

---

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Efeito magneto-óptico em mistura  
binária dopada com ferrofluido**

Autor:

**Ivan Marcelo Laczkowski**

*Tese de doutoramento apresentada  
ao Programa de Pós-Graduação em  
Física da Universidade Estadual de  
Maringá para obtenção do Grau de  
Doutor.*

**Maringá, 25 de novembro de 2010**

---

---

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**Efeito magneto-óptico em mistura  
binária dopada com ferrofluido**

Autor:

**Ivan Marcelo Laczkowski**

*Tese de doutoramento apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Física  
da Universidade Estadual de Maringá  
para obtenção do Grau de Doutor.*

**Orientador:** Prof. Dr. Paulo Ricardo Garcia Fernandes

**Co-orientador:** Prof(a). Dr(a). Hatsumi Mukai

**Maringá, 25 de novembro de 2010**

---

---

# Sumário

---

<b>Agradecimentos</b>	<b>iv</b>
<b>Resumo</b>	<b>v</b>
<b>Abstract</b>	<b>vi</b>
<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>1 Fluidos magnéticos</b>	<b>4</b>
1.1 Revisão histórica . . . . .	5
1.2 Estabilidade dos fluidos magnéticos . . . . .	6
1.3 Estabilidade perante ação da força gravitacional . . . . .	7
1.4 Estabilidade perante atração dipolar . . . . .	9
1.5 Estabilidade em um gradiente de campo magnético . . . . .	13
1.6 Considerações sobre as forças de van der Waals . . . . .	14
1.7 Tratamento da superfície das partículas . . . . .	15
<b>2 Síntese dos fluidos magnéticos</b>	<b>17</b>
2.1 Considerações gerais . . . . .	17
2.2 Preparação de uma amostra de ferrofluido . . . . .	19
<b>3 Birrefringência: considerações teóricas</b>	<b>22</b>
3.1 Ondas eletromagnéticas . . . . .	23

---

3.2	Birrefringência óptica . . . . .	28
3.3	Efeito Cotton-Mouton . . . . .	29
3.4	Orientação de dipolos em um campo magnético . . . . .	31
<b>4</b>	<b>Procedimentos experimentais: materiais e métodos</b>	<b>35</b>
4.1	Transmitância de luz . . . . .	36
4.2	Aparato experimental . . . . .	39
4.3	Aquisição de dados . . . . .	40
4.4	Amostras . . . . .	44
4.5	Técnica reológica . . . . .	46
4.6	Caracterização do campo magnético . . . . .	48
<b>5</b>	<b>Discussão e resultados das medidas</b>	<b>50</b>
5.1	Viscosidade das amostras . . . . .	51
5.2	Transmitância óptica . . . . .	52
5.3	Estudo por birrefringência magnética estática . . . . .	55
5.4	Birrefringência magnética pulsada . . . . .	62
5.4.1	Transmitância . . . . .	63
5.4.2	Relaxação magneto-óptica . . . . .	68
5.4.3	Exponencial alongada . . . . .	73
5.4.4	Relaxação magneto-óptica: resultados . . . . .	75
5.4.5	Rampa de elevação . . . . .	89
5.4.6	Comparações: rampa de queda e rampa de elevação . . . . .	102
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>106</b>
	<b>Referências bibliográficas</b>	<b>109</b>

*Obstáculos e dificuldades fazem parte da vida. E a vida é a arte de superá-los.*

Mestre DeRose.

# *Agradecimentos*

1. Meus maiores agradecimentos a DEUS e NOSSO SENHOR JESUS CRISTO;
2. Agradeço ao meu próprio esforço, dedicação, lucidez e habilidade ao conduzir meu trabalho de doutoramento;
3. Agradecimentos, em especial, aos professores Renio dos Santos Mendes e Luiz Roberto Evangelista pelo tempo dedicado a mim e pelas contribuições que possibilitaram a conclusão deste trabalho;
4. Aos professores Antonio José Palangana, Antonio Carlos Bento e Cesar Canesin Colucci que proporcionaram formas de tornar possível a finalização desta etapa de formação;
5. Meus agradecimentos ao professor João Luiz Conrado e a professora Maria Cristina Polizer pela compreensão e a enorme paciência;
6. Um muitíssimo obrigado aos amigos Manoel, Francielle Sato, Perseu, Valdecir e Keila pela amizade sincera e, principalmente, por nunca terem deixado de acreditar em mim enquanto eu caminhava através do vale da morte;
7. Agradeço aos amigos de trabalho Fernando, Serginho e Valdair pela amizade e incentivo;
8. Agradeço a capes pelo investimento financeiro feito em mim por meio da bolsa de estudos;
9. Aos professores Paulo Ricardo Garcia Fernandes e Hatsumi Mukai agradeço pela orientação e co-orientação, respectivamente.

## *Resumo*

Neste trabalho, investigamos o efeito magneto-óptico em uma mistura binária de água e glicerina dopada com ferrofluido, enfatizando a sua relação com os processos estáticos e de relaxação. Discutimos as principais características dos fluidos magnéticos, a síntese desses materiais pelo método de co-precipitação química, a transmitância óptica de luz polarizada e um sistema de aquisição de dados, que foi desenvolvido para possibilitar as medidas de relaxação magneto-óptica e as demais medidas de transmitância. Apresentamos, também, um estudo do comportamento da viscosidade de nossas amostras em função da temperatura e, por meio do método de birrefringência magnética estática, descrevemos uma análise da transmitância óptica de uma amostra de água dopada com ferrofluido, sob um campo magnético fraco. Fizemos, ainda uma discussão da relaxação magneto-óptica quando o campo magnético é ligado e quando ele é desligado, considerando diversas misturas de água e glicerina dopadas com diferentes concentrações de ferrofluido, assim como dos procedimentos matemáticos empregados para analisar os dados experimentais.

# *Abstract*

In this work, we investigate the magneto-optical effect in a binary mixture of water and glycerin doped with ferrofluid, emphasizing its relationship with the static and relaxation processes. We discuss the main features of magnetic fluids, the synthesis of these materials by the method of chemical co-precipitation, the optical transmittance and a data acquisition system which was developed to enable the relaxation measurements and other measurements of transmittance. We have also studied the behavior of the viscosity of our samples as a function of temperature, and by using the static magnetic birefringence technique, we describe the optical transmittance of a water sample doped with ferrofluid in a weak magnetic field. We investigate also the magneto-optical relaxation when the magnetic field is turned on and when it is turned off, considering several different concentrations of water and glycerin doped with different concentrations of ferrofluid. The mathematical procedures used to analyze our experimental data is also presented.



---

## Introdução

---

Os *ferrofluidos* ou *fluidos magnéticos* são suspensões estáveis de partículas magnéticas com diâmetro da ordem de 10 nm e dispersas em um líquido carreador, que pode ser polar ou apolar [1]. Esses fluidos, assim como os cristais líquidos [2, 3] e os polímeros [4], pertencem a uma classe de materiais denominada *fluidos complexos* [5]. Na ausência de um campo magnético externo, essas pequenas partículas têm seus momentos de dipolo magnético orientados aleatoriamente, porém, na presença de um campo magnético externo, seus momentos de dipolo tenderão a assumir a orientação determinada pelas linhas de campo [1, 6].

Uma característica muito importante de um ferrofluido é a sua estabilidade, ou seja, a propriedade das partículas magnéticas de permanecerem em suspensão na forma de entidades isoladas, evitando aglomerações e subsequente precipitação [1]. Devido a isso, esses materiais despertam grande interesse para a tecnologia, pois, além da estabilidade, apresentam três propriedades fundamentais [1, 7]: *i*) Fixam-se em ímãs, mas mantêm a forma do recipiente que os contém; *ii*) Mudam sua viscosidade quando muda a intensidade

do campo magnético externo aplicado (neste caso, chamam-se fluidos magneto-reológicos e *iii*) Na presença de um campo magnético externo, tornam-se opticamente anisotrópicos e passam a apresentar *birrefringência*.

As propriedades que um campo magnético induz em um ferrofluido, geralmente, apresentam comportamentos que estão intimamente relacionados com parâmetros característicos do meio onde as pequenas partículas estão dispersas [1]. Em especial, neste trabalho, dedicamos grande atenção aos processos de indução de birrefringência em misturas binárias de água e glicerina dopadas com ferrofluido e, por meio da intensidade de luz transmitida, realizamos estudos quando essas misturas estão sob ação de um campo magnético pulsado.

Portanto, nesta tese, temos por objetivo maior caracterizar o efeito de relaxação magneto-óptica em misturas binárias de água e glicerina dopadas com ferrofluido, e analisar como este efeito é influenciado pela temperatura e pela viscosidade do meio onde o ferrofluido está disperso. Ao variarmos as concentrações relativas de água e glicerina, interpolamos situações que vão desde um meio polar até um apolar. Tal amplitude de situações simulam, pelo menos em parte, muitas das possibilidades que encontramos na natureza, em particular, em sistemas biológicos.

Salvo menção contrária, os dados apresentados aqui fazem parte dos estudos e experimentos desenvolvidos para esta tese. Para auxiliar nossa pesquisa, utilizamos a técnica de transmitância óptica de luz polarizada e, também, realizamos medidas de viscosidade das diferentes composições que são nosso objeto de estudo. Para tanto, iniciamos nossos estudos (capítulo 1) com uma breve revisão sobre fluidos magnéticos indicando aspectos tais como a estabilidade. A seguir, no capítulo 2, uma sucinta apresentação sobre síntese de fluidos magnéticos é feita, enfatizando a síntese pelo método de co-precipitação química. No capítulo 3, tratamos do fenômeno de birrefringência óptica destacando sua relação com os fluidos magnéticos. No capítulo 4, revemos alguns aspectos experimen-

tais para o estudo de birrefringência, transmitância de luz e aquisição de dados. Após os aspectos gerais expostos nos capítulos anteriores, no capítulo 5, apresentamos nossos resultados experimentais e os comparamos com classes de relaxações exponenciais, leis de potência (exponencial-q), baseadas na equação de Bernoulli e exponencial alongada. Em particular, esse último tipo de relaxação foi o que empregamos, em larga escala, em nossas investigações. Por fim, no último capítulo, apresentamos nossas conclusões.

# CAPÍTULO 1

---

## Fluidos magnéticos

---

Os fluidos magnéticos ou ferrofluidos são suspensões coloidais estáveis e de grande importância para a tecnologia do mundo moderno. Neste capítulo, apresentamos propriedades gerais desses materiais, iniciando com uma revisão histórica e destacando as principais personalidades que trabalharam no desenvolvimento desses materiais. Em seguida, fazemos uma discussão dos principais fatores que contribuem para a estabilidade dos fluidos magnéticos quando eles estão sob ação de agentes externos, tais como a força gravitacional, a interação dipolar magnética, gradientes de campo magnético, forças de van der Waals e o tratamento químico da superfície das partículas do ferrofluido. Além disso, sempre que possível, realizamos uma comparação entre as contribuições das energias dos fatores externos com a energia térmica. Em particular, determinamos qual deve ser o diâmetro médio da partícula magnética para que o fluido apresente boa estabilidade coloidal.

## 1.1 Revisão histórica

Um passo inicial muito importante na história dos fluidos magnéticos foi a produção de um colóide magnético de maghemita ( $Fe_2O_3$ ) em etil acetato por Bitter em 1931 [8]. Um colóide de partículas finas de maghemita em solução aquosa está reportado no trabalho de Elmore de 1938 [9]. Na década de 60, destacaram-se os estudos de Papell [10]. E nas décadas seguintes, enfatizamos as investigações de ferrofluidos, via síntese química, com destaque para o método de Massart [11], que é o mais empregado atualmente para a produção de ferrofluidos [1, 12].

Atualmente, a utilização dos fluidos magnéticos tem sido cada vez maior [13]. Entre as várias aplicações tecnológicas, podemos citar o uso de fluidos magnéticos em selos magnéticos em disco rígido para computadores, no aumento da performance de alto-falantes de alta fidelidade, amortecedores inteligentes, tintas magnéticas, transporte de medicamentos para regiões específicas do corpo humano, agente de contraste para imagem de ressonância magnética, entre muitas outras aplicações [7]. Além disso, muitas pesquisas vem sendo desenvolvidas a partir de associações entre fluidos magnéticos com outros materiais, por exemplo, ferrogéis [12]. Esses géis, misturados ao ferrofluido sofrem deformações de contração e expansão quando estão sob ação de um campo magnético, portanto podem ser utilizados como dispositivos magneto-mecânicos [1, 12]. Destaca-se, também, a possibilidade de utilização como viscosímetro, e em dispositivos ópticos como moduladores e chaves ópticas que controlam a passagem de luz em função do campo magnético aplicado. Para isso, é necessário que o material seja suficientemente transparente e tenha resposta eficiente à aplicação do campo.

## 1.2 Estabilidade dos fluidos magnéticos

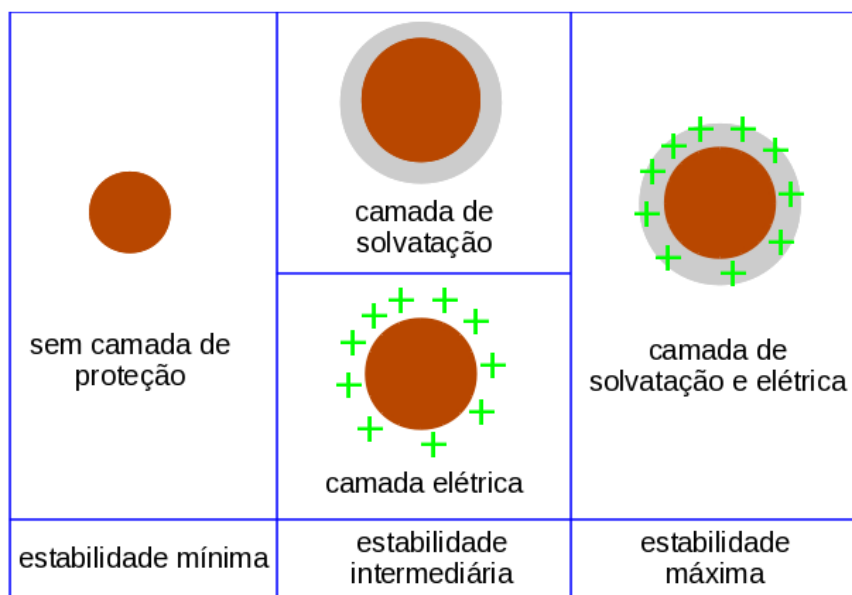
Como já mencionamos anteriormente, umas das principais propriedades de um ferrofluido é a sua estabilidade [1, 12]. Nesse contexto, podemos listar quatro fatores fundamentais para a manutenção desta estabilidade:

- i) Agitação térmica (movimento Browniano);
- ii) Interações entre os dipolos magnéticos;
- iii) Interações de Van der Waals;
- iv) Repulsão gerada pela cobertura da partícula, podendo ser estérica (por contato), eletrostática ou ambas.

Os fluidos magnéticos (FMs) são composições de partículas sólidas suspensas em um líquido carreador. Para evitar que as partículas do FM não sedimentem devido a formação de aglomerados, é necessário que as partículas magnéticas sejam de dimensões nanométricas (tipicamente da ordem de 10 nm) para que a agitação térmica, por meio do movimento Browniano, as mantenha em suspensão [1]. Uma maneira de impedir aglomerações via atração magnética seria revestir os pequenos dipolos com uma camada de surfactante. Com isso, os FMs se tornam materiais extremamente estáveis e mantêm sua fluidez mesmo quando submetidos campos magnéticos intensos [1, 12].

A figura 1.1 ilustra as principais condições que contribuem para o aumento da estabilidade dos FMs, que são:

- a) *As cargas elétricas*: possuindo cargas elétricas de mesmo sinal, as partículas se repelem, evitando sua aglomeração e precipitação.
- b) *A adsorção do dispersante*: leva à formação de uma "película" de moléculas do dispersante em torno da partícula magnética, que é denominada "*camada de solvatação*".

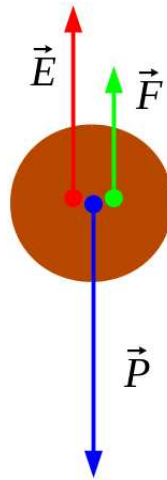


**FIGURA 1.1:** Partículas que podem ser dispersas em um fluido e as condições para se obter um fluido coloidal estável.

A partir das considerações feitas, apresentamos, na seção 1.3, um cálculo para determinar o tamanho do diâmetro máximo para o qual as partículas são estáveis quanto a deposição devido a ação da força gravitacional. Na seção 1.4, analisamos a estabilidade quanto a atração dipolo-dipolo entre as próprias partículas. Na seção 1.6, tratamos da questão das forças de van der Waals. Na seção 1.5, lidamos com a estabilidade perante um gradiente de campo magnético e, finalmente, na seção 1.7, tratamos de questões quanto ao tratamento das superfícies das partículas.

### 1.3 Estabilidade perante ação da força gravitacional

Para que não ocorra sedimentação devido à força de atração gravitacional, a velocidade de natureza térmica das partículas deve ser igual ou superior à taxa de sedimentação [14]. Esta última pode ser obtida analisando as forças que agem na partícula quando imersa em um meio viscoso (conforme indicado na figura 1.2).



**FIGURA 1.2:** Representação esquemática das forças que atuam nas partículas magnéticas quando dispersas em um fluido carreador.

Nessa figura, temos

$$E = \rho_l g V_p \quad (1.1)$$

$$F = 3\pi d \eta v_s \quad (1.2)$$

$$P = \rho_p g V_p \quad (1.3)$$

em que  $E$  é a intensidade da força de empuxo,  $\rho_l$  é a densidade do líquido carreador,  $V_p$  é o volume da partícula de densidade  $\rho_p$ ;  $F$  é a intensidade força de atrito viscoso que atua sobre a partícula,  $\eta$  é a viscosidade do líquido,  $d$  é o diâmetro da partícula tomada como esférica e  $v_s$  é a "velocidade de sedimentação";  $P$  é a intensidade da força peso da partícula e  $g$  é a aceleração da gravidade.



Considerando a partícula como uma esfera de diâmetro  $d$  com aceleração nula,  $E + F - P = 0$ , temos:

$$v_s = \frac{g d^2 (\rho_p - \rho_l)}{18\eta} \quad (1.4)$$

A seguir, é possível estimar o diâmetro para que não ocorra sedimentação como consequência da ação da força gravitacional, a partir da razão entre a energia térmica e cinética das partículas:

$$d < 2,1 \left( \frac{\eta^2 k_B T}{\rho_p g^2 (\Delta\rho)^2} \right)^{\frac{1}{7}} \quad (1.5)$$

em que  $\eta$  é a viscosidade do meio líquido,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura, além disso,  $\Delta\rho = \rho_p - \rho_l$  é a diferença entre as densidades da partícula e do líquido.

Considerando um fluido magnético a base de magnetita em água em que  $\rho_p = 5180 \text{ Kg/m}^3$ ,  $\Delta\rho = 4180 \text{ Kg/m}^3$ ,  $g = 9,8 \text{ m/s}^2$ ,  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ ,  $\eta = 10^{-3} \text{ Pa.s}$  e  $T = 298 \text{ K}$  (temperatura ambiente), verificamos via equação 1.5 que o diâmetro ( $d$ ) da partícula deve ser menor que  $5\mu\text{m}$ .

## 1.4 Estabilidade perante atração dipolar

No caso de um fluido magnético típico tem-se, em média,  $10^{15}$  partículas magnéticas por centímetro cúbico [1], e colisões entre elas são frequentes. Existe, ainda, a possibilidade dessas partículas aglomerarem por causa da atração dipolar magnética [1].

Cada partícula possui uma magnetização intrínseca e, portanto, podemos considerar cada uma como um dipolo fixo  $\vec{m}$ . Na presença de um campo magnético externo  $\vec{H}$ , a energia associada é:

$$E = -\vec{m} \cdot \vec{H} \quad (1.6)$$

Supondo que  $\vec{H}$  seja o campo devido a uma partícula no fluido, a energia de interação entre dois dipolos pode ser obtida. Neste sentido, temos que o campo produzido por um dipolo magnético  $\vec{m}$  é dado por:

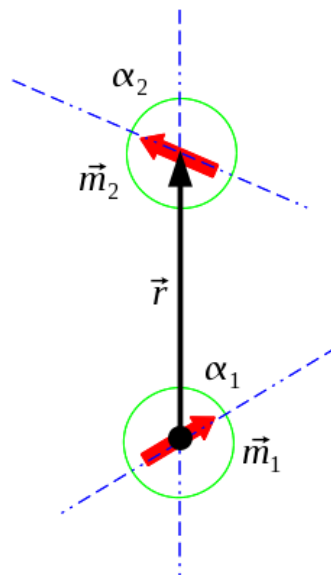
$$\vec{H} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[ \frac{3(\vec{m} \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{m}}{r^3} \right] \quad (1.7)$$

em que  $\vec{r}$  é a distância entre os dipolos.

Considerando momentos de dipolo distintos,  $\vec{m}_1$  e  $\vec{m}_2$ , e substituindo a equação (1.6) na (1.7), obtém-se a energia de interação entre dois dipolos magnéticos fixos [15]:

$$E_M = \frac{\mu_0}{4\pi} \left( \frac{\vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2}{r^3} - \frac{3}{r^5} (\vec{m}_1 \cdot \vec{r})(\vec{m}_2 \cdot \vec{r}) \right) \quad (1.8)$$

A figura 1.3 ilustra a situação em questão.



**FIGURA 1.3:** Interação entre dois dipolos magnéticos separados por uma distância  $\vec{r}$  e orientações  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ .

Na equação 1.8, vamos considerar condições atrativas e repulsivas, em função das orientações dos momentos magnéticos das partículas (conforme ilustrado na figura 1.3):

### Interação atrativa

a) O caso de  $\vec{m}_1$  e  $\vec{m}_2$  paralelos ( $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$ ):

$$E_a = -2 \frac{m^2}{r^3} \quad (1.9)$$

b) O caso de  $\vec{m}_1$  e  $\vec{m}_2$  antiparalelos e perpendiculares a  $\vec{r}$  ( $\alpha_1 = \pi/2$  e  $\alpha_2 = -\pi/2$ ):

$$E_b = -\frac{m^2}{r^3} \quad (1.10)$$

### Interação de repulsiva

Quando  $\vec{m}_1$  e  $\vec{m}_2$  são perpendiculares a  $\vec{r}$  e paralelos entre si ( $\alpha_1 = \pi/2$  e  $\alpha_2 = \pi/2$ ), vemos que:

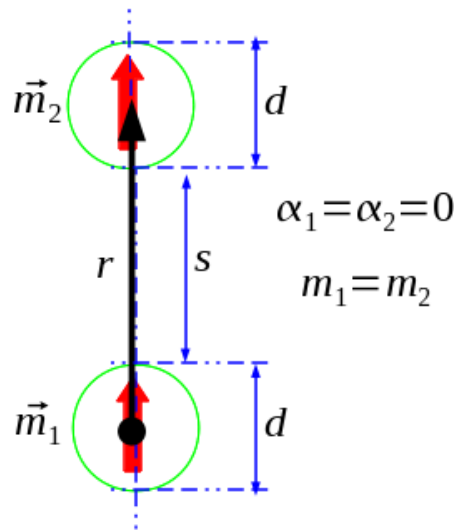
$$E_c = \frac{m^2}{r^3} \quad (1.11)$$

Agora, podemos comparar a energia de interação dipolo-dipolo com a energia de natureza térmica. Dessa maneira, a energia máxima para separar duas partículas de diâmetro  $d$  será a energia quando essas partículas tiverem seus momentos de dipolo magnético orientados no mesmo sentido e paralelos a  $\vec{r}$ , conforme descrito no item **a**.

A seguir, usaremos uma variável adimensional  $l = 2s/d$  com  $s$  sendo a separação entre as superfícies das partículas ( $r = s + d$ ), veja a figura 1.4.

Além disso, considerando  $m_1 = m_2$  e ainda  $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$ , a equação 1.8 pode ser expressa como:

$$E_a = -2 \frac{\pi \mu_0 M^2 d^3}{9(l+2)^3} \quad (1.12)$$



**FIGURA 1.4:** Interação entre dois dipolos magnéticos separados por uma distância  $\vec{r}$  e orientados paralelamente a  $\vec{r}$ .

Aqui,

$$\vec{m} = \vec{M}V \quad (1.13)$$

em que  $\vec{M}$  é a magnetização<sup>1</sup> e  $V$  é o volume da partícula magnética.

Portanto, comparando a energia térmica com a energia dipolar quando as partículas estão em contato ( $l = 0$ ), a condição para manter a estabilidade do FM é dada por:

$$k_B T > \frac{\pi}{72} \mu_0 M^2 d^3 \Rightarrow d < \left( \frac{72}{\pi} \frac{k_B T}{\mu_0 M^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.14)$$

Assim, considerando valores típicos de magnetita de saturação de  $4,8 \cdot 10^4$  A/m para um fluido magnético à temperatura  $T = 298$  K, e sabendo que a permeabilidade magnética do vácuo vale  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  m Kg/s<sup>2</sup>A<sup>2</sup> e a constante de Boltzmann vale  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K, verificamos, por meio da relação 1.14, que o diâmetro ( $d$ ) da partícula deve ser menor que 32 nm.

<sup>1</sup>Magnetização significa momento de dipolo magnético por unidade de volume.

## 1.5 Estabilidade em um gradiente de campo magnético

Devido a um campo magnético, atua uma força ( $\vec{F}_{mag}$ ) nas partículas do FM. Neste caso,  $\vec{F}_{mag} = \nabla(\vec{m} \cdot \vec{H})$  em que  $\vec{m}$  é o momento de dipolo magnético de uma partícula e  $\vec{H}$  é o campo magnético aplicado. Assim, supondo que em um FM as partículas estão bem afastadas umas das outras e uniformemente distribuídas, a não uniformidade do campo conduzirá a não uniformidade da distribuição de partículas no FM. Se o gradiente de concentração for alto, haverá formação de aglomerados e o FM perderá sua estabilidade. Por sua vez, o movimento de natureza térmica tende a uniformizar a distribuição das partículas. Para minimizar as variações de concentração a energia térmica deve ser maior que a energia magnética [1]:

$$k_B T > E_{mag} \quad (1.15)$$

Note que:

$$E_{mag} = - \int_H^0 \left( m \frac{dH}{ds} \right) ds = mH \quad (1.16)$$

é a energia para conduzir uma partícula de uma região com campo  $\vec{H}$  até outra com campo magnético nulo.

Portanto, levando em conta que  $\vec{m} = \vec{M}V$ , em que  $\vec{M}$  é a magnetização e  $V$  é o volume da partícula dipolar, obtemos que:

$$k_B T > MHV \Rightarrow d < \left( \frac{6k_B T}{\pi \mu_o M H} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.17)$$

Admitindo uma indução magnética de intensidade  $6,4 \cdot 10^5$  A/m (equivalente a um campo magnético de 8000 Gauss) e, novamente, tomando valores típicos de magnetização

de saturação de  $4,8 \cdot 10^4$  A/m para um fluido magnético à temperatura  $T = 298$  K, e sabendo que a permeabilidade magnética do vácuo vale  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  m Kg/s<sup>2</sup>A<sup>2</sup> e a constante de Boltzmann sendo  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K, podemos, por meio da relação 1.17, verificar que o diâmetro ( $d$ ) da partícula deve ser menor que 12,7 nm.

Se o fluido tiver boa estabilidade coloidal, ele voltará a ser homogêneo caso o campo magnético torne-se nulo.

## 1.6 Considerações sobre as forças de van der Waals

As forças de van der Waals aparecem espontaneamente entre quaisquer partículas e surgem devido a interação causada pelas flutuações na nuvem eletrônica de uma partícula, induzindo oscilações no momento de dipolo elétrico nas outras partículas. Foi justamente London quem considerou que dipolos não eram permanentes e que a energia potencial de interação mútua era proporcional a  $1/r^6$  [16]. Essa teoria foi ampliada por Hamaker para considerar partículas bem maiores que moléculas. Para duas esferas idênticas essa energia de interação assume a forma [1, 12, 17]:

$$E_w = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2a^2}{r^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{r^2} + \ln \left( \frac{r^2 - 4a^2}{r^2} \right) \right] \quad (1.18)$$

Aqui  $r$  é a distância entre os centros das esferas e  $a$  é o raio das esferas. Além disso,  $A$  é a constante de Hamaker que naturalmente é função da polarizabilidade do meio e das partículas. Se tivermos um ferrofluido de maghemita ou magnetita em hidrocarbonetos,  $A \sim 10^{-19}$  N.m [1, 18].

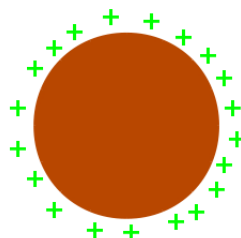
## 1.7 Tratamento da superfície das partículas

Como já discutimos na seção 1.2, podemos impedir aglomerações no interior do FM revestindo as partículas com uma camada de cargas elétricas (positivas ou negativas) ou com um surfactante (camada de solvatação).

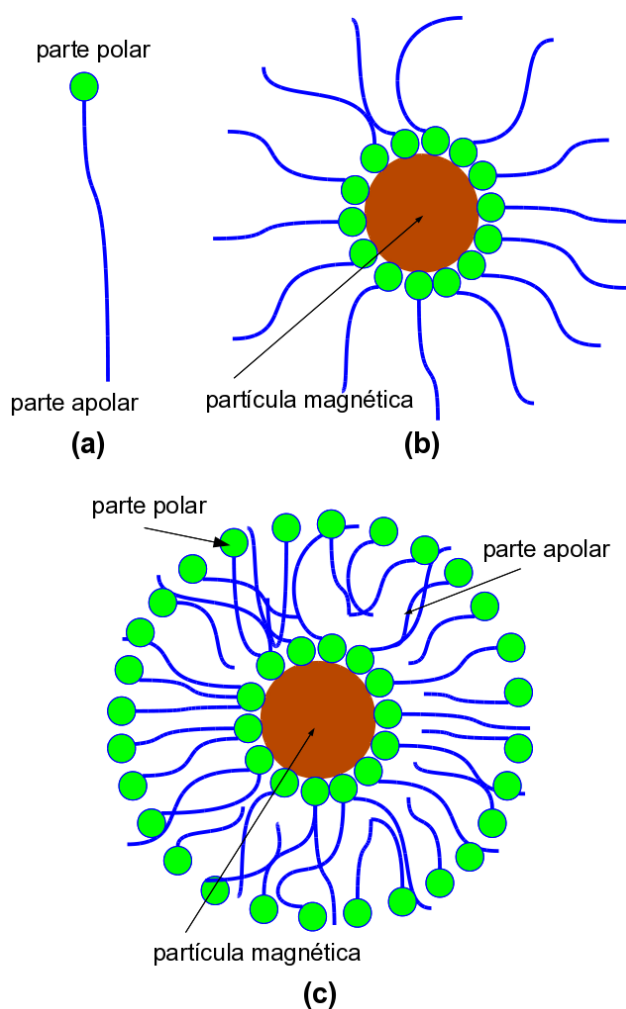
A partir do tipo de tratamento químico que realizamos na superfície das partículas, podemos obter três tipos de fluido magnético: *iônicos, surfactados e híbridos*. Os FMs iônicos são aqueles cujo revestimento das superfícies das partículas é constituído apenas por cargas elétricas, observe uma ilustração na figura 1.5.

Alguns compostos químicos, como ácido oléico e ácido láurico podem ser utilizados como surfactantes. Esses compostos, por sua vez, são formados por uma extremidade polar (*hidrofílica*) e uma cadeia apolar (*hidrofóbica*), conforme ilustrado na figura 1.6a. No caso dos FMs surfactados, podemos ter uma película protetora sobre a superfície das partículas formada por uma única camada de moléculas do surfactante. Nesta situação, temos o FM surfactado propriamente dito e são dispersos em meios apolares, veja uma exemplificação na figura 1.6b. Quando há duas camadas de moléculas sobre a superfície das partículas, o FM é classificado como *iônico-surfactado* ou híbrido e as partículas são dispersas em meios polares, veja a figura 1.6c.

Com a película de proteção envolvendo as partículas, os processos de aglomeração, via contato físico, são dificultados [19, 20].



**FIGURA 1.5:** Ilustração de uma partícula magnética com uma camada de cargas positivas sobre sua superfície.



**FIGURA 1.6:** (a) Representação de uma molécula do surfactante, (b) uma partícula magnética recoberta por uma camada do surfactante e (c) uma partícula magnética revestida com uma dupla camada do surfactante.



## CAPÍTULO 2

---

### Síntese dos fluidos magnéticos

---

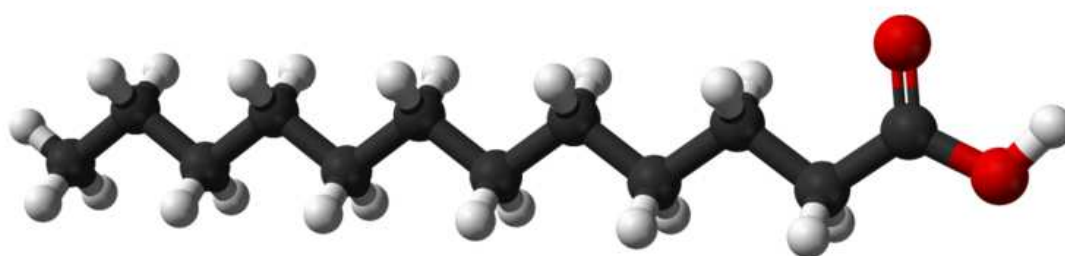
Devido a importância dos fluidos magnéticos e em especial para este trabalho, apresentamos neste capítulo uma descrição da síntese de um ferrofluido pelo método de co-precipitação química. Método que empregamos para obtenção de um ferrofluido que foi utilizado para realização de medidas que fazem parte desta tese. Iniciamos fazendo algumas considerações gerais sobre as partículas magnéticas que utilizamos e, em seguida, descrevemos, de forma simplificada, os procedimentos que executamos para obter um ferrofluido.

#### **2.1 Considerações gerais**

No processo de síntese de um fluido magnético, primeiramente, precisamos obter as partículas magnéticas que serão dispersas no meio líquido. Assim, utilizando o método de co-precipitação química, sintetizamos as ferritas, que são as partículas magnéticas que

precisamos. As ferritas são, em geral, substâncias ferrimagnéticas e, portanto, exibem magnetização espontânea [21]. Dentre as ferritas, citamos a magnetita ( $Fe_3O_4$ ) que é um óxido de ferro com propriedades ferrimagnéticas, e que tem grandes aplicações na indústria de tecnologia [22]. Já no século *XIII* aC os chineses a utilizavam como uma espécie de bússola, sendo esta considerada a primeira aplicação tecnológica da magnetita [23]. E neste trabalho, utilizamos a magnetita para sintetizar nosso ferrofluido, também, visando aplicações tecnológicas.

Depois que as partículas magnéticas foram obtidas, precisamos recobri-las com um surfactante adequado para evitar instabilidades, como aquelas que discutimos no capítulo anterior. Neste trabalho, utilizamos o *ácido láurico* como surfactante. O ácido láurico é um ácido graxo com fórmula química  $CH_3(CH_2)_{10}COOH$  e representação molecular conforme indicado na figura 2.1. É o ácido principal do óleo de coco e do óleo de palma. Trata-se de um sólido branco, pulverulento, com odor ligeiro a sabão e ponto de fusão em torno de  $45^\circ C$  [7, 24].



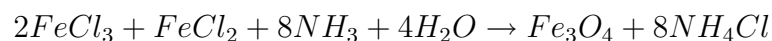
**FIGURA 2.1:** Representação de uma molécula de ácido láurico. *Figura extraída da referência [24].*

## 2.2 Preparação de uma amostra de ferrofluido

Na síntese dos fluidos magnéticos, conforme descrito na referências [25, 26], observam-se três etapas distintas:

1. Síntese das nanopartículas magnéticas ( $\sim 10$  nm de diâmetro);
2. Recobrir as nanopartículas com um surfactante apropriado;
3. Dispersar as nanopartículas em um líquido carreador.

**Etapa 1:** A síntese das nanopartículas magnéticas exige a manipulação de produtos químicos perigosos, portanto, é muito importante ler atentamente o rótulo de cada produto e seguir rigorosamente as instruções de segurança indicadas pelo fabricante. Com isso posto, podemos obter as nanopartículas magnéticas pela reação dos sais  $FeCl_2$  e  $FeCl_3$  em uma solução aquosa contendo hidróxido de sódio ( $NaOH$ ) ou hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ ), por exemplo, como mostra a equação química:



Logo que as partículas magnéticas de magnetita são obtidas, é muito importante que elas sejam lavadas em água destilada (5x) ou acetona (5x). Esse procedimento, além de eliminar resíduos do processo de reação química, reduz a dispersão do diâmetro das partículas. Se for necessário armazená-las por um certo período, cerca de dois ou três dias, também é muito importante que se faça uma distribuição de cargas elétricas sobre as superfícies das partículas. Isso é conseguido quando dispersamos as partículas em um meio básico ou ácido. Quando há excesso de  $OH^-$ , a superfície das partículas ficam carregadas negativamente, e quando há excesso de  $H^+$ , a superfície das partículas ficam carregadas positivamente [25, 26].

**Etapa 2:** Após a primeira etapa, as partículas magnéticas são misturadas em uma solução contendo o surfactante a uma temperatura de aproximadamente 80°C. Dessa forma, em aproximadamente 20 segundos a superfície das partículas ganha uma camada protetora adsorvida do surfactante.

