].

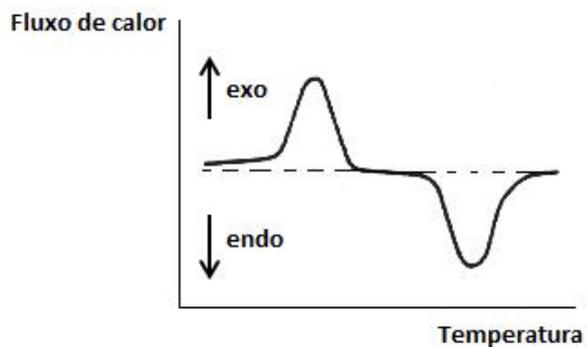


Figura 3.5: Representação dos picos endotérmicos e exotérmicos na curva DSC.

Na figura 3.6 mostra-se um esquema do equipamento para fazer TGA e DSC.

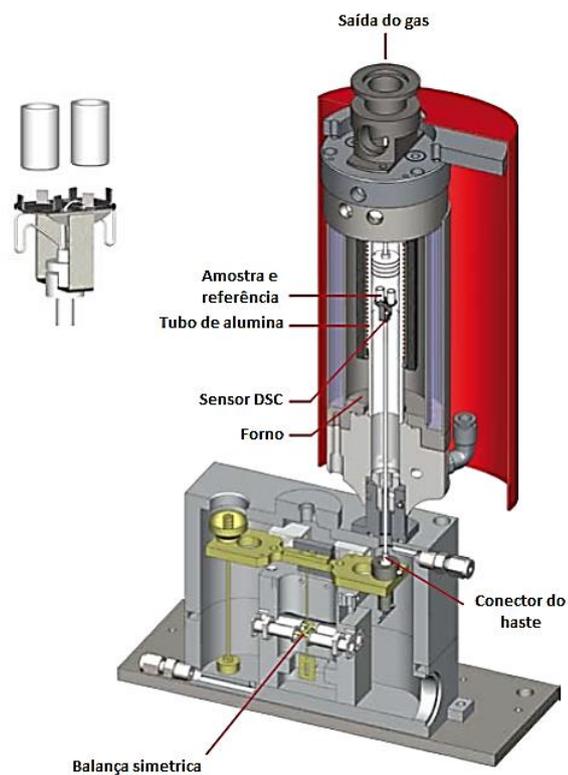


Figura 3.6: Equipamento para fazer TGA e DSC. LabSys TG-DSC [28].

---

## Materiais e métodos

Neste capítulo, serão apresentados os materiais e as metodologias utilizadas para as sínteses e caracterização dos nanocompósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  e  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ .

### 4.1 Síntese dos nanocompósitos

Para a síntese dos nanocompósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  e  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ , foram usadas nanopartículas de óxido de ferro comerciais da Sigma Aldrich com um tamanho médio de 50 nm. O procedimento é descrito abaixo:

1. Aproximadamente 0,10 g de nanopartículas magnéticas são colocadas em um tubo de ensaio e misturadas com 6,0 mL de uma solução ácida de anilina, que pode ser sulfato, cloreto ou nitrato de anilina. As soluções ácidas têm uma concentração de 1 mol/L e a anilina 0.5 mol/L em água. Neste trabalho, as amostras em pó foram sintetizadas numa solução de sulfato de anilina (solução ácida 1M); enquanto que, as amostras líquidas foram sintetizadas em sulfato de anilina (1M e 0.5M) e cloreto de anilina (1M e 2M) a fim de conhecer o papel do hidrogênio.
2. Esta solução é colocada num agitador modelo IKA a 1000 rpm durante 4 h, ao mesmo tempo, eles são irradiados com luz UV (365 nm). Durante o processo é retirada uma amostra cada 30 minutos.
3. Os nanocompósitos são centrifugados, lavados várias vezes com água destilada e acetonitrila até ficar transparente a solução sobrenadante, finalmente secado em estufa ( $\sim 80^\circ\text{C}$ ).

A fim de sintetizar nanocompósitos a diferentes temperaturas para conhecer o papel de esta, usamos um controlador de temperatura modelo Scientific Instruments 9700.

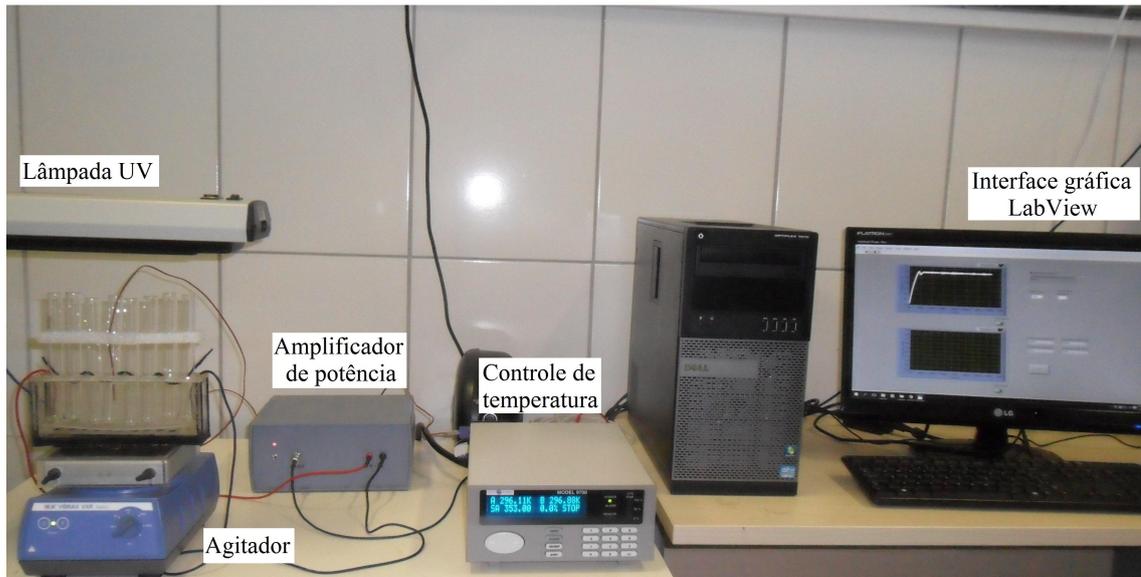


Figura 4.1: Montagem experimental para a síntese dos nanocompósitos.

Porém, a saída de voltagem não é suficiente para atingir as temperaturas desejadas (40, 60 e 80 °C). Foi necessário construirmos um amplificador de potência, o que foi realizado com auxílio das facilidades de oficina eletrônica do DF. Um diagrama esquemático do controle da temperatura é mostrado na figura 4.2

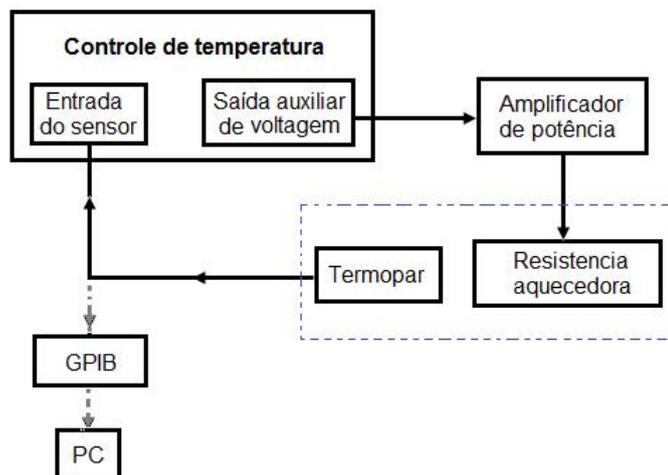


Figura 4.2: Diagrama do controle de temperatura.

A caixa de cor azul pontilhada, representa o porta-amostra onde vão submergidos o termopar, a resistência aquecedora e os tubos de ensaio contendo os nanocompósitos (ver figura 4.3).

O controlador de temperatura gera um sinal de saída de voltagem entre 0 e 10  $V_{DC}$ , que foi usado para controlar o amplificador de potência, que por sua vez alimenta uma

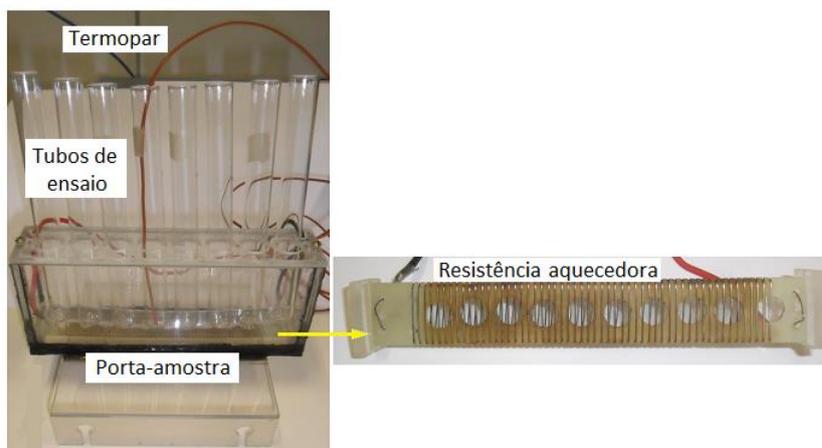


Figura 4.3: Detalhe do porta-amostra.

resistência aquecedora para atingir as temperaturas de trabalho desejadas. A potência máxima que nosso sistema pode liberar é 50 watts.

O sistema pode ser controlado e os dados adquiridos e plotados via GPIB (General Purpose Interface Bus, pelas suas siglas em inglês) A interface de usuário foi desenvolvida em programação LabVIEW 7.1. O software desenvolvido, especialmente para esse trabalho, permite controlar e visualizar os dados de temperatura em função do tempo durante o processo de síntese.

## 4.2 Difractometria de raios-X

A caracterização estrutural das amostras foi realizada usando um difractômetro Shimadzu XRD-7000. Devido que a magnetita e maghemita têm a mesma estrutura cúbica e seus parâmetros de rede são quase idênticos, a identificação de ambas fases mediante este método requiere um tempo de aquisição nos difratogramas maior, para ter mais detalhes nas medidas. Os difratogramas foram obtidos na faixa de  $15^\circ$  a  $80^\circ$  em passos de  $0.02^\circ$  e tempo de aquisição de 5 s por passo.

As identificações de novas fases foram obtidas usando o Software X'Pert HighScore Plus com a ajuda da Base de Estruturas Cristalinas Inorgânicas (ICSD pelas suas siglas em inglês).

Os tamanhos médios de cristalito foram calculados a partir dos difratogramas usando a equação de Scherrer, definida pela equação 4.1

$$D_{DRX} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.1)$$

onde  $D_{DRX}$  é o tamanho médio de cristalito,  $k$  é uma constante que depende da forma da partícula. Neste trabalho assumimos partículas esféricas pelo que se utilizou  $k=1$ ,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente (nosso caso  $k\alpha Cu = 0.1542nm$ ) e  $\beta$  é a largura a meia altura do pico difratado mais intenso localizado em  $2\theta$  [5, 43]. O cálculo de  $\beta$  foi feito mediante o ajuste do pico de maior intensidade a uma função Pseudo-Voigt, que é uma combinação linear de uma função Gaussiana e uma Lorentziana no software Origin Pro.

### 4.3 Medidas das propriedades magnéticas

As medidas de magnetização foram feitas usando um Magnetômetro de Amostra Vibrante modelo MicroSense EV7 do Departamento de Física da UFPE. As curvas de histerese foram feitas a temperatura ambiente com um campo magnético máximo de 17 kOe. O plot de Henkel e a curva  $\Delta m$  foram realizadas a partir das medidas de Magnetização Remanente Isotérmica (IRM) e Magnetização Remanente Desmagnetizante (DCD), para a primeira medida o campo máximo usado foi de 17 kOe, enquanto que para a curva DCD a amostra foi saturada inicialmente com um campo magnético negativo de -17 kOe.

### 4.4 Análises termogravimétrica (TGA) e calorimetria de varredura diferencial (DSC)

As análises termogravimétricas foram realizadas usando o equipamento para fazer medidas TGA e DSC simultaneamente modelo de LabSys Evo de SETARAM do Laboratório de Magnetismo do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco. As análises foram feitas usando cadinhos de platina, porque estes são recomendados quando há presença de um material orgânico. A faixa de temperatura usada foi da temperatura ambiente até 500 °C, a taxa de aquecimento usada foi 10 °C/min sob atmosfera de argônio. Esses parâmetros são suficientes para que a parte orgânica seja consumida.

## 4.5 Modelo

O modelo para ajustar os dados de magnetização em função do tempo e estimar os parâmetros das equações Lotka-Volterra foi desenvolvido no software Matlab, devido a que tem uma série de ferramentas para resolver numericamente equações diferenciais ordinárias usando um de seus solucionadores mais simples como ode45, que está baseado no método de Runge-Kutta.

## Resultados experimentais

### 5.1 Difração de raios X

Nesta seção discutiremos a caracterização estrutural de nossas amostras através de medidas de difração de raios X usando um difratômetro Shimadzu XRD-7000. As amostras caracterizadas são nanocompósitos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  e  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  tratados a 40, 60 e 80 °C sob irradiação UV (365 nm) para diferentes tempos de síntese. Para cada temperatura há sete amostras cujos tempos de reação variam entre 30 min e 210 min em intervalos de tempo de 30 minutos entre uma e outra.

#### 5.1.1 Composição amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$

De acordo com os resultados mostrados nas figuras 5.2, 5.5 e 5.6, as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  são cristalinas exceto para amostra de 80 °C e após de 60 min de reação. Veremos mais adiante, nas discussões das medidas de TGA na seção 5.2.1, que a polimerização é favorecida pelo calor e pelo tempo de reação. A difração de raios X mostra que as nanopartículas dos óxidos podem sofrer transformações mais profundas com o calor e o tempo de reação.

A distinção de magnetita/maghemita pela difração de raios X não é trivial, uma vez que ambas apresentam estruturas muito semelhantes.

Uma indicação que ocorre a transformação magnetita-maghemita ou a reação inversa pode ser evidenciada pelo monitoramento dos picos (511) e (440) conforme resultados mostrados no trabalho de Wonbaek et al [44].

De acordo com [44], para a magnetita pura o pico seria em 57,0° enquanto que para maghemita pura o pico seria em 57,3 °, conforme ilustrado na figura 5.1.

Segundo o trabalho de Wonbaek [44], seria então possível avaliar a transformação magnetita/maghemita/magnetita monitorando o deslocamento dos picos.

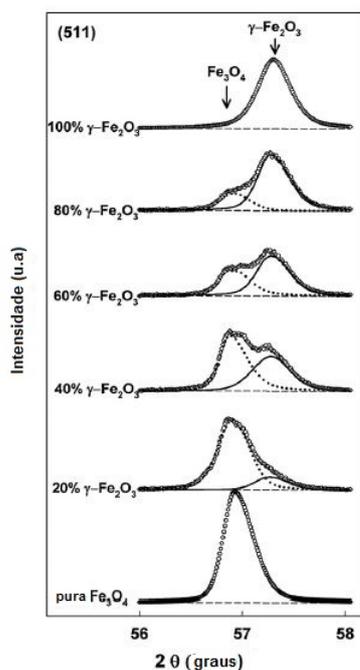


Figura 5.1: DRX do pico (511) obtido para uma amostra comercial de magnetita e maghemita [44].

Para as amostras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  tratadas sob UV a  $60^\circ\text{C}$  (figura 5.2) foi observado um pequeno deslocamento para a esquerda com o tempo de reação.

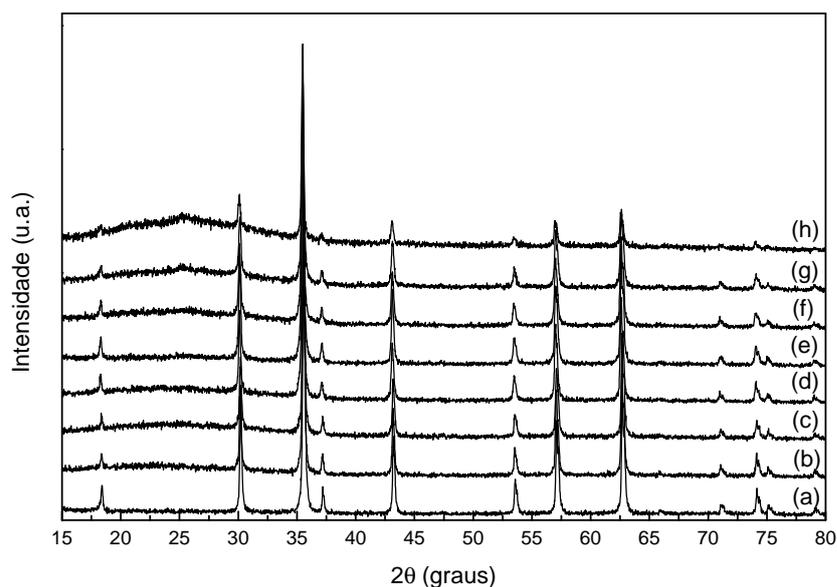


Figura 5.2: DRX para amostras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  tratadas a  $60^\circ\text{C}$  sob irradiação UV (365 nm) para diferentes tempos de exposição. (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pura, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e) 120 min, (f) 150 min, (g) 180 min, (h) 210 min.

Para a magnetita pura o pico do plano (511) está localizado em  $57.12^\circ$ , o que significa que o oxido inicial já continha uma fração de maghemita. Os ângulos correspondentes

para o pico 511, mostrado na figura 5.3 para os nanocompósitos sintetizados cada meia hora de reação começando em 30 minutos são  $2\theta = 57.08^\circ$ ,  $57.08^\circ$ ,  $57.02^\circ$ ,  $57.02^\circ$ ,  $57.0^\circ$ ,  $57.04^\circ$ ,  $56.96^\circ$ . Estes resultados indicam o consumo da fase inicial da maghemita.

