

*Estudo da dinâmica de agregação em
amostras de ferrofluido EMG708 por
espalhamento de luz a baixos ângulos*

Agnaldo Gomes de Magalhães

Dissertação de mestrado apresentada ao
Departamento de Física da
Universidade Federal de Minas Gerais em
15 de setembro de 2006, perante a banca formada por:

José Guilherme Martins Alves Moreira
José Marcos de Andrade Figueiredo
Pedro Licínio de Miranda Barbosa (Orientador)
Álvaro Vianna Novaes Teixeira de Carvalho (Co-orientador)

Agradecimentos

Se eu não estivesse aqui não poderia fazer nada então quero agradecer primeiro a Deus (a Natureza se assim preferirem) e a minha Mamãe essa pequenininha, para não dizer nanométrica, e adorável criatura que se por um lado não tem a mínima idéia do que é ciência, tem uma sabedoria colossal sobre a simplicidade da vida, da natureza e do amor.

Bem, há uns oito anos quando passei a ‘integrar’ a equipe do Laboratório de Fluidos Complexos, conheci duas pessoas particularmente especiais, que se tornariam não somente meus amigos, mas também exemplos pra mim, exemplos que vão além da indiscutível competência deles como cientistas, exemplos de caráter, hombridade e perseverança. Não somente por me orientarem neste trabalho, mas pelo bom humor, pelos puxões de orelha, pelo conhecimento passado, repassado e re-repassado... agradeço a eles: Pedro Licinio e o ocupante do apartamento em Grenoble onde se desenvolveu um agressivo-crocodilo-gelatinoso-homicida-mutante-psicopata (Ref. [D-01]).

Aos meus irmãozinhos Tico, Marquim e minha irmãzinha Cris, pelo imenso carinho. A minha amada Andréa... minha querida Andrea... enumerar os adjetivos jocosos, as brincadeiras, as idéias mirabolantes, os planos, as conspirações e besteiras assim como mencionar o carinho, confiança e respeito só serviria para deixar quem está lendo com inveja sendo assim vou omitir tais informações.

Aos amigos Luiz Cláudio, Cibele, Fernando Pena, Adriano (Deuses), Ana Maria, Brenda (Ana Maria miniatura, 220 Volts), Helton (Grande amigo também conhecido como *O Presidente* que visando a presidência apresentou-me ao meu amorzinho tirando-me, desta forma do clube dos encalhados), a Andreza (a melhor, a mais bonita a mais legal e, claro, a ÚNICA amiga minha que fez Grego), Fred (o Grande Artrópoda), Moniquinha (Miss Bandeirão), Fabiano (o amigo certo de todas as horas), Alex (Capitão da Enterprise), Marcão, Vanessinha, Norberto Kawakami (claro que tive que olhar o sobrenome dele na página da Pós), Olavo, César Welter (é o Gaúcho pra quem não sabe), Baxgirl, Jujuba, Falves, Indhira, Rero, Gil’s, Zé Maria, Sílvio, Luiz Ricardo (U2man, dono de um maravilhoso Jardim), Soraia, Renata (A Sofredora), Milena (Milerda), aos Braga (Lilian de nada, Núbia, Tércio, Laerte...) aos Alvin (Elice, Fabiana, Josés, Jorge...), às Pestes, ao Chico e ao Marco Aurélio (a quem agradeço particularmente por ter me apresentado a melhor banda de metal do universo: *Massacration*).

Aos $i\pi\sqrt{2}$ membros do \mathbb{B} -Council, particularmente ao Bruto (Brudson), ao Brutarico, ao Brutaence, ao Fracobson, ao Fractal e, claro, ao Indonézio pela amizade, inspiração e estímulo para participar das *Olimpíadas Brutônicas*. Ao Professor Neemias e aos meus irmãos Shao Lin, particularmente o Leandro (O Pilantra), Renato (The Max Super Hyper Mega DDR2 ASUS Super Luxo Garoto), Felipão (simplesmente, Felipão), Maira (Dona Morte) e Paulim pela amizade.

Aos amigos do *Grupo 13:55*: Alexandre (o Grande), Geraldo (que ainda vai parar de fumar para que possamos continuar conversando por muitas e muitas horas para o desespero do pessoal do Bandex), Luiz Carlos (Luizão que fica disputando com o Milhouse, vide a seguir, o título de quem demora mais a almoçar), Lucas Coelho (Milhouse, John Lennon, etc.), Cândido (mutifuncional Cândido), Agostinho, João (Little John) e Jonas. Aos meus amigos que estão bem longe e que só pude conhecer graças a Internet, particularmente ao Ceceu, ao Marcelo, à Rafa, à tétrica Morgana, à Hélia e à SACANA da Si.

A todos os professores do Departamento. Alguns por terem se tornado meus amigos, outros por terem tido paciência em me ensinar e finalmente àqueles que me obrigaram a superar limites: Carlos Heitor, Schor, Márcio Quintão, Eduardo Valadares, Dickman, Sebastião de Pádua, Renato Las Casas, Regina, Agostinho, Nando, Léo, Paniagos, Alfredo, Mathias, Luiz Paulo, Bob's, Zé's (os quais, diga-se de passagem, deixei de fora na primeira versão da dissertação) e ao Gustavo. Gostaria de agradecer também à professora Beatriz Alvarenga não só pelo carinho e pelos lanches, mas também por ter sido ela, através de seu livro, uma das responsáveis pelo meu contato com a Física.

Ao corpo de funcionários do departamento, sobretudo, à Shirley e Leila pela amizade e por quebrar tantos galhos com os livros, artigos e quaisquer outros fragmentos de informação que eu precisei. Ao Sr. João, e ao Joércio pelo imenso carinho e pelas aulas no torno, na fresna, na furadeira... À Perpétua pelo carinho e paciência em resolver tantas probleminhas. José Geraldo pelas conversas gratificantes, pelos conhecimentos trocados e claro pela amizade. À Marluce por ajudar com todos as demandas burocrático-administrativas da pós-graduação e paciência.

A todos aqueles que, como diria o cara do apartamento, só vou lembrar de mencionar um dia depois de entregar a dissertação já revisada.

Ao Colegiado da Pós Graduação pelo micro de última hora sem o qual ainda estaria tratando os Gigabytes de dados coletados para este trabalho. Finalmente agradeço Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela bolsa sem a qual teria sido impossível realizar este trabalho.

RESUMO

Neste trabalho investigamos a dinâmica de agregação de partículas magnéticas em amostras de ferrofluido aquoso (EMG708, Ferrotec Corp.) quando aplicamos um campo magnético a elas. Estas partículas são compostas de vários núcleos de magnetita que têm um diâmetro máximo de 10 nm, enquanto o diâmetro efetivo da partícula composta é 60 nm. De acordo com modelos teóricos o crescimento da massa e do comprimento longitudinal dos agregados obedecem leis de potência no tempo. Usamos uma montagem de Espalhamento de Luz a Baixos Ângulos (ELBA) para determinar os expoentes cinéticos e a taxa de agregação longitudinal assim como o comprimento e a dimensão fractal dos agregados.

Além da ELBA usamos outras técnicas para caracterizar as amostras: correlação de fótons, densitometria, espectrofotometria, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de elementos. A MEV e a análise de elementos foram realizadas pelo Doutor Alvaro Teixeira na Division of Engineering and Applied Science da universidade de Harvard. As demais análises foram realizadas do Departamento de Física da UFMG. Pelo uso dessas técnicas também determinamos o coeficiente de absorção por massa para o ferrofluido EMG708 e a proporção entre a massa de surfactante e a massa de magnetita das partículas compostas.

Verificamos que o processo de agregação possui dois regimes e que o segundo regime é mais acelerado. Sobre a taxa de agregação, obtivemos somente a taxa de agregação longitudinal para o primeiro regime como função do campo magnético e da concentração. Observamos uma mudança da estrutura fractal em um tamanho específico do agregado o qual depende da concentração da amostra.

ABSTRACT

In this work we investigate the aggregation dynamics of magnetic particles in water based samples of ferrofluid (EMG708, Ferrotec Corp.) upon the application of a uniform magnetic field on them. These particles are composed of several core of magnetite which have maximal diameter of 10 nm, while the effective diameter of the composed particle is 60 nm. According to theoretical models the mass and the longitudinal size of the aggregate obey a power law growth in time. We use small angle light scattering (SALS) experiments to determine the kinetic exponents and rate of longitudinal aggregation besides the length of aggregates and their fractal dimension.

Moreover SALS we use others techniques to characterize the samples: photon correlation, densitometry, spectrophotometry, scanning electron microscopy (SEM) and elemental analysis. The SEM and the elemental analysis were realized by Doctor Alvaro Teixeira in the Division of Engineering and Applied Science of the Harvard University. The remaining analyses were realized on the Departamento de Física in the Universidade Federal de Minas Gerais. By use of these techniques we also determine the mass absorption coefficient for EM708 ferrofluid and the proportion between the surfactant and the magnetite masses composing the magnetic particles.

We verify that the aggregation process has two regimes and the second regime is most accelerated. About the aggregate rate, we obtain only the longitudinal aggregate rate for the first regime as function of the magnetic field and the concentration. We observe a change of the fractal structure at specified length of the aggregate which depend of the concentration of the sample.

Nomenclatura

<i>Símbolo</i>	Uso
α	Ângulo entre os centros de dois dipolos; polarizabilidade da partícula composta (supostamente isotrópica); expoente cinético associado à agregação longitudinal.
β	Expoente cinético associado à agregação longitudinal.
γ	Ângulo entre a direção de incidência do feixe do laser e a normal à superfície do porta-amostras.
Γ	Taxa de agregação (ou colisão); número de agregações (ou colisões) por segundo.
δ	Projeção do comprimento de uma cadeia de surfactante ao longo da reta que une dois dipolos.
ε	Coefficiente de extinção molar; coeficiente de extinção por massa.
ζ	Concentração superficial de moléculas de surfactantes absorvidas por um núcleo de magnetita.
η	Viscosidade do líquido carreador.
θ	Ângulo entre o campo aplicado e o dipolo induzido da partícula composta; ângulo de espalhamento.
λ	Razão entre a energia de interação de dois dipolos e a energia térmica; comprimento de onda da luz.
μ_0	Permeabilidade magnética do vácuo.
ξ	Coefficiente de fricção.
ρ	Densidade.
σ	Largura a meia altura da lorentziana.
τ	Tempo entre duas agregações (colisões).
ϕ	Fração volumétrica; ângulo que indica a região proibida para um bastão universal; razão massa/massa usada no processo de preparação de amostras.
ω	Parâmetro de ajuste que, junto com o raio do orifício de calibração, dá a escala entre as lorentzianas como função dos vetores de onda de espalhamento e dos píxeis.
A	Constante de Hamaker; amplitude da luz espalhada; absorvância.
a	Raio da partícula composta.
d	Diâmetro da partícula composta.
D	Coefficiente de difusão.
D_f	Dimensão fractal.
E_{dd}	Energia de interação entre dipolos.
E_{dH}	Energia de interação campo externo-dipolo.
E_f	Energia de repulsão por unidade de área.
E_R	Energia de repulsão integrada numa esfera.
g	Aceleração da gravidade.
H	Campo magnético externo aplicado.
h	Altura.
I	Intensidade detectada.
I_0	Intensidade inicial do laser.
I_0'	Intensidade inicial espalhada pela fenda ou agregado.
I_S	Intensidade espalhada por uma partícula.
k_B	Constante de Boltzmann.
l	Comprimento de um agregado; grandeza adimensional que é a razão entre a distância entre as superfícies de duas partículas e a distância que une os centros das partículas (Seção 1.3).
$l(t)$	Comprimento do agregado como função do tempo.

$\langle l(t) \rangle$	Tamanho médio dos agregados ao longo do tempo.
l_c	Comprimento crítico; que é o comprimento no qual o regime de agregação; como função do tempo; muda.
l_f	Comprimento no qual a dimensão fractal do sistema muda.
L	Comprimento de uma fenda.
m	Modulo do momento de dipolo magnético; número de agregação total; massa.
$m(t)$	Número de agregação total; como função do tempo.
$\langle m(t) \rangle$	Número de agregação médio ao longo do tempo.
m_c	Massa crítica, ou seja, a massa na qual o regime de agregação, como função do tempo, muda.
m_f	Massa na qual a dimensão fractal do sistema muda.
M	Magnetização.
n	Índice de refração.
$n(l)$	Distribuição de tamanho de agregados.
n_i	Número de agregados com i partículas.
$\langle n_a \rangle$	Número médio de agregados no volume de espalhamento.
n_p	Número de píxeis.
P	Peso, Polarização.
r	Raio do círculo, no plano da CCD centrado no que seria o ponto de incidência do feixe incidente, distância entre os centro de dois dipolos.
R	Distância do agente espalhador até o detector; raio do orifício de calibração; módulo do vetor que localiza o centro de massa de uma molécula.
s	Distância entre as superfícies de dois dipolos ao longo da direção que une os centros.
S	Fator de estrutura.
t	Tempo; variável adimensional que relaciona o comprimento da cadeia de surfactante; ao longo da direção que une os centros de duas partículas; com a distância entre os centros das partículas.
$t_{mC}; t_{lC}$	Tempo crítico; que é o tempo em que o regime de agregação relacionado a massa (ou o comprimento) muda.
T	Temperatura; transmitância.
V	Volume.
W	Trabalho.

Siglas

AFM	Atomic Force Microscopy
CCD	Charge Coupled Device
Cryo-TEM	Cryogenic-TEM
DEAS	Division of Engineering and Applied Science (Harvard)
DLA	Diffusion Limited by aggregation
DLS	Dynamic Light Scattering
ELBA	Espalhamento de luz a baixos ângulos
MEV	Microscopia eletrônica de Varredura
MPE	Magnetic Prolate Aggregate
SALS	Small Angle Light Scattering
SANS	Small Angle Neutron Scattering
SAXS	Small Angle X-Ray Scattering
SEM	Scanning Electronic Microscopy
SLS	Static Light Scattering
TEM	Transmission Electronic Microscopy

Índice

Introdução.....	1
1 – Ferrofluidos Magnéticos.....	2
1.1 Estabilidade perante um campo gravitacional constante.....	4
1.2 Estabilidade perante um gradiente de campo.....	5
1.3 Estabilidade perante a aglomeração espontânea.....	6
1.4 Precauções quanto às forças coagulantes de van der Waals.....	7
1.5 Elipsóides magnéticos alongados.....	9
2 – Agregação.....	11
2.1 Agregação de partículas em fluidos magnéticos.....	12
2.2 Leis de potência.....	14
3 – Intensidade Luminosa Espalhada.....	15
3.1 Espalhamento por um agregado.....	15
3.2 Distribuição de tamanho dos agregados.....	17
3.3 Distribuição de intensidades.....	19
4 – Montagem Experimental.....	22
4.1 Escolha dos componentes.....	23
4.2 Disposição dos componentes.....	24
4.3 A óptica da montagem.....	26
4.4 Caracterização do campo magnético.....	27
4.5 Bancada óptica.....	29
5 – Aquisição, Formatação, Análise dos Dados e Resultados.....	31
5.1 Densitometria.....	31
5.2 Espectrofotometria.....	32
5.3 Correlação de fótons e espalhamento estático de luz.....	35
5.4 Microscopia eletrônica de varredura e análise de elementos.....	35
5.5 Espalhamento de luz a baixos ângulos.....	36
5.5.1 Amostras.....	36
5.5.2 Aquisição de dados.....	37
5.5.3 Formatação dos dados.....	39
5.5.4 Obtenção dos parâmetros de interesse.....	41
5.5.5 Dados e resultados.....	48
6 – Conclusão.....	54
Apêndice A.....	55
A.1.....	55
A.1.1.....	55
A.1.2.....	56

A.1.3.....	56
A.2	58
A.2.1.....	58
A.2.2.....	60
A.3	62
Apêndice B.....	63
B.1.....	63
B.2.....	63
B.3.....	64
Apêndice C.....	65
Referências.....	66

Índice de Figuras

1.1	Interação entre dipolos: (a) Representação de dois dipolos magnéticos e do vetor separação e dos ângulos entre estes eles. (b) Situação onde a energia de interação é mais forte: todos os dipolos paralelos.	6
1.2	(a) Partícula magnética recoberta por várias cadeias que estão fixadas na partícula através de seu único grupo polar que fora absorvido pela superfície; (b) Partícula magnética estabilizada por uma única macromolécula que possui vários grupos polares ao longo de seu comprimento.	8
1.3	(a) Bastão numa dobradiça universal; (b) Quando a separação é muito grande entre as dobradiças todas as orientações são possíveis para o bastão; (c) Para separações menores que o dobro do comprimento do bastão existe uma região proibida para o ângulo polar correspondente a metade do ângulo indicado na figura.	8
1.4	Imagens obtidas por microscopia de força atômica para uma amostra de ferrofluido aquoso.	10
2.1	Ângulos entre os momentos de dipolos e o campo aplicado.	13
3.1	Vetor de onda de espalhamento definido a partir da diferença entre a direção da luz incidente e a da luz espalhada.	16
3.2	Correspondência entre vetor de onda difratado e o espalhado.	16
3.3	À esquerda fotografia obtida por microscopia óptica do orifício usado para calibração. À direita a imagem da borda do orifício sobreposta a uma circunferência.	20
3.4	A curva com os pontos corresponde à intensidade da luz difratada através do orifício de calibração e o ajuste de acordo com a Equação (3.19).	20
4.1	(a) Esquema de um conjunto de anéis de fotodiodos. (b) Esquema da região sensível de uma câmera.	23
4.2	Óptica envolvida na montagem experimental com as respectivas posições dos componentes.	24
4.3	(a) Reflexões múltiplas na parede do porta-amostras. (b) Porta amostras girado para evitar que o feixe resultante das múltiplas reflexões fosse na direção de observação.	25
4.4	Disposição dos componentes ópticos.	26
4.5	Diversos formatos das pontas de ferro doce que foram usadas no eletroímã e a configuração do campo correspondente a cada uma.	28
4.6	Montagem experimental, vista lateral.	30
4.7	Montagem experimental, vista superior.	30
5.1	Imagens de microscopia eletrônica de varredura do fluido magnético EMG708 para diferentes alturas do pote. As imagens (b), (c) e (d) usaram uma 19kV como tensão de aceleração. A amostra (a) usou 15kV. Barras indicadas correspondem a 100 nm.	35
5.2	Exemplo de gráfico da intensidade da radiação emitida pela amostra quando excitada pelo feixe de elétrons em unidades arbitrárias em função da energia de transição.	36
5.3	Exemplos de espalhamento (a) homodino e (b) heterodino.	37
5.4	Fluxograma do processo de aquisição de imagens do experimento. Como dissemos a câmera simplesmente procurava e executava os scripts que controlavam desde a duração da medida até a área de interesse a ser usada.	39

5.5	Imagens agrupadas ao longo do tempo e exemplos de perfis um dos quais indica um decaimento da intensidade após certo instante de tempo.	40
5.6	(a) Exemplo de distribuição de intensidades se ajustando muito bem a uma Lorentziana. Exemplo de distribuição em que o ajuste Gaussiano falha nos extremos; (b) Exemplo de distribuição que destoa tanto do ajuste Gaussiano quanto do Lorentziano; (c) Exemplo em que o comportamento intermediário entre os ajustes se torna evidente.	41
5.7	Gráfico da evolução do comprimento da cadeia ao longo do tempo.	42
5.8	Exemplo de gráfico da massa de um agregado, unidades arbitrárias, versus o tempo.	43
5.9	Exemplo de gráfico da massa do agregado em unidades arbitrárias em função de seu comprimento, dado em microns.	44
5.10	Exemplo de gráfico do comprimento em função do tempo para vários campos aplicados.	45
5.11	Exemplo de gráfico da evolução temporal da massa para vários campos aplicados. Os valores das massas foram multiplicados por constantes facilitar a visualização dos regimes. Tais constantes foram escolhidos com base na Figura 5.10.	46
5.12	Exemplo de gráfico da massa em função do comprimento. Os valores das massas foram multiplicados por valores arbitrários como na Figura 5.11.	46
5.13	Gráfico do comprimento normalizado em função do tempo para várias amostras submetidas a um mesmo campo.	47
5.14	Gráfico do comprimento, dado em microns, em função da massa para várias amostras submetidas a um mesmo campo.	47
5.15	Gráfico da dimensão fractal para o primeiro e o segundo regime para amostras de diferentes concentrações submetidas a diferentes campos.	51
5.16	Gráfico do comprimento em que o agregado muda de dimensão fractal em função da concentração para vários campos.	51
5.17	Gráfico da taxa de agregação longitudinal em função da concentração para vários campos.	52
A.1	Feixe de radiação monocromática atravessando uma amostra.	55
A.2	Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda para várias concentrações.	57
A.3	Gráfico da absorbância em função da concentração (massa relativa) para o comprimento de onda de 633 nm.	57
A.4	Intensidade total multiplicada pelo seno do ângulo de observação em função do quadrado do vetor de espalhamento.	59
A.5	Diâmetro efetivo em função do vetor de onda.	60
A.6	Bancada óptica com laser, goniômetro e válvula fotomultiplicadora.	61
A.7	Esquema do microscópio usado na técnica SEM.	62
A.8	Esquema mostrando a Influência da quantidade de elétrons e da tensão de aceleração na nitidez de imagens adquiridas por SEM. Na parte inferior temos como exemplo uma fotografia de grãos de toner sendo que (a) foi obtida usando uma baixa tensão de aceleração e (b) alta tensão de aceleração.	62

Índice de Tabelas

4.1	Valores calculados e medidos para as distâncias dos componentes ópticos.	26
5.1	Técnicas utilizadas e as informações que cada uma fornece.	31
5.2	Amostras preparadas.	34
5.3	Dados sobre a evolução temporal do comprimento médio do agregado.	48
5.4	Dados sobre a evolução temporal da massa do agregado.	49
5.5	Estudo da dimensão fractal (D_f) do sistema. Também estão listados os parâmetros m_f e l_f	50
B.1	Unidades e fatores de conversão entre unidades gaussianas e o unidades do Sistema Internacional.	63
B.2	Equações e fatores de conversão entre as equações no Sistema Internacional e no Gaussiano (grandezas relacionadas à eletricidade).	64
B.3	Equações e fatores de conversão entre as equações no Sistema Internacional e no Gaussiano (grandezas relacionadas ao magnetismo).	64
B.4	Equações e fatores de conversão entre as equações no Sistema Internacional e no Gaussiano (Equações de Maxwell em meios materiais).	64
C1	Dados sobre a magnetita.	65

Introdução

Este trabalho tem por objetivo estudar o processo de agregação de partículas magnéticas em amostras de ferrofluido, processo este que será induzido pela aplicação de campos magnéticos externos uniformes. Um fluido magnético (também conhecido como ferrofluido) é uma dispersão de partículas magnéticas imersas em um líquido carreador. Do ponto de vista físico-químico, importantes restrições se aplicam para a estabilização destas dispersões: a) A superfície das partículas deve ser tratada (com surfatantes ou adição de grupos ionizáveis) contra as atrações coagulantes de van der Waals; e b) O tamanho das partículas é limitado por efeito de termo-sedimentação a cerca de 10nm para partículas de magnetita pura (Fe_3O_4).

Neste trabalho o fluido magnético utilizado é uma amostra de ferrofluido comercial (Ferrofluidics/Ferrotec EMG708) contendo partículas com diâmetro de 60nm e compostas de grãos de magnetita e surfatante dispersas em água. Quando aplicamos ao ferrofluido um campo magnético, os momentos de dipolo induzidos nas partículas interagem entre si e essas formam cadeias seguindo um processo de agregação limitada por difusão. Tais cadeias desaparecem logo após a desativação do campo externo. Usamos espalhamento de luz a baixos ângulos para investigar a dinâmica de crescimento dos agregados ao longo do tempo. Utilizamos como parâmetros controláveis a intensidade do campo aplicado e a concentração da amostra.

A intensidade espalhada a baixos ângulos é proporcional ao número de agregação médio, $\langle m \rangle$, ou seja, à massa do agregado. Este parâmetro poderia ser obtido por um sensor puntiforme como uma válvula fotomultiplicadora. Utilizando uma câmara CCD como detector bidimensional, também obtivemos o número de agregação longitudinal médio que está relacionado ao comprimento médio do agregado, $\langle l \rangle$, que foi obtido através da largura da curva da distribuição de intensidades em função do módulo do vetor de onda de espalhamento, q .

A partir destes dados, investigados ao longo do tempo, analisamos as taxas de agregação como função do campo aplicado e da concentração. Também realizamos uma série de caracterizações por espectrofotometria, correlação de fótons das amostras de ferrofluido, obtendo os diâmetros efetivos de suas partículas e suas concentrações. Estabelecemos um coeficiente de extinção a partir do qual podemos saber a concentração de magnetita numa diluição de fluido magnético bastando para tal uma medida da absorbância da amostra. Contamos com a colaboração do DEAS através do Doutor Alvaro V. Teixeira que usou as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de análise de elementos para caracterizar uma amostra de fluido magnético.

Capítulo 1 – Fluidos Magnéticos

"Assim como quando uma criança é trazida à luz do ventre de sua mãe, ela adquire respiração e certa atividade animal (...) um pedaço de ferro (...) quando retorna de uma condição aquecida para sua temperatura natural, se impregna de certa verticidade (...)"

(De Magnete, William Gilbert of Colchester)

No fragmento acima, Gilbert (1544-1603) comenta o fato de que a partir de certa temperatura um pedaço de ferro não apresenta *verticidade* (que era o termo usado na época para designar o que chamamos de magnetização atualmente), mas se é permitido a esse pedaço de ferro retornar à temperatura ambiente ele recupera tal propriedade; Gilbert concluiu isso após analisar as barras de ferro em brasa nas ferrarias inglesas do século XVI. A temperatura na qual um material perde suas propriedades magnéticas é conhecida como temperatura de Curie e, teoricamente, é possível um material cuja temperatura de Curie seja tão grande que ultrapasse seu ponto de fusão. Neste caso, teríamos realmente um líquido ferromagnético e não fluidos paramagnéticos como é o caso das suspensões coloidais que aqui utilizamos. Embora teoricamente plausível, até hoje não se encontrou um material que apresentasse uma temperatura de Curie tão elevada que permitisse a obtenção de um líquido ferromagnético.

Nos fluidos magnéticos, particularmente nos ferrofluidos, encontramos suspensões homogêneas de nano partículas de material ferromagnético ou paramagnético (principalmente óxidos de cobalto, ferro e níquel), geralmente estabilizadas por meio de *surfatantes* e suspensas num *líquido carreador*. A estabilização pode ser também alcançada por repulsão coulombiana, incorporando cargas à superfície das partículas, o que dispensa o uso de surfatantes. O tipo de magnetização das nano partículas, sejam elas ferro ou paramagnéticas, depende da energia de anisotropia destas, ou seja, o dipolo das partículas depende do seu tamanho. Partículas de magnetita menores do que 7 nm de diâmetro podem ser consideradas paramagnéticas à temperatura ambiente por apresentarem um único domínio magnético.

Na Seção 1.1 determinamos o tamanho do diâmetro máximo para o qual as partículas são estáveis quanto à deposição devido à ação de um campo gravitacional. Na Seção 1.2 lidamos com a estabilidade perante um gradiente de campo magnético. Na Seção 1.3 tratamos da questão da estabilidade quanto à atração dipolo-dipolo entre as próprias partículas e, finalmente, na Seção 1.4 lidamos com as precauções quanto às forças coagulantes de van der Waals.

Neste trabalho o fluido usado é um ferrofluido comercial Ferrofluidics/Ferrotec EMG708 cujas partículas são de magnetita e o líquido carreador é a água. Para esse ferrofluido a estabilização foi obtida através do uso de surfatantes desconhecidos. Estamos interessados, especificamente, em estudar a agregação de pequenos agregados compostos das pequenas partículas menores citadas acima quando submetemos uma amostra de fluido magnético a um campo magnético externo uniforme.

Denominamos o modelo no qual a entidade fundamental é constituída de diversos núcleos estabilizados de magnetita, por: Elipsóides Magnéticos

Alongados (*Magnetic Prolate Ellipsoids*). Este modelo baseia-se na análise de experimentos realizados independentemente que incluem espalhamento de Raios-X a Baixos Ângulos, espalhamento de nêutrons a baixos ângulos, espalhamento dinâmico de luz, espalhamento estático de luz, microscopia de força atômica, microscopia eletrônica de transmissão e crio-microscopia de transmissão eletrônica. Estas técnicas serão mencionadas na Seção 1.5. Também fizemos medidas de massa absoluta para o soluto numa amostra de ferrofluido (núcleo de magnetita e surfatante) e medidas puramente da massa dos núcleos. Essa análise densitométrica também contribuiu para a elaboração do modelo MPE e está descrita na Seção 5.3.

Um fator dominante quanto à agregação é a magnetização que, por sua vez, é proporcional ao tamanho das partículas. Uma vez que a energia de interação magnética cresce com o volume das partículas espera-se que a agregação seja maior para partículas grandes. Por isso é fácil agregar lipossomos que contêm ferrofluido em seu interior conforme ref. [A-08].

Embora sejam conhecidos desde a década de 30^[1], os fluidos magnéticos de uso geral na atualidade são fruto das descobertas da década de 60, época em que houve um grande interesse em converter calor em trabalho sem a utilização de partes mecânicas. Seu campo de aplicação ainda está em expansão e podemos citar seu uso na área da saúde (válvulas cardíacas, transporte de medicamentos pelo corpo^[2], rastreador de vacinas inteligentes e da própria corrente sanguínea^[3]), na indústria automobilística (sistema de amortecimento inteligente), e na indústria de eletro-eletrônicos e de informática (selante de discos rígidos, dissipador térmico).

As perspectivas são mais promissoras ainda quando levamos em conta associações entre os fluidos magnéticos e outros materiais como, por exemplo, ferrogéis^[4] que são géis impregnados de ferrofluido e que respondem a estímulos magnéticos contraindo-se e se expandido conforme a intensidade e a localização do campo aplicado. Essa resposta ao campo magnético abriu margem para especulações sobre o uso de ferrogéis como atuadores magneto-mecânicos^[5] ou mesmo próteses musculares.

[1] Bitter, F.
1931 - On inhomogeneities in the magnetization of ferromagnetic materials. Phys. Rev. 38, página 1903.
Elmore, W. C.:
1938 - Ferromagnetic colloids for studying magnetic structures. Phys. Rev. 54 (4), páginas 309-10.
1938 - The magnetization of ferromagnetic colloids. Phys. Rev. 54(12), páginas 1092-5.