Um esquema geral dessa etapa foi visto na seção 1.7 do capítulo anterior. As partículas magnéticas, cujas superfícies estão carregadas positivamente (etapa 1), são dispersas em uma solução contendo ácido láurico. A parte negativa das moléculas do surfactante são atraídas para a superfície das partículas magnéticas recobrimo-a por completo, formando uma dupla camada de surfactante.

**Etapa 3:** Nesta etapa, com as partículas já cobertas com o surfactante (ácido láurico, no caso), podemos dispersá-las em meio ácido ou meio básico para obter o fluido magnético. Os FMs produzidos com uma única camada de surfactante são dispersos em meios apolares, enquanto os fluidos produzidos com dupla camada são dispersos em meios polares.

As partículas aqui obtidas não foram caracterizadas, devido não termos equipamentos apropriados em nosso laboratório. Ressaltamos que mesmo sem a caracterização, a síntese de uma amostra de ferrofluido nos mostrou que além de ser possível sintetizá-lo em nosso laboratório, temos conhecimento de seus componentes, como: o líquido carreador e o surfactante utilizado, características importantes ao misturar o ferrofluido em outra substância.

Em nossos resultados experimentais utilizamos este FF como um parâmetro comparativo, com outros dois FFs: Um comercial e outro de doação, cujos surfactantes não são conhecidos.

Na figura 2.2, mostramos uma fotografia de um fluido magnético que sintetizamos em nosso laboratório por meio dos procedimentos descritos neste capítulo.



**FIGURA 2.2:** Amostra de ferrofluido que sintetizamos em nosso laboratório.

## CAPÍTULO 3

---

### Birrefringência: considerações teóricas

---

Os fluidos magnéticos tornam-se birrefringentes quando estão sob ação de um campo magnético externo. Neste contexto, apresentamos um breve estudo sobre ondas eletromagnéticas, birrefringência óptica e polarização da luz. Descrevemos, também, o efeito Cotton-Mouton em fluidos magnéticos e expomos as previsões de um modelo matemático simplificado para descrição da birrefringência magnética nesses materiais. Além disso, mostramos um estudo sobre a orientação de dipolos magnéticos sob ação de um campo magnético externo e a relação dessa orientação com a temperatura, assim como, o superparamagnetismo associado aos fluidos magnéticos.

### 3.1 Ondas eletromagnéticas

A propagação no espaço de campos elétricos e magnéticos oscilantes e simultaneamente perpendiculares entre si constituem uma onda *eletromagnética* [27, 28]. Em física, geralmente uma onda é caracterizada pela sua frequência ( $f$ ) ou pelo seu comprimento de onda ( $\lambda$ ). No sistema internacional de unidades (S.I.),  $f$  é medido em *Hertz* e  $\lambda$  é medido em *metros*, porém é muito comum o uso de unidades derivadas [28], e ao conjunto de todas as ondas eletromagnéticas denominamos *espectro eletromagnético* [28]. Dentro desse espectro contínuo, identificamos algumas ondas muito conhecidas, tais como as ondas de rádio (com  $\lambda$  da ordem de  $10^3$  m), as micro-ondas (com  $\lambda$  da ordem de 10 mm), raios-X (com  $\lambda$  da ordem de  $10^{-1}$  nm) e raios gama (com  $\lambda$  da ordem de  $10^{-6}$  nm). E cada região do espectro correspondente a essas ondas possui aplicações distintas. Uma região do espectro, também muito importante, é aquela que contém as ondas que são capazes de sensibilizar o olho humano, com  $\lambda$  entre 400 nm e 700 nm [28]. As ondas eletromagnéticas que fazem parte dessa região denominamos *luz visível*.

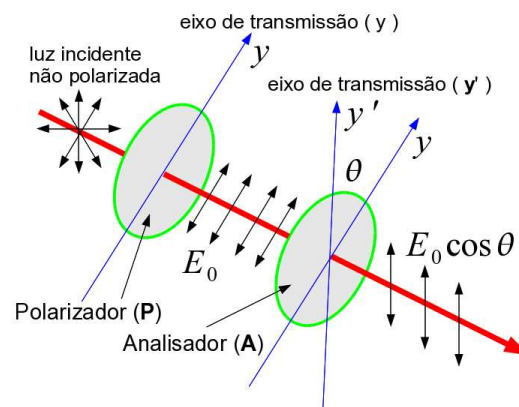
As propriedades e o comportamento de uma onda eletromagnética são estudados por meio das equações de onda para o campo elétrico e magnético. Essas equações podem ser demonstradas a partir das equações de Maxwell para o eletromagnetismo [28, 29].

Uma grande parte dos fenômenos que são investigados pela física apresentam alta sensibilidade e respondem macroscopicamente aos estímulos do campo elétrico de uma onda, enquanto o campo magnético comumente não é percebido. Logo, por simplicidade, é comum abstrair a existência do campo magnético em fenômenos envolvendo a polarização da luz, mesmo que eles sejam indissociáveis [27, 28, 29].

A teoria eletromagnética descreve a luz como uma *onda transversal*, na qual as

direções de vibração dos campos elétrico e magnético são perpendiculares à direção de propagação. Aqui, em particular, estamos interessados em luz polarizada. Neste sentido, uma onda eletromagnética é dita *plano-polarizada* (ou *linearmente polarizada*) quando as vibrações do vetor  $\vec{E}$  são paralelas entre si, em todos os pontos ao longo da onda. Em cada um desses pontos, a oscilação do vetor  $\vec{E}$  e a direção de propagação determinam um plano, chamado *plano de polarização*, portanto, em uma onda plano-polarizada, todos esses planos são paralelos[28, 30]. Por outro lado, quando os vetores  $\vec{E}$  e  $\vec{B}$  giram simultaneamente em torno de sua direção de propagação podemos ter luz *circularmente polarizada* ou situações mais gerais com a luz *elipticamente polarizada*. Temos, ainda, a luz *não polarizada*, como é o caso da luz emitida pelo sol e, também, pelas lâmpadas de uso doméstico [31].

Um modo prático para se obter luz plano-polarizada é fazer uma luz não polarizada atravessar um dispositivo, denominado *polarizador* (ou *polaróide*), assim, a direção de vibração do campo elétrico será aquela determinada pelo eixo de transmissão do polarizador [28]. Veja uma ilustração figura 3.1.



**FIGURA 3.1:** Exemplo de polarização das ondas de luz. A parte da luz não polarizada que passa por um polarizador (polaróide) terá um plano de polarização. Quando esse feixe de luz linearmente polarizado incide formando um ângulo com o eixo óptico do analisador (polaróide), ocorre uma mudança de plano de polarização.



Um polarizador é fabricado a partir de uma lâmina plástica flexível. Esta lâmina passa por um processo de estiramento de modo que suas moléculas se alinhem paralelamente entre si e em seguida, recebe um banho de iodo para torná-la condutora na direção do alinhamento das moléculas [28]. Nesta situação, as ondas cujos campos elétricos vibram perpendicularmente ao alinhamento das moléculas (eixo de transmissão do polarizador) serão transmitidas. As que vibram paralelamente ao alinhamento das moléculas serão bloqueadas pelo polarizador [28].

Se pusermos um segundo polarizador no caminho da luz plano-polarizada, este receberá o nome de *analisador*, e deixará passar apenas a componente do campo elétrico que vibra na direção característica do seu eixo de transmissão (veja, novamente, a figura 3.1).

Aqui,  $E_0$  representa a amplitude da luz plano-polarizada [28], determinada pelo primeiro polarizador, denominado polarizador (**P**), a amplitude da luz transmitida pelo segundo polarizador, denominado analisador (**A**), será a componente de  $\vec{E}_0$  na direção do eixo de transmissão do analisador. Nesta condição, a luz transmitida pelo analisador terá amplitude dada por:

$$E = E_0 \cos \theta \quad (3.1)$$

A intensidade  $I$  de uma onda eletromagnética é dada por  $I = E^2/c\mu_0$ , e portanto,  $I$  é proporcional ao quadrado da amplitude  $E$ . Assim, a intensidade da luz transmitida pelo analisador está relacionada com a intensidade da luz transmitida pelo polarizador  $I_0$  por meio da equação:

$$I = I_0 \cos^2 \theta \quad (3.2)$$

Esta equação é conhecida como *Lei de Malus* [27, 28]:

Agora, vamos imaginar um terceiro polarizador com eixo de transmissão fazendo  $90^\circ$  com o primeiro polarizador. Neste cenário, a intensidade da luz emergente, será obtida por duas aplicações consecutivas da equação 3.2, que é dada por:

$$I = I_0[\cos \theta \cos(\pi/2 - \theta)]^2 \quad (3.3)$$

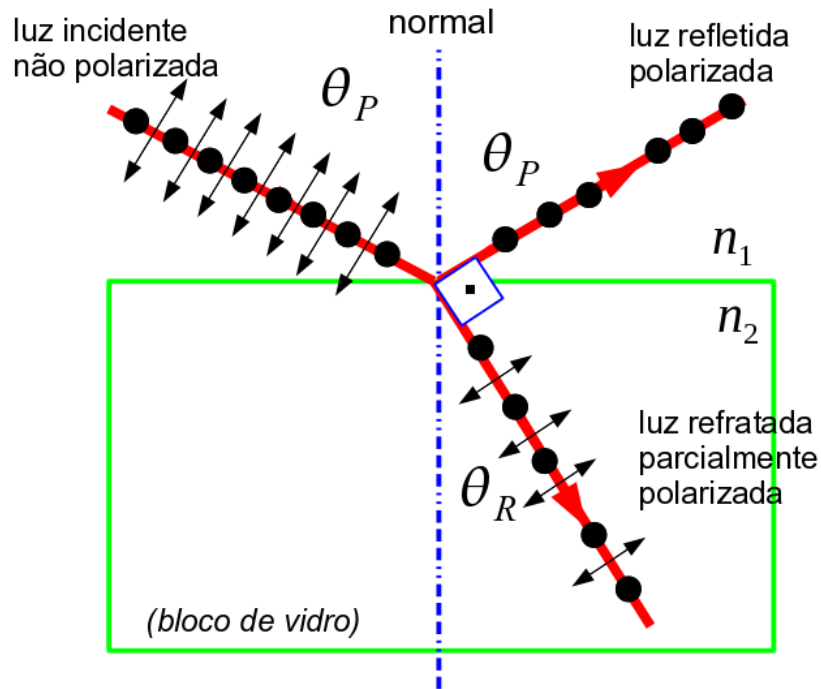
Utilizando-se relações trigonométrica, mostra-se que a equação 3.3 fica:

$$I = \frac{I_0}{4} \sin^2(2\theta) \quad (3.4)$$

Um outro método de se obter luz plano-polarizada utiliza o fenômeno de reflexão da luz [27, 28]. Para um determinado ângulo de incidência  $\theta_P$ , denominado ângulo de polarização, observa-se que a luz refletida é totalmente polarizada num plano perpendicular ao plano de incidência. Nesta condição, o ângulo entre a luz refletida e a luz refratada é de  $90^\circ$ . E a luz refratada é parcialmente polarizada. Para um ângulo de incidência diferente do ângulo de polarização  $\theta_P$ , tanto a luz refletida como a refratada são parcialmente polarizadas [27, 28].

Na figura 3.2, exemplificamos a situação de uma luz não polarizada incidindo sobre um bloco de vidro, com índice de refração  $n_2$ , fazendo um ângulo de incidência  $\theta_P$  em relação a normal. Deste modo, temos que:

$$\theta_P + \theta_R = 90^\circ \quad (3.5)$$



**FIGURA 3.2:** Exemplo de polarização das ondas de luz. Para um determinado ângulo de incidência, chamado *ângulo de Brewster*  $\theta_P$ , a componente paralelo do raio incidente é refratado. Por sua vez, o raio refletido não contém componente paralelo, logo, é totalmente polarizado perpendicular ao plano de incidência (o plano da página). O raio refratado é parcialmente polarizado: é formado por um componente paralelo forte e um componente perpendicular fraco.

Por aplicação da lei de Snell:

$$n_1 \sin \theta_P = n_2 \sin \theta_R \quad (3.6)$$

e da equação 3.5 resulta a equação 3.7, que é conhecida como *Lei de Brewster*:

$$\tan \theta_P = \frac{n_2}{n_1} \quad (3.7)$$

Além dos métodos que mencionamos, podemos obter luz polarizada por meio de *espalhamento de luz* e por meio de *materiais birrefringentes* [28, 29].

## 3.2 Birrefringência óptica

Um determinado meio é considerado *isotrópico* quando suas propriedades físicas são as mesmas em qualquer direção no espaço. Se o meio não for isotrópico, ele é denominado *anisotrópico* [28, 29, 30].

Grande parte dos materiais cristalinos apresentam anisotropia óptica. A calcita, o gelo e o quartzo são exemplos de materiais opticamente anisotrópicos [32]. Devido as suas naturezas anisotrópicas, esses materiais possuem dois índices refrativos principais e exibem o fenômeno de *dupla refração* [28, 29]. Quando a luz se propaga na direção do *eixo óptico*, todas as suas componentes de polarização percorrem o meio com a mesma velocidade  $v_o = c/n_o$ , sendo  $n_o$  o *índice de refração ordinário*, o qual é descrito pela lei de Snell. Quando a luz se propaga na direção perpendicular ao eixo óptico, em geral, há outra velocidade de propagação [28, 29].

O campo elétrico de uma luz polarizada perpendicular (ou paralelo) ao eixo óptico percorre o meio com velocidade de  $v_o = c/n_o$  (ou  $v_e = c/n_e$ , sendo  $n_e$  chamado de *índice de refração extraordinário*, o qual não obedece a lei de Snell) [28, 29]. A *birrefringência* (anisotropia óptica) é definida como sendo a diferença numérica entre os índices de refração extraordinário e ordinário [28, 29]:

$$\Delta n = n_e - n_o \quad (3.8)$$

Agora, utilizando uma notação muito comum em física [29, 30], vamos fazer uso dos subscritos  $\parallel$  e  $\perp$  para as direções paralela e perpendicular ao eixo óptico (ou eixo diretor), respectivamente. Deste modo, temos que  $n_e = n_{\parallel}$  e  $n_o = n_{\perp}$  e escrevemos a equação 3.8 na seguinte forma:

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} \quad (3.9)$$

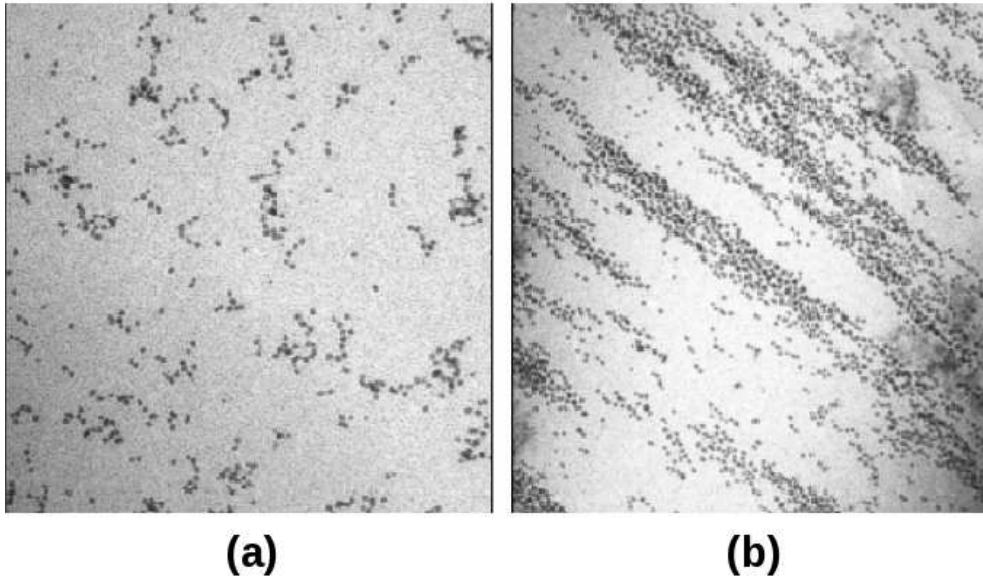
### 3.3 Efeito Cotton-Mouton

Quando uma luz polarizada atravessa um material na presença de um campo magnético, observa-se uma birrefringência [33, 34]. Este fenômeno é conhecido como *efeito Cotton-Mouton* [33].

Em meados do século passado, foi mostrado experimentalmente que os gases apresentam uma fraca birrefringência quando uma luz polarizada passa através deles na presença de um forte campo magnético normal à direção de propagação da luz [33]. Esta birrefringência induzida por um campo magnético é chamada de *efeito Cotton-Mouton*. Este efeito foi investigado, em detalhes, primeiramente por A. Cotton e H. Mouton em 1905 [33, 34]. Kerr, em 1901, observou uma fraca birrefringência de uma suspensão de magnetita ( $Fe_2O_4$ ) em água na presença de um campo magnético [33], e Majorana, um ano depois, observou o mesmo comportamento em soluções coloidais de ferro [33]. Apesar disso, foram Cotton and Mouton quem realizaram o mais completo estudo sobre o fenômeno que recebe seus nomes [33].

Como já mencionamos, os fluidos magnéticos são sensíveis a qualquer variação de campo magnético externo. Isso ocorre porque os momentos de dipolo magnético das partículas se orientam na direção do campo aplicado. Esta orientação das partículas pode, até mesmo, ocasionar a formação de aglomerados como mostram as figuras 3.3a e 3.3b e, dessa forma, induzindo uma anisotropia no fluido, tornando-o opticamente birrefringente [35].

Para descrever o fenômeno de birrefringência magnética nos fluidos magnéticos, vários modelos têm sido propostos. Do ponto de vista teórico, a modelagem mais simples da birrefringência em FMs, na presença de um campo  $\vec{H}$ , considera a natureza anisotrópica das partículas magnéticas, tanto de forma quanto de estrutura cristalina [36, 37]. Os



**FIGURA 3.3:** As imagens **a** e **b** são micrografias de um ferrofluido com partículas magnéticas de vários diâmetros. Em **a**, a imagem foi obtida na ausência de campo magnético, e em **b**, a imagem foi obtida no limite de campo alto. Note que os pequenos aglomerados alinham-se com o campo externo. *Imagens extraídas da referência [35].*

resultados limites dessa modelagem são:

*i)* Campos intensos ( $mH \gg k_B T$ ):

$$\Delta n = \text{const.} \quad (3.10)$$

Essa birrefringência corresponde basicamente a situação de saturação.

*ii)* Campos fracos ( $mH \ll k_B T$ ):

$$\Delta n = \gamma H^2 \quad (3.11)$$

em que  $\gamma$  é uma constante.

Notamos, portanto, que a birrefringência é proporcional a  $H^2$  para campos suficientemente fracos. Gostaríamos de ressaltar que esse resultado não é em geral válido [38, 39].

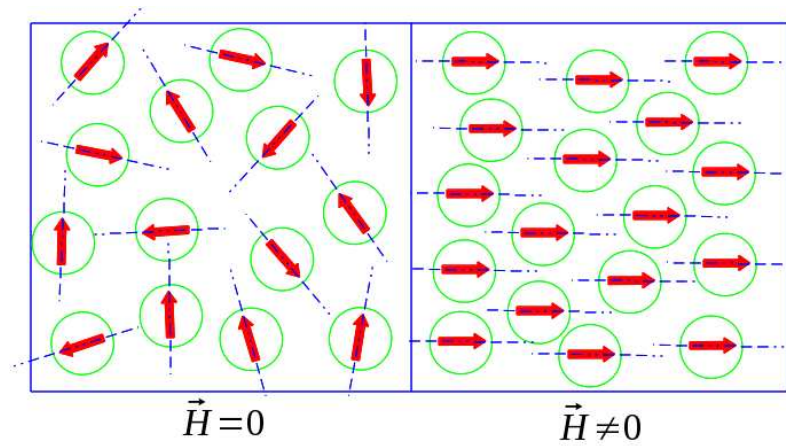
Voltaremos a falar desse desvio da equação 3.11 na seção 5.3 em conexão com as nossas amostras. Enfatizamos, ainda, que modelos mais recentes, envolvendo situações mais abrangentes (tal como formação de aglomerados e cadeias) podem ser considerados, veja por exemplo, as referências [36, 37].

### 3.4 Orientação de dipolos em um campo magnético

Quando um campo magnético  $\vec{H}$  é aplicado a um material magnético, ocorrem basicamente dois fenômenos. No primeiro, os elétrons que se movem nas órbitas eletrônicas ou através dos átomos, moléculas etc. que constituem o material apresentam dipolos magnéticos induzidos que se orientam de tal forma a produzir um campo magnético no sentido oposto ao do campo externo. Assim, a intensidade do campo magnético total  $\vec{H}_{int}$  dentro da amostra é reduzida. Isso é o que ocorre no *diamagnetismo* [40]. O segundo fenômeno que aparece consiste no alinhamento dos momentos de dipolo magnético eletrônicos intrínsecos no mesmo sentido que o do campo externo, aumentando a intensidade do campo no interior da amostra. Isso é o *paramagnetismo* [27, 40]. Levando em conta ambos os casos, os momentos de dipolo intrínsecos do material podem se orientar na direção do campo magnético externo aplicado, como indicado na figura 3.4.

Porém, essa orientação não é perfeita porque ela sofre a influência da temperatura do sistema, que tende a destruir o alinhamento. Ocorre uma competição entre o campo magnético externo e a temperatura do sistema, fazendo com que a configuração que os dipolos adquirem seja aquela que minimiza sua energia total [40]. A energia,  $E$ , de interação no caso de um dipolo ( $\vec{m}$ ) sob a ação de um campo magnético ( $\vec{H}$ ) é dada por:

$$E = -mH \cos \theta \quad (3.12)$$



**FIGURA 3.4:** Representação esquemática de dipolos magnéticos em campo nulo e sob ação de um campo magnético externo intenso, respectivamente.

Em um caso mais específico, podemos tratar os ferrofluidos utilizados neste trabalho, que são partículas com momento de dipolo magnético permanente, como sistemas paramagnéticos, uma vez que ferrofluidos respondem de forma imediata a qualquer campo magnético externo aplicado. Se o ferrofluido estiver diluído em um meio, a interação entre partículas pode ser negligenciada [1, 12]. Neste caso, portanto, vamos utilizar o peso estatístico de Boltzmann assumindo que as partículas são independentes para determinar a probabilidade de encontrar um dipolo com uma certa energia  $E$ . O peso estatístico de Boltzmann é dada por  $P(E) = C e^{-\beta E}$ , em que  $C$  é uma constante de normalização e  $\beta = 1/k_B T$ ,  $k_B$  sendo a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta do sistema. Usando a equação 3.12 e esse peso, temos que:

$$P(E) = C e^{\beta m H \cos \theta} \quad (3.13)$$

Para determinar o valor médio do momento de dipolo magnético na direção do campo externo, devemos determinar o valor médio de  $m \cos \theta$ . Por sua vez, o valor médio de uma grandeza qualquer  $x$  é dada por



$$\langle x \rangle = \frac{\int x(\zeta)P(\zeta) d\zeta}{\int P(\zeta) d\zeta} \quad (3.14)$$

em que  $P(\zeta)$  é a distribuição de probabilidade a que a grandeza  $x$  está sujeita.

Reunindo todas as expressões acima e adotando coordenadas esféricas para fazer a integrais, o valor médio de  $m \cos \theta$  fica:

$$\langle m \cos \theta \rangle = m \left( \coth \xi - \frac{1}{\xi} \right) \quad (3.15)$$

em que  $\xi = \beta m H = m H / (k_B T)$ . O termo entre parênteses é conhecido como *função de Langevin*.

Agora, podemos obter a *magnetização* do ferrofluido. O vetor magnetização é uma grandeza macroscópica e neste trabalho está referenciada pela letra  $\vec{M}$ . Se tivermos  $N$  dipolos magnéticos dispersos no sistema por unidade de volume, a magnetização média será:

$$M = N \langle m \cos \theta \rangle = Nm \left( \coth \xi - \frac{1}{\xi} \right) \quad (3.16)$$

É interessante analisar alguns casos limites. Quando o campo  $\vec{H}$  é muito intenso ou quando a temperatura é muito baixa,  $\xi \gg 1$  e a função de Langevin aproxima-se de 1, de forma que nesse limite:

$$M \approx Nm \quad (3.17)$$

e assim, o sistema atinge a magnetização de saturação. Indicando que o sistema dopado com ferrofluido está completamente alinhado com o campo externo aplicado. Porém, quando o campo externo aplicado é de baixa intensidade ou a temperatura grande.  $\xi \ll 1$  a função de Langevin pode ser, também, aproximada. Depois da expansão da co-tangente

hiperbólica até primeira ordem, em série de Taylor, obtemos que:

$$M \approx \frac{N \xi m}{3} \quad (3.18)$$

Substituindo  $\xi$ , obtemos a relação para a magnetização dada por:

$$M \approx \frac{Nm^2}{3k_B T} H \quad (3.19)$$

Observando a relação 3.19, notamos que a magnetização é diretamente proporcional à intensidade do campo externo aplicado e inversamente proporcional à temperatura. Isso indica que a temperatura está o tempo todo "tentando" desmanchar a orientação que o campo magnético aplicado induz nas partículas de ferrofluido.

Antes de concluir essa seção, gostaríamos de fazer alguns poucos comentários sobre o superparamagnetismo dos FMs. A natureza superparamagnética dos FMs baseia-se no fato que partículas magnéticas comportam-se como moléculas "gigantes" isoladas umas das outras dentro do fluido carreador. Esse aspecto superparamagnético somente pode ser observado, como equilíbrio termodinâmico, quando o tempo de relaxação das partículas é bem menor que o tempo de observação [12, 41]. Nesse contexto, devemos olhar para o tempo efetivo de relaxação  $\tau_{ef}$  dado por:

$$\frac{1}{\tau_{ef}} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_B} \quad (3.20)$$

Aqui,  $\tau_N$  é o tempo de relaxação de Néel-Brown (relacionado com a flutuação térmica do momento magnético da partícula) e  $\tau_B$  é o tempo de relaxação Browniano (relacionado com a difusão rotacional Browniana).

## CAPÍTULO 4

---

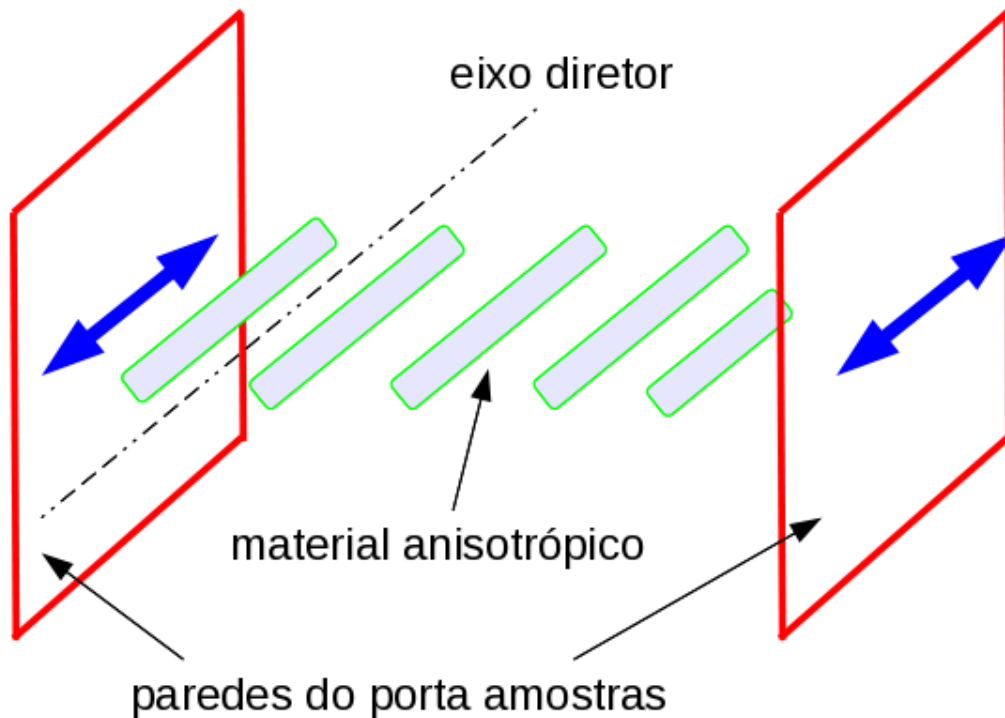
### Procedimentos experimentais: materiais e métodos

---

Neste capítulo, descrevemos os procedimentos experimentais utilizados para a realização das medidas que fazem parte desta tese. Iniciamos com um estudo experimental sobre a técnica de transmitância óptica de luz polarizada. Em seguida, expomos o aparato experimental utilizado para o estudo do efeito magneto-óptico em nossas amostras. Fazemos, também, uma descrição do sistema de aquisição de dados que foi projetado para tornar possível a obtenção das medidas de transmitância que são analisadas neste trabalho. Além disso, apresentamos as amostras que nós utilizamos e a técnica reológica empregada para obtenção de medidas de viscosidade. Por fim, caracterizamos o campo magnético que induz o efeito magneto-óptico nas amostras estudadas.

## 4.1 Transmitância de luz

Prosseguindo com nosso estudo, vamos considerar um meio anisotrópico onde seus constituintes básicos estão, com o eixo diretor (ou eixo óptico), alinhados paralelamente entre si como indicado na figura 4.1.



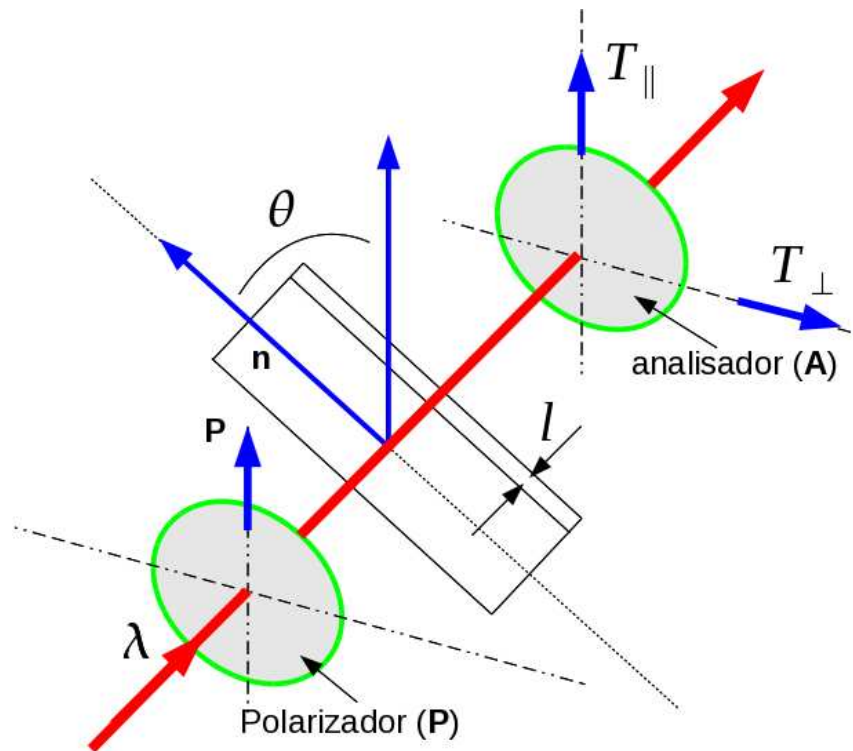
**FIGURA 4.1:** Exemplo de uma célula contendo em seu interior uma amostra de material anisotrópico. Neste caso, o eixo diretor está alinhado paralelamente às paredes.

Quando um feixe de luz linearmente polarizado, de intensidade  $I$ , incide sobre uma amostra com polarização paralela ao seu eixo diretor, observa-se apenas uma modulação de fase, porque a luz se comporta, somente, como um raio extraordinário. Por outro lado, se uma luz linearmente polarizada atingir a amostra formando um ângulo  $\theta = 45^\circ$  em relação ao eixo diretor, ocorrerá uma diferença de fase devido a diferença de velocidade de propagação dos raios extraordinário e ordinário, como vimos no capítulo anterior. A diferença de fase  $\delta$  entre os dois raios é expressa por

$$\delta = \frac{2\pi l \Delta n}{\lambda} \quad (4.1)$$

sendo  $l$  a espessura da amostra,  $\lambda$  o comprimento de onda da luz no ar e  $\Delta n$  a birrefringência da amostra.

A figura 4.2 ilustra como deve ser montado um aparato experimental para medir a birrefringência de um material anisotrópico. Observe na figura que o eixo óptico ( $\mathbf{n}$ ) da amostra está girado de um ângulo  $\theta$  em relação ao eixo de transmissão do polarizador ( $\mathbf{P}$ ). Observe, também, que o eixo de transmissão do analisador ( $\mathbf{A}$ ) pode estar paralelo ou perpendicular ao eixo de transmissão do polarizador.



**FIGURA 4.2:** Esquema para montagem de um experimento para medir birrefringência em materiais anisotrópicos.

Numa configuração com  $\theta = 45^\circ$ , a transmissividade das amostras, em geral, é dada por [29]:

$$T_{\parallel} = 1 - \sin^2 2\theta \sin^2 \left( \frac{\delta}{2} \right) \quad (4.2)$$

$$T_{\perp} = \sin^2 2\theta \sin^2 \left( \frac{\delta}{2} \right) \quad (4.3)$$

e

$$\tan \frac{\delta}{2} = \pm \frac{\sqrt{T_{\perp}}}{\sqrt{T_{\parallel}}} \quad (4.4)$$

com  $\parallel$  e  $\perp$  indicando a transmissividade da amostra com o analisador paralelo e perpendicular ao polarizador, respectivamente.

Em um caso mais específico, como no experimento desenvolvido visando esta tese, o polarizador e o analisador formam  $90^\circ$  entre si, e  $45^\circ$  com o campo magnético aplicado. Nesta configuração, teremos intensidade máxima de luz emergindo do analisador (veja a equação 3.4), e a birrefringência do material pode ser aproximada pela seguinte relação matemática:

$$\frac{\delta}{2} \propto I^{1/2} \quad (4.5)$$

Combinando as relações 4.1 e 4.5, obtemos que:

$$\Delta n \approx \frac{\lambda}{\pi l} I^{1/2} \quad (4.6)$$

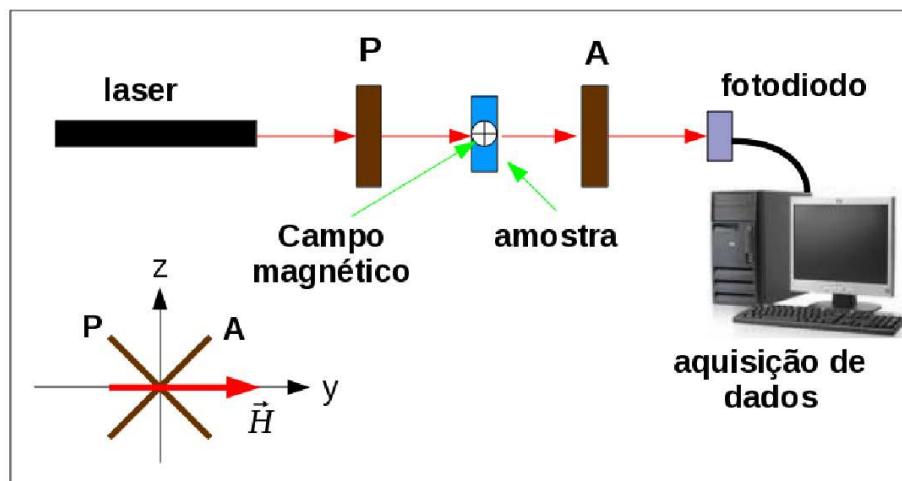
Informações mais detalhadas sobre esta seção e as relações 4.5 e 4.6, podem ser encontradas na referência [29], mais especificamente, nas páginas 694 a 696.

## 4.2 Aparato experimental

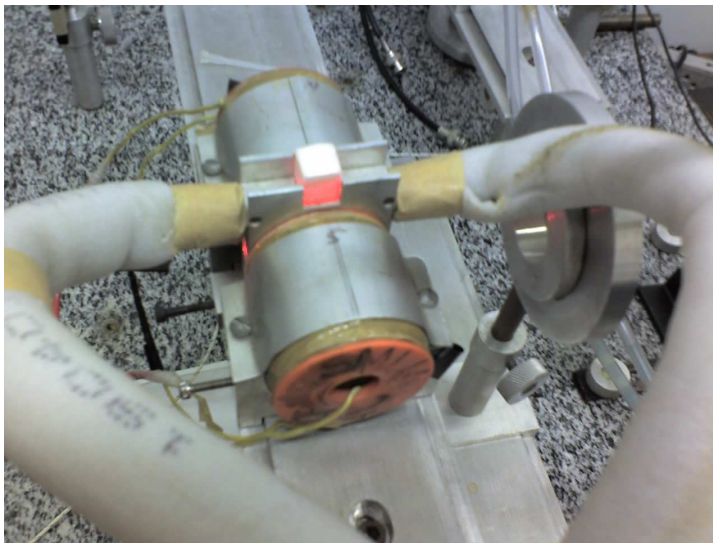
Com intuito de aprofundar o nosso conhecimento a respeito do efeito Cotton-Mouton em ferrofluidos, realizamos uma montagem experimental de transmitância óptica de luz polarizada (conforme ilustrado na figura 4.3).

O experimento funciona da seguinte forma: um feixe de luz laser *He-Ne*,  $\lambda = 632,8$  nm e potência de 10 mW atravessa a mistura que está entre polarizadores cruzados. Os ângulos do polarizador **P** e do analisador **A** estão a  $45^\circ$  e  $-45^\circ$ , respectivamente, em relação ao eixo  $z$ . Esse feixe de luz é captado por um fotodiodo que está interfaceado a um microcomputador.