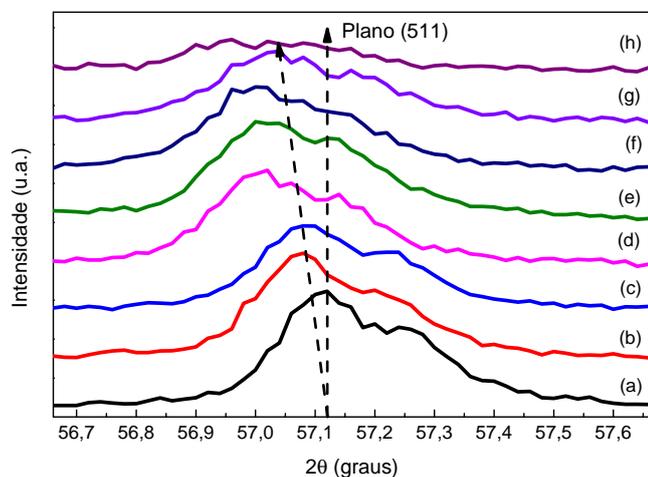


Figura 5.3: Detalhe do pico (511) nos difratogramas para as amostras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  tratadas a  $60^\circ\text{C}$  sob irradiação UV (365 nm) para diferentes tempos de exposição. (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pura, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e) 120 min, (f) 150 min, (g) 180 min, (h) 210 min.

A figura 5.4 mostra que o pico (440) para a magnetita pura está localizado em  $62.70^\circ$ , enquanto que para os nanocompósitos está em  $2\theta = 62.67^\circ$ ,  $62.67^\circ$ ,  $62.58^\circ$ ,  $62.61^\circ$ ,  $62.58^\circ$ ,  $62.62^\circ$ ,  $62.58^\circ$ . Esses resultados confirmam o anterior.

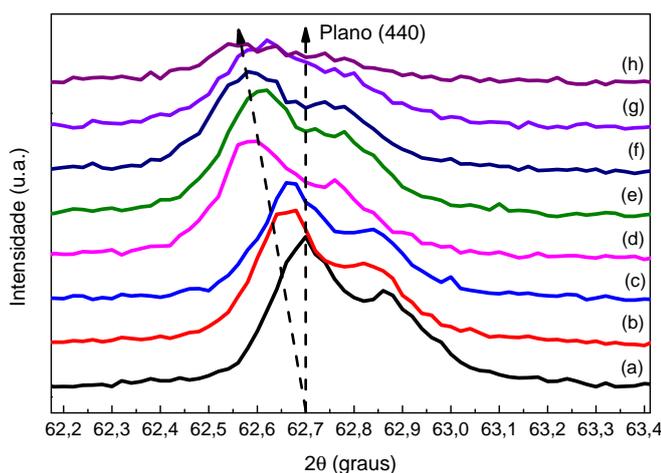


Figura 5.4: Detalhe do pico (440) nos difratogramas para amostras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  tratadas a  $60^\circ\text{C}$  sob irradiação UV (365 nm) para diferentes tempos de exposição. (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pura, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e) 120 min, (f) 150 min, (g) 180 min, (h) 210 min.

A figura 5.5 mostra DRX para amostras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  tratadas a  $40^\circ\text{C}$  sob irradiação UV (365 nm). Não houve deslocamento detectáveis dos picos, indicando que o calor

não seria suficiente para uma transformação.

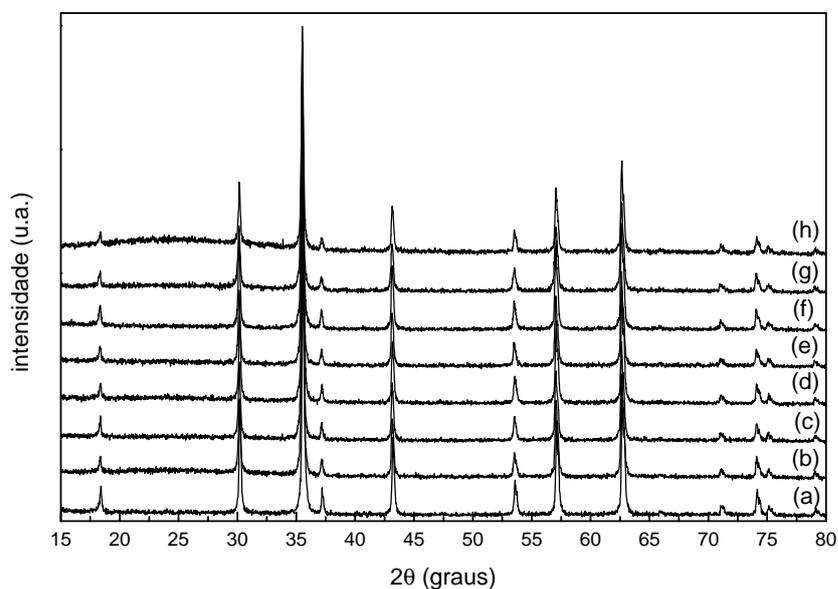


Figura 5.5: DRX para amostras de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI tratadas a 40 °C sob irradiação UV (365 nm) para diferentes tempos de exposição. (a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pura, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e) 120 min, (f) 150 min, (g) 180 min, (h) 210 min.

A figura 5.6 mostra o DRX para as amostras Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI tratadas a 80 °C. Após uma hora de reação as nanopartículas tornam-se amorfas. Mais adiante na secção 5.3.1, veremos que esses resultados se refletem na magnetização dos nanocompósitos.

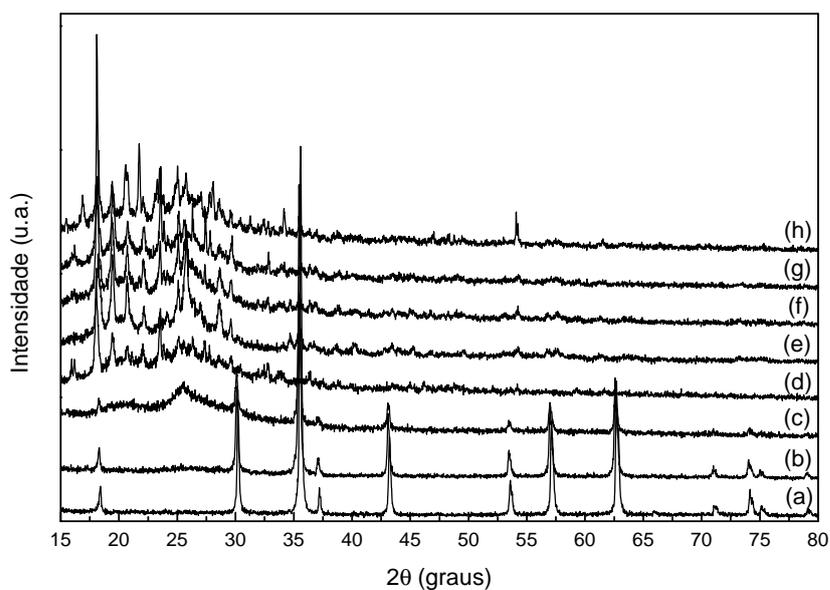


Figura 5.6: DRX para amostras de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI tratadas a 80 °C sob irradiação UV (365 nm) para diferentes tempos de exposição. (a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pura, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e) 120 min, (f) 150 min, (g) 180 min, (h) 210 min.

### 5.1.2 Composição amostra $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$

Os difratogramas das figuras 5.7, 5.9 e 5.10 mostram que as nanopartículas de  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  são cristalinas, exceto as amostras de 80 °C após de 60 min de reação. A diferença dos nanocompósitos fabricados com magnetita, estas amostras ficavam mais rapidamente esverdeada durante o processo de síntese, indicando um processo de polimerização mais acelerado. Estes resultados serão confirmados mais adiante nas discussões das medidas de TGA na seção 5.2.1.

A figura 5.7 mostra o DRX para as amostras de  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  tratadas a 60 °C.

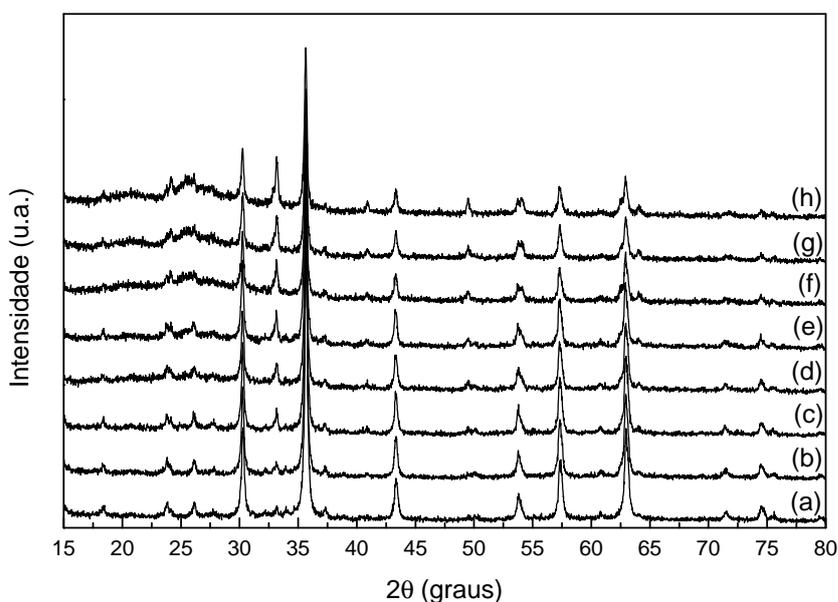


Figura 5.7: DRX para amostras de  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  tratadas a 60 °C sob irradiação UV (365 nm) para diferentes tempos de exposição. (a)  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  pura, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e) 120 min, (f) 150 min, (g) 180 min, (h) 210 min.

Não foi observado um deslocamento significativo, mas com o incremento no tempo de síntese, aparecem dois novos picos ao redor de 33° e 50° referente a uma nova fase cristalina, que foi atribuída a hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ICSD:15840). A indexação de esta fase é mostrada na figura 5.8. Isso confere o fato que a maghemita sometida ao calor se transforma em hematita.

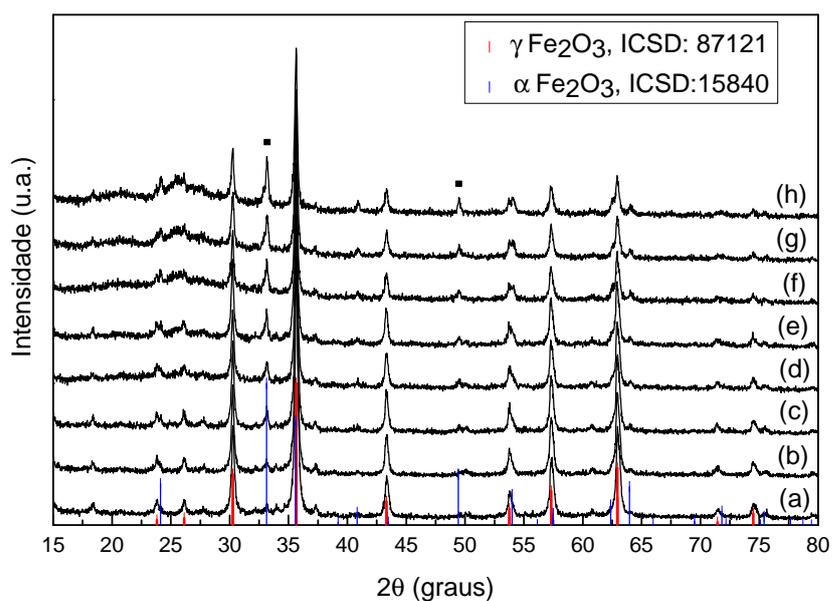


Figura 5.8: DRX dos nanocompósitos  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  sob irradiação UV a 60 °C. (a)  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  pura, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e) 120 min, (f) 150 min, (g) 180 min, (h) 210 min. Em destaque os picos referentes a nova fase cristalina.

A figura 5.9 mostra o DRX para as amostras de  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  tratadas a 40 °C. Não foram observadas mudanças significativas na composição e estrutura das nanopartículas de óxidos.

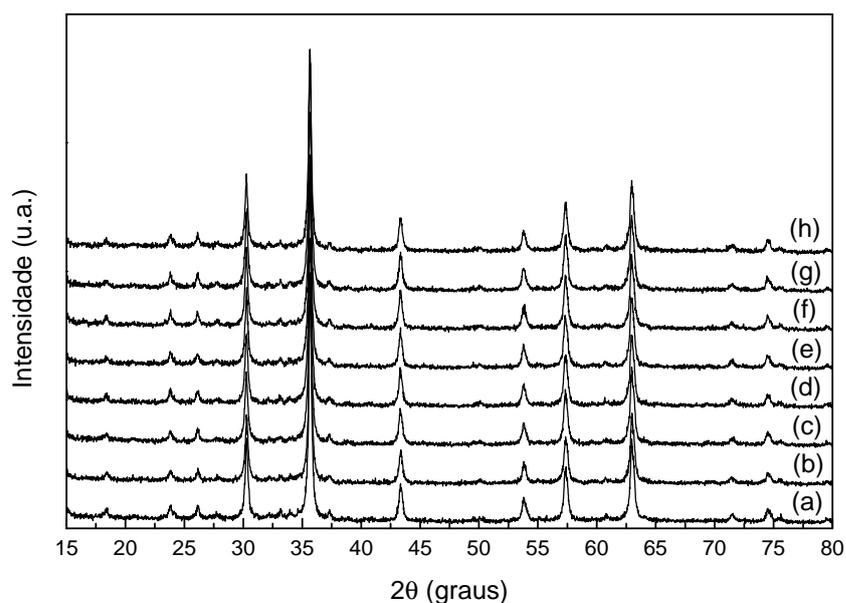


Figura 5.9: DRX para amostras de  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  tratadas a 40 °C sob irradiação UV (365 nm) para diferentes tempos de exposição. (a)  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  pura, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e) 120 min, (f) 150 min, (g) 180 min, (h) 210 min.

A figura 5.10 mostra o DRX para amostras de  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  tratadas a 80 °C. Após uma hora de reação as nanopartículas tornam-se amorfas.

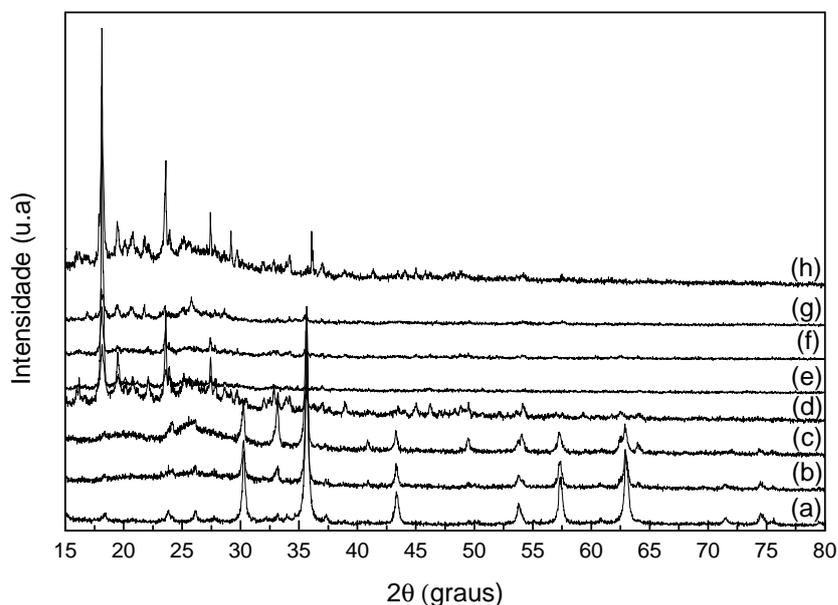


Figura 5.10: DRX para amostras de  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  tratadas a 80 °C sob irradiação UV (365 nm) para diferentes tempos de exposição. (a)  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  pura, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e) 120 min, (f) 150 min, (g) 180 min, (h) 210 min.

### 5.1.3 Tamanho das nanopartículas

Usamos a equação de Scherrer para calcular o tamanho médio de cristalito ( $D_{DRX}$ ) para as amostras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  puras e para os nanocompósitos sintetizadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sob UV a diferentes temperaturas. Os resultados são mostrados na tabela 5.1 e 5.2.

Tabela 5.1: Tamanho médio do cristalito estimado através dos DRX para os nanocompósitos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  com diferentes tempos de síntese sob UV (365 nm) e sob aquecimento.

Tamanho médio do cristalito para $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ (nm)			
	40 °C	60 °C	80 °C
Pura	45,46 ± 1,12		
30 min	45,07 ± 1,24	45,25 ± 1,27	44,17 ± 1,17
60 min	43,98 ± 1,22	44,86 ± 1,36	Amorfo
90 min	45,80 ± 1,27	44,53 ± 1,36	Amorfo
120 min	43,88 ± 1,14	42,87 ± 1,16	Amorfo
150 min	45,25 ± 1,19	42,82 ± 1,39	Amorfo
180 min	40,37 ± 1,20	40,49 ± 1,48	Amorfo
210 min	45,84 ± 1,55	39,65 ± 0,77	Amorfo

Tabela 5.2: Tamanho médio do cristalito estimado através dos DRX para os nanocompósitos de  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  com diferentes tempos de reação sob UV (365 nm) e sob aquecimento.

Tamanho médio do cristalito para $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ (nm)			
	40 °C	60 °C	80 °C
Pura	33,65 ± 1,08		
30 min	31,52 ± 0,99	35,42 ± 1,06	36,95 ± 1,72
60 min	31,05 ± 0,99	35,28 ± 1,04	Amorfo
90 min	32,61 ± 1,03	37,24 ± 1,28	Amorfo
120 min	31,85 ± 0,99	36,68 ± 1,11	Amorfo
150 min	32,28 ± 1,01	37,85 ± 1,74	Amorfo
180 min	31,64 ± 0,94	35,39 ± 1,59	Amorfo
210 min	32,44 ± 1,04	35,52 ± 0,90	Amorfo

Não há variações significativas do tamanho para  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  indicando que as transformações quando ocorrem o fazem sem alterações de tamanho considerável. O resultado é diferente do trabalho de A.C.V de Araújo [1] onde claramente o tamanho varia com o tempo de reação. Veja tabela 5.11.