[2] Magnetic Targeted Drug Delivery – Dissertação apresentada por Jeffrey H. Leach perante a Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, fevereiro de 2003.

[3] Newbower, R. R., 1972. A new technique for circulatory measurements employing magnetic fluid tracers. Biomedical Symposium, San Diego, 1972.

[4] Scattering from dilute ferrofluid suspensions in soft polymer gels - AV Teixeira, Morfin, F Ehrburger-Dolle, C Rochas, E Geissler, P. Licinio, P. Panine- Physical Review E, 2003;

[5] Constitutive Modeling of Active Polymers – Dissertação apresentada por Scott V. Therkelsen perante o MIT, fevereiro de 2005.

1.1 Estabilidade perante um campo gravitacional constante

Denotemos por V_E o volume da esfera

$$V_E = \frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{1}{6}\pi d^3, \quad (1.1)$$

onde $d = 2R$ é o diâmetro da esfera. O peso P do núcleo de magnetita é

$$P_{Magnetita} = m_{Magnetita}g = \rho_{Magnetita}V_{Esfera}g = \frac{1}{6}\pi d^3 \rho_{Magnetita}g, \quad (1.2)$$

onde g é a aceleração da gravidade, em m/s^2 , e m denota massa, em Kg, e ρ denota densidade (dada em Kg/m^3). O empuxo equivale ao peso do líquido deslocado

$$P_{Solvente} = m_{solvente}g = \rho_{solvente}V_{Esfera}g = \frac{1}{6}\pi d^3 \rho_{solvente}g. \quad (1.3)$$

Logo a energia potencial associada ao núcleo de magnetita será

$$E_{Potencial} = g(\Delta\rho \cdot \frac{1}{6}\pi d^3)h, \quad (1.4)$$

onde h é a altura a partir do nível em que a energia potencial vale zero, dada em metros, e $\Delta\rho$ é a diferença entre a densidade da magnetita e a do líquido carreador. Consideremos a energia térmica ao longo da direção vertical

$$E_{Térmica} = \frac{1}{2}k_B T, \quad (1.5)$$

onde T é a temperatura, em Kelvin, e k_B é a constante de Boltzmann ($\sim 1,38 \times 10^{-23}$ J/K).

Caso a energia térmica supere a energia potencial, então o fluido será estável quanto ao campo gravitacional. Quanto ao surfatante (constituído em geral por cadeias orgânicas leves) deve ser considerado junto aos núcleos de magnetita na constituição das partículas magnéticas independentes. Assim também contribui para a estabilidade gravitacional do fluido, reduzindo a densidade das partículas, inclusive permitindo que partículas maiores não sedimentem. A expressão para o diâmetro máximo quando levamos em conta apenas o campo gravitacional é

$$\frac{1}{2}k_B T > \frac{\pi d^3}{6} \Delta\rho \cdot hg \Rightarrow d < \left(\frac{3k_B T}{\Delta\rho \cdot \pi h g} \right)^{1/3}. \quad (1.6)$$

Considerando o sistema de partículas de magnetita ($\rho_{magnetita} = 5.180$ Kg/m^3) dispersas em água ($\rho_{\text{água}} = 1.000$ Kg/m^3) e: $h = 5$ cm, $T = 298\text{K}$, $g = 10$ m/s^2 temos, pela Equação 1.6, que o diâmetro deverá ser menor que 12 nm.

1.2 Estabilidade perante um gradiente de campo

Desta vez lidaremos com a relação entre a energia magnética devido a um campo não uniforme, dada por $E_{dH} = \mu_0 MVH$ onde M é a magnetização e H é o módulo da indução magnética que tende a mover as partículas para as regiões de campo mais intenso, e a energia térmica ($k_B T$). A agitação térmica faz com que as partículas visitem todos os pontos do fluido concorrendo, assim, com o movimento na direção do campo mais intenso. A energia magnética envolvida no deslocamento de uma partícula é igual ao trabalho reversível realizado pelo campo para movê-la. Consideremos que a partícula saia de um ponto dentro do fluido onde o campo é H (posição $s = s_1$) até um ponto $s = s_0$ fora da região de influência do campo magnético ($H = 0$). O trabalho será dado por

$$E_{Hd} = W = \int_{s_1}^{s_0} F_H ds = - \int_{s(H)}^{s(0)} \frac{dE_H}{ds} ds = - \int_{s(H)}^{s(0)} \mu_0 MV \frac{dH}{ds} ds \approx \mu_0 MVH, \quad (1.7)$$

onde F_H é o módulo da força magnética e E_H é energia magnética.

Concorrendo com a energia magnética temos a energia térmica proporcional a $k_B T$ que tende a manter as partículas aleatoriamente distribuídas. Se a energia térmica for maior que a energia magnética as partículas não migrarão para a região de campo mais intenso e o fluido permanecerá com um aspecto homogêneo. Expressando o volume em termos do diâmetro chegamos a seguinte expressão para a condição de estabilidade

$$k_B T > \mu_0 MHV \Rightarrow d < \left(\frac{6k_B T}{\pi \mu_0 MH} \right)^{1/3}. \quad (1.8)$$

Consideremos uma indução magnética intensa de $6,4 \times 10^5$ A/m (equivalente a um campo magnético 0,8 Tesla) e uma magnetização de saturação de $4,8 \times 10^4$ A/m (valor característico para o ferrofluido EMG708 à temperatura $T = 298$ K e equivalente a $6,0 \times 10^{-3}$ T), e sabendo que a permeabilidade magnética do vácuo vale $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ m Kg/s²A² temos que o diâmetro máximo a partir do qual o termo magnético torna-se importante está em torno de 12,7 nm.

Outra característica físico-química que limita a concentração de partículas nas regiões de campo mais intenso e contribui para a homogeneidade do fluido é a exclusão estérica (*steric hindrance* ou *steric resistance*). Devido às interações repulsivas entre as partículas, sejam elas causadas por desafinidades químicas ou disposição espacial das partículas, existe um limite superior para o número máximo de partículas por volume e este limite independe do valor do campo externo.

1.3 Estabilidade perante a aglomeração espontânea

A abordagem aqui é semelhante a das Seções anteriores: comparar a energia de atração (interação dipolo-dipolo neste caso) com a energia térmica. A energia entre dipolos é dada por

$$E_{dd} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2}{r^3} - \frac{3}{r^5} (\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{m}_2 \cdot \mathbf{r}) \right] \quad (1.9)$$

onde \mathbf{r} é o vetor separação entre os centros das partículas e \mathbf{m} o momento magnético da partícula cujo módulo é dado por^[L-09]

$$m = MV. \quad (1.10)$$

Na Figura 1.1 temos um esquema da disposição entre as partículas com indicação dos vetores.

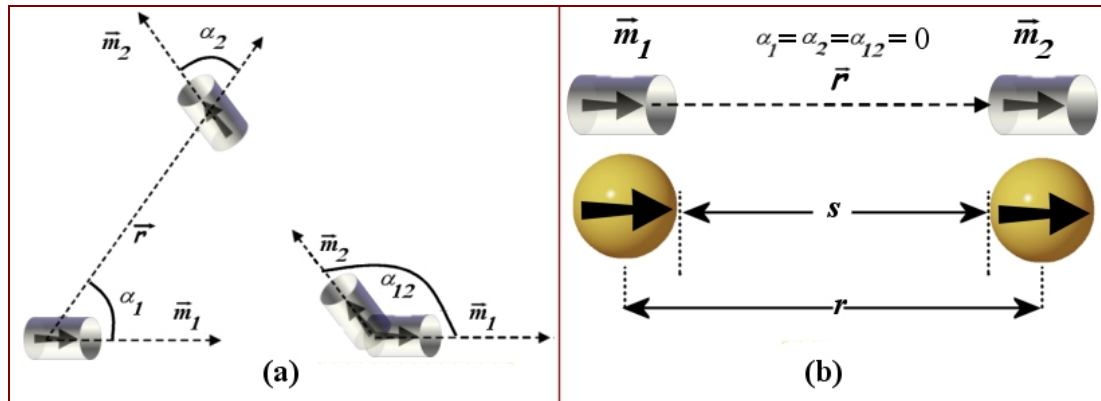


Figura 1.1: Interação entre dipolos. (a) Representação dos vetores momento magnético \mathbf{m}_1 e \mathbf{m}_2 e do vetor separação \mathbf{r} e os ângulos α_1 e α_2 entre estes vetores. (b) Situação onde a energia de interação é mais forte: todos os vetores paralelos.

A concentração usual em ferrofluidos é da ordem de 10^{23} partículas por m^3 e colisões entre as partículas são freqüentes. Uma vez que as partículas se atraem mutuamente espera-se que haja uma rápida coagulação e sedimentação. Cada partícula possui uma magnetização intrínseca, sendo assim, a energia máxima para separar duas partículas de diâmetro d será a energia quando essas partículas estiverem alinhadas conforme a Figura 1.1b.

Introduzindo a variável adimensional $l = 2s/d$ com s sendo a separação entre as superfícies das partículas ($r = s + d$) e sendo $m_1 = m_2$ e ainda $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_{12} = 0$ a expressão 1.9 poderá ser escrita como

$$E_{dd} = \frac{\pi \mu_0 M^2 d^3}{9 (l + 2)^3}. \quad (1.11)$$

Comparando as energias térmicas e do tipo dipolo-dipolo quando as partículas estão em contato ($l = 0$) a condição para não ocorrer agregação é dada por

$$k_B T > \frac{\pi}{72} \mu_0 M^2 d^3 \Rightarrow d < \left(\frac{72}{\pi} \frac{k_B T}{\mu_0 M^2} \right)^{1/3}. \quad (1.12)$$

Substituindo os valores já usados para a magnetização temos que o diâmetro máximo está em torno de 32 nm.

1.4 Precauções quanto às forças coagulantes de van der Waals

As forças de van der Waals aparecem espontaneamente entre quaisquer partículas e surgem devido à interação quântica causada pelas flutuações na nuvem eletrônica de uma partícula induzindo oscilações no momento de dipolo elétrico nas outras partículas. Como o campo dipolar varia com r^{-3} seu gradiente varia com r^{-4} . Se a polarização é proporcional ao campo, e sendo este proporcional a r^{-3} então a força envolvida será proporcional a r^{-7} e portanto a energia será proporcional a r^{-6} . Este expoente remete ao modelo de London que trata deste problema de interação entre as partículas. No caso de London o modelo foi desenvolvido assumindo partículas pontuais.

A teoria de London foi estendida por Hamaker^[6] para que ela pudesse ser aplicada a esferas. Ele obteve a seguinte expressão

$$E_w = -\frac{A}{6} \left[\frac{2}{l^2 + 4l} + \frac{2}{(l+2)^2} + \ln \left(\frac{l^2 + 4l}{(l+2)^2} \right) \right], \quad (1.13)$$

onde A é a constante de Hamaker e é calculada a partir das propriedades dielétricas da partícula e do meio. Para partículas de Fe, Fe₂O₃ ou Fe₃O₄ dispersas em hidrocarboneto encontramos, de acordo com a literatura, um valor para esta constante em torno de 10⁻¹⁹ N.m. Para distâncias suficientemente grandes a teoria de Hamaker recupera a expressão de London (energia proporcional a r^{-6}) para distâncias curtas, nas quais não podemos mais aproximar as esferas por pontos, temos que a energia cai linearmente com a distância. Tendo em vista o limite para curtas distâncias precisamos impedir que as partículas entrem em contato. É neste ponto que surge a necessidade da presença de algum agente que impeça as partículas de se aproximarem além de uma distância mínima. Trata-se, pois, de uma estabilização estérica.

No caso do ferrofluido usado aqui, acreditamos que o surfatante que é uma cadeia de caráter apolar que possui uma *cabeça* polar que adere, fisicamente ou quimicamente, à superfície do núcleo de magnetita (Figura 1.2a).

[6] Foundation Of Colloid Science; volume 1; Robert J. Hunter; Oxford Science Publications; 1989. Seção 4.4.

Alternativamente poderíamos ter uma longa cadeia que possui vários grupos polares ao longo do seu comprimento os quais aderem-se ao núcleo (Figura-1.2b). Contudo, lidaremos somente com o primeiro caso. O restante da molécula, a *cauda*, deverá ter um caráter apolar semelhante ao do líquido carreador criando, assim, uma camada que torna compatível as fases que normalmente seriam imiscíveis ou de afinidades opostas.

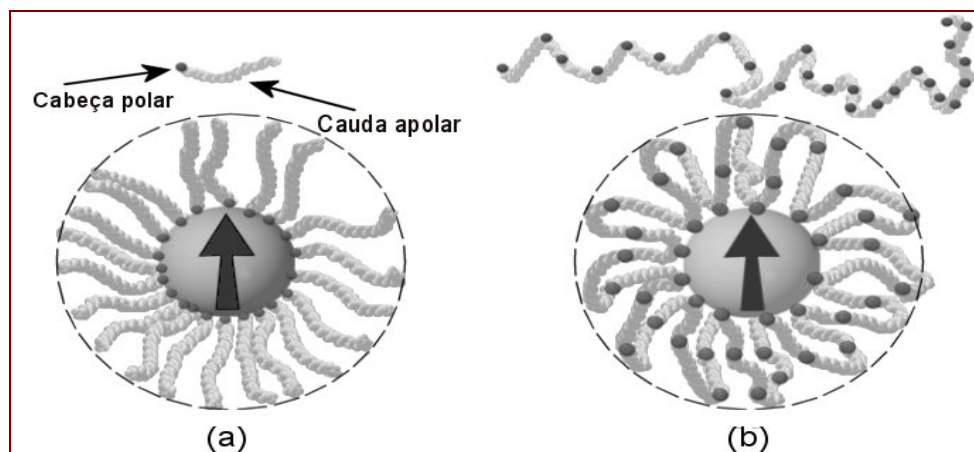


Figura 1.2: (a) Várias cadeias recobrem a partícula, essas cadeias estão fixadas na partícula através de seu único grupo polar que fora absorvido pela superfície; (b) Uma macromolécula que possui vários grupos polares ao longo de seu comprimento, muitos destes grupos aderem à superfície de forma a recobri-la.

Mackor^[7] tratou o problema de repulsão estérica considerando a abordagem da mecânica estatística para um bastão rígido fixado numa dobradiça universal a qual permite que ele gire em todo um hemisfério conforme mostrado na Figura-1.3. Ele assumiu que a cabeça polar diluiu-se na superfície da partícula de forma que a cauda pudesse varrer todo o hemisfério sob influência dos movimentos térmicos.^[L-01]

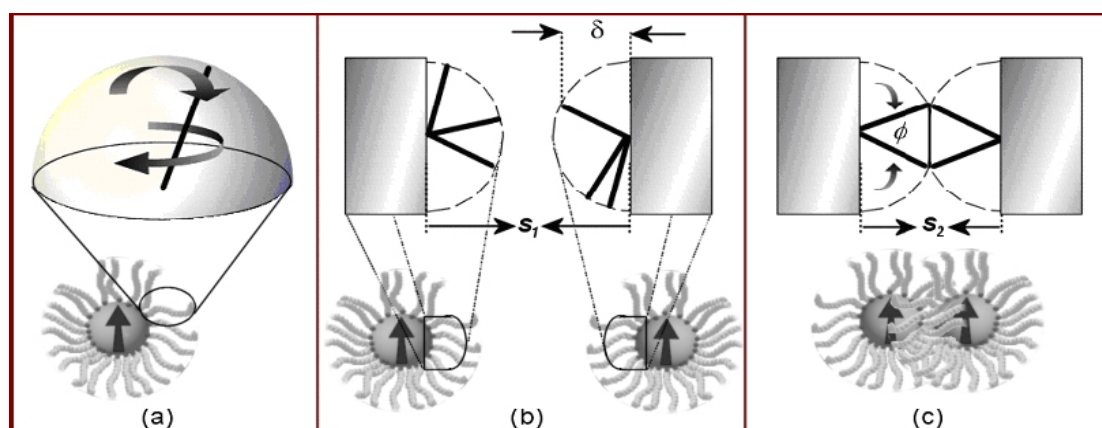


Figura 1.3: (a) Bastão numa dobradiça universal; (b) Quando a separação é grande todas as orientações são possíveis para o bastão; (c) Para separações menores que o dobro do comprimento do bastão existe uma região proibida para o ângulo polar correspondente a metade do ângulo ϕ indicado.

^[7] Mackor, E. L. 1951. A theoretical approach of the colloidal-chemical stability of dispersions on hydrocarbons. J. Colloid Sci. 6,492-5.

Para uma superfície plana a expressão obtida por Mackor para a razão entre a energia repulsiva e a energia térmica foi

$$\frac{E_f}{k_B T} = \begin{cases} \xi(1 - s/2\delta) & \text{se } (s/2\delta) \leq 1 \\ 0 & \text{se } (s/2\delta) \geq 1 \end{cases} \quad (1.14)$$

na qual ξ é a concentração superficial de moléculas absorvidas, E_f é a energia de repulsão por unidade de área, δ é o comprimento da cauda da molécula absorvida e s continua sendo a separação entre as superfícies.

Quando a expressão (1.14) é integrada para um par de esferas vizinhas, de diâmetro d , obtém-se

$$\frac{E_R}{k_B T} = \frac{\pi d^2 \xi}{2} \left[2 - \frac{l+2}{t} \ln \left(\frac{1+t}{1+l/2} \right) - \frac{l}{t} \right], \quad (1.15)$$

em que $t = 2\delta/d$ e $l = 2s/d$. Para uma cobertura densa existe um limite máximo para a energia de repulsão dado por:^[1] $(E_R/k_B T)_{\max} = \pi d^2 \xi/2$, que numericamente equivale à metade do número de moléculas absorvidas por toda a superfície da partícula. Suponhamos que estamos lidando com a configuração esquematizada na Figura 1.2a. Se cada molécula absorvida na superfície de uma partícula de 10 nm de diâmetro ocupa uma área de $1 \times 0,5 \text{ nm}^2$ teremos, de acordo com a Eq. (1.15) $(E_R/k_B T)_{\max} = 314$ sendo assim é necessário cerca de 628 moléculas de surfatante para cobrir toda a partícula.

Quando são somadas algebricamente a contribuição das energias atrativas de van der Waals, da energia magnética entre os dipolos e da energia de repulsão estérica teremos a curva de interação líquida. É através da análise desta curva que efetivamente determina-se o diâmetro máximo que a partícula pode ter sem haver agregação. Encontramos vários trabalhos na literatura (Ref. L-05, por exemplo) apresentando esta curva de interação líquida e, em geral, encontra-se o diâmetro da ordem de 10 nm.

Capítulo 2 – Agregação

“(…) pouco a pouco, com o vover dos séculos, produziu-se uma mudança: manifestou-se uma lei de atração, à qual obedeceram os átomos outrora errantes;(…) e formaram esses agregados nebulosos de que estão semeadas as profundezas do céu.”

(Da Terra à Lua, viagem direta em 97 horas e 20 minutos, Júlio Verne.)

Um grande número de processos tecnológicos se baseia na formação de *clusters* em diversos regimes como *agregação*, *coagulação*, *floculação* e *polimerização*. Até o momento, entretanto, nossa compreensão da física básica de tais processos é relativamente limitada em comparação com a dos fenômenos de equilíbrio.^[A-01]

No processo de coagulação, que ocorre apenas em sistemas fluidos, as partículas se unem e quando entram em contato uma com a outra formam uma partícula maior (coalescência). Trata-se de um processo irreversível: uma vez em contato as partículas perdem sua individualidade. Diferentemente do que ocorre no processo de coagulação na agregação as partículas se unem, mas ainda são entidades distinguíveis. As forças atuantes são em geral de natureza física (forças de van der Waals, iônicas ou dipolares), e o processo pode ser reversível. A polimerização é um nome reservado para o crescimento de moléculas por ligações químicas covalentes sendo assim trata-se de outro processo irreversível. A flocculação é um caso particular da agregação em que os agregados se tornam macroscópicos e eventualmente sedimentam ou ficam na superfície. É no processo de agregação, que concentraremos nossa atenção.

A dinâmica de processos de agregação ao longo do tempo são influenciada por uma série de fatores tais como a concentração das partículas, o tamanho (seção de choque) e a natureza destas, a temperatura, a interação entre elas próprias e entre elas e campos externos, etc. Quanto à descrição dos fenômenos de agregação, lidamos com vários modelos teóricos tais como a equação de *Smolushowski*. Taxas de colisões obtidas a partir dos experimentos quando confrontadas com a teoria mostram o quão efetivas são as colisões. São possíveis, inclusive, analogias entre as taxas de agregação com a taxa de eficiência de uma reação química. Podemos usar outras analogias entre reações químicas e os processos de agregação como, por exemplo: os reagentes de uma mesma espécie seriam as partículas ou os pequenos agregados que formariam agregados maiores, análogos aos produtos. A “reação” pode ser reversível ou não dependendo da energia de ativação do sistema. Prosseguindo na analogia poderíamos ter uma reação irreversível na qual concentração de produtos dependeria do produto da concentração dos reagentes. No nosso caso a concentração dos agregados dependerá do quadrado da concentração das partículas

$$[agregados]=k_a [partículas]^2, \quad (2.1)$$

onde os colchetes indicam concentração e k_a é a taxa constante para a reação.

Simulações de processos de agregação limitada por difusão (do inglês *Diffusion Limited Aggregation* – DLA) são relativamente simples, contudo é outra importante técnica de investigação. Consideremos um sistema no qual existe uma concentração fixa de partículas brownianas, interagentes ou não, as quais se unem irreversivelmente após um contato formando um agregado. Estes agregados iniciais e as partículas individuais continuam se difundindo e formam novos e maiores agregados aos entrarem em contato uns com os outros num processo contínuo.

Quanto às técnicas experimentais elas serão escolhidas de acordo com o tipo de sistema. Variáveis tais como o tamanho relativo da partícula com relação à radiação usada e a velocidade dos movimentos intermoleculares devem ser levadas em conta ao se escolher a técnica. No caso de movimento em meios fluidos, técnicas de espalhamento de uma forma geral são empregadas. Podemos citar, no caso de agregação em meios fluidos o espalhamento de luz a baixos ângulos (do inglês Small Angle Light Scattering - SALS), a correlação de fótons usado na referência [A-05], espalhamento de nêutrons a baixos ângulos [T-01], espalhamento de raios X a baixos ângulos [A-06] e [T-01].

2.1 Agregação de partículas em fluidos magnéticos

Na ausência de campo magnético externo os dipolos dos núcleos de magnetitas em um fluido magnético, se orientam de forma aleatória e a força magnética é, em média, nula. Neste estágio a agitação térmica é a principal energia envolvida. Ao aplicarmos um campo magnético \mathbf{H} à amostra de ferrofluido, as partículas de magnetita alinham seus momentos de dipolo magnético (\mathbf{m}). O alinhamento dos dipolos se dá ao longo das linhas do campo, pois nesta configuração a energia de interação partícula-campo é mínima. Esta energia é dada por

$$E_{dH} = -\mu_0 \mathbf{m} \cdot \mathbf{H} = -\mu_0 m H \cos(\theta). \quad (2.2)$$

Uma vez minimizada a energia de interação partícula-campo minimiza-se a energia de interação entre as próprias partículas. A energia de interação entre dois dipolos \mathbf{m}_1 e \mathbf{m}_2 é dada pela Equação 1.9

$$E_{dd} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2}{r^3} - \frac{3}{r^5} (\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{m}_2 \cdot \mathbf{r}) \right] \quad (1.9)$$

onde \mathbf{r} é o vetor que une o centro dos núcleos. Seja α o ângulo entre a direção entre os vetores \mathbf{H} e \mathbf{r} como indicado na Figura 2.1. A energia E_{dd} será mínima quando α for igual a 0° ou 180° , contudo para garantir E_{dH} mínima α assume o valor de 0° .

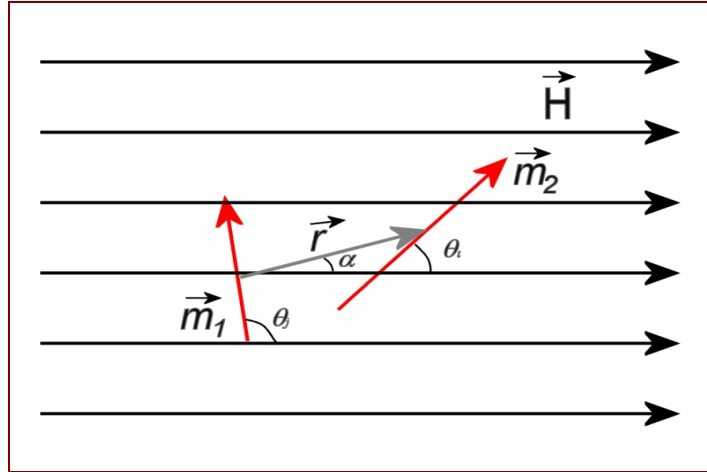


Figura 2.1: Ângulos entre os momentos de dipolos e o campo aplicado.

Diferentemente do alinhamento dos momentos, que é da ordem de milissegundos, o processo de formação de cadeias é demorado, pois se trata de um processo de agregação limitada por difusão o qual depende do tamanho da cadeia que, por sua vez, influi na taxa de agregação, pois quanto maior a cadeia maior o tempo necessário para haver uma colisão efetiva. Numa evolução que segue o comportamento DLA o *número de agregação médio* $\langle m \rangle$ está relacionado ao tempo através de uma lei de potência: $\langle m(t) \rangle \propto t^\beta$, onde o expoente β depende da dinâmica do experimento em questão. O símbolo $\langle \dots \rangle$ usado aqui representa a *média de ensemble* do sistema. Observemos que t é o tempo que uma partícula, ainda em movimento errático, precisa para associar-se à cadeia.

Esta dependência temporal do número de agregação foi obtida por Miazima *et al*^[A-01] que chegaram a esta expressão através de simulações de computador e o uso de teoria de escala ao estudarem a DLA para partículas orientadas. Em nosso trabalho além de depender da concentração da amostra, a dinâmica do sistema depende também do campo aplicado e do tamanho inicial dos MPE. Também estamos interessados no *número de agregação longitudinal médio*, $\langle m_l(t) \rangle$, que dá o tamanho do agregado ao longo da direção do campo aplicado. Este parâmetro também apresenta uma lei de potência no tempo: $\langle m_l(t) \rangle \propto t^\alpha$. Estes parâmetros podem apresentar mais de um regime cada um com seu próprio expoente cinético^[A-02]: $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2$, etc. Esses regimes podem se alterar em instantes de tempo distintos podendo ou não manter a dimensão fractal dos agregados inalterada.

A dinâmica do processo de agregação pode ser modelado através da equação de *Smolushowski* que foi desenvolvida por M. von Smolushowski em 1918^[8]

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} K_{ij} n_i n_j - \sum_{j=1}^{\infty} K_{kj} n_k n_j. \quad (2.3)$$

[8] Drei Vorträge über Diffusion, Brownsche Bewegung und Koagulation von Kolloidteilchen; M. von Smoluchowski; Z. Physics; volume 17; páginas 557-585; 1916.

Não usaremos a equação de *Smolushowski* neste trabalho, contudo convém ressaltar que os expoentes α e β das leis de potência podem ser relacionados aos parâmetros desta relação, particularmente ao kernel de *Smolushowski*, através dos coeficientes de difusão do agregado.

2.2 Leis de potência

Em processos de agregação normalmente encontramos leis que refletem a natureza da invariância de escala do sistema. A distribuição do tamanho dos agregados apresenta leis de potência no tempo (t) e no número de partículas no agregado (s). A distribuição de tamanho de agregados, como função do tempo, pode ser representada pela seguinte lei de escala^[A-01]

$$n_s(t) \sim t^{-w} s^{-\tau} f(s/\langle l \rangle) = t^{-w} s^{-\tau} f(s/t^\alpha) \quad (2.4)$$

onde a função de corte $f(x) \approx 1$ para $x \ll 1$ e $f(x) \ll 1$ para $x \gg 1$, sendo w e α expoentes cinéticos e τ um expoente estático. O termo t^{-w} descreve a lei de potência de decaimento do número de agregados com s partículas, $n_s(t)$, ao longo do tempo para todo s . Esta é uma característica do processo de agregação *cluster-cluster*, pois, para tempos suficientemente longos, os agregados pequenos desaparecem quando passam a fazer parte dos maiores. Por outro lado o comprimento característico do agregado é determinado pelo fator t^α . É possível mostrar que o comprimento médio de um agregado $\langle l \rangle$, para tempos suficientemente longos, obedece a seguinte lei de escala

$$\langle l(t) \rangle \sim t^\alpha \quad (2.5)$$

Além disso, temos que:

- Amplitude da distribuição de intensidade, A , é proporcional à massa do agregado $m(t)$ dada por:

$$A \propto \langle m(t) \rangle = \left(\frac{t}{\tau_m} \right)^\beta. \quad (2.6a)$$

- Inverso da largura da distribuição da intensidade, σ , é proporcional ao comprimento do agregado $l(t)$ tal que:

$$\sigma \propto \langle l(t) \rangle = \left(\frac{t}{\tau_l} \right)^\alpha. \quad (2.6b)$$

A massa do agregado é proporcional ao seu comprimento elevado à dimensão fractal, portanto^[L-08]

$$\begin{aligned} m \propto l^D &\Rightarrow t^\beta \propto (t^\alpha)^D \Rightarrow \alpha \cdot D = \beta \\ &\therefore \\ D &= \frac{\beta}{\alpha} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Introduzida primeiramente na geometria, a dimensão fractal é uma relação entre a massa total em uma escala de comprimento característico sobre a qual o fractal é observado. Tendo em vista as Equações (2.6) e (2.7) a dimensão fractal será dada pela inclinação de gráficos Log-Log da massa total do agregado versus seu comprimento (raio do agregado).

Capítulo 3 – Intensidade Luminosa Espalhada

Neste capítulo apresentaremos uma analogia entre a difração por uma fenda e o espalhamento por uma cadeia (Seção 3.1) obtendo assim a distribuição de intensidade da luz espalhada para um agregado. Na Seção 3.2, assumindo que a distribuição de tamanho dos agregados obedece a uma exponencial simples, calculamos a luz espalhada por um conjunto de cadeias que estão orientadas, mas aleatoriamente distribuídas. Finalmente na Seção 3.3 relacionamos a distribuição de intensidades prevista no espaço dos vetores de onda de espalhamento com a distribuição obtida experimentalmente que é uma função do espaço direto.