A amostra fica encapsulada em uma cubeta de vidro de seção retangular [50,0 mm x 10,0 mm (caminho óptico) x 10,0 mm] no centro de um eletroímã com campo magnético pulsado, com frequência de um 1,0 Hz, intensidade de  $\approx 500$  Gauss e, onde há, também, um sistema para circulação de água, possibilitando assim, manter o controle de temperatura da amostra com precisão de  $0,1^\circ\text{C}$  (conforme ilustra a figura 4.4).



**FIGURA 4.3:** Esquema experimental para determinar a intensidade de luz transmitida pelas amostras estudadas. Os ângulos do polarizador **P** e do analisador **A** estão a  $45^\circ$  e  $-45^\circ$ , respectivamente, em relação ao eixo  $z$ .



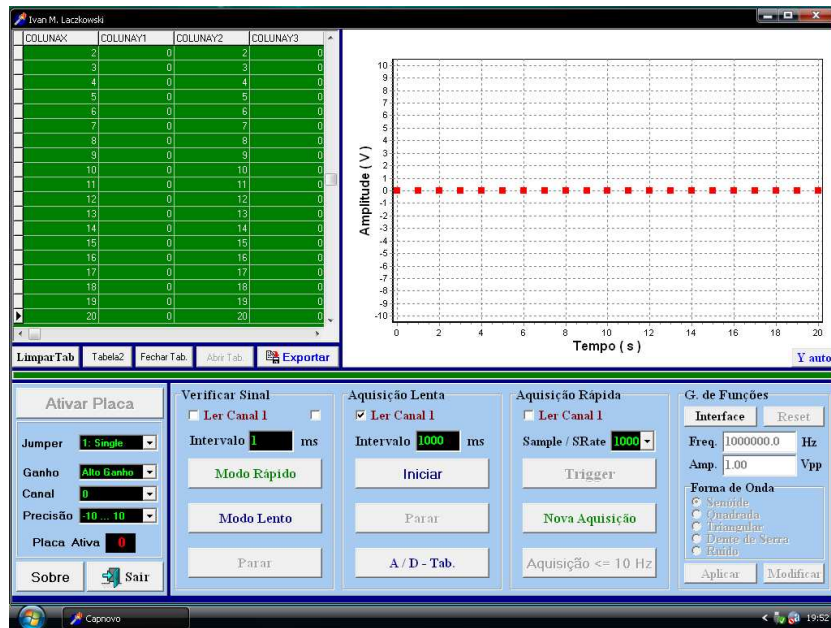
**FIGURA 4.4:** Detalhe das bobinas utilizadas para indução de ordem no interior das amostras dopadas com ferrofluido, bem como do sistema onde circula água para controle de temperatura.

### 4.3 Aquisição de dados

Para tornar possível a obtenção das medidas de relaxação magneto-óptica, foi necessário desenvolver um sistema para aquisição de dados. O sistema, desenvolvido em Delphi, foi projetado para trabalhar em conjunto com uma placa de aquisição de dados *pci1002H* [42]. Esta placa possui sensibilidade na faixa de  $\pm 0,0025V$  até  $\pm 10V$  e, é capaz de realizar medidas muito lentas e, também, medidas muito rápidas, sendo necessário, apenas, que o usuário escolha as opções desejadas. A figura 4.5 mostra uma tela do programa.

Com o objetivo de testar a confiabilidade do sistema, foram realizadas medidas de captura de sinais de um gerador de funções (Standford Research Systems, modelo DS335). Os sinais de uma onda senoidal e uma onda quadrada foram capturados utilizando um osciloscópio (Tektronix, modelo TDS 3012). Em seguida, repetiu-se o mesmo processo de captura com a placa de aquisição de dados e os resultados obtidos estão apresentados



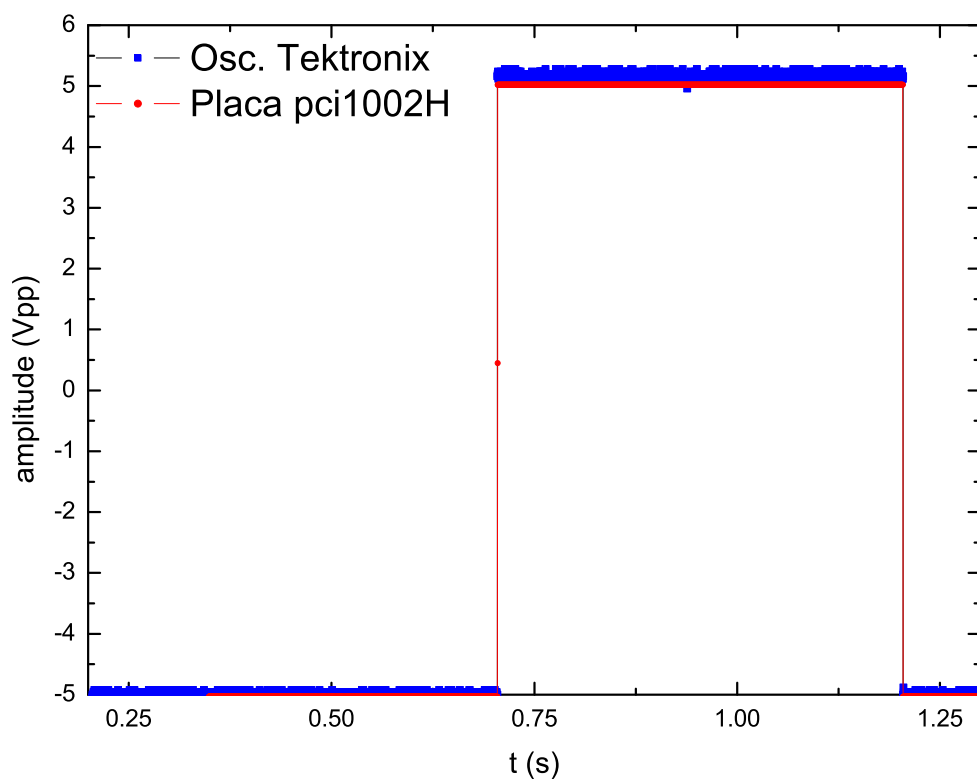


**FIGURA 4.5:** Tela do "software" de aquisição de dados desenvolvido para realizar medidas de relaxação magneto-óptica.

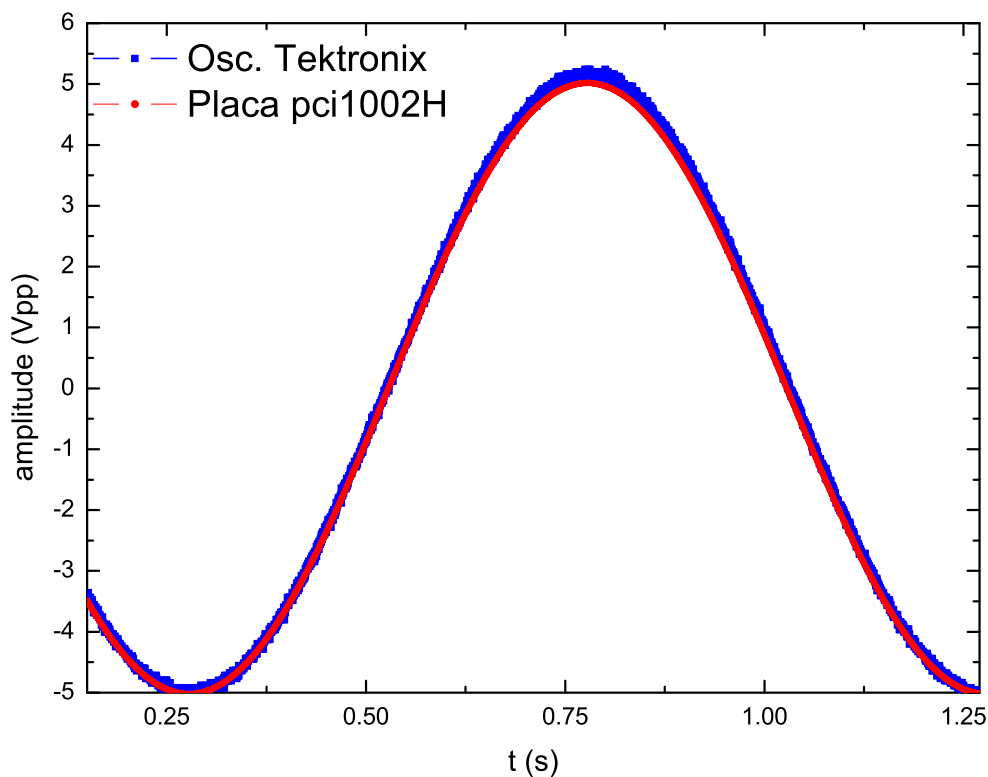
nas figuras 4.6 e 4.7. Tanto as medidas para aferição do sistema de aquisição de dados, como as medidas de relaxação magneto-óptica foram realizadas com a placa operando a uma taxa de captura de 3948,3 pontos por segundo.

Nas figuras 4.6 e 4.7, em azul, é o sinal obtido com o osciloscópio e, em vermelho, é o sinal obtido com a placa de aquisição de dados. Ambos na frequência de 1,0 Hz. Observando as figuras, notamos que nos pontos de intensidade máxima há uma leve diferença no valor medido pela placa em relação ao valor medido pelo osciloscópio. Não investigamos qual é a origem dessa divergência, porém, pelas análises que fizemos, trata-se de uma diferença inferior a 2%. Isso de modo algum prejudica nossas medidas, uma vez que trabalhamos, em maior parte, com dados normalizados. Quanto a escala de tempo, os resultados obtidos se mostraram idênticos. Destacamos, ainda, que os mesmos procedimentos foram realizados para as frequências de 10,0 Hz, 100,0 Hz e 1000,0 Hz e os resultados obtidos foram muito satisfatórios.

Com o uso da placa de aquisição de dados e o "software" desenvolvido, foi possível



**FIGURA 4.6:** Comparação dos sinais de um gerador de funções capturados por meio de um osciloscópio, em azul, e por meio de uma placa de aquisição de dados, em vermelho.



**FIGURA 4.7:** Comparação dos sinais de um gerador de funções capturados por meio de um osciloscópio, em azul, e por meio de uma placa de aquisição de dados, em vermelho.

realizar medidas de forma muito flexível, permitindo que o sistema de aquisição de dados seja adaptado ao experimento e não o contrário. Com isso, o osciloscópio se tornou um equipamento totalmente desnecessário para concretização das medidas de transmitância óptica em ferrofluido. Com a vantagem, ainda, de ser um sistema com um custo 15 vezes menor. Além deste "software", foram desenvolvidos dois outros: um para realizar aquisição de dados por meio do amplificador "Lock-in", cujo objetivo era realizar medidas de durabilidade das amostras; o outro, que serve para auxiliar na formatação e montagem das curvas de relaxação magneto-óptica. Este último "software" se fez necessário porque víamos analisar mais de 3500 curvas de relaxação das diferentes amostras. Um trabalho que se fosse feito exclusivamente utilizando o "software" Microcal Origin, por exemplo, seria muito laborioso e árduo.

## 4.4 Amostras

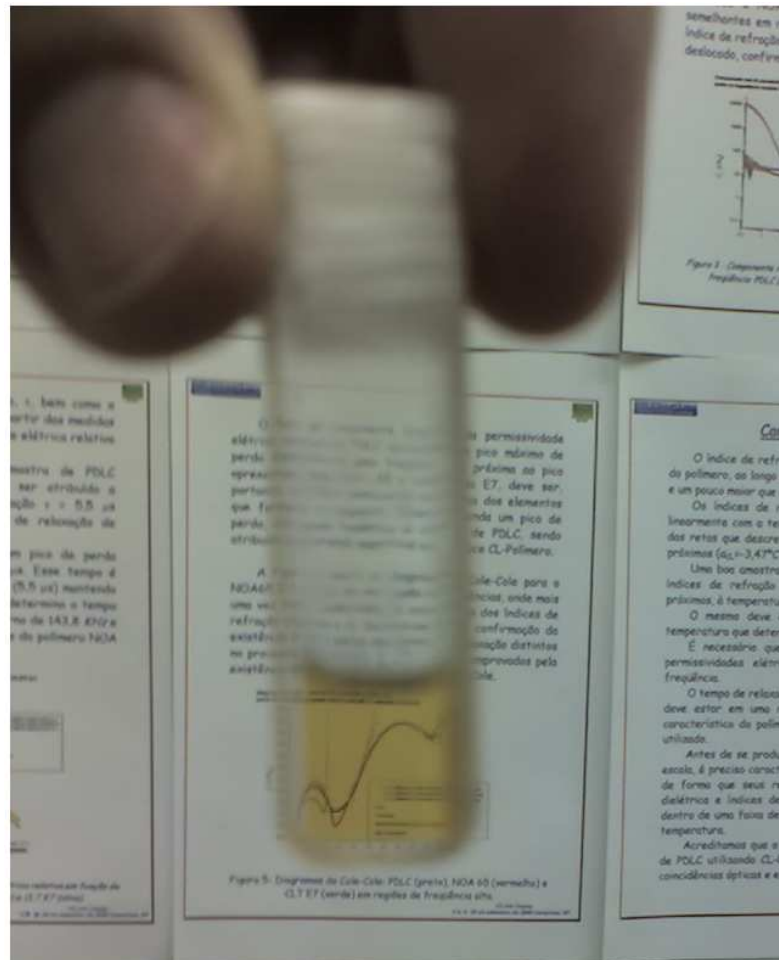
Os compostos utilizados na preparação de amostras para realização das medidas de relaxação magneto-óptica são água destilada, glicerina bidestilada e ferrofluido iônico-surfactado. A princípio, poderíamos considerar um grande conjunto de amostras, por exemplo, um conjunto de nove misturas preparadas nas seguintes proporções: 0,0 % (100,0 %), 16,7 % (83,3 %), 33,3 % (66,7 %), 40,0 % (60,0 %), 50,0 % (50,0 %), 66,7 % (33,3 %), 76,9 % (23,1 %), 90,9 % (9,1 %) e 100,0 % (0,0 %) de água (glicerina) e, posteriormente, dopadas com ferrofluido nas concentrações de 0,1  $\mu\text{l/ml}$ , 0,3  $\mu\text{l/ml}$  e 0,5  $\mu\text{l/ml}$ . Porém, para análise de nossos dados, destacamos um conjunto especial de amostras, que estão indicadas na tabela 4.1. A razão de se fazer isso é que essas amostras são suficientes para analisar o comportamento do fenômeno de relaxação magneto-óptico.

<b>Ferrofluido</b>	<b>Misturas</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
0, 1 $\mu\text{l/ml}$	$H_2O$	100,0%	40,0%	16,7%	0,0%
	glicerina	0,0%	60,0%	83,3%	100,0%
0, 3 $\mu\text{l/ml}$	$H_2O$	100,0%	40,0%	16,7%	0,0%
	glicerina	0,0%	60,0%	83,3%	100,0%
0, 5 $\mu\text{l/ml}$	$H_2O$	100,0%	40,0%	16,7%	0,0%
	glicerina	0,0%	60,0%	83,3%	100,0%

**TABELA 4.1:** Compostos utilizados para preparação das misturas utilizadas para realização de medidas das relaxação magneto-óptica.

O ferrofluido utilizado é de origem comercial (Ferrotec Corporation), classificado como EMG 607 (FF-EMG607), cujo líquido carreador é água e surfactante desconhecido. Para efeito de comparação, realizamos, também, medidas de relaxação magneto-óptica com dois outros ferrofluidos, um obtido por meio de doação (FF-D) a base de água e surfactante desconhecido e, outro, sintetizamos no laboratório de cristais líquidos do DFI-

UEM (FF-DfiUem), cuja partícula magnética é a magnetita, líquido carreador é água e o surfactante é o ácido láurico.



**FIGURA 4.8:** Amostra de água dopada com ferrofluido que sintetizamos em nosso laboratório (concentração de  $0,1 \mu\text{l/ml}$ ).

A figura 4.8 ilustra uma amostra típica utilizada para obtenção de nossas medidas. Observa-se que ela apresenta um alto grau de transparência. Isso ocorre porque utilizamos concentrações de ferrofluido muito baixas. Concentrações maiores ( $0,8 \mu\text{l/ml}$ ) de ferrofluido, além de provocar a decantação do produto, prejudicam as medidas de transmitância óptica quando há campo magnético aplicado.

## 4.5 Técnica reológica

O estudo reológico dos materiais no estado sólido ou em solução nos permite obter informações muito importantes a respeito de suas propriedades de deformação e escoamento. Dessa forma, podemos avaliar duas componentes que atuam na deformação de um material sob a influência de uma tensão mecânica, que em geral atuam concomitantemente, a *elasticidade* e a *viscosidade*. O comportamento mecânico da grande maioria dos materiais, em níveis variáveis, é regido tanto por uma contribuição conservadora elástica, quanto por uma contribuição dissipativa viscosa [43].

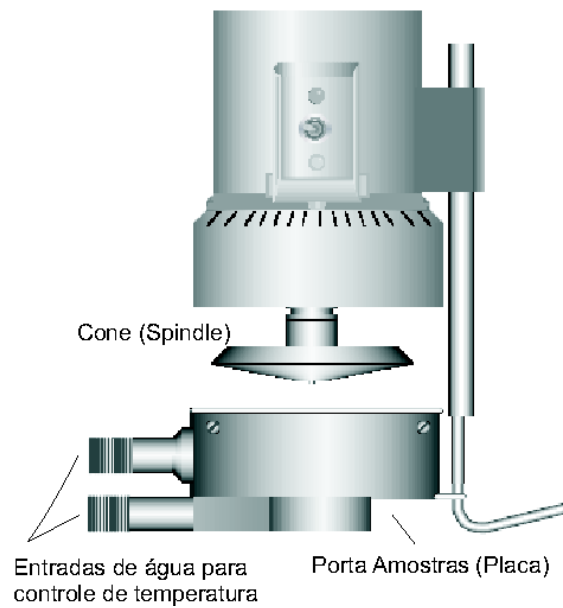
A viscosidade, representada pela letra grega  $\eta$ , pode ser considerada como a medida da resistência de um material a sua fluidez. A unidade de viscosidade no sistema CGS é *Poise* ( $P$ ), que corresponde a  $(dyna/cm^2) s$ . A unidade no sistema SI é *Pascal*  $\times$   $s$  ( $Pa s$ ), que corresponde a  $(N/m^2) s$ . A relação entre as duas unidades é  $1 cP = 1 mPa s$ . Em geral, os valores de viscosidade variam amplamente com a temperatura e diminuem a medida em que a temperatura aumenta [43].

A caracterização reológica dos materiais permite avaliar propriedades mecânicas que estão relacionadas à dinâmica dos sistemas fluidos tais como tempos característicos de relaxação, constantes elásticas e parâmetros de difusão.

Neste trabalho, realizamos medidas de viscosidade em função da temperatura utilizando a técnica reológica *cone-plate* [44]. Nessa técnica, utiliza-se uma superfície plana sobre a qual uma certa quantidade de amostra é depositada (0,5 ml). Sobre essa amostra, um cone gira com velocidade angular controlada, gerando um torque que é medido por meio da deformação de uma mola. Os parâmetros reológicos da amostra estão associados às características do cone usado, da velocidade angular e do torque. A figura 4.9 mostra como é o arranjo experimental relevante para medir viscosidade pela técnica *cone-plate*.

As amostras avaliadas estão indicadas na seção 4.4. Utilizou-se um reômetro Brook-

field LV DV III CP para realização das medidas de viscosidade[45] (figura 4.10) com *spindles*<sup>1</sup> CP51 e o CP40 exclusivamente para a água. Os valores da viscosidade foram obtidos via interface RS232 e o controle de temperatura foi realizado com um banho térmico Haake K20 (precisão  $\approx 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).



**FIGURA 4.9:** Aparato experimental para obtenção das medidas de viscosidade.



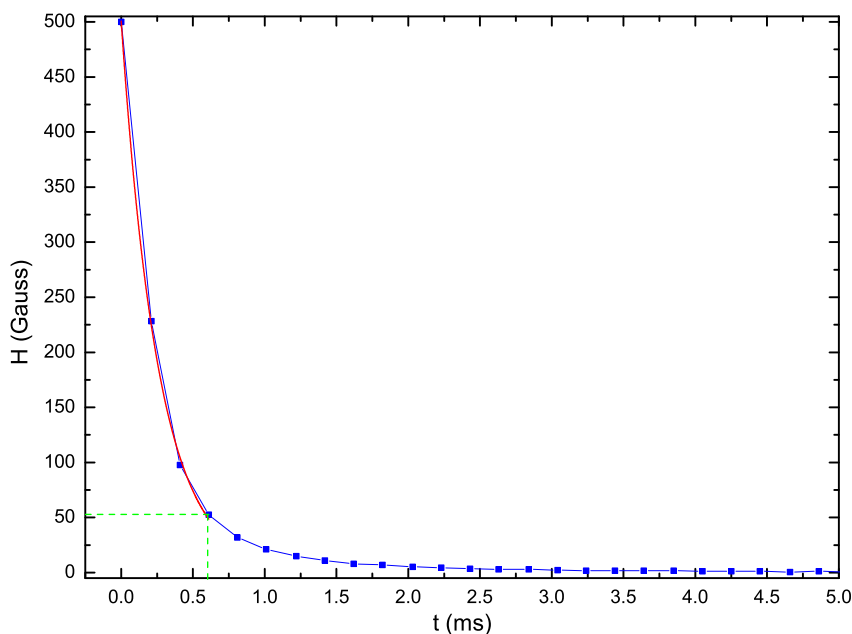
**FIGURA 4.10:** Reômetro Brookfield LV DV III CP.

<sup>1</sup>Spindles são cones com dimensões e propriedades características que devem ser utilizados conforme o tipo de amostra cuja viscosidade deseja-se medir.

## 4.6 Caracterização do campo magnético

Como estamos interessados em conhecer o tempo de relaxação das partículas de ferrofluido no interior das diferentes amostras, quando o campo magnético é desligado (ligado), é de suma importância saber como o campo magnético relaxa e, também, quanto tempo gasta para sair de seu valor máximo (mínimo) para o zero (máximo) de intensidade. Conhecendo, detalhadamente, as propriedades do campo magnético, podemos analisar o quanto o campo magnético interfere, ou não, no processo de relaxação das partículas magnéticas no interior das amostras.

A figura 4.11 mostra uma curva de relaxação do campo magnético como função do tempo. Essa curva foi obtida com a ajuda de uma bobina de fio inserida na mesma região do eletroímã onde, também, são colocadas as amostras (figura 4.4). A bobina possui 7



**FIGURA 4.11:** Curva de relaxação do campo magnético obtida por meio de uma bobina de fio. O tempo de queda do campo magnético (0,61 ms) é tomado a partir do ponto de cruzamento das linhas pontilhadas, em verde.



espiras e diâmetro igual a 2 cm [27]. Alguém poderia questionar se esse procedimento seria o melhor método para medir a relaxação do campo magnético, mas podemos afirmar que ele é o melhor que encontramos até então.

A linha contínua, em vermelho, na figura 4.11 não é um ajuste: ela serve para indicar a região, cuja intensidade de campo magnético pode exercer alguma influência no processo de relaxação das partículas de ferrofluido no interior das amostras. O ponto onde cruzam as linhas verdes indica uma intensidade de campo magnético de aproximadamente 50 Gauss, valor a partir do qual é capaz de sensibilizar nossas amostras. E valores de campo abaixo de 50 Gauss contribuem muito pouco para o sinal de transmitância óptica, muitas vezes se misturando com a intensidade de fundo. Ainda, com relação ao ponto de cruzamento das linhas pontilhadas, em verde, temos o tempo que o campo magnético leva para sair de seu valor máximo até atingir 50 Gauss de intensidade. Esse tempo, cujo valor é de 0,61 ms, foi adotado como sendo o tempo de queda do campo magnético. Assim, em processos que ocorrem em escalas de tempo bem maiores que essa, que é o caso de nossas medidas, podemos desconsiderar aspectos relacionados à dinâmica do campo magnético.

## CAPÍTULO 5

---

### Discussão e resultados das medidas

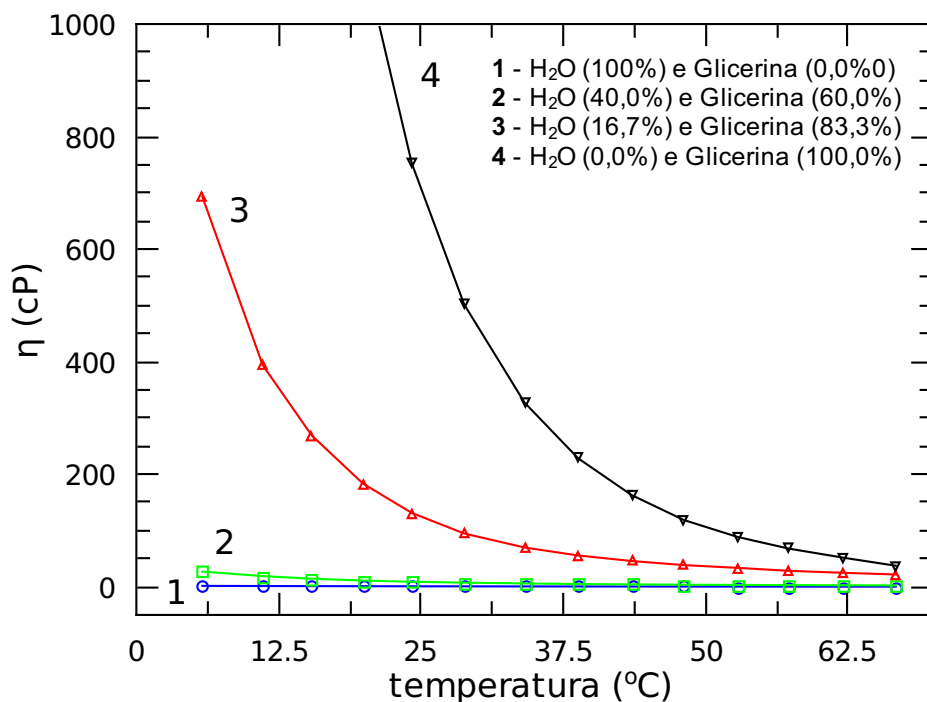
---

Nas seções seguintes, apresentamos nosso conjunto de resultados, tais como medidas de viscosidade das amostras e medidas de transmitância óptica. Inicialmente, mostramos nossos resultados sobre o comportamento da viscosidade das amostras preparadas para esta tese, em seguida, fazemos um estudo sobre transmitância óptica e uma análise das medidas obtidas por meio da técnica de birrefringência magnética estática em amostras de água dopadas com ferrofluido. Expomos, também, os resultados das medidas de relaxação (quando o campo magnético é desligado) magneto-óptica e uma discussão sobre processos de relaxação ressaltando a importância da exponencial alongada para a análise dos resultados obtidos para realização deste trabalho. Em seguida, descrevemos os resultados obtidos para a rampa de elevação (quando o campo magnético é ligado) do efeito magneto-óptico e, para finalizar, realizamos uma comparação entre o processo de relaxação (rampa de queda) e a rampa de elevação.

## 5.1 Viscosidade das amostras

A fim de investigar o comportamento reológico das amostras estudadas, medimos a viscosidade dos fluidos em questão. Essas medidas foram feitas em função da temperatura e sem a presença de ferrofluido.

A figura 5.1 mostra o comportamento típico da viscosidade das amostras que são utilizadas em nosso estudo (veja a tabela 4.1). Observa-se que a viscosidade das amostras apresenta um comportamento esperado, pois à medida que aumentamos a temperatura, os valores de viscosidade diminuem. A tabela 5.1, mostra os valores das viscosidades das amostras utilizadas em função da temperatura. Observe, que a água (glicerina) é o nosso meio menos (mais) viscoso .



**FIGURA 5.1:** Curvas típicas do comportamento da viscosidade ( $\eta$ ) das amostras utilizadas em nosso estudo, ordenadas segundo a tabela 5.1.

Temperatura (°C)	1	2	3	4
5,8	1,63	27,03	693,2	5351,1
11,1	1,35	19,04	393,8	2789,4
15,4	1,19	14,41	269,1	1778,6
19,9	1,03	11,14	183,5	1224,3
24,2	0,89	8,94	131,2	752,1
28,8	0,79	7,40	94,7	505,5
34,1	0,67	5,99	69,8	327,3
38,8	0,59	4,96	55,7	228,4
43,5	0,52	4,25	45,8	163,2
48,1	0,45	3,72	38,6	118,6
52,8	0,38	3,31	33,7	88,6
57,3	0,33	3,02	28,4	67,9
62,1	0,28	2,76	24,9	51,7
66,7	0,25	2,53	21,9	37,4

**TABELA 5.1:** Valores das viscosidades  $\eta$  (em cP) das amostras obtidos pela técnica reológica *cone-plate*. Lembrando que a amostra **1** corresponde a água destilada e deionizada ( $H_2O$ ), a amostra **2** corresponde a uma mistura de água (40,0%) com glicerina (60,0%), a amostra **3** corresponde a uma mistura de água (16,7%) com glicerina (83,3%) e a amostra **4** representa a glicerina (veja a tabela 4.1).

## 5.2 Transmitância óptica

No processo de interação da luz com a matéria muitos fenômenos ocorrem, entre eles *reflexão*, *difração*, *absorção* e *refração* [28, 29]. Dentre esses fenômenos, estamos interessados no feixe de luz refratado, mais especificamente na porção de luz transmitida através do material. Portanto, os conceitos de *transmitância* e *transparência* são muito importantes.

Num sistema óptico, *transparência* é a propriedade de ser transparente, isto é, que permite passar luz. A propriedade oposta é a *opacidade*. Embora, no uso comum, a *transparência* geralmente se refira à luz visível, pode realmente referir-se a qualquer tipo de radiação eletromagnética [28, 29]. Exemplos de materiais transparentes à luz visível são

ar e alguns outros gases, líquidos tais como a água e a glicerina, a maioria dos vidros e plásticos. De uma maneira geral, o grau de transparência varia de acordo com o comprimento de onda da luz que incide sobre o material [28, 29].

Em *óptica e espectroscopia*, transmitância é a fração da luz incidente em um determinado comprimento de onda ( $\lambda$ ) que passa através de uma amostra [29, 46]. Uma outra propriedade associada é a *absorbância*, que é a fração de luz absorvida por uma amostra com um comprimento de onda específico. Também é muito comum o uso dos termos *transmitância visível* (TV) e *absorbância visível* (AV), que são as respectivas frações correspondentes ao espectro de luz visível [28, 46]. Equacionando esses conceitos, temos:

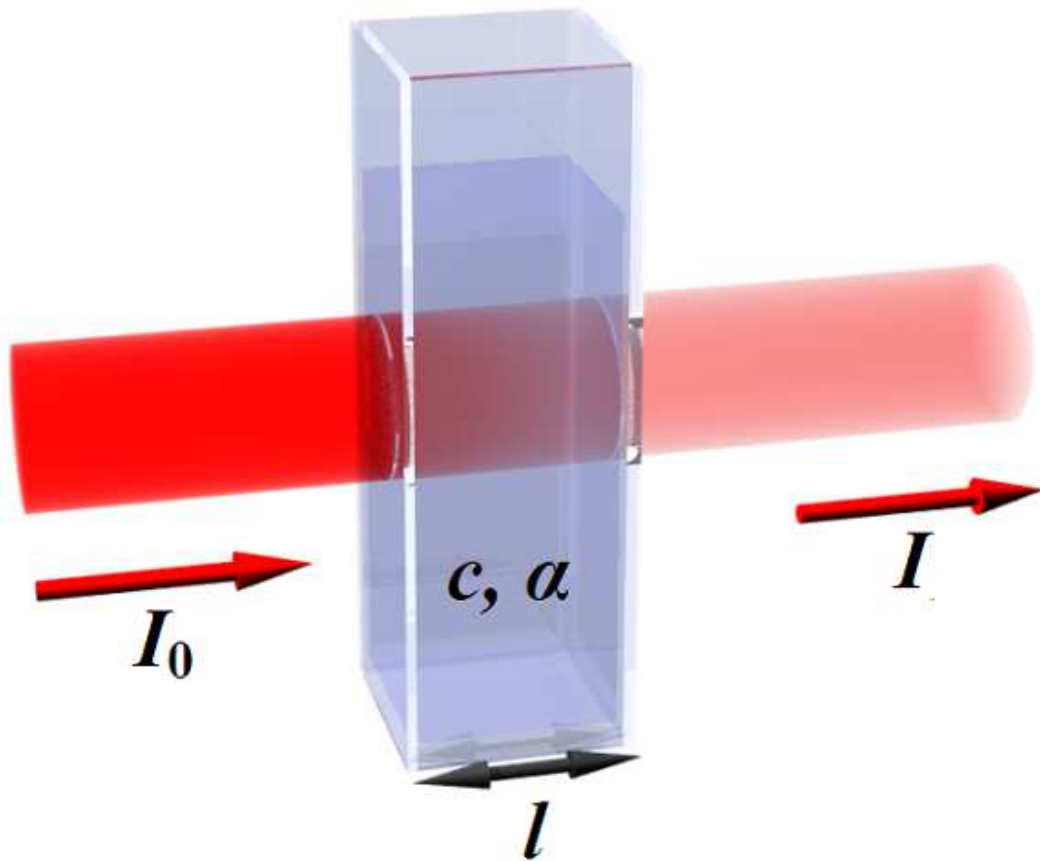
$$T_{\lambda} = \frac{I}{I_o} \quad (5.1)$$

$$A_{\lambda} = \frac{I_o - I}{I_o} \quad (5.2)$$

em que  $I_o$  é a intensidade da luz incidente e  $I$  é a intensidade da luz que sai da amostra.  $T_{\lambda}$  e  $A_{\lambda}$  são as transmitância e absorbância, respectivamente. Nestas equações, espalhamento e reflexão são consideradas próximas de zero ou não contabilizados. A transmitância de uma amostra é, muitas vezes, expressa como uma porcentagem ou são normalizadas, com valores variando entre 0 e 1. Nesta tese, utilizamos, para análise de nossos dados, a transmitância normalizada. Gostaríamos de salientar, ainda, que a porção de luz absorvida é desprezível e não é analisada neste trabalho, uma vez que para estudar o efeito magneto-óptico em nossas amostras necessitamos somente da intensidade de luz transmitida.

A figura 5.2 exemplifica a situação de uma amostra no interior de uma cubeta de vidro. Uma luz de comprimento de onda  $\lambda$  incide sobre o sistema cubeta-amostra com

intensidade  $I_0$ . Depois de atravessar o sistema, temos a luz transmitida com intensidade  $I$ . Ainda, na figura, note que a luz incidente atravessa uma amostra de espessura  $l$ .



**FIGURA 5.2:** Luz de comprimento de onda  $\lambda$  incide sobre o sistema cubeta-amostra com intensidade  $I_0$ . Do outro lado do sistema, temos a luz transmitida com intensidade  $I$ . Observe que a luz incidente atravessa uma amostra de espessura  $l$  e os parâmetros  $c$  e  $\alpha$  estão associados com as propriedades de absorção da amostra. *Figura extraída da referência [46].*

### 5.3 Estudo por birrefringência magnética estática

Nesta seção, discutiremos alguns resultados obtidos para amostras de água dopadas com o ferrofluido comercial (Ferrotec EMG 607) nas concentrações de 0,1  $\mu\text{l/ml}$ , 0,3  $\mu\text{l/ml}$  e 0,5  $\mu\text{l/ml}$ . As medidas foram tomadas sob as mesmas condições experimentais, cuja temperatura ambiente era de 25° C. O campo magnético, neste caso, tem sua intensidade aumentada a uma taxa de 2 Gauss por segundo, assumindo valores de zero até 200 Gauss. Os resultados mostram o comportamento do sinal que atravessa a amostra tanto em função da concentração de ferrofluido como do campo magnético aplicado. Vale ressaltar que, para esta tese, nos limitaremos em fazer uma breve análise dos dados utilizando a equação 3.11, descrita na seção 3.3. Relembrando, a equação 3.11 tem a seguinte forma:

$$\Delta n = \gamma H^2 \quad (5.3)$$

em que  $\Delta n$  é a birrefringência,  $\gamma$  é uma contante de proporcionalidade e  $H$  é a intensidade do campo magnético externo aplicado.

A figura 5.3 mostra o comportamento do sinal que atravessa (transmitância  $T_\lambda$ ) as amostras de água em função do campo magnético aplicado para as três concentrações estudadas. Nota-se que  $T_\lambda^{1/2}$  aumenta com a concentração de ferrofluido. Esse comportamento é esperado, pois a anisotropia de um fluido magnético aumenta com a concentração de partículas dispersas no meio e, também, aumenta quando aumentamos a intensidade do campo magnético externo aplicado.

