



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ADANNY FILIPE NOGUEIRA MARTINS

OSCILAÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO MAGNETITA/MAGHEMITA
REVESTIDA COM POLIANILINA

RECIFE

2019

ADANNY FILIPE NOGUEIRA MARTINS

**OSCILAÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO MAGNETITA/MAGHEMITA
REVESTIDA COM POLIANILINA**

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

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada e de Materiais

Orientador: Prof^o. Alexandre Ricalde Rodrigues

Recife
2019

Catálogo na fonte
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

M386o Martins, Adanny Filipe Nogueira
Oscilação da magnetização magnetita/maghemita revestida
com polianilina / Adanny Filipe Nogueira Martins. – 2019.
120 f.: fig., tab.

Orientador: Alexandre Ricalde Rodrigues
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de
Pernambuco. CCEN. Física. Recife, 2019.
Inclui referências.

1. Magnetismo. 2. Materiais magnéticos. 3. Histerese. I.
Rodrigues, Alexandre Ricalde (orientador). II. Título.

538

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2019-29

ADANNY FILIPE NOGUEIRA MARTINS

**OSCILAÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO MAGNETITA/MAGHEMITA
REVESTIDA COM POLIANILINA**

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

Aprovada em: 08/03/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Alexandre Ricalde Rodrigues
Orientador
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Eduardo Padrón Hernández
Examinador Interno
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Ana Cláudia Vaz de Araújo
Examinadora Externa
Universidade Federal Rural de Pernambuco

*À Deus, aos meus
pais, aos meus
amigos e aos meus
familiares .*

AGRADECIMENTOS

À Deus, por permitir que tudo isso seja possível.

Aos meus avós Antônio Magalhães Barbosa e Lúcia de Fátima Nogueira Barbosa que, mesmo de longe, sempre incentivaram bastante os meus estudos e minha vinda para Recife.

À minha mãe, Sheyla Maria Nogueira Barbosa, por todo amor, carinho e dedicação, sem deixar que nada faltasse, ajudando em todos os momentos e apoiando todas as minhas escolhas.

Ao meu orientador, Alexandre Ricalde, pela paciência, dedicação ao projeto, disponibilidade em todos os momentos e pela sua exímia orientação durante todo esse processo.

Ao grupo do Laboratório de Raios X da Universidade Federal do Ceará, em especial ao Prof.Dr. José Marcos Sasaki e seus alunos Edilan e Édipo, pela disponibilidade na realização das medidas de Raios X e pela ajuda extremamente importante na interpretação dos resultados.

Ao Laboratório de Materiais Nanoestruturados (UFC) e ao Laboratório de Polímeros Avançados (UFPE) pelo fornecimento das amostras de maghemita pura.

À Maria Julia Carmen da Silva, por todo companherismo e parceria, principalmente nos momentos mais difíceis, sempre incentivando e apoiando social e profissionalmente.

À Mirela de Carvalho Queiroz, por está sempre comigo, pelas visitas a Recife e por sua companhia diária que, mesmo com a distância, se fez presente em todos os momentos.

À Antonio Carlos de Lorena Neto, pelo companherismo e amizade. Dividindo grandes momentos sociais e acadêmicos durante todo esse período no qual estudamos e moramos juntos.

À todos os funcionários do Departamento de Física da UFPE.

À todos os meus amigos do Departamento de Física da UFPE, em especial Igor Macedo e Alamy Allan, por tornarem esse período tão bom e cujas amizades levarei pelo resto da vida.

À todos os integrantes, professores e alunos, do NUMAG.

À FACEP por todo o apoio financeiro com a manutenção da bolsa de mestrado durante todo o período, propiciando o pleno desenvolvimento do projeto.

Ao povo pernambucano, pela hospitalidade durante minha estadia em Recife, fazendo com que a saudade da minha terra natal fosse amenizada. Hoje posso dizer que Recife é minha casa.

À todos os meus amigos e demais familiares.

RESUMO

Nas últimas décadas, materiais que combinam propriedades magnéticas e de condutividade têm recebido atenção considerável no âmbito da ciência e tecnologia. Os compostos nanoparticulados (nanocompósitos) de óxido de ferro revestido com polianilina (PANI) estão entre esses materiais. Dessa forma, a comunidade científica intensificou o estudo das mais variadas rotas de síntese desse material, suas características magnéticas e elétricas e mecanismos de formação. As propriedades do sistema, bem como suas aplicações, dependem fortemente do tamanho das partículas e das suas interações entre si e com a matriz polimérica. O método de síntese utilizado para a produção de PANI- Fe_2O_3 consiste na deposição de nanopartículas de Fe_2O_3 em meio ácido e luz ultravioleta (UV) para polimerização, atuando de forma diferente dos métodos tradicionais caracterizados pelo uso de um agente de oxidação convencional para a polimerização. Os óxidos puros de maghemita (Fe_2O_3) utilizados foram obtidos por método químico sob temperaturas de 10 e 25 °C, resultando em amostras pequenas com tamanhos de cristalito menores que 10 nm e por método Sol-Gel proteico, calcinados por 12 horas a 300 °C. Todas as amostras foram polimerizadas a 40 °C num período de 30 a 210 minutos, sob ação de luz UV de 365 nm, com agitação magnética de 1000 rpm (os óxidos obtidos por método químico também foram polimerizados a 60 °C). Há cada 30 minutos foi retirada uma alíquota com a finalidade de observar a influência do tempo de polimerização nas propriedades magnéticas e estruturais do material. Finalizado o processo, os materiais foram submetidos às análises magnéticas de VSM, FC-ZFC, DCD e IRM, e a análises estruturais e DRX e MEV. As observações indicaram um comportamento inusitado para algumas séries de nanocompósitos. A magnetização aumenta com o tempo de reação sob condições apropriadas, indicando uma transformação parcial de maghemita (Fe_2O_3) em magnetita (Fe_3O_4). É possível observar um fenômeno novo e interessante que carece de informações literárias. O trabalho avança no estudo desse tipo de sistema sob diferentes condições de tamanho de cristalito, tempo de reação e temperatura de reação, objetivando o melhor entendimento do mesmo. Além disso, as alterações estruturais do material e as interações também foram estudadas com detalhes, estas últimas apresentando diferenças importantes em relação ao método de síntese utilizado para os óxidos. Os materiais sintetizados pelo método químico apresentaram o aumento da concentração de goethita com o tempo de reação, enquanto que os óxidos obtidos pelo método sol-gel proteico indicaram o aumento a concentração de hematita, sendo um fator importante para a redução das magnetizações com o tempo de reação, fato esse também associado ao tempo de exposição ao polímero. A magnetização remanente apresentou valores pequenos em todos os casos, enquanto que o campo coercivo indicou um comportamento oscilatório. De forma geral, o tamanho médio de cristalito aumentou com o tempo de reação. O método utilizado mostrou eficiência no que diz respeito a obtenção dos nanocompósitos PANI- Fe_2O_3 com propriedades físicas e químicas adequadas, além de possibilitar o entendimento de um sistema pouco estudado anteriormente.

Palavras-chave : Magnetita. Maghemita. Polianilina. Magnetização. Histerese.

ABSTRACT

In recent decades, materials that combine magnetic and conductivity properties have received considerable attention in the field of science and technology. Nanoparticulate compounds of iron oxide coated with polyaniline PANI (nanocomposite) are among these materials. In this way, the scientific community intensified the study of the most varied routes of synthesis of this material, its magnetic and electrical characteristics and formation mechanisms. The properties of the system, as well as its application, depend strongly on the size of the particles and their interactions with each other and with the polymer matrix. The synthesis method used for the production of PANI - Fe_2O_3 consists of the deposition of γFe_2O_3 nanoparticles in acidic medium and ultraviolet (UV) light for polymerization, acting in a manner different from the conventional methods characterized by the use of a conventional oxidizing agent for the polymerization. The pure maghemite oxides (γFe_2O_3) used were obtained by chemical method under temperatures of 10 and 25 °C, resulting in small samples with crystallite sizes smaller than 10 nm and by Sol-Gel protein method, calcined for 12 hours at 300 °C. All samples were polymerized at 40 °C in a period of 30 to 210 minutes, under the action of 365 nm UV light, with magnetic stirring at 1000 rpm (the oxides obtained by chemical method were also polymerized at 60 °C). Every 30 minutes an aliquot was removed in order to observe the influence of the polymerization time on the magnetic and structural properties of the material. At the end of the process, the materials were subjected to magnetic analysis of VSM, FC-ZFC, DCD and IRM, and structural analysis and XRD and SEM. The observations indicated as unusual behavior for some series of nanocomposites. The magnetization increases with the reaction time under appropriate conditions, indicating a partial transformation of maghemite (Fe_2O_3) into magnetite (Fe_3O_4). It is possible to observe a phenomenon new and interesting that lacks literary information. The work advances in the study of this type of system under different conditions of crystallite size, reaction time and reaction temperature, objectifying the best understanding of the same. In addition, the structural changes of the material and the interactions were also studied in detail, the latter presenting important differences in relation to the synthesis method used for the oxides. The materials synthesized by the chemical method presented an increase in the concentration of goethite with the reaction time, while the oxides obtained by the sol-gel protein method indicated an increase in the concentration of hematite, being an important factor for the reduction of the magnetization with time of reaction, which is also associated with the time of exposure to the polymer. The remaining magnetization presented small values in all cases, whereas the coercive field indicated an oscillatory behavior. In general, the mean crystallite size increased with the reaction time. The method used showed efficiency with regard to obtaining the PANI - Fe_2O_3 nanocomposites with adequate physical and chemical properties, in addition to allowing the understanding of a system little studied previously.

Keywords : Magnetite. Maghemite. Polyaniline. Magnetization. Hysteresis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Padrão de difração dos compostos PANI- Fe_xO_y preparados para diferentes valores de pH.	20
Figura 2 – Curvas de histerese para amostras de PANI- Fe_xO_y à temperatura ambiente.	20
Figura 3 – Padrão de Difração de (a) Fe_3O_4 , (b) PANI- Fe_3O_4 (19:1), (c) PANI- Fe_3O_4 (9:1), (d) PANI.	21
Figura 4 – Imagens de SEM (a) Fe_3O_4 , (b) PANI- Fe_3O_4 (19:1) e imagem de TEM (c) PANI- Fe_3O_4 (19:1)	22
Figura 5 – Magnetização em função do campo aplicado à temperatura ambiente para as amostras de (a) PANI, (b) PANI- Fe_3O_4 (19:1), (c) PANI- Fe_3O_4 (9:1) e (d) Fe_3O_4	22
Figura 6 – Curvas de magnetização para amostras de PANI- Fe_3O_4 para diferentes tempo de polimerização, à temperatura ambiente.	23
Figura 7 – Padrões de difração das amostras de Fe_3O_4 puro (a) e PANI- Fe_3O_4 sob UV por 120 (b) e 240 minutos(c).	24
Figura 8 – Estrutura cristalográfica da magnetita (a). Ordenamento dos spins na célula unitária da magnetita (b).	26
Figura 9 – Padrão de difração da fase cristalina de magnetita.	26
Figura 10 – Padrão de difração da fase cristalina de maghemita.	27
Figura 11 – Representação da estrutura cristalina da hematita.	28
Figura 12 – Padrão de difração da fase cristalina de hematita.	28
Figura 13 – Representação da estrutura cristalina da goethita.	29
Figura 14 – Padrão de difração da fase cristalina de goethita.	30
Figura 15 – Estrutura geral da Polianilina sem dopagem.	30
Figura 16 – Diferentes estados de oxidação da PANI.	31
Figura 17 – Esquema ilustrativo de formação do sal de esmeraldina.	32
Figura 18 – Sistema de coordenadas de um átomo sob ação de campo magnético \mathbf{B}	37
Figura 19 – Domínios magnéticos na ausência (a) e na presença (b) de um campo magnético externo.	42
Figura 20 – Curvas de magnetização para a magnetita ao longo dos eixos fácil $\langle 1, 1, 1 \rangle$ e difícil $\langle 1, 0, 0 \rangle$	45

Figura 21 – Pólos de superfície e campo desmagnetizante interno \mathbf{H}_d para um esferoide prolato com magnetização uniforme \mathbf{M} ao longo do eixo (a), ao longo do eixo menor (b), oblíquo ao eixo maior (c).	46
Figura 22 – Curva de magnetização de um material ferromagnético.	48
Figura 23 – Ciclo de Histerese	49
Figura 24 – Temperaturas de ordem magnética versus inverso do diâmetro de partículas esféricas de maghemita obtidas por simulação Monte Carlo.	49
Figura 25 – Energia de uma partícula magnética monodomínio com anisotropia em presença de um campo H aplicado, em função do ângulo θ do campo com o eixo de anisotropia, para diferentes valores de campo.	50
Figura 26 – Campo coercivo versus tamanho da partícula magnética.	51
Figura 27 – Partícula monodomínio elipsoidal em um campo magnético H , mostrando os ângulo relevantes entre o campo, o eixo de anisotropia e a magnetização.	56
Figura 28 – Curvas de campo de comutação versus ângulo (astróides), para uma nanopartícula de Co a diferentes temperatura.	59
Figura 29 – Condição para interferência construtiva da difração de raios X.	63
Figura 30 – Padrão de Difração da fase FeNi.	64
Figura 31 – Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varredura.	65
Figura 32 – Representação esquemática de um magnetômetro de amostra vibrante.	66
Figura 33 – Curvas de magnetização a campo baixo (ZFC/FC).	67
Figura 34 – Curvas de IRM (a) e DCD (b).	69
Figura 35 – Curvas do delta de Henkel ($\delta M(H)$).	69
Figura 36 – Gráficos de Henkel.	70
Figura 37 – Aparato experimental para síntese dos nanocompósitos.	71
Figura 38 – Representação esquemático do controle de temperatura.	72
Figura 39 – Porta amostra.	72
Figura 40 – Difratorômetro modelo XPert Pro MPD da Panalytical.	73
Figura 41 – Magnetômetro de Amostra Vibrante modelo MicroSense EV7.	75
Figura 42 – MEV-FEG MICA3.	75
Figura 43 – Difratorograma e refinamento Rietveld do óxido sintetizado à temperatura ambiente.	77
Figura 44 – Difratorograma e refinamento Rietveld do óxido sintetizado a 10 °C.	78
Figura 45 – Difratorograma e refinamento Rietveld de $\gamma Fe_2O_3(M)$ sintetizada a 300 °C.	79

Figura 46 – Micrografia do óxido sintetizado à temperatura ambiente, com magnificação de 116000 X.	80
Figura 47 – Micrografia do óxido sintetizado a 10 °C, com magnificação de 116000 X.	80
Figura 48 – Curvas de magnetização para óxidos puros sintetizados sob temperaturas distintas.	81
Figura 49 – ZFC/FC do óxido sintetizado à temperatura ambiente sob ação de um campo magnético de 100 Oe.	82
Figura 50 – ZFC/FC do óxido puro sintetizado a 10 °C sob ação de um campo magnético de 100 Oe.	82
Figura 51 – Difrátogramas para as amostras da série APANI40 sob irradiação UV (365 nm) para diferentes tempos de reação. (a) Óxido puro, (b) APANI4060:60 min, (c) APANI40120:120 min, (d) APANI40210:210 min.	84
Figura 52 – Variação da concentração das fases cristalinas com o tempo de reação para as amostras da série APANI40.	85
Figura 53 – Curvas de magnetização da série APANI40 para diferentes tempos de reação. Nomenclatura: APANI40(tempo de reação).	86
Figura 54 – Curva $\delta M(H)$ (principal) e subtração $\delta(inset)$ para série APANI60 para diferentes tempos de reação. Nomenclatura principal: APANI40 (tempo de polimerização). Nomenclatura <i>inset</i> δ (tempo de polimerização) - $\delta(0)$	87
Figura 55 – Difrátogramas para as amostras da série APANI60 sob irradiação UV (365nm) para diferentes tempos de reação. (a) Óxido puro, (b) APANI6030:30 min, (c) APANI6060:60 min, (d) APANI6090:90 min, (e) APANI60120:120 min, (f) APANI60150:150 min, (g) APANI60180:180 min, (h) APANI60210:210 min.	88
Figura 56 – Variação da concentração das fases cristalinas com o tempo de reação para as amostras da série APANI40.	89
Figura 57 – Difrátograma e refinamento Rietveld da amostra APANI60120.	90
Figura 58 – Curvas de magnetização da série APANI60 para diferentes tempos de reação. Nomenclatura: APANI60(tempo de reação).	91
Figura 59 – Curva $\delta M(H)$ (principal) e subtração $\delta(inset)$ para série APANI60 para diferentes tempos de reação. Nomenclatura principal: APANI60 (tempo de polimerização). Nomenclatura <i>inset</i> δ (tempo de polimerização) - $\delta(0)$	92
Figura 60 – Difrátogramas para as amostras da série PANI40 sob irradiação UV (365 nm) para diferentes tempos de reação. (a) Óxido puro, (b) PANI4060:60 min, (c) PANI40120:120 min, (d) PANI40210:210 min.	93

Figura 61 – Variação da concentração das fases cristalinas com o tempo de reação para as amostras das série PANI40.	94
Figura 62 – Curvas de magnetização da série PANI40 para diferentes tempos de reação. Nomenclatura: PANI40(tempo de reação).	95
Figura 63 – Curva $\delta M(H)$ (principal) e subtração δ (inset) para série PANI40 para diferentes tempos de reação. Nomenclatura principal: PANI40 (tempo de polimerização). Nomenclatura <i>inset</i> δ (tempo de polimerização) - $\delta(0)$	96
Figura 64 – Difratomogramas para as amostras da série PANI60 sob irradiação UV (365 nm) para diferentes tempos de reação. (a)Óxido puro, (b)PANI6060:60 min, (c)PANI60120:120 min, (d)PANI60210:210 min.	97
Figura 65 – Variação da concentração das fases cristalinas com o tempo de reação para as amostras das série PANI60.	98
Figura 66 – Curvas de magnetização da série PANI60 para diferentes tempos de reação. Nomenclatura: PANI60(tempo de reação).	99
Figura 67 – Curva $\delta M(H)$ (principal) e subtração δ (inset) para série PANI60 para diferentes tempos de reação. Nomenclatura principal: PANI60 (tempo de polimerização). Nomenclatura <i>inset</i> δ (tempo de polimerização) - $\delta(0)$.	100
Figura 68 – Difratomogramas para as amostras da série APANI60 sob irradiação UV (365nm) para diferentes tempos de reação. (a)Óxido puro, (b)APANIB4030:30 min, (c)APANIB4060:60 min, (d)APANIB4090:90 min, (e)APANIB40120:120 min, (f)APANIB40150:150 min, (g)APANIB40180:180 min, (h)APANB40210:210 min.	101
Figura 69 – Variação da concentração das fases cristalinas com o tempo de reação para as amostras das série APANIB40.	102
Figura 70 – Curvas de magnetização da série APANIB40 para diferentes tempos de reação. Nomenclatura: APANIB40(tempo de reação).	103
Figura 71 – Difratomogramas para as amostras da série APANI60 sob irradiação UV (365nm) para diferentes tempos de reação. (a)Óxido puro, (b)PANIB4030:30 min, (c)PANIB4060:60 min, (d)PANIB4090:90 min, (e)PANIB40120:120 min, (f)PANIB40150:150 min, (g)PANIB40180:180 min, (h)PANB40210:210 min.	104
Figura 72 – Variação da concentração das fases cristalinas com o tempo de reação para as amostras das série PANIB40.	105
Figura 73 – Curvas de magnetização da série PANIB40 para diferentes tempos de reação. Nomenclatura: PANIB40(tempo de reação).	106

Figura 74 – Difractogramas para as amostras da série APANI60 sob irradiação UV (365nm) para diferentes tempos de reação. (a) Óxido puro, (b) M30: 30 min, (c) M60:60 min, (d) M90:90 min, (e) M120:120 min, (f) M150:150 min, (g) M180:180 min, (h) M210:210 min.	108
Figura 75 – Variação da concentração das fases cristalinas com o tempo de reação para as amostras da série M.	109
Figura 76 – Curvas de magnetização da série M para diferentes tempos de reação. Nomenclatura: M(tempo de reação).	110
Figura 77 – Curva $\delta M(H)$ (principal) e subtração $\delta(inset)$ para série M para diferentes tempos de reação. Nomenclatura principal: M(tempo de polimerização). Nomenclatura inset: $\delta(\text{tempo de polimerização}) - \delta(0)$	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Permeabilidade e susceptibilidade magnética para diferentes tipos de materiais magnéticos.	36
Tabela 2 – Valores de M_{max} , H_C e M_R	81
Tabela 3 – Valores de T_b , E_a e K_{eff} das amostras $\gamma Fe_2O_3(AMB)$ e $\gamma Fe_2O_3(10)$	82
Tabela 4 – Valores do tamanho de cristalito das amostras APANI40.	85
Tabela 5 – Valores de M_{max} , H_C e M_R para as amostras APANI40	87
Tabela 6 – Valores do tamanho de cristalito das amostras APANI60	89
Tabela 7 – Valores de M_{max} , H_C e M_R para as amostras APANI60	91
Tabela 8 – Valores do tamanho de cristalito das amostras PANI40	93
Tabela 9 – Valores de M_{max} , H_C e M_R para as amostras PANI40	95
Tabela 10 –Valores do tamanho de cristalito das amostras PANI60	97
Tabela 11 –Valores de M_{max} , H_C e M_R para as amostras PANI60.	98
Tabela 12 –Valores do tamanho de cristalito das amostras APANIB40.	102
Tabela 13 –Valores de M_{max} , H_C e M_R para as amostras APANIB40.	103
Tabela 14 –Valores do tamanho de cristalito das amostras PANI40B.	105
Tabela 15 –Valores de M_{max} , H_C e M_R para as amostras PANIB40.	106
Tabela 16 –Valores do tamanho de cristalito das amostras M.	108
Tabela 17 –Valores de M_{max} , H_C e M_R para as amostras M.	110

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Angstrom
μ	micro = 10^{-6}
λ	Comprimento de onda
θ	Ângulo de difração
A	Ampere
atm%	Porcentagem atômica
emu	Unidade de Susceptibilidade magnética
g	Gramma (unidade de massa)
H_c	Campo Coercivo
K	Kelvin (unidade de temperatura)
k	kilo = 10^3
L	Litro (unidade de volume)
M_s	Magnetização de Saturação
M_{max}	Magnetização Máxima
m	mili = 10^3
min	minuto (unidade de tempo)
M_r	Magnetização Remanente
n	nano = 10^{-9}
Oe	Oersted (unidade de campo magnético externo)
RPM	Rotações por minuto (unidade de velocidade angular)
T	Tesla (unidade de campo magnético)
V	Volt (unidade de diferença de potencial)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO DA LITERATURA	19
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
3.1	Óxidos de Ferro	25
3.1.1	<i>Magnetita</i> - Fe_3O_4	25
3.1.2	<i>Maghemita</i> - γFe_2O_3	26
3.1.3	<i>Hematita</i> - αFe_2O_3	27
3.1.4	<i>Goethita</i> - $\alpha FeOOH$	29
3.2	Polianilina	30
3.3	Fundamentos do Magnetismo	32
3.3.1	<i>História</i>	32
3.3.2	<i>Momento Magnético</i>	33
3.3.3	<i>Magnetização</i>	34
3.3.4	<i>Susceptibilidade Magnética</i>	35
3.3.5	<i>Materiais Magnéticos</i>	36
3.3.5.1	Diamagnetismo	36
3.3.5.2	Paramagnetismo	38
3.3.5.3	Ferromagnetismo	40
3.3.5.4	Antiferromagnetismo	42
3.3.5.5	Ferrimagnetismo	42
3.3.6	<i>Anisotropia Magnética</i>	43
3.3.6.1	Anisotropia Magnetocristalina	43
3.3.6.2	Anisotropia Magnetoelástica	45
3.3.6.3	Anisotropia Magnetostática	46
3.3.6.4	Anisotropia de Superfície	47
3.3.7	<i>Curvas de Magnetização e ciclo de Histerese</i>	47
3.3.8	<i>Magnetismo de partículas pequenas</i>	49
3.3.8.1	Superparamagnetismo e função de Langevin	52
3.3.8.2	Modelo de Stoner-Wolfarth	55
3.3.9	<i>Interações entre partículas</i>	59
3.3.9.1	Interação Dipolar	59
3.3.9.2	Interação de Troca	60

4	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	62
4.1	Síntese do nanocompósito PANI- γ Fe ₂ O ₃	62
4.2	Difração de Raios X (XRD)	62
4.3	Microscopia eletrônica de Varredura (SEM-FEG)	65
4.4	Magnetometria de amostra vibrante (VSM)	66
4.5	Magnetização a campo baixo	67
4.6	Delta de Henkel ($\delta M(H)$)	68
5	MATERIAS E MÉTODOS	71
5.1	Processo de polimerização	71
5.2	Difração de Raios X	73
5.3	Método de refinamento Rietveld	73
5.4	Medidas magnéticas	74
5.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)	75
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	76
6.1	<i>Óxidos puros</i>	76
6.1.1	<i>Difração de Raios X</i>	77
6.1.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)</i>	79
6.1.3	<i>Propriedades Magnéticas</i>	80
6.2	Amostras Polimerizadas - 01	83
6.2.1	<i>APANI40</i>	83
6.2.2	<i>APANI60</i>	87
6.2.3	<i>PANI40</i>	92
6.2.4	<i>PANI60</i>	96
6.3	Amostras Polimerizadas - 02	100
6.3.1	<i>APANIB40</i>	100
6.3.2	<i>PANIB40</i>	104
6.4	Amostras Polimerizadas - 03	107
7	CONCLUSÃO	112
	REFERÊNCIAS	114

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a comunidade científica tem tido bastante interesse em materiais compósitos caracterizados por propriedades magnéticas, ópticas e elétricas bem específicas.(1). Isso ocorre devido ao interesse científico despertado por esses materiais, objetivando possíveis aplicações em dispositivos com uma variedade significativa de funcionalidades, principalmente nas áreas de geologia, medicina (diagnóstico e tratamento do câncer) e no uso de dispositivos de polianilina como sensores de radiação ionizante. (2) (3) (4). Uma nova classe de materiais surgiu neste cenário, sendo caracterizados por uma matriz polimérica (PMC), composta por um polímero condutor que está disperso em óxido inorgânico. Dessa combinação de compostos, surgem materiais híbridos funcionais que exibem propriedades físicas interessantes, possibilitando o estudo detalhado de condutividade elétrica, magnetização e propriedades ópticas. Neste sentido, a importância do estudo desses sistemas vai além do interesse científico básico, buscando várias aplicações práticas, como o desenvolvimento de sensores cuja mudança de condutividade pode ser utilizada para detectar espécies químicas ou biológicas e na melhoria da produção de materiais para armazenamento de dados. (5) (6).

Os nanocompósitos de óxido de ferro e polianilina exibem uma combinação de propriedades magnéticas e de condutividade relativas aos óxidos com o polímero, explicando o interesse científico crescente ao estudo desse tipo de material. As rotas de síntese, determinação das características elétricas e magnéticas, mecanismos de formação, respostas térmicas entre outras variáveis foram objetos de estudo de vários grupos de pesquisa pelo mundo nas duas últimas décadas. Foi observado que as propriedades exibidas pelo sistema, visualizando possíveis aplicações, dependem fortemente do tamanho de cristalito e das interações das partículas entre si e com a matriz polimérica. (7) (8) (9) (10).

Neste trabalho foram usados nanocompósitos de óxido de ferro e polianilina (PANI). No ano de 2015, Araújo e seus colaboradores desenvolveram um método simples como rota sintética dos compostos híbridos $PANI - Fe_3O_4$. (11). Na maioria dos trabalhos realizados até o momento, foram utilizados agentes de oxidação convencionais para a polimerização de anilina. (8) (9) (10). Neste caso, nanopartículas de Fe_3O_4 e luz UV foram utilizados no processo de polimerização, onde as nanopartículas de Fe_3O_4 assistidas por luz UV desempenham o papel de agente oxidante para a polimerização da anilina, estabelecendo, portanto uma nova rota de síntese para o nanocompósito de $PANI - Fe_3O_4$. Este processo apresentou um comportamento inusitado e nunca observado antes. A magnetização máxima e o campo coercivo (Hc) oscilaram com o tempo

de reação no qual a amostra é submetido ao processo de polimerização. Este fenômeno oscilatório é resultante do processo de redução do Fe^{+3} da magnetita durante o processo de polimerização e pela ação da radiação UV que provoca o processo inverso, a oxidação do Fe^{+2} levando à formação do Fe^{+3} , ou seja, uma transformação de fase de magnetita (Fe_3O_4) em maghemita (γFe_2O_3), para tempos maiores de reação é possível observar a formação de hematita (αFe_2O_3). (11). Recentemente, foi usado como óxido a maghemita (γFe_2O_3), em vez de magnetita (Fe_3O_4), com resultados semelhantes e que corroboram o modelo proposto no trabalho de Araújo (2015). (12). Um parâmetro importante é o tamanho das nanopartículas assim como a síntese das mesmas. Ambos possuem forte influência nas propriedades de superfície, que tem participação predominante nas reações de síntese. Utilizamos nanopartículas de maghemita de tamanho médio menor que 10 nm, um tamanho bem inferior que os utilizados anteriormente por Monsalve(2017) (12) e Araújo(2015)(11). Além disso, os óxidos foram obtidos por condições de síntese distintas. Como esperado, isso influenciou no resultado da síntese dos nanocompósitos.

Considerando que as mudanças de fase ocasionam alterações na magnetização, é possível monitorar o desenrolar da reação. O trabalho também tem como objetivo analisar as interações entre as partículas, através do Delta de Henkel e observar as alterações morfológicas desse material durante o processo, para isso são utilizados as medidas de Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

2 REVISÃO DA LITERATURA

O composto de polianilina (PANI) contendo óxidos de ferro nanométricos foi sintetizado pela primeira vez por Wan e seus colaboradores em 1996. (8). Foi possível observar que a morfologia, bem como as propriedades elétricas e magnéticas do nanocompósito são fundamentalmente dependentes do pH do meio e da temperatura da reação. (8).

O método de síntese consiste na dissolução de 0,8g de base esmeraldina(EB) em 50 mL de solvente NMP, formando uma solução EB/NMP com concentração de 1,6 wt% em massa. Uma outra solução de sulfato de ferro (II) foi preparado em meio aquoso com uma concentração de 5,9 % em massa. Em seguida, as duas soluções foram misturadas com agitação à temperatura ambiente sob uma atmosfera de nitrogênio. (8). Foi observado a formação de um precipitado após a mistura das soluções iniciais, que foi submetido a um processo de agitação por 4 horas, sendo posteriormente secado em vácuo à temperatura ambiente. O valor do pH da solução composta de EB/NMP com solução aquosa de sulfato de ferro foi ajustado com adição de 1,0 M HCL ou 1,0 M KOH, variando de acordo com a necessidade experimental, o que propicia a observação do comportamento da amostra em toda a faixa de pH possível, de 1 a 14. (8)

A difração de raios X foi umas das técnicas utilizadas para a análise estrutural dos nanocompósitos de PANI- Fe_xO_y . Os resultados, para diferentes valores de pH são exibidos pela figura 1. Em meio ácido (pH 1) é possível observar a presença de um pico largo em $2\theta = 21,0^\circ$, com a presença de alguns picos atribuídos a fase de óxido de ferro. Este pico largo evidenciado em $2\theta = 21,0^\circ$, é um pico característico da PANI, indicando o caráter amorfo do composto PANI- Fe_xO_y . Além disso, a figura 1 indica que a intensidade desse pico vai diminuindo conforme o pH da solução aumenta, até ser totalmente eliminado. Entretanto, os picos atribuídos à presença do óxido de ferro apresentam uma maior intensidade conforme a solução vai diminuindo sua acidez. Dessa forma, um resultado interessante pode ser observado, à medida que solução aumenta sua basicidade, o padrão de difração dos nanocompósitos de PANI- Fe_xO_y se aproxima daqueles visualizados para os óxidos de ferro magnéticos Fe_3O_4 . Tais observações indicam que os compostos PANI- Fe_xO_y apresentam Fe_3O_4 em meio básico. Através da equação de Scherrer, os tamanhos de cristalitos dos óxidos magnéticos estimados foi da ordem de 14 nm. (8).

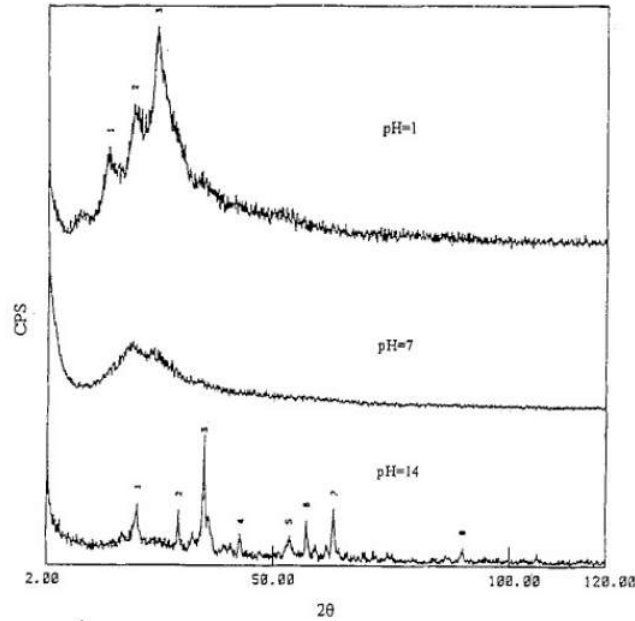


Figura 1 – Padrão de difração dos compostos PANI- Fe_xO_y preparados para diferentes valores de pH.

Fonte: Wan, 1996. (8)

Submetido a um meio básico, os compostos de PANI- Fe_xO_y podem ser atraídos por um ímã sob temperatura ambiente, tal observação foi prevista pelo DRX, onde foi possível observar picos de óxidos magnéticos para as amostras com maior pH. Além disso, a dependência da magnetização da amostra com um campo magnético aplicado, à temperatura ambiente exibe uma curva de histerese ilustrada pela figura 2. Os resultados indicam que partículas ferromagnéticas de Fe_3O_4 com tamanho de 14 nm, exibem propriedades superparamagnéticas a partir de compostos PANI- Fe_xO_y em meio básico. (8).

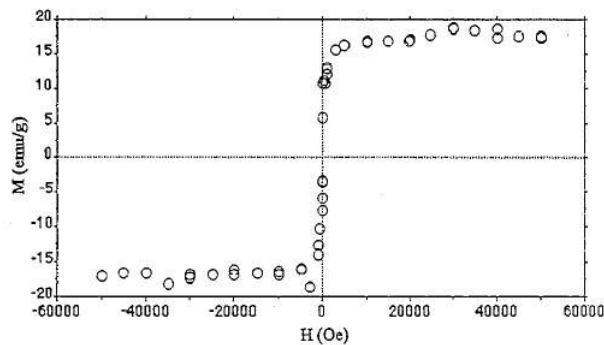


Figura 2 – Curvas de histerese para amostras de PANI- Fe_xO_y à temperatura ambiente.

Fonte: Wan, 1996. (8)

No ano de 2010, Umare e seus colaboradores sintetizaram e estudaram as propriedades elétricas e magnéticas do nanocompósitos de PANI- Fe_3O_4 . Os nanocompósitos foram preparados através da polimerização química oxidativa da anilina na presença de ácido dodecilbenzeno sulfônico de sódio (SDBS), onde o Fe_3O_4 é o núcleo magnético e

a PANI o invólucro condutor. O SDBS auxilia na melhoria da cristalinidade, orientação e condutividade elétrica da PANI, pois auxilia na protonação homogênea da mesma. O trabalho buscou comparar as propriedades estruturais, térmicas, elétricas, magnéticas e eletroquímicas dos nanocompósitos de PANI- Fe_3O_4 com a PANI pura. (10).

A figura 3 (a) ilustra os padrões de difração de Raios-X das amostras de PANI, Fe_3O_4 e PANI- Fe_3O_4 . O padrão de difração do óxido magnético Fe_3O_4 indica que as partículas formam um sistema de cristal cúbico, com a presença de uma única fase cristalina de Fe_3O_4 , cujo tamanho médio de cristalito, de acordo com a equação de Scherrer, foi de 16 nm. (10).

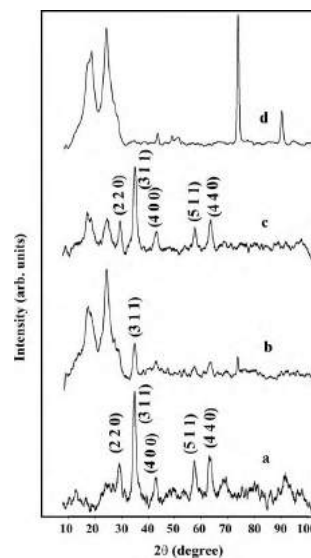


Figura 3 – Padrão de Difração de (a) Fe_3O_4 , (b) PANI- Fe_3O_4 (19:1), (c) PANI- Fe_3O_4 (9:1), (d) PANI.

Fonte: Umare, 2010. (10)

Os resultados provenientes das medidas de imagem SEM e TEM dos nanocompósitos de Fe_3O_4 PANI- Fe_3O_4 são ilustrados nas figuras 4 (a-c). As nanopartículas de Fe_3O_4 indicam uma estrutura morfológica parcialmente esférica. É possível observar partículas de Fe_3O_4 na matriz PANI nas imagens de TEM representadas pela 4 (c). O tamanho de cristalito indicado pelas medidas de SEM e TEM apresentaram valores próximos àqueles determinados pela equação de Scherrer com os dados obtidos por DRX. (10).