3.1 Espalhamento por um agregado

Consideremos uma cadeia linear composta por partículas de diâmetro a , orientada ao longo da direção x que corresponde à direção das linhas de campo magnético aplicado. Considerando a cadeia fina, $a \ll \lambda$, com comprimento L não desprezível comparado ao comprimento de onda da luz, trataremos o espalhamento de luz por esta cadeia segundo a teoria da difração. Esta cadeia pode ser aproximada por uma fenda de largura a e comprimento L o qual pode ser expresso por

$$L = \langle l(t) \rangle = \langle m_l(t) \rangle a, \quad (3.1)$$

na qual $\langle m_l(t) \rangle$ é o número de agregação longitudinal médio. Nesta equação o comprimento da cadeia em um determinado instante t é dado por $l(t)$, que varia devido ao processo dinâmico de agregação e rompimento das cadeias. A distribuição de intensidade de uma fenda é dada pelo módulo quadrado do campo elétrico difratado^[L-02]

$$I = |\mathbf{E}(\mathbf{x})|^2 = I_0' \left(\frac{\text{sen}(LK_x/2)}{LK_x/2} \right)^2 \left(\frac{\text{sen}(aK_y/2)}{aK_y/2} \right)^2 \quad (3.2)$$
$$I \equiv I_0' \text{sinc}^2(LK_x/2) \text{sinc}^2(aK_y/2),$$

onde I_0' será explicado abaixo, K_x e K_y são as componentes ao longo das direções x e y do vetor de espalhamento da difração e z é a direção de propagação da onda.

Por outro lado o módulo do vetor de onda de espalhamento \mathbf{q} é, no caso do espalhamento de luz elástico^[7], dado por

$$|\mathbf{q}| = q = |\mathbf{k} - \mathbf{k}_0| = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \text{sen}(\theta/2), \quad (3.3)$$

[7] No espalhamento *quasi-elástico* o módulo do vetor de onda espalhado difere do módulo do vetor incidente em cerca de 1 parte por 10⁶.

em que n é o índice de refração do meio e λ_0 é o comprimento de onda da luz incidente no vácuo. A geometria envolvida está esquematizada na Figura 3.1, considerando essa geometria K_x e K_y são dados por

$$K_x = \frac{2\pi n}{\lambda_0} \text{sen}(\theta) \cos(\phi) \quad K_y = \frac{2\pi n}{\lambda_0} \text{sen}(\theta) \text{sen}(\phi). \quad (3.4)$$

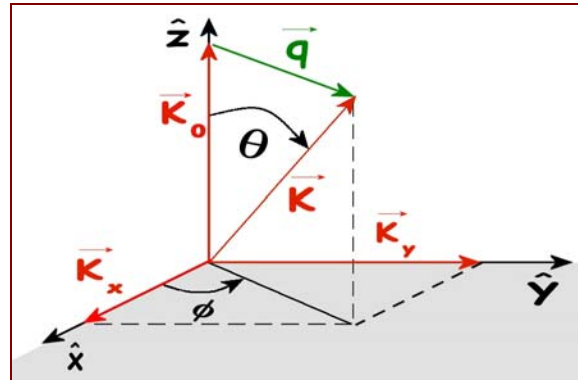


Figura 3.1: Vetor de onda de espalhamento definido a partir da diferença entre a direção da luz incidente e a luz espalhada.

No nosso experimento as cadeias se formam ao longo da direção x que é a direção do campo aplicado. Sendo assim encontraremos uma variação de intensidade ao longo desta direção. Por outro lado ao longo da direção y a intensidade permanece praticamente constante^[8] uma vez que $a \ll \lambda$. Podemos, então, escolher o eixo x como a direção de interesse o que equivale a $\phi = 0$, de modo que K_y se anula enquanto K_x passa a ser

$$K_x = \frac{2\pi n}{\lambda_0} \text{sen}\theta. \quad (3.5)$$

Pela Figura 3.2 verificamos que K_x corresponde à componente x do vetor de espalhamento do meio q por isso, a partir daqui, usaremos somente o vetor q ao invés de K . Relacionar q_x com q é simples bastando uma inspeção na Figura 3.2 a partir da qual q_x

$$q_x = q \cos(\theta/2) \cong q. \quad (3.6)$$

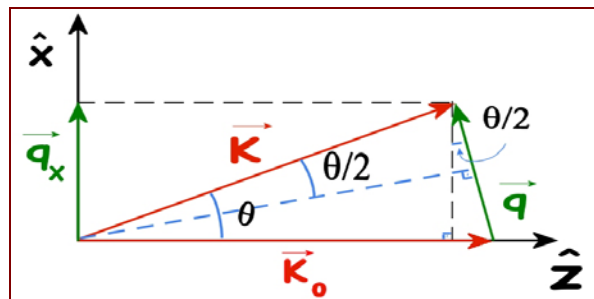


Figura 3.2: Correspondência entre vetor de onda difratado e espalhado.

[8] Na verdade as cadeias podem se agrupar lateralmente o que levaria a uma variação do padrão ao longo da direção y , mas desprezaremos este efeito.

Adiante mostraremos que nosso $\theta_{\text{máximo}}$ está em torno de 16° assim $\cos(\theta_{\text{max}}/2)$ vale em torno 0,96 e a aproximação da equação anterior é válida. Considerando este limite a intensidade em termos do vetor de espalhamento será

$$I = I_0' \text{sinc}^2\left(\frac{Lq_x}{2}\right) = I_0' \text{sinc}^2\left(\frac{Lq}{2}\right) = I'(L, q). \quad (3.7)$$

Agora levemos em conta o fato de estarmos lidando com a luz espalhada por uma cadeia e não com a luz difratada por uma fenda. Essa diferença está contida na amplitude I_0' da Equação (3.7) sendo que o termo $\text{sinc}^2(Lq/2)$ corresponde ao *fator de forma* do agregado, enquanto I_0' é a intensidade espalhada no limite de ângulo ou vetor de onda nulo. Uma vez que os agregados constituem uma dispersão diluída, sua interação mútua pode ser desprezada, resultando em uma estrutura aleatória (fator de estrutura constante $S(q)=1$ e a intensidade fornece informações sobre a forma das cadeias). Consideremos um conjunto de partículas submetidas a uma radiação de campo elétrico \mathbf{E} cuja intensidade é i_0 e seja i_s a intensidade da luz espalhada. A relação entre as intensidades incidentes e espalhadas para uma partícula é dada por^[L-03]

$$i_s = i_0 \left(\frac{4\pi}{\lambda^2 r}\right)^2 \alpha^2, \quad (3.8)$$

onde α é a polarizabilidade elétrica *por partícula*, supostamente constituída de um material isotrópico, r é a distância da partícula ao detector (que é fixa) e λ é o comprimento de onda da luz incidente. Levando-se em conta o *fator de forma* do agregado (analogia com a fenda finita) e que ao longo de um agregado todas as partículas espalham luz de forma coerente, a intensidade de um agregado será dada por

$$\begin{aligned} I &= i_0 \left(\frac{4\pi}{\lambda^2 r}\right)^2 (\langle m \rangle \alpha)^2 \text{sinc}^2\left(\frac{Lq_x}{2}\right) = \langle m \rangle^2 i_0 \left(\frac{4\pi}{\lambda^2 r}\right)^2 \alpha^2 \text{sinc}^2\left(\frac{Lq}{2}\right) \\ &= \langle m \rangle^2 i_s \text{sinc}^2\left(\frac{Lq}{2}\right). \end{aligned} \quad (3.9)$$

Observemos que a polarizabilidade do agregado será $\langle m \rangle$ vezes a polarização de uma partícula onde $\langle m \rangle$ é o *número de agregação médio*.

3.2 Distribuição de tamanho dos agregados

Sabendo que a intensidade da luz espalhada por um agregado é dada pela Equação (3.9), a intensidade média total da luz espalhada por um conjunto de cadeias que estão orientadas, mas aleatoriamente posicionadas será dada por

$$\langle I(q) \rangle = \int_0^\infty n(l) I(l, q) dl. \quad (3.10)$$

onde $n(l)dl$ é a densidade de probabilidade de se encontrar uma cadeia de tamanho *entre l e l +dl*. Suponhamos que $n(l)$ tenha a forma de uma exponencial simples^[9]

$$n(l) = \frac{1}{l_0} e^{-l/l_0}. \quad (3.11)$$

O parâmetro l_0 é igual ao valor médio do tamanho de um agregado

$$\langle l \rangle = \int_0^{\infty} n(l) \cdot l \cdot dl = \frac{1}{l_0} \int_0^{\infty} e^{-l/l_0} l \cdot dl = \frac{1}{l_0} l_0^2 e^{-l/l_0} \Big|_0^{\infty} = l_0. \quad (3.12)$$

Substituindo o valor para l_0 em $n(l)$ temos

$$n(l) = \frac{1}{\langle l \rangle} e^{-l/\langle l \rangle}. \quad (3.13)$$

Agora que temos uma forma explicita para a distribuição de tamanhos das cadeias podemos obter a distribuição de intensidade espalhada para o conjunto de cadeias que está dentro do volume de espalhamento

$$\begin{aligned} \langle I(q) \rangle &= \langle n_a \rangle \int_0^{\infty} I(l, q) n(l) dl = \langle n_a \rangle \cdot \langle m \rangle^2 \int_0^{\infty} i_s \text{sinc}^2 \left(\frac{lq}{2} \right) \frac{1}{\langle l \rangle} e^{-l/\langle l \rangle} dl \\ &= \frac{\langle n_a \rangle \cdot \langle m \rangle}{\langle l \rangle} \langle m \rangle \int_0^{\infty} l^2 \text{sinc}^2 \left(\frac{lq}{2} \right) e^{-l/\langle l \rangle} dl. \end{aligned} \quad (3.14)$$

O produto do número de agregação médio pela concentração destes agregados (ou pelo número total de agregados) é uma constante igual à concentração inicial de partículas (ou número total de partículas no volume de espalhamento que é o volume interceptado pelo feixe incidente e o feixe espalhado na direção do observador). Desta forma a intensidade pode ser escrita na forma

$$\begin{aligned} \langle I(q) \rangle &= C \langle m \rangle \int_0^{\infty} l^2 \text{sinc}^2 \left(\frac{lq}{2} \right) \frac{e^{-l/\langle l \rangle}}{\langle l \rangle} dl = \langle m \rangle \frac{C}{\langle l \rangle} \int_0^{\infty} l^2 \frac{\text{sen}^2 \left(\frac{lq}{2} \right)}{(lq/2)^2} e^{-l/\langle l \rangle} dl \\ &= \frac{4C}{q^2 \langle l \rangle} \langle m \rangle \int_0^{\infty} \text{sen}^2 \left(\frac{lq}{2} \right) e^{-l/\langle l \rangle} dl = \frac{2C}{q^2 \langle l \rangle} \langle m \rangle \int_0^{\infty} [1 - \cos(lq)] e^{-l/\langle l \rangle} dl \\ &= \frac{2C}{q^2 \langle l \rangle} \langle m \rangle \left\{ \int_0^{\infty} e^{-l/\langle l \rangle} dl - \int_0^{\infty} \cos(lq) e^{-l/\langle l \rangle} dl \right\} \\ &\quad \vdots \\ \langle I(q) \rangle &= \frac{2C}{q^2 \langle l \rangle} \langle m \rangle \left\{ \langle l \rangle - \frac{1/\langle l \rangle}{q^2 + (1/\langle l \rangle)^2} \right\} = \frac{2C \langle m \rangle}{q^2} \left\{ \frac{q^2}{q^2 + (1/\langle l \rangle)^2} \right\} = \frac{2C \langle m \rangle}{q^2 + (1/\langle l \rangle)^2}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

[9] A. O. Ivanov and S. S. Kantorovich, Structure of Chain Aggregates in Ferrocoldoids, Colloid Journal, Vol. 65, No. 2, 2003, pp. 166–176.

M. A. Osipov et al, Structure of strongly dipolar fluids at low densities, Physical Review E, Vol. 54, No 3, setembro de 1996, pp. 2597-2609.

A curva obtida é uma *Lorentziana*, que reescrevemos da seguinte forma:

$$\langle I(q) \rangle = \frac{2C\langle m \rangle}{(1/\langle l \rangle)^2} \frac{(1/\langle l \rangle)^2}{q^2 + (1/\langle l \rangle)^2} \quad (3.16)$$

3.3 Distribuição de intensidades

A distribuição da Equação (3.16) está em função do vetor de espalhamento, contudo o que obtemos no final de uma medida é a distribuição da intensidade em função dos píxeis da câmara CCD, ou seja, em função da coordenada espacial x , $\langle I(x) \rangle$. Sendo assim precisamos relacionar o módulo do vetor de onda de espalhamento com esta coordenada. Para tal consideremos a difração da luz por um orifício circular de diâmetro conhecido $d = 2R$. Sabemos que a distribuição de intensidades vai ser dada por^[L-02]

$$I = I_0 \left| \frac{2J_1(qR)}{qR} \right|^2 \quad (3.17)$$

onde J_1 é a função de Bessel (de primeira espécie) de primeira ordem. Para posições em que o argumento da função de Bessel é maior que 1, ela pode ser aproximada por^[L-09]

$$J_1 = \sqrt{\frac{2}{\pi(qd)}} \cos(q.R + 3\pi/4) \quad (3.18)$$

∴

$$I = I_0 \frac{8}{\pi |qR|^3} \left\{ \frac{\sqrt{2}}{2} [\cos(q.R) - \text{sen}(q.R)] \right\}^2 = I_0 \frac{4}{\pi} \left(\frac{1 - \text{sen}(2qR)}{|qR|^3} \right) \quad (3.19)$$

Coletando a luz difratada por um orifício de tamanho conhecido e, através da câmara CCD, obtivemos a intensidade no espaço direto como uma função da posição dos píxeis (coordenada x). Fizemos um ajuste não-linear da curva de intensidade baseado na Equação (3.19), mas como, neste caso, estamos no espaço direto ao invés do raio do orifício R , obtivemos a “frequência espacial” no argumento da curva do ajuste, a qual denotaremos por ω . A relação entre os parâmetros é imediata

$$qR = \omega x. \quad (3.19)$$

Para esta tarefa utilizamos um orifício circular de $(70 \pm 1) \mu\text{m}$ cujo diâmetro foi determinado por microscopia óptica, conforme Figura 3.3b, e por análise dos máximos da figura de difração projetada em um anteparo. Na Figura 3.3b temos o contorno do orifício e uma circunferência onde verificamos que o orifício se aproxima muito bem de um círculo.

Os píxeis da câmara CCD têm dimensões de $8.5 \mu\text{m}$ na horizontal e $19.75 \mu\text{m}$ na vertical. Coletamos uma faixa central da imagem da figura de difração obstruindo a passagem do feixe central com um *beam stop* e depois ajustamos com base na Equação (3.18). O resultado pode ser verificado na Figura 3.4 a seguir.

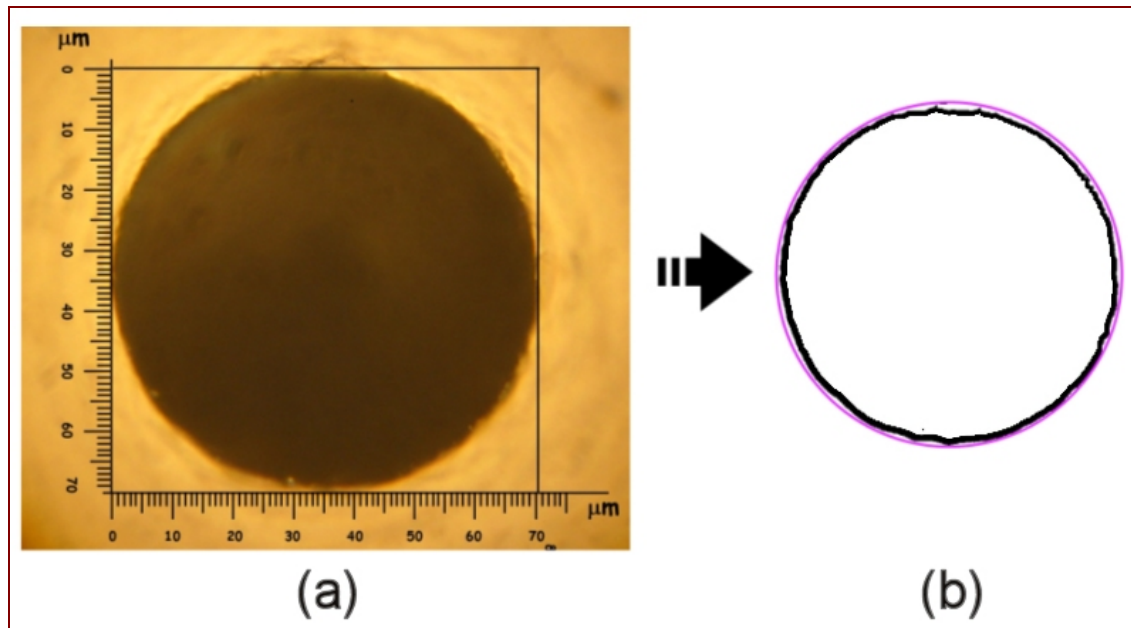


Figura 3.3: À esquerda fotografia obtida por microscopia óptica do orifício usado para calibração. À direita a imagem da borda do orifício sobreposta a uma circunferência.

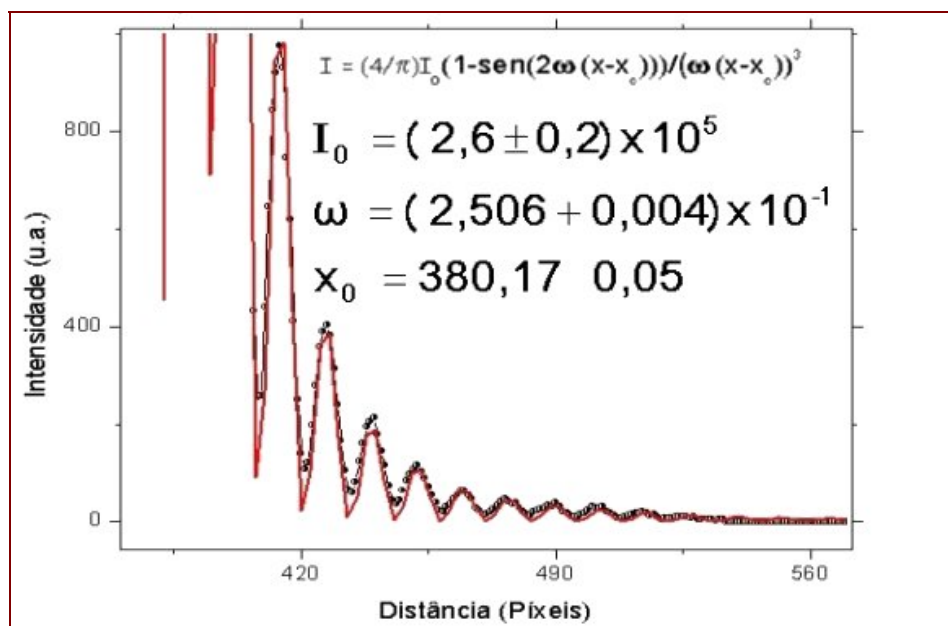


Figura 3.4: A curva com os pontos corresponde à intensidade da luz difratada através do orifício de calibração. A linha cheia corresponde ao ajuste de acordo com a Equação (3.19).

Substituindo na Eq. (3.19) o valor da frequência espacial ($\omega = 0,25$ píxeis $^{-1}$) obtivemos:

$$q.R = \omega x \Rightarrow q = \omega \frac{x}{R} = 0,25 (8,5 \mu m)^{-1} \left(\frac{n_p 8,5 \mu m}{35 \mu m} \right) \cong n_p 0,0071 \mu m^{-1} \quad (3.20)$$

onde n_p é o número de píxeis. A partir desta equação determinamos o ângulo máximo de espalhamento

$$q_{\max} = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin(\theta_{\max} / 2) = 0,0071 \mu\text{m}^{-1} n_{p_{\max}} = 0,0071 \mu\text{m}^{-1} \times 378 \quad (3.21)$$

$$\therefore \theta_{\max} = 2 \arcsen \left(\frac{\lambda_0}{4\pi n} \times 0,0071 \mu\text{m}^{-1} \times 378 \right) \cong 16^\circ. \quad (3.22)$$

O fator 378 usado no cálculo de q_{\max} e θ_{\max} acima corresponde a metade do total de píxeis que a câmera possui na horizontal. Agora podemos converter as curvas obtidas no espaço direto em curvas no espaço dos vetores de onda e a partir daí obter o tamanho médio das cadeias pelo ajuste da Lorentziana (Eq. (3.16)).

Os ajustes das curvas de intensidade espalhada também foram feitos no espaço direto em unidades de píxeis. O programa de ajuste tem como saída a largura da Lorentziana e sua amplitude. Para que obter os parâmetros de interesse reescrevemos a intensidade obtida, que é função das posições dos píxeis, para a intensidade em função do vetor de onda de espalhamento. Isto foi feito multiplicando o numerador e o denominador da intensidade em função do vetor de onda na Equação (3.16) pela (3.19)

$$\begin{aligned} I(q) &= \frac{2C\langle m \rangle}{(1/\langle l \rangle)^2} \frac{(1/\langle l \rangle)^2}{q^2 + (1/\langle l \rangle)^2} = \frac{2C\langle m \rangle}{(1/\langle l \rangle)^2} \frac{(R/\omega)^2}{(R/\omega)^2} \frac{(1/\langle l \rangle)^2}{q^2 + (1/\langle l \rangle)^2} \\ &= \frac{2C\langle m \rangle}{(1/\langle l \rangle)^2} \frac{R^2 / (\omega \langle l \rangle)^2}{(p - p_0)^2 + R^2 / (\omega \langle l \rangle)^2} = A \frac{(\sigma/2)^2}{(p - p_0)^2 + (\sigma/2)^2} = I(p), \end{aligned} \quad (3.20)$$

o parâmetro p_0 foi inserido de modo a registrar a origem do sistema de coordenadas na câmera, além deste parâmetro temos

$$A = \frac{2C\langle m \rangle}{(1/\langle l \rangle)^2}, \quad (3.21)$$

e

$$\frac{\sigma}{2} = \frac{R}{\omega \langle l \rangle} \Rightarrow \langle l \rangle = \frac{2R}{\omega \sigma}. \quad (3.22)$$

Desta forma a largura da Lorentziana é proporcional ao inverso do tamanho médio do agregado que é o *número de agregação longitudinal médio*, enquanto a amplitude A é proporcional ao *número de agregação total* que fornece a massa total do agregado. Com estes parâmetros poderemos estudar a dinâmica do processo de agregação. No caso do comprimento dos agregados temos acesso aos valores absolutos dados em μm . Quanto ao número de agregação total, temos acesso apenas a valores relativos, pois graças às aberrações causadas pelos elementos ópticos envolvidos, não temos acesso a intensidade espalhada devido às partículas antes do processo de agregação começar.

Capítulo 4 – Montagem Experimental

Investigações em Física obedecem a uma série de etapas. Primeiramente temos que saber *o que* queremos investigar. Em que fenômenos estamos interessados e em quais aspectos vamos concentrar nossos esforços. Foi isso que fizemos. Uma vez que decidimos investigar processos de agregação, especificamente a agregação de partículas magnéticas em ferrofluidos, familiarizando-nos com as formas pelas quais podemos abordar o fenômeno. Encontramos abordagens puramente teóricas ([A-16]), baseadas em simulações ([A-01] e [A-13]) e outras que demandam um esforço experimental ficando a teoria e as simulações em segundo plano ([A-03], [A-04], [A-05], [A-08] e [A-09]), é claro, tem-se ainda os trabalhos que envolvem mais de uma dessas abordagens ([A-07]). Optamos por abordar o estudo do fenômeno de agregação através de uma montagem experimental pincelando a teoria envolvida e deixando completamente de fora as simulações.

Numa segunda etapa, pesquisamos quais seriam os parâmetros relevantes e selecionamos as técnicas experimentais usadas para determinar os valores dos parâmetros que descrevem o fenômeno de agregação em emulsões de partículas estabilizadas ([A-01], [A-05], [A-07]). Decidimos que deveríamos nos concentrar em parâmetros como a taxa de agregação, o tamanho médio de agregados, a massa média dos agregados, os expoentes cinéticos, a dimensão fractal, etc. Uma vez determinado o objeto e parâmetros de estudo, restava-nos descobrir *como procurar...* A técnica de espalhamento de luz a baixos ângulos apresentava-se como uma poderosa técnica não-invasiva que poderia fornecer os parâmetros sobre a estrutura e dinâmica de sistemas fluidos. Foi neste momento que a montagem experimental entrou em cena.

Através de espalhamento de luz, investigamos partículas com tamanho mínimo da ordem do inverso do módulo do tamanho do maior vetor de espalhamento envolvido. Para o espalhamento de luz a baixos ângulos, dada a faixa de vetores úteis, poderemos analisar agregados cujo tamanho mínimo esteja em torno de 1,5 microns. A técnica de espalhamento de luz a baixos ângulos foi introduzida no Laboratório de Fluidos Complexos em 2003 quando o então doutorando Álvaro Vianna investigou o tamanho de esferas calibradas de poliestireno através de um conjunto de lentes e uma CCD.

Nossa, foi baseada na montagem descrita no artigo: “*Use of a charge coupled device camera for low-angle elastic light scattering*” da equipe italiana chefiada pelo pesquisador Fabio Ferri do então *Istituto di Scienze Matematiche, Fisiche e Chimiche*, atual *Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali*, da *Università dell’Insubria*, conforme referência [A-10]. Nesse artigo a equipe italiana construiu uma montagem experimental para, usando uma câmera CCD, captar a luz espalhada a baixos ângulos. Através da análise desta luz coletada a equipe determinou o tamanho de esferas padronizadas de poliestireno mostrando, assim, a viabilidade do aparato. Na nossa montagem usamos a mesma geometria desta montagem conjugando as posições das lentes, da amostra, do *beam stop* e da câmera CCD obtendo-se o maior aproveitamento possível da área sensível da CCD e obtendo para cada ângulo de espalhamento um ângulo de incidência na câmera correspondente.

Determinamos os equipamentos e componentes a serem utilizados levando-se em conta desde a precisão desejada para os valores dos parâmetros que estamos interessados até o espaço físico disponível (Seção 4.1). O valor dos equipamentos e mesmo a sua disponibilidade no mercado foram fatores que influenciaram na montagem final. Uma vez adquiridos os equipamentos, os distribuímos de acordo com a geometria do nosso experimento, determinando as distâncias entre cada componente de forma a se obter a melhor resolução possível (Seção 4.2). Neste estágio fomos obrigados a fazer várias adaptações nos componentes a fim de que estes ficassem nas posições corretas.

Os componentes ópticos usados foram praticamente os mesmos usados no artigo citado assim como suas disposições. O ponto do nosso experimento que mais destoa do da equipe italiana é o fato de que por estarmos interessados em estudar a dinâmica de processos de agregação em fluidos magnéticos, fez-se necessário o uso de um eletroímã que por sua vez demandou uma série de ajustes e precauções tais como manter um campo estacionário, retirarmos os campos remanentes, etc. Nas seções a seguir explanaremos os detalhes da montagem experimental.

4.1 Escolha dos componentes

Uma montagem de espalhamento de luz a baixos ângulos, normalmente, utiliza-se de anéis de fotodiodos dispostos de forma concêntrica ou uma câmera CCD. Cada equipamento oferece vantagens e desvantagens, por exemplo, os anéis com fotodiodo são de operação mais simples e abrangem uma faixa angular maior que a da CCD, contudo eles não podem ser usados para investigar sistemas dinâmicos, pois cada setor (cada fotodiodo) de cada anel coleta informação sobre a intensidade total que incide sobre ele perdendo qualquer informação dentro deste setor, ou seja, os anéis de fotodiodo apresentam baixa resolução, além disso, ele não é recomendável para amostras anisotrópicas, pois estas apresentam um padrão de espalhamento que não tem simetria radial desta forma para um dado ângulo de espalhamento a intensidade é diferente.

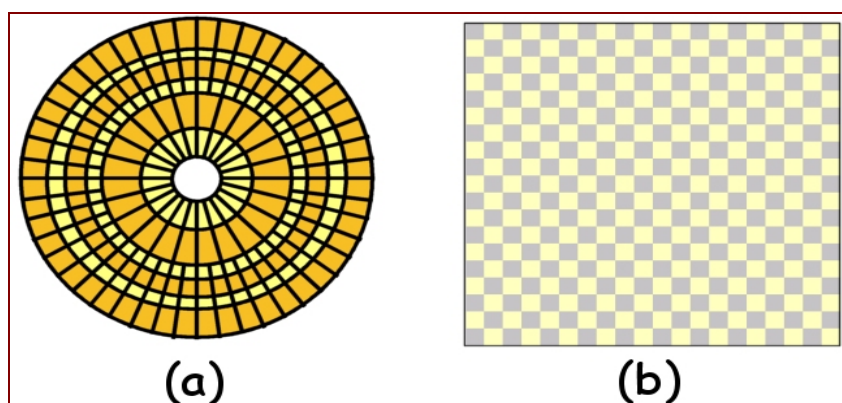


Figura 4.1: (a) Esquema de um conjunto de anéis de fotodiodos.
(b) Esquema da região sensível de uma câmera CCD
que na verdade possui centenas de milhares de sensores.

Com relação à CCD, esta por ter centenas de milhares de sensores microscópicos independentes apresenta uma alta resolução contemplando, inclusive, o caso anisotrópico, pois mesmo padrões de espalhamento

elípticos ou completamente assimétricos podem ser analisados de forma detalhada pelos sensores mostrando-se, portanto, perfeita para nosso objetivo.

Quanto às desvantagens da CCD, estas residem principalmente no fato de que uma CCD apresenta problemas de aquecimento que por sua vez geram ruídos que devem ser levados em conta durante o processo de análise dos dados. Além disso, uma montagem que usa uma CCD exige uma óptica mais elaborada que no caso dos anéis de fotodiodo o que nos leva ao próximo tópico que é a Disposição dos Componentes.