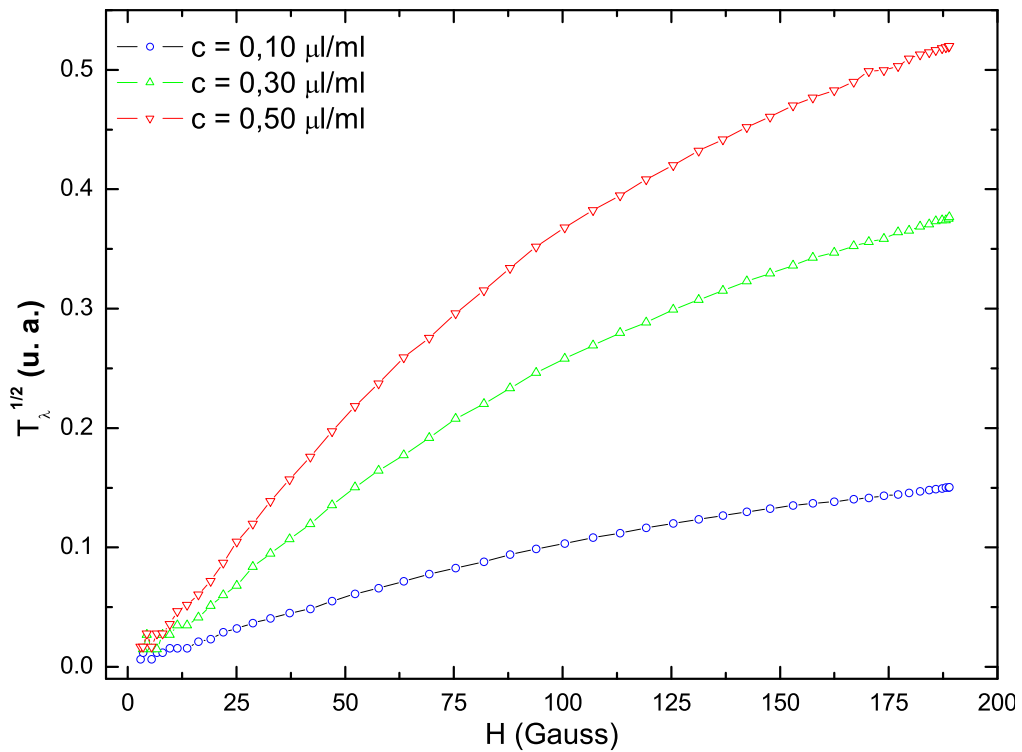


FIGURA 5.3:  $T_\lambda^{1/2}$  do sinal que atravessa a amostra de água em função do campo  $H$  para três concentrações de ferrofluido.

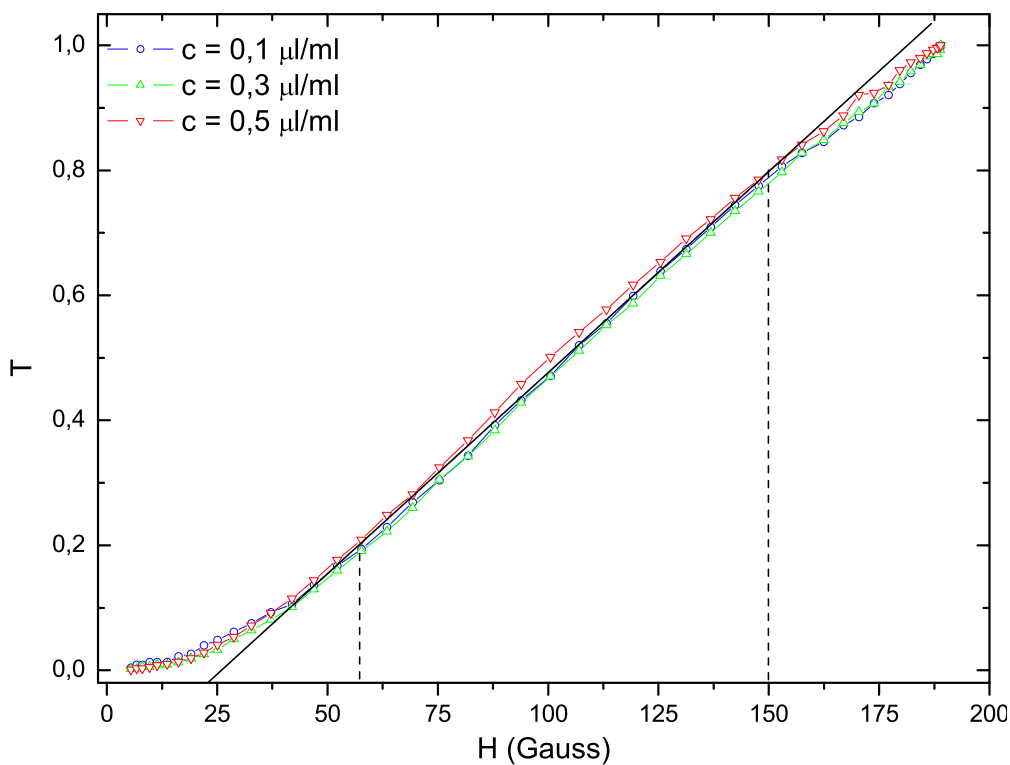
Visando facilitar comparações, vamos passar a empregar a transmitância normalizada

$$T = \frac{T_\lambda}{T_{\lambda_{max}}} \tag{5.4}$$

em que  $T_{\lambda_{max}}$  é a transmitância máxima.

A figura 5.4 mostra o sinal de transmitância normalizado ( $T$ ) em função do campo magnético aplicado. Nota-se que o processo de aumento do sinal de transmitância em função do campo magnético são similares para as três concentrações, indicando que a amostra de maior concentração apresenta maior grau de transparência quando está na presença de um campo magnético e entre polarizadores cruzados. Observando ainda a figura 5.4, per-

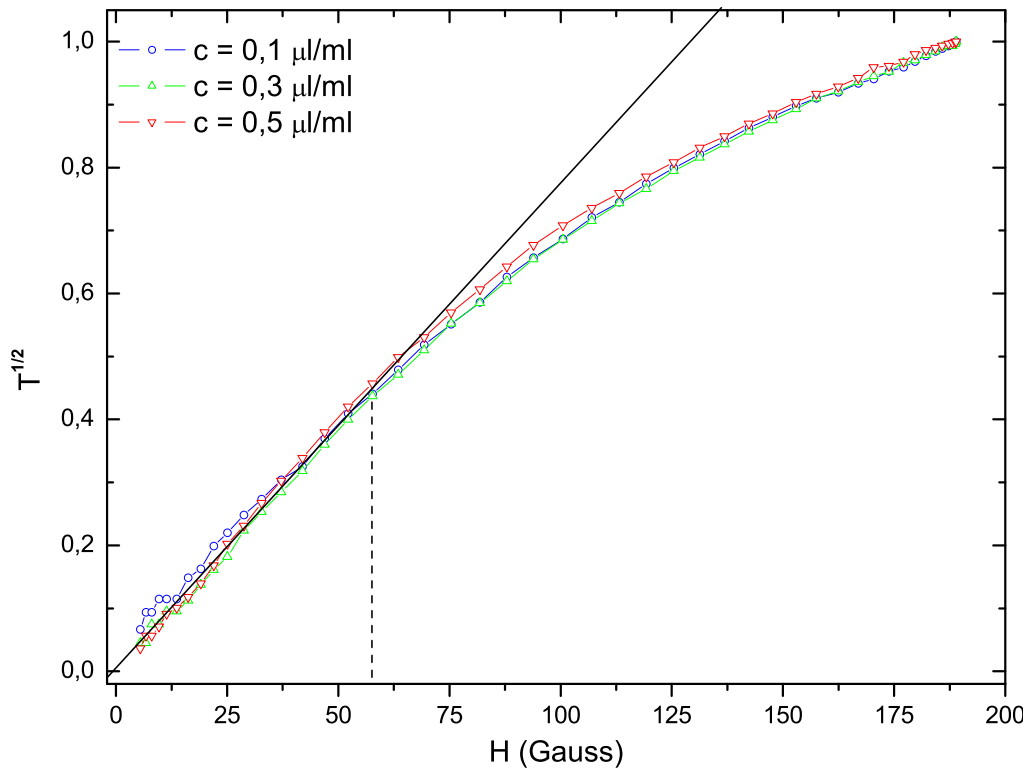




**FIGURA 5.4:** Transmitância normalizada  $T$  em função do campo magnético  $H$  aplicado. As linhas pontilhadas delimitam a região de campo na qual o sinal de transmitância apresenta um comportamento praticamente linear (de 55 Gauss até 150 Gauss).

cebemos que para a região entre 55 Gauss e 150 Gauss as curvas apresentam um comportamento praticamente linear. Para valores de campo acima de 150 Gauss, observamos que o sinal de transmitância desvia-se para baixo da linha contínua (de cor preta) o que é natural, pois para um certo valor de campo magnético não é mais possível induzir anisotropia nas amostras, ou seja, o sistema atinge um estado de saturação.

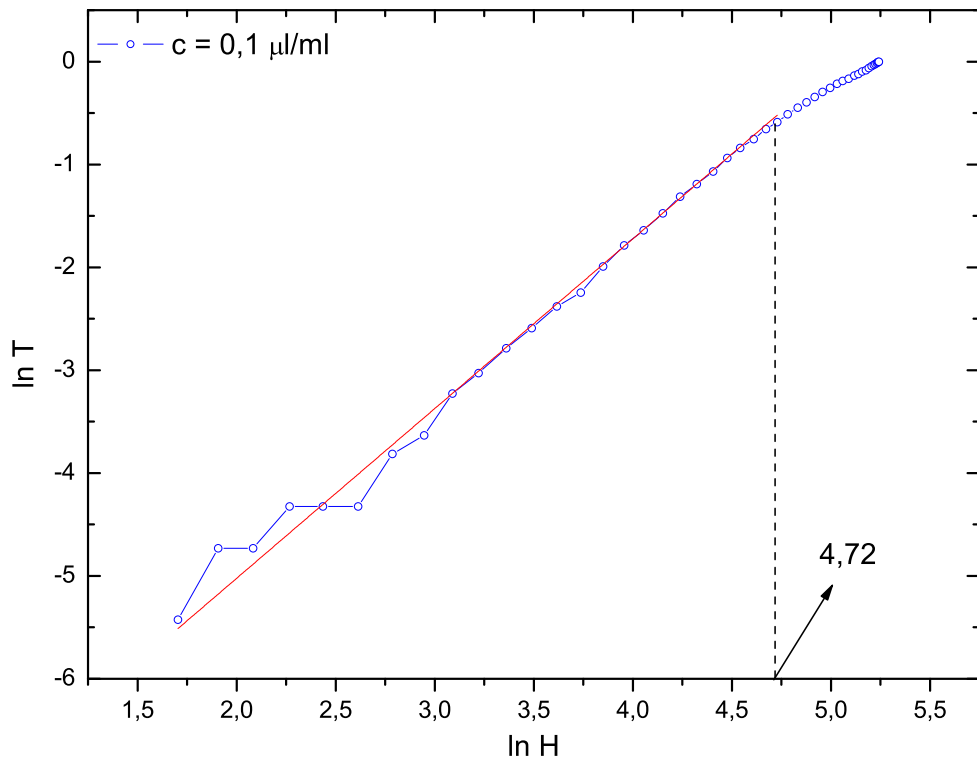
Na figura 5.5, mostramos  $T^{1/2}$  normalizado em função do campo magnético aplicado. Nota-se que para valores de campo abaixo de 55 Gauss o comportamento do sinal apresenta, numa primeira análise, um comportamento linear o que está bastante coerente com a previsão descrita pela equação 5.3. Por outro lado, para valores de campo superiores a 55 Gauss, o sinal de transmitância se desvia de uma linha reta revelando que o modelo



**FIGURA 5.5:**  $T^{1/2}$  do sinal normalizado  $T$  em função do campo magnético  $H$  aplicado. A linha pontilhada delimita a faixa de campo onde há um comportamento linear, mantendo coerência com o que é previsto pela equação 5.3.

para baixo campo é incapaz de descrever completamente nossos dados.

Para dar continuidade em nossa discussão, vamos olhar a figura 5.4 em escala di-logarítmica para as três concentrações separadamente, visando fazer uma análise mais detalhada que a do parágrafo anterior. A motivação para esse procedimento é que nessas curvas foram realizados ajustes lineares com o objetivo de determinar os valores do expoente do campo  $H$  para as três amostras. Os resultados desse procedimento estão ilustrados nas figuras 5.6, 5.7 e 5.8. Observando essas figuras, notamos que existe uma parte das curvas onde os pontos estão alinhados praticamente em linha reta. Esse comportamento sugere que o sinal de transmitância óptica em função do campo aplicado pode ser descrito por uma lei de potência. Nestas figuras, a linha contínua (em vermelho) corresponde ao



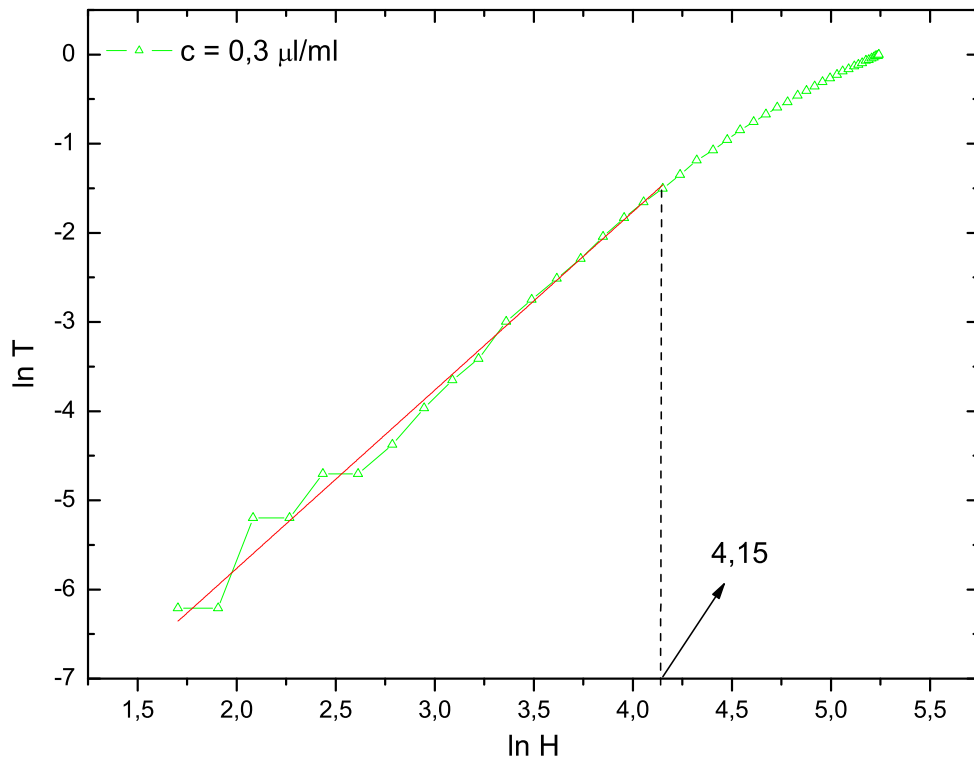
**FIGURA 5.6:** Curva em escala dilogarítmica do sinal de transmitância  $T$  normalizado em função do campo magnético  $H$  aplicado para uma amostra de água dopada com ferrofluido na concentração de  $0,1 \mu\text{l/ml}$ . A linha pontilhada marca o fim do comportamento tipo lei de potência.

ajuste realizado.

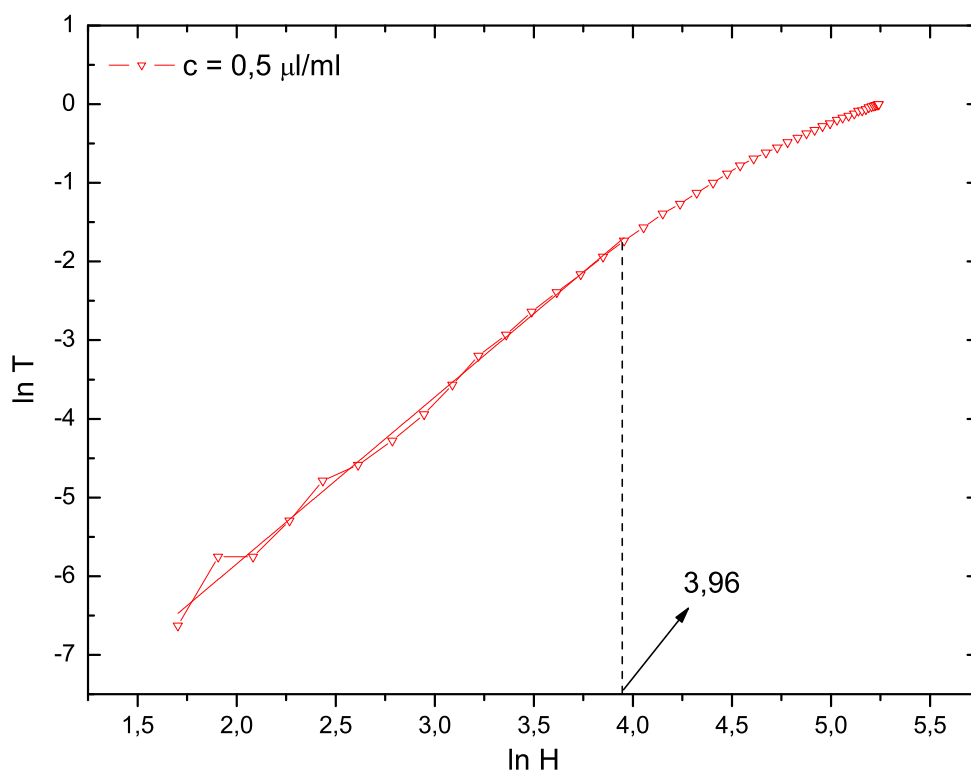
Para a amostra de  $0,1 \mu\text{l/ml}$  (figura 5.6), o valor do expoente encontrado é de  $1,65$  desviando-se muito do valor esperado que é  $2$ . Para a amostra de concentração  $0,3 \mu\text{l/ml}$  (figura 5.7), encontramos para o expoente o valor de  $1,98$  e para a amostra de concentração  $0,5 \mu\text{l/ml}$  (figura 5.8) foi encontrado um valor de  $2,12$ . Ainda, observando as figuras 5.6 a 5.8, podemos obter o valor máximo do campo para o qual existe um comportamento tipo lei de potência. Sendo que para a amostra de  $0,1 \mu\text{l/ml}$  o valor do campo é de  $112$  Gauss, para a amostra com  $0,3 \mu\text{l/ml}$  o valor do campo é de  $64$  Gauss e para a amostra com  $0,5 \mu\text{l/ml}$  o valor do campo é de  $53$  Gauss.

Esses resultados indicam que quanto maior for a concentração de nanopartículas por unidade de volume, menor é a faixa de campo para a qual o sinal de transmitância das

amostras obedece uma lei de potência [36]. Além disso, esses resultados mostram que o modelo no qual leva somente a anisotropia de forma das nanopartículas, representado pela equação 5.3, não serve para descrever todos os resultados de transmitância óptica obtidos neste trabalho. Ressaltamos que, se ocorrer a substituição do meio no qual as partículas de ferrofluido estão dispersas, poderá ocorrer mudanças significativas nos valores dos expoentes encontrados para a água e, também, para os valores de campo para o qual o sistema obedece uma lei de potência [36].



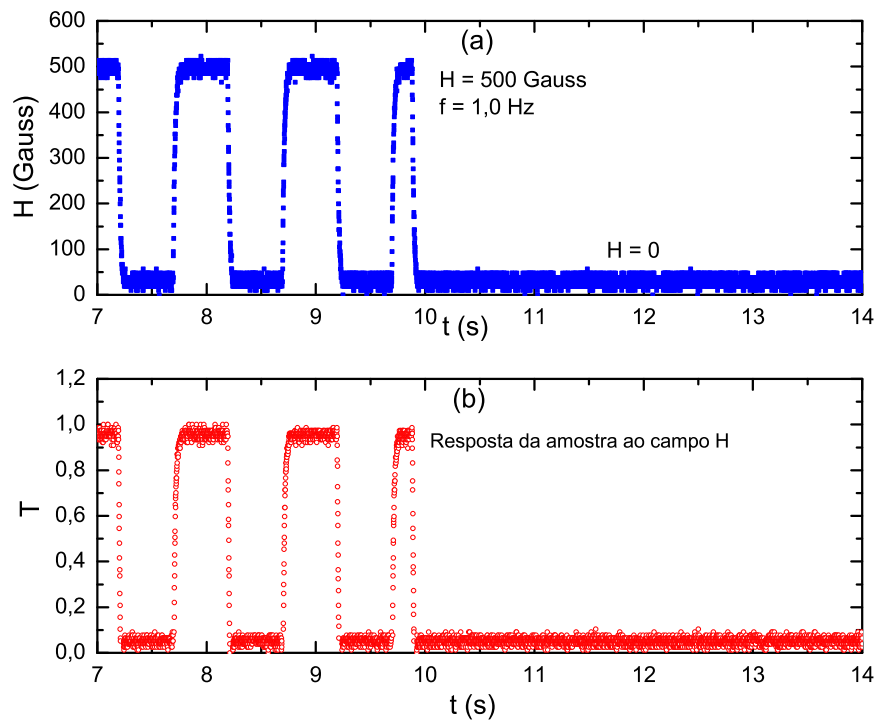
**FIGURA 5.7:** Curva em escala dilogarítmica do sinal de transmitância  $T$  normalizado em função do campo magnético  $H$  aplicado para uma amostra de água dopada com ferrofluido na concentração de  $0,3 \mu\text{l/ml}$ . A linha pontilhada marca o fim do comportamento tipo lei de potência.



**FIGURA 5.8:** Curva em escala dilogarítmica do sinal de transmitância  $T$  normalizado em função do campo magnético  $H$  aplicado para uma amostra de água dopada com ferrofluido na concentração de  $0,5 \mu\text{l/ml}$ . A linha pontilhada marca o fim do comportamento tipo lei de potência.

## 5.4 Birrefringência magnética pulsada

Continuando com nossa análise, apresentamos na figura 5.9a (em azul) o sinal de um campo magnético pulsado com frequência de 1,0 Hz e intensidade de  $\approx 500$  Gauss. Este campo, por sua vez, estimula uma amostra de água dopada com ferrofluido (figura 5.9b) (em vermelho). Devido a ação do campo, as partículas de ferrofluido no interior da amostra se orientam na direção do campo, induzindo, assim, uma anisotropia na amostra. Vale lembrar que essa amostra está entre polarizadores cruzados, conforme descrito na seção 4.2. Portanto, quando o campo é ligado, observamos um máximo de transmitância de luz e, quando o campo é desligado, o sistema relaxa e temos um mínimo de transmitância.

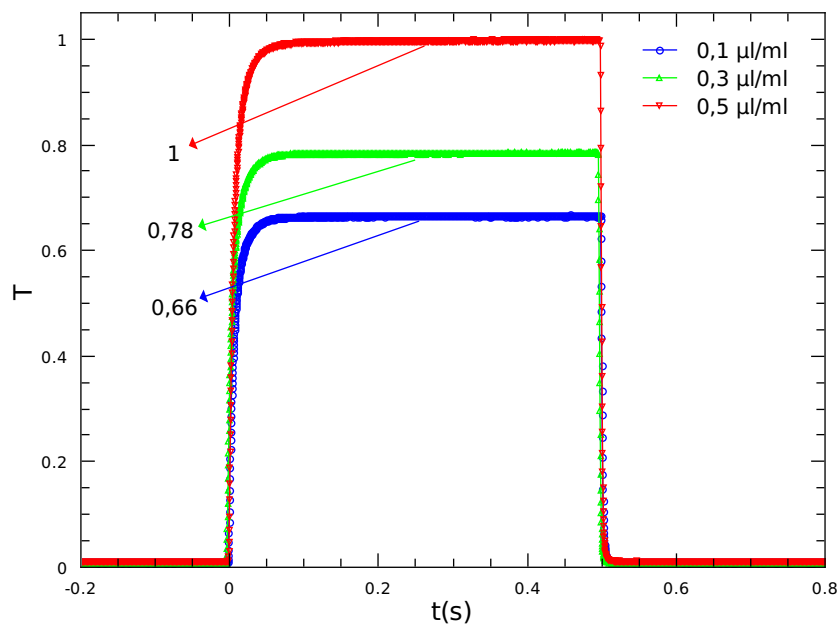


**FIGURA 5.9:** Atuação do campo magnético em (a) e a resposta emitida por uma amostra de cristal líquido dopada com ferrofluido em (b). Observa-se um máximo de transmitância de luz quando o campo é ligado e, quando o campo é desligado, o sistema relaxa e temos um mínimo de transmitância.

### 5.4.1 Transmitância

Como exposto anteriormente, as amostras dopadas com ferrofluido, sob ação de um campo magnético, possibilitam a passagem de luz através de polarizadores cruzados, portanto, estudar a transmissão de luz através dessas amostras é de fundamental importância para caracterizá-las. Note, ainda, que para aplicações tecnológicas tal informação se torna muito importante. Nas figuras 5.10, 5.11, 5.12 e 5.13, apresentamos resultados de transmitância óptica normalizada das amostras dopadas com ferrofluido nas três concentrações estudadas. As amostras analisadas aqui estão indicadas na tabela 4.1 da seção 4.4 e as medidas foram realizadas a uma temperatura de 25 °C.

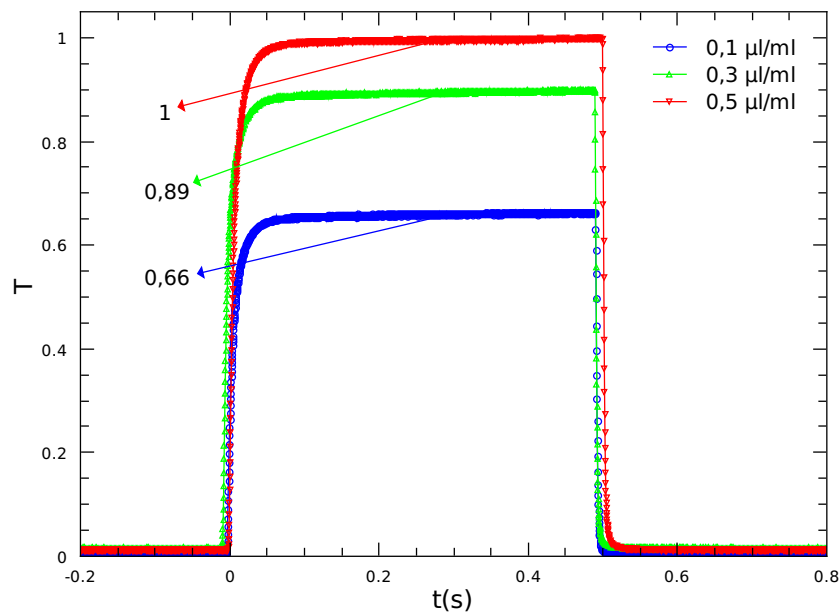
A figura 5.10 (amostra 1) mostra a resposta óptica do sinal que atravessa as amostras de água em função do tempo ( $t$ ) para as três concentrações de ferrofluido estudadas. Nota-se que a transmitância ( $T_\lambda$ ) aumenta quando aumentamos a concentração de ferrofluido.



**FIGURA 5.10:** Resposta óptica de uma amostra de água ( $H_2O$ ) dopada com ferrofluido em três concentrações diferentes. Note que a transmitância está normalizada em relação a maior delas, independentemente das concentrações de ferrofluido.

A figura 5.11 (amostra 2) mostra a resposta óptica do sinal que atravessa as amostras compostas por água (40%) e glicerina (60%) em função do tempo ( $t$ ) para as três concentrações de ferrofluido estudadas. Nota-se que a transmitância ( $T_\lambda$ ) aumenta quando aumentamos a concentração de ferrofluido. Um comportamento muito similar com o comportamento da amostra ilustrada na figura 5.10 (amostra 1).

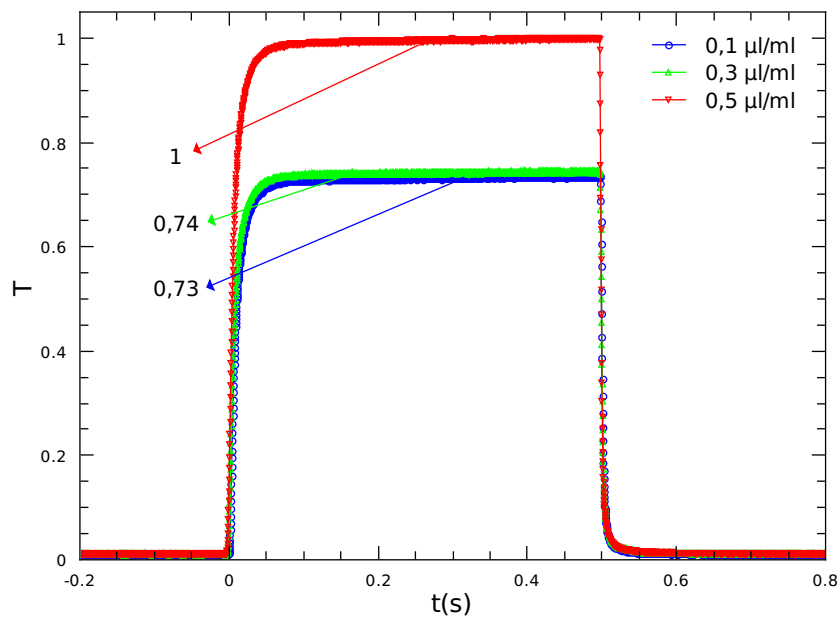
Neste caso, observamos que a resposta óptica do sinal que atravessa a amostra de concentração de ferrofluido  $0,1 \mu\text{l/ml}$  apresenta o mesmo valor encontrado para a amostra 1. Observamos, também que a resposta óptica das amostras de concentração de ferrofluido  $0,3 \mu\text{l/ml}$  e  $0,5 \mu\text{l/ml}$  estão mais próximas quando comparamos com a resposta óptica da amostra ilustrada na figura 5.10.



**FIGURA 5.11:** Resposta óptica do sinal que atravessa as amostras compostas por água (40%) e glicerina (60%) em função do tempo ( $t$ ) para três concentrações de ferrofluido. Como no caso anterior, note que a transmitância está normalizada em relação a maior delas, independentemente das concentrações de ferrofluido.

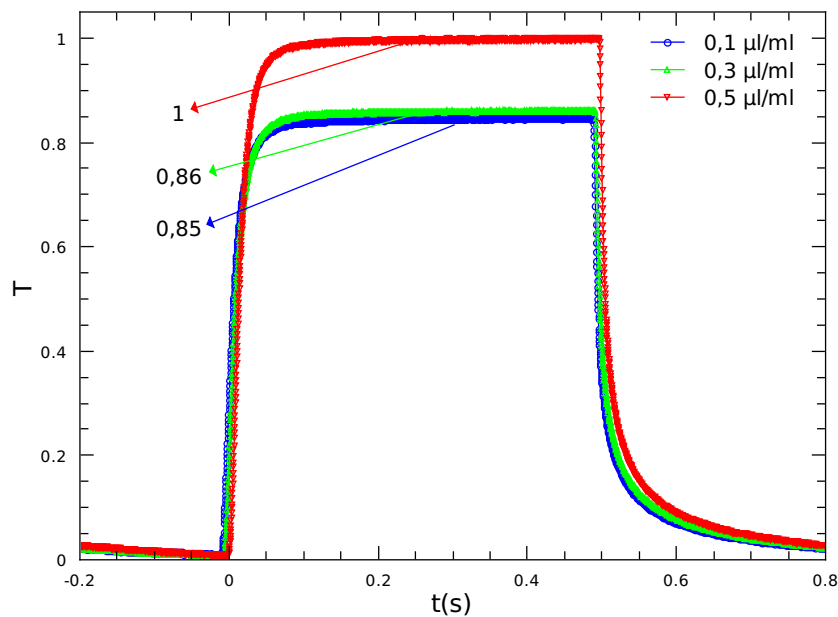


A figura 5.12 (amostra 3) mostra a resposta óptica do sinal que atravessa as amostras compostas por água (16,7%) e glicerina (83,3%) em função do tempo ( $t$ ) para as três concentrações de ferrofluido estudadas. Nota-se que a transmitância ( $T_\lambda$ ) aumenta apenas para a amostra cuja concentração de ferrofluido é  $0,5 \mu\text{l/ml}$ . Enquanto, para as amostras cujas concentrações de ferrofluido são  $0,1 \mu\text{l/ml}$  e  $0,3 \mu\text{l/ml}$  os sinais de transmitância óptica apresentam, praticamente os mesmos valores. Esse comportamento é diferente dos comportamentos apresentados pelas amostras analisadas anteriormente. Tal comportamento indica que a grande quantidade de glicerina presente está influenciando diretamente o processo de birrefringência induzida nessa amostra.



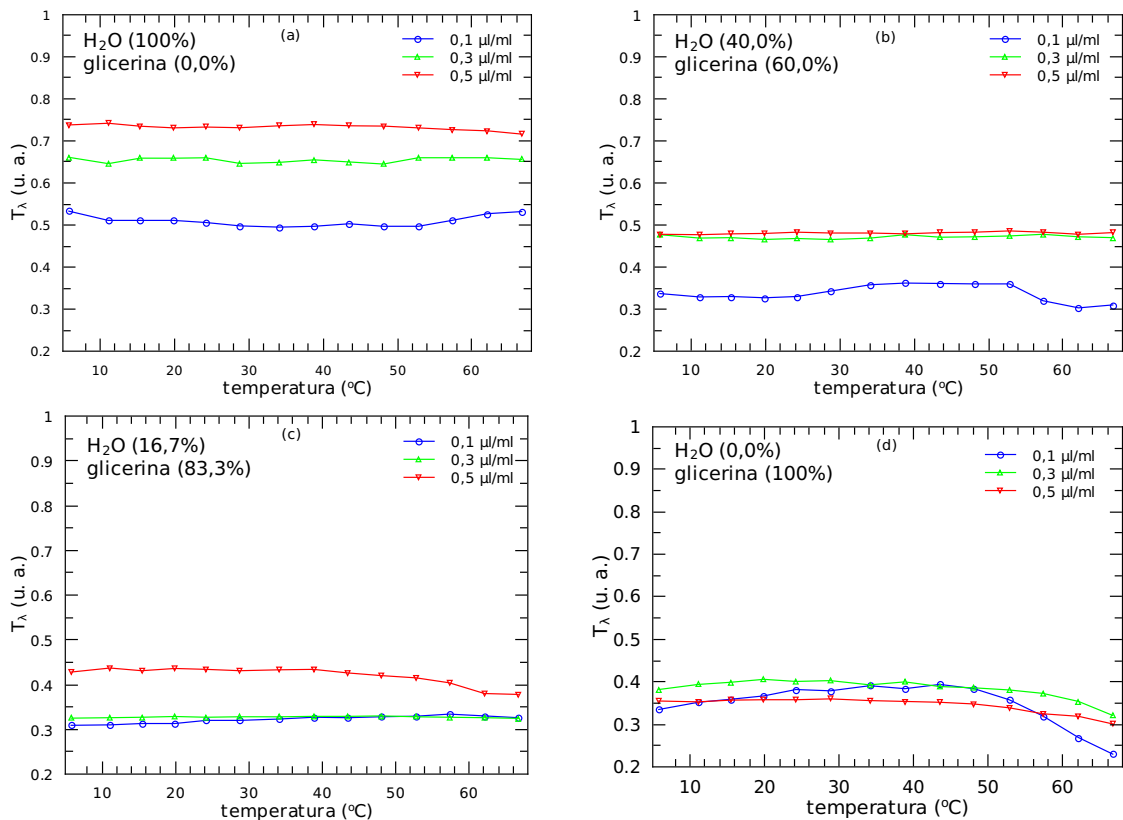
**FIGURA 5.12:** Resposta óptica do sinal que atravessa as amostras compostas por água (16,7%) e glicerina (83,3%) em função do tempo ( $t$ ) para três concentrações de ferrofluido. Novamente, temos a transmitância normalizada em relação a maior delas, independentemente da concentração de ferrofluido.

A figura 5.13 (amostra 4) mostra a resposta óptica do sinal que atravessa as amostras compostas por glicerina em função do tempo ( $t$ ) para as três concentrações de ferrofluido estudadas. Novamente, observamos que a transmitância ( $T_\lambda$ ) é grande apenas para a amostra cuja concentração de ferrofluido é  $0,5 \mu\text{l/ml}$ . Enquanto, para as amostras cujas concentrações de ferrofluido são  $0,1 \mu\text{l/ml}$  e  $0,3 \mu\text{l/ml}$ , os sinais de transmitância óptica apresentam praticamente os mesmos valores. Um comportamento muito similar ao comportamento da amostra ilustrada na figura 5.12 (amostra 3). Porém, para as amostras cujas concentrações de ferrofluido são  $0,1 \mu\text{l/ml}$  e  $0,3 \mu\text{l/ml}$ , os sinais de transmitância óptica apresentam valores levemente maiores (veja as figuras 5.12 e 5.13).



**FIGURA 5.13:** Resposta óptica do sinal que atravessa as amostras compostas por glicerina em função do tempo ( $t$ ) para três concentrações de ferrofluido. Observe que a transmitância está normalizada em relação a maior delas, independentemente da concentração de ferrofluido.

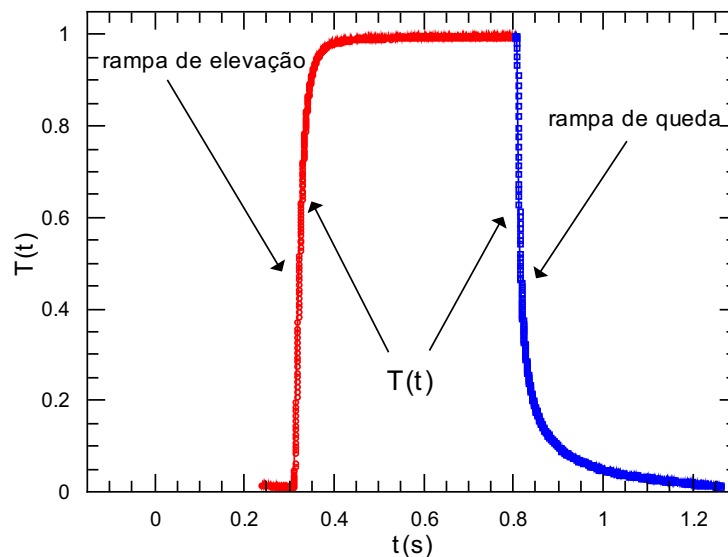
Para continuar com nossa análise, apresentamos na figura 5.14 (amostra 1) os sinais de transmitância ( $T_\lambda$ ) como função da temperatura tal como é medida por meio de nosso sensor óptico. Na figura 5.14a, apresentamos a transmitância para as amostras de água dopadas com ferrofluido. Se fizermos uma comparação com as demais amostras, perceberemos que a medida que aumentamos a quantidade de glicerina na mistura as amostras apresentam transmitância menor. A figura 5.14b, representa a amostra 2, a figura 5.14c representa a amostra 3 e a figura 5.14d representa a amostra 4. Também percebemos que para as amostras de glicerina dopadas com ferrofluido a intensidade de luz transmitida apresenta uma tendência de queda para temperaturas superiores a 50 °C.