Sample	Average crystallite size, $D_c$ (nm)		
	$\text{HNO}_3/\text{aniline}$	$\text{HCl}/\text{aniline}$	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{aniline}$
Pure $\text{Fe}_3\text{O}_4$	25,38	25,38	25,38
$\text{PANI-Fe}_3\text{O}_4$ 1 h	24,20	24,31	26,00
$\text{PANI-Fe}_3\text{O}_4$ 2 h	24,97	23,90	23,78
$\text{PANI-Fe}_3\text{O}_4$ 3 h	25,15	24,20	22,59
$\text{PANI-Fe}_3\text{O}_4$ 4 h	19,91	11,22	14,12

Figura 5.11: Tamanho de cristalito obtido por DRX para magnetita pura e nanocompósitos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  após de 1 h, 2 h, 3 h e 4 h sob irradiação UV [1].

Existem três diferenças básicas que podem explicar a diferença entre os resultados desse trabalho e o da referência [5]. Podemos comparar somente com os resultados de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  uma vez que o nanocompósito  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  não foi estudado naquele trabalho.

- A síntese do óxido de Fe, em nosso trabalho usamos magnetita comercial. A do trabalho [5] foi sintetizada em laboratório mediante uma suspensão de  $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$  em uma solução de NaOH, depois, a mistura foi colocada sob ultrassom durante 40 minutos a temperatura ambiente. Com isto foi obtido um precipitado magnético preto de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  o qual é lavado pelo menos três vezes em uma solução de ácido clorídrico ( $0,01 \text{ mole L}^{-1}$ ), centrifugado e secado mediante um rotoevaporador.

- A radiação UV é diferente. No trabalho de A.C.V de Araújo foi usada uma “lâmpada antiga”. Neste trabalho usamos uma lâmpada modelo Cole-Parmer 97620-42 que emite UV puro com comprimento de onda de 365 nm.
- Neste trabalho o volume das nanopartículas é oito vezes maior.

De acordo com os nanocompósitos  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  tratados a 60 °C, há um leve aumento no tamanho de cristalito com o tempo de síntese, assim como com o aumento na temperatura. Segundo o trabalho de Belin et al [45], é possível explicar o aumento de óxidos de Fe através de mecanismos que implicam a energia superficial, a distribuição granulométrica e coalescência das partículas. Estudos mais detalhados e com equipamentos apropriados seriam necessários para verificar se um fenômeno semelhante ocorreria em nosso sistema.

## 5.2 Análise térmica

Para conhecer as transições que os nanocompósitos experimentam quando estão sob aquecimento e para estimar a quantidade do polímero em uma amostra, foram realizadas análises termogravimétricas (TGA) e de calorimetria de varredura diferencial (DSC). Os termogramas foram realizados sob uma atmosfera de Ar, uma faixa de temperatura entre a temperatura ambiente até 500 °C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Essa temperatura é suficiente para ter conhecimento de quando começa a degradação da PANI.

### 5.2.1 Análise TGA

A figura 5.12 mostra os termogramas para os nanocompósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  e  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  sintetizados sob UV em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e 60 °C, para os tempos de síntese (30, 90, 150 e 210 min). Ambos termogramas exibem comportamentos semelhantes em termos de eventos de perda de massa.

A perda de massa inicial, em torno de 50 a 100 °C, pode ser associada à perda de água residual no material por evaporação [5]. A segunda perda se desenvolve numa faixa de 100 a 300 °C, que é devida a perda de compostos voláteis ligados principalmente à cadeia de PANI [5,46]. A perda de massa entre 300 e 500 °C é associada à degradação da PANI [5]. Esta faixa de até 500 °C é suficiente para estimar a quantidade de polímero sintetizado em cada nanocompósito.

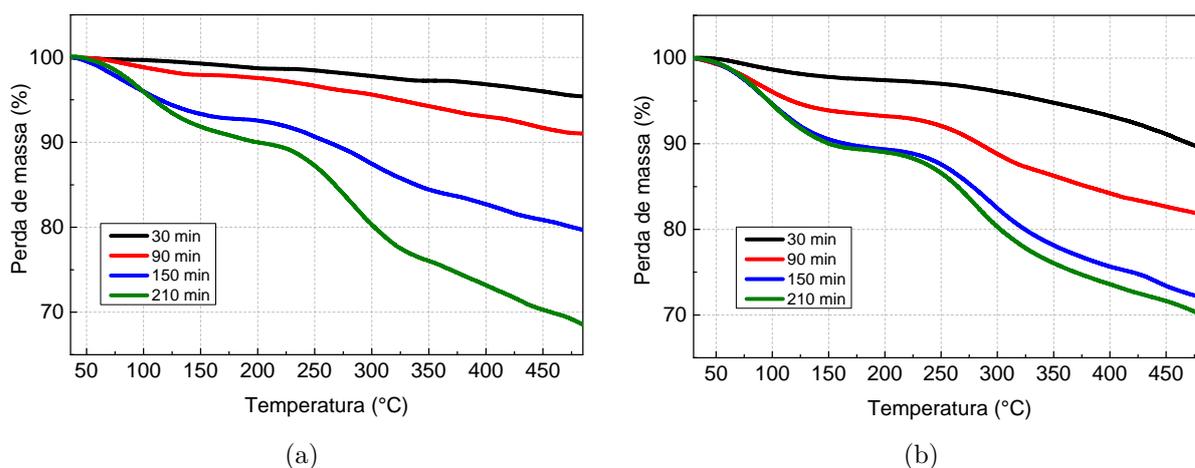


Figura 5.12: Termogramas para os nanocompósitos sob UV a 60 °C. (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  (b)  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ .

Os percentuais estimados da perda de massa nos nanocompósitos são mostrados na tabela 5.3.

Tabela 5.3: Perda percentual aproximada de material polimérico nos nanocompósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  e  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ .

Amostra	Perda percentual aproximada de material orgânico (%)	
	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$	$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$
30 min	4,58	10,91
90 min	8,95	18,81
150 min	20,26	28,63
210 min	31,44	30,94

Como esperado, de forma geral, as quantidades de polímero que recobre o material magnético aumentam com o incremento no tempo de síntese.

A perda para os tempos iniciais ocorre de maneira mais pronunciada para  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ . Este fato está coerente com o modelo apresentando no trabalho [1], onde a polimerização se dá com a redução do  $\text{Fe}^{+3}$  da maghemita, transformando-o em  $\text{Fe}^{+2}$ . A maghemita provocaria uma polimerização mais eficiente. Os resultados corroboram o que foi observado durante as reações químicas para a produção do nanocompósito: as amostras  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  ficavam mais rapidamente esverdeada, indicando uma polimerização mais pronunciada que  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ .

Esses resultados de perda de massa podem ser ainda corroborados com as curvas de magnetização para as amostras sintetizadas a 60 °C no item 5.3.1. A magnitude da magne-

tização diminui consideravelmente com tempo de reação. Isso se deve também ao aumento da contribuição da polianilina para a massa, sem contribuir de forma considerável com o momento magnético total.

### 5.2.2 Análise DSC

Nesta seção serão apresentados os resultados correspondentes à análise DSC para os nanocompósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  e  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ , sintetizados a  $60^\circ\text{C}$  sob UV, as mesmas analisadas no TGA.

#### 5.2.2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$

A figura 5.13 mostra que os nanocompósitos com 30 min e 90 min de síntese não tem presença de transformações endotérmicas.

De acordo com as amostras sintetizados a 150 e 210 min, se apresenta dois picos endotérmicos, para o primeiro nanocompósito estes picos se encontram em torno de  $77^\circ\text{C}$  e  $270^\circ\text{C}$ ; enquanto que para o segundo estão em torno de  $90^\circ\text{C}$  e  $267^\circ\text{C}$ . De acordo com o trabalho de Coelho [47], o primeiro pico endotérmico é atribuído à perda da água que é fisicamente adsorvida na superfície dos materiais. Comparando as faixas de temperatura com as análises TGA para as mesmas amostras, o segundo pico pode ser atribuído tanto para a perda de produtos de baixa massa molecular que não foram eliminados pelo processo de lavagem, quanto para a degradação da polianilina [5].

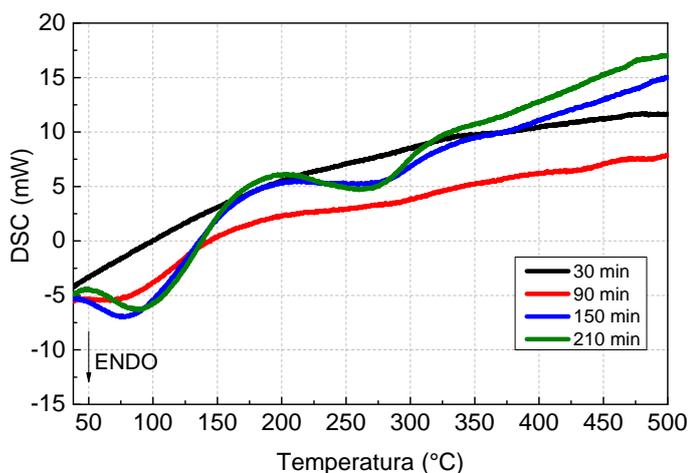


Figura 5.13: Medida DCS para os nanocompósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  sob UV a  $60^\circ\text{C}$ .

Vale a pena ressaltar que a aparição dos picos endotérmicos é mais notória com o tempo reação.

### 5.2.2.2 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$

A figura 5.14 mostra que a partir de 90 min de síntese temos transformações endotérmicas, a diferença dos nanocompósitos sintetizados com magnetita, os quais tiveram presença dessas transformações para 30 e 90 min de síntese. Isto pode sugerir que os picos estão relacionados com o processo de polimerização devido a que aparecem depois de certo tempo de reação; além disso, há que ter em conta que para as amostras  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  a polimerização ocorreu mais rapidamente no início, fato que foi evidenciado pela cor durante a reação e pela análise TGA mostrado na seção 5.2.1.

Para as amostras  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  com tempos de síntese de 90, 150 e 210 min temos que o primeiro pico endotérmico tem um deslocamento para direita, encontrando-se em 88, 97 e 99 °C; enquanto que o segundo pico estão ao redor de 281, 283 e 279 °C respectivamente.

De forma semelhante aos nanocompósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  sintetizadas a 60 °C, o primeiro pico endotérmico é associado a perda de água, enquanto que o segundo pico é atribuído à decomposição do polímero.

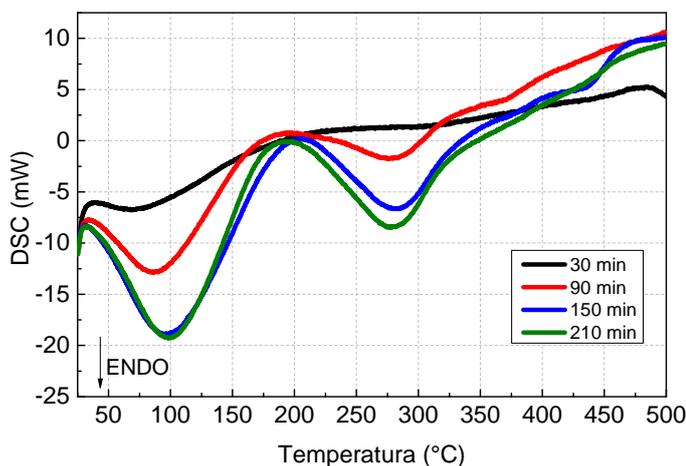


Figura 5.14: Medida DCS para os nanocompósitos  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  sob UV a 60 °C.

## 5.3 Caracterização magnética

Esta seção será dividida em quatro partes. Na primeira parte serão discutidos os resultados correspondentes ao comportamento magnético dos nanocompósitos, (pó),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$

e  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  mediante as curvas de histerese.

Na segunda parte faremos a avaliação das interações magnéticas que estão associados ao plot de Henkel e a curva  $\Delta m$ .

Na terceira parte foram feitas medidas de remanências entre 100 e 300 K para ver as mudanças nas transições de fases, que depende da interação entre os íons de  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$ .

Por último, foram realizadas medidas de magnetização para amostras líquidas com ácidos e concentrações distintos, a fim de avaliar a influência desses parâmetros no magnetismo das amostras. Todas as medidas foram realizadas usando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), modelo MicroSense-EV7.

### 5.3.1 Curvas de magnetização - histerese

Foram realizadas curvas de histerese a temperatura ambiente para os nanocompósitos sintetizados em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em temperaturas controladas de 40, 60 e 80 °C sob UV. Para cada temperatura foram obtidas sete amostras ao longo de 210 min de reação, uma a cada meia hora.

Para ter uma referência das propriedades magnéticas de nossos nanocompósitos, podemos comparar os resultados obtidos com os mostrados na tabela 5.4.

Tabela 5.4: Propriedades magnéticas de alguns óxidos de ferro. Modificada de [9]

Oxido	$T_c^a, T_M^b$	Estrutura	$\sigma_s^c$ $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$	$K_{eff}^d$ $\text{Jm}^{-3}$	$\lambda^e$	$B_{eff}^f$	
						295 K	4 K
<b>Hematita</b>	956 $T_c$	Fracamente ferromagnética	0,3	$1 - 6 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^{-6}$	51,8	54 2
<b>Magnetita</b>	260 $T_M$	Antiferromagnética					
	850 $T_c$	Ferrimagnética	92-100	$10^4 - 10^5$	$35 \cdot 10^{-6}$		
<b>Maghemita</b>	120	Transição Verwey					
		Ferrimagnética	60-80	$10^5$	$8 \cdot 10^{-6}$	50	52,6

<sup>a</sup> $T_c$ : temperatura de Curie.

<sup>b</sup> $T_M$ : temperatura de Morin.

<sup>c</sup> $\sigma_s$ : magnetização de saturação a 300 K

<sup>d</sup> $K_{eff}$ : constante de anisotropia.

<sup>e</sup> $\lambda$ : constante de magneto-restrição.

<sup>f</sup> $B_{hf}$ : campo magnético hiperfino.

5.3.1.1  $Fe_3O_4/PANI$ 

Para as amostras sintetizadas a 40 °C foi observado um comportamento oscilatório na magnetização máxima  $M_{max}$  (ver figura 5.15).

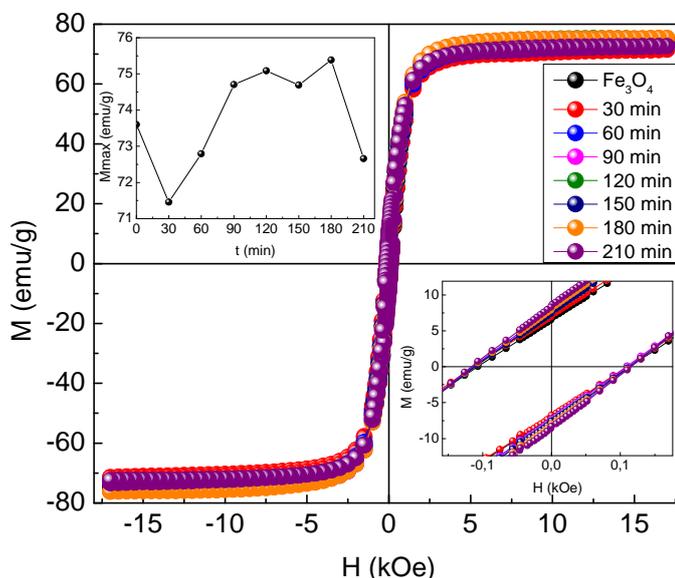


Figura 5.15: Curvas de magnetização para os nanocompósitos de  $Fe_3O_4/PANI$  preparados em uma solução ácida de sulfato de anilina sob UV (365 nm) a 40 °C para diferentes tempos de síntese.

As oscilações são de menor amplitude se comparada ao trabalho da referência [5] e não há uma queda inicial elevada da magnetização, indicando que não houve formação considerável de hematita. Esse comportamento já era esperado uma vez que a temperatura ambiente não favorece a formação de hematita. As pequenas oscilações são provavelmente a formação de uma fração oscilante de magnetita-maghemita-magnetita, conforme modelo sugerido no trabalho [1].

As curvas de histerese dos nanocompósitos sintetizados a 60 °C sob UV mostram um decréscimo acentuado da magnetização com o tempo de reação (figura 5.16), muito provavelmente indicando uma transformação parcial em hematita.

Para os nanocompósitos sintetizados a 80 °C sob UV (figura 5.17) se apresenta uma diminuição significativa na magnetização máxima  $M_{max}$ , a partir de 60 min de reação, de duas ordens de grandeza. Os valores para 30 e 60 min são divididos por um fator de 100 para serem mostrados na mesma escala. A curva  $M_{max}$  vs. tempo tende a um valor constante mostrando que muito provavelmente o material transforma-se em hematita para tempos maiores de reação. Isto confirma o fato que o calor favorece a formação

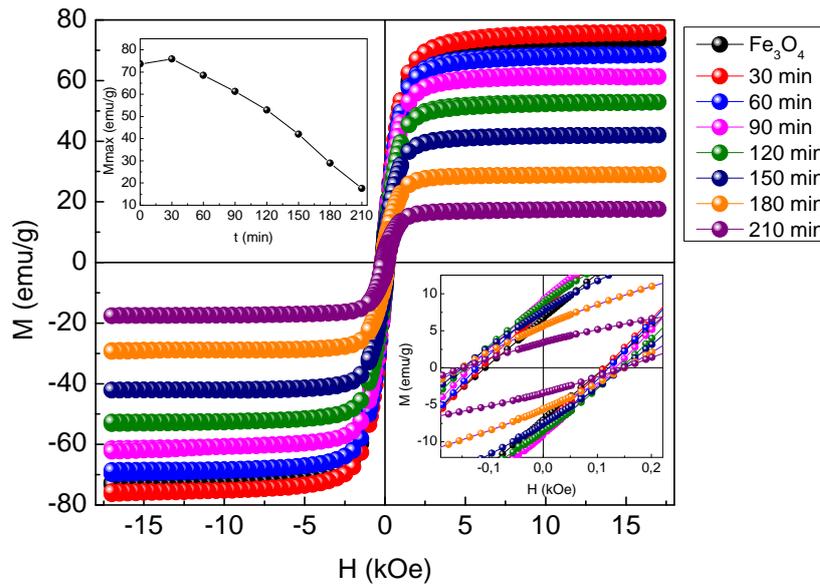


Figura 5.16: Curvas de magnetização para os nanocompósitos de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI preparados em uma solução ácida de sulfato de anilina sob UV (365 nm) a 60 °C para diferentes tempos de síntese.

direta de hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), que é uma fase mais estável. Sendo porém numa temperatura bem mais baixa do que reportada na literatura, de centenas de graus Celsius [48]. Isso indicaria que a polimerização poderia atuar como catalizadora desta reação quando realizada a 80 °C.