4.2 Disposição dos Componentes

Para cada direção de espalhamento devemos ter uma direção de incidência na câmera (DVC Company, Modelo DVC-08), ou seja, precisamos de um mapeamento *um a um* entre os ângulos de espalhamento e a posição dos píxeis. Isto foi obtido conjugando-se o plano da CCD ao plano focal da lente L_1 (Newport, modelo KBX142, diâmetro de 50.8mm e distância focal de (53 ± 2) mm) a qual converge os raios espalhados pela amostra. A lente que conjugou o plano focal de L_1 e o plano da CCD foi designada por L_2 (Newport, modelo KPX082, diâmetro de 25.4mm e distância focal de (48 ± 2) mm). Para evitar aberrações, sobretudo a aberração esférica, conjugamos a lente L_2 à amostra (via lente 1), enquanto a CCD foi conjugada ao infinito (convergindo sobre a amostra) pelo conjunto de lentes tal como mostrado na Figura 4.2.

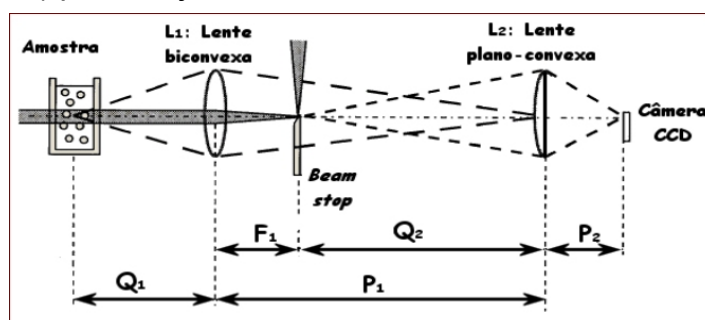


Figura 4.2: Óptica envolvida na montagem experimental com as respectivas posições dos componentes.

É possível ainda ver na Figura 4.2 um *beam stop* usado para obstruir o raio direto do feixe do laser o qual é simplesmente uma fina haste de latão (uma liga de cobre e zinco) cuja extremidade foi franjada num ângulo de aproximadamente 45° e recoberta por alumínio. Essa obstrução do feixe direto evita danos à câmera a qual não suporta intensidades elevadas. Além do *beam stop*, usamos também, logo na frente do laser, uma série de filtros neutros que permitia atenuar o feixe por um fator de 30, além de uma placa de meia onda acoplada polarizador Glann Thompson que possuíam ajustes independentes para um controle contínuo da intensidade sobre a amostra.

Após passar por esses elementos a luz transmitida era verticalmente polarizada, ou seja, ao longo do plano yz . As lentes e o porta-amostras *não* possuíam revestimento anti-reflexivo o que afetou a qualidade dos dados obtidos. A lente L_2 é plano-convexa e sua face plana deve ficar voltada para o lado em que encontrássemos um ponto de convergência mais próximo que neste caso era a câmera.

O porta-amostras usado foi uma cubeta padrão genérica de vidro com 50 mm de altura e tendo como base um quadrado de 10 mm de lado. Esta cubeta possuía um tampa sobre a qual marcamos seu centro tal que pudéssemos posicionar finamente a posição desta que era considerada a origem de todo o aparato. Este posicionamento só foi possível graças a uma mira de alumínio que fixamos entre as bobinas do eletroímã a qual colaborava para o resfriamento destas agindo como um dissipador de calor quando aplicávamos uma corrente elevada ao eletroímã.

Um dos pontos deste experimento que mereceu atenção especial foi o posicionamento da cubeta no centro do eletroímã tal que o campo ao qual ela estivesse submetida fosse uniforme. Além disso, precisávamos garantir a simetria do padrão de intensidades na câmera, pois, como dissemos antes, a cubeta não possuía um revestimento anti-reflexivo e, por isso, as múltiplas reflexões do feixe incidente nas paredes da cubeta, quando tentávamos incidir o feixe incidente perpendicularmente a parede da cubeta (Figura 4.3a), interferiam na simetria do padrão de intensidade da luz espalhada.

A solução deste problema foi simples, porém trabalhosa: uma vez fixada a posição do centro da cubeta, delicadamente a girávamos em torno do seu eixo vertical tal que o feixe incidente atingisse obliquamente a segunda parede da cubeta ($\gamma \sim 10^\circ$, Figura 4.3b) e fosse refletido quase perpendicularmente em outra parede de sorte que nesta configuração os feixes provenientes das múltiplas reflexões eram desviados da direção em que se encontrava a câmera não interferindo no padrão de intensidades. Este valor para o ângulo γ foi obtido empiricamente e teve seus valores limitados pelo tamanho da cubeta.

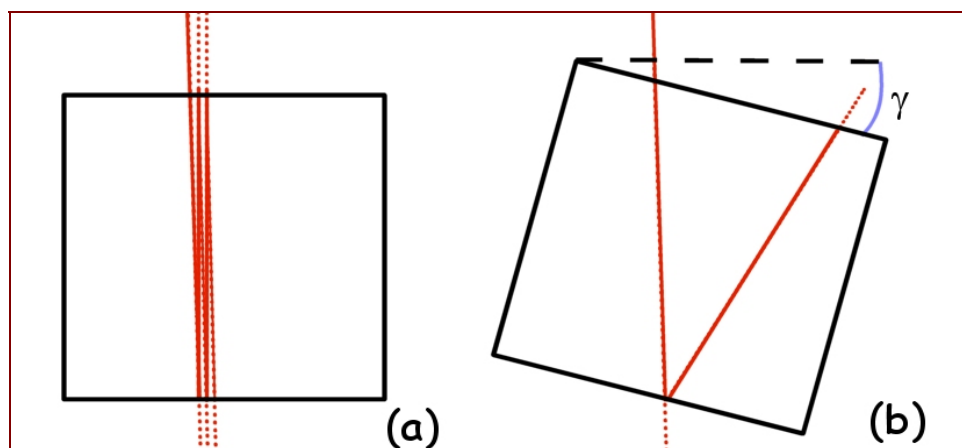


Figura 4.3: (a) Reflexões múltiplas na parede do porta-amostras (vista superior).
(b) Porta amostras girado para evitar que o feixe resultante das múltiplas reflexões fosse na direção de observação.

Além do *beam stop* e dos ajustes de intensidade, outro artifício utilizado para proteger a câmera do feixe direto do laser foi o uso de um bloco de alumínio para obstruir toda a região abaixo da altura do feixe, desta forma problemas como a difração pelo próprio *beam stop* foram evitados.

4.3 A óptica da montagem

Na Figura 4.4 temos um diagrama da disposição dos componentes da nossa montagem.

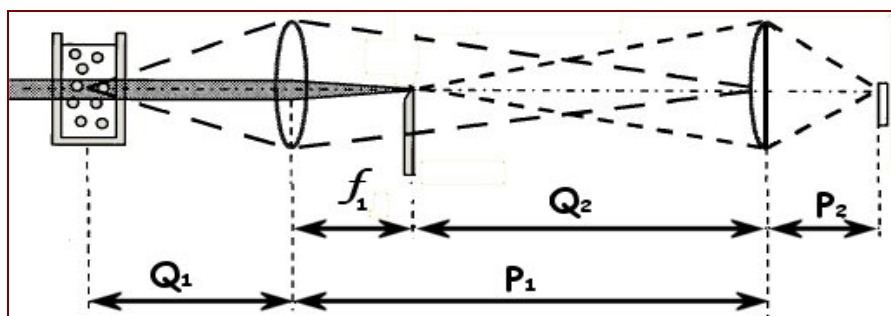


Figura 4.4: Disposição dos componentes ópticos.

Usamos a *Fórmula de Gauss para Lentes* e as relações intrínsecas da montagem para estimar as seguintes relações entre as posições dos componentes indicadas na Figura 4.4

$$P_1 = \frac{f_1 Q_1}{Q_1 - f_1}, \quad (4.1a)$$

$$Q_2 = P_1 - f_1 = \frac{f_1 Q_1}{Q_1 - f_1} - f_1 = \frac{f_1^2}{Q_1 - f_1}, \quad (4.1b)$$

$$P_2 = \frac{f_2 Q_2}{Q_2 - f_2} = \frac{f_2 \left(\frac{f_1 Q_1}{Q_1 - f_1} - f_1 \right)}{\frac{f_1 Q_1}{Q_1 - f_1} - f_1 - f_2} = \frac{f_1^2 f_2}{f_1^2 - f_2 (Q_1 - f_1)}, \quad (4.1c)$$

$$\frac{1}{M_2} = \frac{P_2}{Q_2} = \frac{\frac{f_1^2 f_2}{f_1^2 - f_2 (Q_1 - f_1)}}{\frac{f_1^2}{Q_1 - f_1}} = \frac{f_2 (Q_1 - f_1)}{f_1^2 - f_2 (Q_1 - f_1)}, \quad (4.1d)$$

$$r = \frac{f_1}{M_2} \operatorname{tg}(\theta) = f_1 \operatorname{tg}(\theta) \frac{f_2 (Q_1 - f_1)}{f_1^2 - f_2 (Q_1 - f_1)}, \quad (4.1e)$$

onde M_2 é o fator de aumento da segunda lente cujo foco é f_2 , r é o raio de um círculo no plano da câmera CCD centrado no que seria a posição do feixe incidente, θ o *ângulo de espalhamento aparente*, ou seja, o ângulo da luz espalhada após esta atravessar a cubeta.

Observemos que todas as Equações (4.1) estão em função de Q_1 o qual determinamos a partir da relação entre o ângulo máximo de espalhamento da primeira lente e o raio máximo permitido no plano da câmera CCD. O ângulo máximo de espalhamento é obtido a partir da seguinte relação

$$\operatorname{tg}(\theta_{\max}) = h_1 / Q_1 \quad (4.2)$$

onde h_1 é a altura da lente L_1 . Quanto ao maior raio permitido no plano da CCD ele vale metade dos 755 píxeis que a câmara possui na horizontal que é nossa direção de interesse.

Substituindo esses dados na Equação 4.1e temos

$$\frac{r_{\max}}{h_1 / Q_1} = \frac{f_1 f_2 (Q_1 - f_1)}{f_1^2 - f_2 (Q_1 - f_1)} \Rightarrow r_{\max} (f_1^2 - f_2 (Q_1 - f_1)) = f_1 f_2 (Q_1 - f_1) (h_1 / Q_1)$$

$$\therefore$$

$$f_2 Q_1^2 - (f_1^2 + f_1 f_2 f_1 f_2 h_1 / r_{\max}) Q_1 - f_1^2 f_2 h_1 / r_{\max} = 0 \quad (4.3)$$

Ao resolvermos a Equação 4.3 e substituirmos em 4.1 encontramos os valores calculados na tabela

	Calculado	Medidos
Q_1 (cm)	$6,0 \pm 0,2$	$6,2 \pm 0,2$
Q_2 (cm)	$40,1 \pm 0,6$	28 ± 1
P_1 (cm)	$45,5 \pm 0,7$	34 ± 1
P_2 (cm)	$5,5 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,2$

Tabela 4.1 – Valores calculados e medidos para os componentes ópticos.

4.4 Caracterização do campo magnético

Usamos um eletroímã (Physik Gerate modelo Phylatex) composto de dois conjuntos de espiras envolvidas por placas metálicas que são vedadas permitindo resfriamento por água o qual sempre era, junto com o dissipador de alumínio, utilizado para manter a estabilidade do campo. Além disso, existe um núcleo de ferro doce na parte inferior o que aumenta campo gerado eletroímã. Na parte central das bobinas existem orifícios onde podíamos encaixar núcleos de *ferro doce*^[10]. A corrente aplicada era fornecida por uma fonte (HP, modelo HP6675) que pode fornecer até 10 ampères, contudo nunca ultrapassávamos 8,5 ampères. Para correntes inferiores 2.0 ampères o valor indicado para a corrente era estável. A acima deste valor, para tempos da ordem de 10 minutos, a fonte começava a aquecer exigindo uma tensão maior para manter a mesma corrente. Esta fonte de corrente obedecia a seguinte relação entre a tensão (V , em Volts) e a corrente (I , em Amperes)

$$V = 7,85 I + 0,21. \quad (4.4)$$

[10] O ferro doce, também conhecido como ferro *pudlado*, é um ferro com alto teor de pureza e, por isso apresenta uma baixa histerese.

A Equação (4.4) só é válida fora do transiente que a fonte apresenta cuja duração está em torno de 1 segundo. Se lembrarmos que o tempo que os dipolos levam para se alinharem seus momentos magnéticos com o campo é da ordem de milissegundos devemos ficar atentos a este transiente. Por causa deste este transiente, sempre que aplicássemos uma corrente deveríamos obedecer à expressão (4.4) e posteriormente, de forma bem

lenta, aumentar a tensão em torno de 20% acima do valor estimado de forma que a medida que a fonte aquecesse ela tivesse uma *tensão extra* que pudesse usar para manter a corrente fixa.

Os núcleos de ferro doce citados acima possuíam várias formas, mas todos possuíam como base um círculo com cerca de 10 cm de diâmetro e para cada núcleo obtínhamos um tipo de campo estacionário. Quanto mais pontiagudos fossem os núcleos, mais acentuados eram os gradientes de campo encontrados. Por outro lado os núcleos planos apresentavam um campo bem uniforme conforme esquematizado na Figura 4.5.

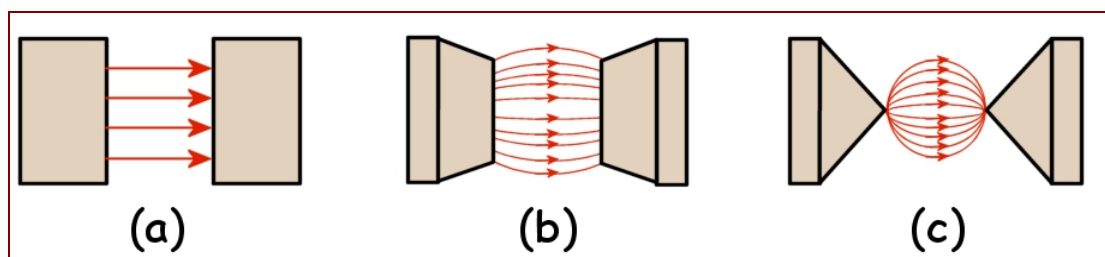


Figura 4.5: Diversos formatos das pontas de ferro doce que foram usadas no eletroímã cada uma resultando em uma configuração de campo.

A intensidade máxima do campo gerado, H , e da ordem de $6,1 \times 10^5 \text{ A/m}$. Para campos da ordem de $1,1 \times 10^5 \text{ A/m}$ as precauções para manter um campo estacionário e uniforme se tornavam essenciais.

O campo magnético gerado dependia da distância entre as faces dos núcleos funcionando como um capacitor de corrente em que o campo que encontramos aqui é de natureza magnética e não elétrica como no caso do capacitor de placas paralelas que mantém um campo elétrico constante entre suas armaduras. Fora do transiente a relação entre o módulo da indução magnética (H em A/m) e a corrente (I , em Ampere), e a seguinte

$$H = 5,6 \times 10^4 I - 1,6 \times 10^3. \quad (4.5)$$

A relação (4.5) foi obtida para um espaçamento entre as faces de $(4,4 \pm 0,2)$ cm que foi o espaçamento usado ao longo de todo o trabalho. O campo residual apresentado pelo eletroímã é da ordem de $4,6 \times 10^3 \text{ A/m}$. Sequências de ativação e desativação de corrente com inversão de sentido eliminavam este campo residual e eram realizadas antes de cada medida.

4.5 Bancada óptica

Nosso ambiente de trabalho era constituído de uma bancada óptica dotada de um sistema de amortecimento formado por caixas de areia, pneumáticos que sustentavam um imenso tampo. O tampo possui uma série de orifícios metálicos sulcados para que parafusos fossem atarraxados para

a fixação dos trilhos. Usamos dois trilhos da Newport (modelo X95-2) um antes e um depois do eletroímã. Na Figura 4.6 mostramos um esquema da montagem e a convenção de eixos utilizada.

Sobre os trilhos usamos uma série de suportes deslizantes que podiam ser fixados em qualquer ponto ao longo do trilho. Sobre um dos trilhos tínhamos um conjunto de filtros neutros e um suporte caseiro que contém um polarizador Gland-Thompson (Mellis griot, modelo 03 PTO 001) e uma placa de $\lambda/2$ ambos com ajuste angular e finalmente um laser de hélio-neônio (JDS, modelo 1135P, potência de 20 mW, $\lambda = 633$ nm). Conforme a Figura 4.6 tínhamos também um suporte contendo um diafragma que colimava o feixe do laser e na seqüência uma chapa de latão que se estendia até o centro do eletroímã e sobre a qual fixávamos o porta-amostras que está situado na origem do nosso sistema.

Sobre o outro trilho tínhamos apenas 3 suportes. Sobre o suporte mais próximo ao eletroímã fixamos uma rampa de acrílico sobre a qual fixávamos a lente biconvexa. Na seqüência tínhamos um *beam stop* em latão que desvia o feixe central do laser e finalmente um pequeno bloco de alumínio que obstruía os raios abaixo da altura do feixe incidente. O *beam stop* e o bloco de alumínio evitavam que intensidades elevadas incidissem sobre a câmera. A intensidade luz incidente na *região de interesse* não sofria alteração significativa pela a presença do bloco de alumínio.

A preocupação quanto à uniformidade do campo foi levada em conta quando confeccionamos os suportes dos componentes que ficariam muito próximos à região do campo, ou seja, o suporte da amostra, feito em latão e teflon, e o suporte da lente L_1 , feito em acrílico e latão. Nas Figuras 4.6 e 4.7 temos uma visão geral e um esquema da montagem.

Todos os suportes usados apresentavam algum tipo de grau de liberdade. O suporte da cubeta apresentava ajuste ao longo da direção vertical desta forma podíamos evitar que o feixe atravessasse a cubeta muito próximo à base desta ou muito próximo da interface da amostra com o ar. Os suportes das lentes, assim como o da câmera, a apresentavam ajustes ao longo dos planos horizontal e vertical. Ao longo do eixo óptico não existia a necessidade de nenhum grau de liberdade, pois as posições dos componentes são pré-determinadas como mencionamos na Seção 4.3, mas também tínhamos esse grau de liberdade o que permitia ajustes finos nas posições finais dos componentes.

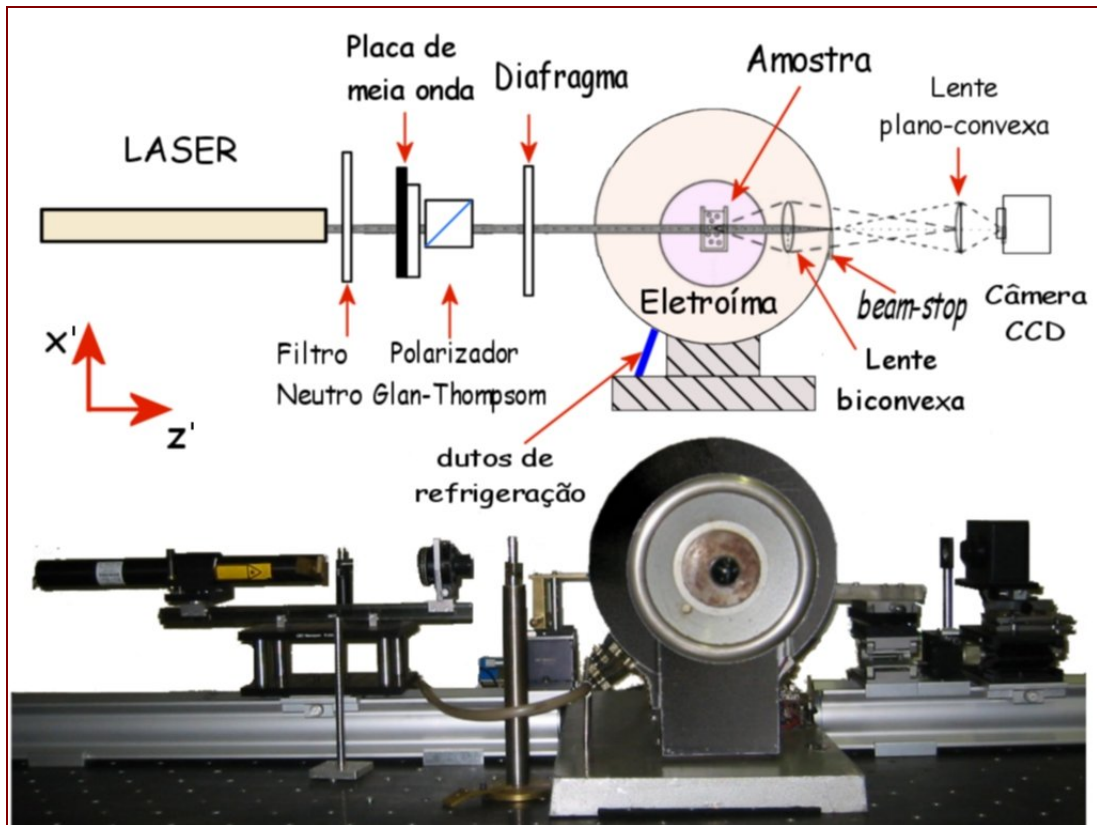


Figura 4.6: Montagem experimental, vista lateral.

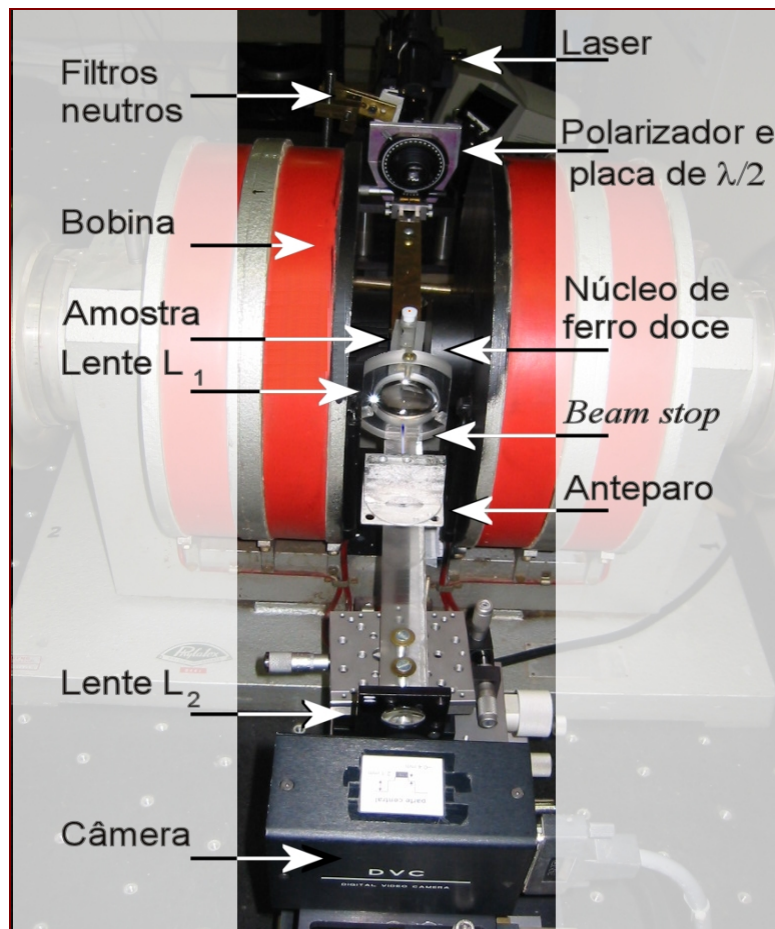


Figura 4.7: Montagem, vista superior.

Capítulo 5 – Aquisição, Formatação, Análise dos Dados e Resultados

Neste estudo usamos seis técnicas experimentais: Espalhamento de Luz a Baixos Ângulos, Densitometria, Espectrofotometria, Espalhamento Estático e Dinâmico de Luz, Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise de Elementos. As quatro primeiras técnicas foram operadas pelo autor, no Laboratório de Fluidos Complexos do DF/UFMG, enquanto as duas últimas resultaram de análise de amostras enviadas ao Dr. Alvaro V. Teixeira na Division Engineering and Applied Science (DEAS) da Universidade de Harvard, Estados Unidos. Cada técnica forneceu uma determinada informação conforme a Tabela 5.1.

Técnica	Informação
Densitometria	Massa absoluta de magnetita e de soluto (Seção 5.1)
Espectrofotometria	Absorbância e coeficiente de extinção por massa em função do comprimento de onda (Seção 5.2)
Espalhamento Estático e Dinâmico de Luz	Raios efetivo e hidrodinâmico e polidispersão dos agregados magnéticos (Seção 5.3)
Microscopia Eletrônica de Varredura	Tamanho das partículas e polidispersão (Seção 5.4)
Análise de Elementos	Elementos presentes na amostra e sua proporção. (Seção 5.4)
Espalhamento de Luz a Baixos Ângulos	Dimensão fractal, número de agregação total e longitudinal, taxa de agregação (Seção 5.5);

Tabela 5.1: Técnicas utilizadas e as informações que cada uma fornece.

A seguir discutiremos cada grupo de dados, com ênfase nos resultados obtidos por Espalhamento de Luz a Baixos Ângulos, que foi a principal técnica utilizada na determinação dos parâmetros da dinâmica de agregação. As técnicas de Espectrofotometria, Espalhamento Estático e Dinâmico de Luz e Microscopia Eletrônica de Varredura estão descritas nos apêndices A1, A2 e A3, respectivamente.

5.1 Densitometria

Usando uma balança analítica (Denver Instrument Company, modelo A-250, capacidade máxima 250 g, sensibilidade de 0,1 mg) medimos um pouco de ferrofluido e usamos uma pipeta para preparar uma amostra diluída de ferrofluido EMG708 (Ferrotec Corp.) dispersando a solução original em água destilada e bi-deionizada numa proporção de $\phi_{FmT} = 1/56,8(\text{massa ferrofluido})/(\text{massa de água})$. Para evitar a presença de grandes agregados o ferrofluido original foi cuidadosamente coletado próximo à superfície.

Uma quantidade conhecida de solução diluída foi pesada e depois submetida a descoberto por 4 dias a 90 °C em estufa, quando teve a massa novamente verificada. Desse modo determinamos a razão (*massa sólidos*)/(*massa ferrofluido*), ϕ_{SmF}

$$\phi_{SmF} = \frac{\text{massa de soluto}}{\text{massa de ferrofluido}} = \frac{\text{massa de soluto}}{\text{massa da amostra} \times \phi_{FmT}} = 0,103. \quad (5.1)$$

A uma outra diluição adicionamos acetona (Synth, 99,5%) que é o agente desestabilizador para esse ferrofluido com o intuito de solubilizar e remover o surfactante e realizamos uma série de ciclos de centrifugação (Excelsa Baby II, modelo 206-R). Cada ciclo durava cerca de 5 minutos com a rotação em torno de 7.000 RPM, equivalendo a 166 vezes a aceleração da gravidade. O sobrenadante retirado após cada série apresentava uma tonalidade levemente amarelada quase incolor. No final deste procedimento obtivemos partículas macroscópicas depositadas no fundo do tubo. Repetindo o mesmo processo de secagem descrito anteriormente nesta amostra temos que a razão magnetita/massa total, ϕ_{MmF} , foi

$$\phi_{MmF} = \frac{\text{massa de magnetita}}{\text{massa de ferrofluido}} = \frac{\text{massa de magnetita}}{\text{massa da amostra} \times \phi_{FmT}} = 0,057. \quad (5.2)$$

Por (5.1) e (5.2) determinamos a razão entre a massa de magnetita e a de massa de surfactante

$$\phi_{MmS} = \frac{\text{massa magnetita}}{\text{massa soluto}} = \frac{\phi_{MmF}}{\phi_{SmF}} \cong 55\%. \quad (5.3)$$

Ou seja, admitindo que essa concentração seja uniforme no ferrofluido, 55% da massa de um MPE seria de magnetita e 45% (= 1-0,55) é de surfactante. Sendo a acetona um agente responsável pela remoção do surfactante consideramos que é a magnetita a responsável por toda a absorvância nas soluções aquosas de ferrofluido.

O restante dessa solução foi diluída e investigada usando as demais técnicas disponíveis no Departamento de Física da UFMG além de ter sido remetida para a DEAS.

5.2 Espectrofotometria

Na Tabela 5.1 estão listadas as amostras utilizadas e as concentrações de soluto as quais são pequenas o suficiente permitindo-nos aplicar a Lei de Beer. Sendo assim podemos analisar as amostras através das técnicas de espectrofotometria descritas no Apêndice A1. Um gráfico na escala linear da absorvância em função da concentração relativa de soluto para o comprimento de onda 633 nm, que corresponde ao comprimento de onda do laser usado nas técnicas de espalhamento de luz a baixos ângulos e correlação de fótons, foi de 124 cm^{-1} (Figura A.3). Podemos encarar este coeficiente de extinção por massa como sendo o da magnetita desprezando a contribuição do surfactante pela discussão da Seção 5.

A absorvância em si pode ser relacionada à parte imaginária do índice de refração a qual está relacionada com a penetração da onda da amostra. As medidas de absorvância estão correlacionadas à intensidade de luz no espalhamento e assim também foram úteis para discriminar quais amostras poderiam ser investigadas. Soluções com altos valores de absorvância (~100%) estariam tão concentradas que o laser não a atravessaria e, portanto, não poderíamos estudá-las por correlação de fótons. Por outro lado uma amostra que apresentasse absorvância próxima de zero estaria tão diluída que praticamente não espalharia luz e também não poderia ser investigada.