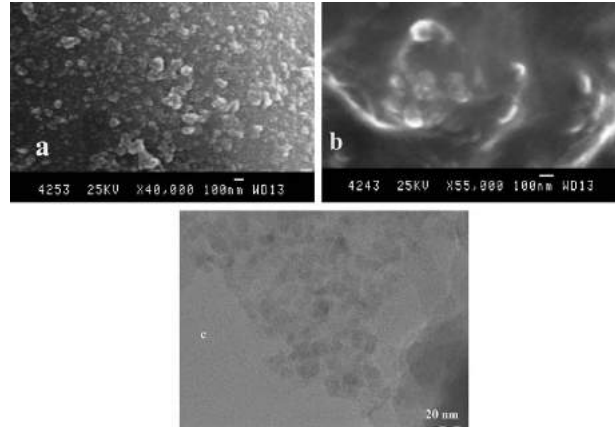


Figura 4 – Imagens de SEM (a) Fe_3O_4 , (b) PANI- Fe_3O_4 (19:1) e imagem de TEM (c) PANI- Fe_3O_4 (19:1)

Fonte: Umare, 2010. (10)

As curvas de magnetização são visualizadas na figura 5. Foi aplicado um campo máximo de 17,5 kOe em cada material. Sob ação do campo magnético, as amostras de PANI- Fe_3O_4 e Fe_3O_4 indicaram magnetizações positivas, enquanto a PANI apresentou magnetização negativa. Portanto, para os nanocompósitos de PANI- Fe_3O_4 e Fe_3O_4 foi possível observar um comportamento ferromagnético e para as amostras de PANI, o caráter diamagnético do material foi visualizado. Como esperado, a magnetização aumentou conforme a concentração de Fe_3O_4 na PANI. O campo coercivo de 1 Oe obtido para a amostra de Fe_3O_4 sugere que o material possui um tamanho de cristalito pequeno, característico de um comportamento superparamagnético. (10).

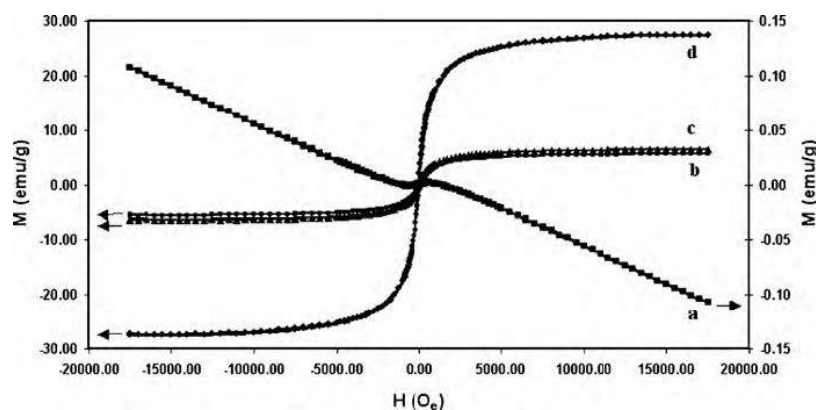


Figura 5 – Magnetização em função do campo aplicado à temperatura ambiente para as amostras de (a) PANI, (b) PANI- Fe_3O_4 (19:1), (c) PANI- Fe_3O_4 (9:1) e (d) Fe_3O_4 .

Fonte: Umare, 2010. (10)

No ano de 2015, Wang e seus colaboradores utilizaram um processo de oxidação avançada assistida por ultrassom (AOP). (9). Os compósitos de Fe_3O_4 /PANI e Fe_3O_4 foram obtidos por meio de algumas alterações nos processos descritos por Gai (2013) e Morel (2008). (13) (14). A amostra de Fe_3O_4 foi submetida a um tratamento em solução de amônia, cuja concentração foi de 3 mol/L. O procedimento permaneceu por 6 horas, sob

temperatura ambiente, sendo coletada por filtração, levada com água destilada e etanol e finalmente seca em forno a vácuo, sob uma temperatura de 40 °C. (9).

Em 2015, Araújo e seus colaboradores realizaram uma série de experimentos com amostras de PANI- Fe_3O_4 sob diferentes condições. Observando uma reação à temperatura ambiente assistido por luz ultravioleta (UV), verificaram-se oscilações da magnetização do material com um período de aproximadamente 25 minutos. Um comportamento bastante inusitado, já que o esperado seria um decréscimo do valor da magnetização devido ao processo de polimerização. A explicação para este comportamento oscilatório é baseada em uma reação de oxidação, na qual parte dos íons de Fe^{2+} da magnetita (Fe_3O_4) são oxidados pela irradiação UV para formar Fe^{3+} , de modo que uma fração do conteúdo de magnetita é convertido em maghemita (γFe_2O_3). Posteriormente, os íons Fe^{3+} presentes na superfície do material são reduzidos e transformados em Fe^{2+} , atuando como agentes oxidantes da polianilina no processo de polimerização. A magnetização da maghemita é menor que da magnetita, dessa forma, a reação química oscilante resulta no comportamento oscilatório da magnetização. Os resultados foram interpretados com o auxílio das equações acopladas lineares de Lotka-Volterra, com a utilização de parâmetros que podem ser ajustados para se adequarem aos dados experimentais. (11).

A figura 6 ilustra as curvas de histerese para as amostras de PANI- Fe_3O_4 com diferentes tempos de polimerização. Os resultados indicaram um comportamento ferromagnético. Foi possível observar que os valores de magnetização de saturação M_s e campo coercivo H_c variaram com o tempo de reação, após um decréscimo inicial, ambas as quantidades oscilam com o tempo, apresentando um resultado diferente dos relatados na literatura. (11).

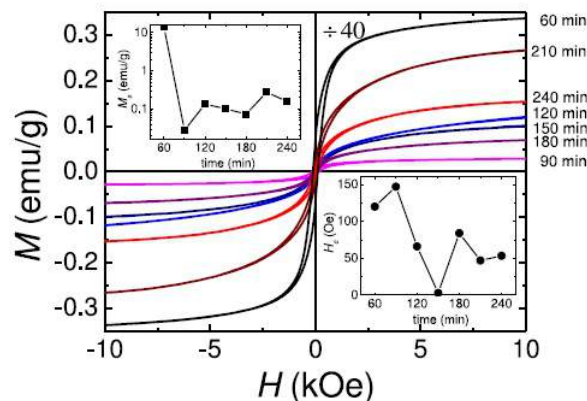


Figura 6 – Curvas de magnetização para amostras de PANI- Fe_3O_4 para diferentes tempo de polimerização, à temperatura ambiente.

Fonte:Araújo, 2015. (11)

Os difratogramas das amostras das nanopartículas de Fe_3O_4 puras e dos nanocompósitos de PANI- Fe_3O_4 preparados sob luz UV durante 120 e 240 minutos, são

ilustrados na figura 7.

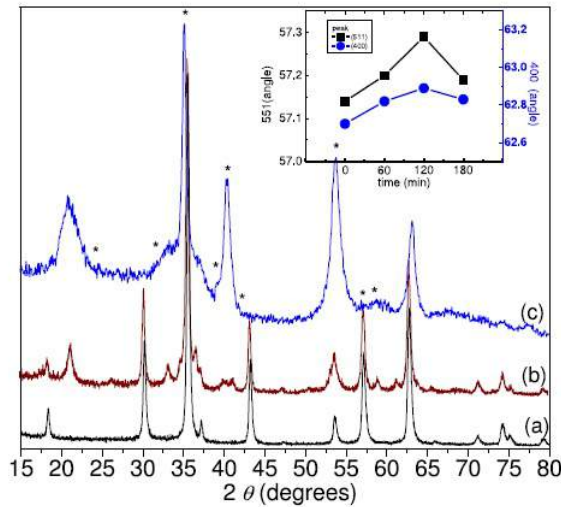


Figura 7 – Padrões de difração das amostras de Fe_3O_4 puro (a) e PANI- Fe_3O_4 sob UV por 120 (b) e 240 minutos(c).

Fonte: de Araújo, 2015. (11)

A distinção entre magnetita e maghemita é realizada através de pequenos deslocamentos dos picos de difração. A magnetita pura mostra o pico (551) na posição de $57,0^\circ$, conforme a fração de maghemita aumenta, esse pico é deslocado $0,3^\circ$. Foi observado um deslocamento semelhante com o pico (440). Os desvios dos picos de difração em função do tempo de reação também são visualizados na figura 7. Uma vez que o pico (551) está localizado em $57,12^\circ$ e muda pra $57,3^\circ$ à medida que o tempo de reação aumenta, pode-se concluir que ambas as fases magnéticas estão presentes inicialmente. A concentração de maghemita aumenta em relação a magnetita até 120 minutos, após esse tempo, ocorre a transformação inversa. Em 240 minutos sob UV, ambos os picos desaparecem e a fase de hematita é dominante. (11).

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Óxidos de Ferro

Os óxidos de ferro são materiais que podem ser encontrados com bastante facilidade na crosta terrestre, pois ocorrem naturalmente em todo o planeta. Estes materiais possuem propriedades magnéticas, elétricas e morfológicas bem interessantes, possibilitando sua aplicação em diversas áreas da ciência, tecnologia e indústria. (15) (16) (17). Dentre as mais variadas formas que é possível encontrar esses óxidos na natureza, este trabalho dará ênfase a quatro tipos específicos, são eles: Magnetita, Maghemita, Hematita e Goethita.

3.1.1 Magnetita - Fe_3O_4

A magnetita pode ser encontrada em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares. O material possui uma estrutura cúbica de face centrada, cujo parâmetro de rede está na ordem de 0,839 nm. Em termos de propriedades magnéticas, o valor da magnetização de saturação da magnetita, em seu estado puro, está entre 92-100 emu/g. (18) (19). Os raios iônicos e de valência, bem como as características químicas, morfológicas, estequiométricas e tamanhos de partículas, influenciam diretamente nas respostas magnéticas e elétricas da magnetita. (20) (21).

A diferença fundamental entre a magnetita e os demais óxidos é a presença de uma estrutura de ferro bivalente Fe^{2+} e trivalente Fe^{3+} apresentando um sistema cristalino cúbico, cuja estrutura é do tipo espinélio invertido. A figura 8 ilustra a célula unitária da magnetita, caracterizada pela presença de sítios tetraédricos (A) ocupados por oito íons de Fe^{3+} e por sítios octaédricos (B) ocupados por oito íons de Fe^{2+} ($S = 2$) e oito íons de Fe^{3+} ($S = 5/2$). A ilustração também apresenta o arranjo octaedro e tetraedro, além de ordenamentos dos spins na célula unitária. A figura 9 ilustra o padrão de difração utilizado para identificação da fase cristalina de magnetita nas amostras obtidas neste trabalho. (22). É possível observar que os spins dos íons de Fe^{3+} na posição A, são cancelados pelo íons de Fe^{3+} na posição B, indicando que os íons de Fe^{2+} são exclusivamente responsáveis pelo momento magnético resultante do material. A temperatura de Curie, T_c , da magnetita é de 850 K, abaixo disso, os spins são antiparalelos nos sítios A e B, com magnitudes diferentes, o que indica o caráter ferrimagnético. (18).

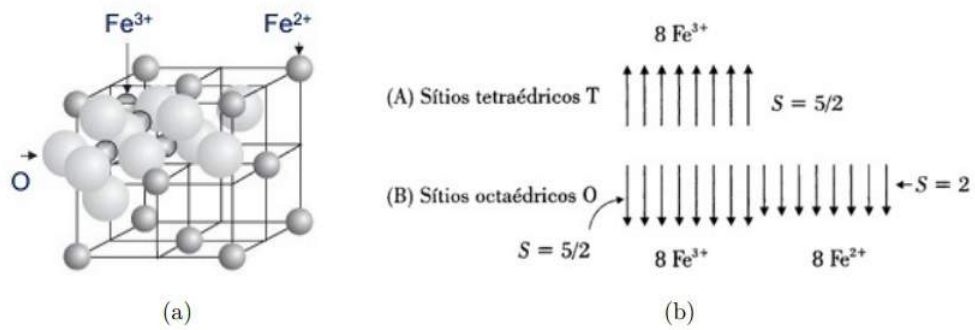


Figura 8 – Estrutura cristalográfica da magnetita (a). Ordenamento dos spins na célula unitária da magnetita (b).

Fonte: Rezende, 2004. (18)

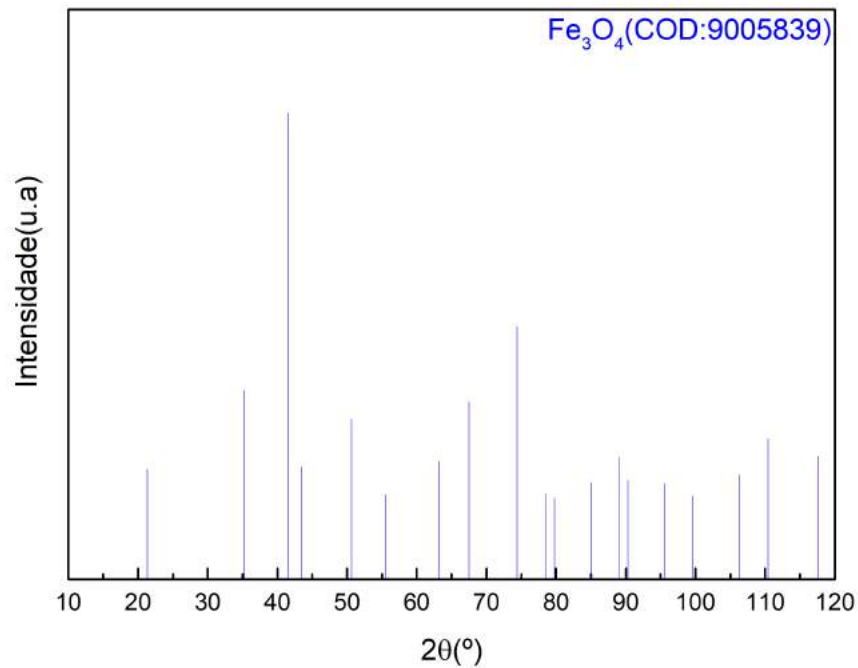


Figura 9 – Padrão de difração da fase cristalina de magnetita.

Fonte: Nakagiri, 1996. (22)

3.1.2 *Maghemita* - $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$

A morfologia da maghemita é bastante semelhante à da magnetita, apresentando uma estrutura de espinélio invertido que forma uma rede cúbica de face centrada, cujo parâmetro de rede é de 0,834 nm. A magnetização máxima do material está entre 60-80 emu/g. A principal diferença, em comparação com a magnetita, é a presença do íon de Fe^{3+} , indicando o equivalente da magnetita oxidado, isto é, um íon de Fe^{2+} sai do sítio B formando uma vacância na rede cristalina e outro íon de Fe^{2+} é transformado

em Fe^{3+} durante o processo de oxidação. Dessa forma, em cada célula unitária (cúbica) estão contidos 32 íons de O^{2-} , 21,33 íons de Fe^{3+} e 2,66 vacâncias, as últimas localizadas nos sítios octaédricos. O padrão de difração utilizado para identificação da fase cristalina de maghemita é ilustrado na figura 10. (23) (18) (20).

À temperatura ambiente, a maghemita possui caráter ferrimagnético e propriedades magnéticas fortemente dependentes do tamanho de partícula e dos efeitos superficiais. Acima de 800 K, a maghemita é transformada em hematita, o que dificulta a determinação de sua temperatura de Curie, que deve estar entre 820 e 986 K. Também é conhecido que, partículas menores que 10 nm, apresentam caráter superparamagnético. (20).

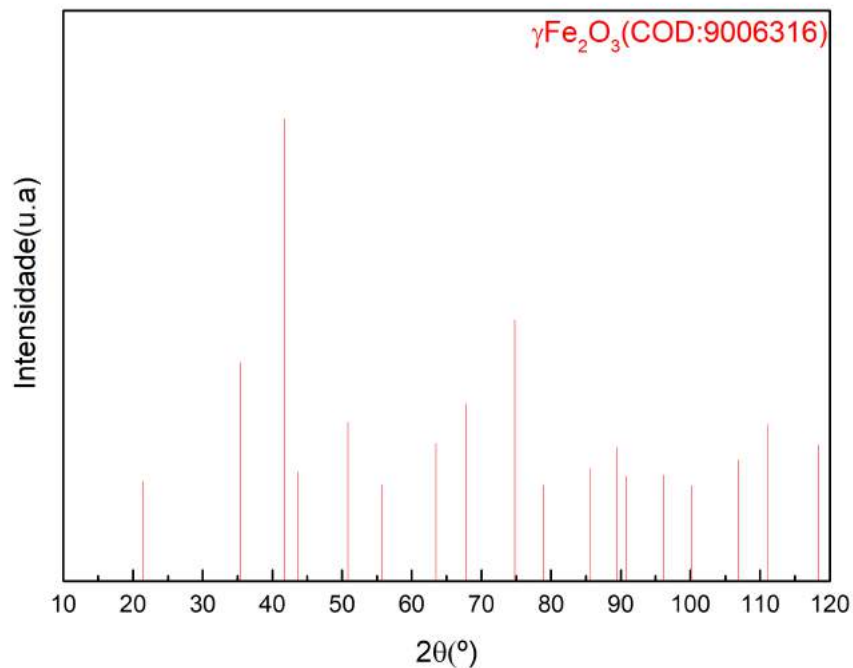


Figura 10 – Padrão de difração da fase cristalina de maghemita.
Fonte: Pecharroman, 1995. (23)

3.1.3 Hematita - αFe_2O_3

Apesar da mesma fórmula molecular que a maghemita, a hematita difere em sua estrutura. A figura 11 indica uma célula unitária hexagonal com $a = 0,503$ nm e $c = 1,3758$ nm, formada por pares de $Fe(O)_6$ octaédricos ligados. A hematita é bastante estável, podendo ser obtida a partir do tratamento térmico da maghemita, que ocasiona a alteração da estrutura cúbica para hexagonal. O padrão de difração de raios X da hematita utilizada para sua identificação nos materiais obtidos neste trabalho é mostrado

na figura 12. (24). A magnetização de saturação da hematita é próxima a 0,3 emu/g, sendo paramagnética em temperaturas acima de 956 K (T_c). O caráter ferromagnético pode ser observado fracamente à temperatura ambiente. Além disso, em 260 K (temperatura de Morin), o material sofre uma transição de fase para um estado antiferromagnético. (12) (20) (25).

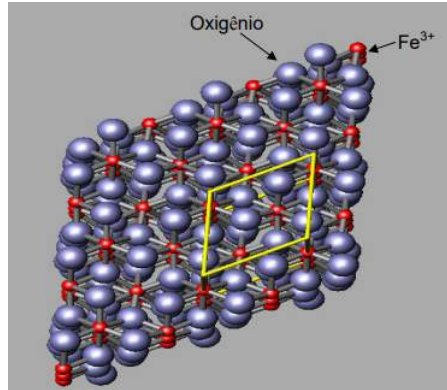


Figura 11 – Representação da estrutura cristalina da hematita.
Fonte: Magalhães, 2008. (20)

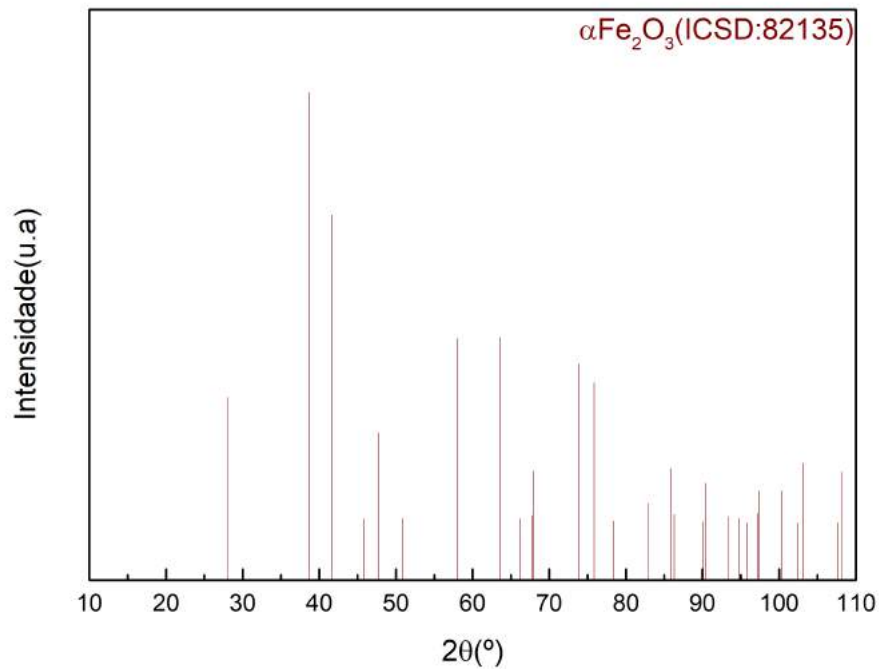


Figura 12 – Padrão de difração da fase cristalina de hematita.
Fonte: Sadykov, 1996. (24)

3.1.4 Goethita - αFeOOH

A goethita é um mineral que pertence ao grupo dos oxidróxidos de ferro, possui caráter antiferromagnético sendo fracamente magnética à temperatura ambiente. As curvas de magnetização apresentam comportamento aproximadamente linear, o que é característico de óxidos e hidróxidos de ferro antiferromagnéticos. (26) (27). Este material possui uma estrutura ortorrômbica, conforme ilustra a figura 13, onde cada íon de Fe^{3+} está coordenado com três íons O^{2-} e três íons OH^- , formando octaedros. As dimensões de célula unitária são: $a = 0,4608 \text{ nm}$, $b = 0,9956 \text{ nm}$ e $c = 0,3021 \text{ nm}$.

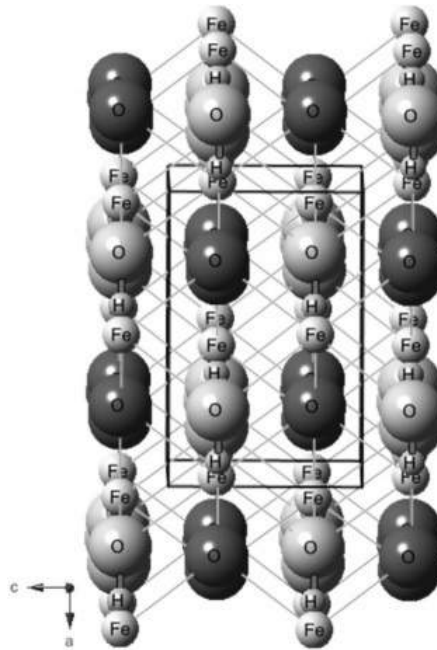


Figura 13 – Representação da estrutura cristalina da goethita.
Fonte: Oliveira, 2013. (28)

A goethita é um dos óxidos de ferro mais estáveis à temperatura ambiente. Contudo, sofre desidroxilação ao ser aquecida em temperaturas superiores a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, formando hematita. A padrão de difração de raios X utilizado para identificação da fase cristalina de goethita nos materiais analisados neste trabalho é mostrado pela figura 14.(29) (28) (30).

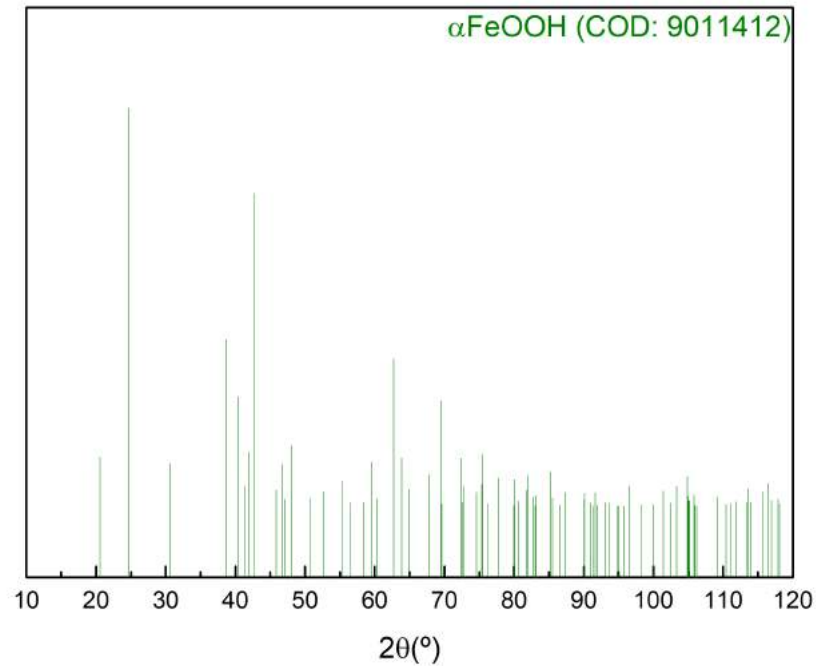


Figura 14 – Padrão de difração da fase cristalina de goethita.
Fonte: Hoppe, 1941. (30)

3.2 Polianilina

A estrutura polimérica é constituída por pequenas unidades (monômeros) que estão conectadas entre si através de ligações covalentes, isso ocasiona a formação de cadeias moleculares maiores, com propriedades físicas e químicas dependentes, em geral, do tamanho da cadeia, da cristalinidade e da natureza das unidades monoméricas. (25).

Dentre diversos polímeros conjugados existentes, a polianilina (PANI) se destaca devido a facilidade no processo de síntese, boa condutividade térmica, alta estabilidade em condições normais de temperatura e pressão e seu baixo custo. A figura 15 ilustra a estrutura química da polianilina em seu estado não dopado. (31) (32) (33).

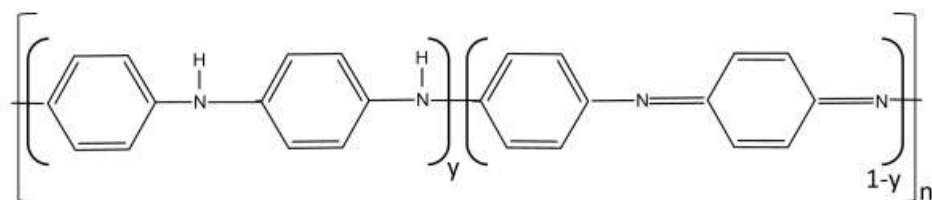


Figura 15 – Estrutura geral da Polianilina sem dopagem.
Fonte: Brandão, 2016. (31)

O lado esquerdo da figura 15 (y) representa parte reduzida, na qual há ganho

de elétrons, enquanto que o lado direito $(1 - y)$ indica a parte oxidada, onde há perda de elétrons. O valor para y é alterado conforme o estado de oxidação da PANI muda. Esses diferentes estados de oxidação são nomeados de acordo com o valor de y , sendo leucoesmeraldina ($y = 1$), base esmeraldina ($y = 0,5$) e pernigranilina ($y = 0$), onde $y=0$ representa um sistema completamente oxidado, $y = 0,5$ indica um estado parcialmente oxidado e para o valor de $y = 1$ a PANI estará totalmente reduzida, a figura 16 mostra as estruturas químicas características desses diferentes estados de oxidação. Existem ainda outros valores para y , como a nigranilina ($y = 0,25$) e protoesmeraldina ($y = 0,75$). Uma maneira de diferenciar esses estados é através das propriedades electrocrômicas da PANI, que são alteradas conforme o estado de oxidação varia, ou seja, o material muda sua coloração. (25) (31) (34).

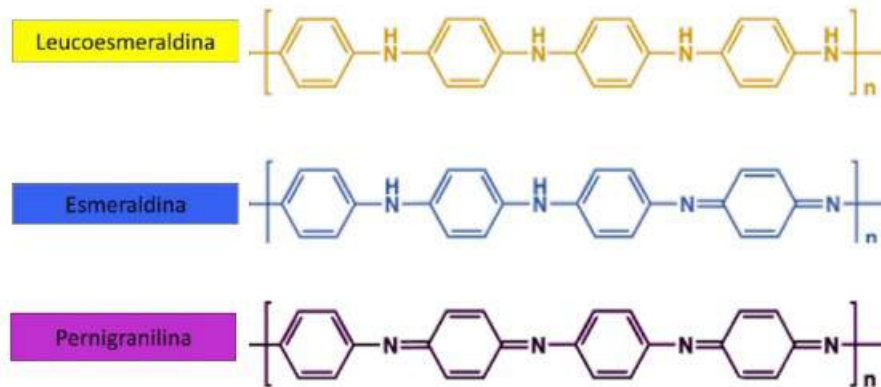


Figura 16 – Diferentes estados de oxidação da PANI.
Fonte: Brandão, 2016. (31)

Os métodos químicos e eletroquímicos são os mais utilizados para a síntese da PANI, o segundo é caracterizado pela oxidação do monômero anilina ($C_6H_5NH_2$) em soluções ácidas de H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , dentre outros eletrólitos. Os três estados de oxidação já mencionados anteriormente são isolantes, contudo, para formar o sal de esmeraldina (forma condutora de PANI), a base esmeraldina deve reagir com o ácido, causando a protonação dos átomos de nitrogênio que são ligados a anéis benzóide e quinoide. Em seguida, por meio de uma reação redox interna, ocorre a formação do bipólaron que são separados e formam os pólaron, resultando na obtenção do sal de esmeraldina. A figura 17 ilustra um esquema deste processo. A PANI pode retornar ao seu estado inicial por uma exposição simples à solução de pH básico, como o hidróxido de amônia. (25) (35) (36) (37).

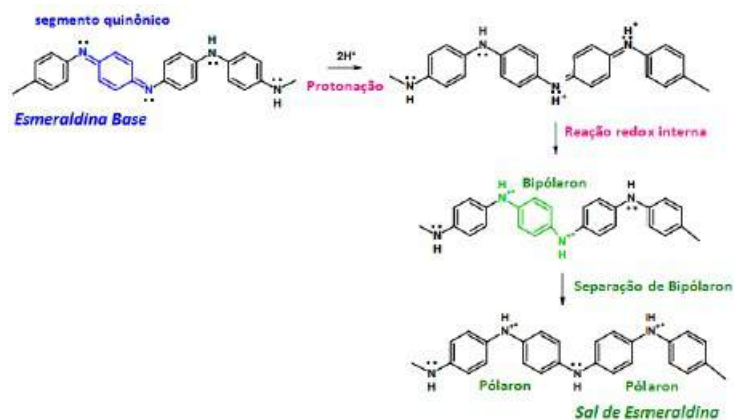


Figura 17 – Esquema ilustrativo de formação do sal de esmeraldina.
 Fonte: Monsalve, 2017. (12)

3.3 Fundamentos do Magnetismo

3.3.1 História

O magnetismo é conhecido como um dos ramos mais antigos da ciência experimental. A comunidade científica sugere que a origem da palavra **magnetismo** está na Grécia antiga, em uma cidade chamada de Magnésia, onde foi observado que um determinado minério de ferro tinha a capacidade de atrair objetos de ferro. (38). Dessa forma, é possível concluir que algumas propriedades da magnetita (minério descoberto na Grécia antiga) são objetos de estudo da humanidade desde as civilizações mais antigas.(39).

Tales de Mileto atribuía um certo misticismo ao fenômeno magnético, em sua opinião, a magnetita era capaz de comunicar sua "vida" ao ferro. O método científico com maior fundamentação e embasamento experimental foi desenvolvido por Pierre de Maricourt que chegou a conclusões importantes, como: dois ímãs se repelem quando são aproximados pelos polos de mesmo nome e são atraídos quando aproximados por polos de nome distinto, um ímã dividido orina dois ou mais ímãs novos, sendo que o ímã partido mantém a polaridade do ímã que o originou. Os polos foram denominados de norte e sul. Isso possibilitou um melhor entendimento do funcionamento da bússola e de outras propriedades magnéticas. (40).

No século XVI, Willian Gilbert descobriu que Terra era um ímã gigante e que os seus pólos magnéticos eram próximos aos polos do eixo de rotação terrestre, isso explica o fato de que o ponteiro da bússola sempre aponta para o norte. (41). No final do século XVIII, os estudos de Charles Coulomb avançaram na compreensão dos fenômenos elétrico e magnéticos, com a publicação da famosa lei de atração e repulsão entre cargas elétricas. (42). Os trabalhos sobre eletromagnetismo e campos elétricos foram publicados posteriormente por Hans Christian Oersted, no século XIX. (43). Alguns anos depois,

André-Marie Ampère realizou pesquisas de fundamental importância sobre a atuação das correntes elétricas nos ímãs, neste cenário, a unidade de medida da intensidade da corrente elétrica recebe o seu nome como forma de homenagem. (44). O fenômeno da indução eletromagnética foi descoberto por Joseph Henry e Michael Faraday. (45). Essa sequência de trabalhos inspirou James Clerk Maxwell na formulação da teoria unificada do eletromagnetismo, com as equações de Maxwell (representadas pelas equações 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 em sua forma diferencial e no vácuo), base fundamental para o estudo dos fenômenos eletromagnéticos clássicos. (46).

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \text{(Lei de Gauss)} \quad (3.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \text{(Lei de Faraday)} \quad (3.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (3.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \text{(Lei de Ampère)}. \quad (3.4)$$

Onde \mathbf{E} e \mathbf{B} são os vetores de campo elétrico e magnético, respectivamente. A densidade de carga elétrica é representado por ρ e a densidade de corrente elétrica é dada por \mathbf{J} . As constantes μ_0 e ϵ_0 representam, respectivamente, as permeabilidades magnética e elétrica do vácuo.

3.3.2 *Momento Magnético*

O momento magnético associado ao elétron, fortemente relacionado aos momentos magnéticos de orbital e spin, influencia diretamente nas propriedades magnéticas do material. A soma vetorial de todos os momentos eletrônicos resulta no momento magnético do átomo. Quando os momentos magnéticos de todos os elétrons de um determinado átomo estão orientados de maneira a serem cancelados entre si, a soma vetorial dos momentos eletrônicos é nula, isso indica que o átomo possui momento magnético total igual a zero, caracterizando um material diamagnético. É possível ocorrer um cancelamento parcial dos momentos eletrônicos, neste caso, um átomo ou um conjunto deles possui um valor não nulo para o momento magnético total, o que caracteriza materiais magnéticos, que podem ser classificados em paramagnéticos, quando não há interação entre os momentos, e ferromagnéticos, ferrimagnéticos ou antiferromagnéticos, ocorrendo interação entre os respectivos momentos. (19) (39). Um momento magnético situado em uma região que sofre ação de um campo \mathbf{H} , está sujeito a um torque, possuindo uma

energia potencial E associada ao momento, expressa por $E = \mathbf{m} \cdot \mathbf{H}$, cujo alinhamento tende a ser na direção de \mathbf{H} . (12).

Deve ser ressaltado que, no estado fundamental, o momento magnético orbital possui o mesmo valor que o momento magnético associado ao spin. A equação 3.5 expressa o momento magnético orbital, onde h é a constante de Planck, e é a carga do elétron, m é a massa de repouso do elétron e \mathbf{m}_{orb} é o momento de spin, conhecido com **magneton de Bohr** e tem um valor de $9.274 \cdot 10^{-24} Am^2$. (19).

$$\mathbf{m}_{orb} = \mathbf{m}B = \frac{eh}{4\pi m} \quad (3.5)$$

3.3.3 Magnetização

Um material se torna magnetizado na presença de um campo magnético. Em termos microscópicos, isso significa que a amostra contém vários dipolos alinhados ao longo de uma determinada direção, ou seja, é possível observar o fenômeno da polarização magnética, que define o caráter magnético do material de acordo com a direção do alinhamento dos seus dipolos em relação ao campo magnético aplicado. Neste sentido, a magnetização \mathbf{M} é uma grandeza vetorial que descreve o estado de polarização magnética do material, sendo definida como o momento magnético total ($\Sigma \mathbf{m}$) por unidade de volume. A relação é expressa pela equação 3.6. (47).

$$\mathbf{M} = \frac{\Sigma \mathbf{m}}{V} \quad (3.6)$$

O efeito fundamental da magnetização é estabelecer correntes de magnetização, sendo \mathbf{J}_M a corrente existente dentro do material e \mathbf{K}_M responsável pelos efeitos superficiais. Ambas as quantidades são definidas, respectivamente, pelas equações 3.7 e 3.8. O campo relacionado à magnetização é originado por essas correntes de magnetização. (39) (47).

$$\mathbf{J}_M = \nabla \times \mathbf{M} \quad (3.7)$$

$$\mathbf{K}_M = \nabla \times \hat{\mathbf{n}} \quad (3.8)$$

Dessa forma, a corrente total \mathbf{J} característica do material é a soma das correntes de magnetização \mathbf{J}_M , originada da magnetização (resultado do alinhamento dos dipolos atômicos) com a corrente livre (ou de condução) \mathbf{J}_l , a última está relacionada aos demais fatores possíveis no sistema, como o fato de ligar um fio condutor a uma bateria (envolve condução de carga), por exemplo. A expressão características da corrente total pode ser

observada pela equação 3.9. (39) (47).

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_M + \mathbf{J}_l \quad (3.9)$$

Substituindo as equações 3.7 e 3.8 na equação 3.4 e desconsiderando o fator de correção de Maxwell (correntes de deslocamento), a Lei de Ampère pode ser representada pela equação 3.10.

$$\frac{1}{\mu_0} (\nabla \times \mathbf{B}) = \mathbf{J}_l + (\nabla \times \mathbf{M}) \quad (3.10)$$

Juntando os termos com rotacionais do lado esquerdo da equação, a expressão obtida é dada pela equação 3.11.

$$\nabla \times \left(\frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M} \right) = \mathbf{J}_l \quad (3.11)$$

O termo dentro dos parênteses é o campo auxiliar \mathbf{H} , associado a corrente livre do sistema magnético. A equação 3.12 indica a expressão para \mathbf{H} .

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M} \quad (3.12)$$

Finalmente, em termos de \mathbf{H} a Lei de Ampère pode ser descrita pela equação 3.13.

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_l \quad (3.13)$$

Neste sentido, o vetor \mathbf{H} representa o campo magnético aplicado ao material, enquanto que o vetor \mathbf{B} indica a densidade de fluxo magnético.

3.3.4 *Susceptibilidade Magnética*

Em certos tipos de materiais magnéticos, a magnetização é sustentada pelo campo, ou seja, se \mathbf{H} for removido, a magnetização \mathbf{M} vai a zero. Neste caso, é possível observar uma relação de proporcionalidade entre campo magnético e magnetização, que ocorre para a grande maioria dos materiais nos casos em que o campo aplicado não é muito forte. Assim, a magnetização \mathbf{M} pode ser escrita pela equação 3.14, em função de \mathbf{H} e considerando meios lineares. (47) (38).

$$\mathbf{M} = \chi_M \mathbf{H} \quad (3.14)$$

A constante de proporcionalidade é dada por χ_M , sendo denominada de **susceptibilidade magnética**, que é uma grandeza adimensional que varia de acordo com

o material. Em outras palavras, o valor de χ_M indica a forma de resposta magnética do material quando submetido a um campo magnético. (47).

A relação entre os vetores \mathbf{H} , \mathbf{M} e \mathbf{B} é dada pela equação 3.12. Substituindo a equação 3.14 na equação 3.12, pode ser obtida a relação expressa pela equação 3.15.