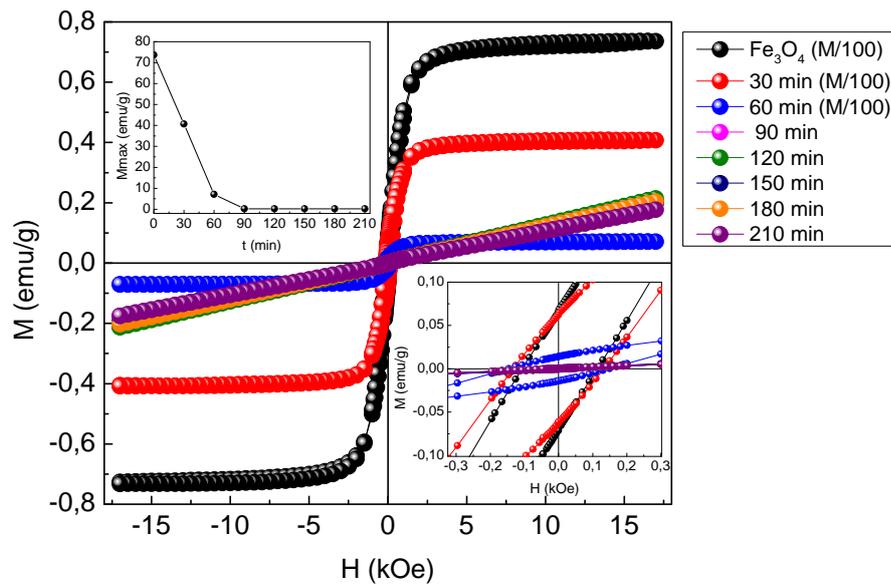


Figura 5.17: Curvas de magnetização para os nanocompósitos de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI preparados em uma solução ácida de sulfato de anilina sob UV (365 nm) a 80 °C para diferentes tempos de síntese.

Em resumo, a tabela 5.5 mostra a magnetização máxima ( $M_{max}$ ), a magnetização remanente ( $M_r$ ) e campo coercitivo ( $H_c$ ) para a magnetita pura e os nanocompósitos  $Fe_3O_4/PANI$ , pode se ver o que comportamento oscilatório da  $M_{max}$  corresponde aos nanocompósitos tratados a 40 °C sob UV. Para 60 e 80 °C  $M_{max}$  diminui consideravelmente chegando a duas ordens de grandeza para 80 °C.

A magnetização remanente,  $M_r$ , e o campo coercitivo,  $H_c$ , estão relacionados com o tamanho das partículas e ao deslocamento das paredes de domínio. Para as amostras tratadas a 40 °C parece aumentar ligeiramente com o tempo de síntese. Para 60 e 80 °C as mudanças são mais pronunciadas.

Tabela 5.5: Valores de  $M_{max}$ ,  $M_r$  e  $H_c$  para a magnetita pura e para os nanocompósitos  $Fe_3O_4/PANI$  sob UV.

Amostra	Tempo sob UV (min)	$M_{max}$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$H_c$ Oe
$Fe_3O_4$	0	75	7,02	106
$Fe_3O_4/PANI$ 40 °C	30	71,46	7,26	108,40
	60	72,79	7,79	104,25
	90	74,71	7,89	108,33
	120	75,08	7,73	112,71
	150	74,69	7,76	111,79
	180	75,39	8,23	113,16
	210	72,66	8,64	114,19
$Fe_3O_4/PANI$ 60 °C	30	75,91	8,30	113,39
	60	68,55	8,99	120,77
	90	61,26	9,24	132,87
	120	52,89	8,88	142,65
	150	42,01	7,76	147,05
	180	28,95	5,72	150,46
	210	17,55	3,47	147,55
$Fe_3O_4/PANI$ 80 °C	30	40,73	6,41	132,54
	60	7,09	1,45	150
	90	0,20	$4,22 \cdot 10^{-4}$	23,65
	120	0,21	$1,43 \cdot 10^{-4}$	4,73
	150	0,20	$5,48 \cdot 10^{-4}$	26,47
	180	0,20	$3,89 \cdot 10^{-4}$	22,05
	210	0,18	$11,68 \cdot 10^{-4}$	33,49

Durante o processo de síntese dos nanocompósitos observa-se que a solução torna-se verde indicando a formação de polianilina. Não foi possível indexar outra fase nos difratogramas. No entanto foi observado que após de 60 min de reação para as amostras tratadas a 80 °C mostram uma fase amorfa.

Como foi mencionado anteriormente, uma diferença básica entre os resultados deste trabalho e o da referência [5] é o tamanho das partículas. Neste trabalho o volume das partículas é quase oito vezes maior e razão volume/superfície é 2 vezes maior.

No trabalho de Chernyshova et al [49] é mostrado que a reatividade depende do tamanho e da razão superfície volume, o tamanho pode afetar a estequiometria e estrutura tanto da superfície dos nanocristais ou no interior.

Das medidas magnéticas não podemos aferir qual ou quais parâmetros seriam responsáveis pelas alterações da magnetização, mas é muito provável que mudanças internas das nanopartículas, como a estrutura e o número de oxidação de ferro poderiam ser os fatores predominantes.

### 5.3.1.2 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$

Para as amostras sintetizadas a 40 °C foi observado um comportamento oscilatório de  $M_{max}$ , de forma semelhante aos nanocompósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  sintetizadas a 40 °C (ver figura 5.18).

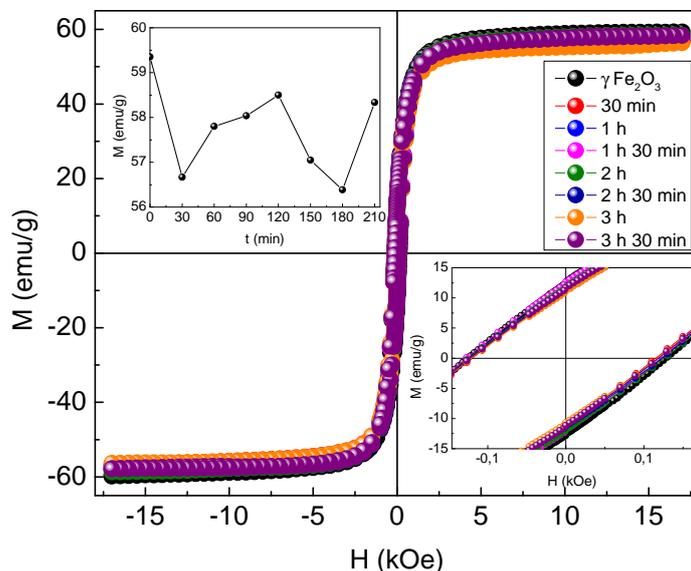


Figura 5.18: Curvas de magnetização para os nanocompósitos de  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  preparados em uma solução ácida de sulfato de anilina sob UV (365 nm) a 40 °C para diferentes tempos de síntese.

As curvas de histerese dos nanocompósitos sintetizados a 60 °C sob UV mostram um decréscimo acentuado da magnetização com o tempo de reação (figura 5.19), indicando, muito provavelmente, uma transformação parcial em hematita. Esse resultado é confirmado pela DRX na secção 5.1.2, figura 5.8.

Podemos dizer que essa mudança na magnetização é favorecida pela temperatura de síntese e o tempo de reação.

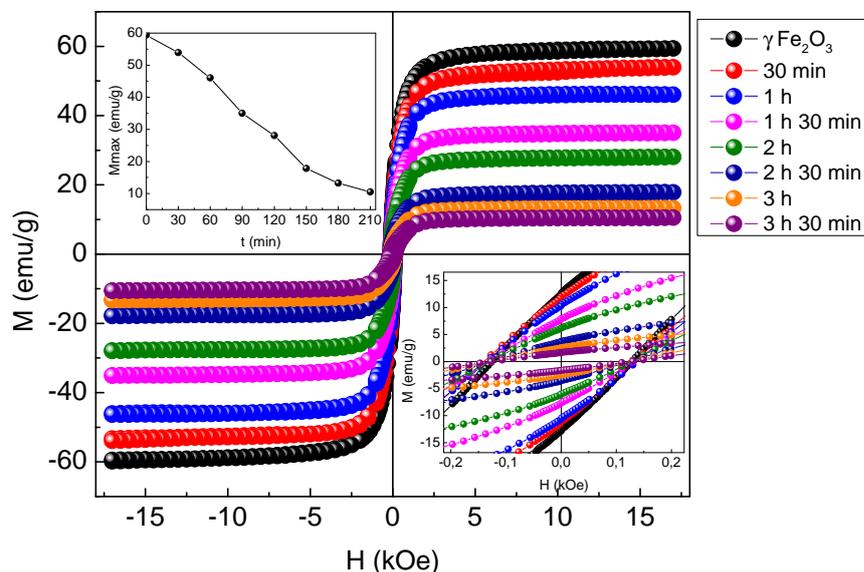


Figura 5.19: Curvas de magnetização para os nanocompósitos de  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  preparados em uma solução ácida de sulfato de anilina sob UV (365 nm) a 60 °C para diferentes tempos de síntese.

A figura 5.20 mostra os nanocompósitos sintetizados a 80 °C sob UV. A magnetização máxima muda duas ordens de grandeza a partir de 60 min de reação. Os valores para 30 e 60 min são divididos por um fator de 10 para ser mostrados na mesma escala.

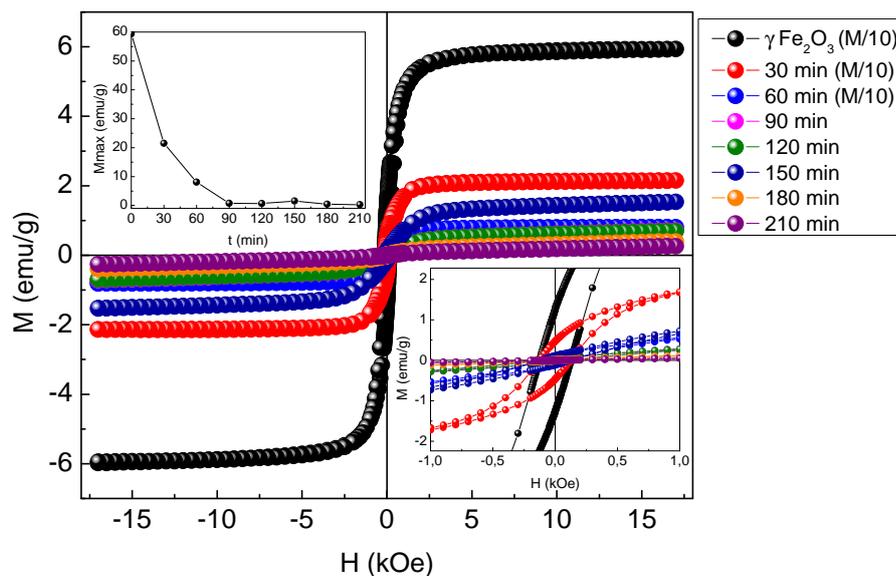


Figura 5.20: Curvas de magnetização para os nanocompósitos de  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  preparados em uma solução ácida de sulfato de anilina sob UV (365 nm) a 80 °C para diferentes tempos de síntese.

Em resumo, a tabela 5.6 mostra a magnetização máxima ( $M_{max}$ ), a magnetização remanente ( $M_r$ ) e campo coercivo ( $H_c$ ) para a maghemita pura e os nanocompósitos  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PAni}$ .

Para 40 °C,  $M_{max}$  apresenta um comportamento oscilatório; semelhante a amostra  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{-PAni}$ . Para 60 e 80 °C  $M_{max}$  diminuem com o tempo de reação. Esse decréscimo é mais pronunciado para a temperatura mais elevada.

Tabela 5.6: Valores de  $M_{max}$ ,  $M_r$  e  $H_c$  para a magnetita pura e para os nanocompósitos  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  sob UV.

Amostra	Tempo sob UV (min)	$M_{max}$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$H_c$ Oe
$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$	0	59,35	12,50	130
$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI 40 °C}$	30	56,67	11,19	115,15
	60	57,80	11,78	118,69
	90	58,04	12,30	122,07
	120	58,50	11,64	125,61
	150	57,04	11,46	122,91
	180	56,38	10,91	118,11
	210	58,33	11,39	118,90
$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI 60 °C}$	30	53,92	11,96	133,09
	60	46,06	10,53	137,04
	90	35,04	7,91	130,39
	120	28,03	6,24	126,71
	150	17,83	3,70	123,83
	180	13,21	2,54	125,53
	210	10,52	1,68	125,53
$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI 80 °C}$	30	21,47	4,59	126,77
	60	8,10	1,14	123,22
	90	0,71	0,044	119,55
	120	0,69	0,040	116,49
	150	1,53	0,101	116,67
	180	0,40	0,015	106,77
	210	0,26	$6,33 \cdot 10^{-3}$	91,61

Do ponto de vista do equilíbrio termodinâmico a maghemita está mais próxima da hematita. Em ordem crescente de estabilidade temos magnetita/maghemita/hematita. Temos então uma competição entre a tendência a formação de hematita (DRX figura 5.8), que levaria a uma magnetização mais baixa, e a transformação de  $\text{Fe}^{+3}$  em  $\text{Fe}^{+2}$  pela polimerização mais pronunciada, conforme mostra os dados da seção 5.2.1 figura 5.12b. Isso poderia explicar o fato do sistema  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PAni}$  não ter, a 60 °C, uma queda na magnetização mais pronunciada a temperaturas mais altas.

### 5.3.2 Interações Magnéticas

Para conhecer as interações predominantes interpartículas, utilizamos o plot de Henkel descrito na secção 2.7. Para a curva IRM os nanocompósitos foram inicialmente desmagnetizados; enquanto que para a curva DCD a amostra foi saturada inicialmente com um campo magnético de 17 kOe.

Lembremos que do item 2.7, se temos um sistema de partículas não interagentes o resultado na curva Henkel ( $m_d(H)$  versus  $m_r(H)$ ) é uma linha reta, enquanto que um leve desvio no comportamento linear pode ser interpretado devido á existência de interações entre partículas [36]. Para nossas amostras, a curva Henkel mostra que efetivamente existem interações interpartícula.

Usando a expressão para  $\Delta m$ , a qual está dada por  $\Delta m = -1 + 2m_r(H) - m_d(H)$  foi possível conhecer o tipo de interação presente no sistema. Podemos ver que predominam valores negativos nas curvas  $\Delta m$ , os quais podem ser interpretados como um resultado da interação dipolar magnética, indicando efeitos de interação de natureza desmagnetizante [50]; tendo como efeito global uma tendência a diminuição da magnetização uma vez que esse tipo de interação tende a alinhar os momentos de forma antiparalela. Destacamos o fato que as interações dipolares são mais intensas para as amostras feitas com magnetita e quando a síntese é feita a uma temperatura menor (40 °C).

#### 5.3.2.1 $Fe_3O_4/PANI$

As figuras 5.21, 5.22 e 5.23 mostram o plot de Henkel para os nanocompósitos sintetizados com magnetita a 40, 60 e 80 °C sob UV respectivamente.

O processo de síntese altera as interações entre essas partículas se comparadas com o óxido puro. Para 40 °C, todas as curvas  $\Delta m$  mostram valores negativos, indicando uma interação desmagnetizante entre as nanopartículas, exceto para a mostra com um tempo de síntese de 210 min, a qual, para campos intermediários (a partir de 1 kOe) e altos a interação é de natureza magnetizante.

O plot de Henkel para as amostras sintetizados a 60 °C sob UV mostram um pequeno acréscimo na intensidade da interação com os primeiros tempos de síntese, após de 60 min, as curvas mostram um decréscimo acentuado da intensidade com o tempo de reação, que pode ser causado pelo fato do calor a 60 °C favorecer o processo de polimerização.

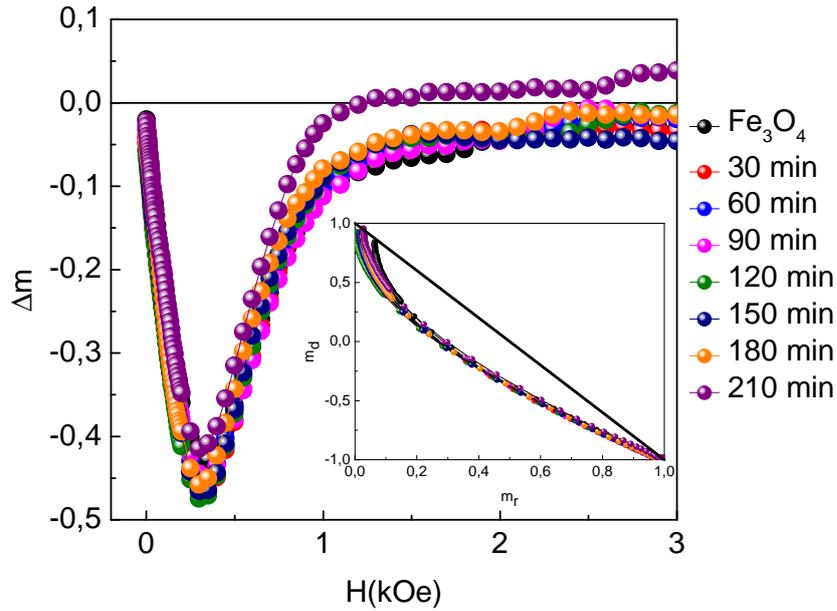


Figura 5.21: Curvas  $\Delta m$  para os nanocompósitos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  preparados em uma solução ácida de sulfato de anilina sob UV (365 nm) a 40 °C para diferentes tempos de síntese.

De forma geral, para todos os nanocompósitos sintetizados a 60 °C, a interação é desmagnetizante, exceto para um tempo de reação de 90 min, onde a interação é magnetizante para campos intermediários e mais altos.