Amostra	Diluição	Descrição	
AG042	1	Concentração de Solute (magnetita+surfactante) no ferrofluido tipo EMG 708 = (massa de soluto)/(massa de fluido magnético)	0,1730
		Concentração de magnetita no ferrofluido tipo EMG 708 = (massa de magnetita)/(massa de fluido magnético)	0,0570
		Massa total	21,0074
		Massa de água acrescentada ao fluido magnético EMG708	20,4300
		Massa de EMG	0,5774
		Concentração absoluta de soluto: (Massa EMG x Concentração de soluto)/(Massa total)	0,0048
		Concentração absoluta de fluido magnético – MassaEMG/(MassaEMG+Massa água acrescentada)	0,0275
		Concentração de AG042	1,0000
		Concentração absoluta de magnetita (massa de magnetita/massa total)	0,0016
		AG043	1/2
Massa de água acrescentada à AG042	9,9829		
Massa total	20,1186		
Concentração de AG042 nesta amostra	0,5038		
Massa de fluido magnético	0,2786		
Concentração absoluta de fluido magnético - (Massa de fluido magnético)/(Massa de fluido magnético+Massa água acrescentada)	0,0138		
Concentração absoluta de soluto - (Massa de fluido magnético x Concentração absoluta de soluto)/(MassaEMG+Massa de água acrescentada)	0,0024		
Concentração absoluta de magnetita (massa de magnetita/massa total)	0,0008		
AG044	1/4	Massa de AG043	10,0965
		Massa de água acrescentada à AG043	10,0212
		Massa total	20,1177
		Concentração de AG042 nesta amostra	0,2510
		Massa de fluido magnético	0,1398
		Concentração absoluta de fluido magnético - (Massa de fluido magnético)/(Massa de fluido magnético+Massa água acrescentada)	0,0069
		Concentração absoluta de soluto - (Massa de fluido magnético x Concentração absoluta de soluto)/(MassaEMG+Massa de água acrescentada)	0,0012
		Concentração absoluta de magnetita (massa de magnetita/massa total)	0,0004

AG045	1/8	Massa de AG044	9,9940
		Massa de água acrescentada à AG044,	10,0038
		Massa total	19,9978
		Concentração de AG042 nesta amostra	0,1255
		Massa de fluido magnético	0,0695
		Concentração absoluta de fluido magnético - (Massa de fluido magnético)/(Massa de fluido magnético+Massa água acrescentada)	0,0035
		Concentração absoluta de soluto - (Massa de fluido magnético x Concentração absoluta de soluto)/(MassaEMG+Massa de água acrescentada)	0,0006
		Concentração absoluta de magnetita (massa de magnetita/massa total)	0,0002
AG047	1/16	Massa de AG045	10,2840
		Massa de água acrescentada à AG045	10,0240
		Massa total	20,3080
		Concentração de AG042 nesta amostra	0,0636
		Massa de fluido magnético	0,0357
		Concentração absoluta de fluido magnético - (Massa de fluido magnético)/(Massa de fluido magnético+Massa água acrescentada)	0,0018
		Concentração absoluta de soluto - (Massa de fluido magnético x Concentração absoluta de soluto)/(MassaEMG+Massa de água acrescentada)	0,0003
		Concentração absoluta de magnetita (massa de magnetita/massa total)	0,0001
AG048	--	Massa de água acrescentada ao fluido magnético EMG708	21,5580
		Massa de fluido magnético	0,3790
		(massa de fluido magnético)/(massa de magnetita)	0,0710
		(massa magnetita)/(massa de soluto)	0,5560
		(massa de fluido magnético)/(massa total)	0,0170

Tabela 5.2: Amostras preparadas.

5.3 Correlação de fótons e espalhamento estático de luz

Através da montagem de correlação de fótons descrita no Apêndice A.2 obtivemos, através de parâmetros dinâmicos e estáticos, informações sobre os raios hidrodinâmicos e efetivos das partículas espalhadoras assim como sua polidispersão. Os raios encontrados foram da ordem de 55 e 60 nm respectivamente e a polidispersão das amostras foi de 20%.

Como discutido no capítulo 1, a teoria nos leva a um diâmetro máximo para as partículas em torno de 10 nm que é o valor fornecido pelo fabricante. Contudo medidas de correlação de fótons invariavelmente indicavam partículas com um diâmetro entre 45 e 60 nm. Tal discrepância indica que as partículas utilizadas são compostas, com uma densidade resultante bem inferior à da magnetita pura. A composição estrutural destas partículas foi objeto de uma série de análises executadas por outros pesquisadores que usaram diversas técnicas as quais relataremos a seguir.

Medidas de AFM com ferrofluido seco sobre placas de mica também mostraram algumas formações com diâmetro bem maior que o previsto para partículas de magnetita pura. Análises das imagens obtidas sugeriram várias partículas reunidas e o aspecto contínuo se deveria ao surfatante que uma vez ressecado as uniu completamente conforme a Figura 1.4^[A-02] na qual também podemos observar umas poucas partículas isoladas com o tamanho em torno de 10 nm.

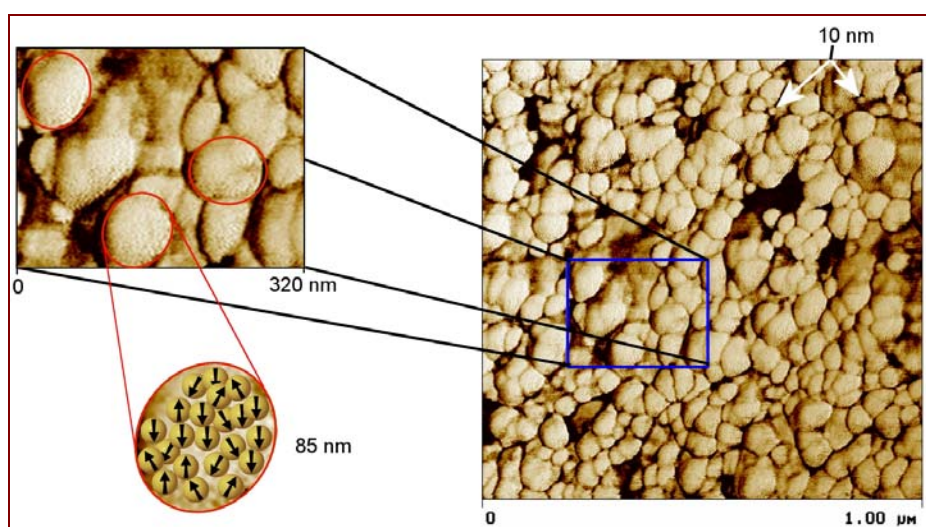


Figura 5.1: Imagens obtidas por microscopia de força atômica. Nos detalhes sucessivas ampliações de grandes estruturas observadas e desenhos do que seriam os núcleos de magnetita.

Medidas usando-se espectrometria de impedância em ferrofluido aquosos, semelhantes aos usados aqui, indicaram a existência de dois grupos distintos de partículas. Um grupo com diâmetro da ordem de 7 nm e outro com diâmetro da ordem de 60nm conforme ref. [A-17]. Algumas medidas de cryo-TEM também exibiram esses pequenos agregados em diversos tipos de fluido magnético alguns baseados em água outros baseados em solventes orgânicos, veja a referência [A-11] para maiores detalhes. Nesta mesma referência Lifen Shen et al. desenvolveram uma

teoria nas quais os núcleos de magnetita estariam unidos formando pequenos agregados como num *cacho de uvas*. Estas mesmas estruturas foram detectadas em ferrogéis através de medidas de espalhamento de Raios-X a baixos ângulos conforme ref. [A-20].

5.4 Microscopia eletrônica de varredura e análise de elementos

Remetemos à DEAS uma série de amostras de fluido magnético a fim de verificarmos uma hipótese nossa sobre a distribuição de tamanho das partículas ao longo da altura do tubo que contém a amostra original de fluido magnético. Sendo assim coletamos ferrofluido em diferentes alturas: no fundo do pote, ou seja, na altura zero, temos a amostra (a) as amostra (b), (c) e (d) foram coletadas, respectivamente nas alturas de (5 ± 1) mm, (12 ± 1) mm e (14 ± 1) mm. Na Figura 5.2 temos as imagens obtidas para cada uma dessas amostras. Graças à natureza condutora das amostras foi necessário apenas ressecá-las para poder executar as medidas nesta técnica. Também foi nossa intenção investigar através desta técnica a hipótese de que as partículas de fluido magnético são compostas de vários núcleos de magnetita. Um esquema da montagem assim como uma breve descrição da técnica está no Apêndice A3.

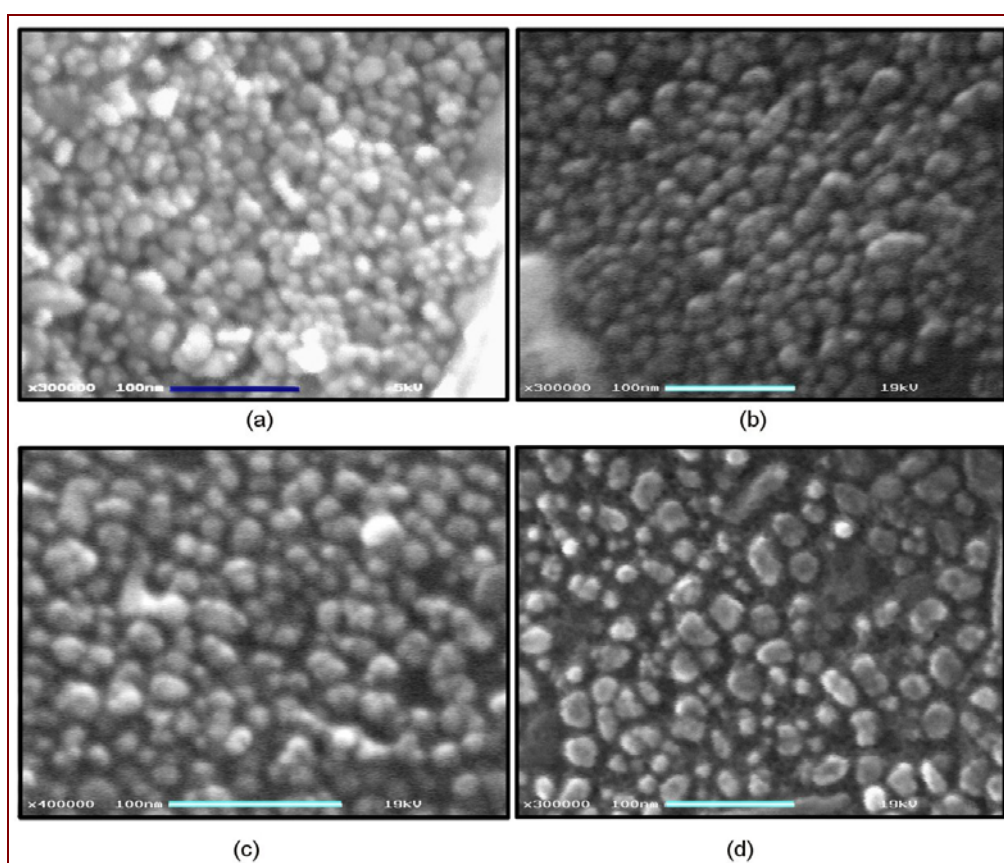


Figura 5.2: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do fluido magnético EMG708 para diferentes alturas do pote. As imagens (b), (c) e (d) usaram uma 19kV como tensão de aceleração. A amostra (a) usou 15kV. O comprimento das barras corresponde a 100 nm

Medidas de SEM realizadas na DEAS mostraram claramente partículas de tamanhos da ordem de 10 nm (Seção 5.4). Como nesta técnica a amostra precisa estar ressecada não temos como saber se existiam

agregados compactos e isolados, além disso, como era elevada a energia de penetração dos elétrons não temos informações sobre o surfatante que poderia estar unindo essas partículas formando os agregados maiores como no caso da Figura 5.1. Medidas de cryo-TEM em nanopartículas de ferro (ref. [A-16]) mostram uma seqüência de imagens onde núcleos com diâmetro entre 4 nm e 8 nm. Os núcleos 4 nm de diâmetro apresentam-se completamente isolados enquanto que os núcleos maiores formam cadeias ramificadas mesmo na ausência de campo magnético externo assim como uns poucos agregados compactos como obtido na ref. [A-11].

A microscopia eletrônica de varredura, como podemos ver pelas fotos acima, mostrou-se inadequada para investigarmos a hipótese de distribuição de tamanhos das partículas ao longo da altura de acordo com o equilíbrio termogravimétrico assim como a hipótese de que as partículas são compostas. Contudo, verificamos que a amostra é bastante polidispersa apresentando partículas com diâmetro entre 10 e 100 nm. A análise de elementos que se seguiu forneceu mais alguns fragmentos de informação.

Na Figura 5.2 temos, em unidades arbitrárias, a massa dos elementos encontrados na amostra (d). Devida à baixa tensão de aceleração usada nesta análise (2kV), obteve-se informação somente sobre a constituição da superfície da amostra. A presença de sódio e carbono pode ser explicada pela presença do surfactante, onde a cauda é normalmente formada por hidrocarbonetos e a cabeça por íons. A análise elementar sugere que o surfactante é do tipo aniônico, como o dodecil sulfato de sódio.

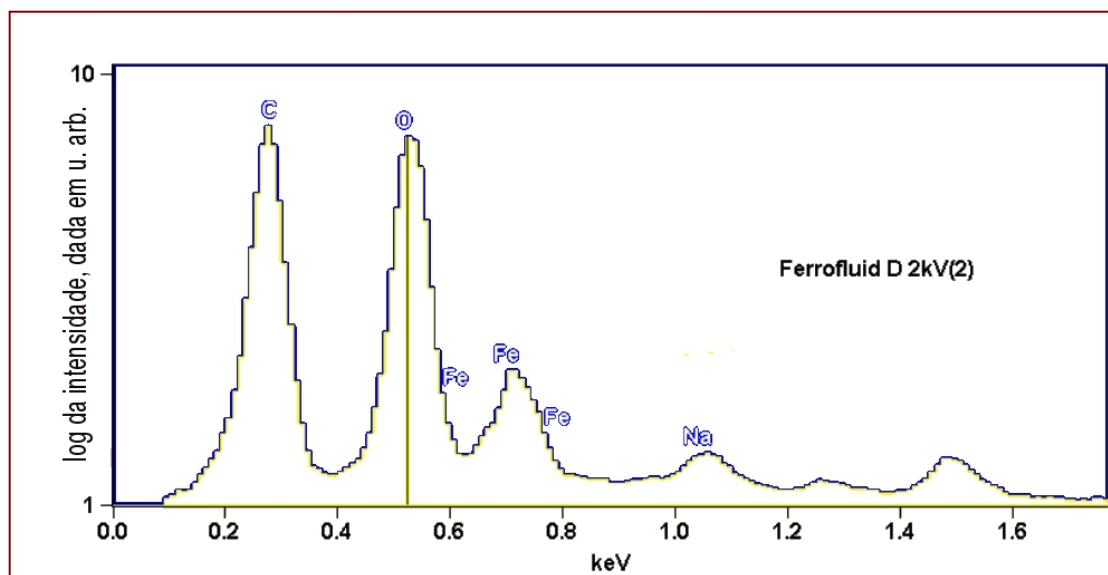


Figura 5.2: Gráfico da intensidade da radiação emitida pela amostra quando excitada pelo feixe de elétrons em unidades arbitrárias em função da energia de transição.

5.5 SALS

5.5.1 - Amostras

As amostras investigadas pela técnica de espalhamento de luz a baixos ângulos estão as descritas na Tabela 5.1. Observemos que as amostras AG042 043, 044, 045 e 047 são diluições entre si e, como esperado, apresentaram todas um diâmetro da ordem de 60 nm. A amostra AG048 foi preparada à parte e apresentava um diâmetro da ordem de 56 nm. Após cada medida usando a montagem SALS utilizávamos uma pipeta Pasteur para trocar a amostra, mas ela só era trocada após eliminarmos o campo residual tal como descrito na Seção 4.4. Desta forma evitávamos eventuais problemas de reprodutibilidade ou mesmo problemas de envelhecimento (degradação) da amostra por ação do campo aplicado na medida anterior.

5.5.2 – Aquisição de dados

A aquisição dos dados na montagem SALS envolveu dois programas o Xcap, fornecido pelo fabricante da câmera CCD e um programa compilado pelo autor denominado “*aquisicao.exe*” o qual gera *scripts* que controlam, em tempo real, todas as ações do Xcap. Com o Xcap no modo automático, começávamos, via *aquisicao.exe*, por alterar a área de interesse assim como a paleta de cores a qual sempre era linear. A área de interesse padrão possuía 330 píxeis de largura por 30 de altura. Dentro desta região o espalhamento *heterodino* era pequeno, ou seja, tratava-se de uma região onde intensidade do espalhamento estático devido aos componentes ópticos era pequena. Devido às distorções dos componentes ópticos essa região estava distante da região contemplada pelos vetores de onda mais baixos, ainda assim, os ângulos permaneciam suficientemente baixos tal que nossas aproximações continuavam válidas (Eq. (3.6)). Na Figura 5.3 temos uma imagem da região de interesse escolhida: na parte superior temos regiões apresentando pouca luz estática proveniente, sobretudo, da vidraria, sendo assim, mais indicada para o nosso experimento em contraste com a imagem na parte inferior.

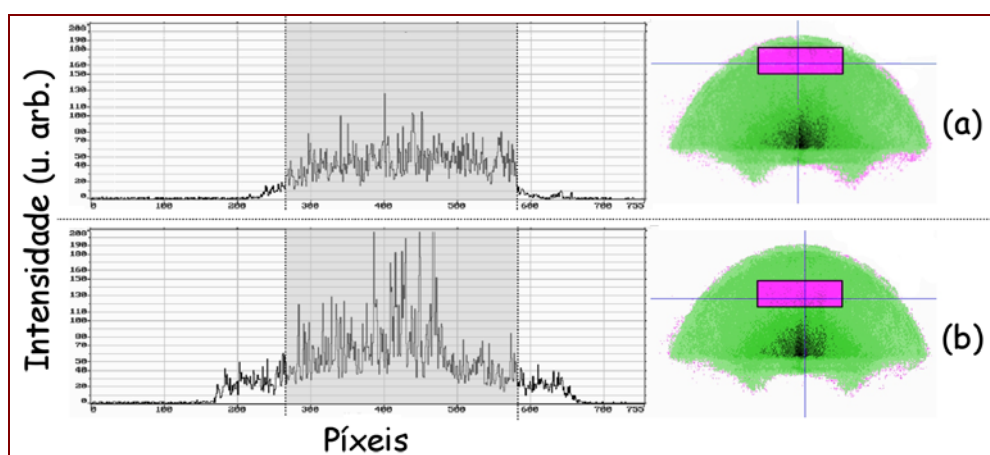


Figura 5.3: (a) Espalhamento homodino e (b) heterodino.

Uma vez definida a região de interesse, estabelecemos o formato da figura, que era binário. Após tudo isso a imagem era salva. Cada píxel era salvo em 8 bits (um byte), desta forma uma imagem de 330 por 30 píxeis resultaria num arquivo binário de cerca de 10 kbytes de tamanho. A quantidade de imagens que eram salvas assim como os intervalos de tempo entre cada aquisição eram especificados para cada um dos dois estágios:

- *LightNoise* – Estágio em que coletávamos a luz parasita proveniente da vidraria e do ambiente. Durava cerca de 10 minutos e eram coletadas cerca de 100 imagens uma a cada 6 segundos. O nome de cada imagem salva, neste estágio ou em qualquer outro, é formado pela extensão “.BIN” precedida do instante de tempo em que a imagem foi gravada no disco rígido dado em segundos. Estes cuidados para com os nomes foram importantes para as análises que se seguiram e para determinarmos precisamente os momentos em que cada evento ocorreu. Neste ponto convém ressaltar que o Xcap é um programa extremamente pesado e o intervalo entre cada salvamento não podia ser previsto exatamente. Para contornar essa dificuldade gerávamos um *script* a cada décimo de segundo e assim sempre que o Xcap procurava um script ele o encontrava executando-o conforme a Figura 5.4 em que temos o fluxo de dados durante a aquisição das imagens. Em média o Xcap acabava por salvar uma imagem a cada 6 segundos sendo este nosso limite inferior de intervalo de tempo.
- *Live* – Estágio que era iniciado após um aviso sonoro que indicava a ativação do campo magnético. Sua duração era escolhida de acordo com a amostra em questão e de acordo com o campo magnético aplicado. Amostras muito diluídas eram analisadas por várias horas e quando estas eram submetidas a campos intensos éramos obrigados a monitorar a temperatura das bobinas do eletroímã. Amostras com concentrações maiores, por outro lado, eram estudadas por apenas alguns segundos mesmo quando aplicávamos campos fracos. Isto é um indício de que a taxa de agregação depende fortemente da concentração. O fato de não sermos capazes de minimizar o tempo de aquisição é particularmente prejudicial, sobretudo para o estudo dessas amostras mais concentradas.

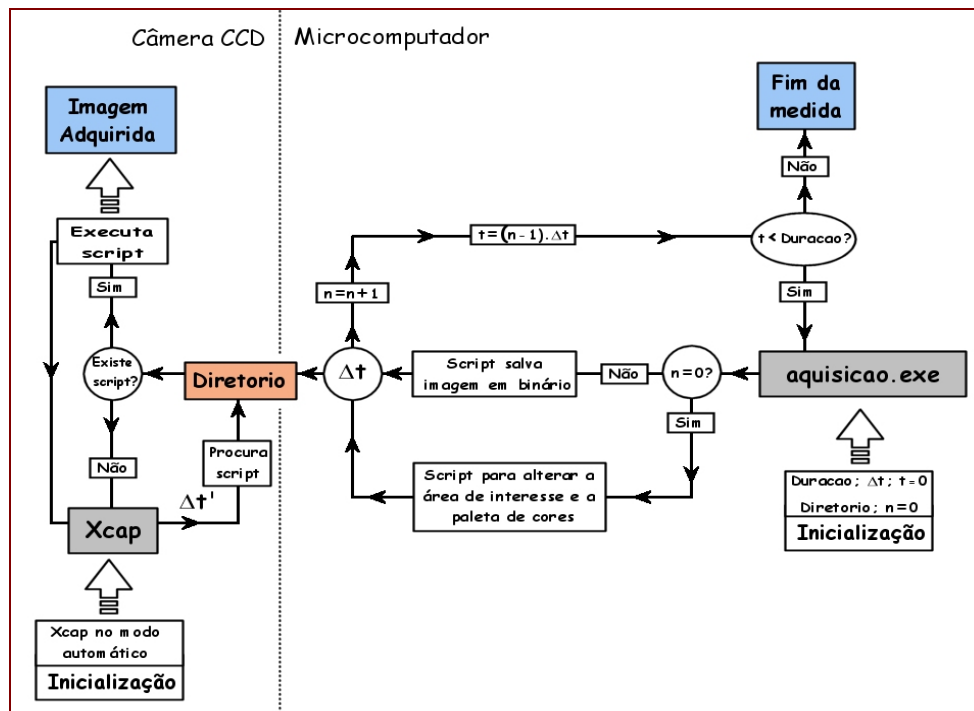


Figura 5.4: Fluxograma do processo de aquisição de imagens do experimento. Como dissemos a câmera simplesmente procurava e executava os *scripts* que controlavam desde a duração da medida até a área de interesse a ser usada.

No final destes estágios tínhamos, para amostras bem diluídas, centenas de milhares de arquivos que resultavam em centenas de megabytes a serem analisados enquanto que para as amostras mais concentradas tínhamos uns poucos kbytes. Todos esses dados precisavam ser formatados e agrupados para que pudessem ser analisados que é o que descreveremos a seguir.

5.5.3 Formatação

Ao final de uma medida tínhamos vários arquivos nomeados de acordo com o instante em que haviam sido salvos todos organizados de acordo com os estágios em um arquivo .LOG que continha também dados sobre a região de interesse, momento do início e duração da medida, informações da amostra, campo aplicado, etc. Tendo em vista que sabemos quando a medida se iniciou temos uma estimativa para o nome do primeiro arquivo. De posse dessa informação fazíamos, de uma forma automatizada, uma varredura procurando os possíveis arquivos e então gerávamos uma tabela com o nome dos arquivos existentes e com o instante em que eles haviam sido salvos.

Uma vez com essa tabela convertíamos os arquivos de binário para formato texto e agrupamos as linhas de cada arquivo (que correspondiam à direção vertical da região de interesse) e normalizávamos pelo número de linhas resultando em uma única curva. Esse procedimento era feito para cada imagem em cada estágio. Para o estágio *LightNoise* agrupávamos todas as curvas existentes e dividíamos pelo número de arquivos neste estágio. Para o estágio *Live* após agruparmos cada arquivo e dividirmos pelo número de linhas em cada arquivo, subtraíamos de cada píxel o valor correspondente do píxel da curva referente ao estágio *LightNoise* com isso esperávamos eliminar a interferência da luz parasita estática.

Neste ponto inseríamos todas as curvas agrupadas em uma matriz tal que obtínhamos um perfil da amplitude da intensidade ao longo do tempo o que nos permitia verificar se houve algum tipo de saturação ou decaimento da intensidade após algum ponto como podemos verificar na Figura 5.5.

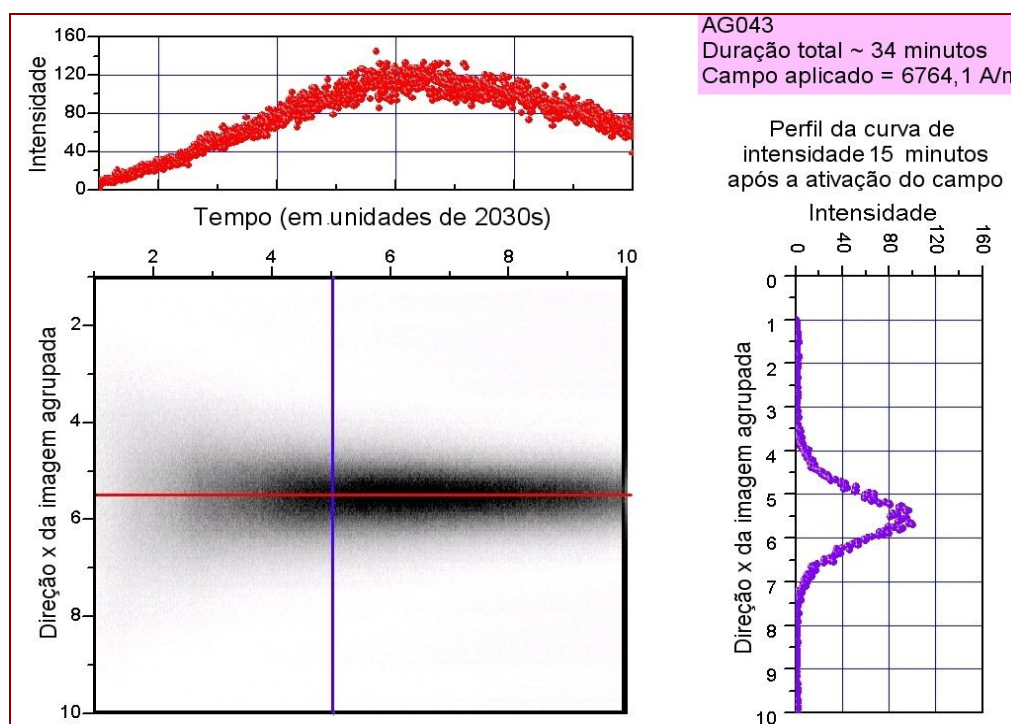


Figura 5.5: Imagens agrupadas ao longo do tempo e exemplos de perfis um dos quais indica um decaimento da intensidade após certo instante de tempo.

Num caso como o da Figura 5.5, determinávamos o ponto onde a intensidade começava a decair e truncávamos a medida até aquele ponto e prosseguíamos com a análise. O próximo passo num caso como este era agrupar as curvas propriamente ditas assim como o tempo em que elas foram adquiridas. Esse agrupamento se dava em intervalos de tempo de tamanhos pré-definidos e poderíamos agrupar as curvas somente após determinado ponto deixando as primeiras desagrupadas. No caso de amostras mais concentradas que possuíam poucas curvas esse procedimento, de deixar algumas curvas desagrupadas, era descartado.

Finalmente chegamos à última etapa de formatação dos dados na qual usávamos outro programa, criado pelo autor, baseado no método dos mínimos quadrados para fazer ajustes não lineares das curvas agrupadas. Este método procura minimizar a diferença entre a curva experimental e a teórica através de sucessivas aproximações. Para maiores detalhes sobre este método consulte: Numerical Recipes in FORTRAN – The Art of Science Computation, William H. Press et al., Cambridge University Press, segunda edição, 1986. Neste método o parâmetro χ^2 indica a qualidade do ajuste em relação aos dados experimentais. Quanto menor o χ^2 , melhor será o ajuste.

O ajuste usado foi o de uma lorentziana em concordância com cálculo descrito no Capítulo 3 no qual supomos que a distribuição do tamanho de agregados é descrita por uma exponencial simples. Inicialmente partimos da hipótese de que a distribuição de tamanhos de agregados obedecia a uma gaussiana, contudo quando fazíamos os ajustes os χ^2 associados ao ajuste

gaussiano eram consideravelmente maiores que os encontrados para o ajuste lorentziano. Esta constatação foi decisiva para a adoção da distribuição da distribuição exponencial. Na prática as curvas obtidas estavam entre o ajuste gaussiano e o ajuste lorentziano. Esse fato fica evidente à medida que o sistema evolua.

No início da medida os dois ajustes se encaixavam bem aos dados experimentais exceto nas bordas onde o ajuste gaussiano falha. Com o tempo o ajuste gaussiano destoava ainda mais da curva e o caráter intermediário da curva real ficava mais evidente, sobretudo na região próxima da mudança de concavidade e nos extremos. Em estágios mais avançados esse comportamento se acentuava e o ajuste gaussiano dos extremos se tornava mais próximo do real do que o lorentziano, mas o que não justificava uma alteração no modelo adotado, pois não era uma região de interesse no nosso trabalho. A Figura 5.6 exemplifica esse comportamento nela o ajuste Gaussiano está em verde e o Lorentziano em preto.

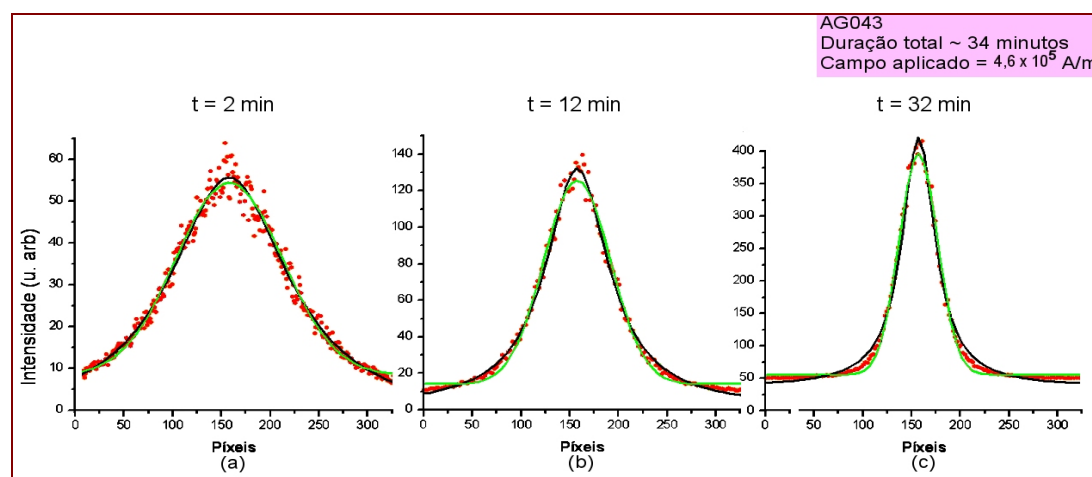


Figura 5.6: (a) Distribuição de intensidades se ajustando muito bem a uma Lorentziana. O ajuste Gaussiano falha nos extremos; (b) Distribuição destoando tanto do ajuste Gaussiano quanto do Lorentziano; (c) O comportamento intermediário entre os ajustes se torna evidente.