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0(1 + \chi_M)\mathbf{H} \quad (3.15)$$

Definindo a permeabilidade magnética do material como sendo $\mu = \mu_0(1 + \chi_M)$, é possível escrever a densidade de fluxo magnético \mathbf{B} em função de \mathbf{H} . A relação é de proporcionalidade e pode ser observada pela equação 3.16.

$$\mathbf{B} = \mu\mathbf{H} \quad (3.16)$$

Em uma região que não existe matéria para magnetizar, como o vácuo, a susceptibilidade χ_M é nula e a permeabilidade é expressa por μ_0 , sendo denominada como a permeabilidade do espaço livre ou vácuo. (47).

Os materiais magnéticos podem ser classificados de acordo com sua susceptibilidade e permeabilidade magnética, os tipos mais conhecidos são indicados na tabela 1 e serão estudados com maiores detalhes na sessão seguinte.

Tabela 1 – Permeabilidade e susceptibilidade magnética para diferentes tipos de materiais magnéticos.

Material	χ_M	μ
Diamagnético	< 0	< 1
Paramagnético	> 0	> 1
Ferromagnético	$\gg 0$	$\gg 1$
Ferrimagnético	$\gg 0$	$\gg 1$
Antiferromagnético	> 0	> 1

Fonte: Machado, 2013. (39)

3.3.5 *Materiais Magnéticos*

3.3.5.1 Diamagnetismo

Para estudar o efeito diamagnético será considerado o movimento dos elétrons de um átomo, quando o mesmo é submetido a um campo externo \mathbf{B} . O campo é ligado, passando de 0 a um valor final B de forma gradual, durante um determinado intervalo de tempo. Considerando as dimensões atômicas como parâmetro, é possível afirmar que o campo é uniforme e aponta na direção $\hat{\mathbf{z}}$, $\mathbf{B} = B(t)\hat{\mathbf{z}}$, com a origem em 0, localizada no centro do átomo. O sistema é observado na figura 18. (38).

Conforme previsão básica da Lei de Faraday, a equação 3.17 indica que a

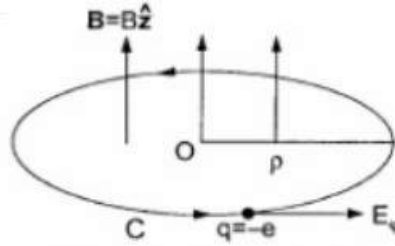


Figura 18 – Sistema de coordenadas de um átomo sob ação de campo magnético \mathbf{B} .
Fonte: Nussenzveig, 2001. (38)

variação do fluxo de \mathbf{B} através do átomo induz um campo elétrico \mathbf{E} .

$$\oint_C \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = -\frac{d\Phi_C}{dt} = \pi\rho^2 \frac{dB}{dt} = 2\pi\rho \langle E_\phi \rangle \quad (3.17)$$

A componente tangencial de campo elétrico ao do caminho C é dada por $\rho \langle E_\phi \rangle$, cuja relação é expressa pela equação 3.18.

$$\langle E_\phi \rangle = -\frac{\rho}{2} \frac{dB}{dt} \quad (3.18)$$

Com relação à origem do sistema de coordenadas, o torque sobre o elétron $\langle \tau_z \rangle$ é dado pela equação 3.19.

$$\langle \tau_z \rangle = (-e) \langle E_\phi \rangle \rho = \frac{1}{2} \rho^2 e \frac{dB}{dt} \quad (3.19)$$

Esta quantidade permite a obtenção da taxa média de variação temporal do momento angular orbital l_z deste elétron, conforme indica a equação 3.20.

$$\left\langle \frac{dl_z}{dt} \right\rangle = \frac{1}{2} e \rho^2 \frac{dB}{dt} \quad (3.20)$$

Realizando uma integração temporal (\mathbf{I}) de $t = 0$ ($B = 0$) até o valor final do campo B. A equação 3.21 expressa a variação do momento angular associado ao elétron ($\mathbf{B} = B\hat{\mathbf{z}}, \rho^2 = x^2 + y^2$).

$$\mathbf{I} = \frac{1}{2} e \rho^2 \mathbf{B} \quad (3.21)$$

Sendo assim, o momento de dipolo magnético \mathbf{m} é obtido pela equação 3.22, onde ξ_e é a razão giromagnética clássica.

$$\mathbf{m} = \xi_e \mathbf{l} = -\frac{e}{2m_e} \mathbf{l} = -\frac{e^2}{4m_e} \rho^2 \mathbf{B} \quad (3.22)$$

Considerando um átomo com Z elétrons (Z é o número atômico), é necessário substituir ρ^2 por seu valor médio, pois a soma deve ser feita sobre todos eles. Supondo

que o átomo tenha simetria esférica na ausência de campo externo, o momento de dipolo total \mathbf{m} induzido pelo campo é dado por 3.23. (38).

$$\mathbf{m} = -\frac{Ze^2}{6m_e} \langle r^2 \rangle \mathbf{B} \quad (3.23)$$

As seguintes relações foram utilizadas para obtenção do resultado descrito pela equação 3.22.

$$\text{i)} \langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle r^2 \rangle;$$

$$\text{ii)} r^2 = x^2 + y^2 + z^2;$$

$$\text{iii)} \langle \rho^2 \rangle = \langle x^2 + y^2 \rangle = \frac{2}{3} \langle r^2 \rangle.$$

Dessa forma, é possível observar que \mathbf{m} é antiparelo a \mathbf{B} , conforme previsão da lei de Lenz.

A magnetização \mathbf{M} é obtida pelo produto entre o momento de dipolo \mathbf{m} e o número N de átomos por unidade de volume, conforme indica a equação 3.6. Utilizando o resultado obtido pela equação 3.22, é possível obter a expressão para a magnetização, dada pela equação 3.24.

$$\mathbf{M} = -N \frac{Ze^2}{6m_e} \langle r^2 \rangle \mathbf{B} \quad (3.24)$$

A aproximação $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$ é bastante razoável para materiais não-ferromagnéticos. Neste caso, através da equação 3.23, a susceptibilidade magnética é obtida pela equação 3.25, conhecida como fórmula de Langevin,

$$\chi_M = -N \mu_0 \frac{Ze^2}{6m_e} \langle r^2 \rangle \quad (3.25)$$

Os resultados indicam que \mathbf{M} é antiparelo a \mathbf{B} , pois a susceptibilidade magnética (χ_M) é negativa, com valor na ordem de -10^{-6} à -10^{-5} . Assim, um material cuja magnetização \mathbf{M} tem sentido oposto ao campo \mathbf{B} é denominado **Diamagnético**. Exemplos de substâncias diamagnéticas são: Hg, Ag, Pb, gases raros monoatômicos (He, Ne, Ar) e sólidos iônicos como NaCl. (38) (47).

A teoria quântica indica um resultado formalmente equivalente à fórmula de Langevin para χ_M , possibilitando ainda o cálculo de $\langle r^2 \rangle$. A teoria clássica não pode explicar a estabilidade do átomo visto que os elétrons colapsariam para dentro do núcleo e os valores de $\langle r^2 \rangle$ e χ_M seriam nulos. (38).

3.3.5.2 Paramagnetismo

Os materiais que possuem átomos ou moléculas com momento de dipolo permanente \mathbf{m}_o são denominados de **Paramagnéticos**. Mesmo na ausência de campo magnético

externo, os dipolos \mathbf{m}_o são orientados em direções distribuídas aleatoriamente, com valor médio de magnetização resultante igual a zero. (39). (38).

Quando um campo magnético externo \mathbf{B} é aplicado, os dipolos são alinhados e a magnetização adquire valor diferente de zero. Neste caso, os dipolos paralelos a \mathbf{B} são energeticamente favorecidos, de forma que $\chi_M > 0$ para esta classe de materiais. (47). (38).

Com a utilização de mecânica estatística de Boltzman, a susceptibilidade magnética χ_M pode ser calculada. Como modelo teórico, será utilizado o paramagneto ideal de spin 1/2. O Hamiltoniano desse sistema é dado pela equação 3.26. (48).

$$H = \sum_{k=1}^N H_k \quad (3.26)$$

Onde, o valor de H_k é dado por:

$$H_k = \mu_0 B \sigma_k, \text{ Microestados : } (\sigma_k = \sigma_1, \sigma_2 \dots \sigma_N) \quad (3.27)$$

A função de partição para um único spin é dada por $Z_1 = e^{-\beta H_1}$. Onde o valor de H para um único spin é $H_1 = \mu_0 B \sigma_1$. O fator β é dado por $1/k_b T$, sendo k_b a constante de Boltzman. Dessa forma, a função de partição para um spin é expressa pela equação 3.28. (48).

$$Z_1 = \sum_{\sigma_1=-1}^{+1} = e^{-\beta \mu_0 B} + e^{\beta \mu_0 B} = 2 \cosh(\beta \mu_0 B) \quad (3.28)$$

Sabendo que a função de partição é fatorável neste caso, seu valor total para N spins é obtido pela equação 3.29.

$$Z = Z_1^N = [2 \cosh(\beta \mu_0 B)]^N \quad (3.29)$$

Usando o resultado obtido para a função de partição (3.29), é possível obter a energia livre de Gibbs (G), representada pela equação 3.30.

$$G = -k_b T \ln Z = -N k_b T \ln [2 \cosh(\beta \mu_0 B)] \quad (3.30)$$

Para efeitos de cálculo, é possível trabalhar com a energia livre por spin g , indicada pela equação 3.31.

$$g = \frac{G}{N} = -k_b T \ln [2 \cosh(\beta \mu_0 B)] \quad (3.31)$$

O momento magnético por spin m é calculado pela derivada da energia livre g

com relação ao campo B , mantendo a temperatura constante. Portanto, temos a equação 3.32.

$$m = - \left(\frac{\partial g}{\partial B} \right)_T = \mu_0 \tanh \left(\frac{\mu_0 B}{k_b T} \right) \quad (3.32)$$

A susceptibilidade magnética pode ser obtida pela derivada do momento magnético por spin (3.32) em relação ao campo B , de acordo com a equação 3.33.

$$\chi_M(T, B) = \left(\frac{\partial m}{\partial B} \right)_T = \frac{\mu_0^2}{k_b T} \operatorname{cosh}^{-2} \left(\frac{\mu_0 B}{k_b T} \right) \quad (3.33)$$

Fazendo $B \rightarrow 0$, ou seja, $\mu_0 B \ll k_b T$, a expressão para a susceptibilidade magnética é dada pela equação 3.35.

$$\chi_M(T, 0) = \frac{\mu_0^2}{k_b T} \quad (3.34)$$

De fato, χ_M é positivo, caracterizando o paramagnetismo. A expressão 3.35 é conhecida como Lei de Curie. É possível notar que a susceptibilidade magnética depende inversamente da temperatura, diminuindo com o aumento térmico. Isso ocorre, pois a tendência ao alinhamento encontra oposição na agitação térmica. (38).

Os resultados obtidos são característicos de sistemas com temperaturas altas (limite termodinâmico). Dessa forma, este modelo perde sua validade para temperaturas suficientemente baixas, nos quais os efeitos quânticos são dominantes e serão estudados com maiores detalhes nas sessões posteriores. (38) (48).

3.3.5.3 Ferromagnetismo

Os materiais ferromagnéticos apresentam uma magnetização \mathbf{M} que é várias ordens de grandeza maior do que os valores de magnetização associados aos materiais diamagnéticos ou paramagnéticos. Esta classe de materiais possui momento magnético total diferente de zero para uma temperatura T abaixo de um valor crítico Θ , denominado de temperatura de Curie, ainda que o campo \mathbf{H} seja nulo. A susceptibilidade magnética (3.35) obedece à lei de Curie-Weiss, que é generalização da lei de Curie (3.33). (38) (47).

$$\chi_M = \frac{C}{T - \Theta} \quad (3.35)$$

É possível observar que para valores de T maiores que Θ , o valor da susceptibilidade magnética é positivo, o que caracteriza um material paramagnético. Objetivando explicar a dependência em $1/(T - \Theta)$, Pierre Weiss supôs que um campo efetivo \mathbf{H}_M atuando em cada átomo deve levar em consideração a interação com os momentos de dipolo

magnético devido aos demais átomos, sendo proporcional a \mathbf{M} , conforme indica a equação 3.36, onde K é uma constante positiva e \mathbf{H}_M é denominado de **campo molecular**. (49).

$$\mathbf{H}_M = \mathbf{H} + K\mathbf{M} \quad (3.36)$$

A natureza desse campo molecular só ficou mais clara após o desenvolvimento da teoria quântica, cuja explicação foi proposto por Heisenberg. Alguns efeitos giro-magnéticos, como o efeito Einstein-de Haas, indicam que o ferromagnetismo é originado dos spins dos elétrons, devido a sua razão giromagnética ser muito próxima da do spin ($g=2$). (38). A origem deste campo molecular está relacionada com a interação de troca, caracterizada por ser uma interação forte e com curto alcance (50), que é resultado do alinhamento dos spins paralela ou antiparalelamente, sendo consequência direta do princípio de exclusão de Pauli. Neste sentido, o modelo de Heisenberg é descrito pelo Hamiltoniano abaixo (3.37). (19) (51).

$$\mathcal{H} = -2J \sum_{i \neq j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (3.37)$$

O momento angular de spin é $\mathbf{S}_i h/2\pi$ e $\mathbf{S}_j h/2\pi$ para dois átomos i e j , respectivamente. A constante de troca é dada por J , também conhecida como integral de Heisenberg, esta constante pode ser relacionada com a constante de Weiss da teoria de campo molecular. O valor da constante de troca indica a tendência de alinhamento dos spins, que são alinhados paralelamente para $J > 0$ (caráter ferromagnético) e antiparalelamente no caso de $J < 0$ (caráter antiferromagnético). O modelo de Heisenberg demonstra que, no ferromagnetismo, o momento magnético é devido prioritariamente ao spin. (51) (19).

A teoria de Weiss é um modelo bastante adequado para o entendimento de um sistema ferromagnético. Considerando que o sistema cristalino apresente uma simetria cúbica, é conhecido que os eixos dos microcristais na amostra policristalina estão alinhados em direções aleatórias. Dessa forma, a anisotropia de um microcristal sugere que existem direções preferenciais (ou fáceis) de magnetização \mathbf{M} . Em 1907, Pierre Weiss postulou a existência de domínios magnéticos nos quais os spins, bem como os momentos de dipolo magnético associados, estão alinhados numa direção preferencial de magnetização, saturando \mathbf{M} , para temperaturas inferiores a temperatura de Curie. Esses domínios de Weiss possuem um volume típico da ordem de 10^{-6}cm^3 e 10^{-2}cm^3 . (38) (49).

Sendo assim, um microcristal pode ser formado por vários domínios orientados em direções preferenciais de magnetização distintas. Isso indica que na ausência de um campo magnético externo, o somatório das direções de magnetização dos vários domínios

da amostra é nulo, pois o material não possui magnetização líquida. Dessa forma, o campo magnético aplicado ao material não precisa ordenar os momentos macroscopicamente, basta alinhar os domínios magnéticos. Portanto, é possível considerar um material que apresenta vários domínios como um único domínio magnetizado na mesma direção do campo. A figura 19 indica a representação desses domínios antes (a) e depois (b) da aplicação do campo magnético externo. (19) (12).

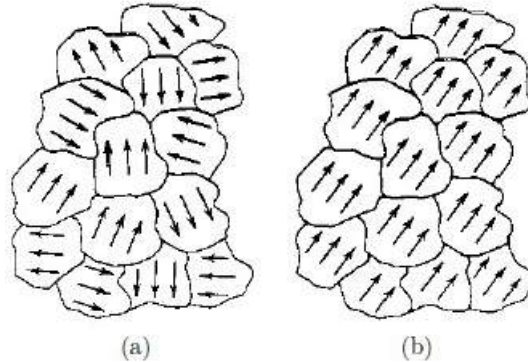


Figura 19 – Domínios magnéticos na ausência (a) e na presença (b) de um campo magnético externo.

Fonte: Monsalve, 2017. (12)

3.3.5.4 Antiferromagnetismo

Os materiais antiferromagnéticos possuem momentos magnéticos orientados antiparalelamente entre si de forma espontânea, os mesmos podem ser divididos em duas subredes e como consequência disso, apresentam uma susceptibilidade magnética pequena (da ordem de 10^{-5} e 10^{-2}). (52). A orientação antiparalela dos spins desaparece a uma determinada temperatura Γ , também conhecida como temperatura de Néel. Acima de Γ a amostra é paramagnética e abaixo de Γ se torna antiferromagnética. (19) (12).

A lei de Curie-Weiss (3.35) é aplicável a sistemas antiferromagnéticos, porém, o valor da temperatura de crítica Θ é negativo. O campo molecular H_m e a temperatura crítica Θ são proporcionais, sendo assim, no regime paramagnético H_M é orientado na direção oposta ao campo aplicado, provocando o desalinhamento dos spins. Acima de Θ , mesmo na ausência do campo externo, os spins tendem ao alinhamento antiparalelo. (19).

3.3.5.5 Ferrimagnetismo

O ferrimagnetismo possui como uma de suas características a ausência de sua magnetização espontânea acima da temperatura de Curie (Θ), podendo ser considerado como um antiferromagneto com duas subredes equivalentes. Supondo que íons metálicos ocupem duas posições distintas, denominadas de sítios A e B, no material; e que força

de troca atuante entre os íons posicionados em cada sítio é negativa, existe uma rede de íons no sítio A magnetizada espontaneamente na direção oposta à rede de B, porém, com intensidades diferentes de magnetização. Neste caso, os spins dos pares de elétrons vizinhos possuem uma tendência de alinhamento em direções opostas (semelhante ao antiferromagnetismo) e mantêm sua magnetização mesmo na ausência de campo (similar aos materiais ferromagnéticos). (19) (53).

O material ferrimagnético exibe um comportamento paramagnético para temperaturas superiores a Θ , sendo ferrimagnético abaixo de Θ . Considerando uma determinada temperatura, a magnetita (Fe_3O_4) e a maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$) apresentam um caráter ferrimagnético. (53). Conforme ilustrado pela figura 8 (b), os spins referentes aos 8 íons de Fe^{3+} na posição A se cancelam com os 8 íons de Fe^{3+} na posição B, indicando que o momento magnético resultante depende dos íons de Fe^{2+} .

Os diferentes tipos de ferritas podem ser obtidos pela substituição adequada dos íons metálicos. Estes materiais são de grande importância para indústria de dispositivos eletrônicos, pois possuem uma resposta magnética rápida e apresentam alta resistividade. (18).

3.3.6 *Anisotropia Magnética*

Anisotropia é definida como a tendência direcional de uma propriedade física característica de um dado material. Se uma propriedade intrínseca é medida ao longo de três eixos distintos e não varia, é possível afirmar que o material é isotrópico para esta propriedade. Caso a medida indique diferenças da propriedade em análise entre os diferentes eixos, o material é dito como anisotrópico. A resposta magnética dos materiais dependem principalmente de três fatores:

- Intensidade dos momentos magnéticos associados aos átomos ou íons da vizinhança.
- Distância entre os íons vizinhos.
- Simetria da rede cristalina

Esses fatores indicam que as propriedades magnéticas da maioria dos materiais ferromagnéticos são dependentes da direção. Nesta seção, serão estudadas quatro formas de anisotropia: magnetocristalina, magnetoelástica, magnetostática e de superfície.

3.3.6.1 Anisotropia Magnetocristalina

Um material ferromagnético não é magnetizado espontaneamente. Devido ao intenso campo molecular, ocorre uma interação de troca direta entre spins de átomos

vizinhos que se orientam paralelamente no domínio magnético. Contudo, a simetria de rede cristalina afeta estes processos de troca, ocasionando uma certa orientação preferencial da magnetização ao longo de um eixo específico, isso caracteriza a anisotropia magnetocristalina. (54) (55).

A energia magnetocristalina pode ser associada à preferência de orientação dos momentos magnéticos, sendo mínima quando os mesmos estão orientados ao longo de determinado eixo, denominados de eixos fáceis de magnetização. (54) (19).

A equação 3.38 representa a energia potencial magnética associada ao campo magnético \mathbf{H} que induz, em um material inicialmente desmagnetizado, uma magnetização \mathbf{M} , assumindo que \mathbf{M} e \mathbf{H} são paralelos. (55).

$$\int \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B} = \int \mu_0 \mathbf{H} d\mathbf{H} + \int \mu_0 \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} = \frac{1}{2} \mu_0 H^2 + \mu_0 \int \mathbf{H} d\mathbf{M} \quad (3.38)$$

Onde $d\mathbf{B} = \mu_0(d\mathbf{H} + d\mathbf{M})$.

Enquanto o primeiro termo da segunda parte da equação 3.38 existe em todo o espaço, o segundo é específico do material. Fazendo o gráfico do momento magnético versus campo aplicado, o valor numérico de área entre a curva de magnetização e o eixo das ordenadas é o valor correspondente a $\mu_0 \int \mathbf{H} d\mathbf{M}$. A figura 20 ilustra esse comportamento para a magnetita, cujo eixo fácil de magnetização é dado por $\langle 1, 1, 1 \rangle$ e o eixo difícil por $\langle 1, 0, 0 \rangle$. Claramente, o gráfico indica que a energia de magnetização para o eixo difícil é maior quando comparado ao eixo fácil. A área entre as curvas indica a diferença entre as duas energias, mostrando uma medida de anisotropia magnetocristalina. (55).

Normalmente, o valor da energia de anisotropia magnetocristalina (E_a) está muito abaixo do seu valor máximo, devido à orientação da magnetização espontânea, que está ao longo do eixo fácil. Considerando o caso de simetria cúbica para o cristal, o valor de (E_a) é dado pela equação 3.39.

$$E_a = K_1 V (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 V \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 \quad (3.39)$$

Onde V é o volume do cristal, K_1 e K_2 são as constantes anisotrópicas e α_n são os cossenos diretores de \mathbf{M}_s em relação ao eixo $\langle 1, 0, 0 \rangle$. A equação 3.39 é aplicável em qualquer região que apresente magnetização uniforme \mathbf{M} . Considerando a definição de cossenos diretores, a relação entre os α_n é representada pela equação 3.40.

$$\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 1 \quad (3.40)$$

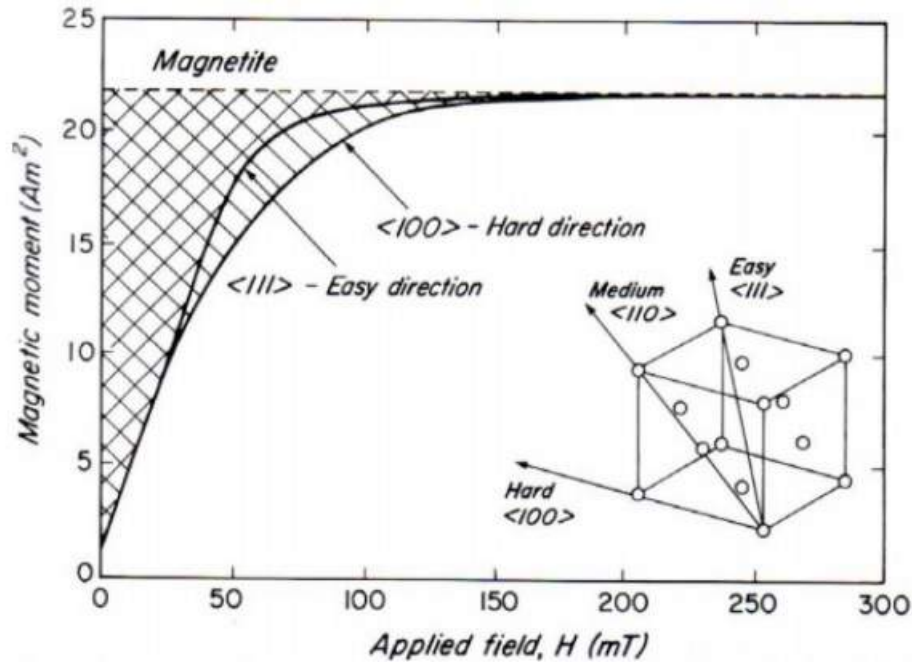


Figura 20 – Curvas de magnetização para a magnetita ao longo dos eixos fácil $\langle 1, 1, 1 \rangle$ e difícil $\langle 1, 0, 0 \rangle$.

Fonte: Dunlop e Ozdemir, 1997. (55)

Assim, o valor da energia de anisotropia magnetocristalina pode ser calculado pela diferença entre as energias magnetocristalinas ao longo do eixo difícil e do eixo fácil de magnetização. (55) (56).

3.3.6.2 Anisotropia Magnetoelástica

Esse tipo de anisotropia também é conhecida na literatura como anisotropia magnetostrictiva. Quando um cristal ferromagnético é submetido a um campo magnético, o mesmo sofre uma mudança espontânea em suas dimensões, caracterizando o fenômeno da magnetoestricção. No interior da rede cristalina, a distância entre os momentos magnéticos e suas orientações (direção da magnetização), influencia fortemente na sua energia de interação. (56) (19).

Ao aplicar um campo em um material, a orientação dos momentos magnéticos é modificada de tal maneira a aumentar sua energia de interação e reduzir a energia total, pelo ajuste decorrente da diminuição entre as distâncias das ligações. Dessa forma, são produzidas tensões que resultam na alteração da forma do material ferromagnético. Este fenômeno é denominado de magnetoestricção, que é positiva caso o alongamento do material ocorra na direção da magnetização e negativa se o mesmo diminuir paralelamente à magnetização. (19).

3.3.6.3 Anisotropia Magnetostática

A figura 21 mostra esferóides prolatos (elipsoide de revolução) uniformemente magnetizados ilustrando seus pólos de superfície e os respectivos campos desmagnetizantes. Sendo a e b os semi-eixos, é possível observar que o esferoide é magnetizado ao longo do semi-eixo maior a . Nota-se que os pólos de superfície estão mais afastados quando comparados aos da esfera de volume correspondente. Os campos decrescem com a distância em $1/r^2$, dessa forma, o campo \mathbf{H}_d que surge por meio desses pólos é menor que na esfera. Neste caminho, têm-se $N_a < 1/3$, onde N é conhecido como fator desmagnetizante e pode ser representado por um tensor. No caso do esferoide magnetizado (b), a magnetização é paralela ao semi-eixo menor b , os pólos de superfície se aproximam e $N_b > 1/3$. O campo \mathbf{H}_d , em comparação com a esfera, continua menor. (19) (54) (55).

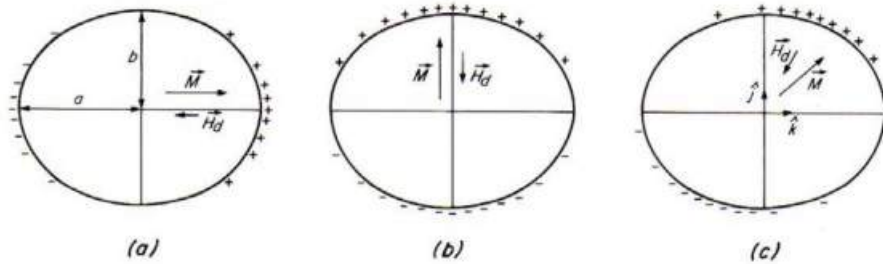


Figura 21 – Pólos de superfície e campo desmagnetizante interno \mathbf{H}_d para um esferoide prolato com magnetização uniforme \mathbf{M} ao longo do eixo (a), ao longo do eixo menor (b), oblíquo ao eixo maior (c).

Fonte: Dunlop e Ozdemir, 1997. (55)

Em (c), \mathbf{H}_d ainda é uniforme, mas não é antiparalelo a \mathbf{M} , que por sua vez está a um ângulo θ em relação ao eixo $z\hat{\mathbf{k}}$. Dessa forma, a magnetização \mathbf{M} pode ser representada pela equação 3.41.

$$\mathbf{M} = M \sin\theta \hat{\mathbf{j}} + M \cos\theta \hat{\mathbf{k}} \quad (3.41)$$

O valor de \mathbf{H}_d é obtido pela equação 3.42.

$$\mathbf{H}_d = -N_b M \sin\theta \hat{\mathbf{j}} - N_a M \cos\theta \hat{\mathbf{k}} \quad (3.42)$$

A energia desmagnetizante E_d é calculada pela equação 3.43.

$$E_d = \frac{1}{2} \mu_0 V \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_d \quad (3.43)$$

Substituindo as equações 3.41 e 3.42 na equação 3.43, é possível obter uma nova expressão para energia desmagnetizante, indicada pela equação 3.44.

$$E_d = \frac{1}{2}\mu_0VM^2[N_a + (N_b - N_a)\text{sen}^2\theta] \quad (3.44)$$

Para o elipsóide com fatores desmagnetizantes N_x , N_y e N_z , a soma dos três é numericamente igual a 1. A equação 3.43 mostra a anisotropia presente na energia desmagnetizante em relação à forma externa do cristal, que determina, para diferentes orientações de \mathbf{M} , a separação dos pólos de superfície. Dessa forma, temos o efeito de **anisotropia magnetostática** (ou de forma). Normalmente, este efeito esconde as demais anisotropias magnéticas nos grãos cujos domínios simples são característicos de minerais magnéticos, como ferro puro, magnetita e maghemita. (55).

3.3.6.4 Anisotropia de Superfície

Os efeitos superficiais devem receber uma maior atenção a medida que o volume da amostra é reduzido, pois sua anisotropia aumenta devido à elevação do número de átomos superficiais. (56) (52).

O alinhamento dos momentos magnéticos perpendicularmente à superfície é o fator principal relacionado a esta energia, a organização dos momentos desta maneira é devido à ausência de átomos na vizinhança. Na superfície da partícula, os átomos possuem uma percepção magnética diferente daqueles que estão no interior da amostra, isso provoca uma quebra de simetria translacional na superfície, causando uma alteração na direção do eixo fácil de magnetização, ou seja, é possível observar uma mudança significativa na anisotropia magnetocristalina. Neste sentido, a quebra de simetria provoca uma divisão da anisotropia efetiva K_{eff} em duas partes; uma que descreve a contribuição volumétrica enquanto a outra está relacionada com os efeitos superficiais. A anisotropia de superfície é representada pela equação 3.45. (56) (19) (57).

$$K_{eff} = K_V + \frac{6K_S}{d} \quad (3.45)$$

Onde K_V é a anisotropia da amostra dependente do volume (macroscópica), que surge devido às tensões na rede ou devido ao único cristal mono-domínio com seu eixo perpendicular à superfície. O valor da anisotropia de superfície é indicado por K_S e d é diâmetro da partícula, isso mostra o aumento do valor da anisotropia efetiva de uma partícula quando seu volume é reduzido. (53).

3.3.7 *Curvas de Magnetização e ciclo de Histerese*

Considerando um material preparado até uma temperatura alta por um processo de aquecimento, sendo resfriado lentamente em seguida, como o ferro doce. Apli-

cando um campo \mathbf{H} crescente em uma amostra inicialmente desmagnetizada é possível observar sua curva de magnetização representada pela figura 22. Os valores negativos de H indicam a inversão do sentido de aplicação do campo \mathbf{H} . (38).

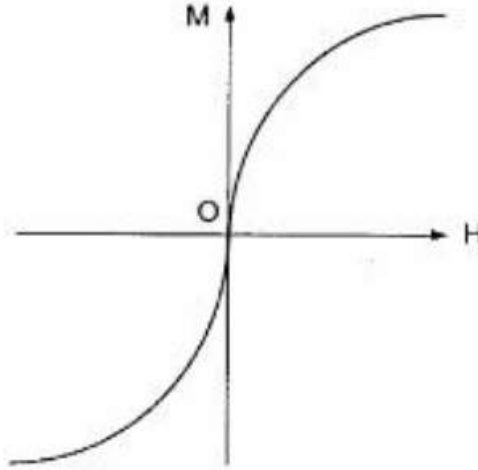


Figura 22 – Curva de magnetização de um material ferromagnético.
Fonte: Nussenzveig, 2001. (38)

Através da curva, é possível calcular a susceptibilidade inicial χ_m , que pode ser calculada pelo coeficiente angular inicial dM/dH . Os valores obtidos são da ordem de 10^2 a 10^3 . Na medida que H cresce, M vai crescendo cada vez mais lentamente até atingir um valor de saturação, sendo constante a partir desse patamar. Aquecendo um material e resfriando o mesmo de maneira brusca, é possível obter um material magneticamente duro, como o aço temperado. Este comportamento é ilustrado na figura 23. (38) (47).

No percurso de O para A , o material está inicialmente desmagnetizado e segue uma curva de magnetização. Considerando que no ponto A o material atingiu seu valor máximo (saturação) de magnetização, ao diminuiu o valor de H até zero é possível notar que o valor de M é diferente de zero, conforme indica o ponto C , esse valor é denominado de **magnetização residual** ou **magnetização remanente**, caracterizando o fenômeno de remanência. Em seguida, o sentido de H é invertido e o seu módulo aumenta, assim, é possível observar que a magnetização faz o trajeto de C até D , para que isso ocorra é preciso atingir um valor de H suficiente grande, associado ao ponto D , de forma a anular o valor de M . O valor de H que reduz a magnetização a zero no ponto D é chamado de **coercividade do material** ou **campo coercivo**. (38) (39).

Continuando com o aumento de H ainda negativo, a magnetização atinge o ponto de saturação em E . O ciclo é repetido a partir de E até a magnetização atingir o valor de saturação no ponto A , que fecha o ciclo, sendo percorrido posteriormente de forma periódica por um corrente alternada. Este ciclo fechado é denominado de **Ciclo de Histerese** (47) (38).

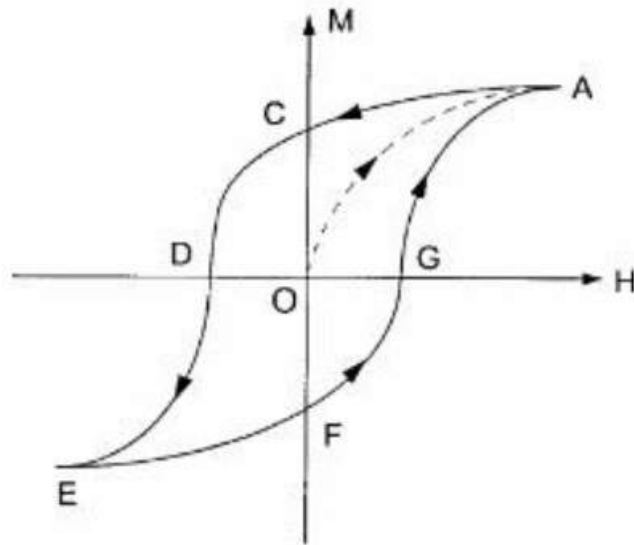


Figura 23 – Ciclo de Histerese
Fonte: Nussenzveig, 2001. (38)

3.3.8 Magnetismo de partículas pequenas

Considerando um comportamento geral, as propriedades magnéticas das partículas são altamente dependentes de sua dimensionalidade. Partículas menores, formam os chamados monodomínios ao se ordenarem magneticamente; as maiores, cujo tamanho é acima de um certo diâmetro crítico D_{cri} , formam os multidomínios. Além do comportamento magnético, outras propriedades das partículas dependem de suas dimensões. Por exemplo, nanopartículas de maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$) possuem a temperatura de ordenamento magnético dependente, de maneira regular, dos respectivos diâmetros, conforme indica a figura 24. (54) (58).

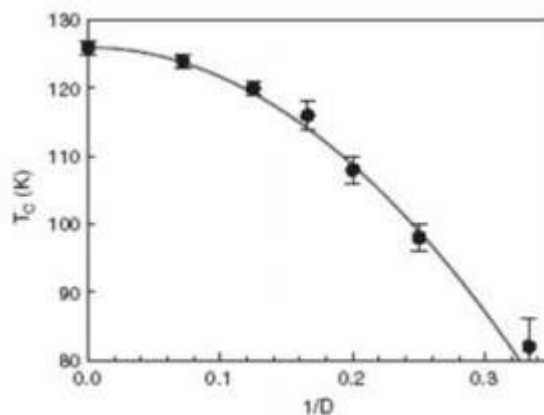


Figura 24 – Temperaturas de ordem magnética versus inverso do diâmetro de partículas esféricas de maghemita obtidas por simulação Monte Carlo.

Fonte: Iglesias, 2001. (58)

Será estudado um sistema composto por partículas magnéticas pequenas, que sofrem influência de um campo magnético aplicado antiparalelamente à magnetização

inicial. Originalmente, a magnetização aponta ao longo do eixo de anisotropia, cuja energia de anisotropia é mínima. Aplicando a magnetização no sentido oposto, é possível observar outro mínimo energético de anisotropia na configuração. Os dois mínimos de energia são separados por uma barreira de potencial. Na ausência de campo, $H = 0$, a altura da barreira é $E_b = KV$, onde V é o volume da partícula e K é a constante de anisotropia (figura 25). (54) (59).

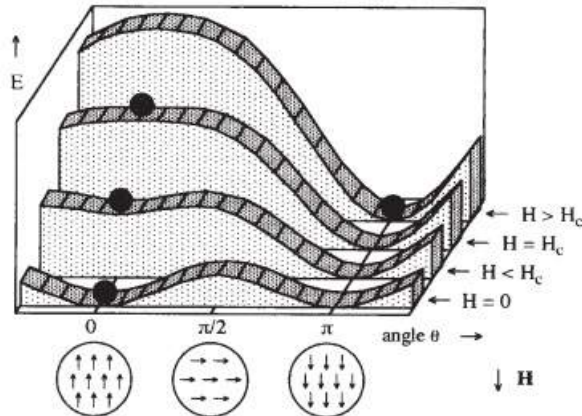


Figura 25 – Energia de uma partícula magnética monodomínio com anisotropia em presença de um campo H aplicado, em função do ângulo θ do campo com o eixo de anisotropia, para diferentes valores de campo.

Fonte:Coey, 2006. (59)

Se o volume das partículas no monodomínio for menor que um dado volume crítico (V_{cri}) a energia térmica (kT) será maior que a altura da barreira de potencial E_b . Neste caso, o comportamento superparamagnético será observado, a orientação dos momentos será estável e a função de Langevin, limite clássico da função de Brillouin, irá descrever tal comportamento. No caso de partículas muito maiores que o volume crítico, porém ainda monodomínios, a magnetização terá orientação estável, sendo estacionária em alguns casos, e o modelo de Stoner-Wolfhart será utilizado para descrever suas curvas de magnetização. Neste modelo, sob ação de um campo aplicado \mathbf{H} , os momentos atômicos individuais giram de forma homogênea, mantendo os momentos locais paralelos durante a rotação. A rotação normal de magnetização é chamada de rotação de Néel. No entanto, algumas partículas pequenas possuem a liberdade de para girar totalmente, assim é possível observar a rotação mecânica, conhecida na literatura por rotação de Brown.(54).