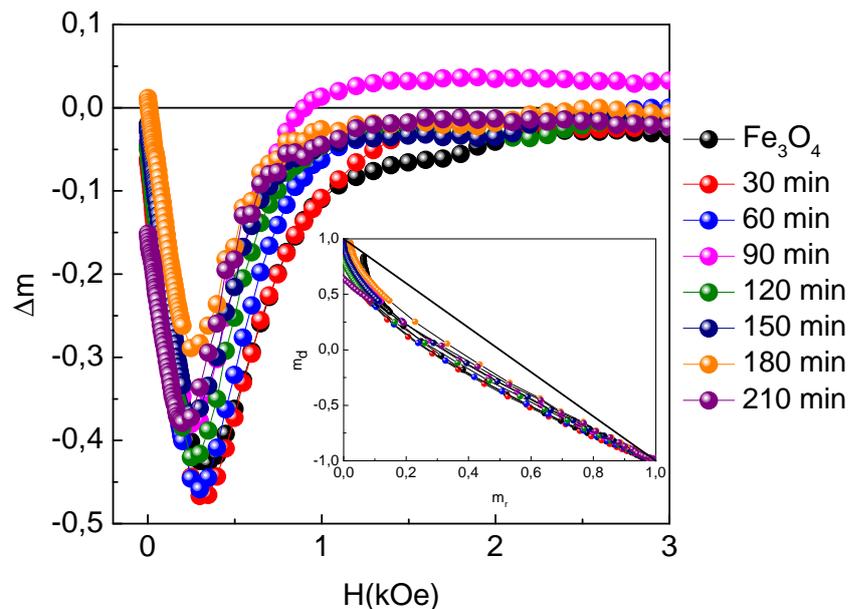


Figura 5.22: Curvas  $\Delta m$  para os nanocompósitos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  preparados em uma solução ácida de sulfato de anilina sob UV (365 nm) a 60 °C para diferentes tempos de síntese.

No caso dos nanocompósitos sintetizados a 80 °C sob UV se apresenta uma diminuição significativa da intensidade da interação a partir de 60 min de reação, tal como aconteceu com a magnetização máxima. As curvas  $\Delta m$  mostram que para campos baixos (abaixo de 1 kOe) se tem valores positivos, indicando uma interação magnetizante entre as nanopartículas. Para campos intermediários e mais altos a interação é sempre desmagnetizante. Para tempos de síntese maiores a 60 min,  $\Delta m$  apresenta muito ruído na medida pelo que não foi possível identificar com certeza a intensidade máxima da interação, por essa razão, as curvas correspondentes a esses tempos não são mostradas.

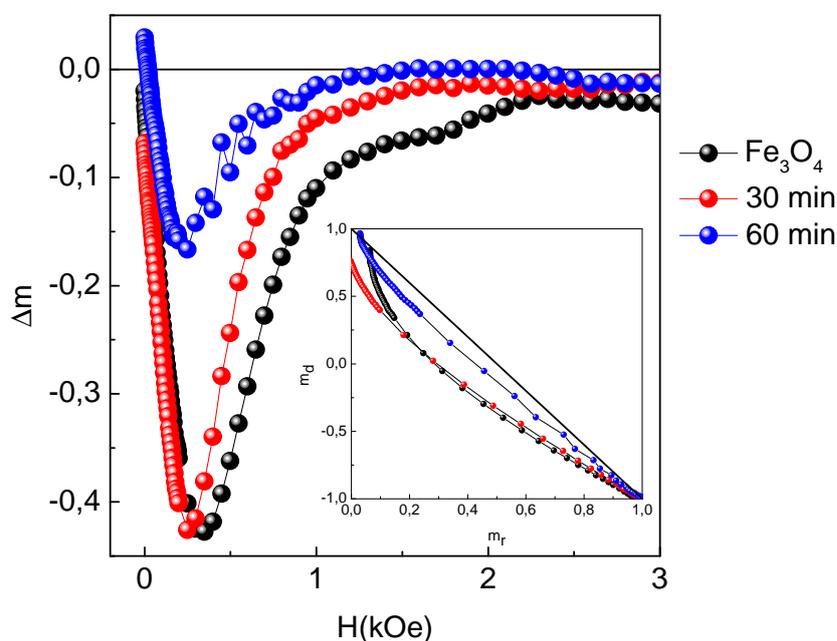


Figura 5.23: Curvas  $\Delta m$  para os nanocompósitos de  $Fe_3O_4/PANI$  preparados em uma solução ácida de sulfato de anilina sob UV (365 nm) a 80 °C para diferentes tempos de síntese.

Em resumo, as mudanças de intensidade da interação com o tempo de reação são mais pronunciadas, indicando uma transformação mais profunda dos parâmetros que influenciam a interação. Entre elas, podemos ter possíveis mudanças de natureza química (oxidação do Fe), e física (superfície e estrutural) assim com o encapsulamento das partículas por camadas cada vez mais espessa de polímero. A tabela 5.7 mostra a intensidade da interação dipolar magnética para a magnetita pura e os nanocompósitos  $Fe_3O_4/PANI$ .

Tabela 5.7: Intensidade da interação dipolar magnética para a magnetita pura e para os nanocompósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  sob UV.

Tempo sob UV (min)	Amostra		
	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ 40 °C	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ 60 °C	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ 80 °C
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	-0,43		
30	-0,46	-0,47	-0,43
60	-0,45	-0,46	-0,42
90	-0,44	-0,38	-0,17
120	-0,47	-0,42	
150	-0,47	-0,37	
180	-0,46	-0,29	
210	-0,41	-0,38	

### 5.3.2.2 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$

Para todas a amostras a interação é magnetizante para campos baixos.

Para as amostras sintetizadas a 40 °C a interação mostra-se magnetizante para campo mais altos, comportamento acentuado para maiores tempos de reação.

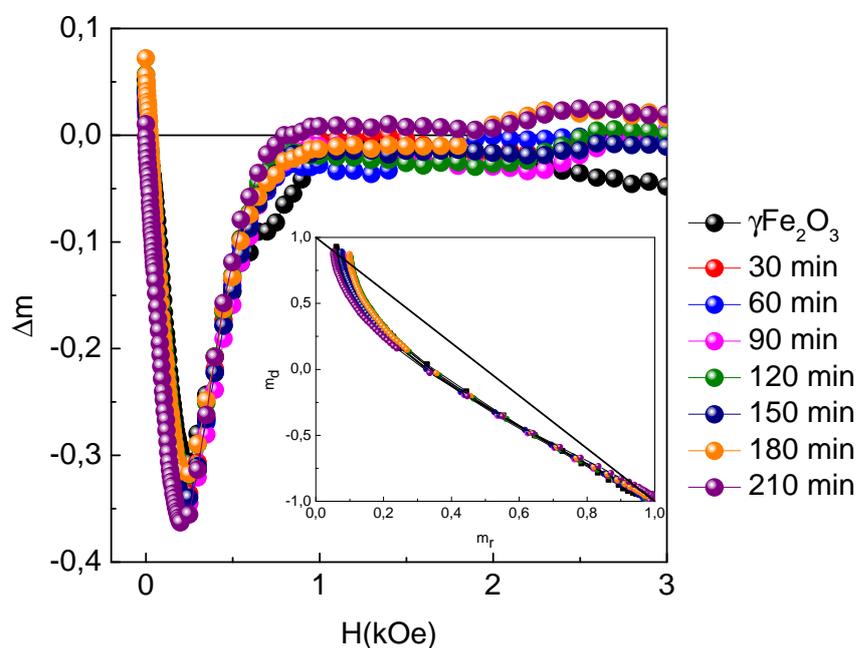


Figura 5.24: Curvas  $\Delta m$  para os nanocompósitos de  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  preparados em uma solução ácida de sulfato de anilina sob UV (365 nm) a 40 °C para diferentes tempos de síntese.

Para as amostras a 60 °C sob UV mostram um aumento da interação desmagnetizante até 60 min de síntese diminuindo consideravelmente para tempos maiores.

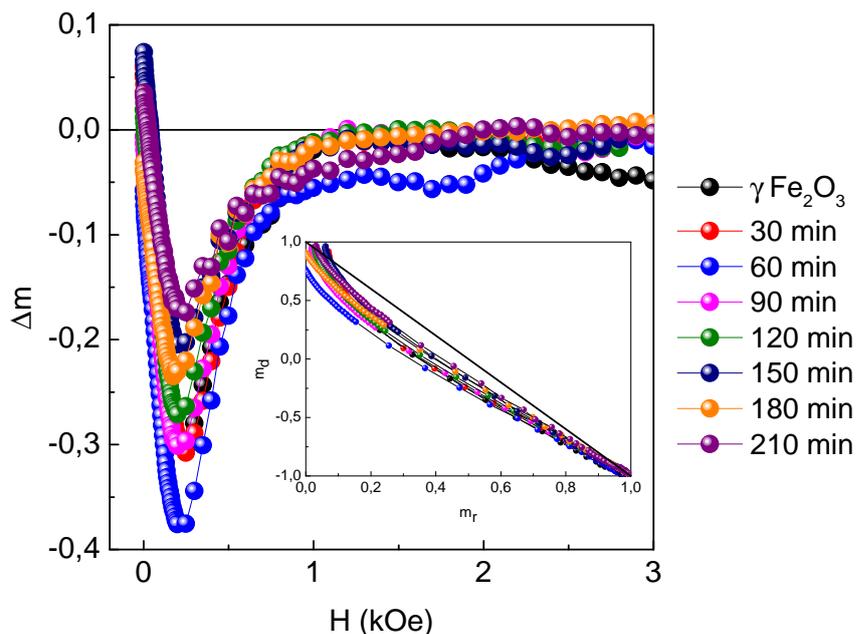


Figura 5.25: Curvas  $\Delta m$  para os nanocompósitos de  $\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  preparados em uma solução ácida de sulfato de anilina sob UV (365 nm) a 60 °C para diferentes tempos de síntese.

Os nanocompósitos sintetizados a 80 °C sob UV, a intensidade da interação dipolar aumenta com o tempo de síntese.

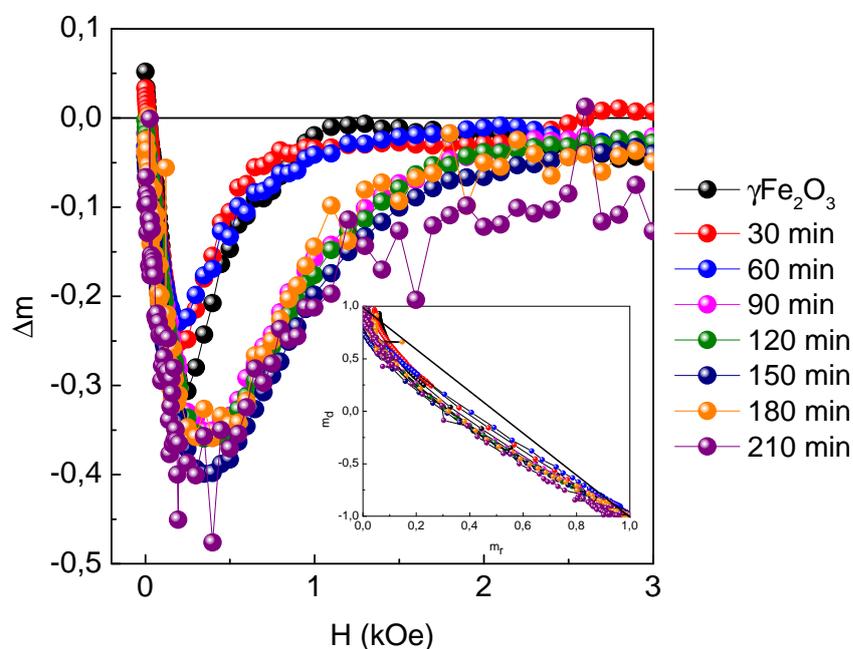


Figura 5.26: Curvas  $\Delta m$  para os nanocompósitos de  $\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  preparados em uma solução ácida de sulfato de anilina sob UV (365 nm) a 80 °C para diferentes tempos de síntese.

Em resumo, a tabela 5.8 mostra a intensidade da interação dipolar magnética para a maghemita pura e os nanocompósitos  $\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ .

Tabela 5.8: Intensidade da interação dipolar magnética para a maghemita pura e para os nanocompósitos  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  sob UV.

Tempo sob UV (min)	Amostra		
	$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ 40°C	$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ 60 °C	$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ 80 °C
$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$	-0,31		
30	-0,33	-0,31	-0,25
60	-0,34	-0,37	-0,23
90	-0,36	-0,30	-0,35
120	-0,32	-0,26	-0,36
150	-0,34	-0,20	-0,40
180	-0,32	-0,23	-0,36
210	-0,32	-0,17	-0,45

As curvas  $\Delta m$ , mostram que para campos baixos se tem valores positivos, indicando uma interação magnetizante entre as nanopartículas nesta faixa de campo. Para campos intermediários a interação é sempre desmagnetizante; enquanto que para campos altos, as amostras têm um comportamento diferente para cada temperatura.

Para as amostras feitas a 40 °C, a interação se mostra magnetizante para campos mais altos e tempos longos de reação. Para as amostras sintetizadas a 60 e 80 °C, a interação é desmagnetizante para campos intermediários e mais altos.

### 5.3.3 Transições de fase

Para a magnetita há uma transição de fase ao redor de 120 K, chamada transição de Verwey, que é usada para identificar a presença deste óxido. A magnetita sofre uma abrupta transformação conhecida como a transição Verwey, em reconhecimento ao trabalho pioneiro de E. J. W. Verwey [51]. Esta transição corresponde a uma descontinuidade na estrutura, na condutividade e nas propriedades magnéticas [9, 52]. Abaixo da temperatura de transição ( $T_v$ ) da magnetita que é aproximadamente 120 K, tem-se um ordenamento dos íons de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  da subrede octaédrica, pelo que a unidade de cela é ligeiramente distorcida. Acima de  $T_v$  o ordenamento é quebrado e há um salto de um elétron de um  $\text{Fe}^{2+}$  para o seu vizinho  $\text{Fe}^{3+}$  e vice-versa, e os respectivos números de oxidação são trocados. A isto é associada a uma população  $\text{Fe}^{2.5+}$ , ou seja, cada sítio é ocupado a metade do tempo por  $\text{Fe}^{2+}$  e outra metade por  $\text{Fe}^{3+}$  [52]. Essa mobilidade converte a magnetita de um isolante em um semicondutor. Esta transição pode ser verificada em baixos campos ou em medidas de magnetização remanente para amostras magnetizadas

em baixas temperaturas, como mostra a figura 5.27 [53].

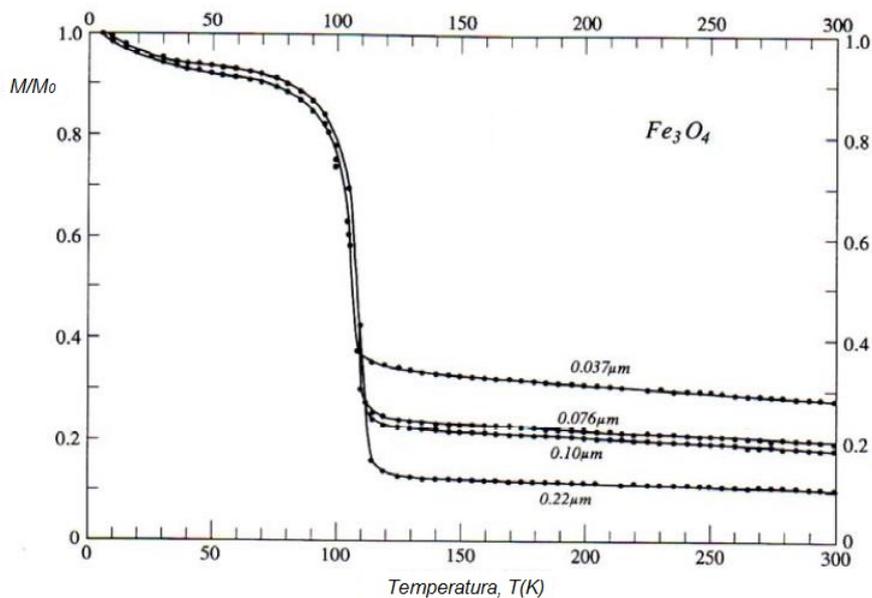


Figura 5.27: Remanência monitorada durante o aquecimento em campo zero até a temperatura ambiente [53].

Para verificar a transição em nossas amostras fizemos uma medida de remanência na qual resfriamos a amostra a 100 K sob campo de 17 kOe. O campo foi retirado a 100 K, a magnetização remanente  $M_r$  foi medida em função da temperatura, durante o aquecimento da amostra entre 100 e 150 K. A figura 5.28 mostra o resultado com  $M_r$  normalizado para o valor de 100 K.

Para os nanocompósitos  $Fe_3O_4$ /PANI sintetizados a 40 °C, a transição Verwey é deslocada da temperatura típica (ver figura 5.28). Acreditamos que isso seja uma evidência das mudanças do número de oxidação do Fe provocados pela polimerização e radiação UV. Há trabalhos que mostram que a temperatura de transição pode ser fortemente alterada como consequência da mudança da razão  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$  da magnetita [54].

Por outra parte, para a magnetita a magnitude do salto na transição varia com o tempo de síntese; na literatura é mencionado que a magnitude de este salto é maior para campos mais fracos; no entanto, há que ter em conta que para nosso caso o campo efetivo é o campo remanente.