**FIGURA 5.14:** Resposta óptica do sinal que atravessa as amostras compostas por água e glicerina em função da temperatura para três concentrações de ferrofluido. Observe que as amostras com maior teor de glicerina apresentam menor transmitância.

### 5.4.2 Relaxação magneto-óptica

Continuando com nosso estudo, vamos analisar agora o processo de relaxação das partículas de ferrofluido no interior das amostras. Para situar o leitor, vamos olhar a figura 5.15 nas regiões correspondentes à rampa de elevação, em vermelho e à rampa de queda, em azul. Esta figura ilustra a resposta óptica de uma amostra de água dopada com ferrofluido. Quando o campo magnético está ligado, temos a transmitância máxima ( $T_{\lambda_{max}}$ ), e neste caso a transmitância normalizada  $T = T_{\lambda}/T_{\lambda_{max}}$  será igual a um. Nesta configuração, a maior parte das partículas de ferrofluido está orientada na direção do campo magnético aplicado. Quando o campo magnético é desligado, a energia térmica força as partículas de ferrofluido a assumirem orientações aleatórias no interior das amostras, fazendo com que o sinal de transmitância assumira valor mínimo. Neste contexto, temos o processo de relaxação magneto-óptica (rampa de queda, em azul).



**FIGURA 5.15:** Resposta óptica do sinal que atravessa uma amostra de água dopada com ferrofluido. A região em vermelho corresponde à rampa de elevação (quando o campo magnético é ligado) e, em azul, temos a curva de relaxação magneto-óptica (rampa de queda) quando o campo magnético é desligado.

Na figura 5.16, apresentamos três curvas típicas de transmitância óptica normalizadas. Consideramos, neste caso, uma mistura de água e três diferentes ferrofluidos, sendo que um foi obtido por meio de doação (FF-D), um comercial (FF-EMG607) e por último, um ferrofluido que sintetizamos no laboratório de cristais líquidos (FF-DfiUem). A concentração de ferrofluido é de  $0,3 \mu\text{l/ml}$ . Essas curvas foram tomadas sob as mesmas condições experimentais a uma temperatura ambiente de  $25^\circ\text{C}$  quando as amostras estavam submetidas a um campo magnético pulsado, com frequência de  $1,0 \text{ Hz}$  e intensidade de  $\approx 500 \text{ Gauss}$ . Neste contexto, a transmitância normalizada,  $T(t)$ , é a intensidade de luz transmitida através da amostra em função do tempo  $t$  medido em segundos,  $I(t)$ , é dividida por  $I(0)$ . Assim:

$$T(t) = \frac{I(t)}{I(0)} \quad (5.5)$$

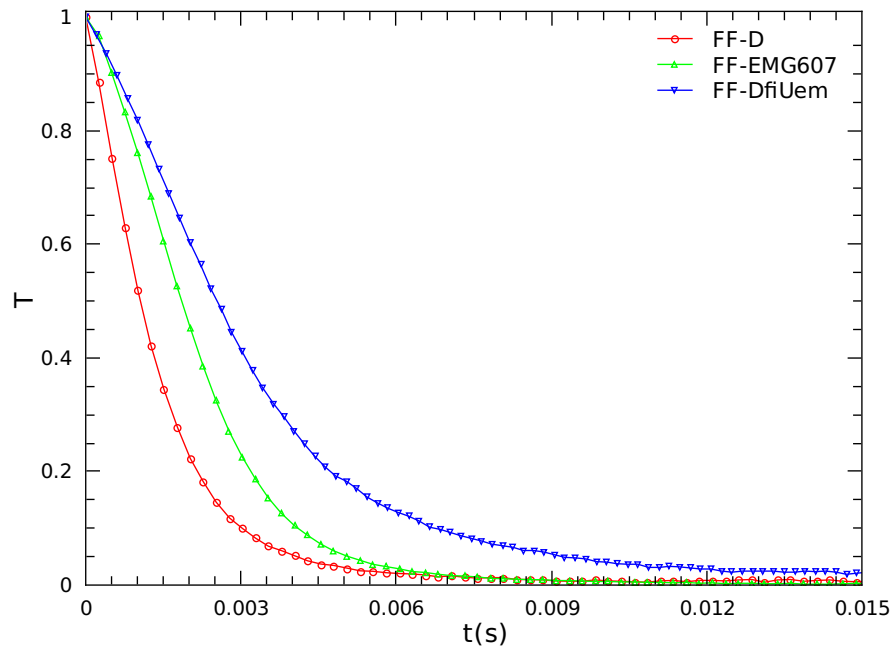
Observe que o tempo inicial é tomado no instante em que o campo magnético é desligado. Além disso, assim como na situação estática, nossa fonte de luz é um laser *He-Ne*,  $\lambda = 632,8 \text{ nm}$  e potência de  $10 \text{ mW}$ .

Uma primeira tentativa para avaliar como a transmitância normalizada decai é compará-la com processos de relaxação conhecidos. Por exemplo:

$$T(t) = e^{-t/\tau} \quad (5.6)$$

sendo  $\tau$  o tempo característico do processo de relaxação. Essa primeira tentativa é motivada porque o decaimento exponencial é uma função muito simples e vem sendo empregada com muito sucesso em inúmeras situações, tanto fenomenológicas, como teóricas. Neste caso,  $T(t)$  obedece a equação:

$$\frac{dT}{dt} = -\alpha T \quad (T(0) = 1) \quad (5.7)$$

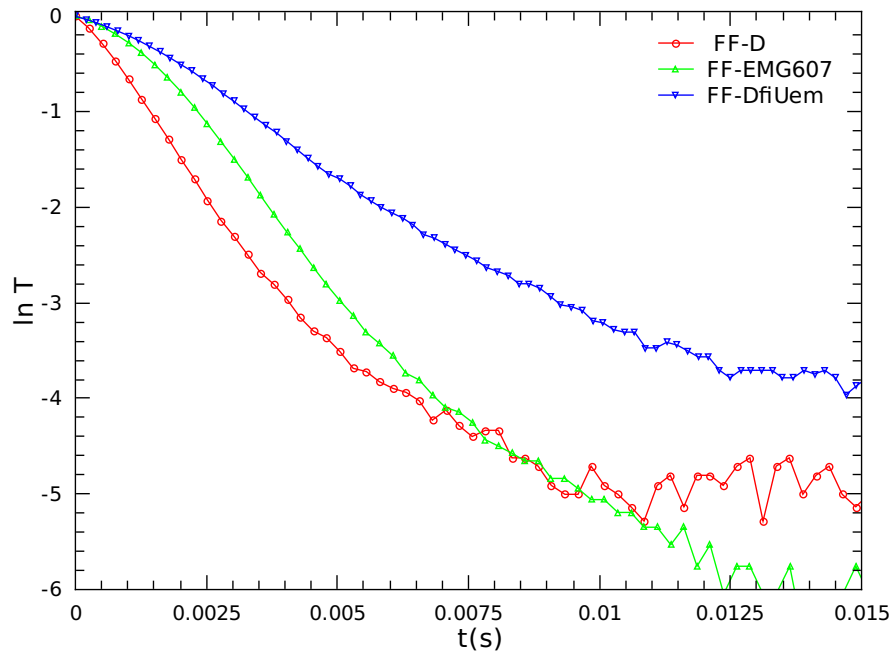


**FIGURA 5.16:** Transmitância normalizada  $T$  versus  $t$ (s). A curva com círculos vermelhos corresponde a relaxação do ferrofluido (FF-D); a curva com triângulos verdes corresponde a relaxação do ferrofluido comercial (FF-EMG607) e a curva com triângulos azuis corresponde a relaxação do ferrofluido que sintetizamos no laboratório (FF-DfiUem). Amostra de água ( $H_2O$ ) e ferrofluido na concentração de  $0,3 \mu\text{l/ml}$ .

com  $\alpha = 1/\tau$ .

Observando a figura 5.17, em escala monologarítmica, notamos que as curvas de relaxação desviam sensivelmente de uma linha reta e, portanto, não correspondendo ao comportamento exponencial.

Uma segunda tentativa para avaliar como a transmitância normalizada decai, seria supor que  $T(t)$  obedeça a uma lei de potência qualquer, mas observando a figura 5.18, em escala dilogarítmica, também, notamos que a curva diverge muito de uma linha reta para  $t$  pequeno. Por outro lado, observando a figura 5.18, percebemos que para tempos longos o comportamento do processo de relaxação aproxima-se muito de uma linha reta. Isso indica que a relaxação magneto-óptica pode estar sendo regida por dois processos de decaimento distintos. Temos, portanto, um processo de relaxação pouco comum (anômalo) [47, 48].

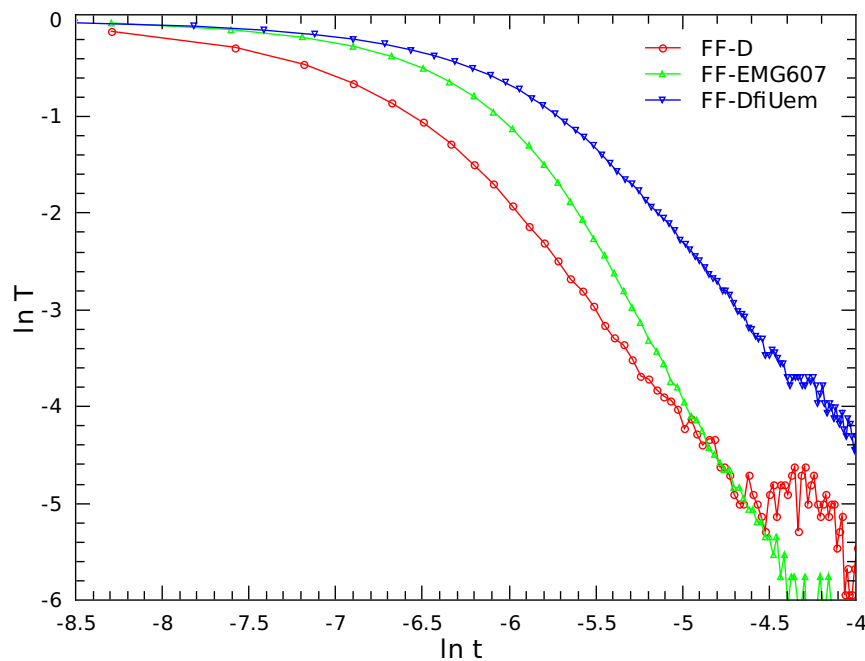


**FIGURA 5.17:** Transmitância normalizada  $T$  versus  $t(s)$  em escala monologarítmica. A curva com círculos vermelhos corresponde a relaxação do ferrofluido (FF-D); a curva com triângulos verdes corresponde a relaxação do ferrofluido comercial (FF-EMG607) e a curva com triângulos azuis corresponde a relaxação do ferrofluido que sintetizamos no laboratório (FF-DfiUem). Amostra de água ( $H_2O$ ) e ferrofluido na concentração de  $0,3 \mu\text{l/ml}$ .

Portanto, na busca de um modelo para explicar nossos dados para tempos curtos, generalizações outras do comportamento exponencial devem ser consideradas para representar o comportamento anômalo. Particularmente úteis, seriam generalizações da exponencial que têm parâmetros de controle. Por exemplo,  $T(t) = [1 + (1/n)(t/\tau)]^{-n}$  recupera a função  $\exp(-t/\tau)$  no limite  $n \rightarrow \infty$ . Além disso, temos  $T(t) \sim t^{-n}$  para  $t \gg n\tau$ . Note que se usarmos  $\alpha = -T^{1/n}/\tau$  na equação 5.7, obteremos este  $T(t)$  como solução. Esta solução alternativa para a função exponencial é considerada como um objeto fundamental na mecânica estatística generalizada de Tsallis e suas aplicações [49, 50]. Neste cenário, ela corresponde ao fator de Boltzmann generalizado e é normalmente chamada de *exponencial- $q$* . Essa função tem sido utilizada em vários contextos, como nos estudos pio-

neiros de Becquerel sobre luminescência e na investigação da sensibilidade das condições iniciais de mapas não-lineares [51, 52, 53]. Se olharmos para uma parte da figura 5.18 (cauda), poderíamos tentar empregar esta modificação da função exponencial para investigar esses relaxamentos. Infelizmente, uma comparação quantitativa dos dados descarta essa  $T(t)$  como uma boa candidata para os nossos estudos quando levamos em conta tempos curtos.

Uma outra tentativa realizada por nós [54, 55] foi utilizando a equação de Bernoulli, porém os ajustes conseguidos não se mostraram tão capazes de descrever o comportamento de nosso sistema em toda sua complexidade quanto a exponencial alongada que discutiremos a seguir.



**FIGURA 5.18:** Transmitância normalizada  $T$  versus  $t(s)$  em escala dilogarítmica. A curva com círculos vermelhos corresponde a relaxação do ferrofluido (FF-D); a curva com triângulos verdes corresponde a relaxação do ferrofluido comercial (FF-EMG607) e a curva com triângulos azuis corresponde a relaxação do ferrofluido que sintetizamos no laboratório (FF-DfiUem). Amostra de água ( $H_2O$ ) e ferrofluido na concentração de  $0,3 \mu l/ml$ .

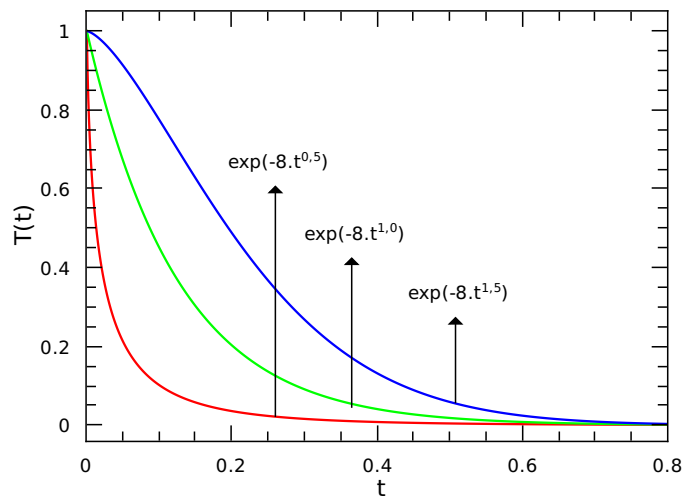


### 5.4.3 Exponencial alongada

Uma possível candidata para descrever o comportamento não exponencial de nossos dados de relaxação magneto-óptica é a função exponencial alongada, também conhecida como exponencial "stretched":

$$T(t) = e^{-(t/\tau)^\beta} \quad (5.8)$$

Note que recuperamos a função exponencial no limite  $\beta \rightarrow 1$ . Além disso, quando  $T(t)$  é comparada com uma exponencial, observa-se que o comportamento da cauda é curto (longo) se  $\beta > 1$  ( $\beta < 1$ ). Isto significa que para  $\beta > 1$  não temos um comportamento alongado mas, seguindo outros autores, vamos abusar da linguagem nos referindo à função 5.8 como exponencial alongada mesmo quando  $\beta > 1$ . A figura 5.19 ilustra essa situação. Gostaríamos de salientar que esta generalização da exponencial pode ser vista como solução da equação 5.7 se considerarmos  $\alpha = -\beta t^{\beta-1}/\tau^\beta$ .



**FIGURA 5.19:** Comparação entre as funções exponencial alongada (exponencial "stretched") e a função exponencial usual (linha verde). Para o exemplo, foram utilizados na função exponencial alongada  $\beta = 0,5$  (linha vermelha) e  $\beta = 1,5$  (linha azul).

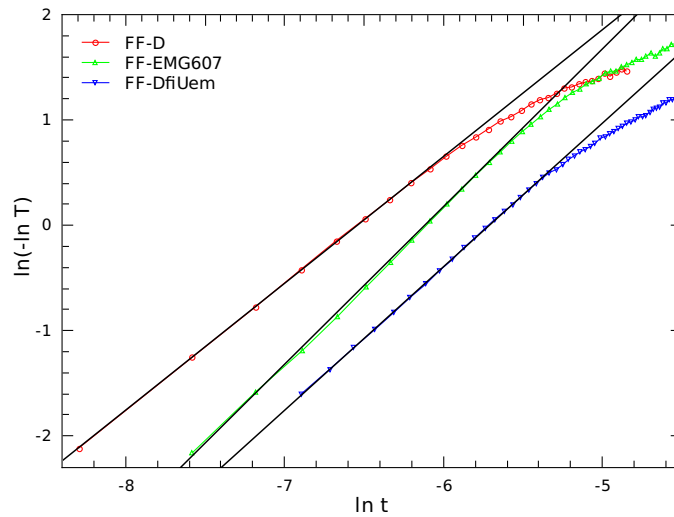
Para investigar graficamente se um conjunto de dados experimentais é bem ajustado por uma exponencial alongada, é uma prática comum verificar se obtemos uma linha reta

no gráfico de  $\ln(-\ln(T(t)))$  versus  $\ln t$ . Partindo da equação 5.8:

$$\ln(-\ln(T(t))) = A + B \ln t \quad (5.9)$$

em que  $\tau = \exp(-A/B)$  e  $\beta = B$ .

A figura 5.20 mostra as curvas de relaxação da figura 5.16 obtidas por meio dessa técnica, indicando que o comportamento do processo de relaxação é bem ajustado por uma exponencial alongada numa faixa de tempo curta.



**FIGURA 5.20:**  $\ln(-\ln(T(t)))$  versus  $\ln t$ . A curva com círculos, em vermelho, corresponde a relaxação do ferrofluido (FF-D), a curva com triângulos para cima, em verde, corresponde a relaxação do ferrofluido comercial (FF-EMG607) e a curva com triângulos para baixo, em azul, corresponde a relaxação do ferrofluido que sintetizamos no laboratório (FF-DfiUem). Amostra de água ( $H_2O$ ) e ferrofluido na concentração de  $0,3 \mu\text{l/ml}$  e a temperatura  $25^\circ\text{C}$ .

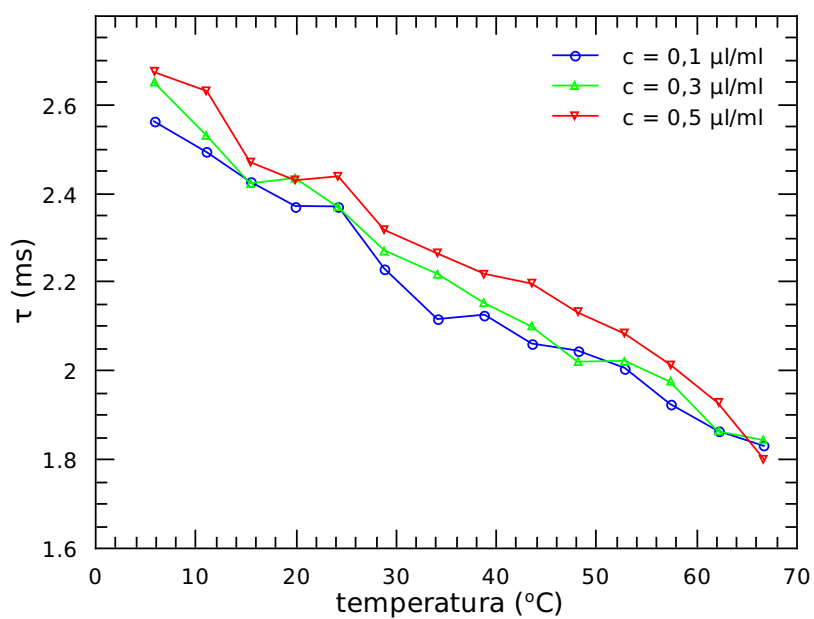
Ressaltamos que há muitos contextos em que a exponencial alongada é empregada com sucesso, por exemplo, o trabalho de Kohlrausch sobre o relaxamento da polarização elétrica de materiais vítreos [56, 57], relaxamento em silício amorfo hidrogenado [58], economia [59, 60], relaxamento de tensão quando esta é constante [61], efeitos de expansão térmica em sistemas granulares [61, 62], bem como na dinâmica de relaxação de proteínas [63, 64, 65]. Relacionado aos fluidos magnéticos existem vários estudos também [66, 67, 68]. Além disso, enfatizamos que a função exponencial alongada possui

apenas dois parâmetros e se ajusta muito bem aos nossos dados para uma faixa de tempo curta. Este fato nos motivou direcionar nossa investigação sobre a relaxação magneto-óptica para tempos suficientemente curtos para a equação 5.8 ser aplicada com sucesso. Mais do que isso, até o presente momento, não tivemos sucesso na identificação de uma função que ajustasse bem as nossas medidas tanto para tempos curtos quanto para tempos longos. Neste ponto, gostaríamos de ressaltar que, em geral, esta ausência de um profundo entendimento dos processos de relaxação não exponencial fazem parte de muitos problemas, ainda, não solucionados pela física [69]. Em particular para os ferrofluidos, várias situações complexas podem estar presentes, tais como a aglomeração das partículas magnéticas.

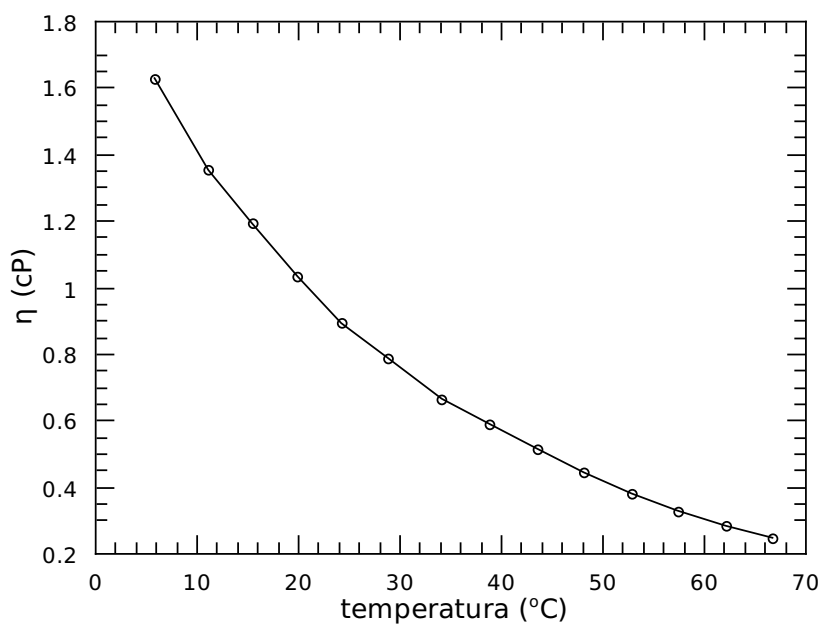
#### **5.4.4 Relaxação magneto-óptica: resultados**

Utilizando a exponencial alongada (equação 5.8) em nossos dados de relaxação (quando o campo magnético é desligado) magneto-óptica, obtivemos os tempos de relaxação ( $\tau$ ) para várias amostras de água, glicerina e ferrofluido em função da temperatura. Gostaríamos de ressaltar que para realização das medidas de relaxação magneto-ópticas utilizamos somente o ferrofluido comercial (FF-EMG607), uma vez que o comportamento apresentado pelos demais ferrofluidos (FF-D, FF-DfiUem) são qualitativamente similares e o ferrofluido comercial é mais fácil de ser obtido para eventuais comparações.

A figura 5.21 mostra o comportamento dos tempos de relaxação das partículas de ferrofluido no interior de uma amostra de água destilada e deionizada para três concentrações de ferrofluido diferentes (0,1  $\mu\text{l/ml}$ , 0,3  $\mu\text{l/ml}$  e 0,5  $\mu\text{l/ml}$ ). Observando a figura, percebemos que os tempos de relaxação ( $\tau$ ) são pouco sensíveis à temperatura. Para a amostra cuja concentração de ferrofluido é 0,1  $\mu\text{l/ml}$  (curva azul da figura), temos  $\tau = 2,57$  ms para 5,8 °C e  $\tau = 1,8$  ms para 66,7 °C. Esse comportamento não é tão estranho, pois a variação de viscosidade da água para a faixa de temperatura considerada também não varia muito como pode ser observado na figura 5.22.

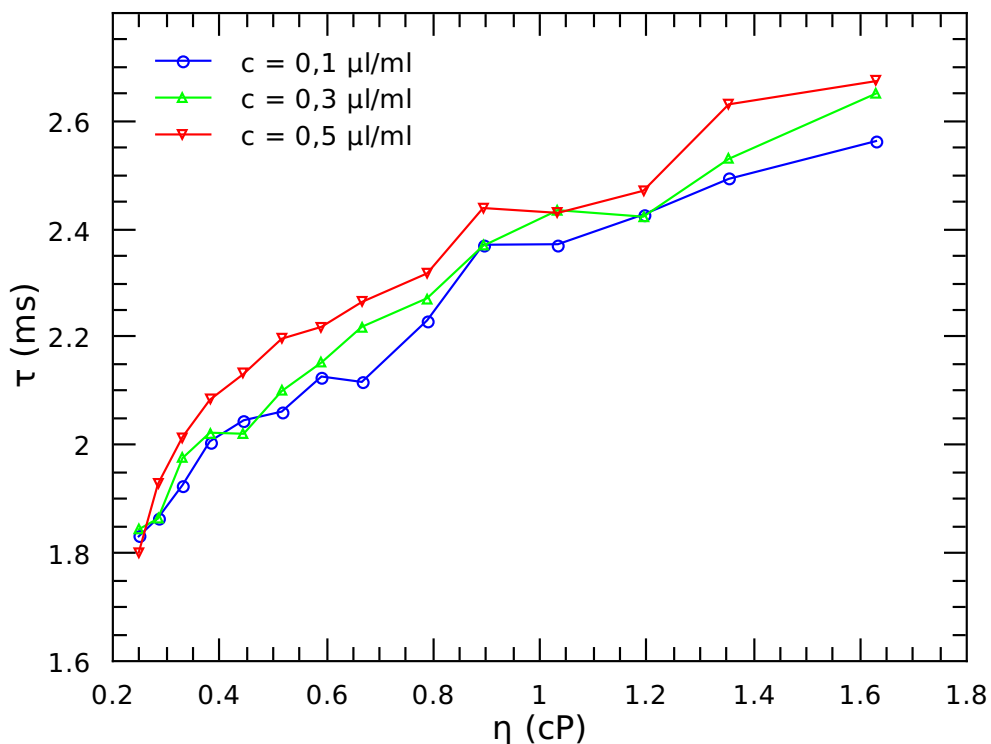


**FIGURA 5.21:** Tempos de relaxação ( $\tau$ ) para amostras de água dopadas com ferrofluido em três concentrações diferentes (0, 1  $\mu\text{l/ml}$ , 0, 3  $\mu\text{l/ml}$  e 0, 5  $\mu\text{l/ml}$ ).

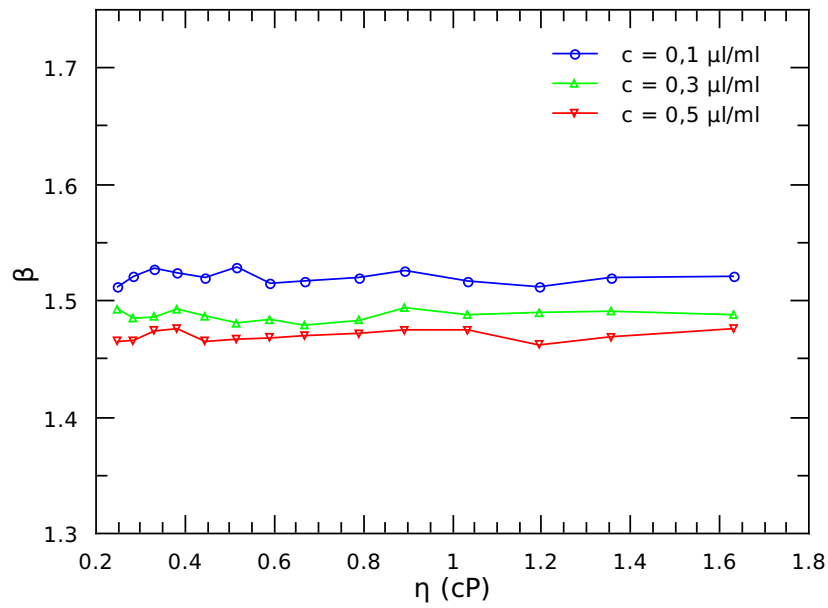


**FIGURA 5.22:** Viscosidade ( $\eta$ ) versus temperatura para uma amostra de água destilada e deionizada.

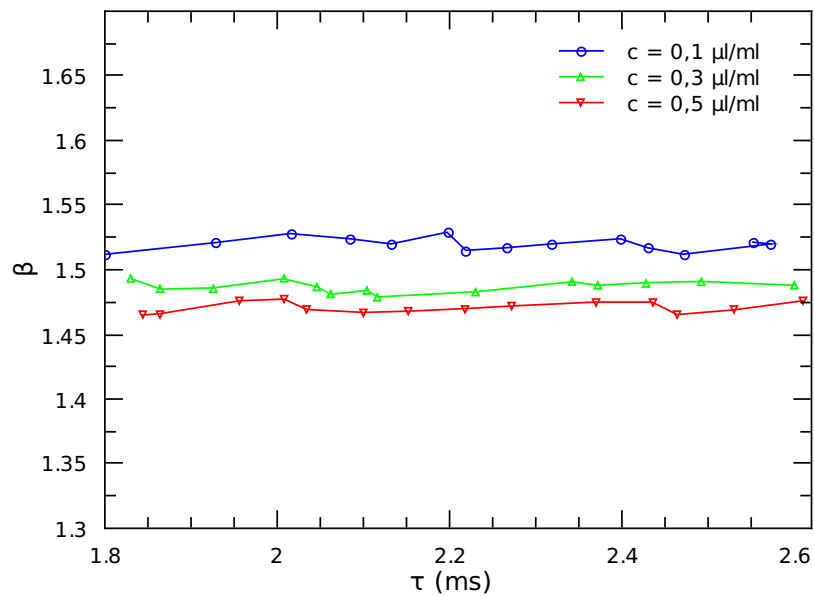
Na figura 5.23, apresentamos o comportamento dos tempos de relaxação ( $\tau$ ) em função da viscosidade. Olhando a figura, notamos que  $\tau$  apresenta um comportamento esperado, pois quanto maior a viscosidade maior o tempo de relaxação. Esse tipo de resultado se torna muito importante quando há interesse em buscar possíveis aplicações tecnológicas por meio do efeito magneto-óptico, por exemplo, na construção de viscosímetros. Com uma pequena quantidade de amostra dopada com ferrofluido, poderíamos determinar o tempo de relaxação das partículas e assim, encontrar o valor da viscosidade em uma determinada temperatura. Nas figuras 5.24 e 5.25, apresentamos as curvas que relacionam os valores dos parâmetros  $\tau$  e  $\beta$  da equação 5.8 com a viscosidade e entre si. Observando as figuras 5.24 e 5.25, notamos que os valores de  $\beta$  permanecem praticamente constantes.



**FIGURA 5.23:** Tempos de relaxação ( $\tau$ ) versus viscosidade ( $\eta$ ) para amostras de água dopadas com ferrofluido em três concentrações diferentes ( $0,1 \mu\text{l/ml}$ ,  $0,3 \mu\text{l/ml}$  e  $0,5 \mu\text{l/ml}$ ).



**FIGURA 5.24:** Valores de  $\beta$  versus viscosidade ( $\eta$ ) para amostras de água dopadas com ferrofluido em três concentrações diferentes ( $0,1 \mu\text{l/ml}$ ,  $0,3 \mu\text{l/ml}$  e  $0,5 \mu\text{l/ml}$ ).



**FIGURA 5.25:** Valores de  $\beta$  versus tempo de relaxação ( $\tau$ ) para amostras de água dopadas com ferrofluido em três concentrações diferentes ( $0,1 \mu\text{l/ml}$ ,  $0,3 \mu\text{l/ml}$  e  $0,5 \mu\text{l/ml}$ ).

Gostaríamos de mencionar ainda que recentemente Mertelj em seu artigo, *Difusão Anômala em Ferrofluidos* [68] de 2009, estuda misturas de ferrofluido surfactado em n-decano <sup>1</sup>. Por intermédio dos resultados de raio X e experimentos que induzem gradientes de densidade nas amostras, Mertelj verifica o comportamento conhecido como *difusão anômala* em conexão com a exponencial alongada 5.8.

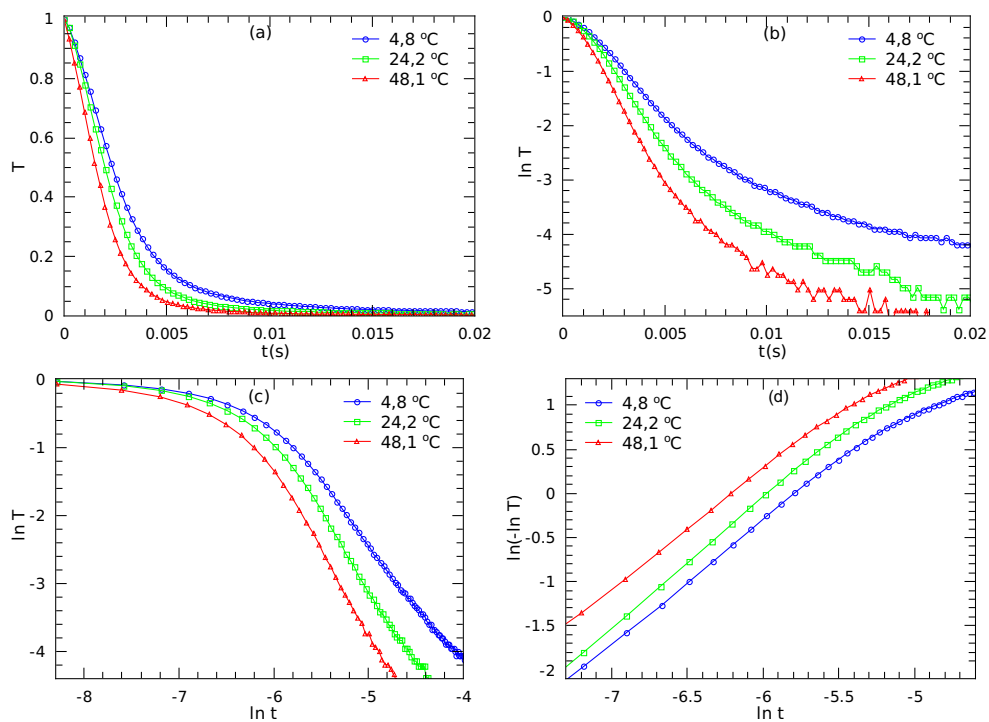
Utilizando dois feixes de luz laser, um de alta potência desempenhando a função de laser de excitação e outro de baixa potência desempenhando a função de laser de prova, Mertelj induz gradientes de densidade no interior das amostras. Os lasers criam uma região de alta e baixa intensidade de luz e devido ao efeito Sorret térmico as partículas movem-se das regiões de alta ou baixa intensidade (dependendo do sinal do coeficiente Sorret). Após desligar o laser de excitação, o decaimento do gradiente de densidade é medido por meio do laser de prova e o coeficiente de difusão pode ser obtido. Este experimento também mostra que em misturas monofásicas, sob ação de campo magnético externo, a dinâmica translacional é difusa e fortemente anisotrópica.

Mertelj utiliza a função exponencial alongada (equação 5.8) para analisar seus dados de relaxação do gradiente de densidade. Ele obtém para uma amostra de ferrofluido com n-decano um valor de  $\beta \approx 1,5$ . Como efeito de comparação, obtivemos valores  $\beta = 1,52$ ,  $\beta = 1,5$  e  $\beta = 1,48$  para nossas amostras de água dopadas com ferrofluido na concentração de 0,1  $\mu\text{l/ml}$ , 0,3  $\mu\text{l/ml}$  e 0,5  $\mu\text{l/ml}$ , respectivamente. Observando ainda o artigo, verificamos que a viscosidade do n-decano é igual a 0,84 cP, valor este que, em média, corresponde aos valores de viscosidade da água (que pode ser consultado na figura 5.22). Tais fatos vêm corroborar diretamente o presente estudo de relaxação magneto-óptica em ferrofluidos, isto é, ressaltar a importância da exponencial alongada 5.8 no estudo de transmitância de luz em ferrofluidos.