A inversão da magnetização de uma determinada partícula não pode ser homogênea à medida que seu tamanho aumenta, além disso, sua rotação ocorre através de processos conhecidos como enrolamento (curling), dobramento (buckling) e dominó. Esses processos possuem uma configuração característica de magnetização local $\mathbf{M}(r)$ ou de

spins individuais, próprias de cada processo. Existe também outro mecanismo rotativo que envolve um comportamento coletivo de várias partículas homogeneamente magnetizadas, cujo nome é acoplamento em leque (ou "fanning", como é conhecido na literatura). (19) (54).

As partículas maiores são multidomínios, dessa forma, mudam sua magnetização como uma reorganização de sua estrutura de domínios. Neste sentido, a magnetização muda devido ao movimento das paredes dos domínios, ou por mudanças topológicas dos mesmos. (54) (56).

O campo coercivo (H_c) é uma das principais propriedades magnéticas que variam de acordo com o tamanho das partículas. A figura 26 ilustra um esquema desta dependência. É possível notar três regiões na ilustração: 1) momento magnético instável para diâmetros muito pequenos, logo (H_c) = 0 (diâmetros menores que 3 nm); 2) valores intermediários, diâmetros entre 3 e 10 nm, com o momento estável e coercividade crescente e a região 3) com diâmetros maiores, da ordem de micrômetros, em regime de multidomínio e decréscimo do campo coercivo com o aumento do diâmetro. (19) (54).

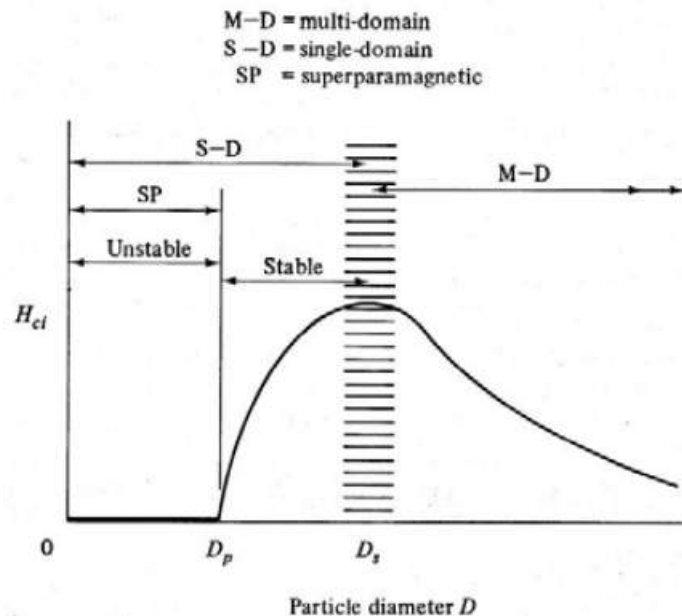


Figura 26 – Campo coercivo versus tamanho da partícula magnética.
Fonte: Cullity, 1972. (19)

O elipsóide de um material magnético homogêneo de volume V possui uma coercividade limitada. Este limite foi derivado por Brown e pode ser visualizado na equação 3.46.

$$H_c \geq \frac{2K_1V}{\mu_0 M_s} - NM_s \quad (3.46)$$

Onde μ_0 é a permeabilidade do vácuo, K_1 é a constante de anisotropia, N é o

fator de desmagnetização e M_s é a magnetização de saturação.

O campo de anisotropia (primeiro termo) é o mais relevante da equação, visto que o valor de NM_s , campo desmagnetizante, é menor, pois N é um número menor ou igual que 1 e $\mu_0 M_s \sim 1T$. Dessa forma, a equação sugere que a coercividade pode ser relacionada ao campo de anisotropia. Essa relação não é observada experimentalmente, por isso é conhecida como paradoxo de Brown. Isso ocorre devido às imperfeições das amostras magnéticas reais, que favorecem a nucleação de domínios de magnetização oposta, ocasionando uma redução da coercividade. (54) (60) (53).

Supondo que uma partícula sofre a ação de um campo magnético até atingir sua saturação magnética, se a amplitude do campo for reduzida até que o mesmo cresça no sentido oposto, será observado um ponto além do qual a magnetização alcança um valor não saturado. Neste ponto específico, o campo magnético é denominado de campo de nucleação. O campo onde a magnetização satura com o campo aplicado no sentido oposto é conhecido por campo de inversão. (54).

3.3.8.1 Superparamagnetismo e função de Langevin

Uma partícula magnética com energia de anisotropia KV possui dois mínimos de energia separados por uma barreira de altura igual a $E_B = KV$. Para que a transição entre os mínimos ocorra, é necessário que a energia térmica (kT) seja equivalente ou maior que a energia de anisotropia (kV). (54) (61).

Considerando um conjunto de partículas magnetizadas com $H = 0$ em ($t = 0$), a magnetização evolui conforme a equação 3.47.

$$\frac{dM}{dt} = \frac{1}{\tau_0} M e^{-\frac{E_B}{kT}} = \frac{1}{\tau_0} M e^{-\frac{KV}{kT}} \frac{1}{\tau} \quad (3.47)$$

Onde τ é o tempo de relaxação dado pela lei de Néel-Arrhenius (equação 3.48).

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{E_B}{kT}} \quad (3.48)$$

Sendo a frequência de inversão da magnetização representada pela equação 3.49.

$$\nu = \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{KV}{kT}} \quad (3.49)$$

O comportamento magnético observado de uma partícula magnética depende da escala de tempo medida. Sendo τ_m o tempo de medida, temos as seguintes considerações:

- $kT \gg E$ e $\tau < \tau_m \rightarrow$ regime superparamagnético

- $kT \ll E$ e $\tau > \tau_m \rightarrow$ regime bloqueado (ferromagnético).

A equação 3.48 pode ser escrita em sua forma logarítmica, dada por:

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{E_B}{kT} \quad (3.50)$$

Usando valores usuais para $\tau_m = 100s$ e $\tau_0 = 10^{-9}s$, é possível obter o volume crítico V_c para uma dada temperatura. Substituindo os valores na equação 3.50, temos:

$$V_c \approx \frac{25kT}{K} \quad (3.51)$$

Supondo que o sistema possua simetria esférica, é possível obter a equação 3.52.

$$V_c = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{D_c}{2}\right)^3 \rightarrow D_c^3 = \frac{6V_c}{\pi} \quad (3.52)$$

O volume crítico V_c representa o volume abaixo do qual, a uma dada temperatura, o experimento detecta a amostra em regime superparamagnético. Utilizando a equação 3.52 e fazendo $T = T_B$, é obtida a respectiva temperatura de bloqueio (equação 3.53). (61).

$$T_B \approx \frac{KV}{25k} \quad (3.53)$$

É conhecido que $E = KV$ representa a altura da barreira de potencial, assim, da equação 3.50 temos:

$$\ln \tau - \ln \tau_0 = \frac{E}{kT} \rightarrow E(\tau, T) = kT \ln \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right) \quad (3.54)$$

A equação 3.54 sugere que as inversões de magnetização que ocorrem com barreiras de energias próximas a E_c podem ser induzidas pela variação térmica ou temporal. Para temperaturas muito baixas, a probabilidade de inversão se afasta da dependência com a equação 3.46. Isso surge devido a uma probabilidade finita de tunelamento através da barreira de potencial conhecida como tunelamento quântico macroscópico. Este processo não necessita de excitação térmica e quando ocorre, a partícula salta espontaneamente de um configuração para outra. A frequência de inversão de magnetização por tunelamento é dada pela equação 3.55. (54) (62) (61).

$$\nu = A(t)e^{-\frac{E_B}{kT_e(T)}} \quad (3.55)$$

Onde $A(t)$ é um fator dependente das condições iniciais, E_B é a altura da

barreira de e T_e é a temperatura de escape. Para altas temperaturas $T_e = T$, a partir da equação 3.54 é possível obter a frequência de excitação clássica dada pela equação 3.49. É de fundamental importância lembrar que, a uma determinada temperatura T' , ambos os mecanismos de inversão, tunelamento e ativação térmica, são igualmente prováveis. (54)

A **função de Langevin** descreve a dependência com a temperatura da magnetização de um conjunto de partículas num regime superparamagnético. Considerando que os momentos angulares variem continuamente (não são quantizados), temos que m_z pode assumir qualquer valor entre 0 e m . Além disso, os momentos magnéticos poderão apontar para qualquer direção em relação ao campo magnético externo. No caso clássico, a projeção do momento magnético ao longo da direção z é dado pela equação 3.56. (54)

$$m_z = \mathbf{m} \cdot \mathbf{k} = m \cos \theta \quad (3.56)$$

Onde θ pode assumir qualquer valor entre 0 e π . Considerando que a energia do sistema é dada por:

$$U(\theta) = -mH \cos \theta \quad (3.57)$$

A probabilidade $P(\theta)$ do momento \mathbf{m} formar um ângulo θ com a direção z é expressa pela equação 3.58.

$$P(\theta) = \eta 2\pi \sin \theta e^{-\frac{U(\theta)}{kT}} \quad (3.58)$$

Onde o termo $2\pi \sin \theta$ representa o ângulo sólido e $e^{-\frac{U(\theta)}{kT}}$ é o fator de Boltzmann.

Substituindo a equação 3.57 na equação 3.58, é possível escrever uma nova expressão para $P(\theta)$, dada pela equação 3.59.

$$P(\theta) = \eta 2\pi \sin \theta e^{-\frac{m \cos \theta}{kT}} \quad (3.59)$$

Onde η é o fator de normalização calculado por:

$$\eta = \int_0^\pi P(\theta) d\theta \quad (3.60)$$

Assim, fazendo a média de m sobre θ a temperatura T , obtemos:

$$\langle m_z \rangle_T = \frac{\int_0^\pi m \cos \theta P(\theta) d\theta}{\int_0^\pi P(\theta) d\theta} \quad (3.61)$$

$$\langle m_z \rangle_T = \frac{\eta \int_0^\pi m \cos \theta \sin \theta e^{\frac{mH \cos \theta}{kT}} d\theta}{\int_0^\pi \sin \theta e^{\frac{mH \cos \theta}{kT}} d\theta} \quad (3.62)$$

Fazendo as substituições abaixo na equação 3.62, é possível obter a solução para média do momento dada pela equação 3.63.

- $a = \frac{mH}{kT}$
- $x = \cos \theta$
- $dx = -\sin \theta d\theta$

$$\langle m_z \rangle_T = M_s \left[\operatorname{cotgh} a - \frac{1}{a} \right] \quad (3.63)$$

Onde ηm é o maior valor possível de magnetização M_s . Sabendo que a função de Langevin é definida pela equação 3.64.

$$L(a) = \operatorname{cotgh} a - \frac{1}{a} \quad (3.64)$$

Temos:

$$\langle m_z \rangle_T = M_s L(a) = M_s L\left(\frac{mH}{kT}\right) \quad (3.65)$$

A função representada pela equação 3.65 descreve bem a magnetização de pequenas partículas formadas de grandes aglomerados de átomos, em sistema superparamagnético. Isso pode ser afirmado sem maiores problemas devido ao fato de que nos superparamagnetos, os momentos efetivos são muito grandes comparados com um momento atômico.(19).(54). Dessa forma, sua magnetização pode ser bem descrita por um modelo clássico. Neste contexto, é possível observar duas características básicas de sistemas superparamagnéticos clássicos:

- As curvas de magnetização medidas para diferentes temperaturas se sobrepõem em um gráfico M versus T aplicado a um campo constante (medidas de FC/ZFC indicam isso e serão detalhadas posteriormente).
- Não é possível observar ciclos de histerese para esse tipo de material, assim, a magnetização remanente e o campo coercivo devem ser nulos.

3.3.8.2 Modelo de Stoner-Wolfarth

Neste modelo, as partículas são consideradas como elipsoides cujos monodomínios são homogêneos, além disso, o termo de troca na função energia total é des-

prezado. A figura 27 ilustra uma partícula monodomínio com a forma de um elipsoide alongado, considerando que sua magnetização é homogênea e tomando o eixo z como sendo o eixo fácil de magnetização. (63). Aplicando um campo magnético H que forma um ângulo ψ com a direção preferencial (ou fácil) da magnetização e um ângulo θ com a magnetização, é possível expressar a energia desse sistema pela equação 3.66. (54) (64).

$$E = K_1 V \text{sen}^2 \theta - \mu_0 M_s H (\cos \theta \cos \psi + \text{sen} \theta \text{sen} \psi \text{sen} \phi) \quad (3.66)$$

Onde K_1 é a primeira constante de anisotropia, V é o volume da partícula e M_s representa a magnetização de saturação.

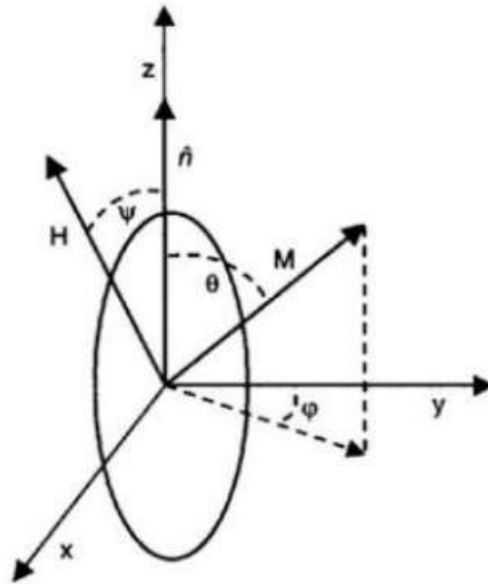


Figura 27 – Partícula monodomínio elipsoidal em um campo magnético H , mostrando os ângulo relevantes entre o campo, o eixo de anisotropia e a magnetização.

Fonte: Labarta, 2002. (63)

Sendo $H = 0$, a magnetização aponta ao longo do eixo de anisotropia, para $H \neq 0$ a magnetização gira, caracterizando uma configuração planar ($\phi = \frac{\pi}{2}$). A energia nesta configuração é dada pela equação 3.67. (54).

$$E = K_1 V \text{sen}^2 \theta - \mu_0 M_s H [\cos(\psi - \theta)] \quad (3.67)$$

Para obter a magnetização em função de H para determinado valor de θ , basta minimizar a energia em função de θ . Nesta modelagem, um conjunto de partículas com todos os valores de ângulo também devem ser considerado. Assim, minimizando a energia, temos:

$$\frac{\partial E}{\partial \theta} = 2K_1V \text{sen}\theta \cos\theta - \mu_0 M_s H (\text{sen}\psi \cos\theta - \text{sen}\theta \cos\psi) = 0 \quad (3.68)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \theta} = 2K_1V \text{sen}\theta \cos\theta - \mu_0 M_s H [\text{sen}(\psi - \theta)] \quad (3.69)$$

Usando algumas propriedades trigonométricas, a equação 3.70 é obtida.

$$\text{sen}(2\theta) = -\frac{\mu_0 M_s H}{K_1 V} \text{sen}(\theta - \psi) \quad (3.70)$$

Aplicando \mathbf{H} ao longo do eixo de anisotropia, temos $\psi = 0$, assim:

$$\text{sen}(2\theta) = -\frac{\mu_0 M_s H}{K_1 V} \text{sen}\theta \quad (3.71)$$

Portanto, o valor de H é dado pela equação 3.72

$$H = -\frac{K_1 V}{\mu_0 M_s} \cos\theta \quad (3.72)$$

É possível concluir, pelo gráfico de energia total versus θ (figura 25), que existem dois mínimos para campos menores que H_k . (54) (59).

$$H_k = \frac{K_1 V}{\mu_0 M_s} \quad (3.73)$$

Considerando que o módulo de \mathbf{H} é equivalente a H_k , é possível observar que este valor de campo pode girar a magnetização, portanto, o mesmo é conhecido como campo coercivo. Incluindo o campo de desmagnetização, é dada a equação 3.74. (54). (64)

$$H_k = \frac{2K_1 V}{\mu_0 M_s} - N_{ef} M_s \quad (3.74)$$

Onde N_{ef} é o fator efetivo de desmagnetização da partícula na direção de \mathbf{M} .

Na condição de $\psi = 0$ (\mathbf{H} aplicado ao longo do eixo de anisotropia), temos três soluções possíveis listadas abaixo.

- $\theta = 0$
- $\theta = \arccos\left(-\frac{\mu_0 M_s H}{2K_1 V}\right)$
- $\theta = \pi$

A segunda solução representa a posição de máximo, com energia E_{max} . A equação 3.75 possibilita a obtenção do campo mínimo que, a $T = 0K$, permite a in-

versão da magnetização. Esse campo é exatamente H_k , que na ausência de campo de desmagnetização é dado pela equação 3.76. (54) (19).

$$\cos\left(-\frac{\mu_0 M_s H}{2K_1 V}\right) \leq 1 \quad (3.75)$$

$$H_k = \frac{2K_1 V}{\mu_0 M_s} \quad (3.76)$$

O ângulo θ para energia máxima (E_{max}) é representado pela equação 3.77.

$$\theta = \arccos\left(-\frac{\mu_0 M_s H}{2K_1 V}\right) \quad (3.77)$$

Substituindo a equação 3.77 na equação 3.67 (com $\psi = 0$), é obtida a expressão para energia máxima (equação 3.78).

$$E_{max} = K_1 V \sin^2 \left[\arccos\left(-\frac{\mu_0 M_s H}{2K_1 V}\right) \right] - \mu_0 M_s \cos \left[\arccos\left(-\frac{\mu_0 M_s H}{2K_1 V}\right) \right] \quad (3.78)$$

Fazendo o uso de algumas identidades trigonométricas, podemos expressar E_{max} pela equação 3.79.

$$E_{max} = K_1 V \left[1 - \left(\frac{\mu_0 M_s H}{2K_1 V} \right)^2 \right] + \mu_0 M_s H \left(-\frac{\mu_0 M_s H}{2K_1 V} \right) \quad (3.79)$$

Para valores de $\theta = 0$ temos: $|E(\theta = 0)| = |E(\theta = \pi)| = \mu_0 M_s H$. Sendo $\Delta E = E_{max} - |E(\theta = 0)|$, obtemos a equação 3.80.

$$\Delta E = K_1 V \left[1 - \left(\frac{\mu_0 M_s H}{2K_1 V} \right)^2 \right] + \left(\frac{\mu_0 M_s H}{2K_1 V} \right)^2 \quad (3.80)$$

Utilizando a expressão para H_k (equação 3.76), é possível obter a equação 3.81.

$$\Delta E = K_1 V \left(1 - \frac{H}{H_k} \right)^2 \quad (3.81)$$

O campo que inverte a direção de magnetização da partícula é conhecido como campo de comutação ou chaveamento (H_{com}). Se H_k é aplicado no sentido oposto ao da magnetização, \mathbf{M} gira, portanto, temos que $H_{com} = H_k$. (54).

A curva de (H_{com}) com ψ pode ser utilizada para caracterizar a anisotropia da partícula, para obter a condição de equilíbrio estável é necessário que $\frac{\partial E^2(\theta)}{\partial \theta^2} = 0$. (54).

Seguindo o mesmo procedimento do início desta seção, a equação 3.82 é obtida.

$$\cos(2\theta) = -\frac{\mu_0 M_s H}{K_1 V} \sin\theta \quad (3.82)$$

Sabendo que $tg(2\theta) = sen(2\theta)/cos(2\theta)$, utilizando a equação 3.71, é possível obter a expressão abaixo.

$$tg(2\theta) = 2tg(\theta - \psi) \quad (3.83)$$

Com o auxílio de algumas identidades trigonométricas, efetuando a soma de $sen(2\theta)$ com $cos(2\theta)$ e resolvendo para H_{com} , obtemos a equação 3.85

$$H_{com} = \frac{H_k}{(sen^{2/3}\psi + cos^{2/3}\psi)^{3/2}} \quad (3.84)$$

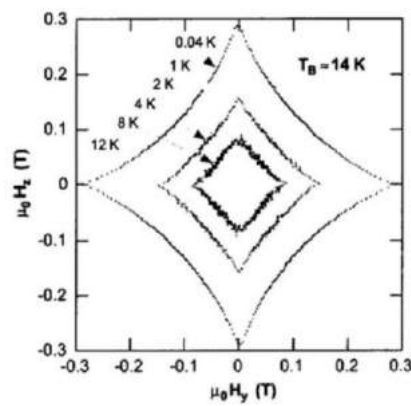


Figura 28 – Curvas de campo de comutação versus ângulo (astróides), para uma nanopartícula de Co a diferentes temperatura.

Fonte:Wernsdorfer, 2002. (65)

É possível notar que H_{com} satisfaz a condição de comutação da magnetização e é descrito por uma curva denominada astróide (figura 28). (65).

Dessa forma, é possível obter a curva de $H_{com}/H_k(\psi : 0 \rightarrow 2\pi)$ através da medição do campo de comutação em função do ângulo para uma única partícula. (54) (65) (64).

3.3.9 Interações entre partículas

Existem diferentes mecanismos de interação entre as nanopartículas magnéticas que, de forma geral, dependem das distâncias entre as nanopartículas. As interações dipolar, de troca direta, dupla troca, super troca e troca mediada por portadores utilizando o modelo de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) são as mais estudadas na literatura. (54). As interações dipolar e de troca serão abordadas neste trabalho.

3.3.9.1 Interação Dipolar

A interação dipolar magnética está relacionada a dois momentos de dipolo magnéticos, \mathbf{m}_1 e \mathbf{m}_2 , separados por uma distância d . A equação 3.85 representa a

energia entre os dois momentos de dipolo magnético. (59) (52).

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi d^3} \left[\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2 - \frac{3}{d^2} (\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{d})(\mathbf{m}_2 \cdot \mathbf{d}) \right] \quad (3.85)$$

Assumindo que ambos os momentos possuem valor igual a $m_B = m_{orb}$ (magneton de Bohr), que $d = 1\text{\AA}$ e que $\mathbf{m}_1 \uparrow \uparrow \mathbf{m}_2$ e $\mathbf{m} \uparrow \uparrow \mathbf{d}$, a energia obtida é aproximadamente 0,1 MeV, equivalente a três ordens de grandeza menor que a interação eletrostática, que é de 0,1 eV. Os cálculos indicam que essas interações podem ser desconsideradas se comparadas com as interações de troca, decorrentes de interação Coulombiana entre os elétrons (camada incompleta) dos íons vizinhos e do princípio de exclusão de Pauli. A interação dipolar é muito fraca, o que indica que a mesma não pode ser responsável pelo ordenamento magnético. Contudo, nanopartículas no regime superparamagnético ou com momento de ordem de $10^3 m_B$, podem ter seu ordenamento magnético fortemente influenciado pelas interações dipolares, ocasionando um fator de impacto considerável em suas propriedades magnéticas. (66) (12).

3.3.9.2 Interação de Troca

Esse tipo de interação é responsável direta pelo ordenamento magnético, pois possui uma intensidade maior e origina o alinhamento dos spins de forma paralela ou antiparalela, estando intimamente relacionada ao princípio de exclusão de Pauli e às interações eletrostáticas. (67) (53).

O princípio de exclusão de Pauli impõe que a função de onda total de dois elétrons, com spins \mathbf{S}_1 e \mathbf{S}_2 seja antissimétrica, sendo o produto de uma função espacial com outra função associada ao estado de spin. Dessa forma, se a função espacial for simétrica, os spins devem ser obrigatoriamente paralelos, para garantir a antissimetria da função de onda total, da mesma maneira, quando a função espacial for antissimétrica, os spins devem ser antiparalelos. Na situação em que os spins são paralelos ou antiparalelos, a diferença entre as energias eletrostáticas está relacionada com a energia de intercâmbio de Heisenberg e depende dos estados dos spins. (68) (12). A energia é dada pela equação 3.86.

$$U_{12} = -2J_{12}\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (3.86)$$

Onde J_{12} representa a constante de intercâmbio, associada às distribuições eletrônicas dos átomos e de sua distância. A interação eletrostática diminui conforme a distância aumenta, o mesmo acontece com a constante de intercâmbio. (18). Para materiais ferromagnéticos, o estado de mínima energia está relacionado com dois spins

paralelos, logo o valor de J_{12} é positivo. Para valores negativos de J_{12} , o estado de mínima energia corresponde a dois spins antiparalelos, caracterizando o antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo. (18) (53) (67).

4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão discutidos o processo de síntese dos nanocompósitos e a fundamentação teórica das técnicas utilizadas para caracterização magnética e estrutural das amostras.

4.1 Síntese do nanocompósito PANI- γ Fe₂O₃

O método utilizado para preparação dos nanocompósitos de PANI- γ Fe₂O₃ foi o mesmo descrito por Araújo e seus colaboradores. (11). Os óxidos foram sintetizados por método químico (69) pelo Laboratório de Polímeros Não Convencionais do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco; foram obtidas amostras de maghemita sintetizadas à temperatura ambiente e a 10 °C, com tamanhos de cristalito da ordem de 7 e 5 nm, respectivamente. O trabalho também contou com a colaboração do Laboratório de Síntese e Caracterização Nanomateriais da Universidade Federal do Ceará, que disponibilizou óxidos obtidos pelo método Sol-Gel proteico (70) (71), com uma amostra de tamanho de 8 nm. No processo de polimerização, as nanopartículas de γ Fe₂O₃ foram misturas com uma solução de anilina. A reação de síntese se dá à temperatura controlada no interior de um tubo de ensaio agitado por um agitador orbital modelo IKA VXR Vibrax.

Na medida em que o processo de polimerização é iniciado, a solução adquire uma coloração verde até se tornar verde escura. Em intervalos de tempos regulares, uma porção da solução é retirada e a partir dela o nanocompósito é obtido. Em seguida, os nanocompósitos são lavados pelo menos três vezes com água destilada e acetonitrila, objetivando a eliminação das partes que não foram polimerizadas. Após o processo de lavagem, o material é seco a 60 °C em uma estufa por 3 horas para obtenção do nanocompósito em pó.

4.2 Difração de Raios X (XRD)

Esta técnica é utilizada para fazer a identificação das fases cristalinas, que pode indicar a presença de uma ou mais fases constituintes de um material, bem como a ausência das mesmas. Os raios X incidem na amostra cristalina e são difratados, neste caso, devem possuir um comprimento de onda da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas do cristal. Após serem difratados, os raios X interferem construtiva ou destrutivamente, isso sensibiliza um detector para formar um padrão de difração. A figura

29 mostra um esquema geométrico que fundamenta a lei de Bragg. Quando as condições do experimento permitem a ocorrência de interferência construtiva, satisfazendo a lei de Bragg, é possível observar um pico de difração. Como exemplo, a figura 30 ilustra o difratograma da fase FeNi com seus respectivos índices de Miller, que representam os planos que originaram as reflexões. (60). (70).

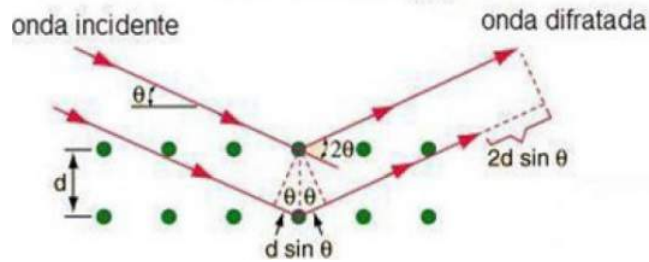


Figura 29 – Condição para interferência construtiva da difração de raios X.
Fonte: Cullity, 2001. (60)

Quando as condições do experimento permitem a ocorrência de interferência construtiva, satisfazendo a lei de Bragg (equação 4.1), é possível observar um pico de difração. Como exemplo, a figura 30 ilustra o difratograma da fase FeNi com seus respectivos índices de Miller, que representam os planos que originaram as reflexões. (60). (70).

$$n\lambda = 2d\sin\theta. \quad (4.1)$$

Onde:

- λ é o comprimento de onda da radiação incidente.
- n é um número inteiro que representa a ordem de difração.
- d é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índices de Miller) da estrutura cristalina.
- θ é o ângulo de incidência dos raios X.

A técnica de difração de raios X permite a obtenção de informações cristalográficas e microestruturais de uma amostra. A cristalografia física indica uma relação direta entre os parâmetros da cela unitária (também associado ao volume) e as posições dos picos de difração. Pequenas variações nas posições dos picos, sugerem possíveis alterações no tamanho da cela unitária, isso é comum nos casos de dopagem, quando o material inicial passa por mudanças composicionais. (70).

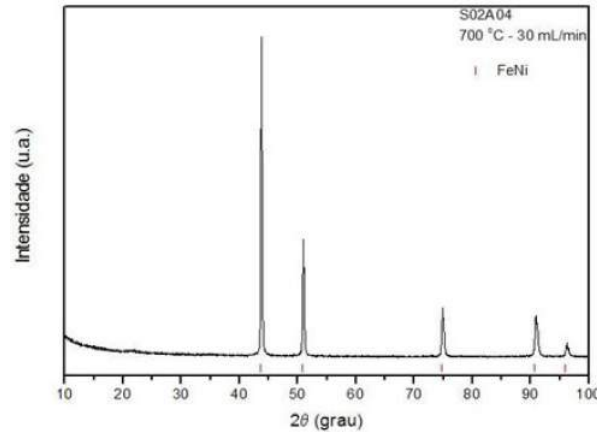


Figura 30 – Padrão de Difração da fase FeNi.
Fonte: Martins, 2016. (70)

Uma fase característica de determinada amostra possui suas próprias intensidades relativas dos picos de difração. Portanto, são observadas diferenças significativas em difratogramas de fases distintas, mesmo que ambos possuam parâmetros de rede próximos e pertençam ao mesmo grupo espacial. Isso é justificado pela dependência das intensidades como o número de planos que contribuem para uma reflexão específica, os fatores de polarização de Lorentz, as posições atômicas, a forma de espalhamento da radiação e a orientação preferencial. (60) (70).

As larguras dos picos de difração são de fundamental importância para determinação do tamanho médio de cristalito das partículas e para identificação de fases cristalinas ou amorfas. Os picos com alta intensidade e estreitos indicam a presença de uma estrutura cristalina bem definida, contudo, a presença de picos largos e de baixa intensidade podem indicar um material amorfo. (72). Os tamanhos médios de cristalito e a microdeformação da rede são obtidos pelos valores da largura a meia altura (FWHM). A equação de Scherrer (4.2) pode ser utilizada para determinação dos tamanhos médios de cristalito. (70) (60) (73).

$$d = \frac{\zeta \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.2)$$

Onde:

- $d[\text{nm}]$ é o tamanho médio de cristalito.
- ζ é um fator de forma adimensional, característico da morfologia do material. O valor de K é próximo à unidade para o caso de simetria esférica.
- $\lambda[\text{nm}]$ é o comprimento de onda dos raios X.
- β é uma grandeza adimensional que representa a largura a meia altura do pico de

maior intensidade.

- θ [rad] é o ângulo de Bragg (posição angular do pico de maior intensidade).

4.3 Microscopia eletrônica de Varredura (SEM-FEG)

O objetivo principal dessa técnica é a obtenção de informações morfológicas e químicas das amostras. A microscopia eletrônica de varredura (SEM) permite a realização de uma análise da forma e dimensão dos grãos que formam a amostra, além de fornecer informações relevantes de porosidade ou densificação. O microscópio eletrônico de varredura é formado por uma coluna eletro-óptica que gera e colima o feixe de elétrons, um sistema de vácuo e um aparato de sinal e geração de imagem. A figura 31 ilustra a representação esquemática do equipamento. (74) (70).

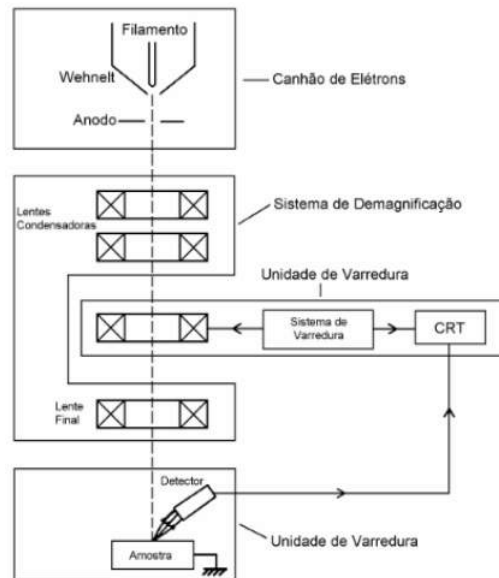


Figura 31 – Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varredura.
Fonte:Maliska, 2004. (74)

O feixe de elétrons de alta energia é originado no cátodo de tungstênio aquecido, que é acelerado na direção do ânodo. Durante o percurso até a amostra, o feixe de elétrons é reduzido à aproximadamente 100 ângstrons pelas lentes magnéticas condensadoras. O sistema possui uma corrente ajustável que pode ser aplicada a uma bobina de deflexão, isso possibilita o movimento do feixe de elétrons sobre a amostra. Quando o feixe de elétrons atinge a amostra, ocorre uma interação com os átomos do material que originam elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios X, que auxiliam na formação de imagens e na determinação das concentrações atômicas. Em alguns equipamentos, são utilizadas fontes FEG (Field Emission Gun), que consiste na aplicação de um alto potencial para gerar um feixe que por sua vez origina um campo elétrico. Isso

viabiliza a obtenção de imagens com resolução melhorada, devido à utilização de uma maior densidade de corrente por unidade de área. (74) (75) (70).

4.4 Magnetometria de amostra vibrante (VSM)

A magnetometria de amostra vibrante (VSM) permite a análise de importantes propriedades magnéticas do material, como magnetização de saturação, campo coercivo, magnetização remanente ou residual e o ciclo de histerese. O magnetômetro é constituído por bobinas de um eletroímã que recebe corrente elétrica de uma fonte, isso gera um campo magnético na região onde a amostra está localizada. A magnetização da amostra possibilita o surgimento de um campo magnético induzido que pode ser identificado por sensores. Através de uma modelagem teórica, as informações fornecidas pelo campo induzido possibilita a obtenção do momento magnético da amostra para cada valor de campo aplicado. (70).

No magnetômetro de amostra vibrante, o material é fixado na extremidade de uma haste rígida e a extremidade oposta é fixada à membrana de um alto-falante. É aplicada ao material uma determinada frequência de vibração, que produz uma tensão alternada induzida nas bobinas de detecção com o mesmo valor para frequência. A vibração do material gera campos AC cujos sinais são convertidos em valores de magnetização após calibração. A figura 32 ilustra de forma esquemática um magnetômetro de amostra vibrante. (76) (70).

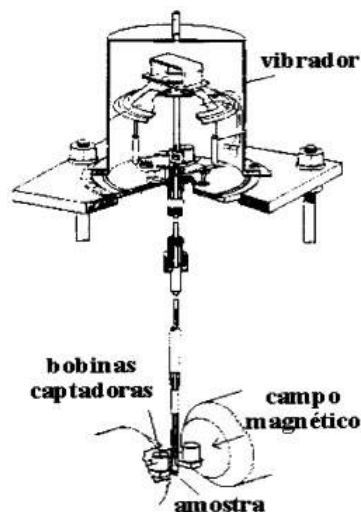


Figura 32 – Representação esquemática de um magnetômetro de amostra vibrante.
Fonte:Sampaio, 2000. (76)

4.5 Magnetização a campo baixo

A magnetização a campo baixo pode ser analisada através de duas medidas que geralmente são realizadas em conjunto, ZFC (resfriamento a campo zero) e FC (resfriamento de campo). Na medida ZFC a amostra está inicialmente desmagnetizada e, sem a presença de campo magnético externo, o material é resfriado. Após este processo, um campo de baixa intensidade é aplicado no sistema e uma medida de magnetização é realizada aquecendo a amostra. Considerando que a amostra estava inicialmente desmagnetizada, os momentos magnéticos são congelados em direções aleatórias, impedindo que o baixo campo aplicado alinhe esses momentos. Contudo, os momentos são descongelados gradativamente devido ao aumento da temperatura do sistema, assim, os mesmos são alinhados pelo campo magnético externo, aumentando a magnetização. Quando o material atinge uma temperatura específica T_B , a energia térmica supera a energia magnética relativa ao campo externo, sendo assim, os momentos voltam a se orientar em direções aleatórias. A figura 33 ilustra a curva de ZFC. (66).

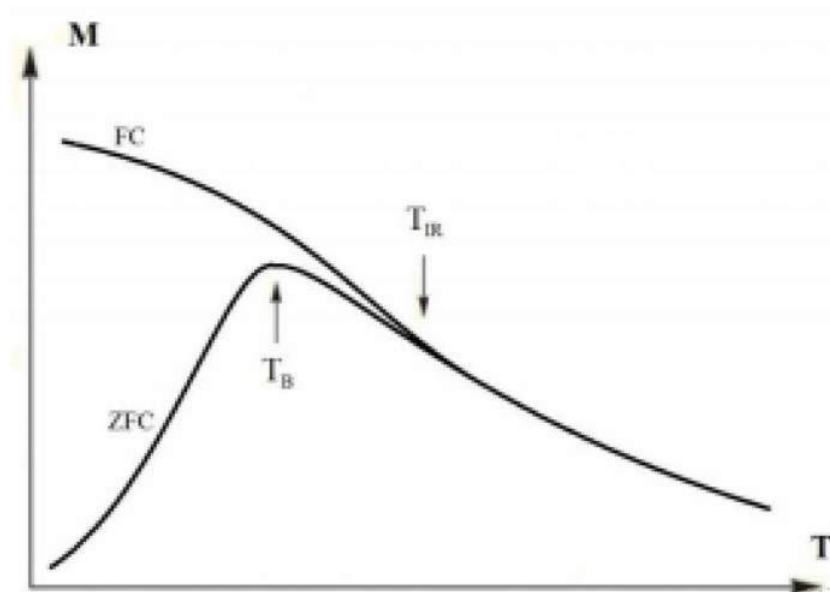


Figura 33 – Curvas de magnetização a campo baixo (ZFC/FC).
Fonte: Vieira, 2013 (66)

Na análise de FC, o campo magnético é aplicado antes do resfriamento do material, orientando os momentos no sentido do campo. Dessa forma, é possível estudar o momento da amostra conforme a redução de temperatura do sistema (a uma taxa constante, atingindo uma temperatura baixa). Como no início do ZFC, os momentos magnéticos são congelados, porém, tendem a possuir o mesmo sentido do campo inicialmente aplicado. As duas técnicas são aplicadas em conjunto, conforme mostra figura 33. (66).