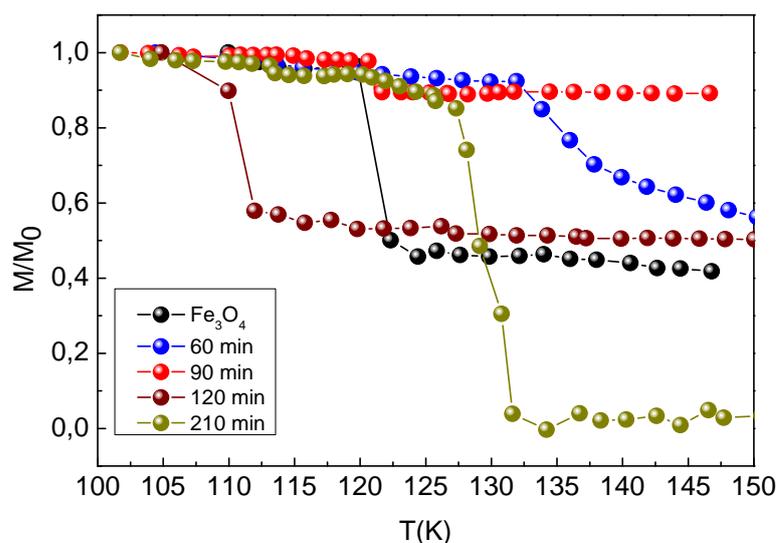


Figura 5.28: Remanência monitorada para os nanocompósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  sintetizados a  $40^\circ\text{C}$ , durante o aquecimento em campo zero até 150 K.

As mesmas medidas foram realizadas para as amostras  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ , sintetizadas a  $40^\circ\text{C}$ . Nossa expectativa era que com a transformação de  $\text{Fe}^{+3}$  em  $\text{Fe}^{+2}$ , devido a polimerização, tivéssemos indícios da formação parcial da maghemita em magnetita. Essa transformação seria detectada através da transição de Verwey.

É o que os resultados experimentais parecem mostrar (ver figura 5.29). Verificação mais contundente deveria ser realizados com métodos dos quais não dispomos, como espectroscopia Mössbauer.

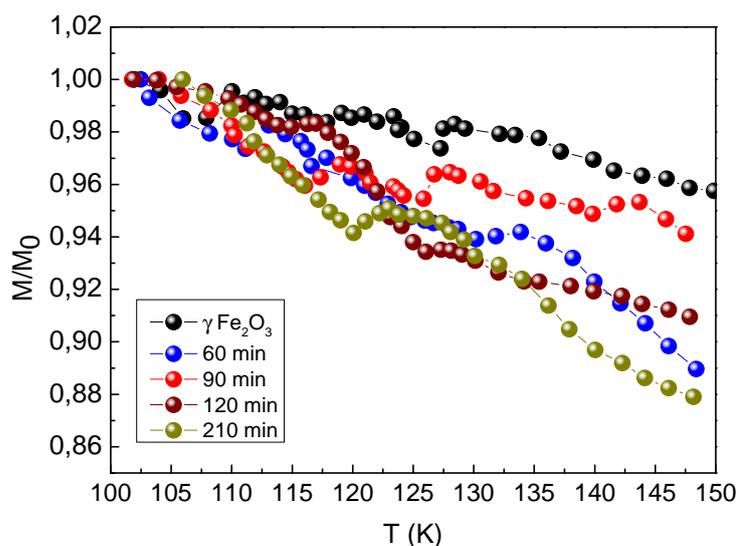


Figura 5.29: Remanência monitorada para os nanocompósitos  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  sintetizados a  $40^\circ\text{C}$ , durante o aquecimento em campo zero até 150 K.

### 5.3.4 Curvas de magnetização para amostras líquidas

Fizemos medidas de magnetização da solução precursora dos nanocompósitos. De certa forma, podemos monitorar a cinética química usando medidas de magnetização uma vez que fases de óxidos distintas apresentam magnetizações diferentes. Mesmo sendo a magnetização uma sondagem global da solução foi possível obter algumas conclusões importantes.

No trabalho de A. C. V de Araújo [1] se mostrou que o comportamento magnético do líquido reflete o comportamento do pó num dado tempo de reação. Além disso, em condições adequadas, o sistema pode ser modelado pelo modelo presa-predador de Lotka Volterra 5.4. O objetivo desse estudo foi analisar o sistema sob o modelo Lotka Volterra para aferir as propriedades magnéticas dos nanocompósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PAni}$  e  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PAni}$ .

A partir de 30 minutos de reação, uma pequena porção da solução, durante a síntese, foi recolhido cada 15 minutos. A reação foi realizada em diferentes temperaturas, 30, 40, 60 e 80 °C.

A amostra recolhida foi transferida num porta-amostra do VSM com um volume de aproximadamente 0,1 ml. A magnetização de cada amostra foi medida durante aproximadamente um minuto, a temperatura ambiente, em um campo fixo de 10 kOe. Os resultados são mostrados na figura 5.30.

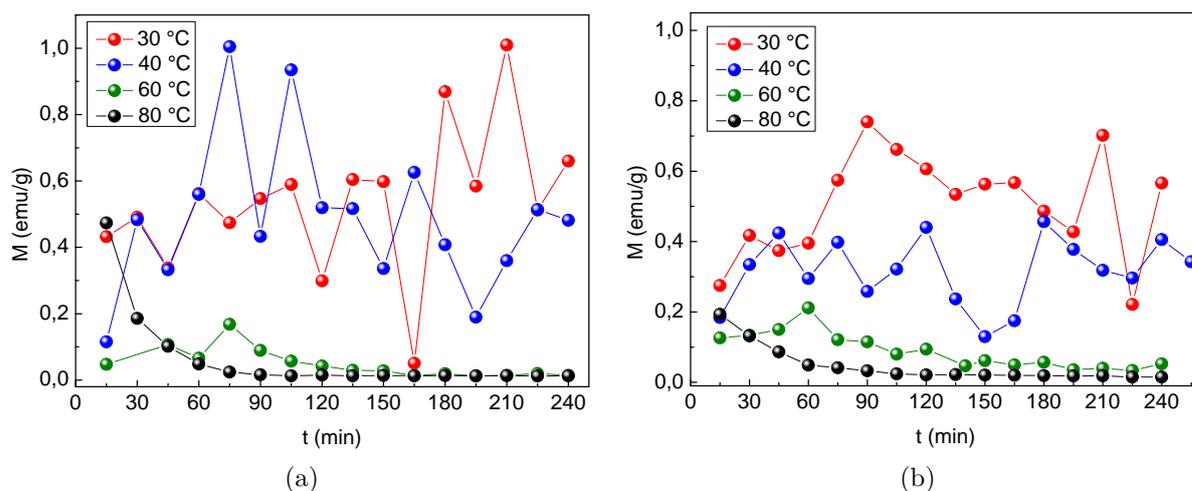


Figura 5.30: Variação da magnetização dos nanocompósitos líquidos sob UV para diferentes temperaturas e tempos de reação. (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PAni}$  (b)  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PAni}$ .

#### 5.3.4.1 Magnetização da solução como função da temperatura

Na figura 5.30 vemos claramente que para ambos os materiais ocorrem oscilações da magnetização para as temperaturas de 30 °C e 40 °C; segundo o modelo proposta no trabalho [1] as oscilações seriam devido a formação reversível entre magnetita/maghemita.

No modelo proposto a radiação UV oxida o  $\text{Fe}^{+2}$  da magnetita transformando uma fração desta em maghemita. Por outro lado, o  $\text{Fe}^{+3}$  da maghemita é reduzido em  $\text{Fe}^{+2}$  pela polimerização, provocando a transformação inversa.

Pelo modelo essas oscilações deveriam ocorrer tanto para  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PAni}$  quanto para  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PAni}$ , esta última não havia sido estudada até então. Pelo modelo no sistema  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PAni}$  uma fração da maghemita se transformaria em magnetita devido a polimerização e o processo seguiria como o modelo proposto. De fato, isso ocorre como evidenciada na figura 5.30b.

Outros resultados mostrados nessa dissertação mostram que, para  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PAni}$ , comparada com  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PAni}$ , ocorre uma polimerização mais acentuada no início. Como mostrado nos resultados de TGA e DSC na seção 5.2.1. Além disso, observamos que para as mesmas condições experimentais a solução de  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  ficava esverdeada mais rapidamente, indicando uma polimerização mais precoce.

Para temperaturas mais altas esperamos a formação de hematita, cuja a magnetização é duas ordens de grandeza menor sendo ainda a fase mais estável do sistema magnetita/maghemita/hematita. De fato, para 60 °C e 80 °C não há oscilação e o valor diminui significativamente com o tempo de reação. Para  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  a 60 °C ocorre uma ligeira oscilação à medida que a magnetização decresce com o tempo. O comportamento para  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PAni}$ , a 60 °C, é um decréscimo monotônico após uma ligeira oscilação inicial.

#### 5.3.4.2 Magnetização da solução para ácidos distintos

Foram sintetizados nanocompósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PAni}$  e  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  em meios ácidos de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HCl}$ , com duas concentrações distintas para cada um. A reação se deu a 40 °C. O objeto dessas experiências foi aferir a influência do  $\text{H}^+$  na magnetização das amostras. As medidas foram realizadas da mesma forma que a relatada na seção 5.3.4.

A força dos ácidos pode ser avaliada pela constante de ionização do equilíbrio,  $K_a$ . Para o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $K_a$  é relativamente alta para as duas ionizações, liberando mais  $\text{H}^+$  em

relação a outros ácidos fortes como o HCl a mesma concentração [55]. A tabela 5.9 mostra as constantes de ionização dos ácidos usados para a síntese.

Tabela 5.9: Constante de ionização para alguns ácidos a 25 °C.

Ácido	$K_a$	
$H_2SO_4$	$K_1$	Grande
	$K_2$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
HCl	$K_2$	Grande

Esperamos então que a uma mesma concentração de  $H_2SO_4$  e HCl o primeiro produza uma maior concentração de  $H^+$  na solução. Para uma concentração de  $H_2SO_4$  com 50% do valor da concentração de HCl esperamos que o último produza uma maior concentração de  $H^+$  uma vez que  $K_a$  para a segunda ionização do  $H_2SO_4$  é menor.

Para ambas amostras se apresenta um comportamento oscilatório, conforme mostrado na figura 5.31. Notamos que para um mesmo ácido a concentração de  $H^+$  faz diminuir a magnetização média. De forma preliminar, podemos avançar duas hipóteses: um favorecimento da fase com menor magnetização (maghemita) e/ou uma modificação na superfície da partícula relacionada a maior concentração de ácido.

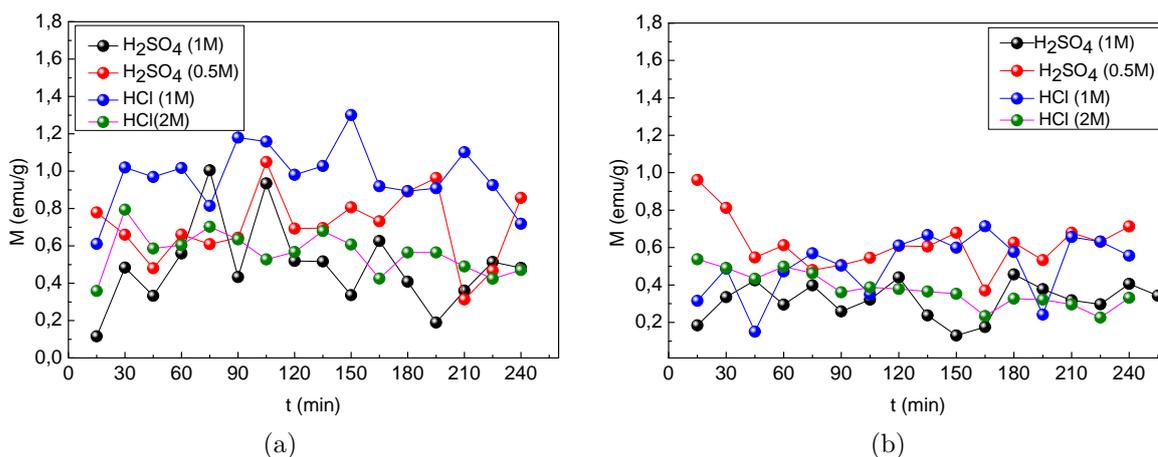


Figura 5.31: Variação da magnetização dos nanocompósitos para diferentes concentrações ácidas (a)  $Fe_3O_4/PANI$  (b)  $\gamma Fe_2O_3/PANI$ .

## 5.4 Modelo Lotka-Volterra

Neste trabalho o processo de polimerização da PANI usando óxidos de Fe,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sob radiação UV e certas condições, se comporta com uma reação química oscilante. Fases de óxido que se transformam uma na outra reversivelmente. No processo a oxidação do Fe muda reversivelmente como foi mostrado no trabalho de A. C. V de Araújo [1].

Conforme exposto na seção 1.4, duas reações oscilantes famosas são a reação Belousov-Zhabotinsky (BZ) e a reação Briggs-Rauscher. A primeira consiste em uma mistura de bromato de potássio, sulfato de cério, ácido malônico e ácido cítrico. Os íons de  $\text{Ce}^{+4}$  são reduzidos a  $\text{Ce}^{+3}$  e oxidados novamente a  $\text{Ce}^{+4}$  após de um tempo, de modo que a razão das concentrações de  $\text{Ce}^{+4}$  e  $\text{Ce}^{+3}$  oscila. Na segunda reação, são as concentrações de iodo com diferentes estados de oxidação, as que apresentam oscilação no seu conteúdo [1].

Reações de este tipo são estudadas na teoria do caos, para a fabricação de polímeros auto-oscilantes e géis usados em aplicações biomédicas, no campo da dinâmica química não linear, entre outras aplicações [20–22]. Uma vantagem das reações dos nanocompósitos sintetizados neste trabalho é que eles podem ser observados com medidas simples de magnetização.

O problema da reação oscilatória é semelhante ao da presa e predador, onde reagentes químicos com diferentes estados de oxidação cujas taxas de concentração são interdependentes. Esse tipo de sistema é convenientemente descrito por duas equações diferenciais acopladas do conhecido como modelo de Lotka-Volterra.

Originalmente as equações para descrever este tipo de dinâmica foram propostas por Lotka [56]. Os mesmos tipos de equações foram usados por ecologistas para problemas envolvendo populações de espécies biológicas [1].

O modelo aplicado ao problema da interação predador-presa considera que em determinado momento  $t$ , as presas têm população  $x$ , enquanto os predadores têm população  $y$ .

Hipóteses:

1. A população da presa  $x$  encontra alimento abundante, somente o predador  $y$  se opõe ao seu crescimento (predação depende do número de encontros  $\propto xy$ ).
2. A alimentação do predador depende totalmente de população da presa.

3. A taxa de mudança da população é proporcional a seu tamanho.

A população de presas tende a aumentar devido à reprodução, mas, ao mesmo tempo, é parcialmente consumida pelos predadores, assim a taxa de variação para presas e predadores é dada pelas equações 5.1 e 5.2 [1]

$$\frac{dx}{dt} = Ax - Cxy \quad (5.1)$$

$$\frac{dy}{dt} = -Bx + Dxy \quad (5.2)$$

onde  $A$  é a taxa de crescimento das presas,  $B$  é a taxa de mortalidade dos predadores,  $C$  e  $D$  a interação entre as populações, que é proporcional ao produto das respectivas populações  $xy$ . Para o caso biológico, as constantes  $D$  e  $C$  estão relacionadas,  $D = C\alpha$  onde  $\alpha$  é a taxa de conversão de biomassa da presa em biomassa do predador [57]. Para nosso caso,  $\alpha = 1$ .

A figura 5.32 mostra os dados experimentais e o ajuste, segundo o modelo de Lotka-Volterra, da população de lebres e linces numa região do Canadá.

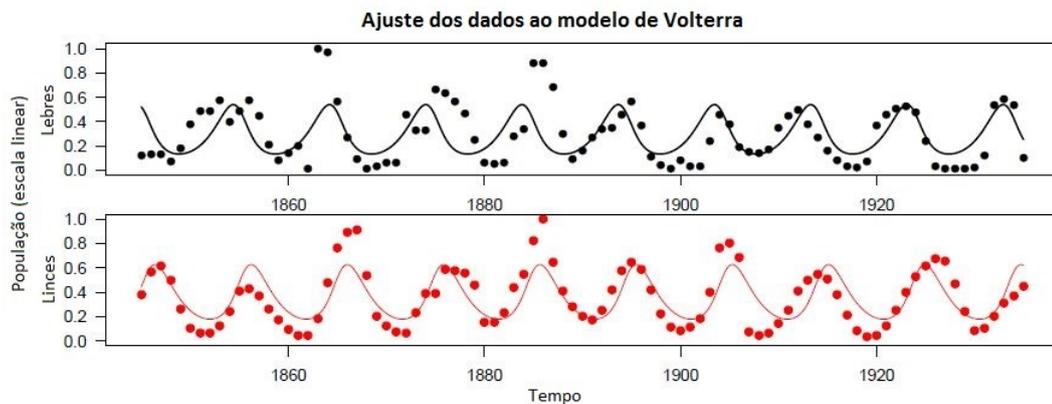


Figura 5.32: Ajuste do modelo Lotka-Volterra para uma população de lebres e linces numa região do Canadá [57].

O sistema que obedece às equações 5.1 e 5.2 apresenta flutuações periódicas, sem que haja uma perturbação exterior ao sistema. As oscilações são uma propriedade intrínseca do sistema.

### 5.4.1 Estudo teórico do modelo

A figura 5.33 representa a trajetória  $x(t)$  e  $y(t)$  no plano  $xy$  [19]. Para um dado conjunto de parâmetros  $A, B, C, D$  essas trajetórias giram em torno de um centro comum independentemente das condições iniciais.

Para o caso em que  $\alpha = 1$ , a figura 5.33 mostra trajetórias no plano  $xy$  para  $A = 0.25$ ,  $B = 0.27$ ,  $C = 1.61$  e diferentes valores iniciais de  $x$  e  $y$ .

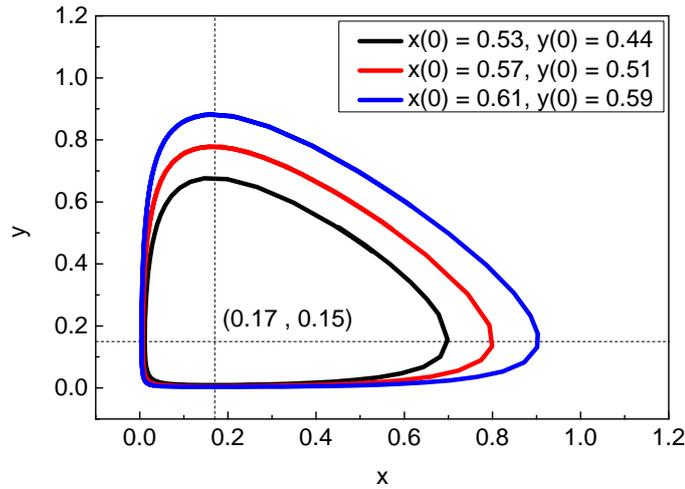


Figura 5.33: Trajetórias no plano  $(x, y)$  para diferentes valores iniciais.