Através destes ajustes obtínhamos, como função do tempo, a amplitude (em unidades arbitrárias) e o comprimento dos agregados (em microns) correspondentes a cada curva como descreveremos na próxima seção.

5.5.4 Obtenção dos parâmetros de interesse

Após todos os agrupamentos, para cada curva o programa de ajuste forneceu:

- Um instante de tempo característico de cada curva que é o tempo médio do intervalo que fora agrupado;
- A amplitude da curva proporcional à massa total do agregado (número de agregação total médio);
- O comprimento do agregado ao longo da direção do campo aplicado que corresponde ao número de agregação longitudinal médio.

A partir destes dados geramos gráficos em função do tempo (dado em segundos) para o *Comprimento Normalizado do Agregado* e para a *Massa do Agregado*. O *Comprimento Normalizado do Agregado* foi obtido dividindo o *Comprimento do Agregado* pelo diâmetro efetivo das partículas na amostra de fluido magnético o qual foi obtido por medidas de correlação de fótons, 60 ou 56 nm conforme a amostra de acordo com a Seção 5.3.2. A *Massa do Agregado* é proporcional ao valor médio da intensidade das curvas agrupadas.

Nosso interesse principal está na descrição dos regimes que governam os processos de agregação, que, de acordo com nosso modelo (Seção 2.1), são leis de potência descritas através do expoente cinético, da taxa de agregação e da dimensão fractal, D_f , (Eq. 2.7). Enquanto obtínhamos o expoente cinético e a taxa de agregação diretamente do ajuste dos gráficos em função do tempo, obtínhamos a D_f a partir de gráficos do *Comprimento do Agregado* em função *Massa do Agregado*. O comprimento era dado em microns enquanto a massa, como sempre era dada em unidades arbitrárias.

Todos estes gráficos estavam na escala \log_{10} - \log_{10} . Leis de potência nesta escala resultam em retas, considerando ainda nossas expectativas de encontrarmos pelo menos dois regimes, conforme a referência [A-02], deveríamos, em cada gráfico, ajustar duas retas. Para cada reta teríamos uma inclinação que, no caso dos gráficos da massa e do comprimento em função do tempo, correspondem ao expoente crítico e , no caso do gráfico da massa em função do comprimento correspondem à dimensão fractal.

O ajuste usado no gráfico do comprimento normalizado foi o seguinte

$$\log_{10} \left(\frac{\text{comprimento do agregado, } \mu\text{m}}{\text{diâmetro da partícula, } \mu\text{m}} - 1 \right) = \alpha \log_{10}(\text{tempo, s}) + \alpha \log_{10}(\text{taxa de agregação, Hz}) \quad (5.4)$$

$$Y = BX + A$$

\therefore

$$\alpha = B, \quad \Gamma = 10^{B/A}, \quad (5.5)$$

onde A e B são os parâmetros do ajuste, α o expoente cinético associado ao comprimento do agregado e, para o caso do primeiro regime, Γ é a taxa de agregação que é, por construção, o inverso do tempo necessário para que duas partículas se agreguem. Um exemplo deste gráfico está na Figura 5.7.

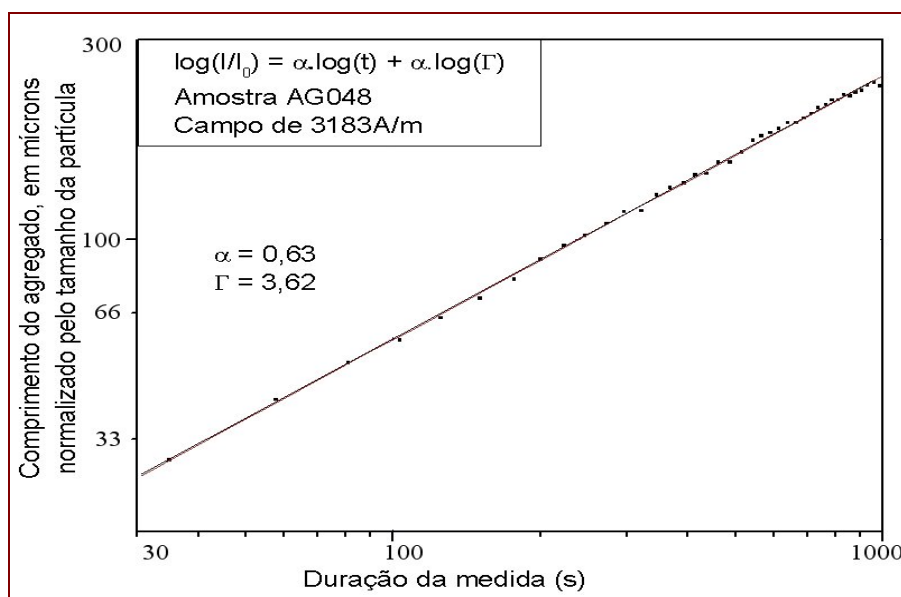


Figura 5.7: Gráfico da evolução do comprimento da cadeia ao longo do tempo.
Neste exemplo evidencia-se somente um regime.

Para o gráfico da massa em função do tempo, exemplificado na Figura 5.8, ao contrário das medidas relativas do comprimento dos agregados, a massa dos agregados foi obtida em unidades arbitrárias. Desta forma não foi possível normalizar a intensidade e assim estabelecemos uma taxa de agregação análoga ao do caso do comprimento. O ajuste neste caso foi o seguinte

$$\log_{10}(I) = \beta \log_{10} t + \log(I_0 / t_0^\beta)$$

$$Y' = B' X + A' \quad (5.6)$$

$$\therefore$$

$$\beta = B', \quad \log(I_0 / t_0^\beta) = A', \quad (5.7)$$

onde β era o expoente cinético associado ao número de agregação total médio.

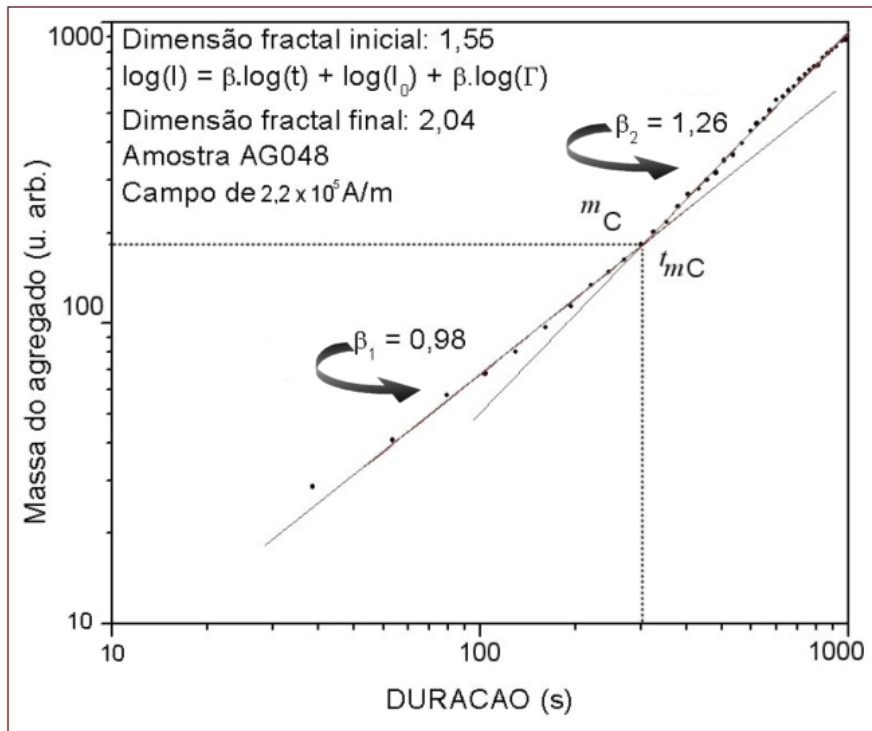


Figura 5.8: Gráfico da evolução temporal da massa de uma cadeia, em unidades arbitrárias.

Para a massa em função do comprimento usamos o seguinte ajuste

$$\log_{10}(\text{massa, u. arb.}) = D_f \log_{10}(\text{comprimento, } \mu\text{m})$$

$$Y'' = B'' X + A'' \quad (5.8)$$

$$\therefore$$

$$D_f = B'' \quad (5.9)$$

sendo D_f a dimensão fractal do regime em questão. Como exemplo temos a Figura 5.9

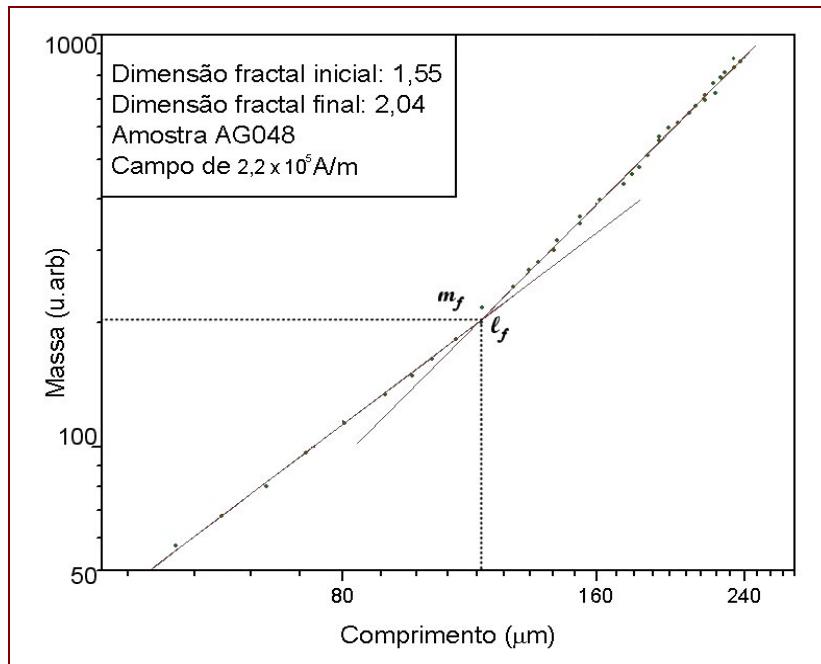


Figura 5.9: Gráfico da massa do agregado em unidades arbitrárias em função de seu comprimento, dado em microns.

Nem sempre era fácil dizer algo sobre os regimes. Em alguns casos determinar se existiam dois regimes era tarefa árdua, e uma vez que encontrássemos dois regimes surgia outra questão: em que ponto terminava um e começava o outro? Sendo assim estabelecemos critérios para solucionar essas questões:

1. Inspecionávamos todos os gráficos simultaneamente, normalmente algum deles apresentava explicitamente os dois regimes, em geral o gráfico da massa em função do tempo.
2. Uma vez que tínhamos o momento em que houve a mudança de regime, ajustávamos os regimes por retas desprezando os valores extremos e os pontos muito próximos da região de transição.
3. De posse das equações das retas, para cada regime, obtivemos as respectivas interseções de forma analítica desta forma obtínhamos o *Tempo Crítico para a massa*, t_{mC} , e *Tempo Crítico para o comprimento*, t_{lC} , que são, respectivamente, os momentos em que o sistema muda de regime no que se refere à massa e ao comprimento e obtivemos *Massa Crítica*, m_C , e o comprimento correspondente, l_C correspondentes.

No gráfico da Figura 5.8 está indicada a massa crítica, contudo não somos capazes de definir um comprimento crítico a partir do gráfico na Figura 5.7, pois este apresenta um único regime. Ao observarmos da massa em função do comprimento (Gráfico 5.9) encontramos um comprimento associado à mudança da dimensão fractal, mas como a massa (no momento em que a dimensão fractal muda) não precisa corresponder à massa crítica não podemos associar o comprimento do agregado no momento da mudança da dimensão fractal ao comprimento crítico. Então além da m_C , e do l_C , definimos também m_f e l_f que são, respectivamente, a massa e o comprimento do agregado quando a dimensão fractal muda.

Na Figura 5.10 temos a evolução temporal do comprimento médio dos agregados em função do tempo para uma dada amostra quando submetida vários campos. Através deste gráfico inferimos sobre as tendências do processo de agregação com relação à intensidade do campo aplicado. Tal análise não era possível no caso da massa (Figura 5.11) que o está em unidades arbitrárias. Através destes gráficos, verificamos que, além de existirem dois regimes, o expoente cinético do segundo regime é sempre maior que o do primeiro. Em outros trabalhos (Ref. [A-02], por exemplo) este comportamento auto-catalítico também é observado. Ele foge ao esperado para processos controlados por difusão nos quais quanto maiores forem as partículas maior será a força de arrasto sobre elas o que levaria a taxas de agregação cada vez maiores.

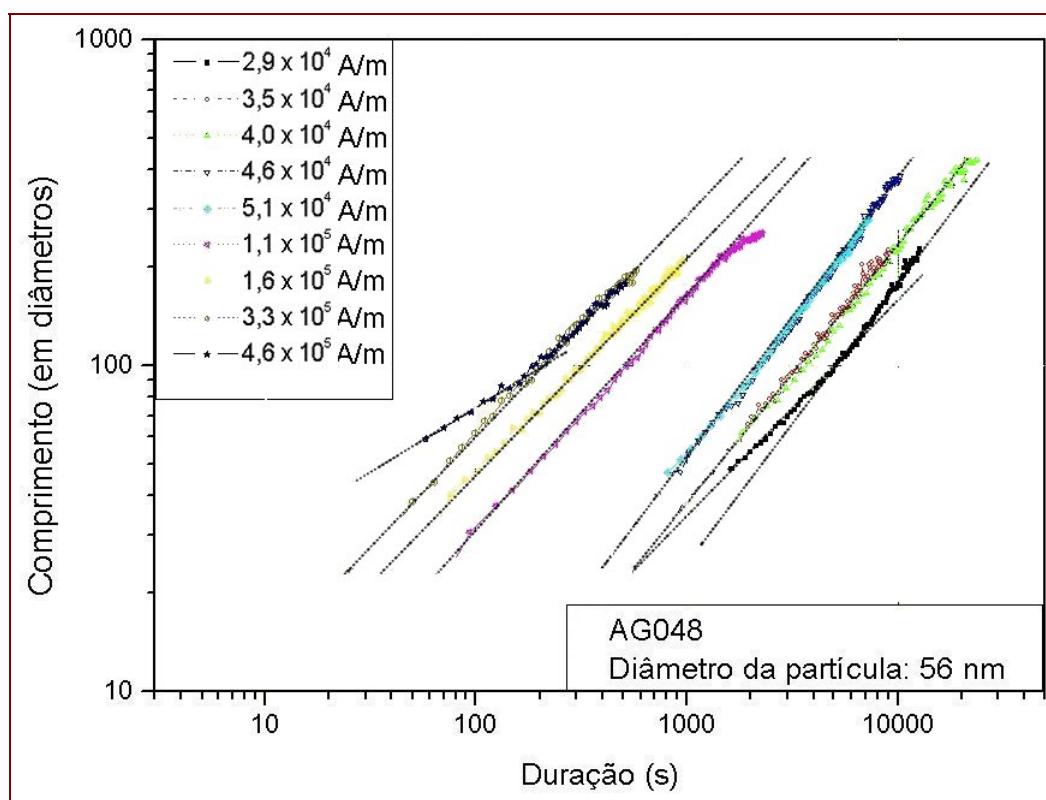


Figura 5.10: Gráfico da evolução temporal do comprimento para vários campos aplicados.

Na Figura 5.12 temos a massa em função do comprimento dos agregados, nesta figura também temos o problema da massa estar em unidades arbitrárias sendo assim, pudemos inferir somente sobre o comprimento do agregado no instante em que o agregado muda a sua estrutura fractal, mas não sobre sua massa.

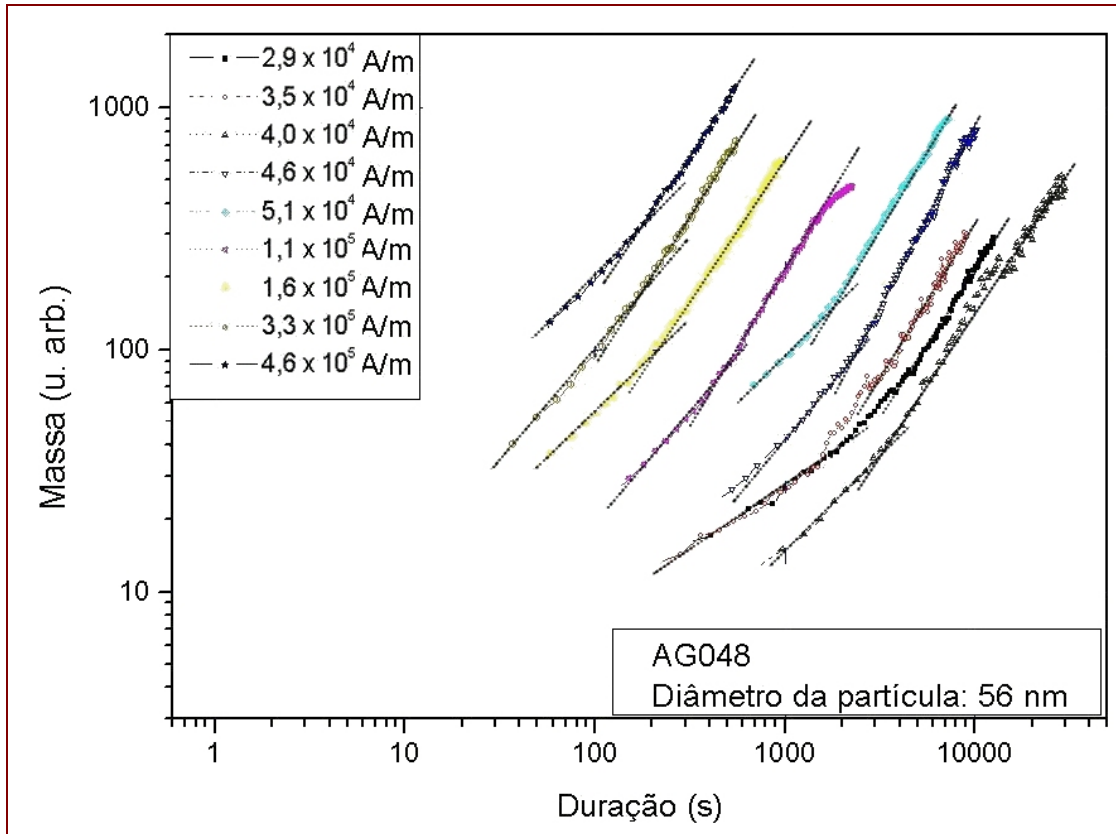


Figura 5.11: Gráfico da evolução temporal da massa para vários campos aplicados. Os valores das massas foram multiplicados por constantes facilitar a visualização dos regimes. Os valores destas constantes foram escolhidos com base na Figura 5.10.

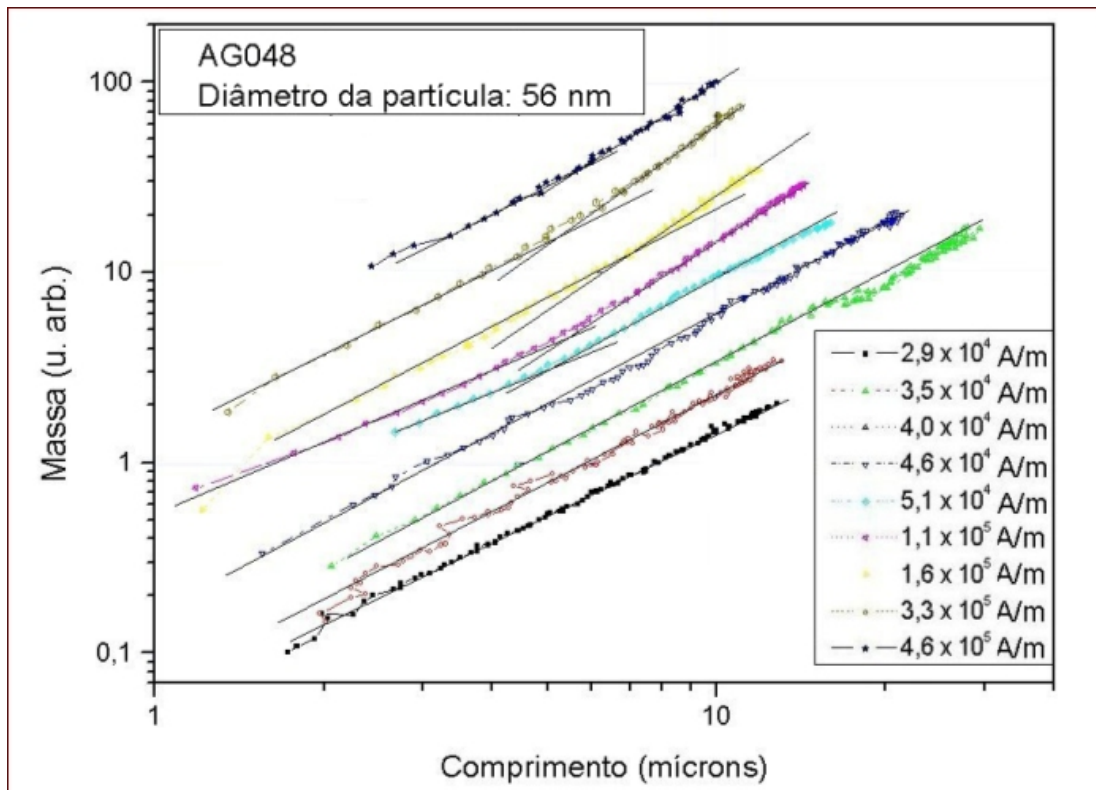


Figura 5.12: Gráfico da massa em função do comprimento. Os valores das massas foram multiplicados por valores arbitrários para facilitar a visualização dos regimes tal como na Figura 5.11.

Para finalizar esta seção apresentamos as Figuras 5.13 e 5.14 nas quais temos, respectivamente, para um campo aplicado muito forte, o comprimento normalizado em função do tempo e a massa em função do comprimento, em microns.

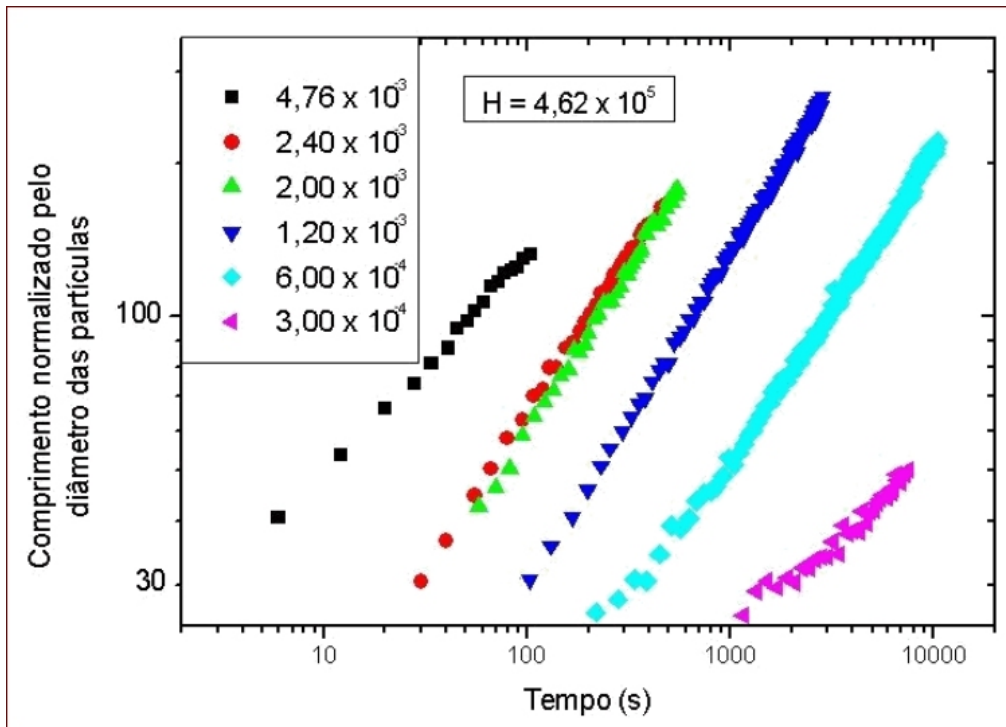


Figura 5.13: Comprimento normalizado em função do tempo para várias amostras submetidas a um mesmo campo.

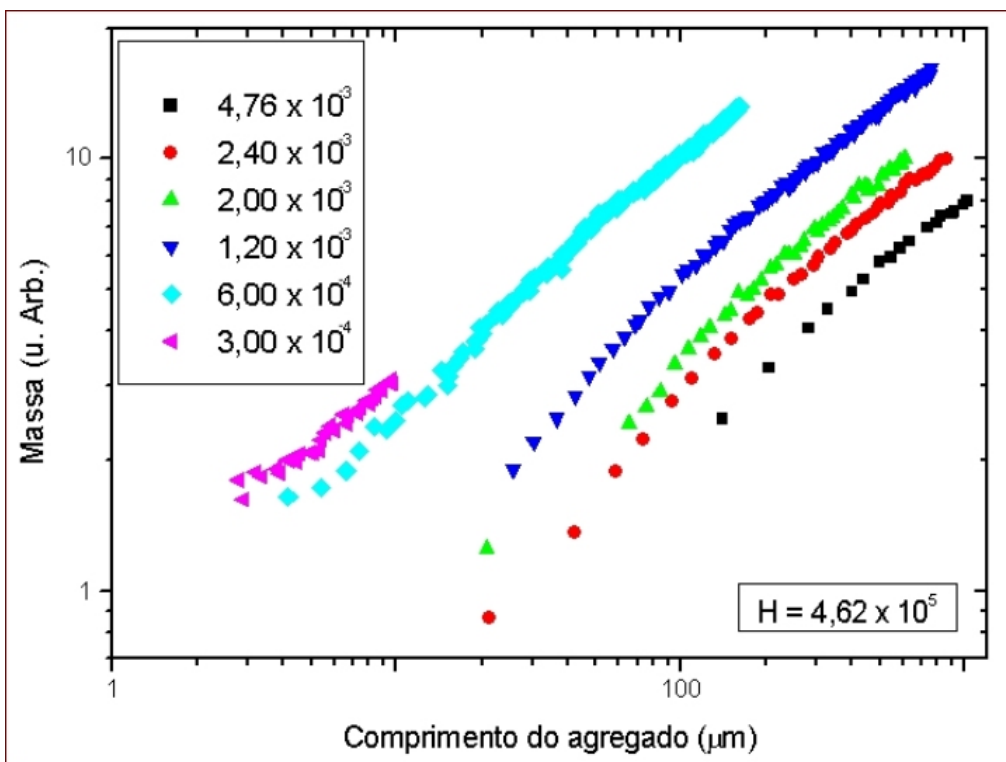


Figura 5.14: Massa em função do comprimento, dado em microns, para várias amostras submetidas a um mesmo campo.

5.5.5 Dados e resultados

Na Tabela 5.3 estão listados os dados obtidos quando investigamos o comprimento do agregado em função do tempo que são: os expoentes cinéticos de cada regime, a taxa de agregação longitudinal, os tempos críticos e os comprimentos críticos.

Amostra	Concentração em relação à amostra de Ferrofluido	Concentração em relação à AG042	Campo aplicado (A/m)	Primeiro expoente	Taxa de agregação (Hz)	Segundo expoente	$t_{IC}(s)$	$l_C(s)$
AG042	4,76E-03	1,00	2,94E+04	x	x	0,80	x	x
AG042	4,76E-03	1,00	5,65E+04	0,49	3,85	0,69	2,10	1,69
AG042	4,76E-03	1,00	1,11E+05	x	x	0,61	x	x
AG042	4,76E-03	1,00	2,19E+05	0,46	10,24	0,59	1,54	1,78
AG042	4,76E-03	1,00	3,27E+05	0,53	6,72	x	x	x
AG042	4,76E-03	1,00	4,62E+05	0,43	19,17	x	x	x
AG043	2,40E-03	0,50	2,94E+04	x	x	0,67	x	x
AG043	2,40E-03	0,50	5,65E+04	0,62	1,70	x	x	x
AG043	2,40E-03	0,50	1,11E+05	0,61	1,77	x	x	x
AG043	2,40E-03	0,50	2,19E+05	0,61	2,31	x	x	x
AG043	2,40E-03	0,50	3,27E+05	0,62	2,47	x	x	x
AG043	2,40E-03	0,50	4,62E+05	0,61	2,63	x	x	x
AG044	1,20E-03	0,25	5,65E+04	x	x	0,67	x	x
AG044	1,20E-03	0,25	1,11E+05	0,59	1,09	x	x	x
AG044	1,20E-03	0,25	2,19E+05	x	x	0,62	x	x
AG044	1,20E-03	0,25	3,27E+05	x	x	0,64	x	x
AG044	1,20E-03	0,25	4,62E+05	x	x	0,65	x	x
AG045	6,02E-04	0,13	1,11E+05	x	x	0,81	x	x
AG045	6,02E-04	0,13	2,19E+05	0,64	0,59	x	x	x
AG045	6,02E-04	0,13	3,27E+05	0,59	0,82	0,80	3,62	2,02
AG045	6,02E-04	0,13	4,62E+05	0,61	0,82	x	x	x
AG047	3,04E-04	0,06	2,94E+04	0,52	0,38	x	x	x
AG047	3,04E-04	0,06	1,11E+05	0,56	0,66	0,79	4,13	2,08
AG047	3,04E-04	0,06	4,62E+05	0,39	1,67	x	x	x
AG048	2,00E-03	x	2,94E+04	x	x	0,88	x	x
AG048	2,00E-03	x	3,49E+04	x	x	0,79	x	x
AG048	2,00E-03	x	4,03E+04	0,45	2,33	0,84	3,54	1,97
AG048	2,00E-03	x	4,57E+04	0,39	0,22	0,88	0,69	x
AG048	2,00E-03	x	5,11E+04	0,60	0,97	0,84	3,29	1,96
AG048	2,00E-03	x	5,65E+04	0,52	0,63	x	x	x
AG048	2,00E-03	x	1,11E+05	0,58	2,03	0,72	2,43	1,82
AG048	2,00E-03	x	1,65E+05	0,55	3,03	0,64	2,22	1,83
AG048	2,00E-03	x	2,19E+05	0,63	2,21	x	x	x
AG048	2,00E-03	x	3,27E+05	0,61	2,76	x	x	x
AG048	2,00E-03	x	4,62E+05	0,64	2,18	x	x	x

Tabela 5.3: Dados sobre a evolução temporal do comprimento médio do agregado. A amostra AG048 não é uma diluição da amostra AG042 por isso não indicamos concentração relativa.