Conforme já mencionado, a temperatura de bloqueio T_B indica o ponto de maior magnetização na medida de ZFC. Além disso, é possível observar na figura 33 um ponto de superposição das curvas indicado por T_{IR} , conhecido como temperatura de irreversibilidade, a partir do qual as partículas entram no regime superparamagnético. Além disso, usando a equação 3.53 é possível determinar os valores de anisotropia efetiva (E_a) e da constante de anisotropia efetiva (K_{eff}). (77) (78) (66) (79).

4.6 Delta de Henkel ($\delta M(H)$)

A microestrutura dos materiais magnéticos influenciam diretamente em suas propriedades magnéticas macroscópicas, que também podem ser fortemente relacionadas com as interações entre as partículas, em geral, bastante difíceis de serem calculadas. Neste cenário, a análise do delta de Henkel (δM) pode ser utilizada para investigar as interações e seus respectivos efeitos nos materiais magnéticos, tendo como base as curvas de remanência da amostra, que é uma consequência natural da irreversibilidade do processo de magnetização. (66).

Existem duas curvas principais de remanência que caracterizam os processos de magnetização e desmagnetização. A curva de magnetização remanente isoterma (IRM), é denotado por $M_R(H)$ é obtida pela magnetização progressiva da amostra, onde a magnetização remanente é medida em um número específico de pontos durante o processo, quando a saturação for atingida, a remanência é denominada de $M_R(\infty)$. O outro processo é caracterizado pela curva de desmagnetização remanente (DCD), denotada por $M_D(H)$, que é obtida pela desmagnetização progressiva de uma amostra inicialmente saturada, com a aplicação dos campos reversos, até que a saturação da amostra seja novamente atingida, porém, no sentido contrário. A figura 34 mostra um esquema dos dois processos. Inicialmente é aplicada na amostra um campo magnético pequeno, que é reduzido a zero logo em seguida. Assim, a magnetização remanente do material é medida. Após este processo, são aplicados e retirados campos sucessivamente maiores, com a medição do momento remanente logo após a ação dos campos. Os campos são positivos na curva IRM (figura 34 (a)) e negativos na curva DCD (figura 34 (b)). (66).

A relação de Wohlfarth é utilizada para representar a dependência das duas curvas de remanência com as interações entre as partículas. Considerando partículas não interagentes, como monodomínios magnéticos, é possível utilizar a relação representada pela equação 4.3. (80) (81) (82).

$$m_D(H) = 1 - 2m_R(H) \quad (4.3)$$

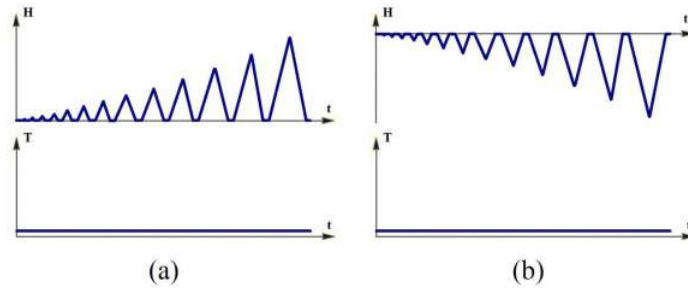


Figura 34 – Curvas de IRM (a) e DCD (b).
Fonte: Vieira, 2013 (66)

Onde H é o campo aplicado; $m_D(H)$ e $m_R(H)$ são as normalizações de $M_D(H)$ e $M_R(H)$ em relação a $M_R(\infty)$, em outras palavras, $m_D(H) = M_D(H)/M_R(\infty)$ e a normalização de $m_R(H)$ é dada por $m_R(H) = M_R(H)/M_R(\infty)$. Contudo, se o sistema possuir interações entre as partículas, a relação entre $m_D(H)$ e $m_R(H)$ apresentam um desvio em relação a teoria acima, por conta das interações. (66).

O gráfico do delta de Henkel pode ser utilizado para analisar os efeitos dessas interações, sendo baseado na equação 4.4. (83).

$$\delta M = m_D(H) - [1 - 2m_R(H)] \quad (4.4)$$

O *inset* da figura 35 representa o gráfico para o delta de Henkel para as amostras de $CoFe_2O_4$. Os valores negativos de $\delta M(H)$ significam predominância da interação dipolar, desmagnetizante. Os valores positivos indicam a predominância da interação de troca, magnetizante. (84) (85) (86).

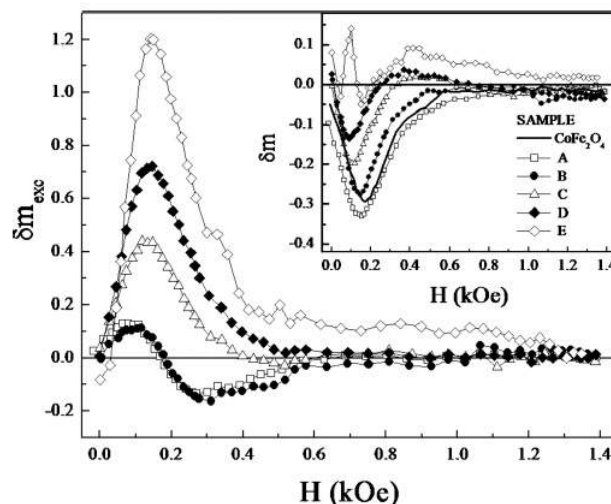


Figura 35 – Curvas do delta de Henkel ($\delta M(H)$).
Fonte: Soares, 2011 (86)

É observado que os valores de $\delta M(H)$ ficam cada vez mais negativos conforme a razão *core-shell* é reduzida (as letras de A-E indicam nanopós de ferrita de cobalto

dopados). Este comportamento indica a presença de interações de troca, magnetizantes, que podem ser estudadas pela diferença entre os valores de $\delta M(H)$ dos nanopós e da ferrita pura de cobalto. Os valores dessa subtração do delta de Henkel é observado na parte principal da figura 35. (86).

Existe uma representação alternativa do delta de Henkel que relaciona diretamente $m_D(H)$ e $m_R(H)$ (gráfico de Henkel). (87). A figura 36 contém três relações de magnetizações remanentes (cada), a curva pontilhada representa a partícula sem interação. As curvas abaixo da linha demarcada (a) indicam as interações desmagnetizantes e acima da linha (b) indicam interações magnetizantes. (66). Uma amostra composta por partículas não interagentes apresentaria um gráfico de Henkel coincidente com a linha diagonal entre os pontos (0,1) e (1,-1), como ilustra a figura 36. Novamente, a curva positiva indica interação de troca dominante e a curva negativa indica a dominância de interações dipolares. (66).

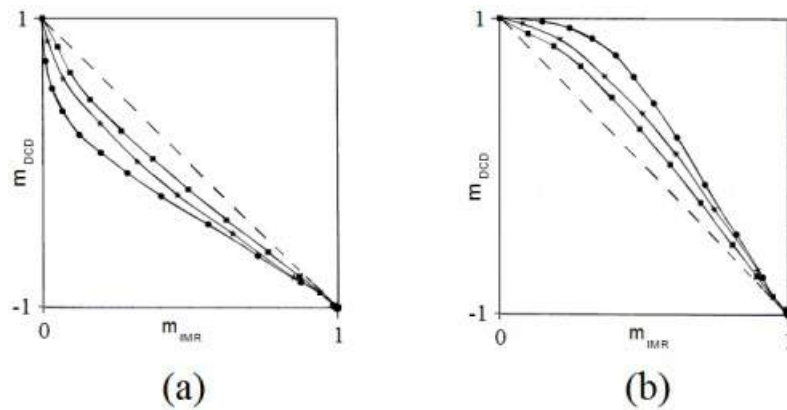


Figura 36 – Gráficos de Henkel.
Fonte: Vieira, 2013 (66)

5 MATERIAS E MÉTODOS

5.1 Processo de polimerização

Conforme mencionado na seção 4.1, foram utilizados óxidos sintetizados por método químico (69), com tamanhos da ordem de 5 e 6 nm e pelo método sol-gel proteico (70) (71) com tamanhos na ordem de 8 nm. As etapas do processo de polimerização são descritas abaixo.

- Aproximadamente 0,10g de amostras de maghemita foram depositados em um tubo de ensaio com 6,0 ou 3,0 mL de uma solução ácida de sulfato de anilina, cuja concentração é de 1 mol/L e a anilina 0,5 mol/L em água.
- A solução foi colocada num agitador (modelo IKA) com uma frequência de 1000 rpm durante 3 horas e meia e a cada 30 minutos foi retirada uma alíquota solução. As amostras ficaram submetidas a ação de luz UV, cujo comprimento de onda é de 375 nm.
- Após saírem do agitador, os nanocompósitos são colocados em repouso, para precipitação do pó que contém as nanopartículas, um ímã pode ser utilizado para otimizar o processo de decantação. Cada amostra foi lavada três vezes com água destilada e acetonitrila até que a solução sobrenadante fique transparente. Após a lavagem o pó é separado da parte líquida, sendo seco a 60 °C em uma estufa por um período de 3 horas.

A figura 37 ilustra o aparato experimental utilizado no processo de polimerização.

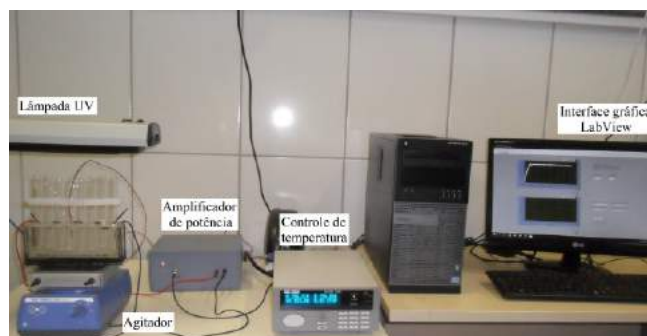


Figura 37 – Aparato experimental para síntese dos nanocompósitos.

Fonte: Monsalve, 2017 (12)

Para o controle da temperatura de reação de síntese, foi utilizado um controle de temperatura modelo Scientific Instruments 9700, acoplado a um amplificador de

potência, este último construído na oficina mecânica do DF - UFPE. A figura 38 mostra um esquema do controle de temperatura utilizado.

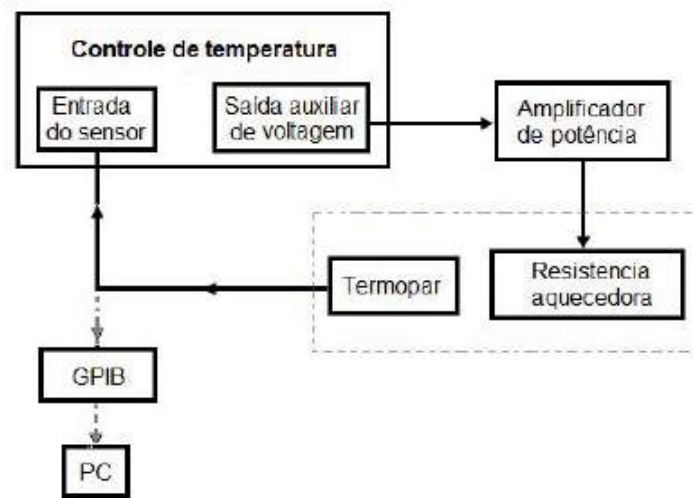


Figura 38 – Representação esquemático do controle de temperatura.
Fonte: Monsalve, 2017 (12)

A figura 39 ilustra o porta amostra onde são colocados os tubos de ensaio nos quais são colocados as soluções para síntese dos nanocompósitos, o termopar e a resistência aquecedora. A saída de voltagem do controlador de temperatura está entre 0 e 10 V_{DC} , que foi usado para o controle do amplificador de potência, o último é responsável por alimentar a resistência aquecedora. A potência máxima liberada por esse sistema é 50 watts.

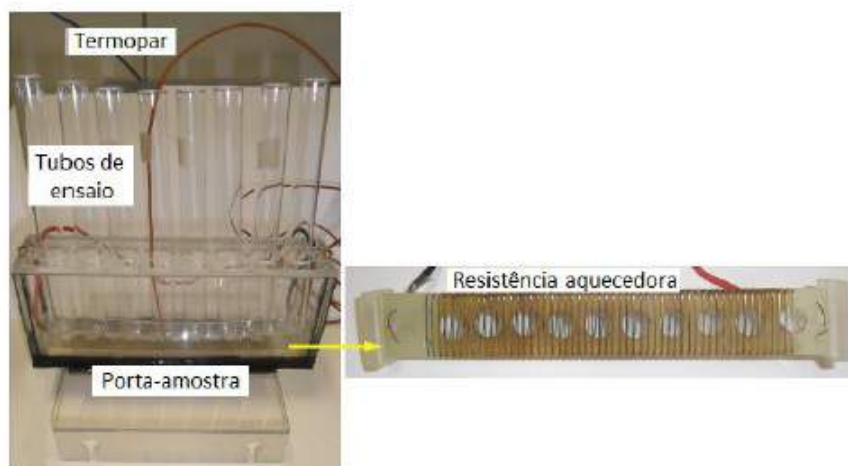


Figura 39 – Porta amostra.
Fonte: Monsalve, 2017. (12)

5.2 Difração de Raios X

As análises de difração de raios X foram realizadas na Universidade Federal do Ceará, pelo Laboratório de raios X, coordenado pelo Prof.Dr.José Marcos Sasaki. O equipamento utilizado foi o difratômetro XPert Pro MPD para amostras policristalinas da Panalytical, ilustrado pela figura 40. O programa X'Pert HighScore (Panalytical) foi utilizado para indentificação das fases cristalinas das amostras, com a utilização do banco de dados JCPDS-ICDD versão 2003 e *Crystallography Open Database* versão 2016, e para a realização do método de refinamento Rietveld, que será detalho na seção 5.3. Os parâmetros da análise foram uma varredura angular de 10 a 120°, com um passo de 0,013° e 67,320 segundos por passo. O sistema é constituído por: tubo de cobalto, filtro de níquel, fenda Soller de 2,3° (0,04 rad), fenda divergente, máscara de 15 mm, amostra, fenda receptora aberta para utilização de 3,347° monocromador de grafite e detector PSD. (70).

Os tamanhos de cristalitos foram calculados por meio da equação de Scherrer(4.2). O valor de FWHM (largura a meia altura do pico de maior intensidade) foi obtido através de um ajuste no pico de difração de maior intensidade a uma função Gaussiana, utilizando o programa Origin Graphics Pro 9. O comprimento de onda (λ) da radiação foi de 0,174 nm e o valor da constante morfológica (K) foi uma unidade, considerando a simetria esférica das partículas.



Figura 40 – Difratômetro modelo X'Pert Pro MPD da Panalytical.
Fonte: Laboratório de Raios X (UFC), 2016

5.3 Método de refinamento Rietveld

O método de refinamento Rietveld é utilizado na obtenção dos padrões de difração de raios X. O procedimento permite a determinação precisa dos parâmetros de rede, das concentrações das fases cristalinas, das posições atômicas, do volume da célula unitária, dos ângulos interatômicos e da ocorrência de orientação preferencial. Além

disso, o método também auxilia na obtenção do tamanho médio de cristalito e da microdeformação. No decorrer do refinamento, os parâmetros associados à estrutura cristalina e à função de perfil dos picos são ajustados, sendo que o último possibilita a obtenção de informações microestruturais do material. O método consiste na minimização das diferenças entre a intensidade calculada (Y_{ci}) e a intensidade observada (Y_{oi}), pelo refinamento dos parâmetros da equação 5.1. (88) (89) (70).

$$Y_{oi} = \phi_{rsi} \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{h\phi} J_{h\phi} L_{ph\phi} |F_{h\phi}|^2 G_{h\phi i} a_{h\phi i} P_{h\phi} + Y_{bi} \quad (5.1)$$

Onde:

- ϕ_{rsi} é a rugosidade superficial;
- S_{ϕ} é o fator de escala;
- $J_{h\phi}$ é a multiplicidade da reflexão;
- $L_{ph\phi}$ é o fator de Lorentz e de Polarização;
- $F_{h\phi}$ é o fator de estrutura;
- $G_{h\phi i}$ é a função perfil;
- $a_{h\phi i}$ é a função para corrigir a assimetria;
- $P_{h\phi}$ é a função para corrigir a orientação preferencial;
- Y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo.

A convolução das funções de Gauss e de Lorentz fornece a função Pseudo-Voigt, que pode ser utilizada para o refinamento do perfil dos picos de difração, isso possibilita a realização das análises isotrópicas e anisotrópicas de cristalito e microdeformação. (90).

5.4 Medidas magnéticas

As análises de magnetização foram realizadas no Magnetômetro de Amostra Vibrante modelo MicroSense EV7 do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco. O equipamento é visualizado na figura 41. As curvas de histerese foram obtidas à temperatura ambiente com um campo magnético máximo de 17 kOe. O gráfico para o delta de Henkel foi obtido através das medidas de Magnetização Remanente Isotérmica (IRM) e Magnetização Remanente Desmagnetizante (DCD), a primeira com o campo máximo de 17 kOe, enquanto que a segunda foi previamente saturada com um

campo negativo de -17 kOe. As medidas de FC/ZFC foram realizadas nos óxidos puros, submetido a um intervalo térmico entre 110 e 450 K, com aplicação de um campo de magnitude de 100 Oe.



Figura 41 – Magnetômetro de Amostra Vibrante modelo MicroSense EV7.
Fonte: MicroSense

5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)

As análises de microscopias eletrônicas de varreduras foram realizadas no Laboratório de Microscopia da Universidade Federal de Pernambuco, o equipamento utilizado foi o microscópio MIRA3 da Tescan, o mesmo está ilustrado na figura 42. Os óxidos puros de maghemita foram submetidos às análises com magnificações de 96500 e 116000 vezes.



Figura 42 – MEV-FEG MIRA3.
Fonte: Tescan

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados referentes às propriedades estruturais e magnéticas dos nanocompósitos de maghemita (γFe_2O_3), cuja síntese foi discutida anteriormente. Cada seção irá apresentar as discussões de cada série de amostras, bem como a interpretação dos resultados experimentais. A Seção 6.1 mostra os resultados referentes aos óxidos puros de maghemita, sintetizados à temperatura ambiente e a 10 °C pelo Laboratório de Polímeros Não Convencionais da UFPE, as amostras foram submetidas às medidas de magnetização, delta de Henkel, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e FC/ZFC. As primeiras séries de amostras polimerizadas são estudadas na seção 6.2, com o uso de 6 mL de polianilina, com temperatura de síntese de 40 e 60 °C, as amostras foram submetidas às análises de difração de raios X, magnetização e delta de Henkel. A seção 6.3 indica os resultados referentes ao processo de polimerização com a redução da quantidade de polianilina para 3 mL, sendo esta a única variável diferente em relação ao processo descrito na seção 6.2. Finalmente, a seção 6.4 faz um estudo das séries de amostras cujo óxido puro de maghemita foi sintetizado através do método Sol-Gel proteico, pelo Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais da UFC, cuja temperatura de síntese do óxido puro foi 300 °C. Os nanocompósitos foram preparados com 6 mL de polianilina a 40 °C; as amostras foram submetidas às análises de difração de raios X, magnetização e delta de Henkel. Os resultados obtidos, sempre que necessário, serão comparados aos demais métodos de síntese para o nanocompósito ($PANI - \gamma Fe_2O_3$), descritos no capítulo 2.

6.1 Óxidos puros

Nesta seção serão discutidos os resultados relativos aos óxidos de ferro puros (obtidos antes do processo de polimerização), sintetizados por método químico (69) pelo Laboratório de Polímeros Não Convencionais da Universidade Federal de Pernambuco, coordenado pelo Professor Dr. Celso Pinto de Melo. Foram preparadas duas amostras, uma sintetizada à temperatura ambiente e outra a 10 °C. Também serão discutidos os resultados relacionados aos óxidos de ferro sintetizados a 300 °C pelo método Sol-Gel Proteico pelo Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais da Universidade Federal do Ceará., coordenado pelo Professor Dr. José Marcos Sasaki.

6.1.1 Difração de Raios X

A figura 43 ilustra o difratograma do óxido puro sintetizado à temperatura ambiente. Foram identificados os picos de difração característicos da maghemita (γFe_2O_3) (COD:9006316) com uma pequena fração da fase de goethita ($\alpha FeOOH$) (COD:9011412). O refinamento Rietveld também é indicado pela figura 43, indicando uma concentração das fases cristalinas de 97% de maghemita e 3% de goethita. O procedimento foi bem sucedido, visto que os indicadores estatísticos apresentaram valores satisfatórios, com $\chi^2 = 1,2$.

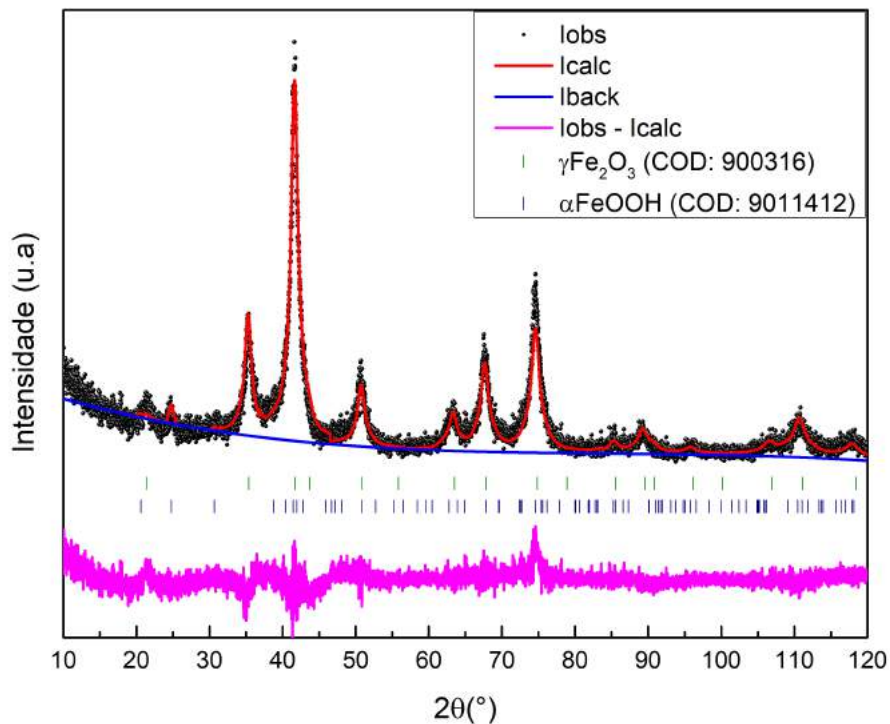


Figura 43 – Difratograma e refinamento Rietveld do óxido sintetizado à temperatura ambiente.

O tamanho de cristalito foi calculado pela equação de Scherrer (4.2). O valor da FWHM (largura a meia altura do bico de maior intensidade (β)), foi de 1,59 e do ângulo de Bragg para difração (θ) foi de $20,9^\circ$. Com os respectivos valores, o tamanho de cristalito calculado foi de 7 nm.

O difratograma e o refinamento Rietveld do óxido puro sintetizado a $10^\circ C$ são ilustrados pela figura 44. Os resultados indicam a presença de duas fases cristalinas, maghemita (γFe_2O_3) (COD:9006316) e goethita (FeO_2) (COD:9011412). O refinamento indicou uma concentração de 50% para cada fase cristalina com indicadores estatísticos satisfatórios, com $\chi^2 = 1,2$. Utilizando o valor de FWHM (β) do pico de maior intensidade igual 2,078 e do ângulo de Bragg para difração (θ) igual a $20,99^\circ$, o valor calculado para o

tamanho de cristalito foi de 5 nm. A literatura mostra que de fato o tamanho calculado é menor que o observado para o óxido sintetizado à temperatura ambiente. (70) (71) (91).

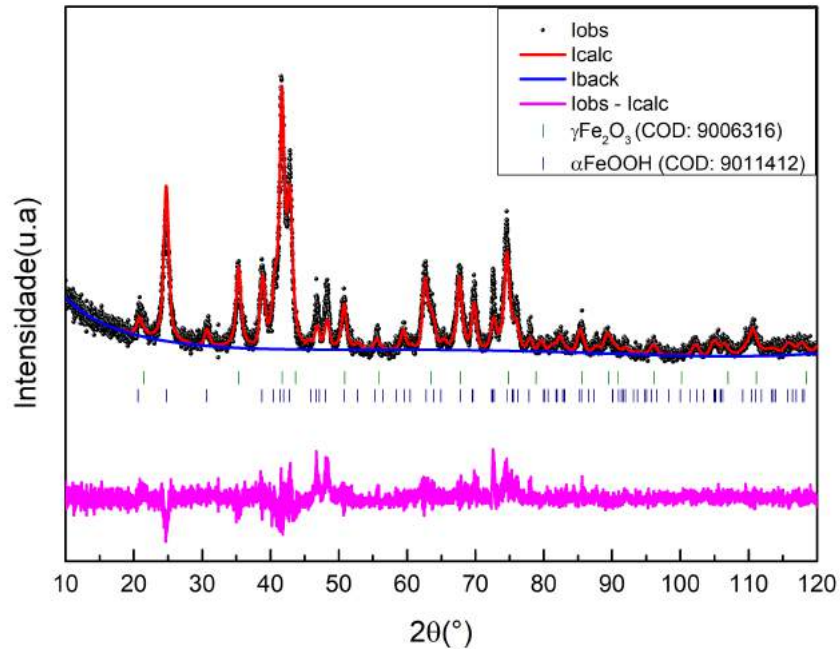


Figura 44 – Difratoograma e refinamento Rietveld do óxido sintetizado a 10 °C.

A figura 45 ilustra o difratograma e refinamento Rietveld do óxido puro sintetizado a 300 °C pelo método Sol-Gel Proteico. A amostra possui duas fases cristalinas, maghemita (COD:9006316) e hematita (αFe_2O_3) (ICSD: 82135), cujas concentrações obtidas pelo método de refinamento Rietveld são de 76 e 24 %. O valor estatístico calculado foi $\chi^2 = 0,9$, indicando que o procedimento foi bastante satisfatório. O tamanho médio de cristalito obtido foi 8 nm. É possível observar que o tamanho de cristalito é alterado conforme as condições características de cada método de síntese, tendendo a crescer com o aumento da temperatura de trabalho, conforme previsão da literatura. (70) (71) (91).

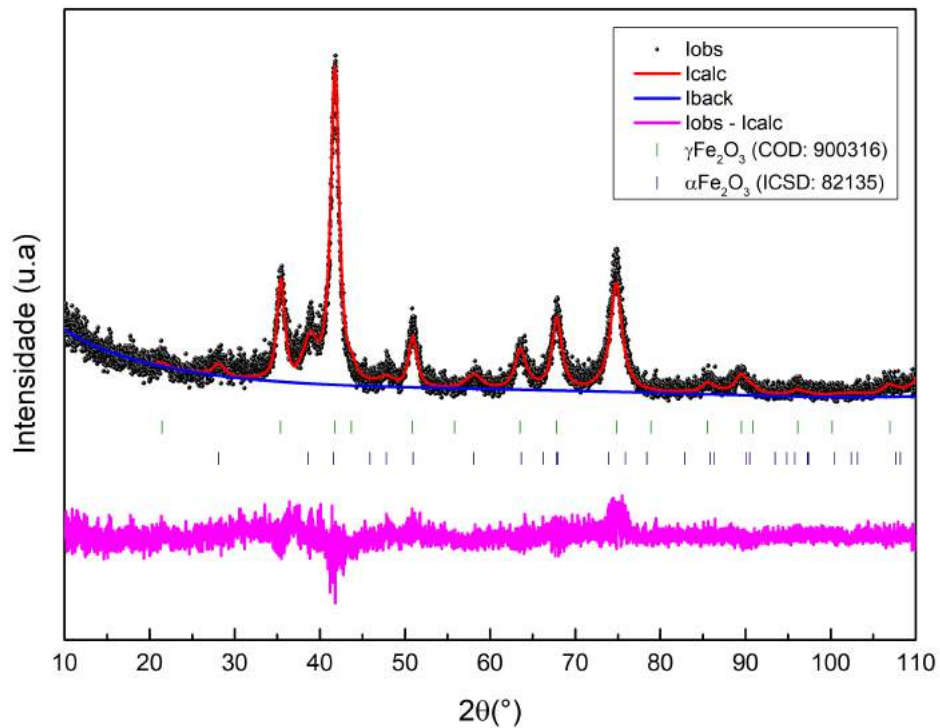


Figura 45 – Difratoograma e refinamento Rietveld de $\gamma Fe_2O_3(M)$ sintetizada a 300 °C.

6.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)

A figura 46 mostra a micrografia do óxido puro sintetizado à temperatura ambiente com escala de 200 nm. É possível observar que o material não possui morfologia bem definida, porém, apresenta alguns grãos aproximadamente esféricos. E considerando a escala do MEV, temos a presença de aglomerados menores que 20 nm. Para observar grãos ainda menores, seria necessária uma Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).

Os óxidos apresentaram importantes diferenças morfológicas de acordo com a temperatura de síntese, indicando a sensibilidade de tais sistemas com o efeito térmico. Os resultados indicaram que temperaturas de síntese menores propiciam o surgimento de partículas com tamanhos menores e morfologia esférica bem definida. Outras propriedades também irão apresentar diferenças significativas, principalmente após a polimerização, visto que as reações devem ocorrer na superfície das partículas na medida em que o tamanho das mesmas é reduzido e a razão superfície/volume aumenta.

A micrografia do óxido puro sintetizado a 10 °C é visualizada na figura 47, com escala 200 nm. A imagem indica que as partículas possuem forma bem definida, com morfologia esférica. São observados alguns aglomerados de grãos menores que 10 nm, comparados com a faixa de tamanho do MEV.

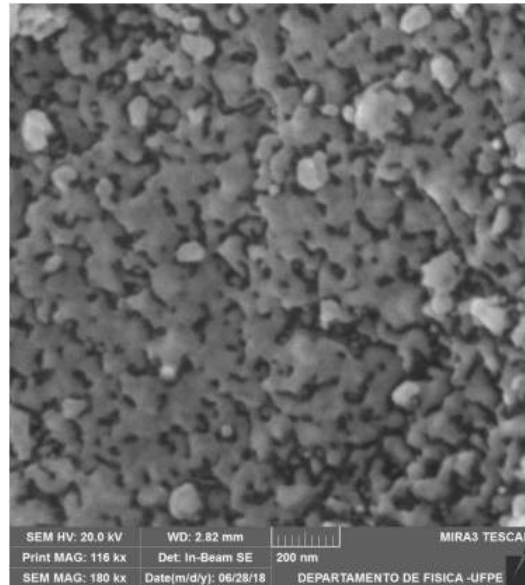


Figura 46 – Micrografia do óxido sintetizado à temperatura ambiente, com magnificação de 116000 X.

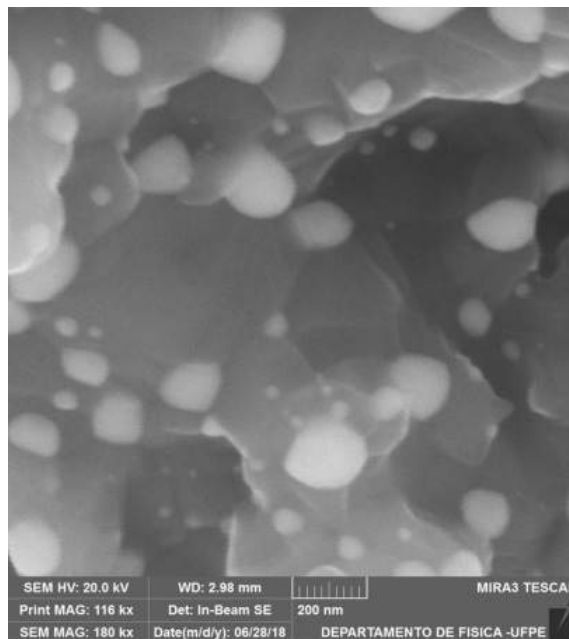


Figura 47 – Micrografia do óxido sintetizado a 10 °C, com magnificação de 116000 X.

6.1.3 *Propriedades Magnéticas*

As curvas de magnetização dos óxidos puros sintetizados à temperatura ambiente e a 10 °C são mostradas na figura 48. É possível notar um aumento da magnetização máxima com a temperatura modificada na síntese do material. A explicação dessa observação tem relação com o tamanho de cristalito, que é menor para a amostra sintetizada a 10 °C. As curvaturas na superfície das nanopartículas são bem maiores nas partículas de menor tamanho, isso ocasiona desordens na orientação do cristal, que explica o decréscimo

de M_{max} na medida em que o tamanho de cristalito é reduzido. (92). Os valores para a magnetização máxima M_{max} campo coercivo H_C e magnetização remanente M_R são indicados na tabela 2.

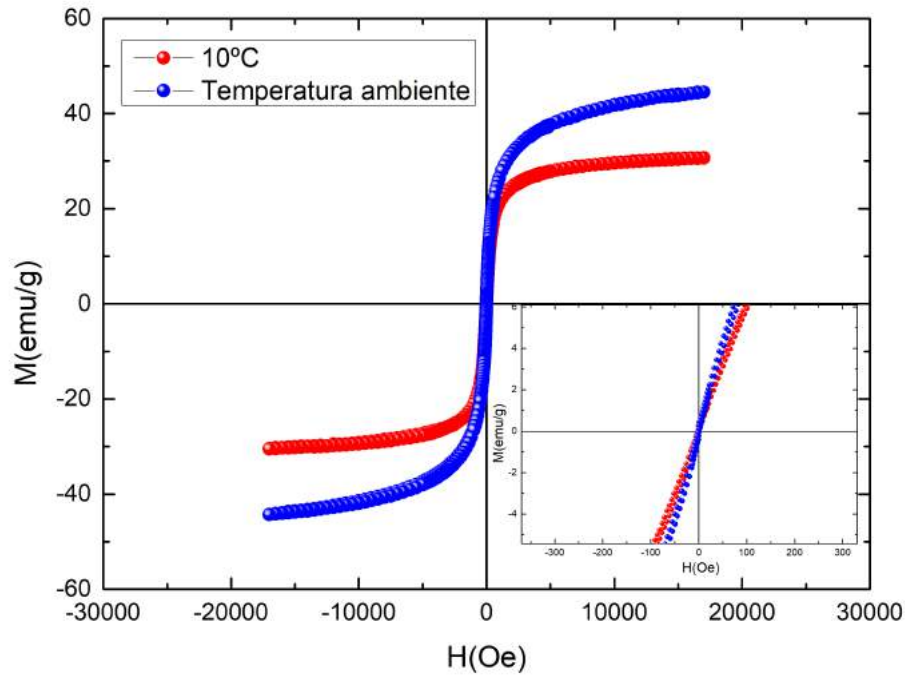


Figura 48 – Curvas de magnetização para óxidos puros sintetizados sob temperaturas distintas.

Tabela 2 – Valores de M_{max} , H_C e M_R .

Temperatura de síntese	M_{max} (emu/g)	H_C (Oe)	M_R (emu/g)
Ambiente	44,5	1,0	0,3
10 °C	30,7	1,5	0,2

O resultado das medidas de magnetização a 100 Oe (ZFC/FC) para o óxido puro sintetizado à temperatura ambiente pode ser observado na figura 49. A temperatura de bloqueio (T_b) obtida foi de 220 K e o valor para a temperatura de irreversibilidade (T_{irr}) foi de 370 K, a partir da qual as partículas entram em regime superparamagnético. A figura 50, indica as medidas de ZFC/FC para os óxidos sintetizados a 10 °C, a temperatura de bloqueio obtida foi de 360 K e a temperatura de irreversibilidade observada foi de 410 K. É possível observar que ambos os valores de temperatura decrescem com o tamanho de cristalito e são dependentes da distribuição de volume da partícula. (93) (94).

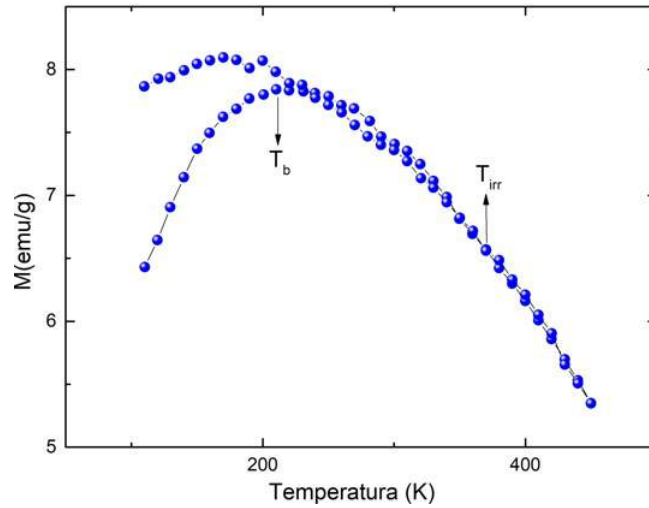


Figura 49 – ZFC/FC do óxido sintetizado à temperatura ambiente sob ação de um campo magnético de 100 Oe.

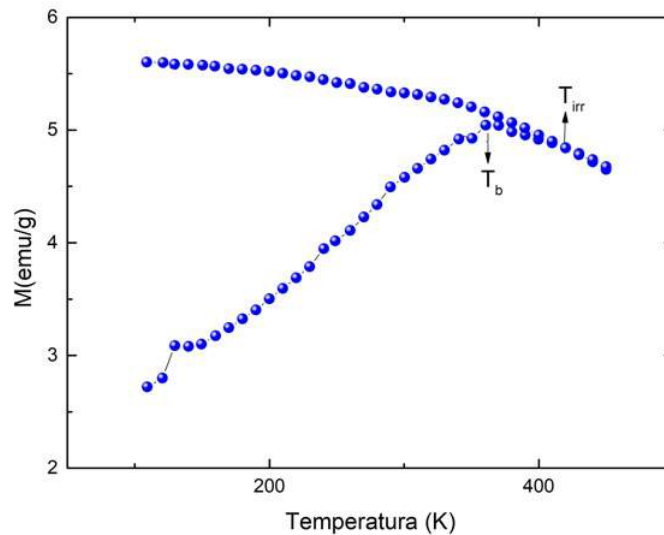


Figura 50 – ZFC/FC do óxido puro sintetizado a 10 °C sob ação de um campo magnético de 100 Oe.