---

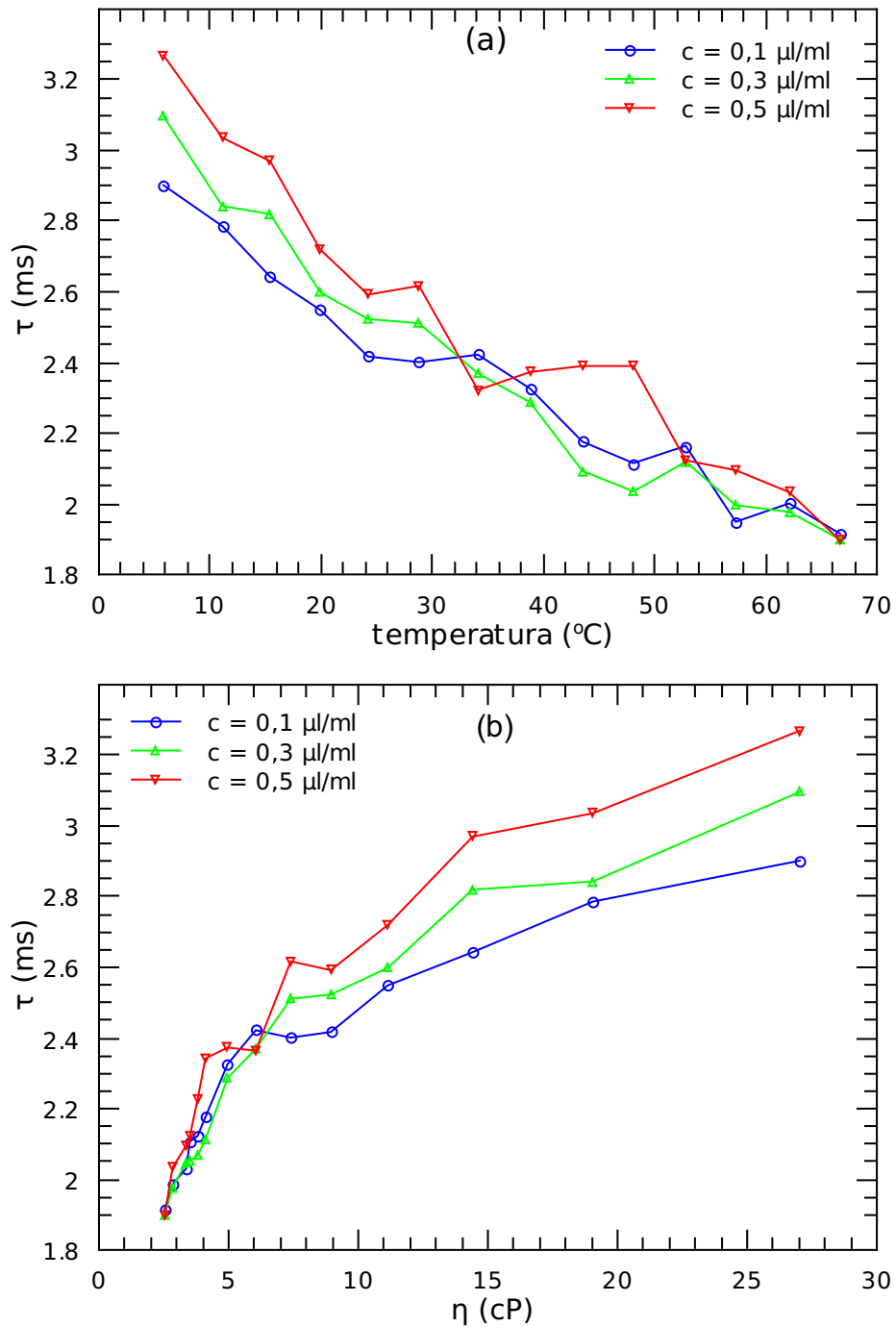
<sup>1</sup>Composto apolar de fórmula química  $C_{10}H_{22}$ .

Continuando com nosso estudo, e utilizando a equação 5.8 para analisar nossos dados, apresentamos na figura 5.26 curvas típicas de relaxação magneto-ópticas em diferentes escalas e diferentes temperaturas para a amostra número 2 (veja a tabela 4.1) e concentração de ferrofluido  $0,3 \mu\text{l/ml}$ . Ressaltamos que o comportamento das curvas de relaxação apresentam comportamentos similares nas demais concentrações de ferrofluido e temperaturas. Portanto, seguindo o mesmo raciocínio utilizado para analisar as amostras de água dopadas com ferrofluido descritos na seção anterior e na seção 5.4.3, expomos  $\tau$  versus temperatura na figura 5.27a,  $\tau$  versus viscosidade na figura 5.27b. Na figura 5.28a, temos  $\beta$  versus viscosidade e por fim, na figura 5.28b, temos  $\beta$  versus  $\tau$  nas três concentrações de ferrofluido consideradas neste trabalho ( $0,1 \mu\text{l/ml}$ ,  $0,3 \mu\text{l/ml}$  e  $0,5 \mu\text{l/ml}$ ).

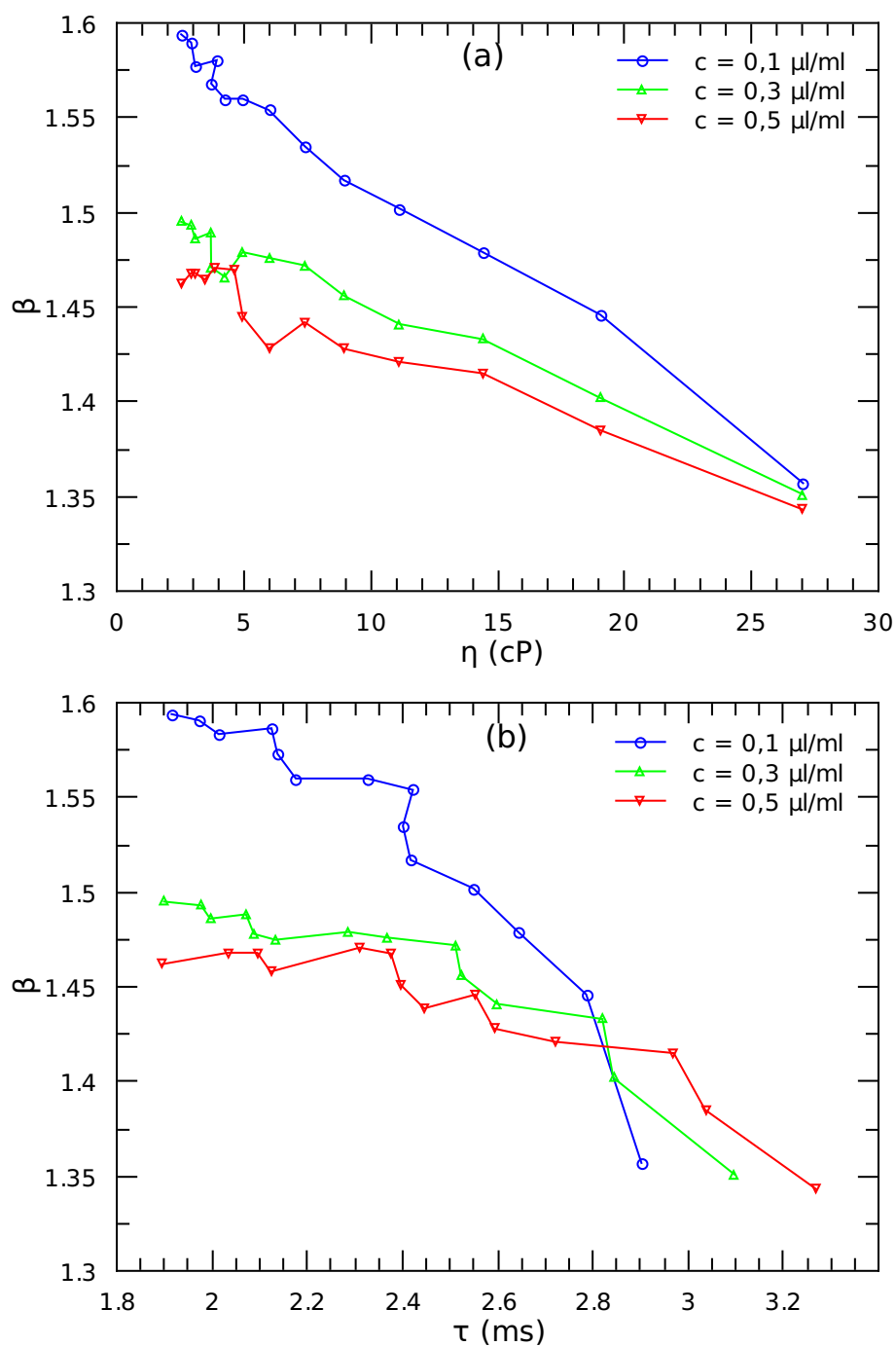


**FIGURA 5.26:** Comportamento típico das curvas de relaxação magneto-ópticas em diferentes escalas e diferentes temperaturas para a amostra número 2 e concentração de ferrofluido  $0,3 \mu\text{l/ml}$ .



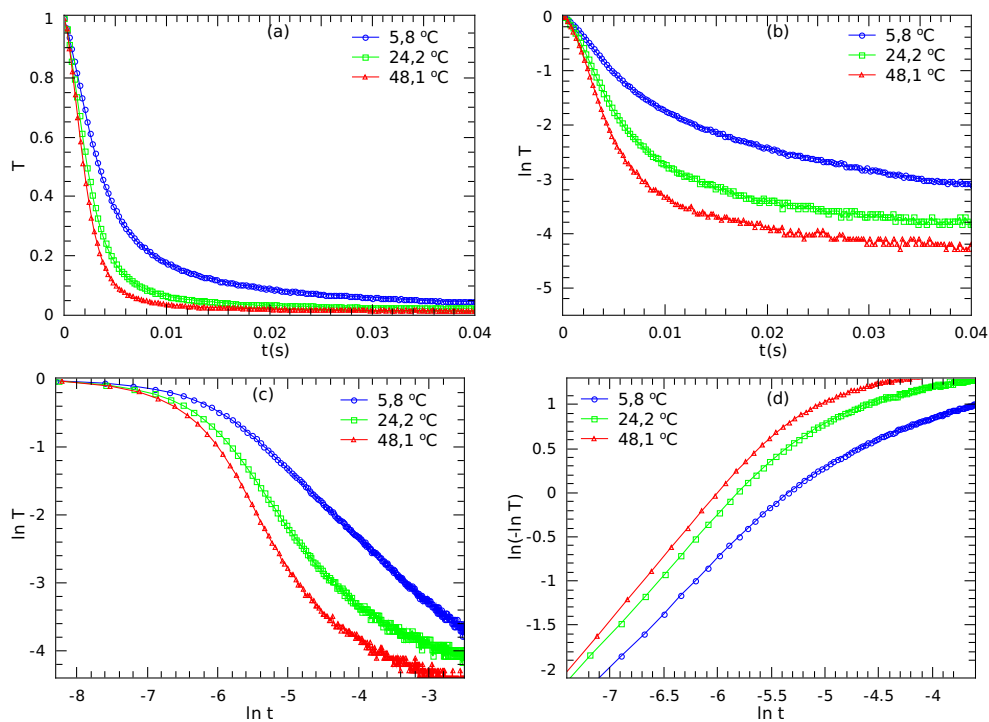


**FIGURA 5.27:** Tempos de relaxação ( $\tau$ ) versus temperatura (a) e  $\tau$  versus viscosidade ( $\eta$ ) (b) para a amostra 2. As concentrações de ferrofluido utilizadas foram  $0,1 \mu\text{l/ml}$ ,  $0,3 \mu\text{l/ml}$  e  $0,5 \mu\text{l/ml}$ .

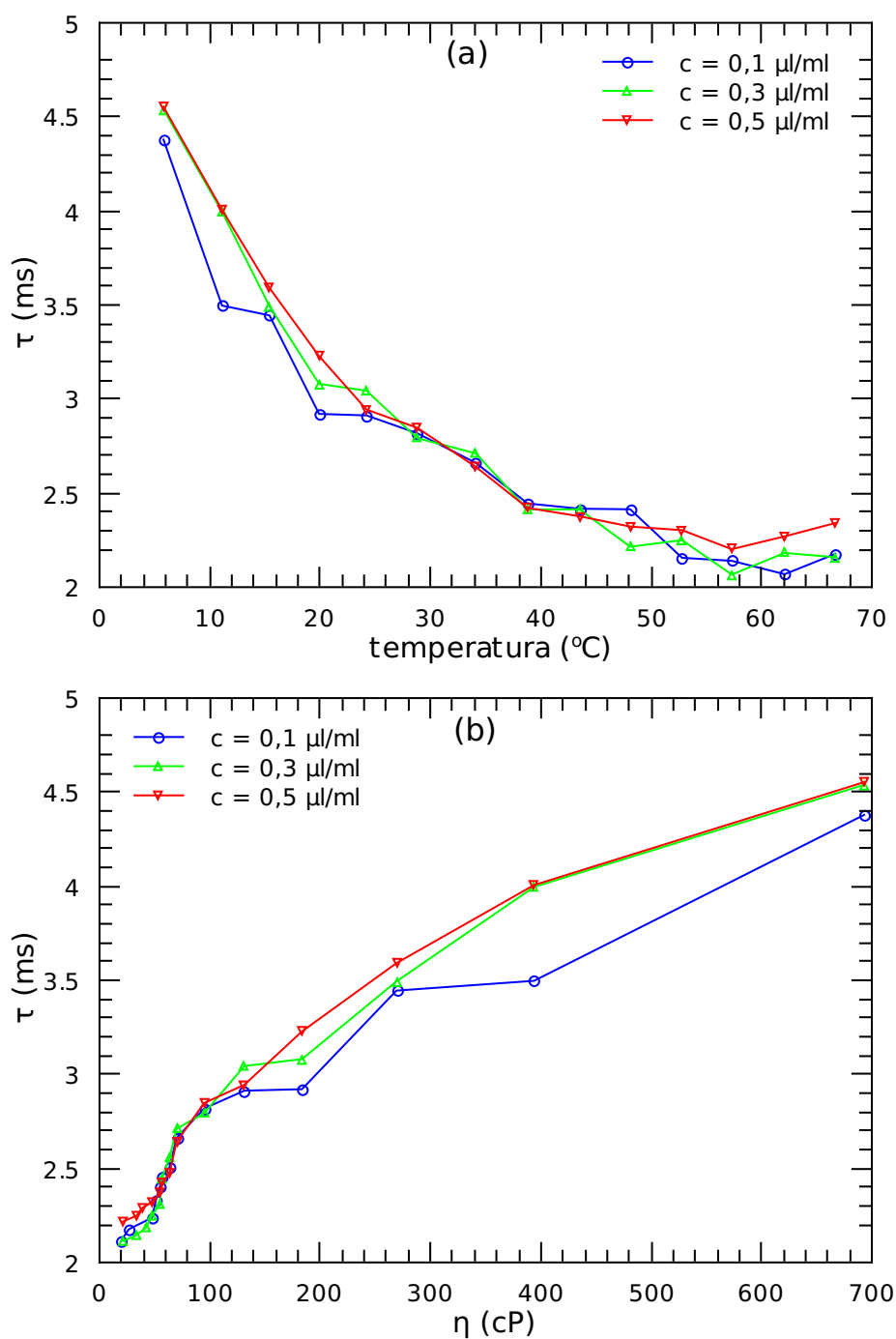


**FIGURA 5.28:** Valor do parâmetro  $\beta$  versus viscosidade ( $\eta$ ) (a) e  $\beta$  versus  $\tau$  (b) para a amostra 2. As concentrações de ferrofluido utilizadas foram  $0,1 \mu\text{l/ml}$ ,  $0,3 \mu\text{l/ml}$  e  $0,5 \mu\text{l/ml}$ .

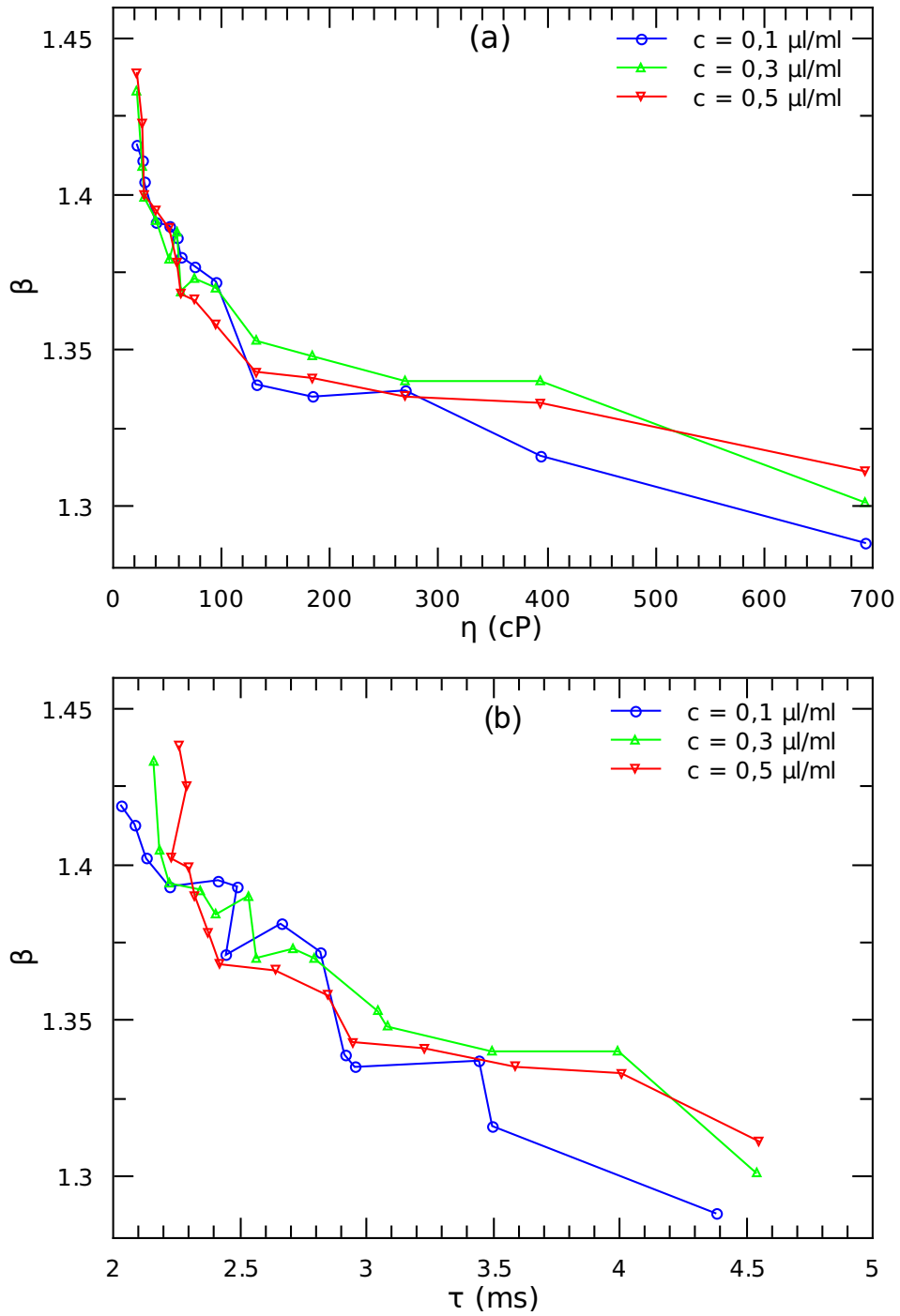
Novamente, utilizando a equação 5.8 para analisar nossos dados, apresentamos na figura 5.29 curvas típicas de relaxação magneto-ópticas em diferentes escalas e diferentes temperaturas para a amostra número 3 (veja a tabela 4.1) e concentração de ferrofluido  $0,3 \mu\text{l/ml}$ . Ressaltamos que o comportamento das curvas de relaxação nas demais concentrações de ferrofluido e temperaturas apresentam comportamentos similares. Portanto, seguindo o mesmo raciocínio utilizado para analisar as amostras de água dopadas com ferrofluido descritos na seção 5.4.3, expomos, na figura 5.30a,  $\tau$  versus temperatura e, na figura 5.30b,  $\tau$  versus viscosidade. Na figura 5.31a, temos  $\beta$  versus viscosidade e por fim, na figura 5.31b, apresentamos  $\beta$  versus  $\tau$  nas três concentrações de ferrofluido consideradas neste trabalho ( $0,1 \mu\text{l/ml}$ ,  $0,3 \mu\text{l/ml}$  e  $0,5 \mu\text{l/ml}$ ).



**FIGURA 5.29:** Comportamento típico das curvas de relaxação magneto-ópticas em diferentes escalas e diferentes temperaturas para a amostra número 3 e concentração de ferrofluido  $0,3 \mu\text{l/ml}$ .

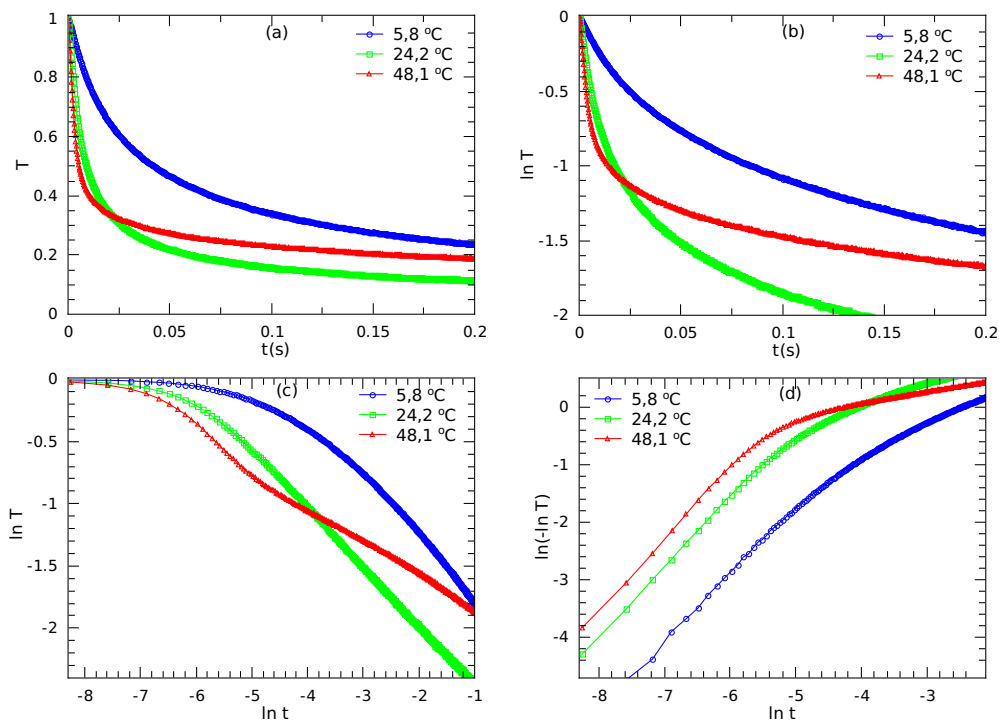


**FIGURA 5.30:** Tempos de relaxação ( $\tau$ ) versus temperatura (a) e  $\tau$  versus viscosidade ( $\eta$ ) (b) para a amostra 3. As concentrações de ferrofluido utilizadas foram 0, 1  $\mu\text{l/ml}$ , 0, 3  $\mu\text{l/ml}$  e 0, 5  $\mu\text{l/ml}$ .

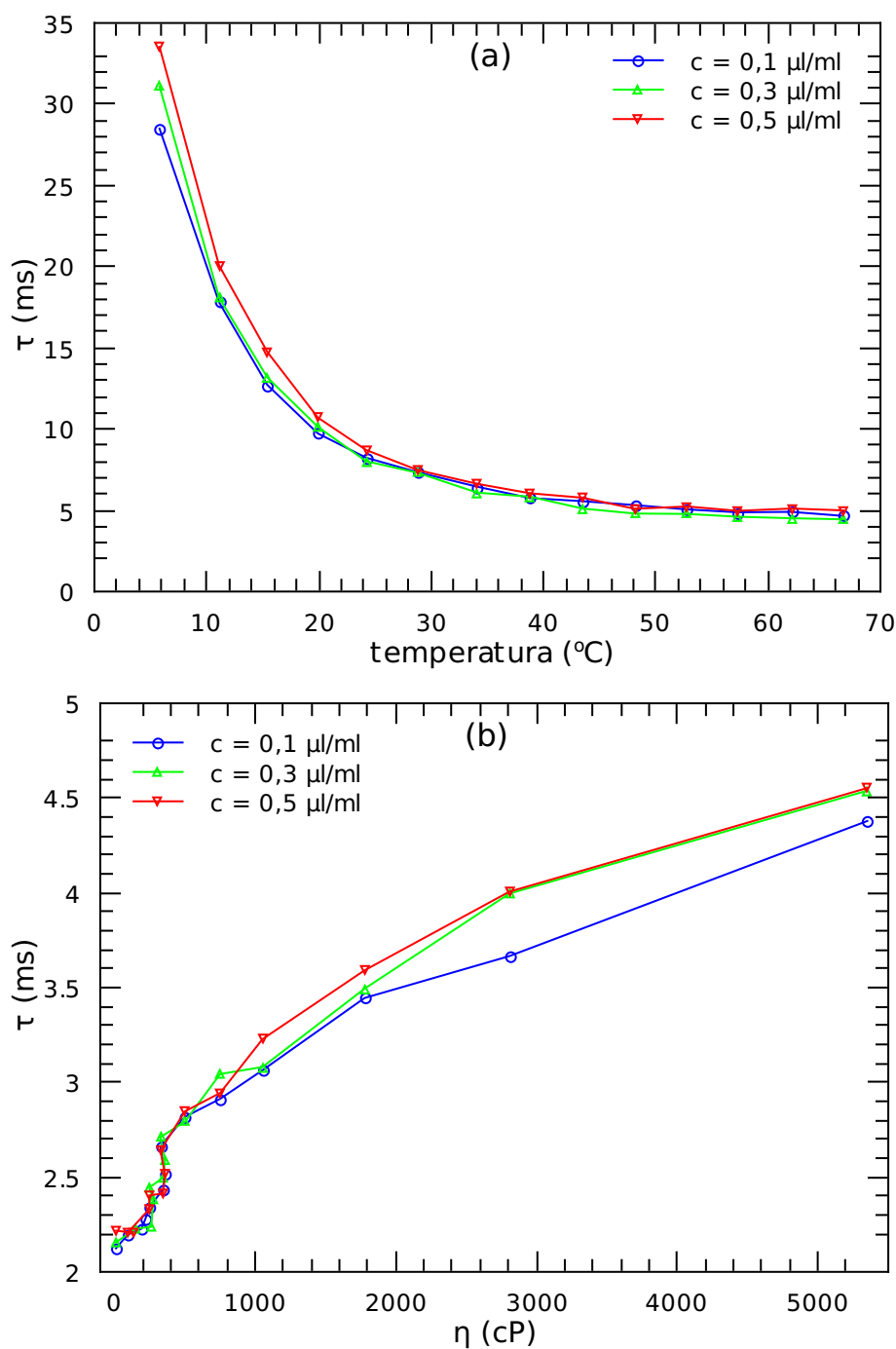


**FIGURA 5.31:** Valor do parâmetro  $\beta$  versus viscosidade ( $\eta$ ) (a) e  $\beta$  versus  $\tau$  (b) para a amostra 3. As concentrações de ferrofluido utilizadas foram  $0,1 \mu\text{l/ml}$ ,  $0,3 \mu\text{l/ml}$  e  $0,5 \mu\text{l/ml}$ .

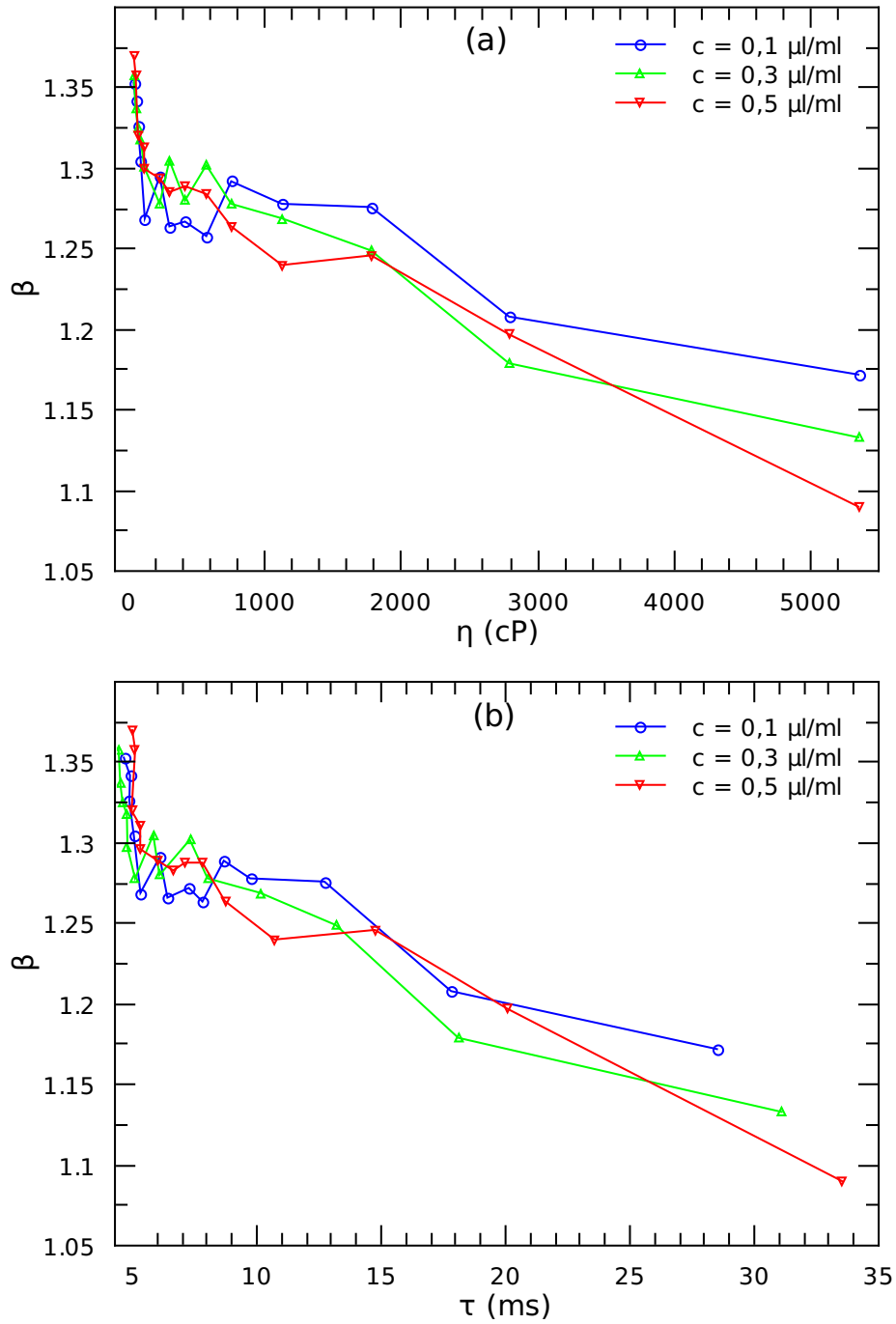
Ainda, utilizando a equação 5.8 para analisar nossos dados, apresentamos na figura 5.32 curvas típicas de relaxação magneto-ópticas em diferentes escalas e diferentes temperaturas para a amostra número 4 (veja a tabela 4.1) e concentração de ferrofluido  $0,3 \mu\text{l/ml}$ . Ressaltamos que o comportamento das curvas de relaxação nas demais concentrações de ferrofluido e temperaturas apresentam comportamentos similares. Portanto, seguindo o mesmo raciocínio utilizado para analisar as amostras de água dopadas com ferrofluido descritos na seção 5.4.3, expomos, na figura 5.33a,  $\tau$  versus temperatura, na figura 5.33b e,  $\tau$  versus viscosidade. Na figura 5.34a, temos  $\beta$  versus viscosidade e por fim, na figura 5.34b, vemos  $\beta$  versus  $\tau$  nas três concentrações de ferrofluido consideradas neste trabalho ( $0,1 \mu\text{l/ml}$ ,  $0,3 \mu\text{l/ml}$  e  $0,5 \mu\text{l/ml}$ ).



**FIGURA 5.32:** Comportamento típico das curvas de relaxação magneto-ópticas em diferentes escalas e diferentes temperaturas para a amostra número 4 e concentração de ferrofluido  $0,3 \mu\text{l/ml}$ .



**FIGURA 5.33:** Tempos de relaxação ( $\tau$ ) versus temperatura (a) e  $\tau$  versus viscosidade ( $\eta$ ) (b) para a amostra 4. As concentrações de ferrofluido utilizadas foram 0, 1  $\mu\text{l/ml}$ , 0, 3  $\mu\text{l/ml}$  e 0, 5  $\mu\text{l/ml}$ .



**FIGURA 5.34:** Valor do parâmetro  $\beta$  versus viscosidade ( $\eta$ ) (a) e  $\beta$  versus  $\tau$  (b) para a amostra 4. As concentrações de ferrofluido utilizadas foram  $0,1 \mu\text{l/ml}$ ,  $0,3 \mu\text{l/ml}$  e  $0,5 \mu\text{l/ml}$ .



### 5.4.5 Rampa de elevação

Agora que já analisamos o processo de relaxação quando o campo magnético é desligado (rampa de queda), faremos um estudo da rampa de elevação (quando o campo magnético é ligado) para verificar se existe alguma semelhança com a rampa de queda. Considere a equação abaixo:

$$T = 1 - f(t) \quad (5.10)$$

em que  $T$  é a transmitância normalizada e  $f(t)$  é uma função do tempo. Isolando  $f(t)$  temos que,

$$f(t) = 1 - T \quad (5.11)$$

A figura 5.35a ilustra uma curva de transmitância normalizada para a rampa de elevação e a figura 5.35b ilustra a curva  $(1 - T)$ , obtida por meio da equação 5.11. Observe que a curva (figura 5.35b) se torna muito semelhante àquelas que já estudamos até então. Portanto, seguiremos o mesmo raciocínio empregado no caso da rampa de queda.

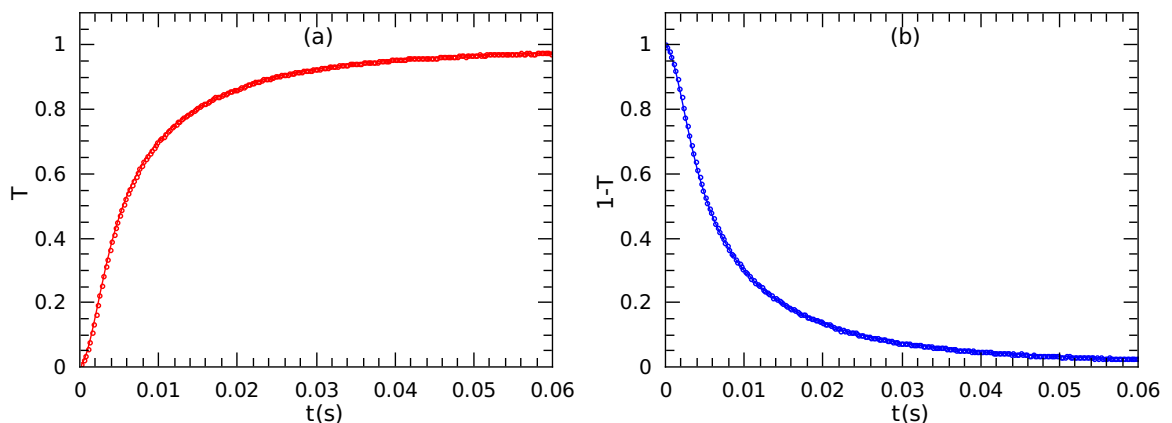
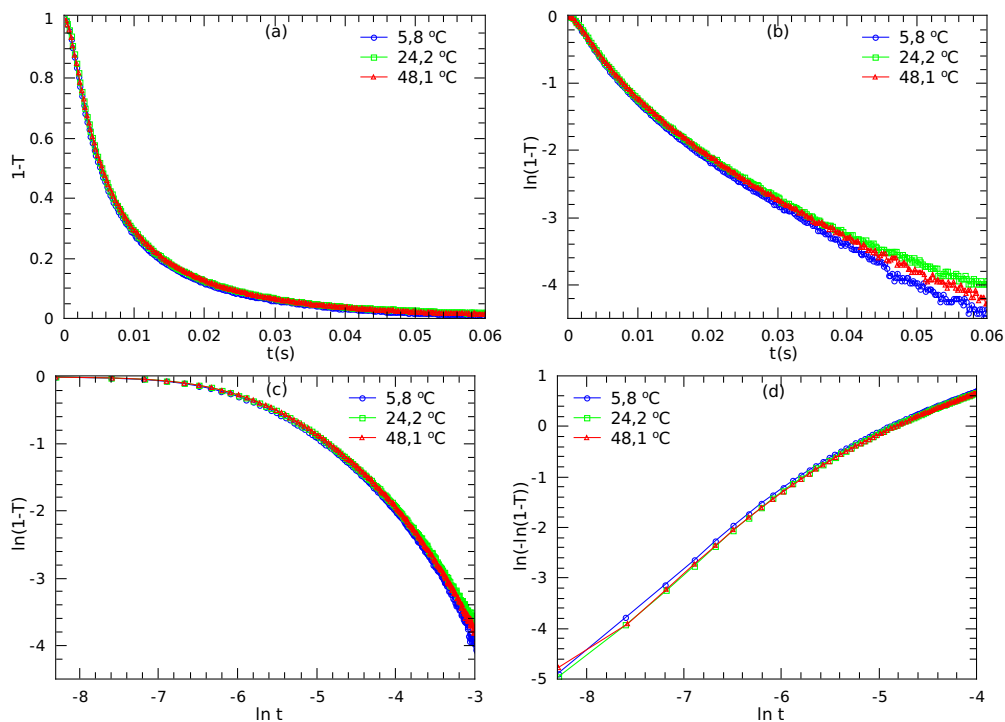


FIGURA 5.35: Rampa de elevação: (a)  $T$  versus  $t$ . (b)  $1-T$  versus  $t$ .