Na Tabela 5.4 temos apenas os expoentes cinéticos e os tempos críticos que foram os dados obtidos quando investigamos a massa do agregado em função do tempo. O fato de não podermos listar nem a taxa de agregação nem a massa crítica é uma consequência da massa obtida ser dada em unidades arbitrárias. Foi possível determinar o tempo crítico, pois este só depende dos expoentes cinéticos e da diferença entre os valores das massas no tempo zero para os dois regimes.

Amostra	Concentração em relação à amostra de Ferrofluido	Concentração em relação à amostra de Ferrofluido AG042	Campo aplicado (A/m)	Primeiro expoente	Segundo expoente	t_{mc} (s)
AG042	4,76E-03	1,00	2,94E+04	x	1,24	x
AG042	4,76E-03	1,00	5,65E+04	0,65	1,13	2,17
AG042	4,76E-03	1,00	1,11E+05	x	1,07	x
AG042	4,76E-03	1,00	2,19E+05	0,58	0,99	1,49
AG042	4,76E-03	1,00	3,27E+05	0,55	0,89	1,35
AG042	4,76E-03	1,00	4,62E+05	0,59	0,90	1,48
AG043	2,40E-03	0,50	2,94E+04	x	0,88	x
AG043	2,40E-03	0,50	5,65E+04	x	1,12	x
AG043	2,40E-03	0,50	1,11E+05	0,97	1,20	2,65
AG043	2,40E-03	0,50	2,19E+05	0,86	1,10	2,21
AG043	2,40E-03	0,50	3,27E+05	0,88	1,13	5,08
AG043	2,40E-03	0,50	4,62E+05	0,84	1,11	2,07
AG044	1,20E-03	0,25	5,65E+04	0,65	0,91	3,38
AG044	1,20E-03	0,25	1,11E+05	0,85	1,08	3,26
AG044	1,20E-03	0,25	2,19E+05	0,82	1,02	2,80
AG044	1,20E-03	0,25	3,27E+05	0,57	1,17	2,60
AG044	1,20E-03	0,25	4,62E+05	0,81	1,26	2,04
AG045	6,02E-04	0,13	1,11E+05	0,97	x	x
AG045	6,02E-04	0,13	2,19E+05	0,75	1,14	3,51
AG045	6,02E-04	0,13	3,27E+05	0,75	1,27	3,62
AG045	6,02E-04	0,13	4,62E+05	0,92	1,26	3,71
AG047	3,04E-04	0,06	2,94E+04	0,73	x	x
AG047	3,04E-04	0,06	1,11E+05	0,83	1,11	4,00
AG047	3,04E-04	0,06	4,62E+05	0,70	x	x
AG048	2,00E-03	x	2,94E+04	x	1,29	x
AG048	2,00E-03	x	3,49E+04	x	1,20	x
AG048	2,00E-03	x	4,03E+04	0,67	1,34	0,82
AG048	2,00E-03	x	4,57E+04	0,58	1,48	3,18
AG048	2,00E-03	x	5,11E+04	0,73	1,28	3,16
AG048	2,00E-03	x	5,65E+04	0,88	x	x
AG048	2,00E-03	x	1,11E+05	0,91	1,31	2,70
AG048	2,00E-03	x	1,65E+05	1,03	1,30	2,63
AG048	2,00E-03	x	2,19E+05	0,98	1,26	2,46
AG048	2,00E-03	x	3,27E+05	0,90	1,25	2,14
AG048	2,00E-03	x	4,62E+05	0,82	1,16	2,24

Tabela 5.4: Dados sobre a evolução temporal da massa do agregado. A amostra AG048 não é uma diluição da amostra AG042 por isso não indicamos concentração relativa.

Na Tabela 5.5 temos a dimensão fractal, D_f , associada a cada regime e o comprimento do agregado no momento em que ele muda sua estrutura fractal, l_f . Na Figura 5.15 temos, para vários campos, a dimensão fractal correspondente, sendo que os círculos cheios correspondem ao primeiro regime os vazados correspondem ao segundo. Não foi possível verificar nenhuma tendência entre o valor da dimensão com relação ao campo e a concentração além do fato de que para o *primeiro regime* os valores das dimensões estão concentrados abaixo do valor 1,45 enquanto que para o segundo regime os valores estão concentrados acima deste valor.

Amostra	Concentração em relação à amostra de Ferrofluido	Concentração em relação à amostra de Ferrofluido AG042	Campo aplicado (A/m)	D_f - Primeiro Regime	D_f - Segundo Regime	l_f
AG042	4,76E-03	1,00	2,94E+04	x	1,56	x
AG042	4,76E-03	1,00	5,65E+04	1,32	1,62	2,34
AG042	4,76E-03	1,00	1,11E+05	x	1,69	x
AG042	4,76E-03	1,00	2,19E+05	1,26	1,77	2,43
AG042	4,76E-03	1,00	3,27E+05	1,13	1,72	8,54
AG042	4,76E-03	1,00	4,62E+05	1,53	2,13	2,65
AG043	2,40E-03	0,50	2,94E+04	x	1,82	x
AG043	2,40E-03	0,50	5,65E+04	x	1,81	x
AG043	2,40E-03	0,50	1,11E+05	1,58	2,05	2,34
AG043	2,40E-03	0,50	2,19E+05	1,42	2,03	2,48
AG043	2,40E-03	0,50	3,27E+05	1,37	1,93	2,47
AG043	2,40E-03	0,50	4,62E+05	1,41	1,80	2,30
AG044	1,20E-03	0,25	5,65E+04	1,03	1,46	1,63
AG044	1,20E-03	0,25	1,11E+05	1,59	1,88	2,20
AG044	1,20E-03	0,25	2,19E+05	1,34	1,82	2,10
AG044	1,20E-03	0,25	3,27E+05	1,03	1,78	1,97
AG044	1,20E-03	0,25	4,62E+05	1,28	1,88	1,96
AG045	6,02E-04	0,13	1,11E+05	1,37	x	x
AG045	6,02E-04	0,13	2,19E+05	1,25	1,73	1,44
AG045	6,02E-04	0,13	3,27E+05	1,33	1,59	1,77
AG045	6,02E-04	0,13	4,62E+05	1,55	1,92	1,63
AG047	3,04E-04	0,06	2,94E+04	1,26	x	x
AG047	3,04E-04	0,06	1,11E+05	x	1,62	x
AG047	3,04E-04	0,06	4,62E+05	x	1,85	x
AG048	2,00E-03	x	2,94E+04	x	1,44	x
AG048	2,00E-03	x	3,49E+04	x	1,54	x
AG048	2,00E-03	x	4,03E+04	x	1,86	x
AG048	2,00E-03	x	4,57E+04	x	1,59	x
AG048	2,00E-03	x	5,11E+04	1,24	1,53	1,82
AG048	2,00E-03	x	5,65E+04	x	1,83	x
AG048	2,00E-03	x	1,11E+05	1,46	1,89	2,35
AG048	2,00E-03	x	1,65E+05	1,63	1,92	2,31
AG048	2,00E-03	x	2,19E+05	1,55	2,04	2,34
AG048	2,00E-03	x	3,27E+05	1,54	2,03	2,22
AG048	2,00E-03	x	4,62E+05	1,29	1,84	2,21

Tabela 5.5: Estudo da dimensão fractal (D_f) do sistema. Os parâmetros m_f e l_f foram obtidos pelo intercepto entre as retas dos ajustes como no Gráfico 5.9.

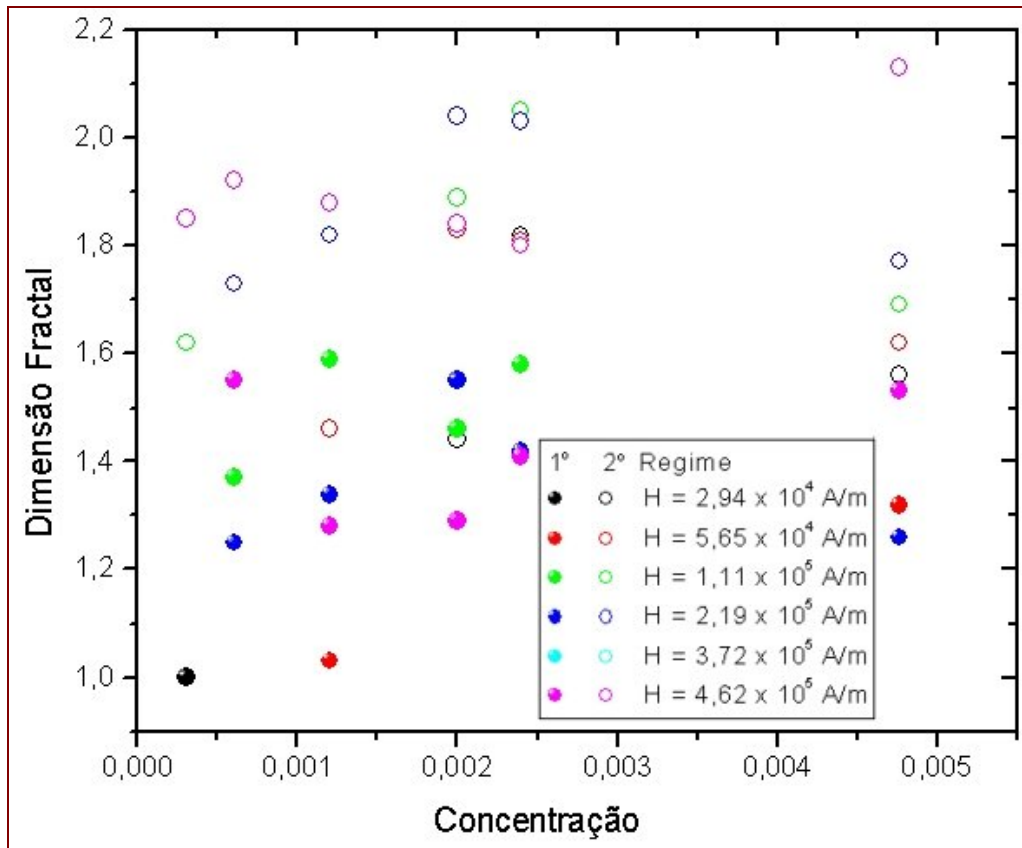


Figura 5.15: Dimensão fractal para o primeiro e o segundo regime para amostras de diferentes concentrações submetidas a diferentes campos.

A influência do campo aplicado e da concentração sobre l_f está indicada na Figura 5.16, através da qual verificamos que l_f depende fortemente da concentração, mas não do campo aplicado.

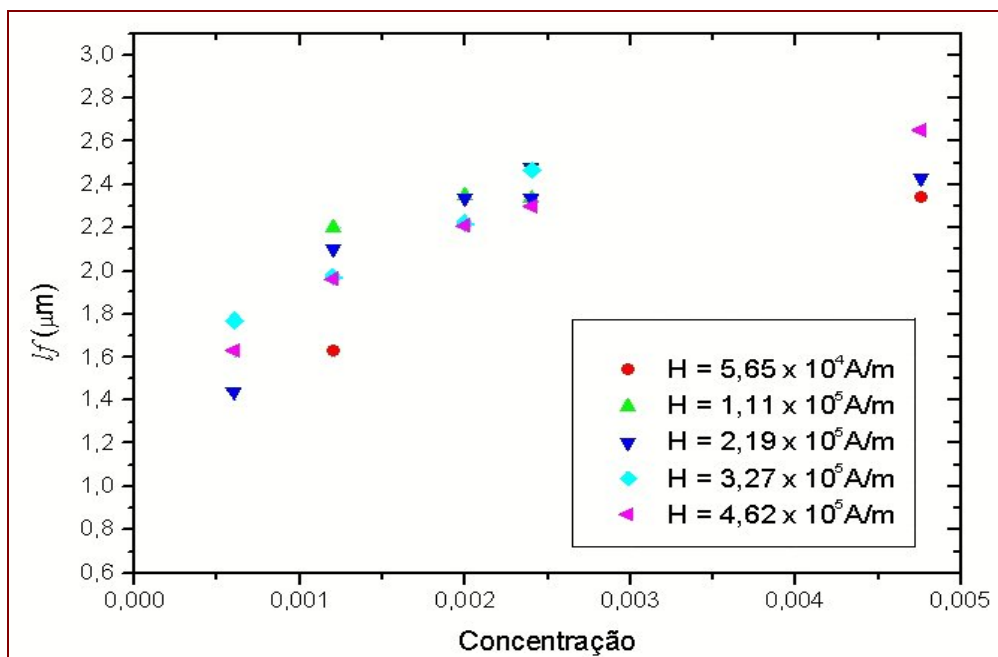


Figura 5.16: Comprimento em que o agregado muda de dimensão fractal em função da concentração para vários campos.

Na Figura 5.17 observamos que, para concentrações baixas, a taxa de agregação segue um comportamento linear em relação à concentração e os resultados sugerem também que Γ decresce com o campo porem de forma não-trivial. Para concentrações elevadas as taxas divergem entre si.

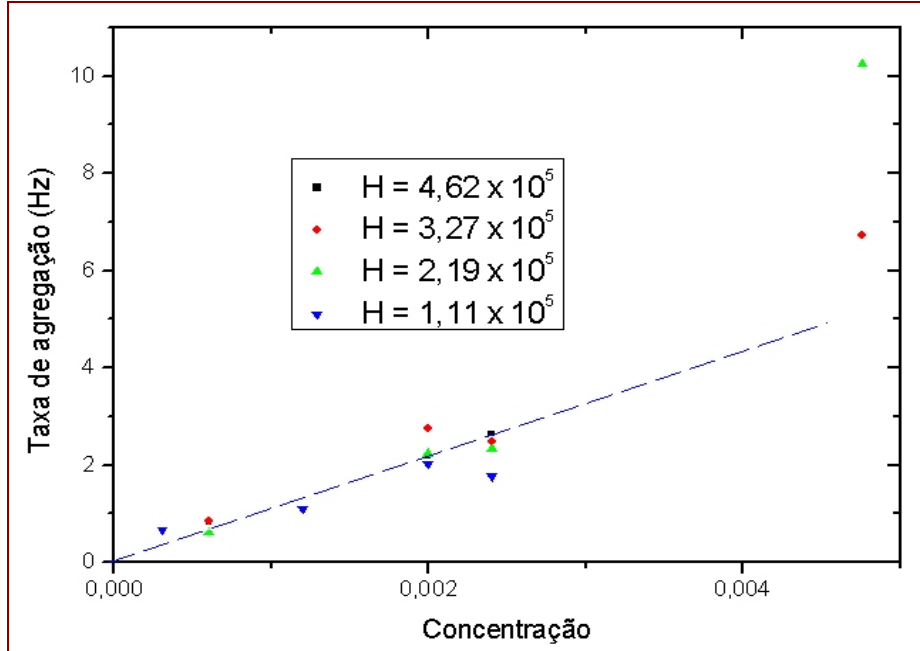


Figura 5.17: Taxa de agregação longitudinal em função da concentração para vários campos.

Da taxa de agregação podemos obter ainda outros dados. Consideremos primeiramente a taxa de colisão num sistema de partículas não interagentes que é dada por^[A-05]:

$$\Gamma_{Colisão} = \frac{6D\phi}{a^2} = 6,2 \times 10^4 \phi Hz, \quad (5.10)$$

onde D é o coeficiente de difusão, ϕ é a fração volumétrica e a é o raio da partícula. Para partículas interagentes temos um fator empírico associado à eficiência das colisões. Por eficiência entende-se a razão entre o número de colisões que resultam numa agregação e o número total de colisões num intervalo de tempo. Desta forma temos que a taxa de agregação será dada por^[A-05]:

$$\Gamma = \Gamma_{Colisão} \cdot (1,54\lambda) = \frac{6D\phi \cdot (1,54\lambda)}{a^2}, \quad (5.11)$$

em que λ é a razão entre a energia magnética e a energia térmica. Comparando a inclinação da reta na Figura 5.17 com (5.10) temos que a eficiência é da ordem de 2%.

Para campos altos a energia de interação entre as partículas é proporcional ao produto dos momentos de dipolo magnético individuais conforme (Eq. 1.9). Como as partículas estão em contato, a separação entre elas, será igual ao diâmetro da partícula e λ será dado por:

$$\lambda = \left(\frac{\mu_0 m_{Sat}^2}{24\pi K_B T a^3} \right), \quad (5.12)$$

onde m_{Sat} é o módulo do momento de dipolo magnético para campos altos, ou seja, saturado. Substituindo (5.11) em (5.12) podemos estimar o módulo do momento magnético em função da taxa de agregação:

$$\Gamma_{agregação} = \Gamma_{Colisão} \cdot (1,54\lambda) = \frac{6D\phi \cdot 1,54}{a^2} \frac{\mu_0 m^2}{24\pi K_B T a^3}. \quad (5.13)$$

Conforme discutido no Apêndice A2 podemos relacionar o coeficiente de difusão com o coeficiente de fricção através da energia térmica (Eq. A.8) e relacionar o coeficiente de fricção com o raio hidrodinâmico da partícula (Eq. A.9) a qual aproximamos por uma esfera de forma que:

$$D = \frac{K_B T}{6\pi\eta a}, \quad (5.14)$$

em que η é a viscosidade da solução que aproximamos pela viscosidade da água a 24°C $\eta = 9,11 \times 10^{-4}$ Pa.s. Substituindo a relação 5.14 na 5.13 e invertendo para obter o módulo do momento magnético temos:

$$m = 4\pi a^3 \sqrt{\frac{\Gamma\eta}{\mu_0\phi}}. \quad (5.15)$$

O valor médio encontrado para o módulo do momento de dipolo no regime de saturação foi: $m_{SAT} = (2,7 \pm 0,2) \times 10^{-19}$ Am². A magnetização de saturação da magnetita vale $4,46 \times 10^5$ A/m. Com base nestes dados calculamos o raio de uma partícula esférica maciça feita de magnetita e encontramos cerca de 5 nm, valor que equivale ao raio dos núcleos. Não é possível justificar em detalhes um valor tão reduzido, se comparado ao raio de 30nm das partículas magnéticas, contudo podemos listar alguns pontos que devem ser levados em conta:

- As partículas magnéticas possuem cerca de 50%, de sua massa constituída de magnetita o restante corresponde à massa do surfactante;
- Os núcleos de magnetita possuem sua superfície oxidada, o que altera sua magnetização efetiva

Tendo em vista o exposto acima, a contribuição individual dos núcleos de magnetita nas superfícies das partículas em contato, e não o efeito coletivo do total de núcleos em uma partícula, parece ser preponderante no fenômeno de agregação induzida.

Capítulo 6 – Conclusão

A técnica de Espalhamento de Luz a Baixos Ângulos mostrou-se adequada para o estudo da dinâmica de agregação em fluidos magnéticos, contudo ajustes devem ser feitos, sobretudo, os que se referem ao espalhamento heterodino. A dinâmica de agregação apresenta-se em dois regimes distintos sendo que o segundo é mais acelerado. Como mencionamos ao longo do texto, várias outras pesquisas investigaram processos de agregação em sistemas de partículas interagentes e encontraram crescimento com lei de potência, mas em geral um único regime é reportado.

A dimensão fractal dos agregados nos regimes é diferente. Para o primeiro regime abaixo de 1,4 e para o segundo acima de 1,4 chegando até a 2,0 o que é um indício de formação de colunas que é o resultado de agregação transversal. Recentemente adquirimos lentes com revestimento óptico anti-reflexivo que permitirão medidas mais precisas e comparações entre as taxas de agregação longitudinal e a taxa de agregação total poderão trazer novas informações sobre o processo de agregação, particularmente o processo de formação de colunas. A eficiência do processo de agregação é pequena, da ordem de 2% com campo saturante, as melhorias na qualidade óptica dos componentes e a conseqüente comparação entre as taxas de agregação longitudinal e total podem trazer informações mais precisas sobre essa eficiência.

A técnica de Espalhamento Eletrônico de Varredura mostrou-se adequada para a visualização dos núcleos e da polidispersão da amostras, porém a verificação da existência das partículas compostas e, por conseqüência, a verificação da distribuição de tamanhos das partículas de acordo com equilíbrio termogravimétrico foi inconclusiva. Isso tudo devido ao fato de que, assim como na microscopia de força atômica, as amostras precisam ser ressecadas e, além disso, a energia de aceleração do feixe de elétrons usada foi muito alta com isso não obtivemos informação sobre o surfactante o qual ainda permanecesse uma incógnita apesar da análise de elementos sugerir que ele seja aniônico.

A análise densitométrica das amostras indicou que as partículas compostas possuem cerca 50% de sua massa composta de magnetita. Pela pesquisa bibliográfica feita, concluímos que a existência de partículas compostas, como no nosso caso, ou de núcleos livres está relacionada a uma série de fatores tais como o tamanho do núcleo de magnetita, o processo de síntese dos núcleos, o mecanismo de agregação e a idade da amostra.

Apêndice A – Técnicas de caracterização

A.1 Espectrofotometria

A.1.1 Coeficiente de extinção molar [L-06]

Através da *Lei de Beer*, que também é conhecida como *Lei de Beer-Lambert*, podemos relacionar, para amostras de baixa concentração, a quantidade de luz absorvida com a concentração das espécies absorvedoras. Consideremos a passagem de um feixe de radiação monocromática através de uma solução com concentração c (por exemplo, a concentração molar dada em mol/litro). Seja I_0 e I , respectivamente, a intensidade da radiação incidente e transmitida e I_x a intensidade a uma distância x conforme a figura a seguir.

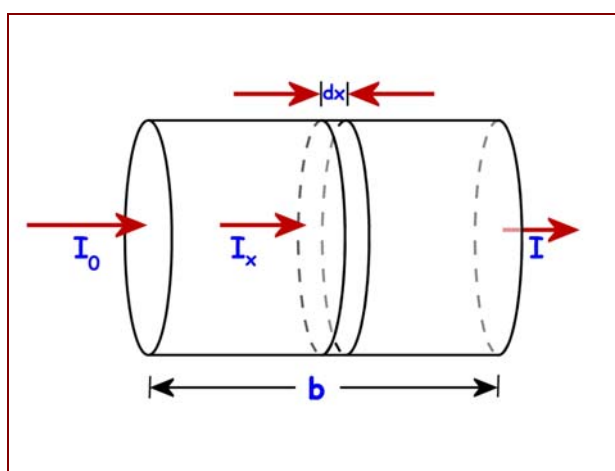


Figura A.1: Feixe de radiação monocromática atravessando uma amostra.

A diminuição da intensidade ($-dI_x$) é proporcional a $I_x dx$, portanto:

$$\begin{aligned} -dI_x &\propto I_x dx \Rightarrow -dI_x = kI_x dx; \\ \frac{-dI_x}{I_x} &= -kdx \Rightarrow \ln(I_x) = kx + C = kx + \ln(I_0); \\ \ln(I_x / I_0) &= kx \end{aligned} \tag{A.1}$$

Na Equação A.1 anterior a constante de proporcionalidade k dependerá da natureza do meio absorvedor. A constante de integração C foi obtida resolvendo a equação em $I(x)$ em $x = 0$ sabendo-se que $I(x=0) = I_0$. Após percorrer todo o comprimento da solução a intensidade será: $I(x=b) = I$ e a Equação 3 será então:

$$\ln(I_0 / I) = k.b \Rightarrow \log(I_0 / I) = k'.b \tag{A.2}$$

na qual $k \approx 2,303k'$ este valor é obtido ao convertermos o logaritmo natural para a base decimal. A Equação A.2 pode ser reescrita como:

$$\log(I_0 / I) = \varepsilon bc \equiv A \quad (\text{A.3})$$

onde ε é o coeficiente de extinção molar e é expresso em litros.mol⁻¹.cm⁻¹). A Equação A.3 é conhecida como *Lei de Beer*. A quantidade adimensional $\log(I_0/I)$ é conhecida por absorvância (A). Embora teoricamente a absorvância possa assumir qualquer valor não negativo experimentalmente encontramos valores que normalmente não ultrapassam 2 (que corresponde a uma transmitância maior que 1%). Em altas concentrações fenômenos tais como o de espalhamento múltiplo tornam-se importantes e a dependência da absorvância com a concentração sai do regime linear.

Outra quantidade útil é a transmitância (T), definida como:

$$T = I / I_0 = 10^{-A} \Leftrightarrow A = -\log(T) \Rightarrow T = e^{-\varepsilon bc}. \quad (\text{A.4})$$

A.1.2 Coeficiente de extinção por massa

Podemos determinar a concentração relativa em massa do soluto (massa de magnetita e surfatante) em relação à massa total da amostra através de medidas de absorvância. Por analogia direta do que foi exposto acima podemos definir um coeficiente de extinção que é característico do meio absorvedor. Sendo assim determinando-se esse coeficiente poderemos obter a concentração relativa massa por massa para qualquer amostra de ferrofluido EMG708.

Neste trabalho utilizaremos amostras de concentração conhecidas para construir uma curva de calibração e assim determinar o coeficiente de extinção por massa ε . A partir daí determinaremos a concentração das amostras utilizadas em medidas de espalhamento através da absorvância das mesmas.

A.1.3 Determinação do coeficiente de extinção por massa

Começávamos por medir a absorvância: primeiramente calibrávamos o espectrofotômetro (Jewel, modelo 6400) preenchendo completamente uma cubeta de vidro com água bi-deionizada a qual depositávamos cuidadosamente no espectrofotômetro e então adquiríamos uma linha de base a partir da qual fazíamos todas as nossas medidas já descontando a contribuição da água.

Uma vez travada a posição da cubeta obtínhamos a curva de absorvância em função do comprimento de onda entre 400 nm (início do ultravioleta, UVA) até 800 nm (início do infravermelho). Repetíamos este procedimento da amostra mais diluída para a mais concentrada tendo o cuidado de reduzir a contaminação das amostras lavando a cubeta com água entre cada medida. Na Figura A.2 temos o gráfico da absorvância em função do comprimento de onda para diversas concentrações.

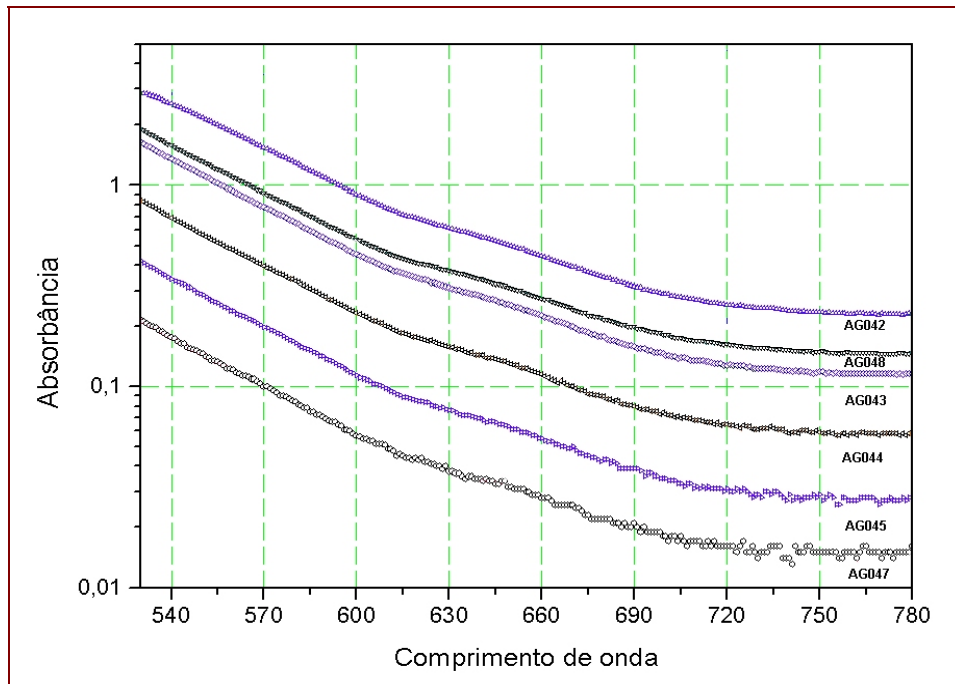


Figura A.2: Gráfico da absorvância em função do comprimento de onda para diversas concentrações.

Na Figura A.3 temos o gráfico da dependência da absorvância em função da concentração para $\lambda = 633 \text{ nm}$ cuja inclinação fornece o coeficiente de extinção por massa para este comprimento de onda.

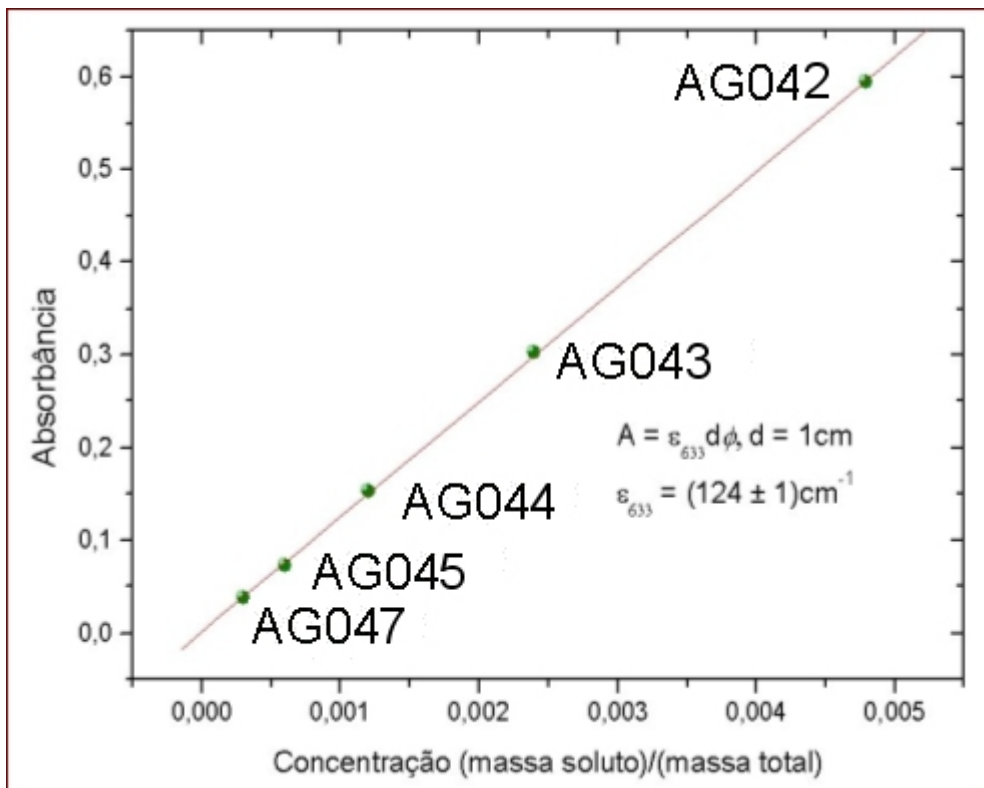


Figura A.3: Gráfico da absorvância em função da concentração (massa relativa) para o comprimento de onda de 633nm.