Considerando a equação 3.53, é possível calcular os valores de anisotropia efetiva (E_a) e da constante de anisotropia efetiva (K_{eff}). Os valores de T_b , E_a e K_{eff} são indicados na tabela 3.

Tabela 3 – Valores de T_b , E_a e K_{eff} das amostras $\gamma Fe_2O_3(AMB)$ e $\gamma Fe_2O_3(10)$.

Temperatura de síntese	$T_b(K)$	$E_a(10^{-20}J)$	$K_{eff}(10^5 J/m^3)$
Ambiente	220	7,6	4,8
10 °C	360	12,4	17,5

O aumento da temperatura de bloqueio e da anisotropia com a diminuição da temperatura de síntese pode ser um indicativo do aumento da interação dipolar, visto que o tamanho médio de cristalito diminui. (66) (77) (78) (79).

É possível observar que as curvas ZFC e FC se separam em uma temperatura

maior para o óxido sintetizado a 10 °C, isso pode ser explicado pelo aumento da largura da distribuição de tamanhos dos grãos. Conforme indica as curvas de ZFC e FC o óxido obtido a 10 °C deve possuir uma distribuição de tamanhos menor que o observado para o óxido sintetizado à temperatura ambiente, visto que o intervalo entre as temperaturas T_{irr} e T_b é menor. O efeito causado pela distribuição mais larga de tamanhos pode ser explicado da seguinte forma: o sistema parte de um estado totalmente desordenado na curva ZFC e uma parte das partículas só será desbloqueada acima do máximo da curva ZFC (em temperaturas mais altas). As partículas bloqueadas aleatoriamente não contribuem para o aumento da magnetização na curva ZFC, porém, podem ter uma contribuição na curva FC, pois estarão desbloqueadas e sofrerão um resfriamento com a aplicação de um campo H . Dessa forma, se o tamanho de cristalito não sofre grandes variações na amostra, as partículas serão desbloqueadas em um menor intervalo de temperatura, contribuindo de forma equivalente para magnetização nas curvas ZFC e FC. (95).

6.2 Amostras Polimerizadas - 01

Todas as amostras foram polimerizadas pelo processo descrito na seção 5.1. Nesta seção serão apresentados os resultados referentes aos nanocompósitos sintetizados a partir dos óxidos obtidos por método químico (69), cujas propriedades foram estudadas na seção anterior. A nomenclatura de cada série de amostras é expressa abaixo.

- APANI40: óxidos sintetizados à temperatura ambiente e polimerizados a 40 °C.
- APANI60: óxidos sintetizados à temperatura ambiente e polimerizados a 60 °C.
- PANI40: óxidos sintetizados a 10 °C e polimerizados a 40 °C.
- PANI60: óxidos sintetizados a 10 °C polimerizados a 60 °C.

6.2.1 APANI40

A figura 51 ilustra os difratogramas da série de amostras polimerizadas a 40 °C, cujo óxido inicial foi $\gamma Fe_2O_3(AMB)$. Antes do procedimento de polimerização, é possível observar que a amostra é composta por uma fase de maghemita (97%) e goethita (3%). Conforme a reação ocorre, é possível observar um aumento da concentração de goethita e uma redução considerável na concentração de maghemita com o tempo de reação. Em 60 minutos, ocorre a formação de uma fase de jarosita de hidrogênio ($(H_3O)Fe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$), possivelmente associada aos elementos contidos no polímero.

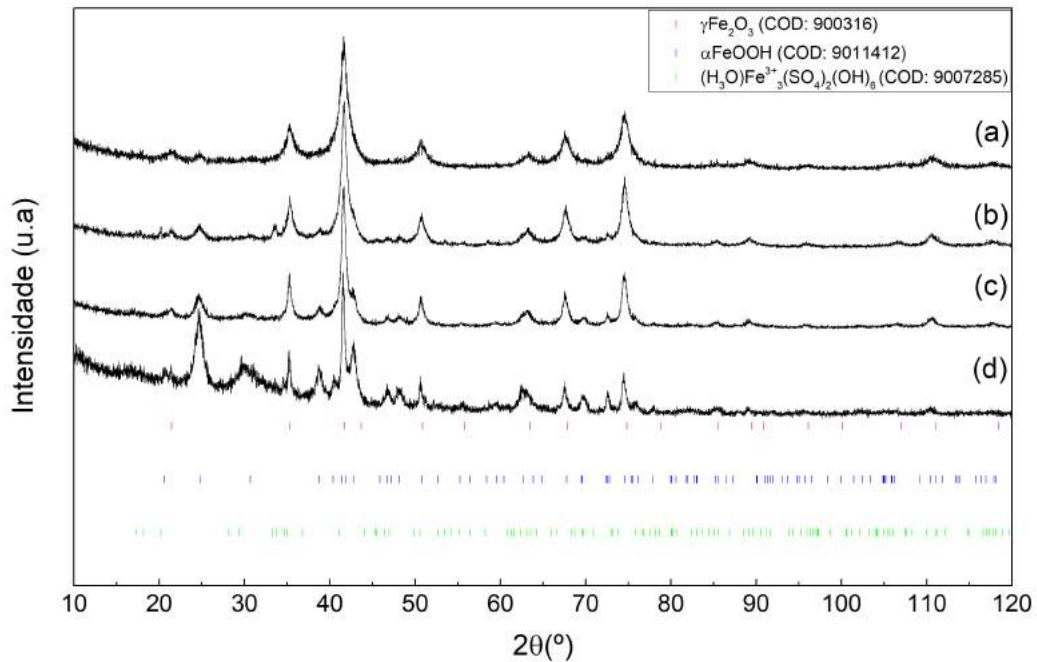


Figura 51 – Difratomogramas para as amostras da série APANI40 sob irradiação UV (365 nm) para diferentes tempos de reação. (a) Óxido puro, (b) APANI4060:60 min, (c) APANI40120:120 min, (d) APANI40210:210 min.

A variação das concentrações das fases cristalinas foram obtidas pelo método de refinamento Rietveld, sendo ilustrada na figura 52. É notório que a concentração da fase cristalina de maghemita diminui com o tempo de reação enquanto que a fase de goethita aumenta. Dessa forma, a tempo de exposição ao polímero e a luz UV favorecem o surgimento de goethita, indicando um resultado distinto de trabalhos anteriores, quando a hematita era formada com o tempo de reação. (12). Isso pode ocorrer devido ao método de síntese utilizado, na qual uma pequena porção de goethita já era encontrada no óxido puro. A tabela 4 mostra os valores de tamanho de cristalito da série de amostras APANI40, calculados através da equação de Scherrer(4.2). É notório o aumento do tamanho de cristalito com o tempo de reação, esse comportamento pode estar diretamente associado aos mecanismos relacionados à energia superficial e coalescência das partículas. Medidas de microscopia eletrônica de transmissão poderiam ser realizadas para uma avaliação mais detalhada deste efeito. (96).

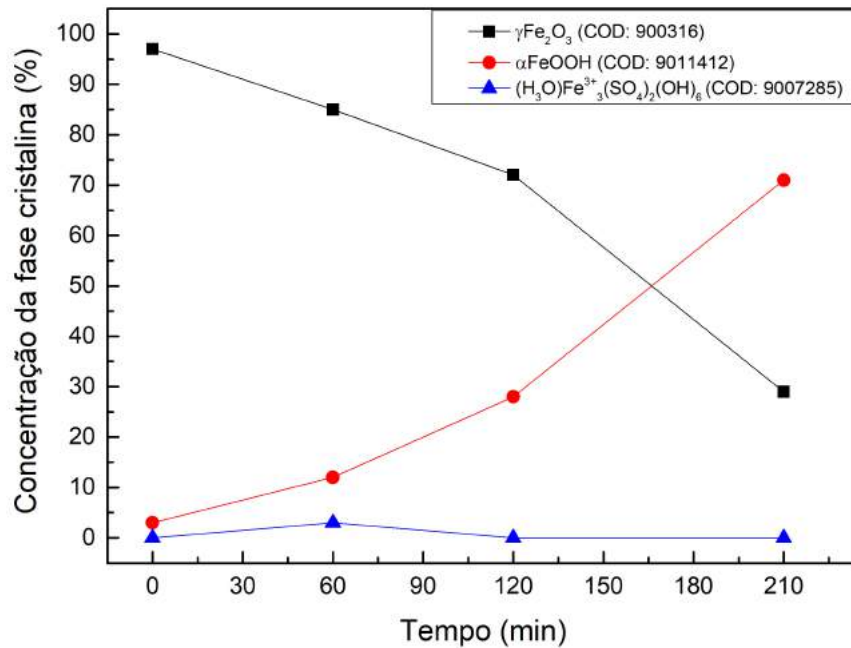


Figura 52 – Variação da concentração das fases cristalinas com o tempo de reação para as amostras das série APANI40.

Tabela 4 – Valores do tamanho de cristalito das amostras APANI40.

Amostra	Tempo de reação (min)	Tamanho de cristalito (nm)
Óxido puro	zero	7
APANI4060	60	10
APANI40120	120	12
APANI40210	210	18

A figura 53 ilustra as curvas de magnetização para série de amostras APANI40. É possível observar que o valor da magnetização máxima (M_{max}) apresenta um pequeno aumento em relação ao óxido puro até 30 minutos, após isso, decresce com o tempo de polimerização, exceto entre 60 e 90 minutos, onde é possível notar um leve aumento. A diminuição da magnetização com o tempo de reação pode ser atribuído ao aumento da massa magneticamente inerte associado à ação do polímero e também ao crescimento da concentração da fase de goethita na amostra, que apresenta valores de magnetização menores que a maghemita.

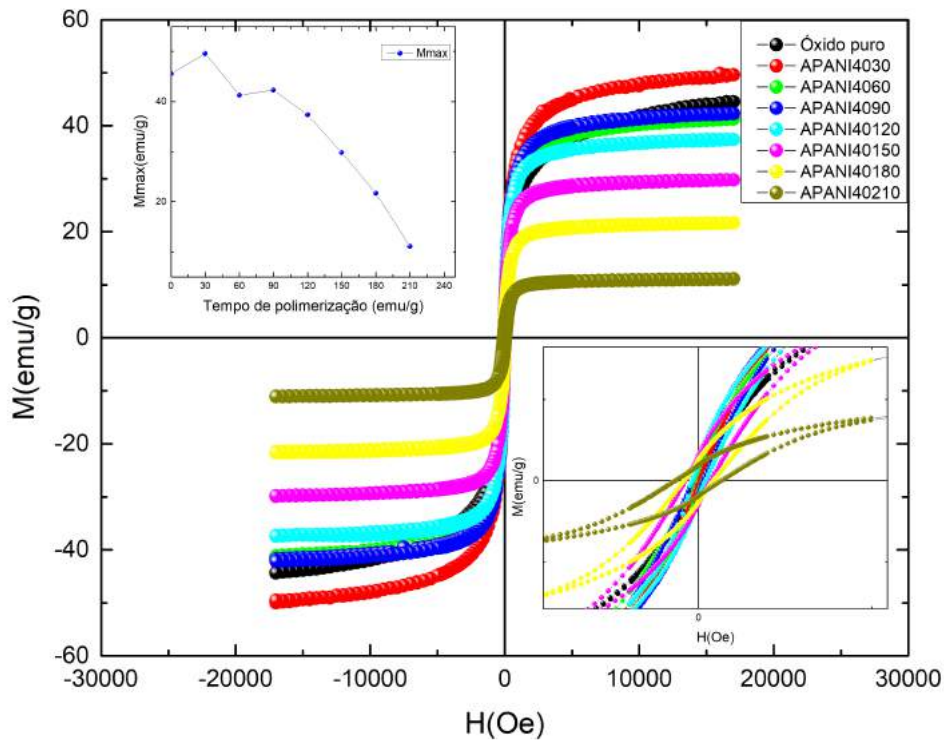


Figura 53 – Curvas de magnetização da série APANI40 para diferentes tempos de reação. Nomenclatura: APANI40(tempo de reação).

A diferença básica entre os resultados apresentados neste trabalho e os das referências (12) e (11), é o tamanho de cristalito. As amostras obtidas neste trabalho possuem uma razão superfície/volume de 4 a 6 vezes maior. A reatividade depende do tamanho e da razão superfície/volume, que pode influenciar a estequiometria e estrutura tanto na superfície quanto no interior dos nanocristais. (97). A magnetização remanente M_R e o campo coercivo H_C estão relacionados com o tamanho de cristalito e ao deslocamento das paredes de domínio. Nesta série de amostras o campo coercivo H_C , de forma geral, cresce com o tempo de reação, enquanto que M_R apresenta apenas pequenas alterações de valor. A tabela 5 indica os respectivos valores de M_{max} , H_C e M_R .

As interações entre as partículas podem ser analisadas a partir do gráfico do delta de Henkel ($\delta M(H)$), ilustrado pela figura 54, cuja teoria foi discutida na seção 4.6. É possível observar que a curva de $\delta M(H)$ é negativa, indicando a predominância das interações dipolares, responsáveis pelos efeitos desmagnetizantes, sobre as interações de troca. Subtraindo o valor do delta de Henkel do nanocompósito $\delta(\text{tempo de polimerização})$ pelos valores do delta de henkel do óxido puro $\delta(0)$, temos a obtenção dos valores dessas diferenças que são expressos por δ . Dessa forma, o valor positivo da diferença indica o aumento da interação de troca em relação ao óxido puro e o valor negativo sugere o aumento da interação dipolar. O *inset* da figura 54 ilustra a curva da diferença δ , cujos valores são positivos em sua maior parte, indicando o aumento da influência das interações

de troca que favorecem o estado magnetizado.

Tabela 5 – Valores de M_{max} , H_C e M_R para as amostras APANI40 .

Amostra	M_{max} (emu/g)	H_C (Oe)	M_R (emu/g)
óxido puro	44,5	0,9	0,3
APANI4030	49,6	0,8	0,1
APANI4060	41,3	12,5	1,3
APANI4090	42,3	16,0	1,9
APANI40120	37,4	19,5	2,1
APANI40150	29,8	35,7	2,9
APANI40180	21,7	42,6	2,5
APANI40210	11,1	66,2	1,9

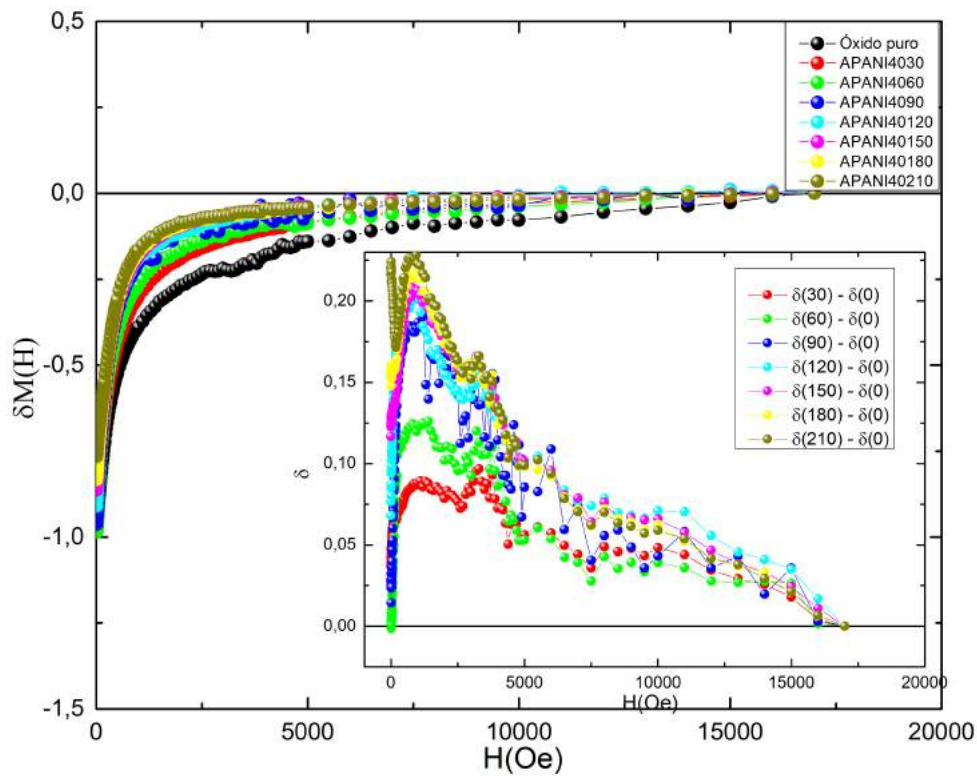


Figura 54 – Curva $\delta M(H)$ (principal) e subtração $\delta(inset)$ para série APANI60 para diferentes tempos de reação. Nomenclatura principal: APANI40 (tempo de polimerização). Nomenclatura *inset* $\delta(\text{tempo de polimerização}) - \delta(0)$.

6.2.2 APANI60

Os difratogramas da série APANI60 são visualizados na figura 55 e as concentrações de cada fase cristalina (determinadas pelo método de refinamento Rietveld) formada no decorrer da reação são observadas na figura 56. É possível notar que a concentração da fase de maghemita diminui até 90 minutos de reação, enquanto que a concentração de goethita aumenta. Em 60 minutos é possível observar a formação da fase

crystalina de Jarosita de Hidrogênio, cuja concentração aumenta em 120 minutos e é totalmente consumida após 150 minutos. Em 120 minutos, é possível observar um decréscimo na concentração de goethita, além do surgimento da fase cristalina de magnetita, advinda da transformação de maghemita-magnetita por meio da redução dos íons Fe^{3+} em Fe^{2+} presentes na superfície do material, que atuaram como agentes oxidantes da polianilina no processo de polimerização. Em 150 minutos, ocorre o processo de oxidação dos íons Fe^{2+} da magnetita pela irradiação UV para formar íons Fe^{3+} , ocorrendo a transformação de uma fração do conteúdo de magnetita em maghemita, a outra parte foi convertida em goethita. A partir de 180 minutos, o material é amorfo.

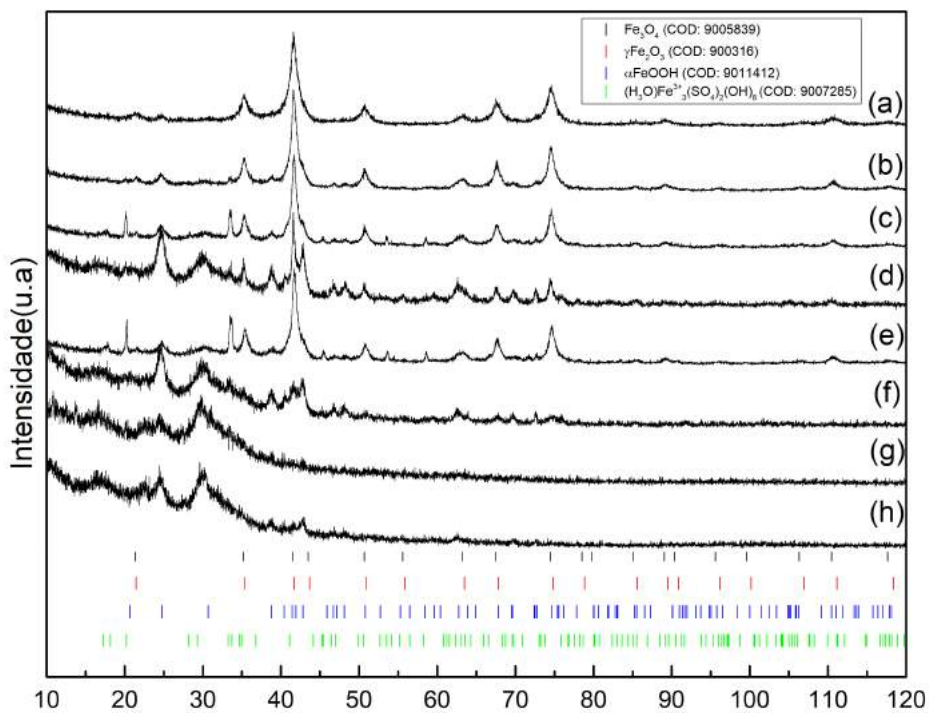


Figura 55 – Difratogramas para as amostras da série APANI60 sob irradiação UV (365nm) para diferentes tempos de reação. (a) Óxido puro, (b) APANI6030:30 min, (c) APANI6060:60 min, (d) APANI6090:90 min, (e) APANI60120:120 min, (f) APANI60150:150 min, (g) APANI60180:180 min, (h) APANI60210:210 min.

A tabela 6 indica os valores calculados para o tamanho de cristalito das amostras por meio da equação de Scherrer 4.2. Diferentemente dos resultados observados por Monsalve (12), o tamanho de cristalito variou com o tempo de polimerização, aumentando até 90 minutos e diminuindo até 150 minutos. Os resultados qualitativos estão em concordância com a série de amostras anterior (APANI40), sugerindo que o aumento da temperatura de síntese não influencia no comportamento dos tamanhos de cristalito com o tempo de reação até 120 minutos. Contudo, temperaturas superiores a 60 °C favore-

cem o surgimento de estruturas amorfas para tempos maiores de reação, indicando mais uma diferença em relação ao trabalho anterior, visto que as amostras amorfas só foram observadas a 80 °C. (12).

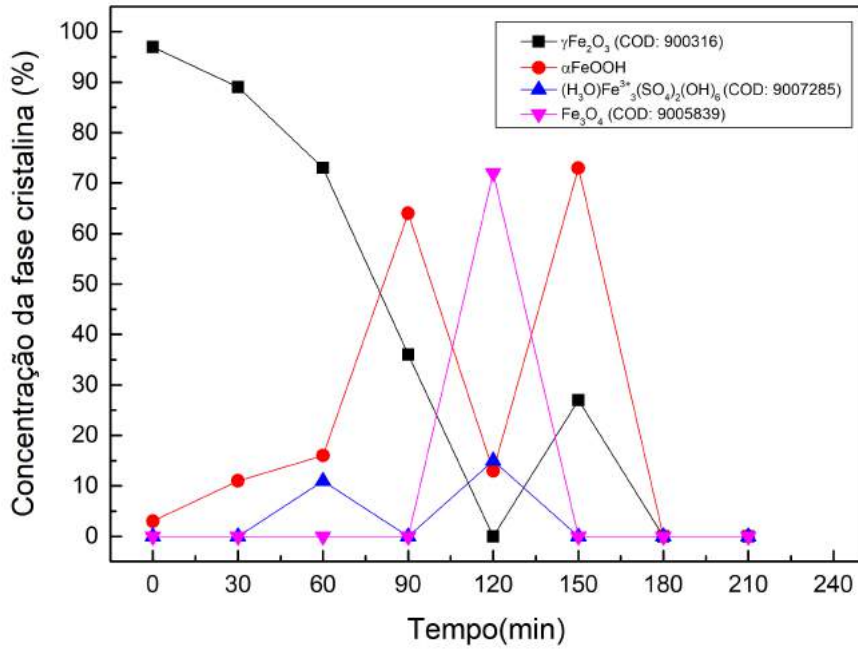


Figura 56 – Variação da concentração das fases cristalinas com o tempo de reação para as amostras das série APANI40.

Tabela 6 – Valores do tamanho de cristalito das amostras APANI60 .

Amostra	Tempo de reação(min)	Tamanho de cristalito (nm)
óxido puro	zero	7
APANI6030	30	9
APANI6060	60	10
APANI6090	90	15
APANI60120	120	11
APANI60150	150	10
APANI60180	180	amorfo
APANI60210	210	amorfo

A diferenciação entre as fases magnetita e maghemita não é trivial, visto que ambas possuem uma estrutura bem semelhante e parâmetros de redes próximos. Neste caso, foi necessário realizar a quantificação das fases cristalinas através do método de refinamento Rietveld. A figura 57 mostra os dados do refinamento e as fases cristalinas encontradas na amostra APANI60120, na qual foi possível observar a transformação de fase. Os parâmetros estatísticos obtidos foram bastante razoáveis, com $\chi^2 = 1,5$, indicando que o procedimento foi realizado de forma coerente.

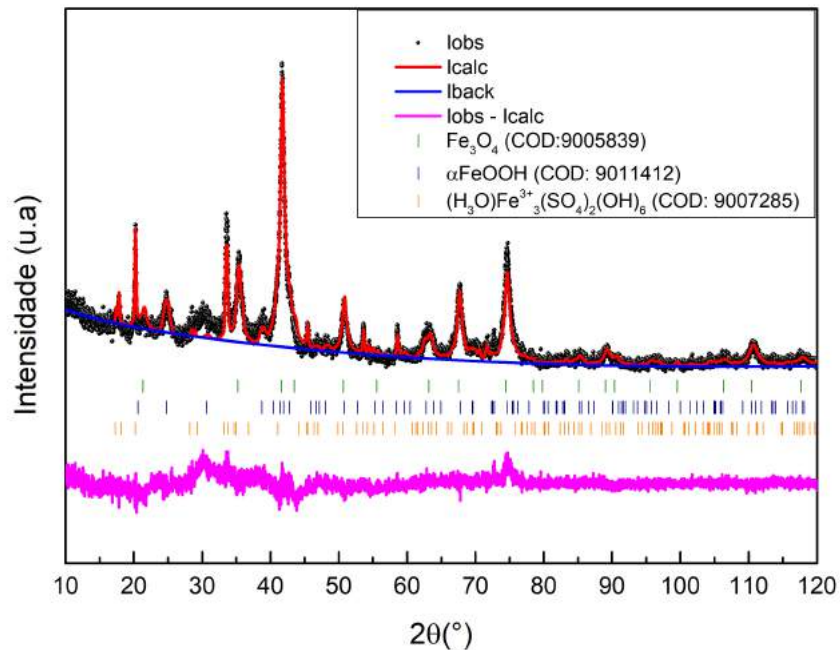


Figura 57 – Difratoograma e refinamento Rietveld da amostra APANI60120.

As curvas de magnetização da série APANI60 são mostradas na figura 58. É possível notar um comportamento da magnetização em função do tempo de polimerização semelhante ao observado por Araújo e seus colaboradores (11). Até 90 minutos, o valor decresce com o tempo, porém, em 120 minutos ocorre um aumento significativo da magnetização máxima, que atinge valores superiores àqueles observados para 60 e 90 minutos.

O resultado indica a formação de uma fração importante de magnetita, o que é comprovado pelos dados experimentais do difratograma ilustrado na figura 55. Após 120 minutos, a magnetização volta a decrescer acentuadamente com o tempo, indicando a formação de goethita, conforme indicam os resultados obtidos por difração de raios X (figuras 55 e 56). Os valores de (M_{max}), (H_C) e (M_R) são indicados na tabela 7.

Os valores de campo coercivo apresentam mudanças mais evidentes para a polimerização realizada a 60 °C. A magnetização remanente apresenta valores semelhantes, próximos a zero na maioria dos casos. Os valores de M_R são bem menores que àqueles obtidos por Monsalve (12) e Araújo (11).

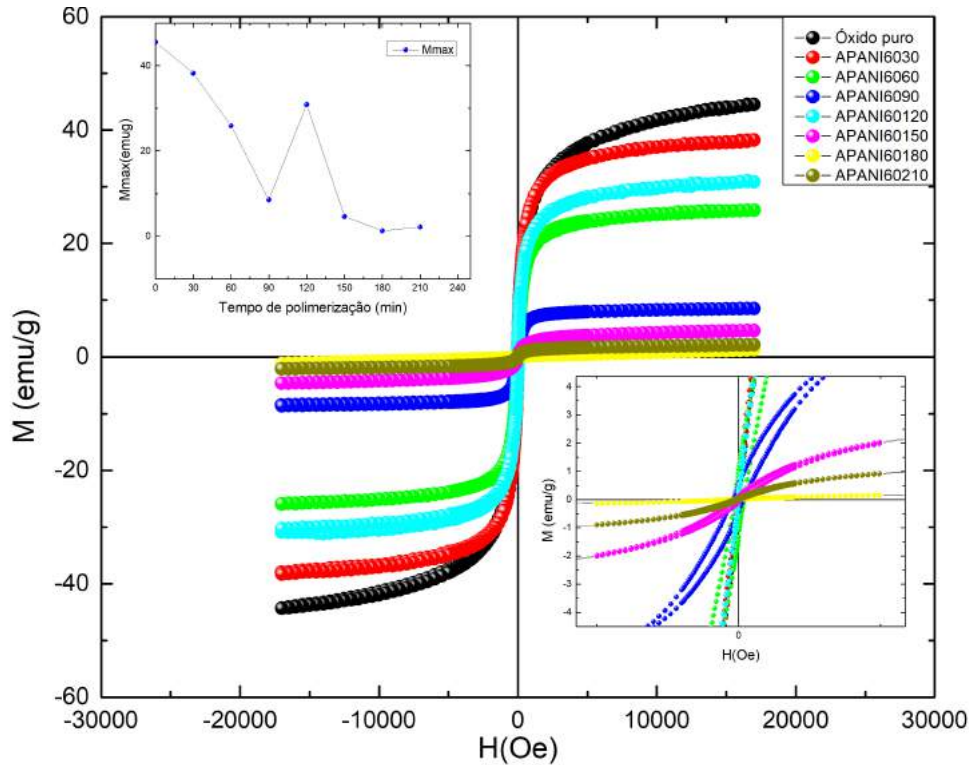


Figura 58 – Curvas de magnetização da série APANI60 para diferentes tempos de reação. Nomenclatura: APANI60(tempo de reação).

Tabela 7 – Valores de M_{max} , H_C e M_R para as amostras APANI60 .

Amostra	M_{max} (emu/g)	H_C (Oe)	M_R (emu/g)
óxido puro	44,5	1,0	0,3
APANI6030	38,2	0,4	0,2
APANI6060	25,9	15,6	1,1
APANI6090	8,5	18,1	0,5
APANI60120	30,8	1,6	0,3
APANI60150	4,6	10,3	0,1
APANI60180	2,1	2,6	zero
APANI60210	1,2	9,4	0,1

O delta de Henkel $\delta M(H)$ das amostras da série APANI60 é mostrado na figura 59. De forma semelhante à série APANI40, a curva de $\delta M(H)$ permanece negativa em sua maior parte, indicando a predominância das interações dipolares que ocasionam efeitos desmagnetizantes. Os valores de $\delta M(H)$ tendem a crescer até 120 minutos, indicando possíveis aumentos das interações de troca, comprovados pelos valores positivos da subtração Henkel δ no *inset* da figura 59. Em relação ao óxido puro, houve um aumento da interação de troca para tempos de reação inferiores a 150 minutos. Para tempos superiores, houve um aumento da interação dipolar. As alterações de intensidade das interações com o tempo de reação devem indicar importantes transformações dos parâmetros que influenciam cada tipo de interação. Entre elas, mudanças da natureza física, evidenciadas

por alterações superficiais e estruturais, e química, indicadas pela oxidação ou redução do Fe. Além disso, a ação polimérica também pode ser um fator considerável na predominância das interações, visto que as partículas devem ser revestidas por camadas cada vez mais espessas de polímero, quanto maior for o tempo de reação.

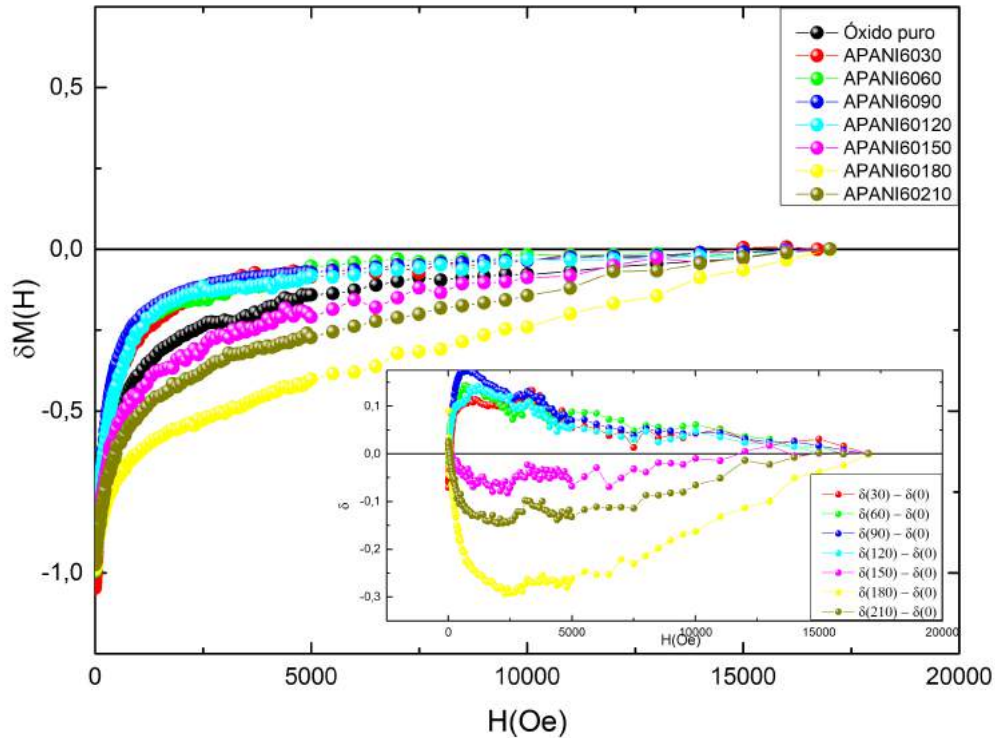


Figura 59 – Curva $\delta M(H)$ (principal) e subtração δ (inset) para série APANI60 para diferentes tempos de reação. Nomenclatura principal: APANI60 (tempo de polimerização). Nomenclatura *inset* δ (tempo de polimerização) - $\delta(0)$.

6.2.3 PANI40

A figura 60 ilustra os difratogramas referentes às amostras da série PANI40. Os resultados indicam a presença de duas fases cristalinas: goethita e maghemita. A variação da concentração das fases cristalinas é visualizada na figura 61. Inicialmente a amostra era composta por 50% de maghemita e 50% de goethita. A formação de goethita foi favorecida com o tempo de reação, enquanto que a concentração de maghemita diminuiu. Em 210 minutos é possível observar que a amostra é composta predominantemente por goethita (50%) . O comportamento foi semelhante ao observado para série APANI40, porém, não foi identificada a formação de jarosita de hidrogênio, indicando que variações no método de síntese influenciam diretamente na formação das fases cristalinas no decorrer da reação, possivelmente associadas às alterações na superfície do material.

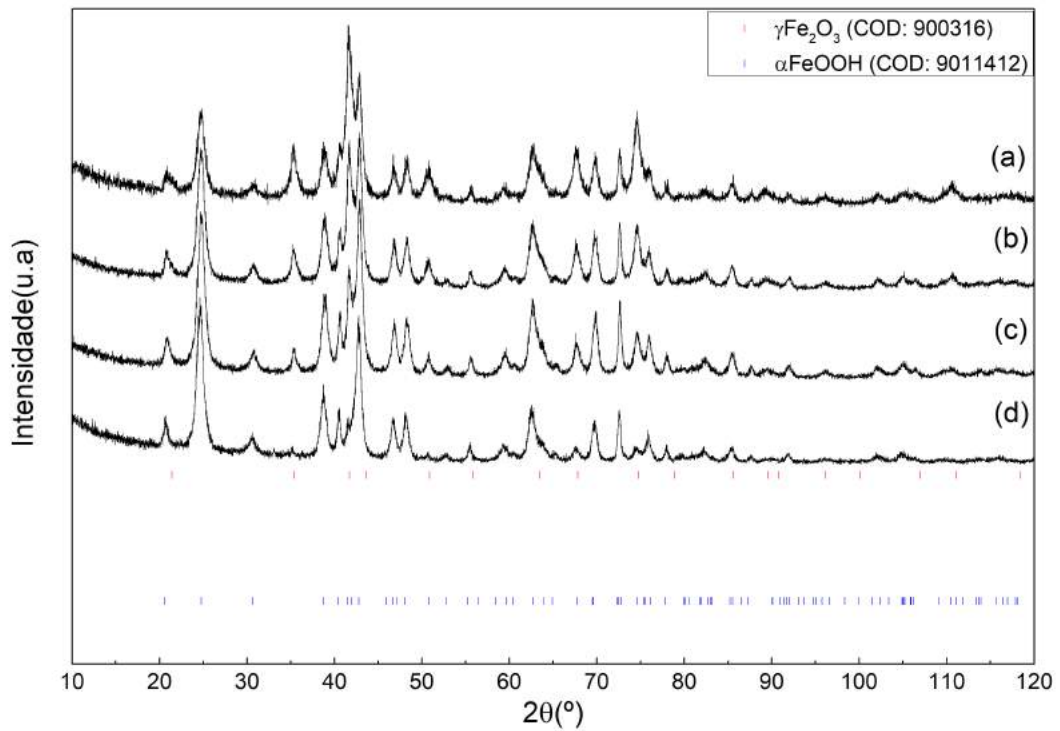


Figura 60 – Difratomogramas para as amostras da série PANI40 sob irradiação UV (365 nm) para diferentes tempos de reação. (a) Óxido puro, (b) PANI4060:60 min, (c) PANI40120:120 min, (d) PANI40210:210 min.

Os valores do tamanho de cristalito são indicados na tabela 8. O tamanho médio de cristalito só aumentou com o tempo de reação em 210 minutos, sendo mais demorado, visto que a série APANI40 já apresentou um crescimento significativo em 60 minutos. Esta diferença deve estar associada às alterações estruturais, visto que a amostra inicial apresenta maior teor de goethita, e superficiais, pois o tamanho médio de cristalito inicial é menor e a razão superfície/volume é cerca de 1,5 vezes maior do que as amostras polimerizadas com o óxido sintetizado à temperatura ambiente.

Tabela 8 – Valores do tamanho de cristalito das amostras PANI40 .