No ponto central as velocidades são nulas. A posição desse ponto só depende dos parâmetros  $A, B$  e  $C$ . A amplitude das oscilações depende da distância das condições iniciais a este ponto.

Tendo em conta que  $\alpha = 1$ ,

$$\frac{dx}{dt} = 0 \quad ; \quad \frac{dy}{dt} = 0 \quad (5.3)$$

Assim, aplicando a equação 5.3 nas equações 5.1 e 5.2, temos que

$$x(A - Cy) = 0 \quad ; \quad y(-B + Cx) = 0 \quad (5.4)$$

onde a solução não trivial dá o valor das coordenadas do ponto central é  $x = \frac{B}{C}$  e  $y = \frac{A}{C}$ .

A figura 5.34 ilustra os efeitos do aumento da taxa de crescimento das presas,  $A$ . Para cada valor de  $A$ , temos as trajetórias para duas condições iniciais distintas. O aumento desloca o ponto central na direção vertical para cima, independente das condições iniciais.

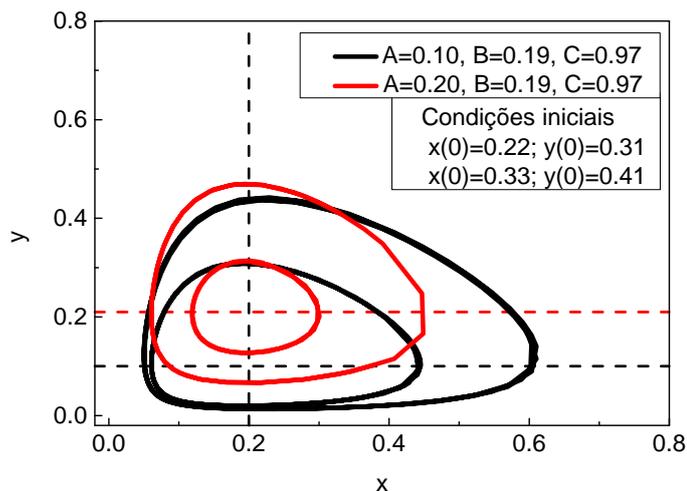


Figura 5.34: Trajetórias no plano  $(x, y)$  para diferentes valores do parâmetro  $A$ .

A figura 5.35 ilustra os efeitos do aumento da taxa de mortalidade dos predadores,  $B$ . Para cada valor de  $B$  temos as trajetórias para duas condições iniciais distintas. O aumento desloca o ponto central na direção horizontal para direita, independente das condições iniciais.

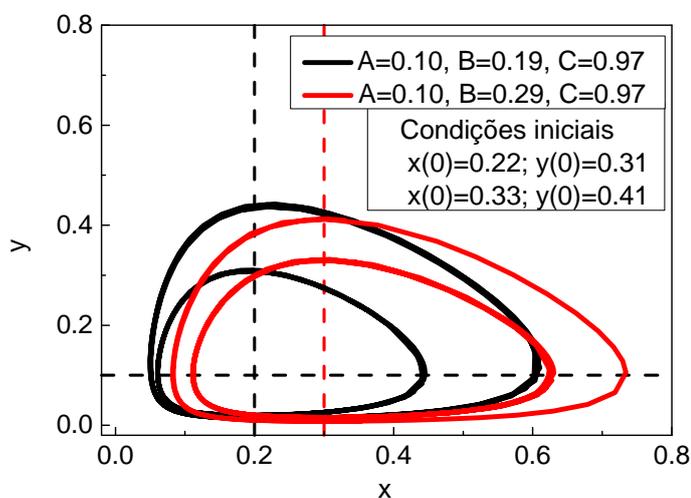


Figura 5.35: Trajetórias no plano  $(x, y)$  para diferentes valores do parâmetro  $B$ .

A figura 5.36 ilustra os efeitos da diminuição na eficácia da predação,  $C$ . Para cada valor de  $C$  temos as trajetórias para duas condições iniciais distintas. A mudança desloca o ponto central na direção diagonal, independente das condições iniciais.

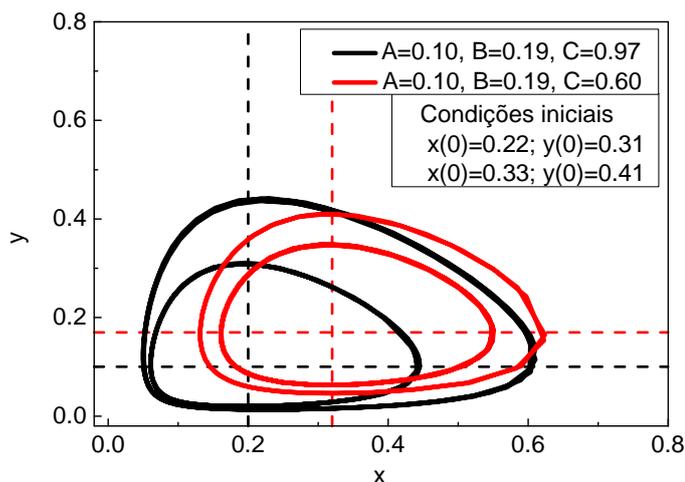


Figura 5.36: Trajetórias no plano  $(x, y)$  para diferentes valores do parâmetro  $C$ .

#### 5.4.2 Aplicação do modelo aos dados experimentais da magnetização da solução

Utilizamos o modelo Lotka-Volterra (LV) nos dados experimentais apresentados na seção 5.3.4.1, magnetizações para as amostras líquidas. As equações foram resolvidas numericamente utilizando o método Runge-Kutta usando o software Matlab.

A curva sólida nas figuras 5.37 e 5.38 mostra a variação temporal da magnetização dada por  $M = E(x + 0,6y)$ , calculado com os parâmetros que produzem o melhor ajuste aos dados e a solução numérica das equações. Para ajustar os dados e estimar os parâmetros usamos o método de mínimos quadrados, inicialmente permitimos que os parâmetros  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $E$ ,  $x(0)$  e  $y(0)$  variem livremente.

Tomamos como presa,  $x$ , a magnetita para o sistema  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  porque a reação é iniciada com esse óxido. Para  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ , tomamos a maghemita como presa porque a reação foi iniciada com a maghemita.

Na figura 5.37 temos o resultado do ajuste para o nanocompósito  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  sintetizado a  $40^\circ\text{C}$  sob irradiação UV. Os parâmetros que melhor se ajustam aos dados foram  $A = 0.25$ ,  $B = 0.27$ ,  $C = 1.61$ ,  $E = 0.89$ , com  $x(0) = 0.53$  e  $y(0) = 0.44$ . No gráfico 5.37a, temos a variação temporal da magnetização e no gráfico 5.37b, temos a variação no tempo das concentrações de magnetita e maghemita. O período de oscilação é de aproximadamente 30 minutos.

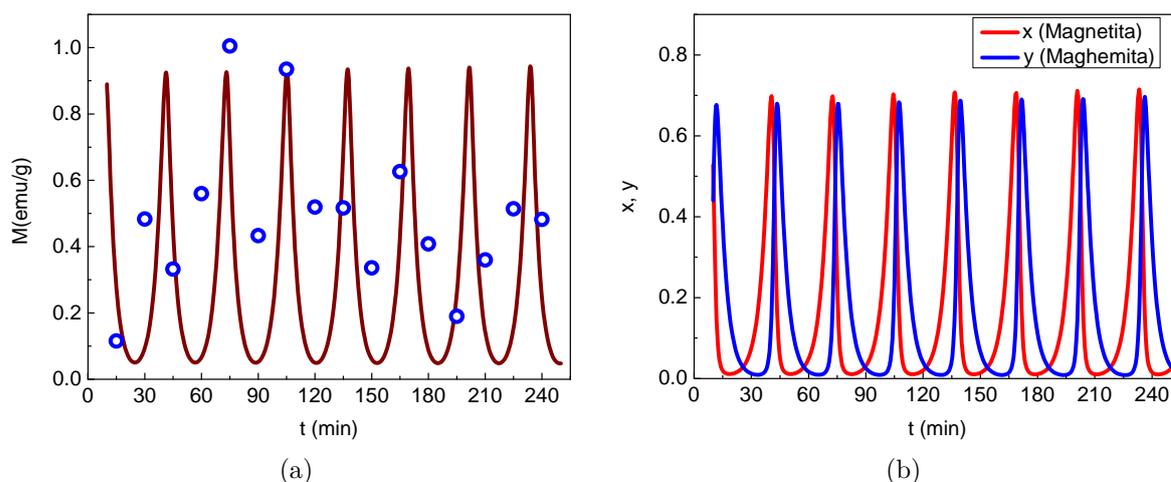


Figura 5.37: a) ajuste dos dados experimentais. Os círculos representam a magnetização medida para os nanocompósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ . b) variação no tempo das concentrações de magnetita e maghemita.

Para os nanocompósitos  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  sintetizados a  $40^\circ\text{C}$  sob irradiação UV, os parâmetros que melhor se ajustam aos dados foram  $A=0.10$ ,  $B=0.19$ ,  $C=0.97$ ,  $E=0.86$ , com  $x(0)=0.22$  e  $y(0)=0.31$ . Os resultados das medições são representados pela figura 5.38. No gráfico 5.38a, temos a magnetização em função do tempo de reação e no gráfico 5.38b, temos a variação no tempo das concentrações de maghemita e magnetita. O período de oscilação é de aproximadamente 50 minutos.

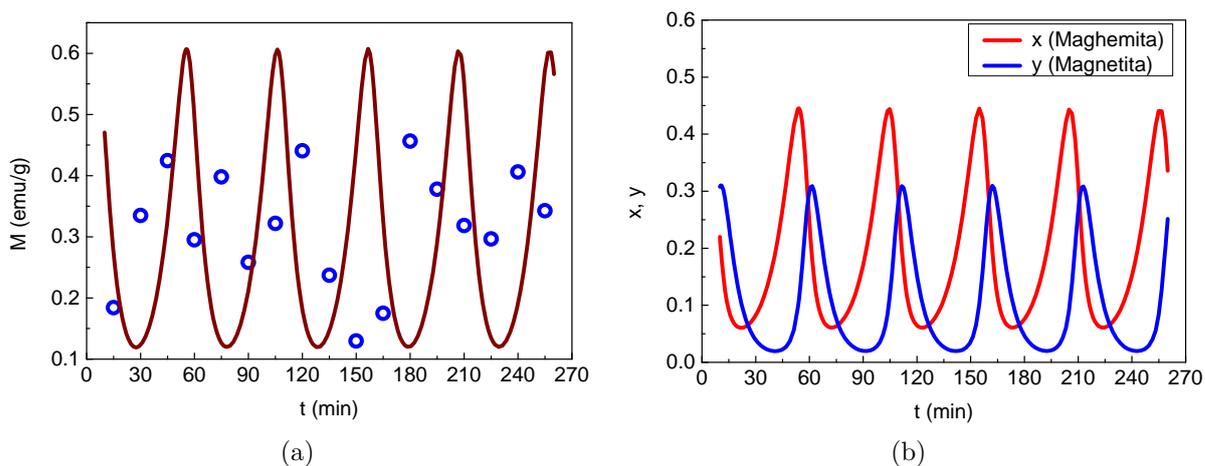


Figura 5.38: a) ajuste dos dados experimentais. Os círculos representam a magnetização medida para os nanocompósitos  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ . b) variação no tempo das concentrações de magnetita e maghemita.

Tomando os resultados das figuras 5.37 e 5.38 vamos analisar o efeito das mudanças em alguns parâmetros da síntese, em seguida interpretaremos com baseados no que foi

discutido na seção 5.4.1.

#### 5.4.2.1 Efeito da temperatura

A figura 5.39 mostra o efeito da temperatura. Tomamos como referência as amostras  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  e  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  sintetizadas em uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a  $40^\circ\text{C}$  sob UV.

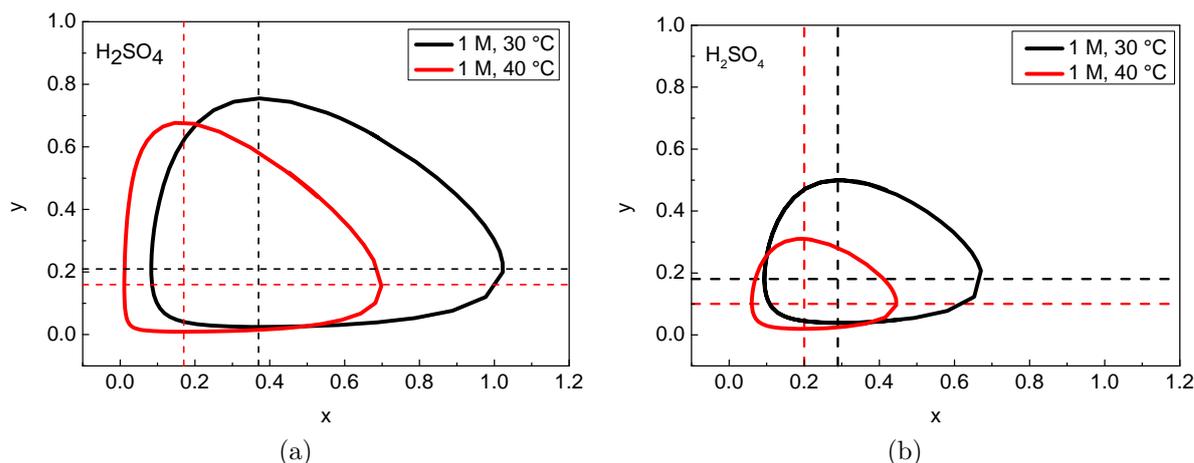


Figura 5.39: Trajetórias no plano  $(x, y)$  para os nanocompósitos tratados com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $30$  e  $40^\circ\text{C}$ . a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  b)  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ .

Para os nanocompósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ , na curva 5.39a. vemos que uma diminuição na temperatura provoca um deslocamento do ponto central na direção diagonal. Para  $40^\circ\text{C}$  o ponto central está em  $(0.17, 0.16)$ ; enquanto que para  $30^\circ\text{C}$  está em  $(0.37, 0.21)$ . Isso indica um aumento maior do parâmetro  $B$  conforme descrito na seção anterior, o que equivale a um aumento da taxa de mortalidade do predador, nosso caso a maghemita.

A curva 5.39b mostra também um deslocamento do ponto central para os nanocompósitos  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ , mas mais simétrico. Para  $40^\circ\text{C}$  o ponto central está em  $(0.20, 0.10)$  enquanto que para  $30^\circ\text{C}$  está em  $(0.29, 0.18)$ . Pela análise da seção anterior, significaria uma diminuição do parâmetro  $C$ , uma diminuição na eficácia da predação, ou seja da conversão de maghemita para magnetita.

#### 5.4.2.2 Efeito da concentração de ácido

A figura 5.40 mostra os resultados correspondentes ao efeito da concentração de ácido nos nanocompósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  sintetizados a  $40^\circ\text{C}$  sob UV.

A curva 5.40a mostra o efeito da concentração nos nanocompósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  sin-

tetizados em uma solução ácida de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Vemos que a diminuição da concentração de  $\text{H}^+$  provoca um deslocamento na direção diagonal do ponto central em relação aos eixos  $x$  e  $y$ . Para uma concentração de 1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o ponto central está em (0.17 , 0.16); enquanto que para 0.5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  está em (0.51 , 0.30). Isso indica segundo a seção 5.4.1, um aumento maior no parâmetro B, desfavorecendo a fase maghemita ("predador"). Confirmando a relevância de  $\text{H}^+$  para a reação.

No caso dos nanocompósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  sintetizados em uma solução ácida de  $\text{HCl}$ , a curva 5.40b mostra que uma diminuição da concentração de  $\text{H}^+$  provoca o mesmo efeito. O ponto central para 2 M de  $\text{HCl}$  está em (0.36 , 0.20); enquanto que para 1 M de  $\text{HCl}$  está em (0.64 , 0.35).

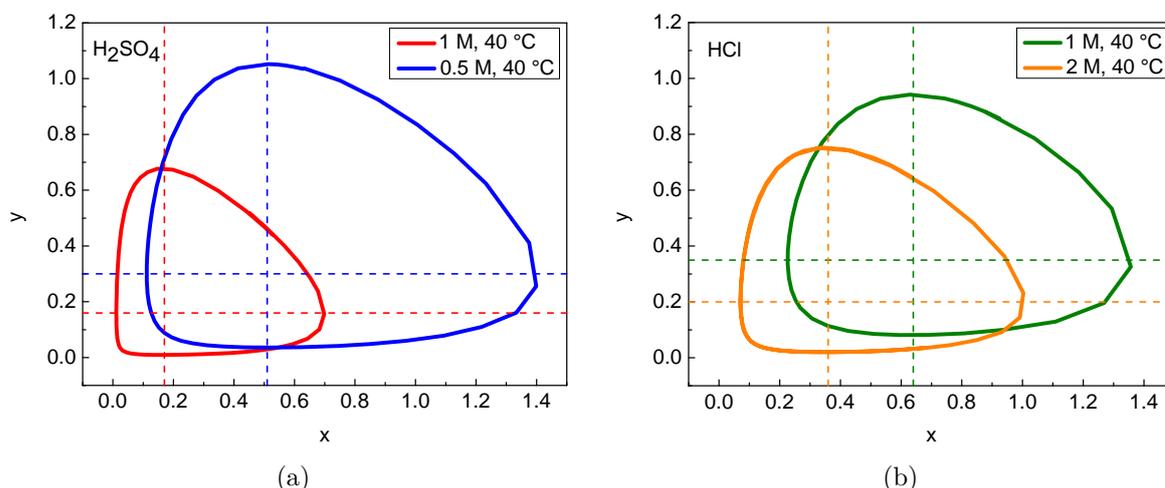


Figura 5.40: Trajetórias no plano  $(x, y)$  para os nanocompósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  tratados com diferentes concentrações de ácido. a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  b)  $\text{HCl}$ .