Utilizando a equação 5.8 para analisar nossos dados, apresentamos na figura 5.36 curvas típicas do efeito magneto-óptico para a rampa de elevação em diferentes escalas e diferentes temperaturas para a amostra número 1 (veja a tabela 4.1) e concentração de ferrofluido  $0,3 \mu\text{l/ml}$ . Ressaltamos que os comportamentos das curvas de relaxação nas demais concentrações de ferrofluido e temperaturas, são similares aos apresentados na figura 5.36. Portanto, seguindo o mesmo raciocínio utilizado para analisar as amostras de água dopadas com ferrofluido descritos na seção 5.4.3, expomos  $\tau$  versus temperatura na figura 5.37a e  $\tau$  versus viscosidade na figura 5.37b. Na figura 5.38a, temos  $\beta$  versus viscosidade e por fim, na figura 5.38b, apresentamos  $\beta$  versus  $\tau$  nas três concentrações de ferrofluido consideradas neste trabalho ( $0,1 \mu\text{l/ml}$ ,  $0,3 \mu\text{l/ml}$  e  $0,5 \mu\text{l/ml}$ ).



**FIGURA 5.36:** Comportamento típico das curvas do efeito magneto-óptico para a rampa de elevação em diferentes escalas e diferentes temperaturas para a amostra número 1 e concentração de ferrofluido  $0,3 \mu\text{l/ml}$ .

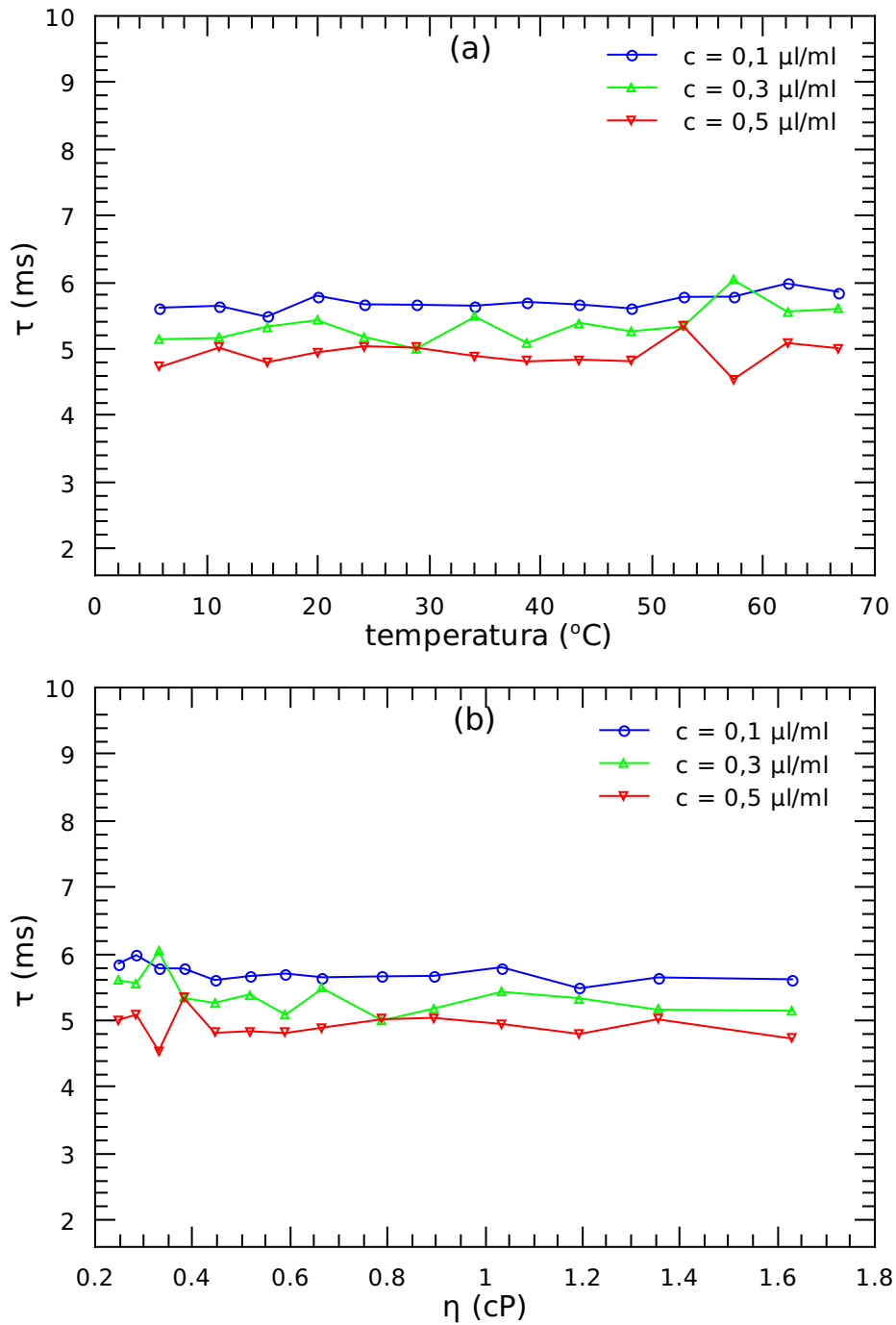
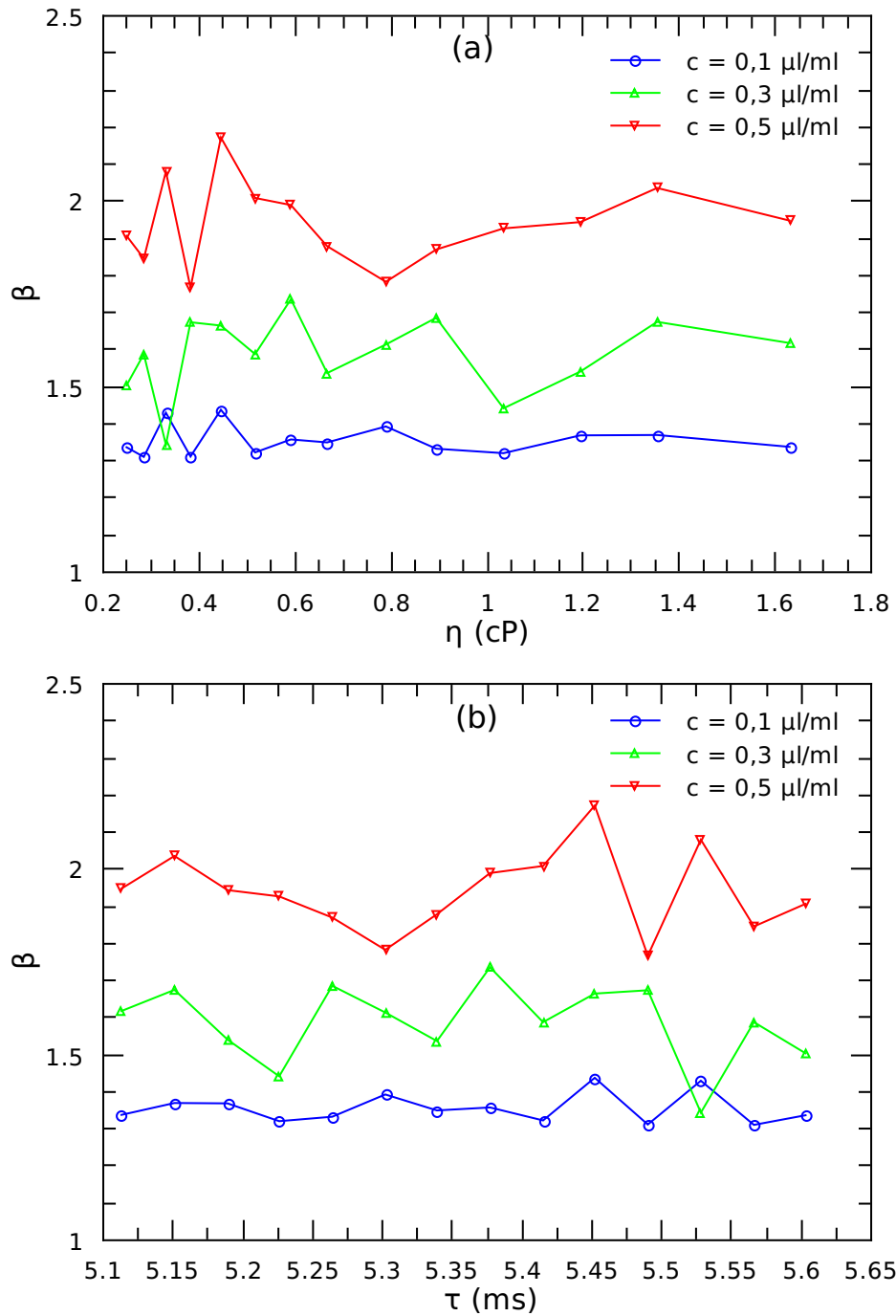
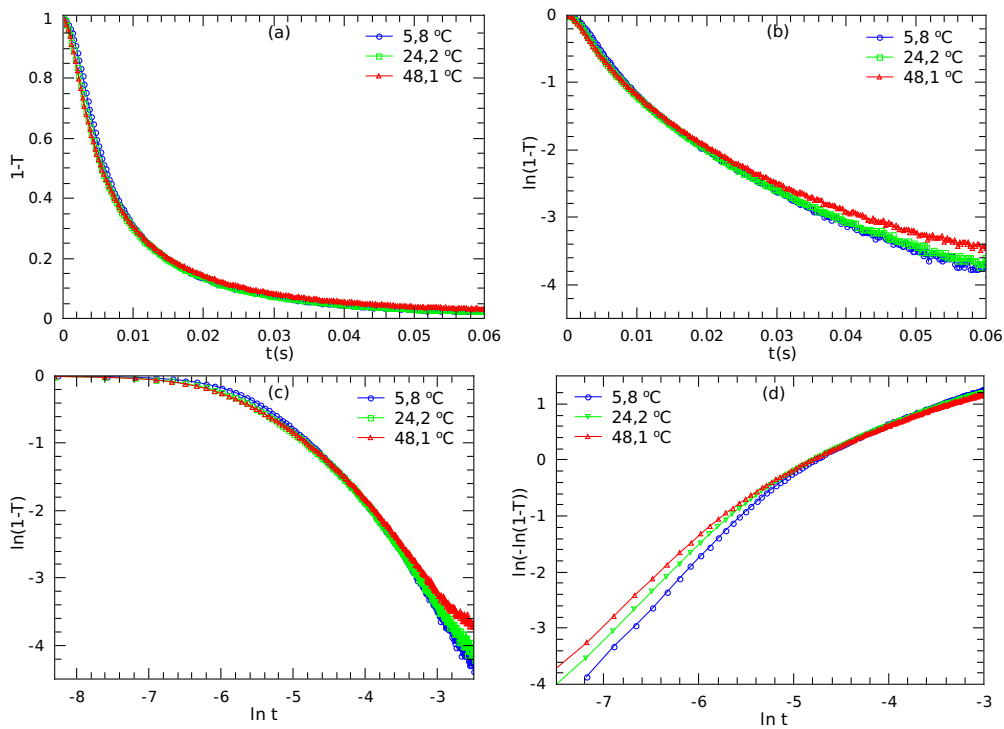


FIGURA 5.37: Rampa de elevação: tempos de relaxação ( $\tau$ ) versus temperatura (a) e  $\tau$  versus viscosidade ( $\eta$ ) (b) para a amostra 1. As concentrações de ferrofluido utilizadas foram 0, 1  $\mu\text{l/ml}$ , 0, 3  $\mu\text{l/ml}$  e 0, 5  $\mu\text{l/ml}$ .

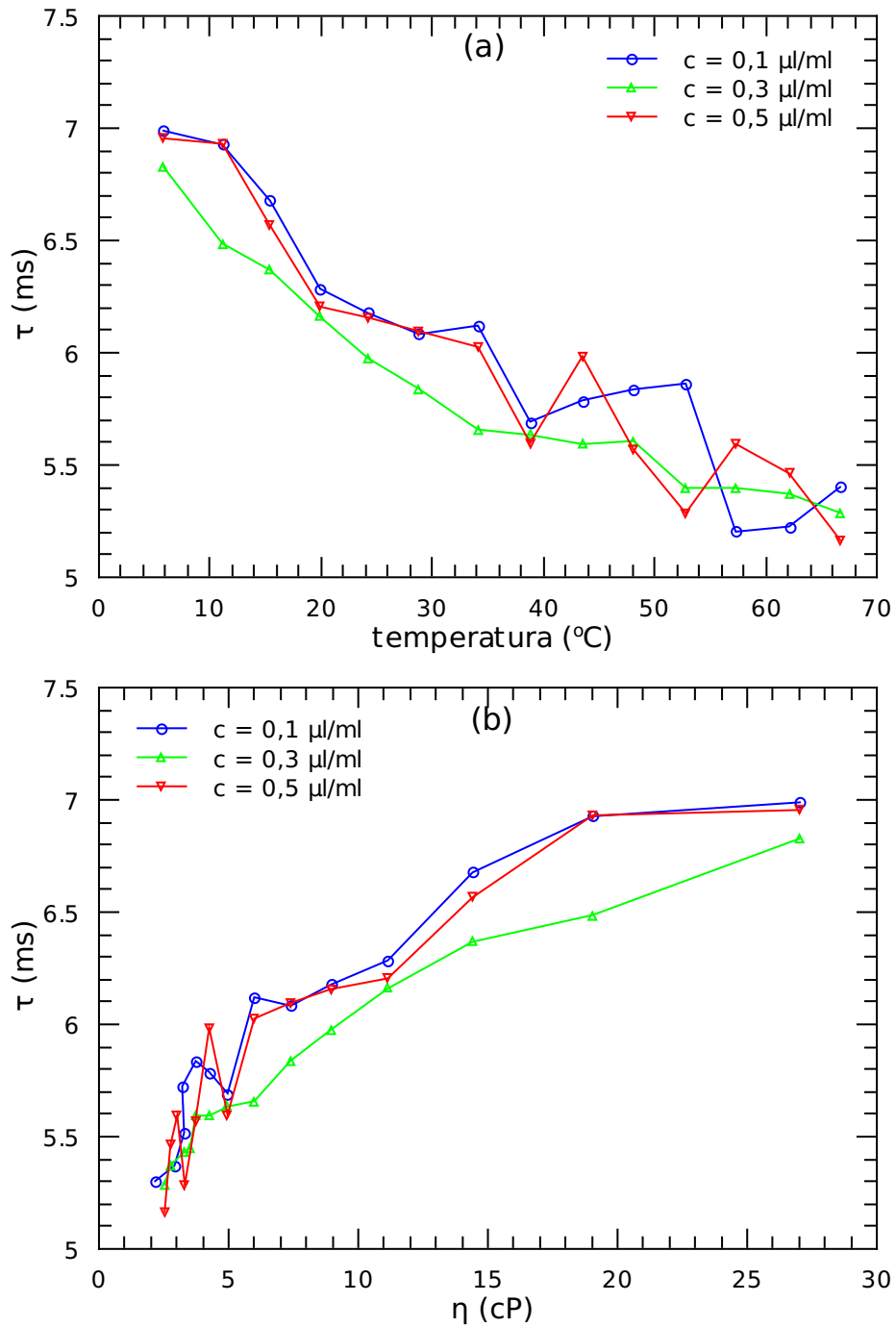


**FIGURA 5.38:** Rampa de elevação: valor do parâmetro  $\beta$  versus viscosidade ( $\eta$ ) (a) e  $\beta$  versus  $\tau$  (b) para a amostra 1. As concentrações de ferrofluido utilizadas foram  $0,1 \mu\text{l/ml}$ ,  $0,3 \mu\text{l/ml}$  e  $0,5 \mu\text{l/ml}$ .

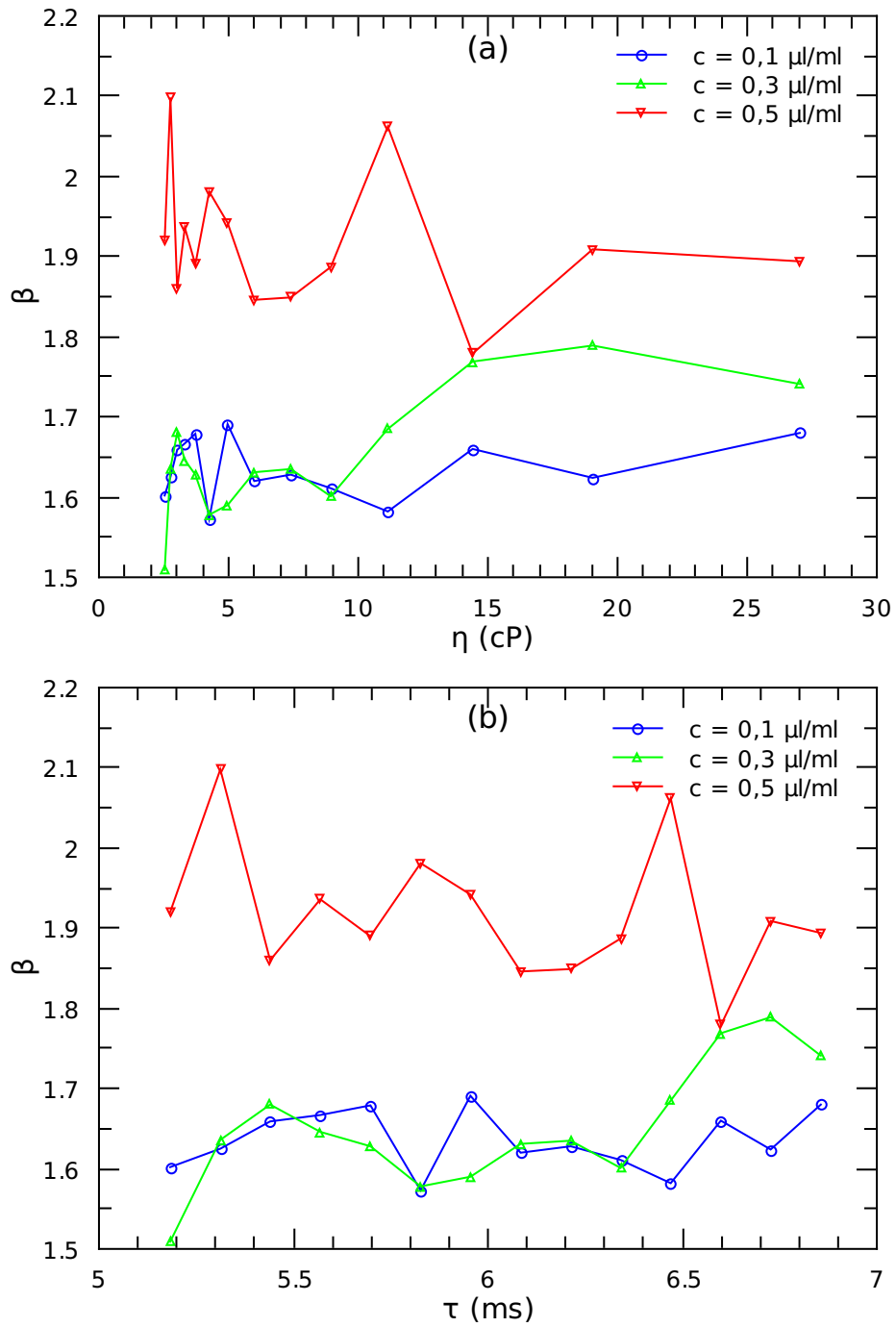
Utilizando a equação 5.8 para analisar nossos dados, apresentamos na figura 5.39 curvas típicas do efeito magneto-óptico para a rampa de elevação em diferentes escalas e diferentes temperaturas para a amostra número 2 (veja a tabela 4.1) e concentração de ferrofluido  $0,3 \mu\text{l/ml}$ . Ressaltamos que as formas das curvas de relaxação, nas demais concentrações de ferrofluido e temperaturas, apresentam comportamentos similares. Portanto, seguindo o mesmo raciocínio utilizado para analisar as amostras de água dopadas com ferrofluido descritos na seção 5.4.3, expomos na figura 5.40a,  $\tau$  versus temperatura, na figura 5.40b,  $\tau$  versus viscosidade. Na figura 5.41a, temos  $\beta$  versus viscosidade e por fim, na figura 5.41b, mostramos  $\beta$  versus  $\tau$  nas três concentrações de ferrofluido consideradas neste trabalho ( $0,1 \mu\text{l/ml}$ ,  $0,3 \mu\text{l/ml}$  e  $0,5 \mu\text{l/ml}$ ).



**FIGURA 5.39:** Comportamento típico das curvas do efeito magneto-óptico para a rampa de elevação em diferentes escalas e diferentes temperaturas para a amostra número 2 e concentração de ferrofluido  $0,3 \mu\text{l/ml}$ .

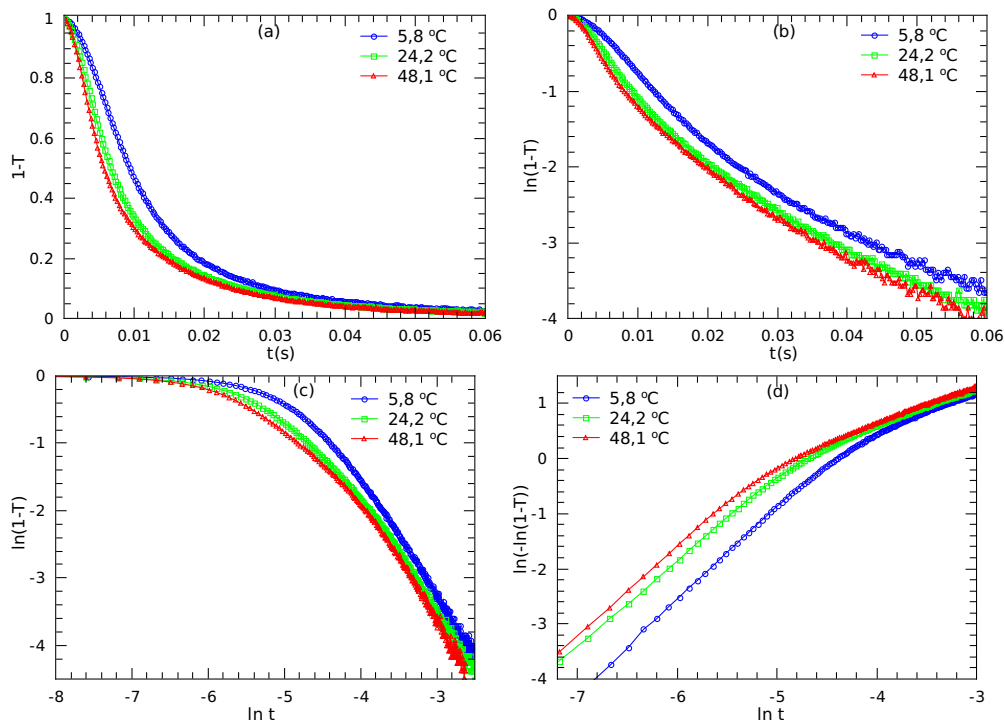


**FIGURA 5.40:** Rampa de elevação: tempos de relaxação ( $\tau$ ) versus temperatura (a) e  $\tau$  versus viscosidade ( $\eta$ ) (b) para a amostra 2. As concentrações de ferrofluido utilizadas foram  $0,1 \mu\text{l/ml}$ ,  $0,3 \mu\text{l/ml}$  e  $0,5 \mu\text{l/ml}$ .



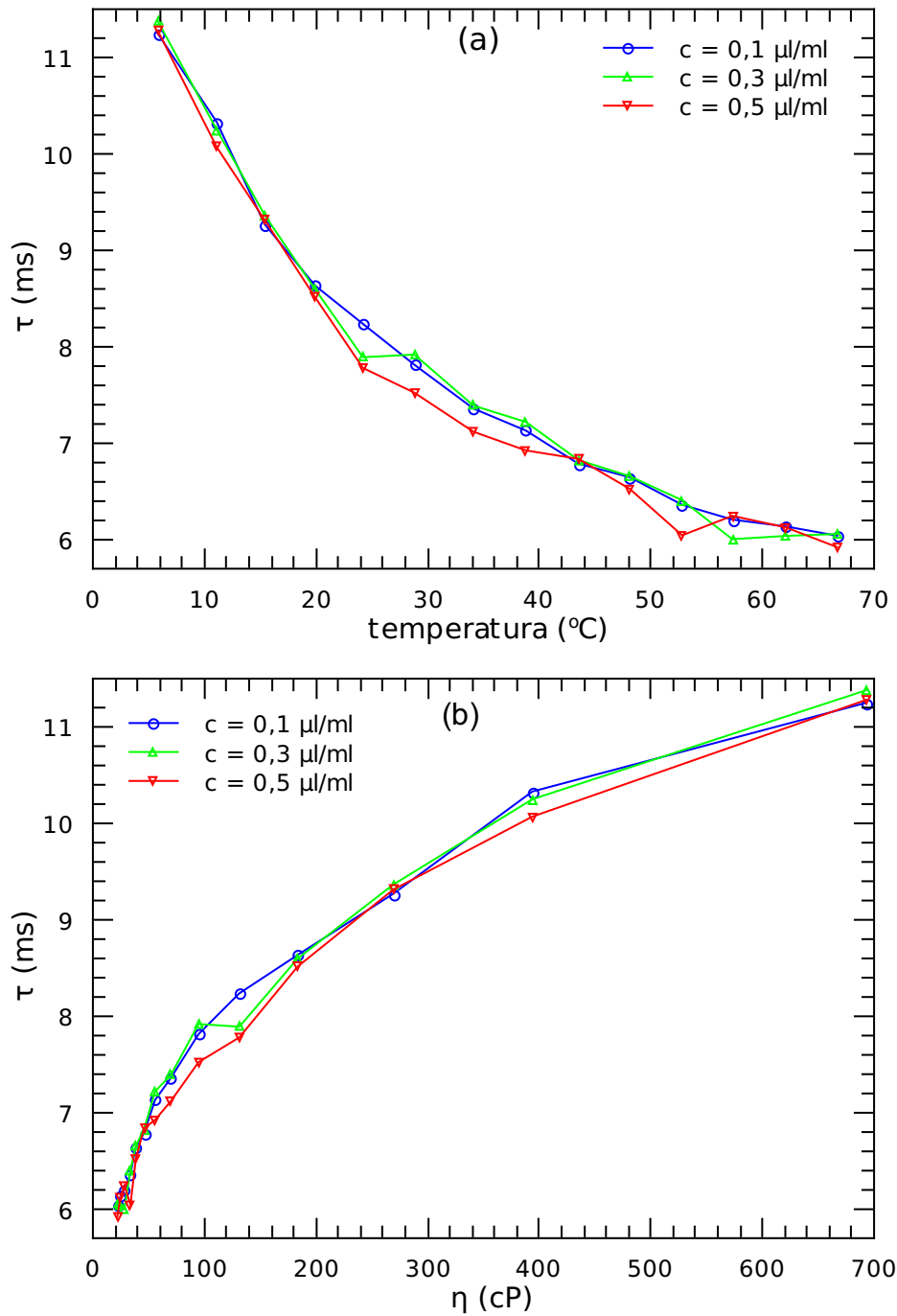
**FIGURA 5.41:** Rampa de elevação: valor do parâmetro  $\beta$  versus viscosidade ( $\eta$ ) (a) e  $\beta$  versus  $\tau$  (b) para a amostra 2. As concentrações de ferrofluido utilizadas foram  $0,1 \mu\text{l/ml}$ ,  $0,3 \mu\text{l/ml}$  e  $0,5 \mu\text{l/ml}$ .

Utilizando a equação 5.8 para analisar nossos dados, apresentamos na figura 5.42 curvas típicas do efeito magneto-óptico para a rampa de elevação em diferentes escalas e diferentes temperaturas para a amostra número 3 (veja a tabela 4.1) e concentração de ferrofluido  $0,3 \mu\text{l/ml}$ . Ressaltamos que as formas das curvas de relaxação, nas demais concentrações de ferrofluido e temperaturas, apresentam comportamentos similares. Portanto, seguindo o mesmo raciocínio utilizado para analisar as amostras de água dopadas com ferrofluido descritos na seção 5.4.3, expomos na figura 5.43a,  $\tau$  versus temperatura, na figura 5.43b,  $\tau$  versus viscosidade. Na figura 5.44a, temos  $\beta$  versus viscosidade e por fim, na figura 5.44b, apresentamos  $\beta$  versus  $\tau$  nas três concentrações de ferrofluido consideradas neste trabalho ( $0,1 \mu\text{l/ml}$ ,  $0,3 \mu\text{l/ml}$  e  $0,5 \mu\text{l/ml}$ ).

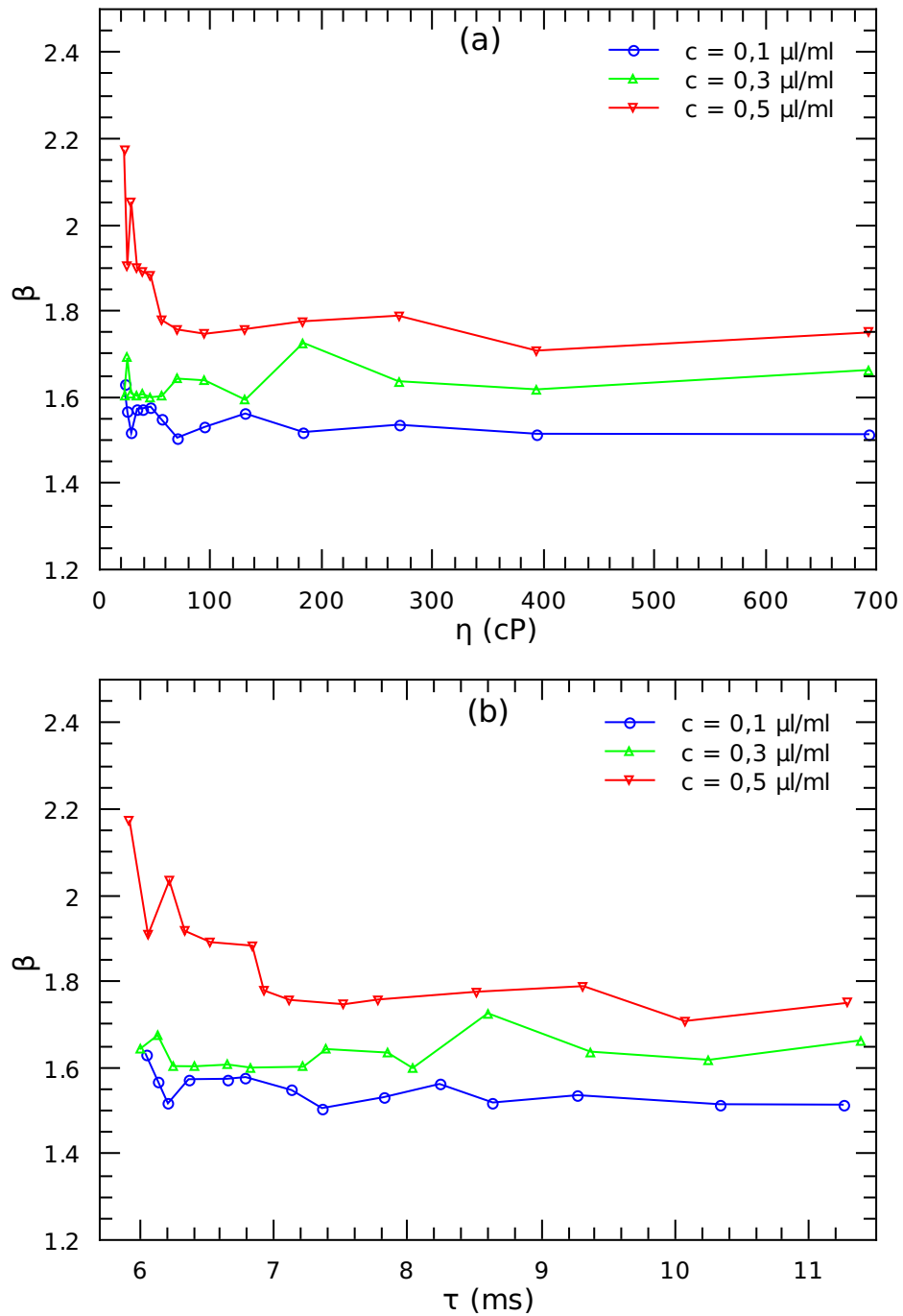


**FIGURA 5.42:** Comportamento típico das curvas do efeito magneto-óptico para a rampa de elevação em diferentes escalas e diferentes temperaturas para a amostra número 3 e concentração de ferrofluido  $0,3 \mu\text{l/ml}$ .



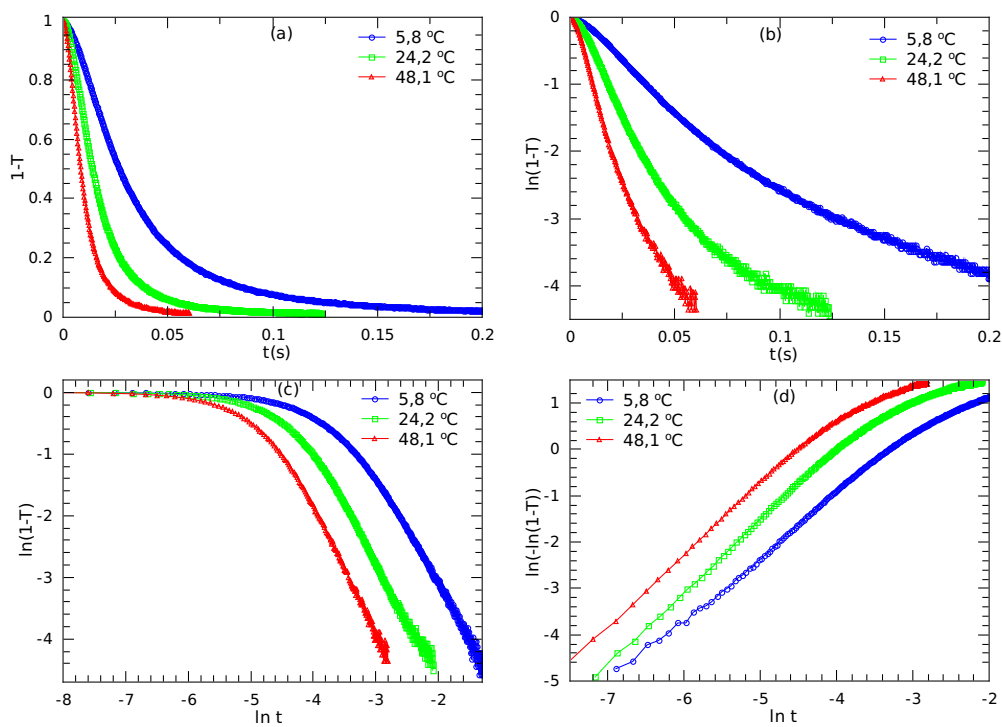


**FIGURA 5.43:** Rampa de elevação: tempos de relaxação ( $\tau$ ) versus temperatura (a) e  $\tau$  versus viscosidade ( $\eta$ ) (b) para a amostra 3. As concentrações de ferrofluido utilizadas foram  $0,1 \mu\text{l/ml}$ ,  $0,3 \mu\text{l/ml}$  e  $0,5 \mu\text{l/ml}$ .

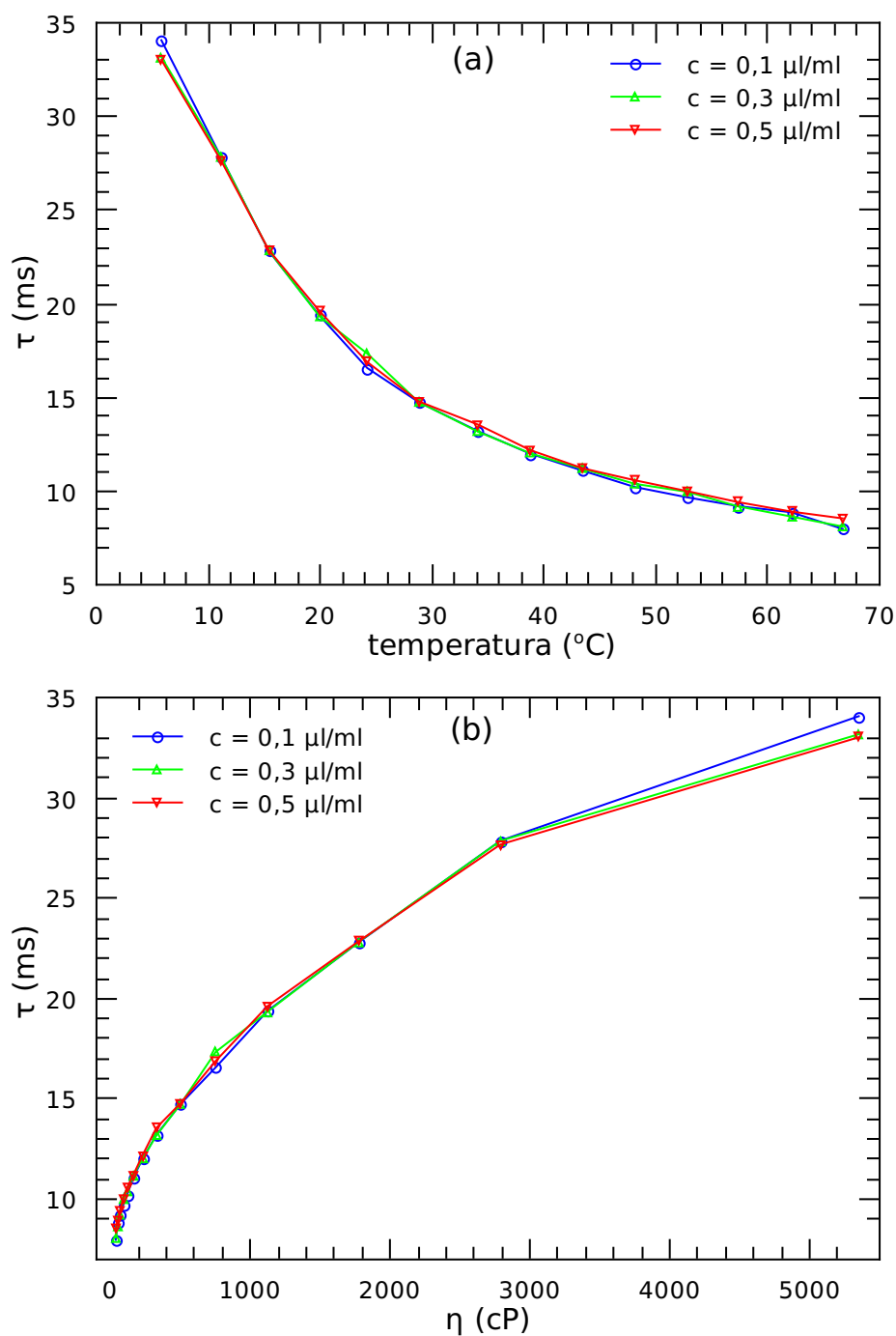


**FIGURA 5.44:** Rampa de elevação: valor do parâmetro  $\beta$  versus viscosidade ( $\eta$ ) (a) e  $\beta$  versus  $\tau$  (b) para a amostra 3. As concentrações de ferrofluido utilizadas foram  $0,1 \mu\text{l/ml}$ ,  $0,3 \mu\text{l/ml}$  e  $0,5 \mu\text{l/ml}$ .