Amostra	Tempo de reação (min)	Tamanho de cristalito (nm)
óxido puro	zero	5
PANI4060	60	5
PANI40120	120	5
PANI40210	210	15

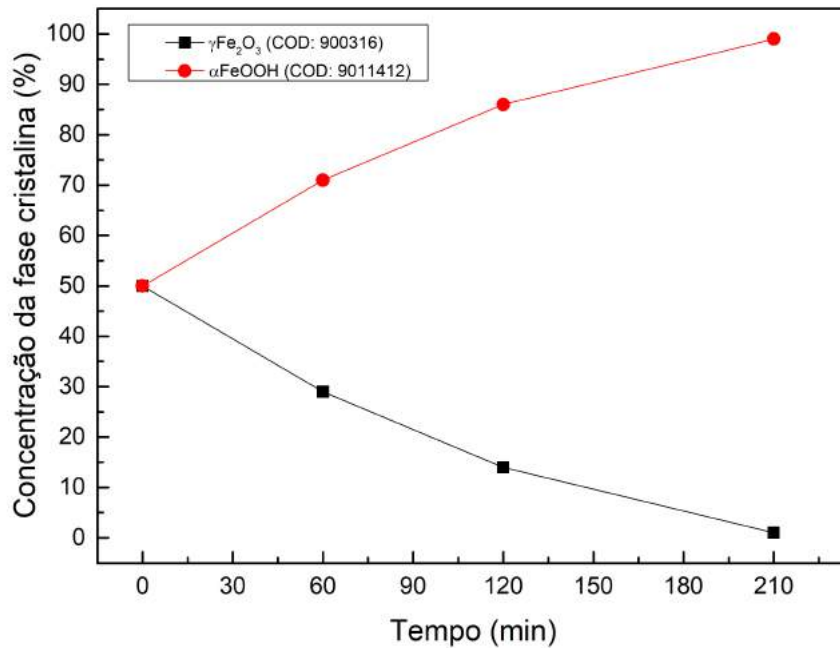


Figura 61 – Variação da concentração das fases cristalinas com o tempo de reação para as amostras das série PANI40.

A figura 62 representa as curvas de magnetização da série PANI40. É observado que a magnetização decresce com o tempo de polimerização, devido ao aumento da concentração da fase de goethita, conforme inficam as figura 60 e 61. Diferentemente das amostras das séries APANI40 e APANI60, não foram detectados picos de magnetização, evidenciando que o resultado da polimerização depende não somente do tamanho, mas da forma com o óxido é sintetizado. No caso, a diferença de temperatura de síntese deve ter influenciado nas características da superfície da partícula e esta, como esperado, tem papel relevante na reação química. Além disso, a maior concentração de goethita desde a fase inicial do processo contribuiu para que os valores de magnetização fossem menores que àqueles observados para a série APANI40.

A tabela 9 mostra os valores de (M_{max}), (H_C) e (M_R) para a série PANI40. O valor do campo coercivo oscila com o tempo de polimerização indicando um resultado diferente do encontrado para série APANI40, onde é possível observar um aumento dos valores do campo coercivo a partir de 60 minutos. Quantitativamente, os resultados para (M_R) são semelhantes, sem alterações bruscas e valores bem pequenos.

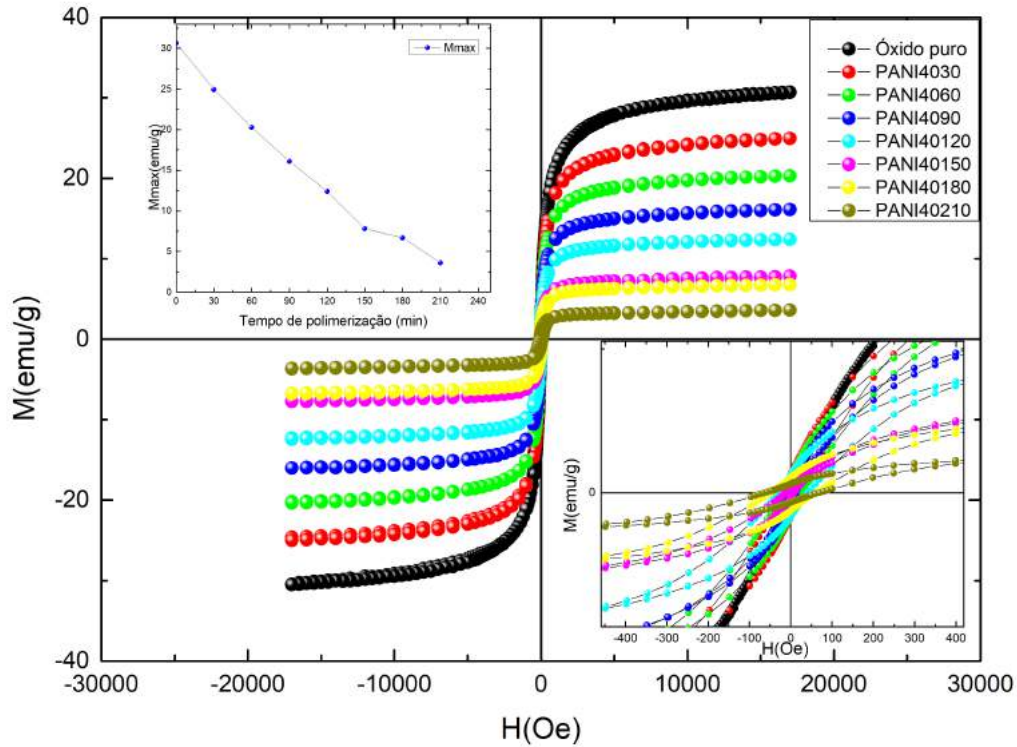


Figura 62 – Curvas de magnetização da série PANI40 para diferentes tempos de reação. Nomenclatura: PANI40(tempo de reação).

Tabela 9 – Valores de M_{max} , H_C e M_R para as amostras PANI40 .

Amostra	M_{max} (emu/g)	H_C (Oe)	M_R (emu/g)
óxido puro	30,7	1,5	0,2
PANI4030	24,9	22,5	1,5
PANI4060	20,3	23,1	1,4
PANI4090	16,1	6,4	0,5
PANI40120	12,4	35,8	1,4
PANI40150	7,8	9,9	0,4
PANI40180	6,7	54,3	1,1
PANI40210	3,6	66,3	0,6

A curva do $\delta M(H)$ é ilustrada na figura 63. O resultado obtido foi semelhante àqueles encontrados para as outras séries estudadas, a curva de $\delta M(H)$ permanece negativa em sua maior parte, evidenciando a predominância das interações dipolares sobre as interações de troca. Os valores de $\delta M(H)$ tendem a aumentar com o tempo de reação, o que indica possíveis efeitos magnetizantes que são confirmados pela subtração δ , indicada no *inset* da figura 63. Os valores de δ são positivos na maior parte das curvas até 4000 Oe, indicando o aumento a interação de troca em comparação ao óxido puro. Em comparação com a série APANI40, é possível observar o que o estado desmagnetizado também é predominante, porém, os efeitos magnetizantes são menos pronunciados.

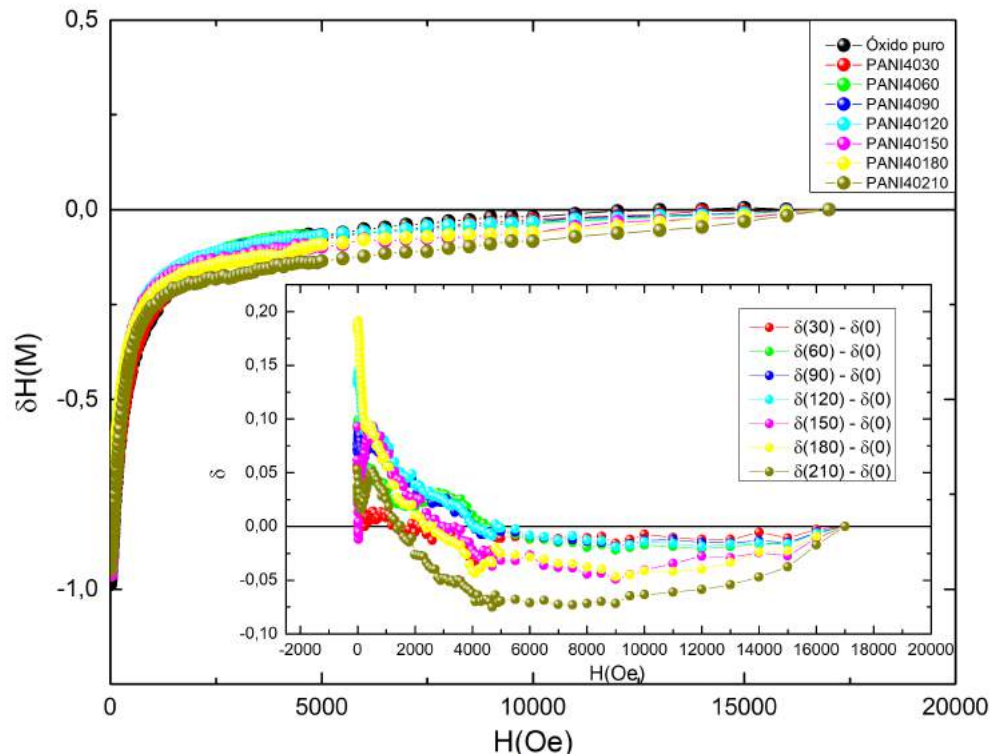


Figura 63 – Curva $\delta M(H)$ (principal) e subtração δ (inset) para série PANI40 para diferentes tempos de reação. Nomenclatura principal: PANI40 (tempo de polimerização). Nomenclatura *inset* δ (tempo de polimerização) - $\delta(0)$

6.2.4 PANI60

Os difratogramas da série PANI60 são mostrados na figura 64. É possível observar a presença das fases cristalinas de maghemita e goethita. Conforme a reação ocorre, a concentração de goethita aumenta enquanto a de maghemita diminui. O tempo de reação favorece mais uma vez a formação do óxido mais estável, até que em 210 minutos existe apenas a fase de goethita na amostra. A variação das concentrações de cada fase cristalina é visualizada na figura 65. Os tamanhos médios de cristalito são indicados pela tabela 10. Os valores do tamanho médio de cristalito apresentam uma tendência de crescimento, porém, menor do que foi observado para a série APANI60, indicando o mesmo comportamento da série PANI40 em relação às amostras da série APANI40. Além disso, o material não se torna amorfo. Estas diferenças importantes entre as séries de amostras podem ser também atribuídas às alterações de síntese do óxido puro e à maior concentração da fase cristalina de goethita desde o início da reação, que é um óxido de ferro mais estável. (29).

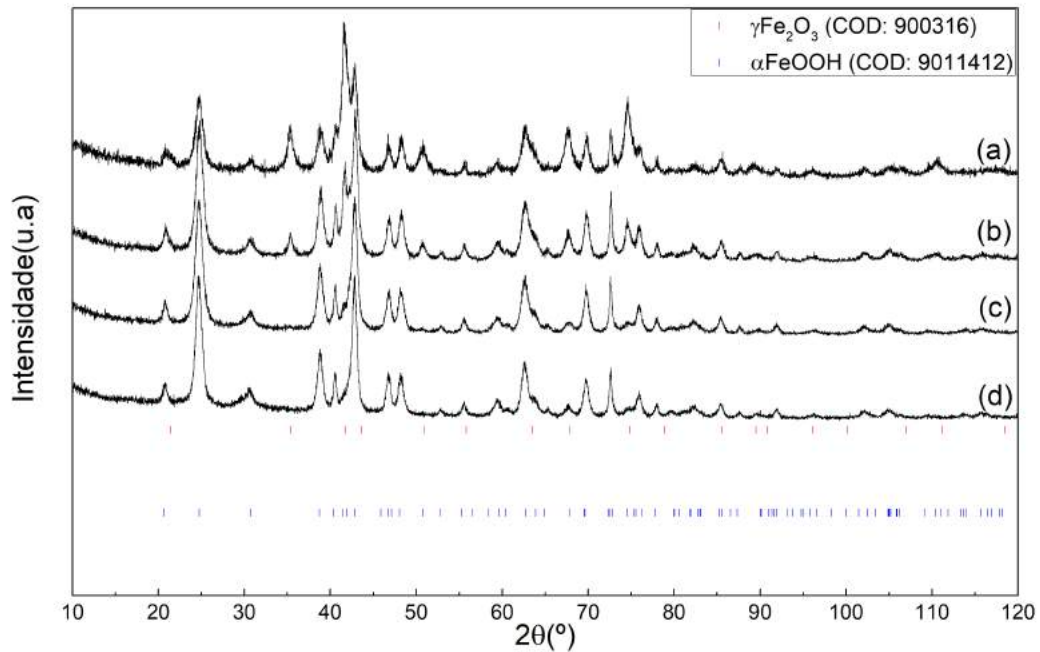


Figura 64 – Difratomogramas para as amostras da série PANI60 sob irradiação UV (365 nm) para diferentes tempos de reação. (a) Óxido puro, (b) PANI6060:60 min, (c) PANI60120:120 min, (d) PANI60210:210 min.

Tabela 10 – Valores do tamanho de cristalito das amostras PANI60 .

Amostra	Tempo de reação(min)	Tamanho de cristalito (nm)
óxido puro	zero	5
PANI6060	60	5
PANI60120	120	12
PANI60210	210	13

A figura 66 apresenta a curva de magnetização das amostras da série PANI60. É possível observar uma redução do valor da magnetização de saturação conforme o tempo de reação aumenta. Em comparação com a série APANI60, foi observado um decréscimo mais acentuado e sem aumentos de magnetização. O decréscimo acentuado do valor máximo de magnetização, principalmente após 30 minutos de reação, está relacionado ao aumento da concentração da fase de goethita, como indica o difratograma ilustrado na figura 64 e o gráfico de variação das fases cristalinas, ilustrado na figura 65.

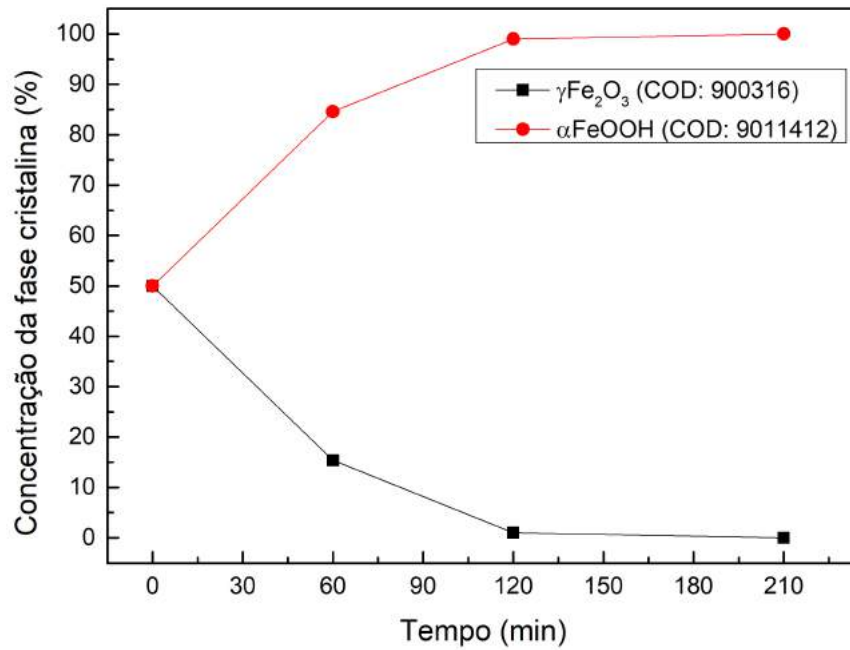


Figura 65 – Variação da concentração das fases cristalinas com o tempo de reação para as amostras das série PANI60.

Os valores de (M_{max}), (H_C) e (M_R) podem ser observados na tabela 11. O campo coercivo oscila com o tempo de reação, estando em concordância com os resultados obtidos para série APANI60. A magnetização remanente permaneceu com pequenas variações entre zero e 2 emu/g, sendo próxima de zero na maioria dos casos.

Tabela 11 – Valores de M_{max} , H_C e M_R para as amostras PANI60.

Amostra	M_{max} (emu/g)	H_C (Oe)	M_R (emu/g)
óxido puro	30,7	1,5	0,2
PANI6030	21,7	28,7	2,0
PANI6060	12,9	3,5	0,2
PANI6090	4,5	8,9	0,1
PANI60120	3,1	4,5	0,2
PANI60150	0,5	1,8	zero
PANI60180	1,3	9,783	0,031
PANI60210	0,5	4,6	zero

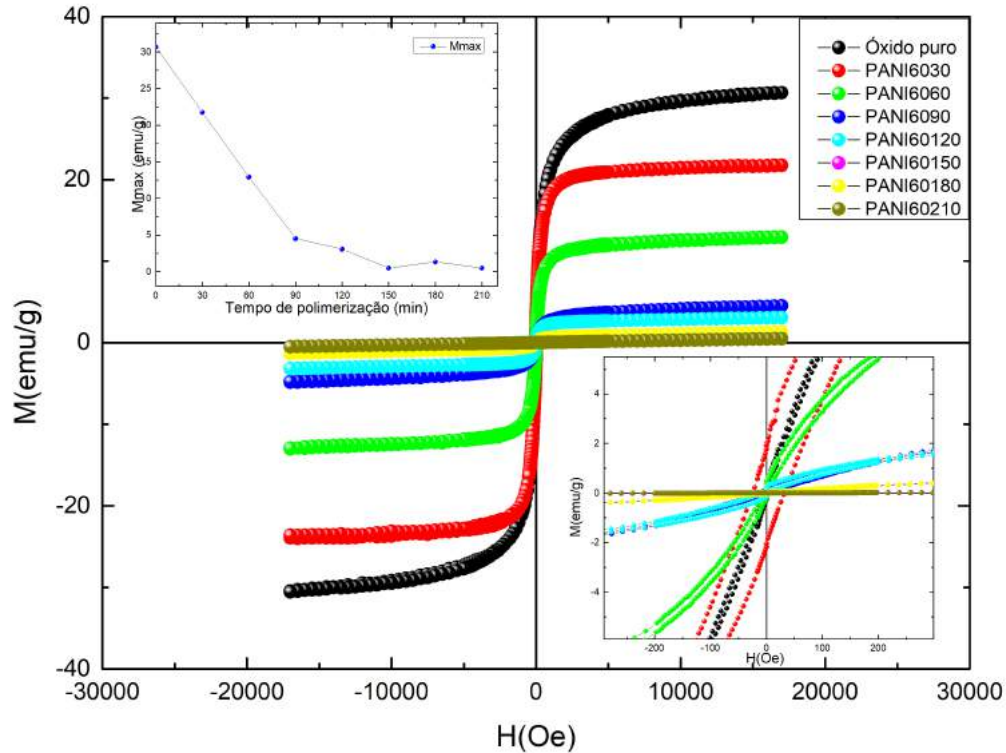


Figura 66 – Curvas de magnetização da série PANI60 para diferentes tempos de reação. Nomenclatura: PANI60(tempo de reação).

As interações entre as partículas podem ser observadas pelo gráfico de $\delta M(H)$, ilustrado na figura 67. A curva é negativa para todas as amostras, indicando que os efeitos desmagnetizantes advindos das interações dipolares são predominantes. Os valores de $\delta M(H)$ tendem a crescer até 60 minutos e diminuem a partir de 90 minutos, isso mostra que a preponderância da interação dipolar varia com o tempo de reação. Ela é menor, em relação ao óxido, até 60 minutos de reação e maior para tempos superiores. Conforme já mencionado anteriormente, as interações podem mudar suas intensidades devido às transformações físicas superficiais indicadas pelo aumento da razão superfície/volume decorrente do menor tamanho de cristalito do óxido inicial para esta série de amostras, e estruturais, com a presença em maior evidência da fase cristalina de goethita. Transformações químicas também influenciam nas interações, bem como o revestimento de camadas de polímero cada vez mais espessas.

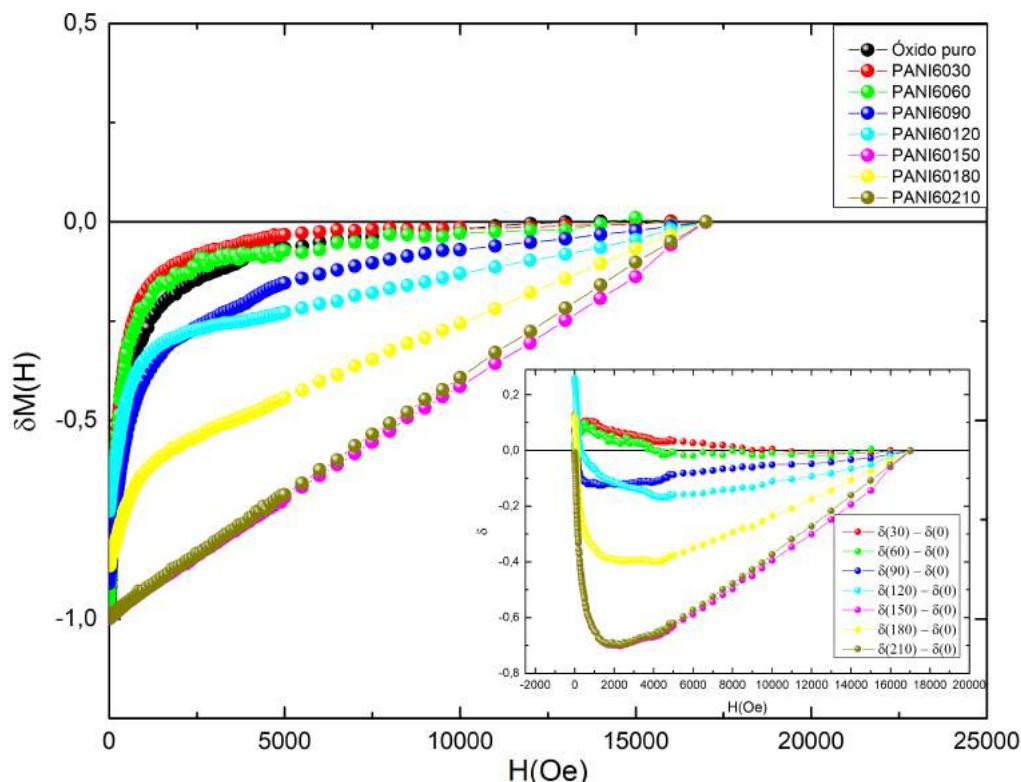


Figura 67 – Curva $\delta M(H)$ (principal) e subtração δ (inset) para série PANI60 para diferentes tempos de reação. Nomenclatura principal: PANI60 (tempo de polimerização). Nomenclatura *inset* δ (tempo de polimerização) - $\delta(0)$.

6.3 Amostras Polimerizadas - 02

Os óxidos utilizados nesta série de amostras são os mesmos utilizados na seção 6.2, sintetizados por método químico pelo laboratório de polímeros avançados da UFPE. As sínteses foram realizadas a 40 °C, porém, a quantidade de polianilina foi reduzida pela metade. O objetivo dessa mudança foi fazer uma sondagem preliminar sobre a relação entre quantidade de polianilina e o resultado da síntese. A nomenclatura das amostras é indicada abaixo.

- APANIB40(tempo de polimerização): amostras cujos óxidos puros foram sintetizados à temperatura ambiente, com uma temperatura de reação de 40 °C.
- PANIB40(tempo de polimerização): amostras cujos óxidos puros foram sintetizadas a 10 °C, com uma temperatura de reação de 40 °C.

6.3.1 APANIB40

A figura 68 ilustra os difratogramas desta série de amostras. Foram identificadas as fases de maghemita e goethita. A quantificação das fases foi realizada e pode ser visualizada na figura 69, que indica um aumento da concentração de goethita e a

diminuição da concentração de maghemita com o tempo de reação.

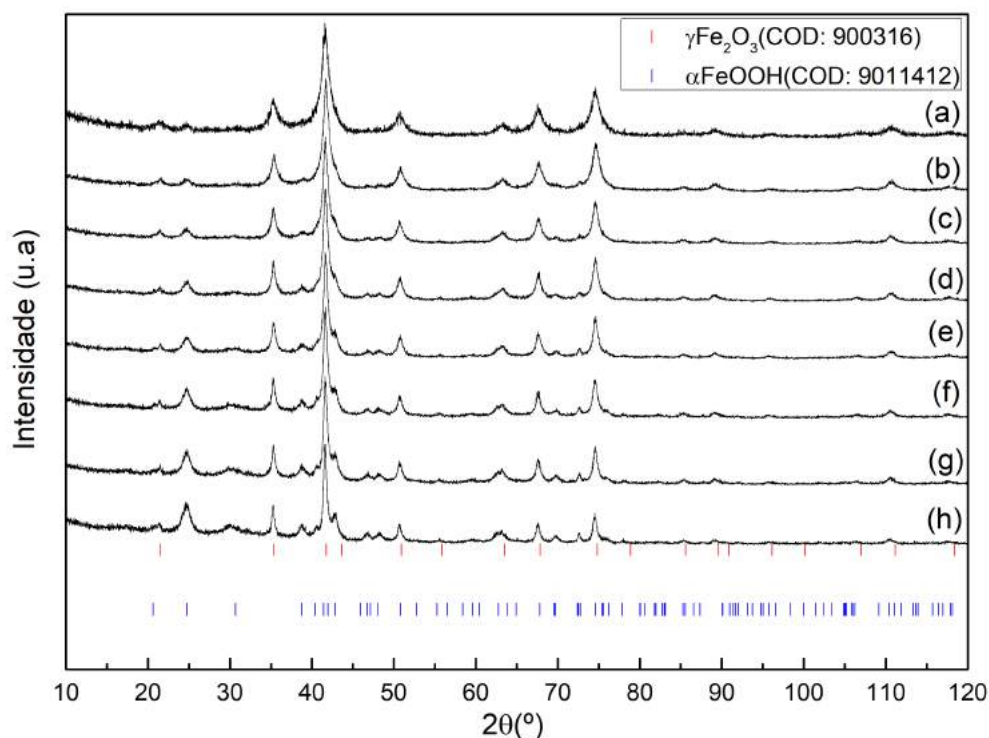


Figura 68 – Difractogramas para as amostras da série APANI60 sob irradiação UV (365nm) para diferentes tempos de reação. (a) Óxido puro, (b) APANIB4030:30 min, (c) APANIB4060:60 min, (d) APANIB4090:90 min, (e) APANIB40120:120 min, (f) APANIB40150:150 min, (g) APANIB40180:180 min, (h) APANB40210:210 min.

A fração final de goethita é menor que a quantidade observada para série APANI40, conforme indica a figura 69. Isso é um indicativo de que a redução da quantidade do polímero ocasionou uma redução na velocidade de reação, visto que as transformações de fase ocorreram mais lentamente. Os valores do tamanho de cristalito são indicados na tabela 12. Conforme a série APANI40, o tamanho cresce com o tempo de polimerização. Contudo, existem diferenças importantes em relação à série APANI40, a reação aparece ocorrer mais lentamente conforme indicado na medida de magnetização (figura 70). Dessa forma, temos uma magnetização final maior e tamanho médio de cristalito final menor, o que indica a influência da concentração de polianilina na velocidade da reação, ou seja, com tempos maiores de síntese, os valores obtidos para APANI40 poderiam ser obtidos.

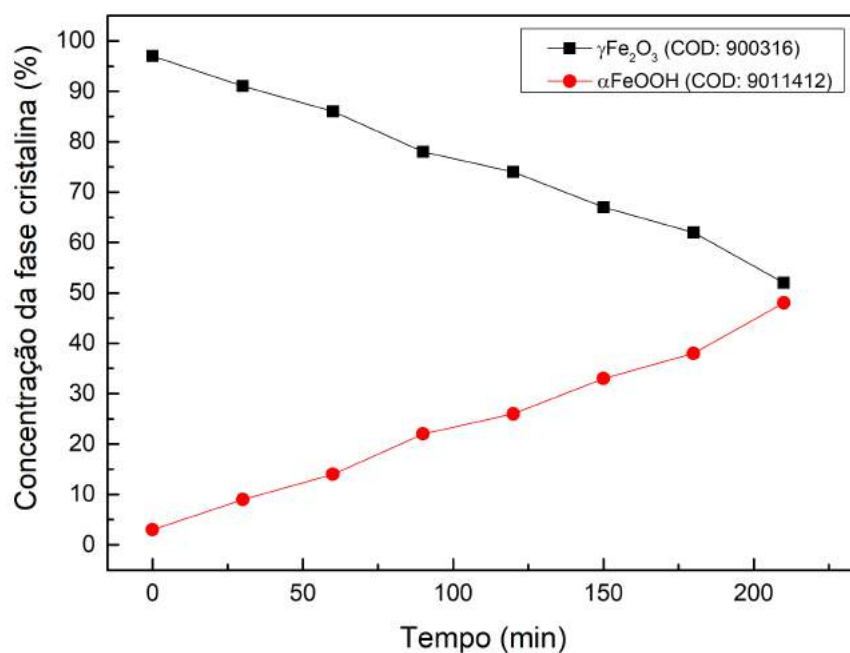


Figura 69 – Variação da concentração das fases cristalinas com o tempo de reação para as amostras das série APANIB40.

Tabela 12 – Valores do tamanho de cristalito das amostras APANIB40.

Amostra	Tempo de reação(min)	Tamanho de cristalito (nm)
óxido puro	zero	7
APANIB4030	30	9
APANIB4060	60	10
APANIB4090	90	11
APANIB40120	120	12
APANIB40150	150	12
APANIB40180	180	14
APANIB40210	210	16

A curva de magnetização desta série de amostras é ilustrada na figura 70. O comportamento da magnetização de saturação é semelhante à série APANI40. É possível observar um pequeno aumento da magnetização seguido por um decréscimo. Porém, nesta série de amostras o aumento do valor de magnetização ocorre em torno de 60 minutos de reação contra 30 minutos para série APANI40. A diminuição da magnetização com o tempo de reação é resultado direto do aumento da concentração da fase cristalina de goethita, conforme indicam os resultados obtidos por difração de raios X apresentados nas figuras 68 e 69.

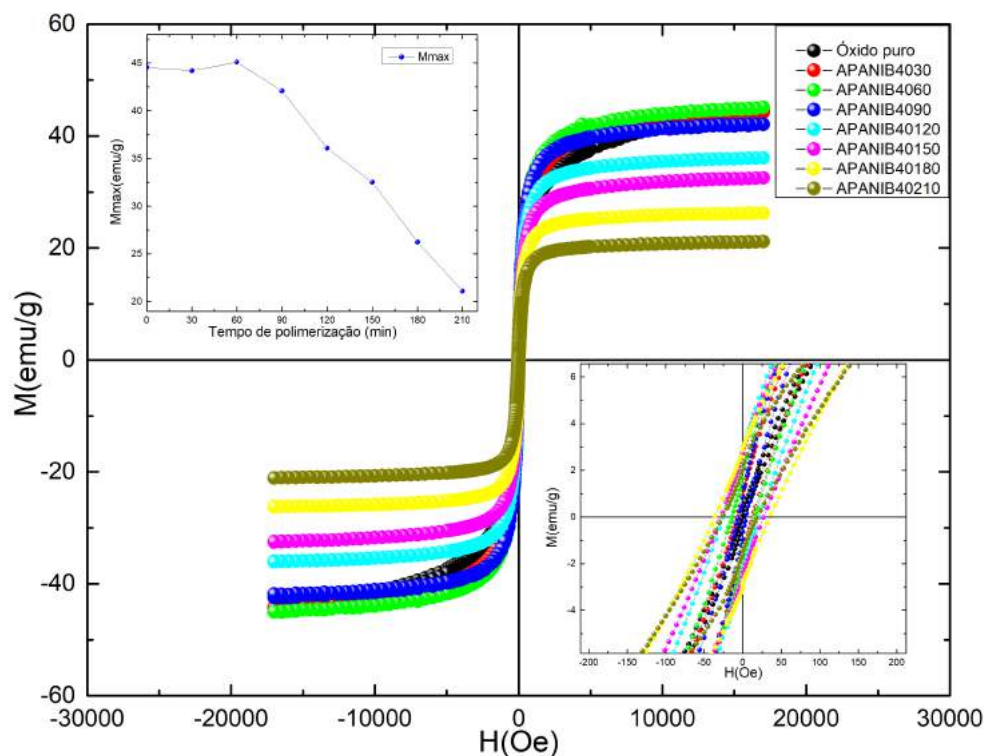


Figura 70 – Curvas de magnetização da série APANIB40 para diferentes tempos de reação. Nomenclatura: APANIB40(tempo de reação).

A tabela 13 apresenta os valores de M_{max} , H_C e M_R . O campo coercivo oscila com o tempo de polimerização, diferentemente do comportamento visualizado para a mesma temperatura da série APANI40, na qual o valor sofre um pequeno decréscimo até 30 minutos e posteriormente aumenta com o tempo de reação, indicando uma relação direta da quantidade de polianilina utilizada com o comportamento da coercividade em relação ao tempo de reação. A magnetização remanente permaneceu pequena e sem alterações significativas de valor, com valores entre 0 e 3 emu/g.

Tabela 13 – Valores de M_{max} , H_C e M_R para as amostras APANIB40.

Amostra	M_{max} (emu/g)	H_C (Oe)	M_R (emu/g)
óxido puro	44,5	1,0	0,3
APANIB4030	44,2	10,5	1,3
APANIB4060	45,1	14,7	1,8
APANIB4090	42,1	4,8	0,7
APANIB40120	36,1	23,5	2,6
APANIB10150	32,5	87,8	2,6
APANIB40180	26,2	35,9	2,8
APANIB40210	21,1	22,6	1,7

6.3.2 PANIB40

A figura 71 mostra os difratogramas referentes às amostras da série PANIB40. As fases de maghemita e goethita são visualizadas em todas as amostras, contudo, suas concentrações variam com o tempo de reação. A quantificação das fases cristalinas é ilustrada na figura 72. A concentração de maghemita diminui enquanto que a de goethita aumenta, as transformações ocorrem praticamente na mesma proporção do que foi observado para as amostras da série PANI40, com uma pequena diferença na concentração final de goethita, que neste caso foi de 97%.

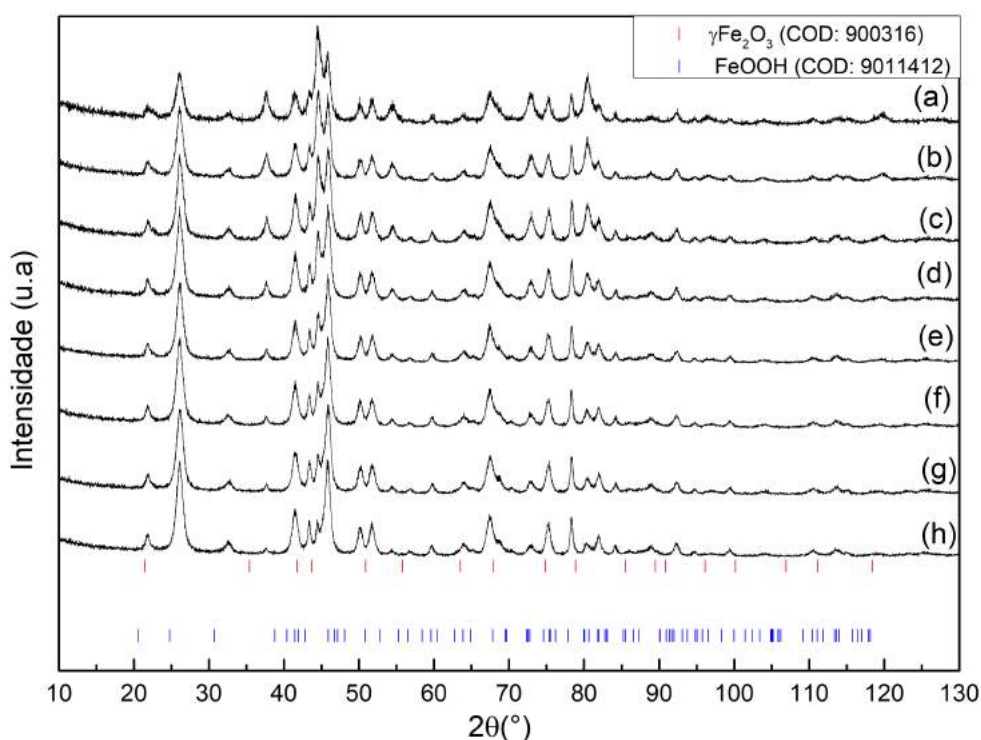


Figura 71 – Difratogramas para as amostras da série APANI60 sob irradiação UV (365nm) para diferentes tempos de reação. (a) Óxido puro, (b) PANIB4030:30 min, (c) PANIB4060:60 min, (d) PANIB4090:90 min, (e) PANIB40120:120 min, (f) PANIB40150:150 min, (g) PANIB40180:180 min, (h) PANB40210:210 min.

A tabela 14 indica os valores do tamanho de cristalito desta série de amostras. Semelhantes aos resultados obtidos para a série PANI40, os tamanhos tendem a aumentar com o tempo de reação, porém, com menor velocidade, indicando novamente que a redução da polianilina reduziu a velocidade da reação, sem alterações qualitativas.

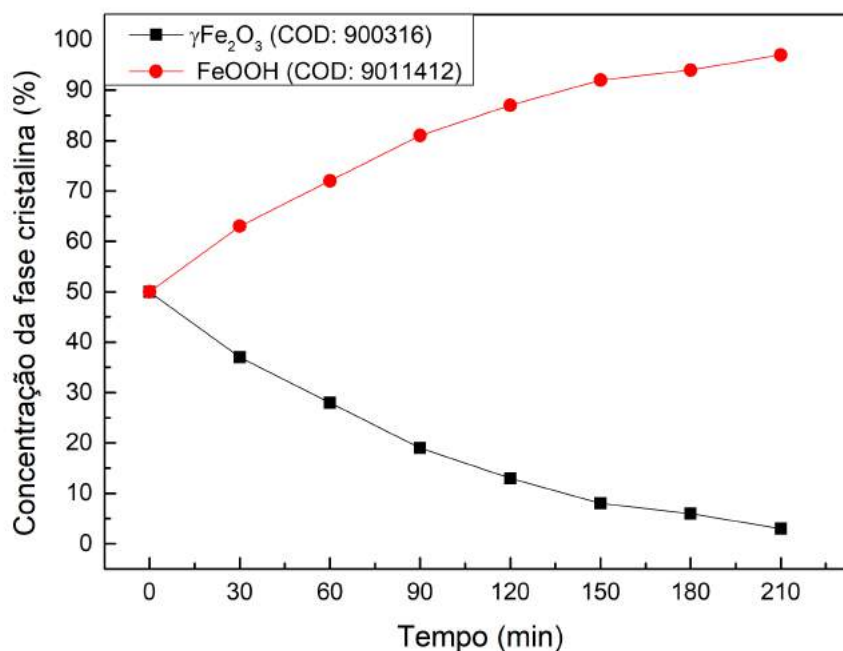


Figura 72 – Variação da concentração das fases cristalinas com o tempo de reação para as amostras das série PANIB40.

Tabela 14 – Valores do tamanho de cristalito das amostras PANI40B.