A.2 Espalhamento de Luz

A.2.1 Espalhamento estático e dinâmico de luz

A técnica de espalhamento dinâmico de luz, ou correlação de fótons, é uma técnica de para análise estatística das flutuações de intensidade da luz espalhada por amostras. Esta técnica é adequada para estudar movimentos em meios fluidos de macromoléculas uma vez que as flutuações da intensidade espalhada relacionam-se com a dinâmica dos objetos espalhadores.

Nesta técnica coletamos a luz espalhada numa série de ângulos. Para um dado ângulo obtemos a função correlação em função do tempo. A princípio esta função correlação é uma soma de exponenciais cada uma das quais fornece informação sobre um determinado tamanho de partícula na amostra. A taxa de decaimento da curva resultante reflete o grau de correlação entre as posições das partículas na amostra, ou seja, a taxa de decaimento esta relacionada à dinâmica das partículas. Quanto menor a correlação do sistema maior a taxa de decaimento.

Se a dinâmica do processo difusivo ou a sua distribuição no espaço e no tempo é Gaussiana, o tempo de relaxação que caracteriza o processo de difusão, τ , está relacionado à estrutura da partícula através do coeficiente de autodifusão, D , da seguinte forma:

$$I(\mathbf{q}, t) / I_0 = S(\mathbf{q}, t) \propto e^{-Dq^2 t} = e^{-t/\tau} \Rightarrow \tau = 1/(Dq^2), \quad (\text{A.5})$$

onde \mathbf{q} é o vetor de onda da luz espalhada, I/I_0 é a intensidade relativa da luz espalhada e $S(\mathbf{q}, t) \equiv C_H(\mathbf{q}, t)$ é o fator de estrutura dinâmico medido pela função de correlação temporal das intensidades normalizadas. Para maiores detalhes veja a referência [L-11].

Para moléculas de qualquer formato o fator de estrutura em baixos valores de parâmetros de espalhamentos fornece informação sobre o raio de giração que é definido por:

$$R_G^2 \equiv \frac{\langle \sum_{i=1}^n m_i (\mathbf{r}_i - \mathbf{R})^2 \rangle}{\sum_{i=1}^n m_i}, \quad (\text{A.6})$$

em que \mathbf{r}_i é o vetor que localiza o segmento de massa m_i e \mathbf{R} é vetor que localiza o centro de massa de uma molécula. Podemos mostrar que: ^[L-10]

$$S(\mathbf{q}) \equiv 1 - \frac{q^2}{3} R_G^2, \quad (\text{A.7})$$

onde $S(\mathbf{q})$ é o fator de estrutura estático.

Logo podemos, através da Equação A.7, obter o raio de giração das partículas diretamente da curva de correlação normalizada em função de q^2 para uma série ângulo. Esta intensidade normalizada é a intensidade total dividida pela intensidade inicial, $I(q = 0)$, e multiplicada pelo seno do ângulo em que a intensidade foi coletada. A multiplicação pelo seno é necessária para corrigir o tamanho do volume de espalhamento observado. Na Figura A.4 temos um gráfico típico a partir do qual obtemos o raio de giração.

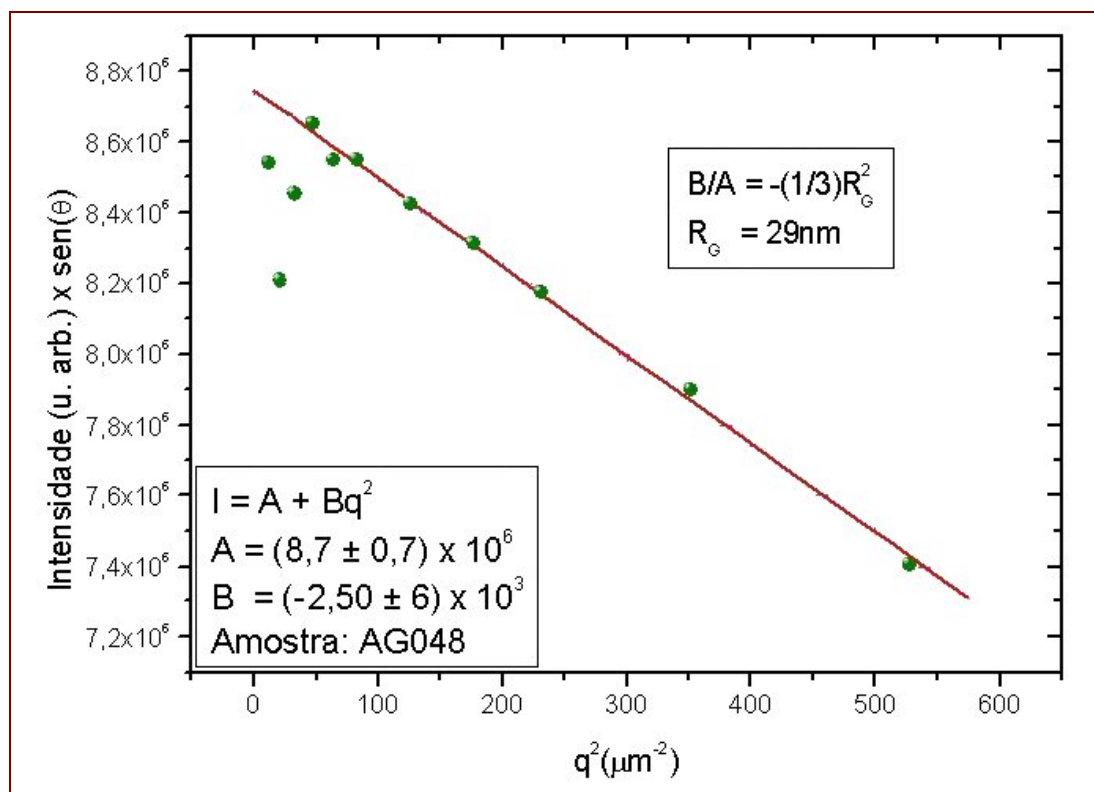


Figura A.4: Intensidade total multiplicada pelo seno do ângulo de observação em função do quadrado do vetor de espalhamento.

Podemos obter também o raio hidrodinâmico, R_h , das partículas, pra isso consideremos uma esfera com coeficiente de difusão D e coeficiente de fricção ζ . Eles estão relacionados entre si através da energia térmica E_T :

$$D = \frac{E_T}{\zeta}. \quad (A.8)$$

Stokes calculou o coeficiente de fricção para uma esfera de raio R obtendo:

$$\zeta = 6\pi\eta R, \quad (A.9)$$

onde η é a viscosidade do fluido. Caso tenhamos um modelo teórico podemos calcular o coeficiente de difusão e, pela equação A.8, relacioná-lo com o coeficiente de fricção da partícula, e substituindo R por R_h na equação A.9, e obter o raio hidrodinâmico.

Já que as partículas estão num movimento errático, a distribuição de probabilidades para as posições das partículas é uma gaussiana e podemos, usando a Equação A.5, mostrar que a função correlação $C(q,t)$ está relacionada ao coeficiente de difusão da seguinte forma:

$$\ln[C(q,t) - A] = -2Dq^2t + \ln(B) \quad (\text{A.10})$$

em que A e B são constantes que podem ser obtidas a partir do experimento. Todo este cálculo é feito automaticamente pelo programa de análise do correlacionador que além de aproximar as partículas por esferas, leva em conta que as amostras são polidispersas. Quanto menor o valor do vetor de onda menor será o erro associado ao cálculo deste raio então normalmente obtemos a curva para o raio em função do vetor de onda e calculamos o valor para vetor de ângulo nulo como na Figura A-5.

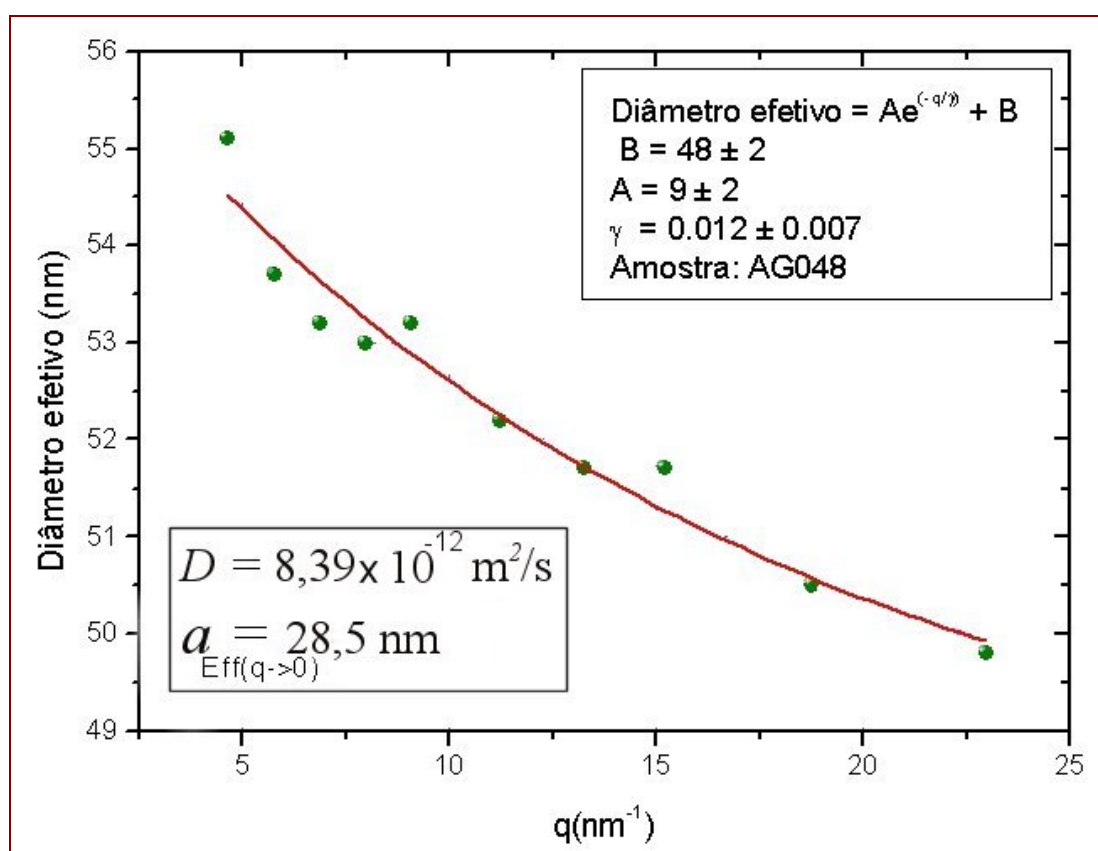


Figura A.5: Diâmetro efetivo em função do vetor de onda.

A.2.2 Montagem Experimental

A montagem usada para estudar a luz espalhada está apresentada na Figura A.6. A fotomultiplicadora está acoplada a um goniômetro, desta forma, podemos obter a intensidade espalhada em vários ângulos de forma precisa. Controlamos também o tamanho da área sensível da fotomultiplicadora que fica exposta para a coleta da luz espalhada. Neste trabalho usamos os ângulos $\theta = 15^\circ, 20^\circ, 25^\circ, 30^\circ, 35^\circ, 40^\circ, 50^\circ, 60^\circ, 70^\circ, 90^\circ$ e 120° com uma abertura de $200 \mu\text{m}$. A luz incidente que é verticalmente polarizada, proveniente de um laser de hélio-neônio, $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ (Spectra-Physics,

modelo 127, 60 mW). Todas as medidas foram realizadas após um período de por 120 minutos da ativação do laser para garantir sua estabilização. O correlacionador usado foi um Brookhaven BI9000 e o programa de análise usado BI-SLSW.

O porta-amostras fica depositado dentro de um reservatório de vidro o qual permanece preenchido com decalina ($C_{10}H_{18}$) a qual pode ficar circulando permanentemente. A decalina possui um índice de refração próximo ao do vidro, desta forma evitamos distorções devido aos diferentes índices de refração dos meios que a luz tem que atravessar. Embora tivéssemos como controlar a temperatura da decalina, fizemos as medidas a temperatura ambiente que oscilava entre 22°C e 28°C.

A bancada possui um sistema de amortecimento formado por caixas de areia, que dissipam a energia das oscilações indesejadas além de pneumáticos que atenuam essas oscilações e que suportam um imenso tempo de granito e concreto o qual, por ter uma massa muito grande, acaba por refletir as oscilações que nela incidem tal como ocorre com um pulso ao passar de um meio para outro de maior densidade.

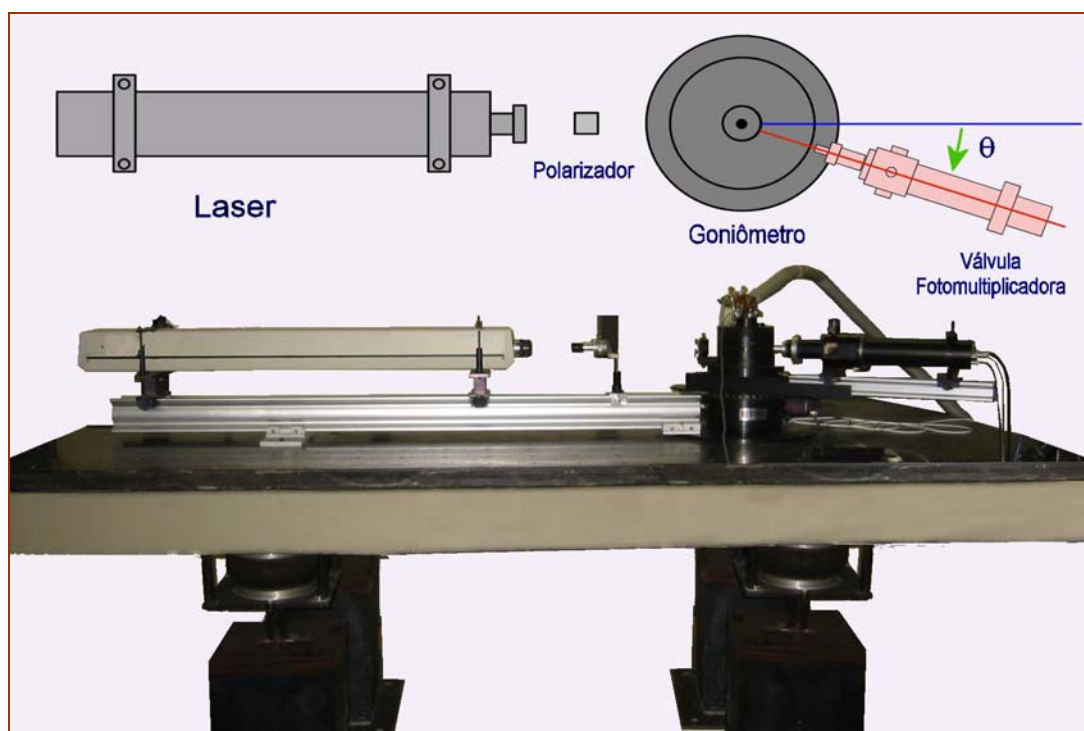


Figura A.6: Bancada óptica com laser, goniômetro e válvula fotomultiplicadora.

A.3 Microscopia de Varredura eletrônica

Na microscopia eletrônica de varredura amostras, num ambiente de vácuo, são bombardeadas por um feixe de elétrons altamente energéticos. Este feixe antes de atingir a amostra passa por uma série de lentes magnéticas que colimam o feixe ajustando o foco. Finalmente um conjunto de espiras desloca o feixe já colimado fazendo com que ele varra toda a amostra. Uma vez em contato com a amostra o feixe de elétrons arranca elétrons dela. Este feixe secundário de elétrons é enviado a um detector que fornece as informações desejadas sobre a estrutura da amostra. Na Figura A.7 temos um esquema desta montagem.

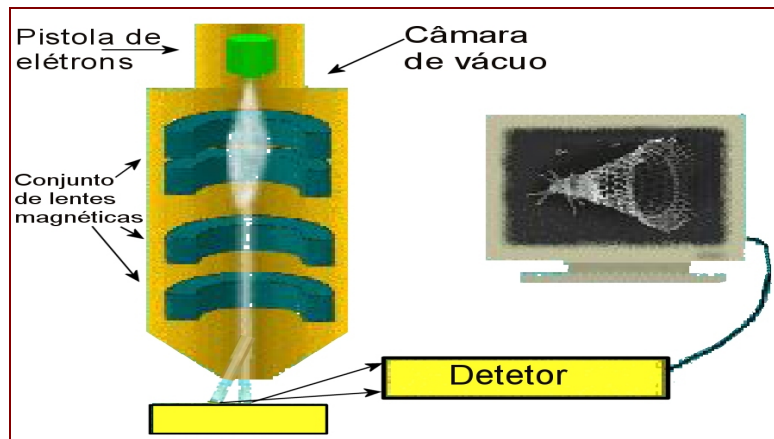


Figura A.7: Esquema da microscópio usado na técnica SEM.

Quanto mais energético for o feixe de elétrons maior seu poder de penetração na amostra o que nos permite obter informações sobre a amostra abaixo de seu interior em detrimento das informações sobre a superfície. A quantidade de elétrons presentes na amostra também é importante para a nitidez da imagem.

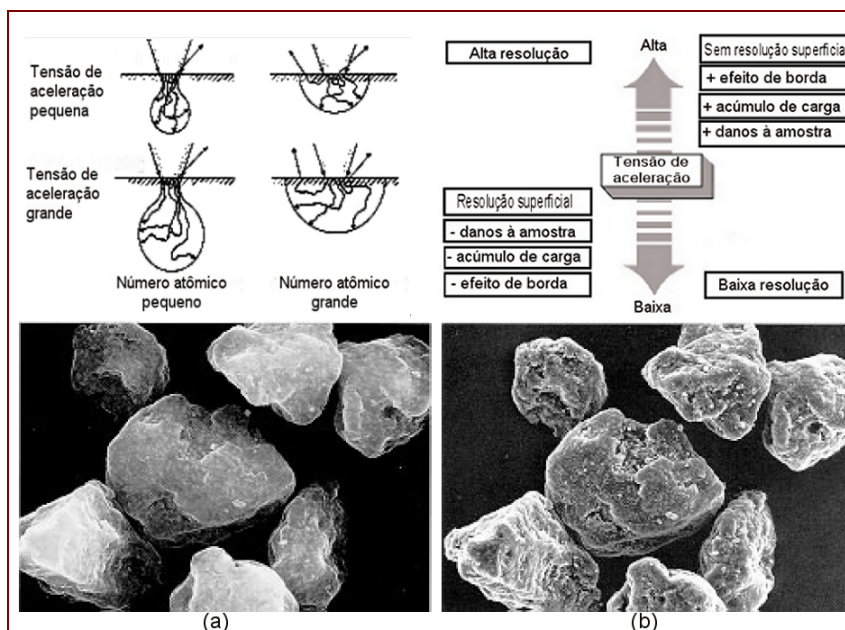


Figura A.8: Influência da quantidade de elétrons e da tensão de aceleração na nitidez de imagens adquiridas por SEM. Na parte inferior uma fotografia de grãos de toner (a) baixa tensão de aceleração, (b) alta tensão de aceleração.

B.3 Conversão de Equações

Nas Tabelas B.1 e B.2 temos, respectivamente, as equações relacionadas à eletricidade e ao magnetismo no Sistema Internacional e os fatores que levam à equação correspondente no Sistema Gaussiano. No Tabela B.3 temos as equações de Maxwell em meios materiais em cada sistema.

Quantidade	Símbolo (SI)	Equação (SI)	Equação (G)
Carga elétrica	Q	$Q = \int_V dq$	$Q\sqrt{4\pi\epsilon_0}$
Densidade de carga	ρ	$\frac{Q}{V_{Total}}$	$\rho\sqrt{4\pi\epsilon_0}$
Campo elétrico	E	$E(\mathbf{x}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V \rho(\mathbf{x}') \frac{(\mathbf{x} - \mathbf{x}')}{ \mathbf{x} - \mathbf{x}' ^3} d^3x'$	$E/\sqrt{4\pi\epsilon_0}$
Polarização	P	$P = \epsilon_0 \chi_e E$	$P\sqrt{4\pi\epsilon_0}$
Corrente deslocamento	D	$D = \epsilon_0 E + P$	$D\sqrt{4\pi\epsilon_0}$

Tabela B.2: Equações e fatores de conversão entre as equações no Sistema Internacional e no Gaussiano (grandezas relacionadas à eletricidade)

Quantidade	Símbolo (SI)	Equação (SI)	Equação (G)
Corrente elétrica ^[†]	I	$I = \lambda d\mathbf{v}$	$I\sqrt{4\pi\epsilon_0}$
Densidade de corrente	J	$J = \frac{dI}{da_\perp}$	$J\sqrt{4\pi\epsilon_0}$
Campo magnético	B	$B = \frac{\mu_0}{4\pi} \int J(\mathbf{x}') \times \frac{\mathbf{x} - \mathbf{x}'}{ \mathbf{x} - \mathbf{x}' ^3} d^3x'$	$B\sqrt{4\pi\epsilon_0}$
Magnetização	M	$M = \chi_m H$	$M\sqrt{4\pi\epsilon_0}$
Indução magnética	H	$H = \frac{1}{\mu_0} B - M$	$H/\sqrt{4\pi\epsilon_0}$

Tabela B.3: Equações e fatores de conversão entre as equações no Sistema Internacional e no Gaussiano (grandezas relacionadas ao magnetismo)

Sistema Internacional	Sistema Gaussiano
$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho$	$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi\rho$
$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$	$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$
$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$	$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$
$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$	$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$

Tabela B.4: Equações e fatores de conversão entre as equações no Sistema Internacional e no Gaussiano (Equações de Maxwell em meios materiais)

[†] \mathbf{v} é o vetor associado à velocidade das cargas e λ é a densidade linear de carga.

Apêndice C - Dados sobre a Magnetita

Fórmula química:	Fe ₃ O ₄
Massa molar: ^α	231,54 g/mol
Condutividade elétrica: ^β	2,5 x 10 ⁴ Ω ⁻¹ m ⁻¹
Densidade: ^γ	5,18 g/cm ³
Temperatura de Curie ^[L-05] :	858 K
Magnetização de Saturação ^[L-05] :	0,56/μ ₀ A/m
Calor específico a pressão constante: ^δ	150,87 J/(mol.K)
Entropia temperatura constante: ^δ	164,14 J/(mol.K)

Tabela C1: Dados sobre a magnetita.

^α Physics Chemistry; P. W. Atkins; 5ª Edição; Oxford University Press; 1994.

^β Magnetic and electric properties of magnetite at low temperatures; B. A. Calhoun; Physical Review; volume 94; número 6; 15 de junho; 1954. (Temperatura de 298 K)

^γ Effect of Magnetite particle size on absorption of arsenite and arsenate; J. Mater. Res., Vol. 20, No. 12, Dec 2005 - S. Yean et al. Page 3259.

^δ Thermodynamic properties for bunsenite, NiO, magnetite, Fe₃O₄, and hematite, Fe₂O₃, with comments on selected oxygen buffer reactions; B. S. Hemingway; American Mineralogist; volume 75, páginas 781-790; 1990. (Pressão de 1 atm, temperatura 298,15 K.)

Referências

Os códigos “A”, “L”, “T”, “D” referem-se a artigos, livros, teses e dissertações, respectivamente.

[A-01] Dynamic Scaling for Aggregation Clusters; Tamás Vicsek, Ferrydoon Family; Physics Review Letters; volume 52; número 19 páginas; 1669-1672; 1984.

[A-02] Diffusion-limited aggregation of magnetic particles under a field; P. Licinio, A. V Teixeira, G. A. M. Safar, M. S. Andrade, L. C. Meira-Belo, U. A. Leitão; Journal of Magnetism and Magnetic Materials; volumes 226-230 (Parte 2); páginas 1945-1947; 2001.

[A-03] Electric-Field-Induced Association of Colloidal Particles; Seth Fraden, Alan J. Hurd e Robert B Meyer; Physical Review Letters; volume 63; número 21; páginas 2373-2376; 1989.

[A-04] Equilibrium chain dynamics in magnetic fluids; P. Licinio; Journal of Magnetism and Magnetic Materials; volume 252; páginas 238-240; 2001.

[A-05] Chain formation and chain dynamics in a dilute magnetorheological fluid; Martin Hagenbuchle, Jing Liu; Applied Optics; volume 36; número 30; páginas 7664-7671; 1997.
(Escanear o arquivo)

[A-06] Agglomeration and chain formation in ferrofluids: Two dimensional x-ray scattering; Tobias Kruse, Hans-Georg Krautha, Anna Spanoudaki, Rolf Pelster; Physical Review B; volume 67; código página-arquivo 094206; 2003.

[A-07] Aggregation of Magnetic Microspheres: Experiments and Simulations; G. Helgesen, A. T. Skjeltorp, P. M. Mors, R. Botet, R. Julien; Physical Review Letters; volume 61; número 15; páginas 1736-1739; 1988.

[A-08] Diffusion Limited Field Induced Aggregation of Magnetic Liposomes; Pedro Licinio, Frédéric Frézard; Brazilian Journal of Physics; volume 31, número 3; páginas 356-359; 2001.

[A-09] Structure evolution in a paramagnetic latex suspension; Marc Fermigier, Alice P. Gast; Journal of Magnetism and Magnetic Materials; volume 122; páginas 46-50; 1993.

[A-10] Use of a charge coupled device camera for low-angle elastic light scattering; Fabio Ferri; Review Science Instruments; volume 68; número 6; páginas 2265-2274; 1997.

[A-11] Structure of Alkanoic Acid Stabilized Magnetic Fluids. A Small-Angle Neutron and Light Scattering Analysis; Lifan Shen, Agnieszka Stachowiak, Seif-Eddeen K. Fateen, Paul E. Laibinis, and T. Alan Hatton; Langmuir; volume 17; páginas 288-299; 2001.

[A-12] Dynamic light scattering with a CCD camera; Apollo P.Y. Wong, P. Wiltzius; Rev. Sci. Instruments, volume 64; número 9; páginas 2547-2549; 1993.

[A-13] Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon; T. A. Witten, Jr. e L. M. Sander; Physics Review Letters; volume 47; páginas 1400-1403; 1981

[A-14] Structure of Alknoic Acid Stabilized Magnetic Fluids. A Small-Angle Neutron and Light Scattering; Lifen Shen, Agnieszka Stachowiak, Seif-Edden H. Fateen, Paul E. Laibinis, Hallen Hatton; Langmuir 2001; volume 17; páginas 288-299;2001.

[A-15] Which SI?; P. C. Scholten; Journal of Magnetism and Magnetic Materials; volume 149; páginas 57-59; 1995.

[A-16] Direct observation of dipolar chains in iron ferrofluids by cryogenic electron microscopy; K. Butter, P. H. H. Bomans, P. M. Frederik, G. J. Vroege, A. P. Philipse; Nature Materials; volume 2; fevereiro 2003.

[A-17] Non-linear dielectric response of ferrofluids magnetic field; Pedro Licinio, Alvaro V. Teixeira, José Marcos A. Figueiredo; Journal of Magnetism and Magnetic Materials; volume 289; páginas 181–183; 2004.

[A-18] Visualisation of particle association in magnetic fluids in zero-field; Liesbeth N. Donselaar, Peter M. Frederik, Paul Bomans, Paul A. Buining, Bruno M. Humbel, Albert P. Philipse; Journal of Magnetism and Magnetic Materials; volume 201; páginas 58-61; 1999.

[L-01] Fractal in the Natural Sciences; M. Fleischmann, D. J. Tildesley, R. C. Ball (organização e edição); Princeton University Press; 1ª edição; 1990.

[L-02] Optics; Eugene Hecht; Addison Wesley; 3ª edição; 1998.

[L-03] Physical chemistry of Macromolecules; Charles Tanford; John Wiley & Sons; 1ª edição; 1961.

[L-04] The Theory of Polymer Dynamics; M. Doi, S. F. Edwards; Oxford Science Publication; 1ª edição; 1986.

[L-05] Ferrohydrodynamics; R. E. Rosensweig; Dover Publications, Inc; 1ª edição; 1985.

[L-06] Physical Chemistry with Applications to Biological Systems; Raymond Chang; Macmillan Publishing Co., Inc.; 2ª edição; 1981.

[L-07] Dynamic Light Scattering – Applications of Photon Correlation Spectroscopy; Robert Pecóra (Editor); Plenum; 1ª edição; 1985.

[L-08] Kinetics of Aggregation and Gelation; Fereydoon. Family, David. P. Landau (editors); North Holland Physics Publishing; 1ª edição; 1984.

[L-09] Classical Electrodynamics; John David Jackson; John Wiley & Sons; 3ª edição; 1999.

[L-10] Dynamic Light Scattering – With application to Chemistry, Biology and Physics; Bruce J. Berne, Robert Pecora; John Wiley & Sons; 1ª edição; 1976.

[T-01] Espalhamento por Dispersões Diluídas de Ferrofluidos em Géis Poliméricos; Alvaro Vianna N. de C. Teixeira; Tese; 2002.

[D-01] Estudo da Dinâmica de Cadeias e Redes Poliméricas por Simulação e Espalhamento de Luz; Alvaro Vianna N. de C. Teixeira; Dissertação, 1999.