A figura 5.41 mostra o efeito da concentração de ácido nos nanocompósitos  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  sintetizados a 40 °C sob UV.

O efeito para os nanocompósitos  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ , no caso do  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , se diminuirmos a concentração de 1 M para 0.5 M, o ponto central é deslocado de (0.20 , 0.11) para (0.43 , 0.48). Indicando segundo análise da seção anterior um aumento maior do parâmetro A, favorecendo o "crescimento da presa", para este caso a maghemita (ver figura 5.41a).

No caso de  $\text{HCl}$ , só há um deslocamento horizontal do ponto central com a diminuição da concentração ácida. Para uma concentração de 2 M de  $\text{HCl}$  o ponto central está em (0.30 , 0.18); enquanto que para 1 M de  $\text{HCl}$  está em (0.33 , 0.17). Segundo a seção

5.4.1, um deslocamento do ponto central na direção horizontal para esquerda indica uma diminuição da taxa de mortalidade dos predadores (decréscimo do parâmetro B).

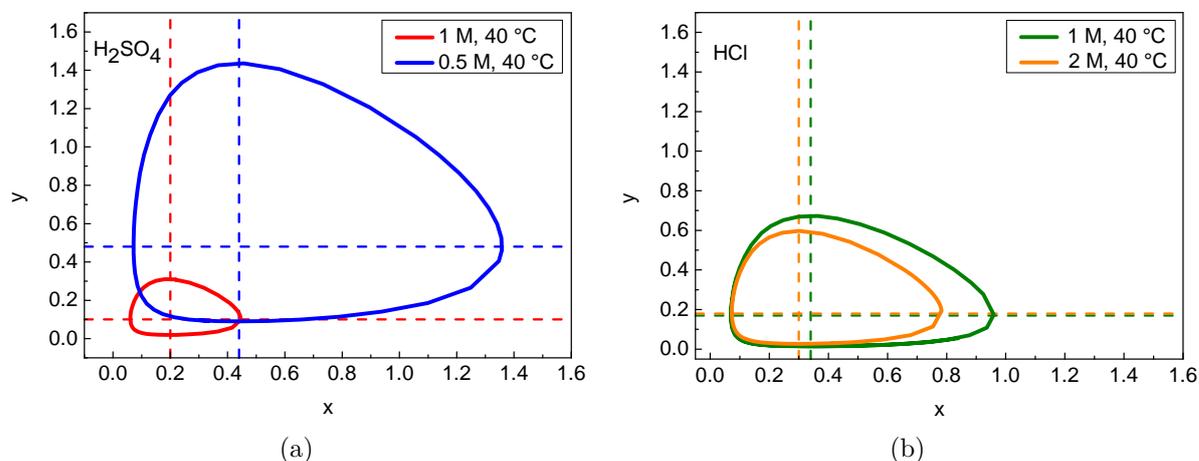


Figura 5.41: Trajetórias no plano  $(x, y)$  para os nanocompósitos  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  tratados com diferentes concentrações de ácido. a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  b)  $\text{HCl}$ .

Em resumo, segundo os resultados obtidos a partir do modelo, de acordo com o efeito da diminuição da temperatura para os nanocompósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  se apresenta um desfavorecimento na formação de maghemita, enquanto que para  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  há uma diminuição na eficácia da conversão de maghemita para magnetita.

Por outra parte, de acordo com o efeito da diminuição da concentração de  $\text{H}^+$ , para os nanocompósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  sintetizados tanto em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  quanto em  $\text{HCl}$ , há um desfavorecimento na concentração de maghemita, caso contrario a o que acontece só com os nanocompositos  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  sintetizados em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , onde a formação de maghemita é favorecida, pois no caso de ser sintetizados em  $\text{HCl}$ , a concentração de maghemita é alterada muito pouco.

## Conclusões

Sintetizamos nanocompósitos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  e  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ . Os compostos sintetizados a  $40\text{ }^\circ\text{C}$  sob UV,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  e  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ , mostraram oscilações na magnetização. Isso é consequência das reações químicas oscilantes durante as respectivas sínteses. As magnetizações das soluções puderam ser estudadas com o modelo presa-predador de Lotka-Volterra. A partir de propriedades matemáticas intrínsecas do modelo relacionamos alguns de seus parâmetros com a mudança de alguns parâmetros da síntese. Foram estudos preliminares, mas que abrem a perspectivas de um maior entendimento e controle o sistema, que é relativamente complexo.

A análise de DRX indica que para  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  sintetizado a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  temos uma transformação da maghemita, inicialmente presente na amostra, em magnetita. Isso pode ser visto pelo deslocamento dos picos (511) e (440). Observou-se também mediante a análise DSC que para os nanocompósitos  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  as transições térmicas relacionadas a polimerização ocorrem antes daquelas da  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ . As perdas de massa no TGA são também mais pronunciadas que nas amostras  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ . Esses fatos indicam uma polimerização mais efetiva para o sistema  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ . Esses resultados estão de acordo com o modelo propostos no trabalho de A. C. V de Araújo, A. R. Rodrigues e col. onde a redução de  $\text{Fe}^{+3}$  a  $\text{Fe}^{+2}$  seria o responsável pela oxidação da PANI no processo de polimerização.

A magnetização máxima em função do tempo de reação para os nanocompósitos sintetizados sob UV a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  tendem, como o tempo de reação, a um valor final muito mais baixo que as amostras obtidas nos tempos iniciais. Mostrando que sob essa temperatura, muito provavelmente, o material transforma-se com o tempo em hematita. Isto confirma

o fato que o calor favorece a formação direta de hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), indicando que a polimerização poderia atuar com uma espécie de catalizadora desta reação, uma vez que essa transformação, tanto de magnetita quanto da maghemita, em hematita se daria a temperaturas relativamente mais altas segundo resultados da literatura.

As interações magnéticas são predominantemente dipolares e mostram mudanças na intensidade com o tempo de reação, sendo que a mudanças mais pronunciadas para os nanocompósitos sintetizados a 60 e 80 °C. Isso indica, para essas temperaturas, uma transformação mais profunda dos parâmetros que influenciam a interação, como mudanças na oxidação do Fe, mudanças nas superfícies e o encapsulamento das partículas por camadas de polímero cada vez mais espessas.

Para os nanocompósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  sintetizados a 40 °C a transição Verwey, em torno de 120K, fornece indício seguro da presença de magnetita. Sabemos da literatura, que alterações na interação entre os átomos de  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$  deslocam a temperatura típica. Atribuímos o deslocamento da temperatura de transição no nanocompósito  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  às mudanças de oxidação do Fe das nanopartículas provocados pela polimerização e radiação UV. Para os nanocompósitos  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  sintetizados a mesma temperatura, temos indícios de que a transição também ocorreria numa uma fração da amostra, sugerindo que uma porção da nanopartícula de maghemita poderia se transformar em magnetita devido a ação da polimerização.

A tamanho das partículas, aproximadamente duas vezes maior que aquele usado no trabalho de A. C. V de Araújo, levou a resultados diferentes, ainda que qualitativamente semelhantes. Isso indicaria que tamanho das nanopartículas de óxidos seria um fator importante nas transformações das partículas ao longo da síntese.

## Perspectivas

- Estudar a influência do comprimento da radiação UV, que tem papel relevante na oxidação do  $\text{Fe}^{+2}$ , na síntese dos nanocompósitos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  e  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ . Neste trabalho foi utilizado um único comprimento 365 nm.
- Uso de técnica de espectroscopia Mössbauer, que seria adequado para fazer uma caracterização precisa das fases de óxido de ferro. Deverá ser realizado em colaboração com centros especializados nessa técnica.
- A razão superfície/volume tem um papel considerável na reação envolvendo nanopartículas. Isso ser explorado com perspectivas de resultados novos e interessantes usando partículas da ordem de 10 nm ou menores.
- Os mecanismos dos sistemas químicos oscilantes são bastante complexos. A análise matemática das possibilidades para a dinâmica desses sistemas, que são caóticos, não é trivial. Modelos como o de Lotka-Volterra, usado neste trabalho, buscam simplificar em poucas etapas os vários processos. Existem modelos alternativos envolvendo mais etapas que poderiam ser aplicados ao nosso sistema. Um dos mais usados *Oregonator* tem sido empregado em outros sistemas oscilantes no estudo de propagação de ondas de oxidação, efeitos de luz e oxigênio, efeitos de retardo e ressonâncias.

---

## Referências

- [1] ARAÚJO, A. de et al. Sustained magnetization oscillations in polyaniline- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposites. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 143, n. 12, p. 124706, 2015.
- [2] COEY, J. M. *Magnetism and Magnetic materials*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2009.
- [3] GUIMARAES, A. *Principles of Nanomagnetis*. [S.l.]: Springer, 2009.
- [4] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to the magnetic material*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc, 2014.
- [5] ARAÚJO, A. *Síntese de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , nanocompositos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com polímeros e materiais carbonáceos*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Pernambuco, 2011.
- [6] LENG, C. et al. Synthesis of polyaniline- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposites and their conductivity and magnetic properties. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, Springer, v. 25, n. 5, p. 760–764, 2010.
- [7] DENG, J. et al. Magnetic and conductive  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -polyaniline nanoparticles with core-shell structure. *Synthetic Metals*, Elsevier, v. 139, n. 2, p. 295–301, 2003.
- [8] PATIL, M. R.; KHAIRNAR, S. D.; SHRIVASTAVA, V. Synthesis, characterisation of polyaniline- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanocomposite and its application for removal of an acid violet 19 dye. *Applied Nanoscience*, Springer, v. 6, n. 4, p. 495–502, 2016.
- [9] CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. The iron oxides. structure, properties, reactions, occurrences and uses. *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co*, v. 2, 2003.

- [10] REZENDE, S. M. *Materiais e dispositivos electronicos*. [S.l.]: Livraria da Física, 2015.
- [11] QUEIROZ, W. *Membranas compósitas de poliestireno/polianilina para extração de DNA de meios aquosos*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Pernambuco, 2016.
- [12] WAN, M.; ZHOU, W.; LI, J. Composite of polyaniline containing iron oxides with nanometer size. *Synthetic metals*, Elsevier, v. 78, n. 1, p. 27–31, 1996.
- [13] UMARE, S.; SHAMBHARKAR, B.; NINGTHOUJAM, R. Synthesis and characterization of polyaniline– $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposite: electrical conductivity, magnetic, electrochemical studies. *Synthetic metals*, Elsevier, v. 160, n. 17, p. 1815–1821, 2010.
- [14] WANG, Y. et al. Ultrasound-assisted catalytic degradation of methyl orange with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /polyaniline in near neutral solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, ACS Publications, v. 54, n. 8, p. 2279–2289, 2015.
- [15] RODRIGUEZ, A. F. et al. Mössbauer characterization of magnetite/polyaniline magnetic nanocomposite. In: AIP. *AIP Conference Proceedings*. [S.l.], 2010. v. 1311, n. 1, p. 3–7.
- [16] MUSEU de Astronomia e Ciências Afins. O relógio de pêndulo. Disponível em: <[www.mast.br/exposicoes\\_hotsites/exposicao\\_temporaria\\_faz\\_tempo/relogio\\_pendulo.html](http://www.mast.br/exposicoes_hotsites/exposicao_temporaria_faz_tempo/relogio_pendulo.html)>.
- [17] BARROS, R. *Introdução aos sistemas químicos oscilantes*. [S.l.]: Química Nova, 1995.
- [18] FIELD, R. J.; NOYES, R. M. Oscillations in chemical systems. iv. limit cycle behavior in a model of a real chemical reaction. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 60, n. 5, p. 1877–1884, 1974.
- [19] VOLTERRA, V. Fluctuations in the abundance of a species considered mathematically. *Nature*, v. 118, n. 2972, p. 558–560, 1926.
- [20] PETROV, V. et al. Controlling chaos in the belousov—zhabotinsky reaction. *Nature*, v. 361, n. 6409, p. 240–243, 1993.

- [21] YOSHIDA, R. Design of self-oscillating gels and application to biomimetic actuators. *Sensors*, Molecular Diversity Preservation International, v. 10, n. 3, p. 1810–1822, 2010.
- [22] NAGAOA, R.; VARELAB, H. Padrões de turing em sistemas químicos. *Quim. Nova*, v. 39, n. 4, p. 474–485, 2016.
- [23] TIPLER, P. *Física*. [S.l.]: Reverté S. A, 2005.
- [24] REITZ, J. R. *Fundamentos de la teoria electromagnética*. [S.l.]: Addison-Wesley, 2005.
- [25] SAVÉLIEV, I. V. *Curso de física general*. [S.l.]: Editorial Mir, Moscú, 1984.
- [26] SPALDIN, N. A. *Magnetic Materials, fundamentals and applications*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2011.
- [27] LEITE, C. *Propriedades magnéticas de arranjos de nanofios de níquel eletrodepositados em membranas porosas de óxido de alumínio*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Pernambuco, 2016.
- [28] MARIN, J. M. *Magnetic properties of Europium Chromites ( $\text{EuCrO}_3$ )*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Pernambuco, 2016.
- [29] BLUNDELL, S. *Magnetism in Condensed Matter*. [S.l.]: Oxford University Press, 2008.
- [30] GETZLAFF, M. *Fundamentals of Magnetism*. [S.l.]: Springer, 2001.
- [31] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials science and engineering: an introduction*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc, 2009.
- [32] BRANDL, A. L. *Propriedades Magnéticas de Sistemas Nanocristalinos*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, 2004.
- [33] GUIMARÃES, A. P. *Magnetism and magnetic resonance in solids*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc, 1998.
- [34] MELO, C. A. D. *Efeitos das interações magnéticas entre partículas nas propriedades de bloqueio de nanocristais de ferrita de cobalto*. Dissertação (Mestrado) — Universidade de Brasília, 2013.

- [35] GUIMARÃES, A. Propriedades magnéticas de sistemas granulares. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, n. 3, p. 382–386, 2000.
- [36] GARCIA-OTERO, J.; PORTO, M.; RIVAS, J. Henkel plots of single-domain ferromagnetic particles. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 87, n. 10, p. 7376–7381, 2000.
- [37] SOARES, J. et al. Exchange-spring behavior in nanopowders of  $\text{cofe}_2\text{o}_4/\text{cofe}_2$ . *Applied Physics Letters*, AIP, v. 98, n. 7, p. 072502, 2011.
- [38] STOHR, J.; SIEGMANN, H. C. *Magnetism From Fundamentals to Nanoscale Dynamics*. [S.l.]: Springer, 2006.
- [39] SEARS, Z. *Física universitaria, con física moderna*. [S.l.]: Pearson Education, Inc, 2009.
- [40] SAMPAIO, L. C. et al. Técnicas de magnetometria. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, n. 3, 2000.
- [41] FONER, S. The vibrating sample magnetometer: Experiences of a volunteer. *Journal of applied physics*, AIP, v. 79, n. 8, p. 4740–4745, 1996.
- [42] TGA, STA, DTA/DSC LABSYS evo. [S.l.].
- [43] RODRIGUES, L. *Propriedades Magnéticas do Nanocompósito  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_y(\text{MnO})_{1-y}$* . Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Pernambuco, 2009.
- [44] KIM, W. et al. A new method for the identification and quantification of magnetite–maghemite mixture using conventional x-ray diffraction technique. *Talanta*, Elsevier, v. 94, p. 348–352, 2012.
- [45] BELIN, T. et al. In situ and time resolved study of the  $\gamma/\alpha\text{-fe}_2\text{o}_3$  transition in nanometric particles. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 180, n. 8, p. 2377–2385, 2007.
- [46] BAI, H. et al. Magnetic solvent-free nanofluid based on  $\text{fe}_3\text{o}_4/\text{pyaniline}$  nanoparticles and its adjustable electric conductivity. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 4, n. 37, p. 14392–14399, 2016.

- [47] COELHO, T. C. *Desenvolvimento de fluidos e filmes magnéticos a partir de óxidos de ferro para aplicações biomédicas*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.
- [48] AZADMANJIRI, J. et al. Phase reduction of coated maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles under microwave-induced plasma heating for rapid heat treatment. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 22, n. 2, p. 617–625, 2012.
- [49] CHERNYSHOVA, I.; JR, M. H.; MADDEN, A. Size-dependent structural transformations of hematite nanoparticles. 1. phase transition. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 14, p. 1736–1750, 2007.
- [50] MEDINA-BOUDRI, A.; BUENO-BAQUÉS, D.; MATUTES-AQUINO, J. Procesos de magnetización reversible-irreversible y propiedades de remanencia de ferrita de cobalto coprecipitada. *BOLETIN-SOCIEDAD ESPANOLA DE CERAMICA Y VIDRIO*, SOCIEDAD ESPAOLA DE CERAMICA Y VIDRIO, v. 40, n. 5, p. 363–368, 2001.
- [51] VERWEY, E. Electronic conduction of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) and its transition point at low temperatures. *Nature*, v. 144, n. 3642, p. 327–328, 1939.
- [52] JACKSON, M.; MOSKOWITZ, B.; BOWLES, J. Interpretation of low-temperature data part iii: The magnetite verwey transition. *The IRM Quarterly*, v. 20, n. 4, 2011.
- [53] DUNLOP, D. J.; OZDEMIR, O. *Rock Magnetism, Fundamentals and Frontiers*. [S.l.]: Cambridge University Press, 1997.
- [54] VERWEY, E.; HAAYMAN, P.; ROMELIJN, F. Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures ii. electronic conductivity. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 15, n. 4, p. 181–187, 1947.
- [55] BACCAN, N.; AL et. *Química analítica quantitativa elementar*. [S.l.]: Editora Edgar Blucher Ltda, 1979.
- [56] LOTKA, A. J. *Elements of Physical Biology*. [S.l.]: Williams & Wilkins Company, 1925.
- [57] LOBRY, J. R. *Ajustement au modèle de Lotka-Volterra*. 2016. Disponível em: <<http://pbil.univ-lyon1.fr/R/pdf/tdr4a.pdf>>.