Amostra	Tempo de reação(min)	Tamanho de cristalito (nm)
óxido puro	zero	5
PANIB4030	30	5
PANIB4060	60	5
PANIB4090	90	5
PANIB40120	120	6
PANIB40150	150	7
PANIB40180	180	9
PANIB40210	210	11

A figura 73 ilustra a curva de magnetização para esta série de amostras. É notável a redução da magnetização de saturação com o tempo de polimerização, com a ausência do comportamento oscilatório. Conforme já discutido anteriormente, a redução acentuada da magnetização pode ser atribuído a formação de parcial de goethita. O resultado obtido foi semelhante àquele observado para as amostras da série PANI40. Porém, novamente a reação parece ocorrer mais lentamente do que a amostra com 6 mL de polianilina, da série APANI40.

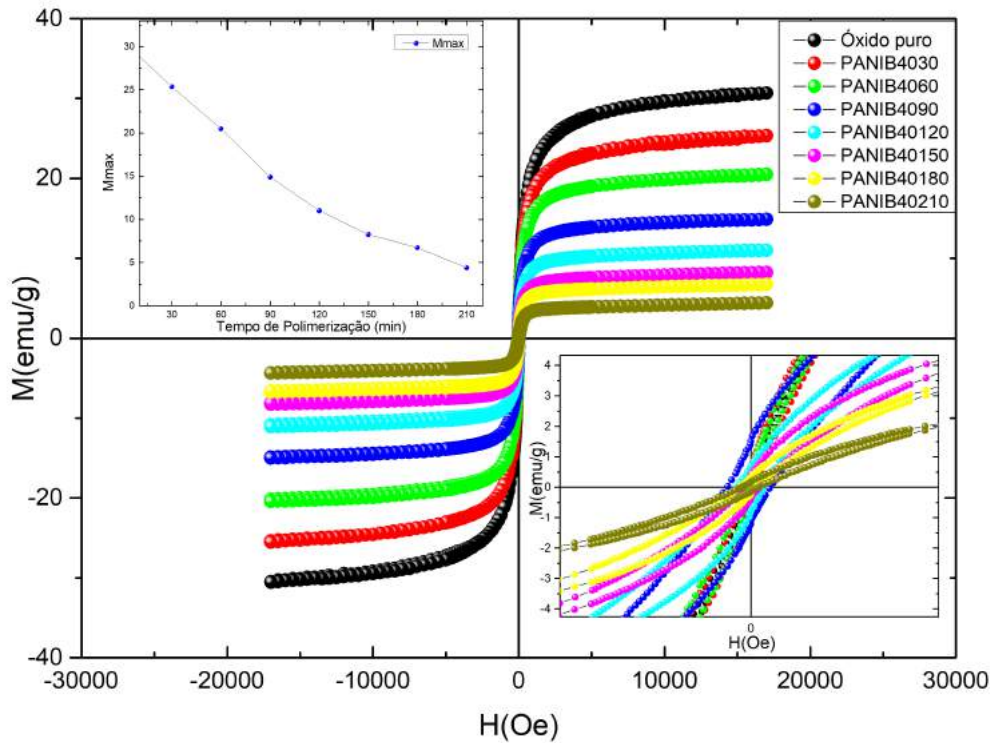


Figura 73 – Curvas de magnetização da série PANIB40 para diferentes tempos de reação. Nomenclatura: PANIB40(tempo de reação).

Os valores de M_{max} , H_C e M_R são indicados na tabela 15. O campo coercivo apresentou um comportamento oscilatório, semelhante àquele observado para série PANI40. O primeiro é oscilante com o tempo de reação, enquanto o segundo possui um valor pequeno e sem apresentar alterações relevantes ao longo do processo de polimerização.

Tabela 15 – Valores de M_{max} , H_C e M_R para as amostras PANIB40.

Amostra	M_{max} (emu/g)	H_C (Oe)	M_R (emu/g)
óxido puro	30,7	1,5	0,2
PANIB4030	25,3	4,5	0,4
PANIB4060	20,5	2,7	0,3
PANIB4090	14,9	27,1	1,2
PANIB40120	11,0	16,6	0,7
PANIB40150	8,2	10,3	0,4
PANIB40180	6,7	9,5	0,2
PANIB40210	4,3	10,7	0,1

6.4 Amostras Polimerizadas - 03

Nas seções anteriores foram utilizados óxidos puros de maghemita, de tamanhos entre 5 e 7 nm, sintetizados por método químico pelo Laboratório de Polímeros Não Convencionais da Universidade Federal de Pernambuco, sintetizados à temperatura ambiente e a 10 °C. Nesta seção os óxidos puros de maghemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) foram sintetizados através do método Sol-Gel Proteico, pelo Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais da Universidade Federal do Ceará, com tamanho de cristalito de aproximadamente 8 nm, sintetizados a 300 °C. (70) (71). As amostras passaram pelo mesmo processo de polimerização das séries até aqui discutidas, com uma temperatura de reação de 40 °C. As amostras receberão a seguinte nomenclatura: M(tempo de reação).

A figura 74 mostra os difratogramas desta série de amostras. Os resultados indicam a presença de duas fases cristalinas bem definidas: maghemita e hematita. Ambas estão presente desde o óxido puro e suas concentrações são variadas ao longo da reação, sendo indicadas pela figura 75. A concentração da fase de maghemita diminui enquanto que a de hematita aumenta com o tempo de reação. Ao contrário do que foi observado nas séries de amostras anteriores, a fase cristalina de goethita não foi observada. Neste cenário, a fase cristalina presente juntamente com maghemita antes da reação de polimerização tem sua concentração aumentada com o tempo de reação e a mesma varia com o método de síntese do óxido, onde no método Sol-Gel Proteico foi observada a formação da fase de hematita, enquanto que o método químico foi encontrada a fase de goethita.

A temperatura de formação da hematita é bem inferior àquela reportada na literatura, de centenas de graus Celsius. (98). Isso sugere que a polimerização estaria atuando como catalisadora no processo de formação da hematita. A fase de magnetita, observada nos nanocompósitos derivados dos óxidos sintetizados por método químico, não foi observada para os óxidos sintetizados pelo método Sol-Gel Proteico, possivelmente associado ao processo de síntese e às temperaturas de trabalho para síntese do óxido puro, bem maiores no caso do método Sol-Gel Proteico.

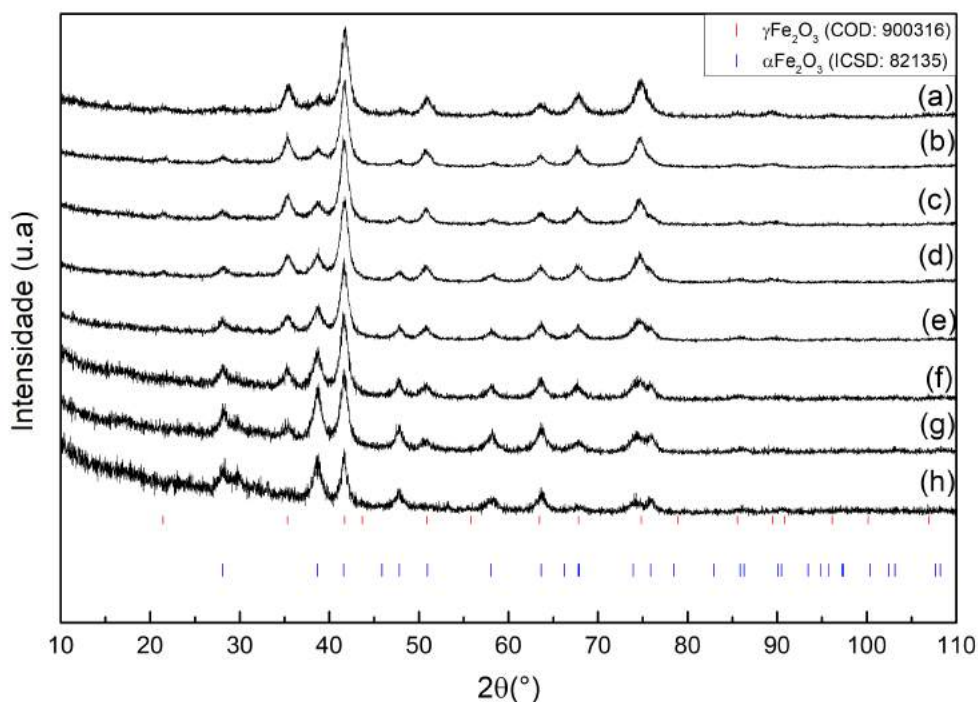


Figura 74 – Difratomogramas para as amostras da série APANI60 sob irradiação UV (365nm) para diferentes tempos de reação. (a) Óxido puro, (b) M30: 30 min, (c) M60:60 min, (d) M90:90 min, (e) M120:120 min, (f) M150:150 min, (g) M180:180 min, (h) M210:210 min.

A tabela 16 indica os tamanhos de cristalito da série de amostras M. O tamanho de cristalito das amostras permanece com pouca alteração até 120 minutos e aumenta com o tempo de reação após 150 minutos, indicando um comportamento qualitativamente semelhante ao observado para as séries de amostras anteriores.

Tabela 16 – Valores do tamanho de cristalito das amostras M.

Amostra	Tempo de reação (min)	Tamanho de cristalito (nm)
óxido puro	zero	8
M30	30	9
M60	60	9
M90	90	8
M120	120	8
M150	150	10
M180	180	12
M40210	210	22

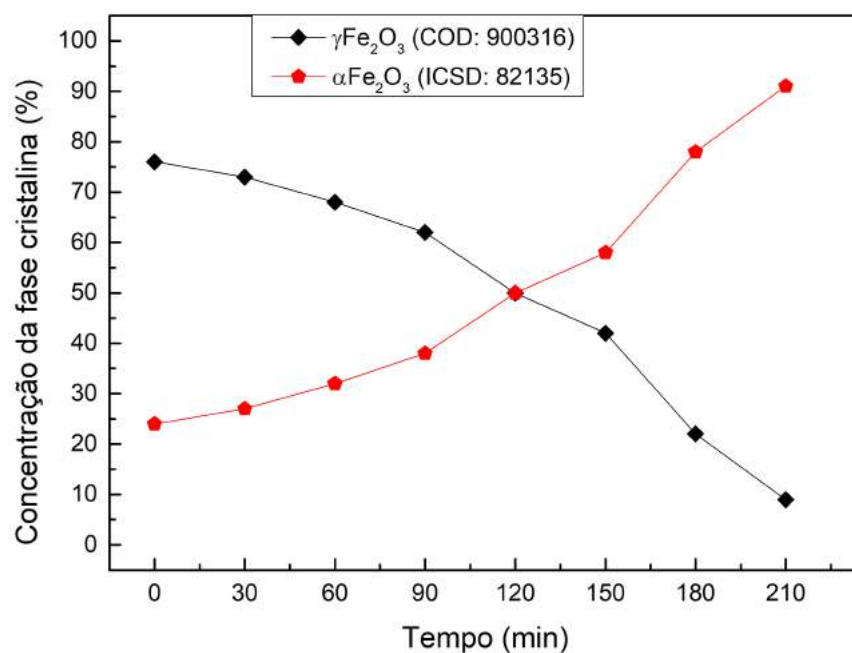


Figura 75 – Variação da concentração das fases cristalinas com o tempo de reação para as amostras das série M.

As curvas de magnetização dos óxidos sintetizados pelo método Sol-Gel Pro-teico são representadas pela figura 76. É possível observar que a magnetização decresce de maneira acentuada com o tempo de polimerização, o que pode indicar a formação de hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) que foi confirmada pela medida de difração de raios X (figura 74), cuja concentração aumenta com o tempo de reação, conforme mostra a figura 75. Os valores de (M_{max}), (H_C) e (M_R) são indicados na tabela 17. É notável que (M_R) permanece pequeno, sem apresentar alterações significativas com o tempo de reação, conforme o comportamento apresentado em todas as medidas anteriores deste trabalho. A principal diferença está no campo coercivo, que foi pequeno em todos os casos e não apresentou mudanças expressivas. Estes resultados estão relacionados com os tamanhos de cristalito das amostras (indicados na tabela 16) e sugerem que as mesmas possuem caráter super-paramagnético após o processo de polimerização, isso também por observado por Wan e seus colaboradores. (8).

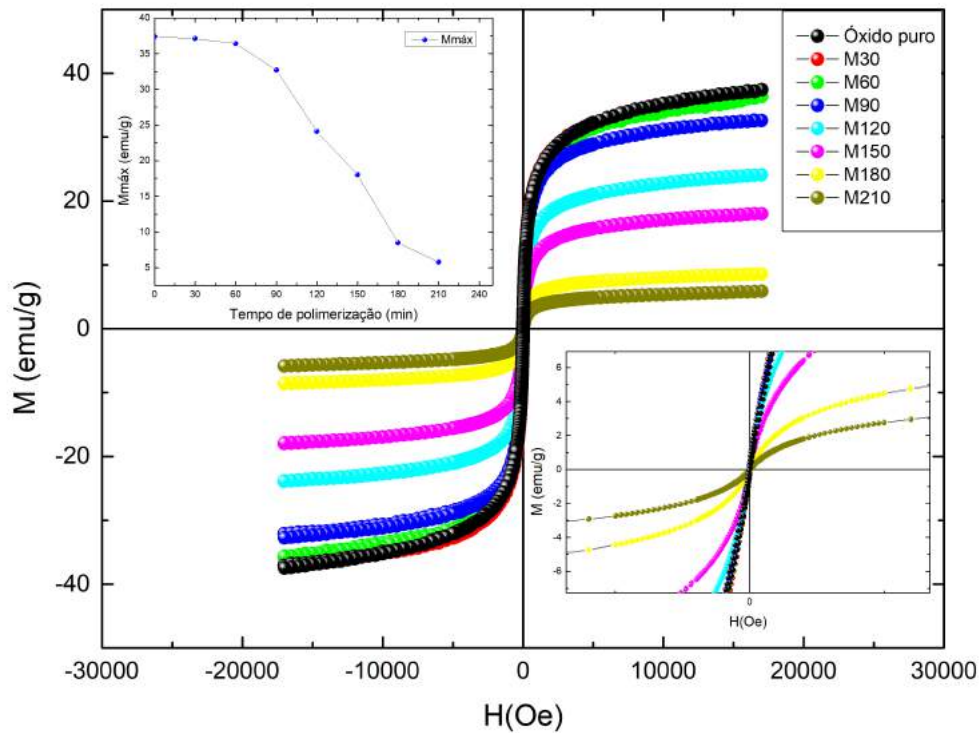


Figura 76 – Curvas de magnetização da série M para diferentes tempos de reação. Nomenclatura: M(tempo de reação).

Tabela 17 – Valores de M_{max} , H_C e M_R para as amostras M.

Amostra	M_{max} (emu/g)	H_C (Oe)	M_R (emu/g)
óxido puro	37,4	1,5	0,3
M30	37,1	1,3	0,2
M60	36,4	1,7	0,2
M90	32,6	2,0	0,2
M120	24,1	0,5	0,2
M150	18,0	1,4	0,2
M180	8,5	zero	zero
M210	5,8	2,3	0,1

As interações entre as partículas são obtidas pela análise do gráfico do delta de Henkel $\delta M(H)$ ilustrado na figura 77. Assim como nas demais amostras, a interação dipolar é dominante. No entanto, a variação das interações em relação ao óxido oscilam ao longo da síntese.

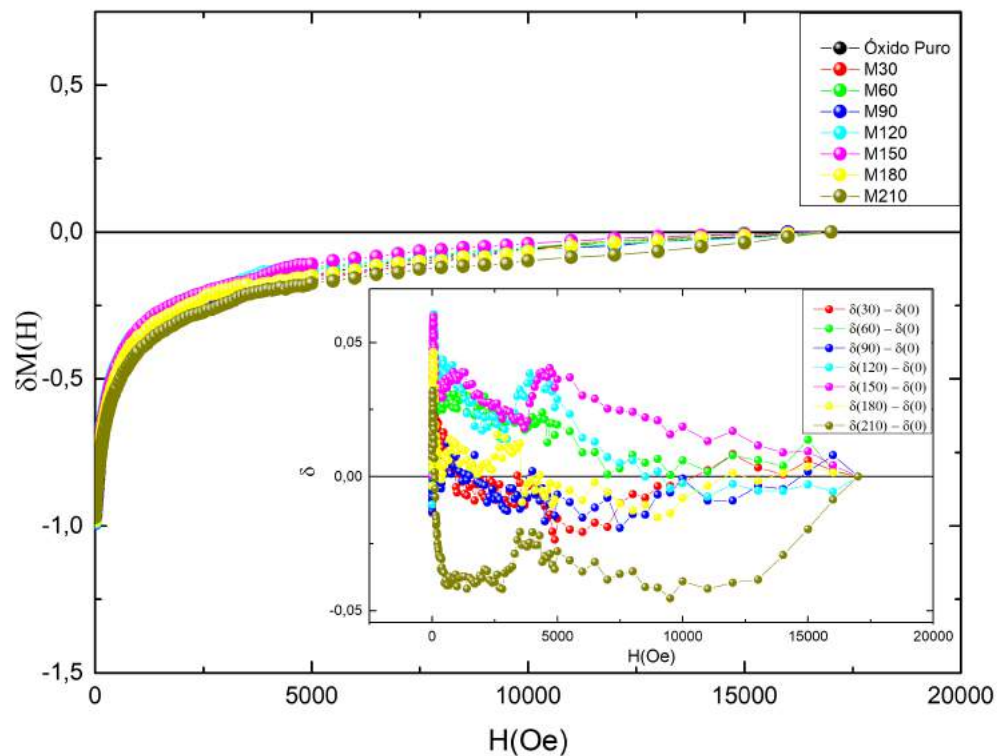


Figura 77 – Curva $\delta M(H)$ (principal) e subtração $\delta(inset)$ para série M para diferentes tempos de reação. Nomenclatura principal: M(tempo de polimerização). Nomenclatura inset: $\delta(\text{tempo de polimerização}) - \delta(0)$

7 CONCLUSÃO

O trabalho se mostrou eficiente na produção de amostras dos nanocompósitos de $PANI - \gamma Fe_2O_3$, apresentando características estruturais e magnéticas desses compostos com faixas de tamanho menores que 10 nm. Neste trabalho, foram utilizadas nanopartículas de diâmetro médio menor que 10 nm e sintetizados por três métodos distintos. A importância dessas mudanças vem do fato que as reações químicas protagonizadas pela nanopartícula magnética ocorrem na superfície e a redução do tamanho de cristalito aumenta a razão superfície/volume, que influencia diretamente na reatividade. O tipo de síntese que origina o óxido também influenciou nas características superficiais e estruturais da partícula, visto que o método químico indicou fases de goethita e maghemita no óxido inicial, enquanto que o método sol-gel proteico mostrou a presença das fases cristalinas de maghemita e hematita. Neste cenário, foram observadas importantes diferenças tanto pela redução do tamanho quando variedade de síntese.

As oscilações na reação química não foram visualizadas como ocorreu com nanopartículas maiores. Por outro lado, houve ainda mudanças de fases dos óxidos que puderam ser detectadas muito claramente pela difração de raios X e pelas medidas de magnetização. Nas séries APANI40, APANI60 e APANIB40 foram observados aumentos da magnetização com o tempo de reação em tempos específicos, na série APANI40 o aumento foi visualizado em 30 minutos, com um aumento de 5,1 emu/g do valor máximo de magnetização em relação à etapa anterior do processo, na série APANI60 esse aumento ocorreu em 120 minutos e foi de 22,3 emu/g em relação ao nanocompósito anterior, indicando uma transformação parcial de maghemita em magnetita, que foi confirmada pelos resultados de difração, onde a quantificação das fases cristalinas indicou aproximadamente 70 % de magnetita, em 150 minutos ocorre a transformação inversa, com a formação de maghemita e o aumento da concentração de goethita. Essas transformações são baseadas em reações de redução e oxidação, onde alguns íons de Fe^{3+} são reduzidos na superfície do material e transformados em Fe^{2+} , que atuam como agentes oxidantes da polianilina no processo de polimerização, posteriormente, os íons Fe^{3+} da magnetita são oxidados pela irradiação UV para formar Fe^{2+} , de modo que uma fração de magnetita seja convertida em maghemita. Na série APANIB40 o aumento da magnetização ocorreu em 60 minutos e foi de menor magnitude, aproximadamente 1 emu/g em relação ao nanocompósito obtido com 30 minutos de reação. A maior quantidade inicial de anilina, propiciou o surgimento da fase cristalina de jarosita de hidrogênio, que não foi visualizada na série APANIB40, onde a quantidade de polímero foi reduzida pela metade. Nas demais séries,

a magnetização decresceu com os tempos de reação, devido ao aumento das concentrações das fases cristalina de goethita, nas séries PANI40 e PANI60, e de hematita na série de amostras cujo óxido inicial foi obtido pelo método sol-gel proteico. As transformações foram notadas de forma clara não só pela maior proporção da mudança, devido ao menor tamanho das nanopartículas, como também pelo uso de técnicas mais adequadas para identificar nanopartículas de óxidos de Fe e pelo auxílio do método de refinamento Rietveld, que possibilitou a realização da quantificação das fases cristalinas, propiciando o acompanhamento das variações das concentrações de cada fase com o tempo de reação.

As interações entre as partículas foram obtidas usando o *plot* do delta de Henkel. Foi observado claramente que a preponderância da interação dipolar pode aumentar ou diminuir dependendo da forma como a nanopartícula do óxido foi sintetizada. Todos os nanocompósitos possuem a interação dipolar como predominante. Porém, os nanocompósitos da série APANI40 indicam a diminuição da predominância da interação dipolar, enquanto na série PANI40 ocorre o oposto. Na série de amostras M, a predominância oscila.

A influência da concentração de polianilina também foi estudada. Resultados parciais mostraram que a concentração abaixo do que tem sido usado provocam uma diminuição da velocidade da reação sem alteração dos resultados qualitativos.

O presente trabalho contribuiu para aprofundar o entendimento da síntese de nanocompósitos que vem sendo estudados pelo grupo. As perspectivas para o trabalho está na realização de novas sínteses com quantidades menores de polímero, até a obtenção da estequiometria correta para ocorrência de oscilações na magnetização dos nanocompósitos para óxidos de maghemita e magnetita menores que 10 nm; na aplicação do modelo Lotka-Volterra nos resultados experimentais que indicarem o processo oscilatório; no monitoramento da acidez da reação e na realização das medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), objetivando o estudo detalhado do comportamento do tamanho de cristalito dos nanocompósitos com o tempo de reação.

REFERÊNCIAS

- 1 DHAWAN, S.; SINGH, N.; RODRIGUES, D. Electromagnetic shielding behaviour of conducting polyaniline composites. *Science and Technology of Advanced Materials*, IOP Publishing, v. 4, n. 2, p. 105, 2003.
- 2 ZHAO, D.-L. et al. Inductive heat property of fe₃o₄/polymer composite nanoparticles in an ac magnetic field for localized hyperthermia. *Biomedical Materials*, IOP Publishing, v. 1, n. 4, p. 198, 2006.
- 3 LARANJEIRA, J. et al. Polyaniline nanofilms as a sensing device for ionizing radiation. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 17, p. 666–667, 2003.
- 4 PACHECO, A. P. L.; ARAUJO, E. S.; AZEVEDO, W. M. de. Polyaniline/poly acid acrylic thin film composites: a new gamma radiation detector. *Materials characterization*, Elsevier, v. 50, n. 2-3, p. 245–248, 2003.
- 5 SONG, E.; CHOI, J.-W. Conducting polyaniline nanowire and its applications in chemiresistive sensing. *Nanomaterials*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 3, n. 3, p. 498–523, 2013.
- 6 BHADRA, S. et al. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Progress in polymer science*, Elsevier, v. 34, n. 8, p. 783–810, 2009.
- 7 ARAÚJO, A. D. et al. Synthesis, characterization and magnetic properties of polyaniline-magnetite nanocomposites. *Synthetic Metals*, Elsevier, v. 160, n. 7-8, p. 685–690, 2010.
- 8 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.
- 9 WANG, Y. et al. Ultrasound-assisted catalytic degradation of methyl orange with fe₃o₄/polyaniline in near neutral solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, ACS Publications, v. 54, n. 8, p. 2279–2289, 2015.
- 10 UMARE, S.; SHAMBHARKAR, B.; NINGTHOUJAM, R. Synthesis and characterization of polyaniline–fe₃o₄ nanocomposite: Electrical conductivity, magnetic, electrochemical studies. *Synthetic Metals*, Elsevier, v. 160, n. 17-18, p. 1815–1821, 2010.
- 11 ARAÚJO, A. de et al. Sustained magnetization oscillations in polyaniline-fe₃o₄ nanocomposites. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 143, n. 12, p. 124706, 2015.
- 12 MONSALVE, J. G. Oscilação da magnetização em nanocompósitos de fe₃o₄/pani e γ fe₂o₃/pani. Universidade Federal de Pernambuco, 2017.
- 13 GAI, L. et al. Surfactant-free synthesis of fe₃o₄@pani and fe₃o₄@ppy microspheres as adsorbents for isolation of pcr-ready dna. *Dalton Transactions*, Royal Society of Chemistry, v. 42, n. 5, p. 1820–1826, 2013.

- 14 MOREL, A.-L. et al. Sonochemical approach to the synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ core-shell nanoparticles with tunable properties. *ACS nano*, ACS Publications, v. 2, n. 5, p. 847–856, 2008.
- 15 AZEVEDO, R. et al. Combining mesoporous silica–magnetite and thermally-sensitive polymers for applications in hyperthermia. *Journal of sol-gel science and technology*, Springer, v. 72, n. 2, p. 208–218, 2014.
- 16 SOUZA, K. C.; MOHALLEM, N. D.; SOUSA, E. M. Mesoporous silica-magnetite nanocomposite: facile synthesis route for application in hyperthermia. *Journal of sol-gel science and technology*, Springer, v. 53, n. 2, p. 418–427, 2010.
- 17 BERGAMINI, F. R. et al. Nanopartículas de óxido de ferro para aplicações biomédicas.
- 18 REZENDE, S. M. *Materiais e dispositivos eletrônicos*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2004.
- 19 CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to magnetic materials*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011.
- 20 MAGALHAES, F. Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos. UFMG, 2008.
- 21 CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2003.
- 22 NAKAGIRI, N. et al. Crystal structure of magnetite under pressure. *Physics and Chemistry of Minerals*, Springer, v. 13, n. 4, p. 238–244, 1986.
- 23 PECHARROMÁN, C.; GONZALEZ-CARRENO, T.; IGLESIAS, J. E. The infrared dielectric properties of maghemite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, from reflectance measurement on pressed powders. *Physics and Chemistry of Minerals*, Springer, v. 22, n. 1, p. 21–29, 1995.
- 24 SADYKOV, V. et al. Effect of mechanical activation on the real structure and reactivity of iron (iii) oxide with corundum-type structure. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 123, n. 2, p. 191–202, 1996.
- 25 ARAÚJO, A. Cláudia Vaz de. Síntese de nanopartículas de Fe_3O_4 , nanocompósitos de Fe_3O_4 com polímeros e materiais carbonáceos. Universidade Federal de Pernambuco, 2011.
- 26 STRANGWAY, D. et al. The magnetic properties of naturally occurring goethite. *Geophysical Journal International*, Blackwell Publishing Ltd Oxford, UK, v. 15, n. 4, p. 345–359, 1968.
- 27 CHAPARRO, M. A. et al. Magnetic studies of natural goethite samples from tharsis, huelva, spain. *Geofísica internacional*, Instituto de Geofísica, UNAM, v. 45, n. 4, p. 219–230, 2006.
- 28 OLIVEIRA, L. C.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. *Química Nova*, v. 36, n. 1, p. 123–130, 2013.

- 29 VALEZI, D. F. Estudo de propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas de α feooh. Universidade Estadual de Londrina, 2017.
- 30 HOPPE, W. v. Über die kristallstruktur von α -alooh (diaspor) und α -feooh (nadeleisenerz). *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, De Gruyter Oldenbourg, v. 103, n. 1-6, p. 73–89, 1941.
- 31 BRANDÃO, W. Q. Membranas compósitas de poliestireno/polianilina para extração de dna em meios aquosos. Universidade Federal de Pernambuco, 2016.
- 32 RAVICHANDRAN, R. et al. Applications of conducting polymers and their issues in biomedical engineering. *Journal of the Royal Society Interface*, The Royal Society, v. 7, n. Suppl 5, p. S559–S579, 2010.
- 33 ANSARI, R.; KEIVANI, M. Polyaniline conducting electroactive polymers thermal and environmental stability studies. *Journal of Chemistry*, Hindawi Publishing Corporation, v. 3, n. 4, p. 202–217, 2006.
- 34 MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. *Química nova*, v. 19, n. 4, p. 388–399, 1996.
- 35 STAFSTRÖM, S. et al. Polaron lattice in highly conducting polyaniline: theoretical and optical studies. *Physical Review Letters*, APS, v. 59, n. 13, p. 1464, 1987.
- 36 SAINI, P.; ARORA, M. Microwave absorption and emi shielding behavior of nanocomposites based on intrinsically conducting polymers, graphene and carbon nanotubes. In: *New Polymers for Special Applications*. [S.l.]: InTech, 2012.
- 37 ZHANG, Z.-G.; LI, Y. Side-chain engineering of high-efficiency conjugated polymer photovoltaic materials. *Science China Chemistry*, Springer, v. 58, n. 2, p. 192–209, 2015.
- 38 NUSSENZVEIG, H. M. *Curso de física básica: eletromagnetismo*. [S.l.]: Edgard Blucher, 2001.
- 39 MACHADO, K. D. Eletromagnetismo. *Ponta Grossa: Toda Palavra Editora*, v. 2, 2013.
- 40 GRAVE, P. Radelet-de; SPEISER, D. Le” de magnete” de pierre de maricourt: Traduction et commentaire. *Revue d’histoire des sciences*, JSTOR, p. 193–234, 1975.
- 41 GILBERT, W. *De magnete*. [S.l.]: Courier Corporation, 1958.
- 42 COULOMB, C. A. *Mémoires sur l’électricité et la magnétisme*. [S.l.]: Chez Bachelier, libraire, 1789.
- 43 OERSTED, H. C. Electricity and magnetic needles. *Philosophy*, v. 16, n. 4, p. 273–276, 1820.
- 44 AMPÈRE, A.-M. *Mémoire sur la théorie mathématique des phénomènes électrodynamiques uniquement déduite de l’expérience: dans lequel se trouvent réunis les Mémoires que M. Ampère a communiqués à l’Académie royale des Sciences, dans les séances des 4 et 26 décembre 1820, 10 juin 1822, 22 décembre 1823, 12 septembre et 21 novembre 1825*. [S.l.: s.n.], 1825.

- 45 FARADAY, M. *Experimental researches in electricity*. [S.l.]: Read Books Ltd, 2016.
- 46 MAXWELL, J. C. *A treatise on electricity and magnetism*. [S.l.]: Clarendon press, 1881.
- 47 GRIFFITHS, D. J. *Introduction to electrodynamics*. [S.l.]: AAPT, 2005.
- 48 KARDAR, M. *Statistical physics of particles*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2007.
- 49 WEISS, P. L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique. *J. Phys. Theor. Appl.*, v. 6, n. 1, p. 661–690, 1907.
- 50 CAMPOS, C. L. d. A. V. pos, cecília leite do amaral veras. propriedades magnéticas de arranjos de nanofios de níquel eletrodepositados em membranas porosas de óxido de alumínio. Universidade Federal de Pernambuco, 2016.
- 51 HEISENBERG, W. Zur theorie des ferromagnetismus. In: *Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten*. [S.l.]: Springer, 1985. p. 580–597.
- 52 BLUNDELL, S. *Magnetism in condensed matter*. [S.l.]: AAPT, 2003.
- 53 GETZLAFF, M. *Fundamentals of magnetism*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2007.
- 54 GUIMARÃES, A. P.; GUIMARAES, A. P. *Principles of nanomagnetism*. [S.l.]: Springer, 2009.
- 55 ÖZDEMİR, Ö.; DUNLOP, D. J. Effect of crystal defects and internal stress on the domain structure and magnetic properties of magnetite. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, Wiley Online Library, v. 102, n. B9, p. 20211–20224, 1997.
- 56 GUIMARÃES, A. P. *Magnetism and magnetic resonance in solids*. Wiley, 1998.
- 57 SPALDIN, N. A. *Magnetic materials: fundamentals and applications*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2010.
- 58 IGLESIAS, O.; LABARTA, A. Finite-size and surface effects in maghemite nanoparticles: Monte carlo simulations. *Physical Review B*, APS, v. 63, n. 18, p. 184416, 2001.
- 59 COEY, J. Dilute magnetic oxides. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Elsevier, v. 10, n. 2, p. 83–92, 2006.
- 60 CULLITY, B. D. *Elements of x-ray diffraction*. 2001.
- 61 KNOBEL, M. Partículas finas: superparamagnetismo e magnetoresistência gigante. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, n. 3, 2000.
- 62 GREGG, J. et al. Spin electronics—a review. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 35, n. 18, p. R121, 2002.
- 63 BATTLE, X.; LABARTA, A. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. *J. Phys.* 2002.

- 64 WOHLFARTH, E. P. Relations between different modes of acquisition of the remanent magnetization of ferromagnetic particles. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 29, n. 3, p. 595–596, 1958.
- 65 WERNSDORFER, W. et al. Magnetisation reversal by uniform rotation (stoner–wohlfarth model) in fcc cobalt nanoparticles. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 242, p. 132–138, 2002.
- 66 VIEIRA, C. A. d. M. Efeitos das interações magnéticas entre partículas nas propriedades de bloqueio de nanocristais de ferrita de cobalto. 2013.
- 67 STÖHR, J.; SIEGMANN, H. C. *Magnetism: from fundamentals to nanoscale dynamics*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2007.
- 68 SAKURAI, J. J.; COMMINS, E. D. *Modern quantum mechanics, revised edition*. [S.l.]: AAPT, 1995.
- 69 MEDINA-LLAMAS, J. C. et al. Use of magnetic polyaniline/maghemite nanocomposite for dna retrieval from aqueous solutions. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 434, p. 167–174, 2014.
- 70 MARTINS, A. F. N. Síntese e caracterização de ligas metálicas. 2016.
- 71 SANTOS, C. M. dos et al. Synthesis of feni alloy nanomaterials by proteic sol-gel method: Crystallographic, morphological, and magnetic properties. *Journal of Nanomaterials*, Hindawi Publishing Corporation, v. 2016, 2016.
- 72 WUENSCH, B. J.; AZÁROFF, L. *Elements of X-Ray Crystallography*. [S.l.]: JSTOR, 1968.
- 73 LEMINE, O. Microstructural characterization of α - Fe_2O_3 nanoparticles using, xrd line profiles analysis. feg-sem and ft-ir. *Superlattices and Microstructures*, v. 45, p. 576–582, 2009.
- 74 MALISKA, A. M. Apostila de microscopia eletrônica de varredura. *Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens–UFSC*, 2004.
- 75 DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. [S.l.]: EdIPUCRS, 2007.
- 76 SAMPAIO, L. C. et al. Técnicas de magnetometria. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, n. 3, 2000.
- 77 VARGAS, J. et al. Effect of dipolar interaction observed in iron-based nanoparticles. *Physical Review B*, APS, v. 72, n. 18, p. 184428, 2005.
- 78 BAE, C. J. et al. Experimental studies of strong dipolar interparticle interaction in monodisperse Fe_3O_4 nanoparticles. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 91, n. 10, p. 102502, 2007.
- 79 KECHRAKOS, D.; TROHIDOU, K. Magnetic properties of self-assembled interacting nanoparticles. *Applied physics letters*, AIP, v. 81, n. 24, p. 4574–4576, 2002.

- 80 PANAGIOTOPOULOS, I.; WITHANAWASAM, L.; HADJIPANAYIS, G. ‘exchange spring’ behavior in nanocomposite hard magnetic materials. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 152, n. 3, p. 353–358, 1996.
- 81 WOHLFARTH, E. High magnetic field effects in some metallic magnetic materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 20, n. 1, p. 77–83, 1980.
- 82 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.
- 83 GAO, R. et al. Intergrain interaction, coercivity and henkel plot for ndfeb magnets. *Cailiao Kexue Yu Jishu (Journal of Materials Science & Technology) (China) (USA)*, v. 17, 2001.
- 84 BASSO, V.; BUE, M. L.; BERTOTTI, G. Interpretation of hysteresis curves and henkel plots by the preisach model. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 75, n. 10, p. 5677–5682, 1994.
- 85 SAVCHENKO, A. et al. Magnetization processes and δm (h) plots for sintered nd-fe-b-based permanent magnets. In: *METAL 2007: 16 th International Metallurgical and Materials Conference*. [S.l.: s.n.], 2007.
- 86 SOARES, J. et al. Exchange-spring behavior in nanopowders of co₉₂fe₈–co₉₂fe₈. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 98, n. 7, p. 072502, 2011.
- 87 HENKEL, O. Remanenzverhalten und wechselwirkungen in hartmagnetischen teilchenkollektiven. *physica status solidi (b)*, Wiley Online Library, v. 7, n. 3, p. 919–929, 1964.
- 88 RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.
- 89 YOUNG, R. The rietveld method, iucr. *Monographs on Crystallography*, Oxford University Press, Oxford, 1993.
- 90 STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 32, n. 2, p. 281–289, 1999.
- 91 BRAGA, T. P. et al. Synthesis of air stable feco alloy nanocrystallite by proteic sol-gel method using a rotary oven. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 622, p. 408–417, 2015.
- 92 LACAVA, B. M. Síntese de fluido magnético à base de maghemita para produção de nanocápsulas magnéticas de albumina bovina. 2009.
- 93 DORMANN, J.; BESSAIS, L.; FIORANI, D. A dynamic study of small interacting particles: superparamagnetic model and spin-glass laws. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, IOP Publishing, v. 21, n. 10, p. 2015, 1988.

- 94 LEITE, E. S. Estudo das propriedades magnéticas de nanopartículas de maghemita dispersas em óleos magnéticos isolantes. 2013.
- 95 BRANDL, A. L. et al. Propriedades magnéticas de sistemas nanocristalinos. [sn], 2004.
- 96 BELIN, T. et al. In situ and time resolved study of the γ/α - Fe_2O_3 transition in nanometric particles. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 180, n. 8, p. 2377–2385, 2007.
- 97 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.
- 98 AZADMANJIRI, J. et al. Phase reduction of coated maghemite (γ - Fe_2O_3) 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.