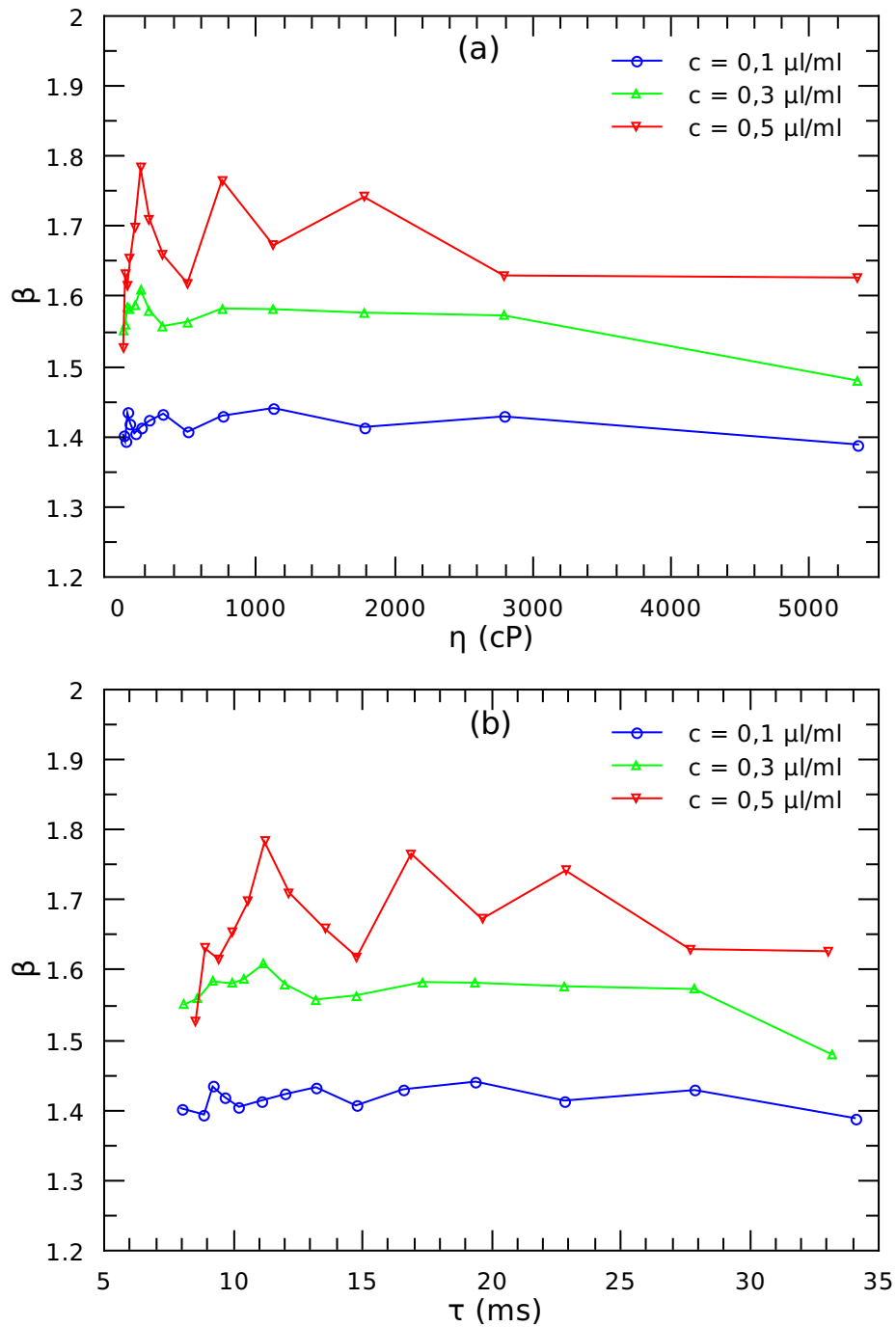
Utilizando a equação 5.8 para analisar nossos dados, apresentamos na figura 5.45 curvas típicas do efeito magneto-óptico para a rampa de elevação em diferentes escalas e diferentes temperaturas para a amostra número 4 (veja a tabela 4.1) e concentração de ferrofluido  $0,3 \mu\text{l/ml}$ . Ressaltamos que as formas das curvas de relaxação, nas demais concentrações de ferrofluido e temperaturas, apresentam comportamentos similares. Portanto, seguindo o mesmo raciocínio utilizado para analisar as amostras de água dopadas com ferrofluido descritos na seção 5.4.3, expomos, na figura 5.46a,  $\tau$  versus temperatura, na figura 5.46b,  $\tau$  versus viscosidade. Na figura 5.47a, temos  $\beta$  versus viscosidade e por fim, na figura 5.47b, apresentamos  $\beta$  versus  $\tau$  nas três concentrações de ferrofluido consideradas neste trabalho ( $0,1 \mu\text{l/ml}$ ,  $0,3 \mu\text{l/ml}$  e  $0,5 \mu\text{l/ml}$ ).



**FIGURA 5.45:** Comportamento típico das curvas do efeito magneto-óptico para a rampa de elevação em diferentes escalas e diferentes temperaturas para a amostra número 4 e concentração de ferrofluido  $0,3 \mu\text{l/ml}$ .



**FIGURA 5.46:** Rampa de elevação: tempos de relaxação ( $\tau$ ) versus temperatura (a) e  $\tau$  versus viscosidade ( $\eta$ ) (b) para a amostra 4. As concentrações de ferrofluido utilizadas foram  $0,1 \mu\text{l/ml}$ ,  $0,3 \mu\text{l/ml}$  e  $0,5 \mu\text{l/ml}$ .



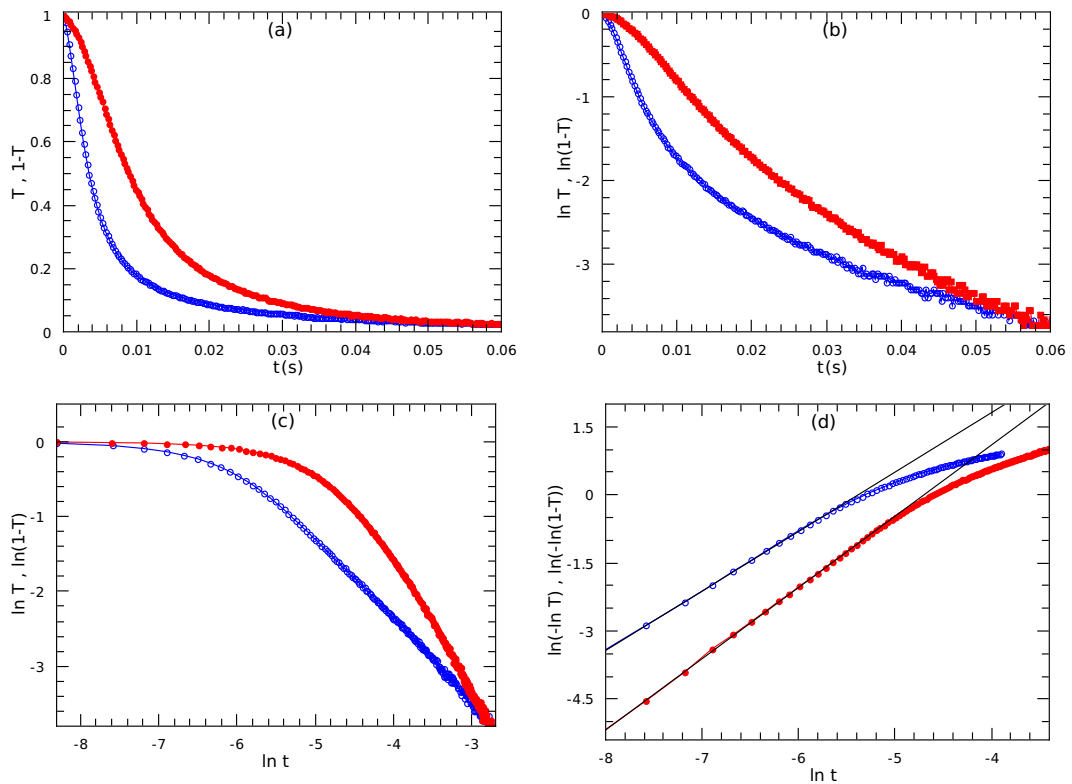
**FIGURA 5.47:** Rampa de elevação: valor do parâmetro  $\beta$  versus viscosidade ( $\eta$ ) (a) e  $\beta$  versus  $\tau$  (b) para a amostra 4. As concentrações de ferrofluido utilizadas foram  $0,1 \mu\text{l/ml}$ ,  $0,3 \mu\text{l/ml}$  e  $0,5 \mu\text{l/ml}$ .

### 5.4.6 Comparações: rampa de queda e rampa de elevação

Agora que já apresentamos um estudo sobre o efeito magneto-óptico em ferrofluidos e os resultados obtidos tanto para a rampa de queda (relaxação magneto-óptica quando o campo magnético é desligado) quanto para a rampa de elevação (quando o campo magnético é ligado), apresentaremos uma comparação entre os dois processos.

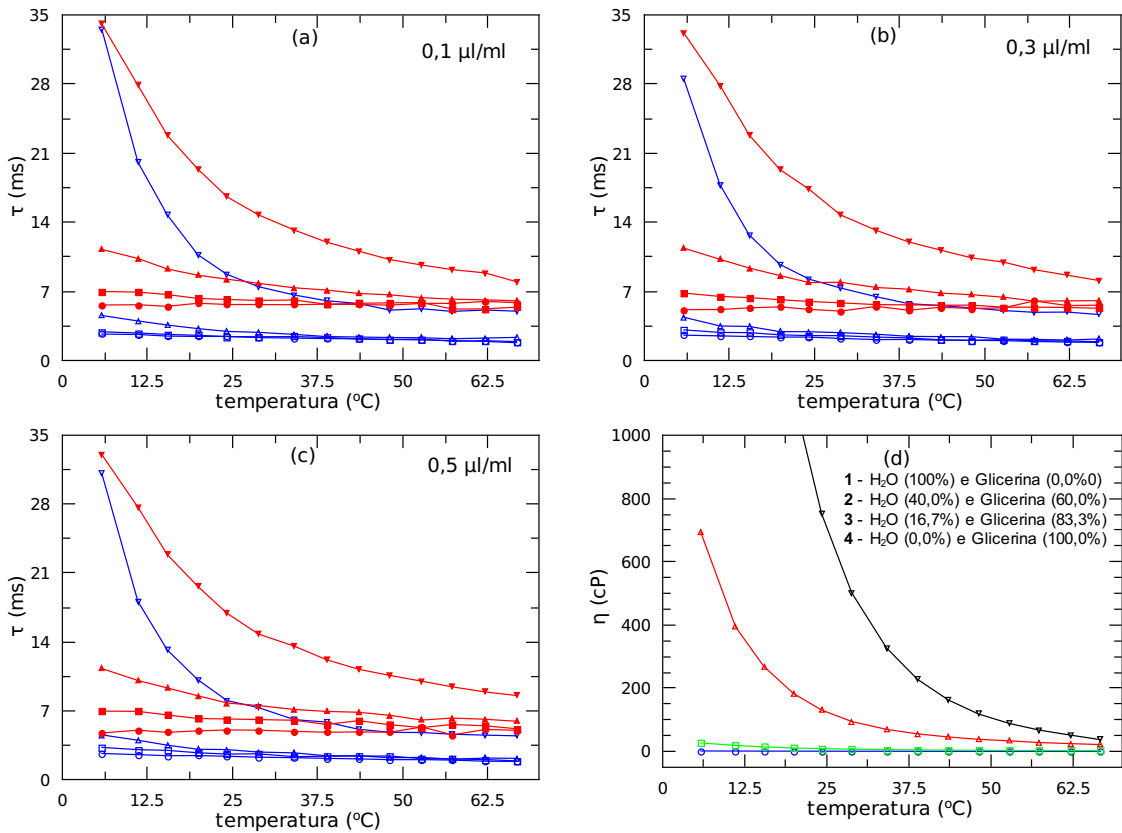
Na figura 5.48, apresentamos as curvas típicas do efeito magneto-óptico para uma amostra composta de água, glicerina e ferrofluido na concentração de  $0,3 \mu\text{l/ml}$ . As curvas azuis correspondem à rampa de queda e as curvas vermelhas correspondem à rampa de elevação. Observando as curvas (figura 5.48a), em escala linear, percebemos que a rampa de queda é mais rápida que rampa de elevação. A figura 5.48b, em escala monologarítmica, apresenta um comportamento que desvia muito de uma linha reta, tanto para a rampa de queda quanto para a rampa de elevação, estando, portanto, muito distante de um comportamento exponencial usual ( $e^{-\alpha t}$ ). Esses fatos podem ser observados, também, nas curvas apresentadas nas seções anteriores. Na figura 5.48c, em escala dilogarítmica, notamos que as curvas apresentam comportamento próximos de uma linha reta para tempos longos, indicando que o efeito magneto-óptico obedece uma lei de potência, tanto para a rampa de queda quanto para a rampa de elevação. E por fim, observando a figura 5.48d, percebemos que tanto a curva da rampa de queda quanto a curva rampa da de elevação apresentam um comportamento que pode ser descrito por uma função exponencial alongada (equação 5.8).

Na figura 5.49, apresentamos a comparação entre os tempos de característicos ( $\tau$ ) tanto para a rampa de queda quanto para a rampa de elevação. As curvas azuis correspondem à rampa de queda e as curvas vermelhas correspondem à rampa de elevação. As amostras utilizadas estão indicadas na tabela 4.1. A figura 5.49a corresponde a amostras



**FIGURA 5.48:** Comportamento típico das curvas do efeito magneto-óptico para a rampa de elevação (em vermelho) e rampa de queda (em azul) em diferentes tipos de gráficos para uma amostra de glicerina dopada com ferrofluido na concentração de  $0,3 \mu\text{l/ml}$ .

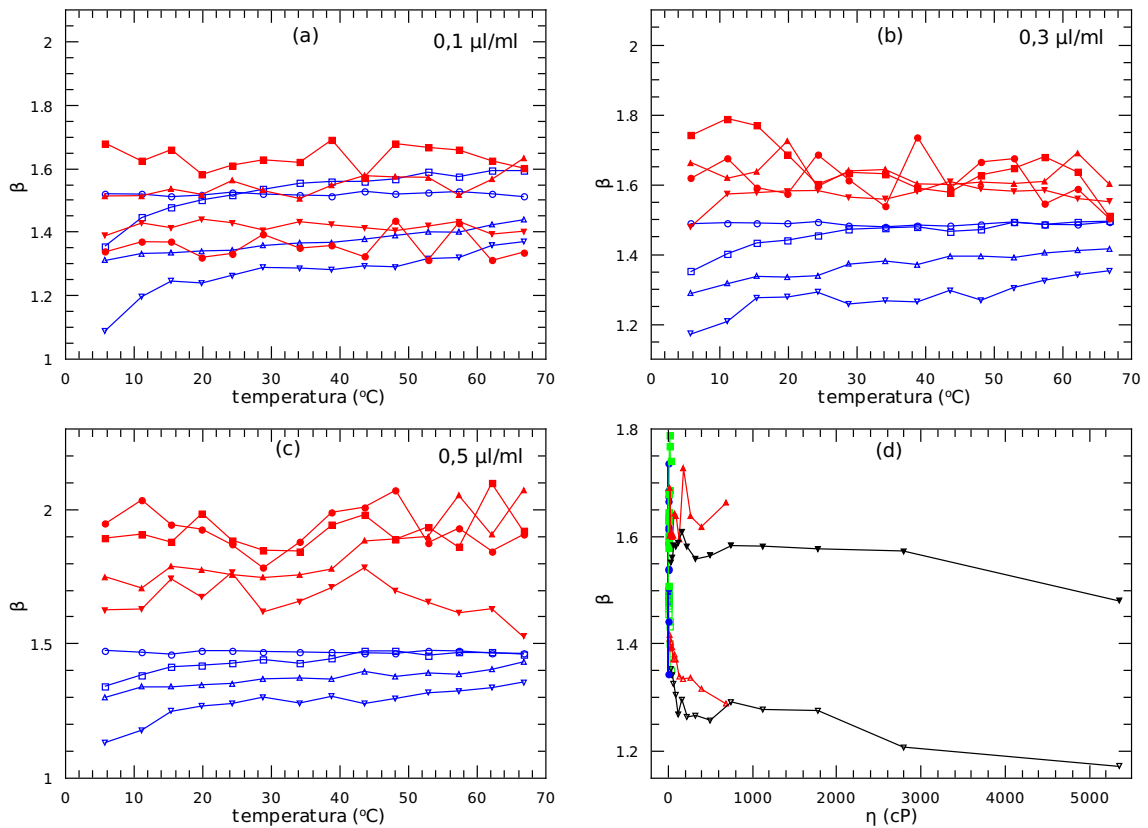
dopadas com ferrofluido na concentração de  $0,1 \mu\text{l/ml}$ , a figura 5.49b corresponde a amostras dopadas com ferrofluido na concentração de  $0,3 \mu\text{l/ml}$  e a figura 5.49c corresponde a amostras dopadas com ferrofluido na concentração de  $0,5 \mu\text{l/ml}$ . Observando essas figuras, notamos que, de fato, o efeito magneto-óptico para a rampa que elevação se processa de uma forma mais lenta. Além disso, comparando os tempos característicos com a figura 5.49d, percebemos que o efeito magneto-óptico nos dois processos ocorre de forma mais lenta quando a viscosidade do meio se torna elevada. Esse comportamento é esperado, porém, quando a viscosidade do meio diminui, os tempos característicos apresentam pouca sensibilidade a variações de temperatura, veja também, as figuras 5.21, 5.37a e 5.40a.



**FIGURA 5.49:** Comportamento dos tempos característicos para a rampa de elevação (em vermelho) e para a rampa de queda (em azul) versus temperatura. E viscosidade ( $\eta$ ) versus temperatura. As amostras utilizadas estão indicadas na tabela 4.1 e as figuras estão ordenadas, de cima para baixo, da mais viscosa (glicerina pura) para a menos viscosa (água pura).

Na figuras 5.50, apresentamos os valores do parâmetro  $\beta$  (veja equação 5.8) em função da temperatura. As curvas azuis correspondem à rampa de queda e as curvas vermelhas correspondem à rampa de elevação. As amostras utilizadas estão indicadas na tabela 4.1. A figura 5.50a corresponde a amostras dopadas com ferrofluido na concentração de 0,1  $\mu\text{l/ml}$ , a figura 5.50b corresponde a amostras dopadas com ferrofluido na concentração de 0,3  $\mu\text{l/ml}$  e a figura 5.50c corresponde a amostras dopadas com ferrofluido na concentração de 0,5  $\mu\text{l/ml}$ . Observando essas figuras, notamos que para as amostras dopadas com ferrofluido na concentração de 0,1  $\mu\text{l/ml}$  apresentam valores de  $\beta$





**FIGURA 5.50:** Comportamento do parâmetro beta versus temperatura para a rampa de elevação (em vermelho) e para a rampa de queda (em azul). E comportamento de beta versus viscosidade. Novamente, as figuras estão ordenadas, de cima para baixo, da mais viscosa (glicerina pura) para a menos viscosa (água pura).

muito próximos tanto para a rampa de queda quanto para a rampa de elevação, enquanto para as amostras dopadas com 0,3 µl/ml e 0,5 µl/ml apresentam valores mais altos para a rampa de elevação. Note, também, que os valores de  $\beta$  apresentam valores maiores para concentrações maiores de ferrofluido. E na a figura 5.50d, temos o comportamento de  $\beta$  em função da viscosidade. A curvas que apresentam valores de  $\beta$  maiores correspondem à rampa de elevação.

## CAPÍTULO 6

---

### Conclusões

---

Nesta tese, apresentamos um estudo de como pode ser caracterizado o processo de relaxação magneto-óptica em uma amostra binária composta por água e glicerina dopadas com ferrofluido em três concentrações diferentes. Realizamos um estudo de transmitância óptica de luz polarizada de amostras de água dopadas com ferrofluidos diferentes pelo método de birrefringência magnética estática. Descrevemos as principais propriedades dos fluidos magnéticos e a síntese pelo método de co-precipitação química. Ainda, foi necessário a elaboração e implantação de um sistema de aquisição de dados para tornar possível a realização das nossas medidas. De fato, baseando-se nos estudos descritos neste trabalho, chegamos a algumas conclusões que mostram-se promissoras e importantes.

Dentre as principais conclusões, citamos que a relaxação magneto-óptica é um processo de relaxação anômala e, por meio de nossos estudos, estabelecemos um método para análise desse processo. Adquirimos domínio sobre a síntese de alguns tipos fluidos magnéticos e um entendimento bastante amplo do comportamento desses materiais. Pela

primeira vez para nós, foi possível medir o tempo de queda do campo magnético pulsado de forma muito exata. Para tal, utilizamos uma simples bobina de fio, cujo resultado mostrou que o tempo de queda é de 0,61 ms, cerca de 5 vezes mais rápido que a relaxação do ferrofluido em água, que é o nosso meio menos viscoso. Com isso, podemos assumir que o campo magnético não exerce influência significativa no processo de relaxação. Ainda, observamos que ferrofluidos diferentes apresentam resultados que podem ser significativamente diferentes.

Verificamos, experimentalmente, que quanto maior for a concentração de ferrofluido no interior das amostras, maior é a anisotropia induzida por um campo magnético externo. Resultado este previsto por todos os modelos. Podemos citar, ainda, agregação de conhecimento sobre os métodos e técnicas de física experimental, sobretudo no que diz respeito à transmitância óptica de luz polarizada e medidas de viscosidade. Além disso, dominamos o uso de ferramentas computacionais para análise e tratamento de dados experimentais e, também, linguagens de programação Pascal (Delphi e Lazarus), Basic e elaboração de sistemas para captura de dados utilizando placas de aquisição disponíveis no mercado. Conhecimentos esses que são de extrema importância nos laboratórios de física experimental, em particular, para aqueles que dispõem de poucos recursos financeiros.

Do ponto de vista de originalidade, o mais importante foi estudar e caracterizar as rampas de queda (quando o campo magnético é desligado) e de elevação (quando o campo magnético é ligado) da mistura ternária (água, glicerina e ferrofluido), um material que pelo nosso conhecimento até então não tinha sido investigado. Verificamos que o processo de relaxação (rampa de queda) não segue um decaimento exponencial, mas pode ser muito bem aproximado por uma exponencial alongada para uma faixa de tempo pequena, e para tempos longos, verificamos que o processo de relaxação pode ser caracterizado por uma lei de potência. Em particular, concentramos nossa atenção na faixa de tempo regida pela exponencial alongada e identificamos as principais tendências: *i*) o tempo de relaxação

( $\tau$ ) decresce com a temperatura; *ii*)  $\beta$  está relativamente próximo de 1,5, principalmente, quando a concentração de glicerina é baixa; *iii*)  $\beta$  decresce com a viscosidade e *iv*)  $\beta$  tende a decrescer quando  $\tau$  aumenta.

Além disso, investigamos e caracterizamos a rampa de elevação que no melhor de nosso conhecimento é inédito na literatura e, neste caso, verificamos que o efeito magneto-óptico da rampa de queda e da rampa de elevação apresentam as mesmas características, ou seja, comportamento não exponencial. Para tempos pequenos o comportamento pode ser aproximado por uma função exponencial alongada, e para tempos longos notamos um comportamento tipo lei de potência. Assim, também, identificamos as principais tendências da rampa de elevação: *i*) o tempo característico de elevação ( $\tau$ ) decresce com a temperatura; *ii*)  $\beta$ , em média, está relativamente próximo de 1,7, principalmente, quando a concentração de glicerina é baixa; *iii*)  $\beta$  decresce com a viscosidade e *iv*)  $\beta$  tende a decrescer quando  $\tau$  aumenta. Neste contexto, comparamos a rampa de queda com a rampa de elevação. Verificamos que a rampa de queda é mais rápida que a rampa de elevação e os valores de  $\beta$  são mais altos para a rampa de elevação.

Entre as diversas perspectivas de estudos, está uma investigação das rampas de queda e de elevação para tempos longos e, em particular, um aprofundamento no estudo das relações entre os tempos característicos ( $\tau$ ) e a viscosidade dos meios onde os ferrofluido está disperso.

---

## Referências Bibliográficas

---

- [1] E. R. Rosenweig, *Ferrohydrodynamics* (Cambridge University Press, New York, 1985).
- [2] P. G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystal*, Second Edition (Oxford University Press, New York, 1993).
- [3] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Second Edition (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
- [4] P. A. Winsor, *Binary and multicomponent solutions of amphiphilic compounds*, *Chem. Rev.* **68**, 1-38 (1968).
- [5] I. H. Bechtold, *Cristais líquidos: um sistema complexo de simples aplicação*, *Rev. Bras. Ens. de Fís.* **27**, 333-342 (2005).
- [6] B. M. Berkovsky, V. S. Medvedev, M. S. Krakov, *Magnetic Fluids: Engineering Applications* (Oxford University Press, New York, 1993).

- 
- [7] R. G. Laughlin, *The Aqueous Phase Behavior of Surfactants. In Colloid Science*, Volume 6 (Academic Press, London, 1996).
- [8] F. Bitter, *Experiments of the nature of ferromagnetism*, Phys. Rev. **41**, 507-515 (1932).
- [9] W. C. Elmore, *The magnetization of ferromagnetic colloids*, Phys. Rev. **54**, 1092-1095 (1938).
- [10] S. S. Papell, *Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles*, US Patent 3.215.572 (1965).
- [11] R. Massart, *Magnetic fluids and process for obtaining them*, Unated States Patent **4**, 329-241 (1982).
- [12] S. Odenbach, *Colloidal Magnetic Fluids: Basics, Development and Application of Ferrofluids* (Springer, Berlin, 2009).
- [13] C. Scherer, A. M. F. Neto, *Ferrofluids: properties and applications*, Brazilian Journal of Physics. **35**, 718-727 (2005).
- [14] W. F. Brown, *Thermal fluctuations of a single-domain particle*, Phys. Rev. **130**, 1677-1686 (1963).
- [15] K. D. Machado, *Teoria do Eletromagnetismo*, Volume I (Editora UEPG, Ponta Grossa, 2002).
- [16] R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, Volume I (Oxford University Press, New York, 1993).
- [17] B. Berkovski, V. Bashtovoy, *Magnetic Fluids and Applications Handbook* (Begell House Inc., New York, 1996).

- [18] R. E. Rosensweig, *Ferrofluids compositions and process of making same*, US Patent 3.917.538 (1975).
- [19] A. O. Ivanov, *Phase separation of ionic ferrofluids*, Coll. J. **59**, 446-454 (1997).
- [20] J. -C. Bacri, R. Perzynski, *Optical properties of magnetic fluids*. Em: B. Berkovski, V. Bashtovoy, *Magnetic Fluids and Applications Handbook* (Begell House Inc., New York, 1996).
- [21] B. D. Cullity, C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials*, Second Edition (John Wiley & Sons Inc., New York, 2008)
- [22] A. T. Ngo, P. Bonville, M. P. Pileni, *Spin canting and size effects in nanoparticles of nonstoichiometric cobalt ferrite*, J. Appl. Phys. **89**, 3370-3376 (2001).
- [23] A. Fairweather, F. F. Roberts, A. J. E. Welch, *Ferrites*, Reports on Progress in Physics **15**, 142-172 (1952).
- [24] [http://en.wikipedia.org/wiki/Lauric\\_acid](http://en.wikipedia.org/wiki/Lauric_acid)  
(Acesso em 01 de setembro de 2010).
- [25] L. Fu, V. P. Dravid, D. L. Johnson, *Self-assembled (SA) bilayer molecular coating on magnetic nanoparticles*, Appl. Surf. Sci. **181**, 173-178 (2001).
- [26] L. A. García-Cerda, O. S. Rodríguez-Fernández, R. Betancourt-Galindo, R. Saldívar-Gerrero, M. A. Torres-Torres, *Síntesis y propiedades de ferrofluidos de magnetita*, Superficies y Vacíos **16**, 28-31 (2003).
- [27] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, *Eletromagnetismo*, Volume 3, Quarta Edição (L. T. C., Rio de Janeiro, 1960).
- [28] P. A. Tipler, G. Mosca, *Física para Cientista e Engenheiros*, Volume 2, Quinta Edição (L. T. C. Editora, Rio de Janeiro, 2006).

- [29] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*, 7th (expanded) edition (Cambridge University Press, Cambridge, 1999).
- [30] P. A. Santoro, *Medidas de Índice de Refração em uma Fase Nemática Calamítica*, Dissertação de Mestrado (DFI-UEM, Maringá, 2002).
- [31] N. Carlin, E. M. Szanto, W. A. Seale, F. O. Jorge, F. A. Souza, I. H. Bechtold, L. R. Gasques, *Birrefringência em placas de onda e atividade óptica*, Rev. Bras. Ens. de Fís. **27**, 349-355 (2005).
- [32] <http://en.wikipedia.org/wiki/Birefringence>  
(Acesso em 01 de setembro de 2010).
- [33] C. Rizzo, A. Rizzo, D. M. Bishop, *The Cotton-Mouton effect in gases: experiment and theory*, Int. Rev. Phys. Chem. **16**, 81-111 (1997).
- [34] A. Cotton, H. Mouton, *New optical property (magnetic birefringence) of certain non-colloidal organic liquids*, Comptes rendus hebdomadaires de la academie des sciences **145**, 229-230 (1907).
- [35] K. Butter, P. H. H. Bomans, P. M. Frederik, G. J. Vroege, A. P. Philipse, *Direct observation of dipolar chains in iron ferrofluids by cryogenic electron microscopy*, Nature Materials **2**, 88-91 (2003).
- [36] M. Xu, P. J. Ridler, *Linear dichroism and birefringence effects in magnetic fluids*, J. Appl. Phys. **82**, 326-332 (1997).
- [37] S. Taketomi, M. Ukita, M. Mizukami, H. Miyajima, S. Chikazumi, *Magneto-optical effects of magnetic fluid*, J. Phys. Soc. Jap. **56**, 3362-3374 (1987).



- [38] K. S. Neto, F. A. Bakuzis, C. P. Morais, R. A. Pereira, B. R. Azevedo, M. L. Lacava, M. G. Z. Lacava, *The influence of aggregates and relative permeability on the magnetic birefringence in ionic magnetic fluids*, J. Appl. Phys. **89**, 3362-3369 (2001).
- [39] K. S. Neto, F. A. Bakuzis, C. P. Morais, R. A. Pereira, B. R. Azevedo, M. L. Lacava, M. G. Z. Lacava, *Zero-field birefringence in magnetic fluids: temperature, particle size, and concentration dependence*, J. Appl. Phys. **87**, 2494-2502 (2000).
- [40] K. D. Machado, *Teoria do Eletromagnetismo*, Volume II (Editora UEPG, Ponta Grossa, 2002).
- [41] R.E. Rosensweig, *Heating magnetic fluid with alternating magnetic field*, J. Magn. Mater. **252**, 370-374 (2002).
- [42] <http://www.omega.com/pptst/OME-PCI-1002.html>  
(Acesso em 01 de setembro de 2010).
- [43] R. G. Larson, *The Structure and Rheology of Complex Fluids* (Oxford University Press, New York, 1999).
- [44] G. Schramm, *A Practical Approach to Rheology and Rheometry* (Haake, Germany, 1994).
- [45] [www.brookfieldengineering.com](http://www.brookfieldengineering.com)  
(Brookfield Engineering Laboratories, Inc).
- [46] <http://en.wikipedia.org/wiki/Transmittance>  
(Acesso em 01 de setembro de 2010).
- [47] S. Picoli, R. S. Mendes, L. C. Malacarne, R. P. B. Santos, *q-distributions in complex systems: a brief review*, Braz. J. Phys. **39**, 468-474 (2009).

- [48] L. C. Malacarne, R. S. Mendes, I. T. Pedron, E. K. Lenzi, *Nonlinear equation for anomalous diffusion: Unified power-law and stretched exponential exact solution*, Phys. Rev. **E63**, 030101(R) (2001).
- [49] C. Tsallis, *Possible generalization of Boltzmann-Gibbs statistics*, J. Stat. Phys. **52**, 479-487 (1988).
- [50] C. Tsallis, *Introduction to Nonextensive Statistical Mechanics-Approaching a Complex World*, First Edition (Springer, New York, 2009).
- [51] E. Becquerel, *La lumière; ses causes et ses effets*, vol. 1 (Firmin Didot, Paris, 1867).
- [52] M. N. Berberan-Santos, E. N. Bodunov, B. Valeur, *Mathematical functions for the analysis of luminescence decays with underlying distributions: 2. Becquerel (compressed hyperbola) and related decay functions*, Chem. Phys. **317**, 171-182 (2005).
- [53] F. Baldovin, C. Tsallis, B. Schulze, *Nonstandard entropy production in the standard map*, J. Phys. A, **320**, 184-192 (2003).
- [54] I. M. Laczowski, *Relaxação Magneto-Óptica em Cristais Líquidos Liotrópicos*, Dissertação de mestrado (DFI-UEM, Maringá, 2004).
- [55] P. R. G. Fernandes, H. Mukai, I. M. Laczowski, *Magneto-optical effect in lyotropic liquid crystal doped with ferrofluid*, J. Magn. Magn. Mater. **289**, 115-117 (2005).
- [56] G. Williams, D. C. Watts, *Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function*, Trans. Faraday Soc. **66**, 80-85 (1970).
- [57] R. Bohmer, K. L. Ngai, C. A. Angell, D. J. Plazek, *Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers*, J. Chem. Phys. **99**, 4201-4209 (1993).

- [58] J. Kakalios, R. A. Street, W. B. Jackson, *Stretched-exponential relaxation arising from dispersive diffusion of hydrogen in amorphous silicon*, Phys. Rev. Lett. **59**, 1037-1040 (1987).
- [59] J. Laherrere, D. Sornette, *Stretched exponential distributions in nature and economy: Fat tails with characteristic scales*, Eur. Phys. J. B **2**, 525-530 (1998).
- [60] R. Kohlrausch, Ann. Phys. (Leipzig) **12**, 393 (1847).
- [61] T. F. Nonnenmacher, *In Rheological Modeling: Thermodynamical and Statistical Approaches*, Vol. 381 in Lecture Notes in Physics, edited by J. CasasÚVázquez and D. Jou (Springer, Berlin, 1991).
- [62] W. L. Vargas, J. J. McCarthy, *Thermal expansion effects and heat conduction in granular materials*, Phys. Rev. E **76**, 041301 (2007).
- [63] V. Calandrini, V. Hamon, K. Hinsén, P. Calligari, M. C. Bellissent-Funel, G. R. Knel-ler, *Relaxation dynamics of lysozyme in solution under pressure: Combining molecular dynamics simulations and quasielastic neutron scattering*, Chem. Phys. **345**, 289-297 (2006).
- [64] D. Jamon, F. Donatini, A. Siblini, F. Royer, R. Perzynski, V. Cabuil, S. Neveu, *Experimental investigation on the magneto-optic effects of ferrofluids via dynamic measurements*, J. Magn. Magn. Mater. **321**, 1148-1154 (2009).
- [65] C. Anteneodo, A. R. Plastino, *A Dynamical thermostatting approach to nonextensive canonical ensembles*, annals of physics **225**, 250-269 (1997).
- [66] J. -C. Bacri, B. M. Heegaard, R. Perzynski, *Optical properties of ferrofluids: vorticity and viscoelastic measurements*, Braz. J. Phys. **25**, 127-134 (1995).

- [67] E. Hasmonay, A. Bee, J. -C. Bacri, R. Perzynski, *pH Effect on an ionic ferrofluid: evidence of a thixotropic magnetic phase*, J. Phys. Chem. B **103**, 6421-6428 (1999).
- [68] A. Mertelj, L. Čmok, M. Čopič, *Anomalous diffusion in ferrofluids*, Phys. Rev. E **79**, 041402 (2009).
- [69] V. Ramakrishnan and M. Raj Lakshmi, *Non-Debye relaxation in condensed matter* (World Scientific, Singapore, 1987).