

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB

INSTITUTO DE FÍSICA – IF

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**INVESTIGAÇÃO MAGNETO-ÓPTICA DE FLUIDOS MAGNÉTICOS
BIOCOMPATÍVEIS À BASE DE MAGHEMITA E FERRITA DE
COBALTO**

CLÉVER REIS STEIN

Brasília – DF, agosto de 2011

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB

INSTITUTO DE FÍSICA – IF

**INVESTIGAÇÃO MAGNETO-ÓPTICA DE FLUIDOS MAGNÉTICOS
BIOCOMPATÍVEIS À BASE DE MAGHEMITA E FERRITA DE
COBALTO**

CLÉVER REIS STEIN

ORIENTADOR: Prof. Dr. PAULO CÉSAR DE MORAIS

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. KALIL SKEFF NETO

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física como parte dos requisitos à obtenção do título de Mestre em Física.

Brasília – DF, agosto de 2011.

ATA

Aos meus amáveis pais Laurentino e Maria dos Reis pelo amor, carinho, criação e palavras de conforto. À minha filha Eduarda pela compreensão do afastamento temporário. À minha esposa Zillanda pelo companheirismo.

Agradecimento

Em primeiro lugar a Deus, criador do céu e da terra Pai celestial.

À minha amada família pelo amor, carinho, compreensão, palavras de carinho e principalmente pelo apoio em todos os momentos que eu precisei.

Ao professor orientador Paulo César de Moraes pela proposta do tema, orientação e pelas discussões no decorrer desse trabalho.

Ao professor co-orientador Kalil Skeff Neto pela paciência inicial nos trabalhos de laboratório, pelo apóio na realização das medidas, pelo apóio nos trabalhos, pela orientação, pelas discussões dos resultados, pelo apóio nos ajustes de dados e pelo companheirismo e amizade.

À minha esposa Zillanda pelo amor, compreensão, e companheirismo em todos os momentos.

À minha filha Maria Eduarda Stein pelo amor, carinho e compreensão no afastamento temporário em virtude dos estudos.

À minha mãe Maria dos Reis, por sempre me apoiar e ajudar em tudo que eu precisei, por me dar amor e carinho e ser uma mãe maravilhosa.

Ao meu pai Laurentino C. S. Stein, por me ajudar e apoiar, e ser um amigo que sempre pude contar.

Ao Fernando pelas medidas de microscopia eletrônica, por me ensinar a operar o aparelho de birrefringência, por ajudar nas dúvidas e pela amizade.

Aos colegas de curso pelo apoio nos estudos e discussões sobre os temas.

Aos professores que ministraram as disciplinas do curso.

À Sandra Patrícia de Castro secretária de Pós-Graduação pelo auxílio e pela amizade.

Ao estagiário da secretária de Pós-Graduação Thalles N. Bomfim pelo auxílio e pela amizade.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

“Uma mente que se abre para uma nova idéia nunca retorna ao seu tamanho normal.”

Albert Einstein.

Sumário

Introdução	01
Capítulo 1 – Fluidos magnéticos.....	03
1.1 – Histórico dos fluidos magnéticos	03
1.2 – Nomenclaturas dos fluidos magnéticos	04
1.2.1 – Fluido magnético iônico.....	05
1.2.2 – Fluido magnético surfactado	06
1.2.3 – Fluido magnético híbrido ou iônico-surfactado	07
1.3 – Estabilidade dos fluidos magnéticos.....	08
1.3.1 – Interação dipolar magnética	10
1.3.2 – Interação de Van der Waals	11
1.3.3 – Repulsão eletrostática	11
1.3.4 – Repulsão estérica	12
1.3.5 – Movimento Browniano e força gravitacional.....	12
1.4 – Propriedades magnéticas dos fluidos magnéticos	13
1.4.1 – Monodomínio magnético	13
1.4.2 – Formas de ordenamento magnético	15
1.4.3 – Relaxação de Néel	17
1.4.4 – Relaxação Browniana	18
1.5 – Síntese de fluidos magnéticos	19
1.5.1 – Redução de tamanho por meio de moagem	19
1.5.2 – Síntese por meio de co-precipitação	20
1.6 – Aplicações dos fluidos magnéticos.....	22
1.6.1 – Aplicações biomédicas.....	22
1.6.2 – Fluidos magnéticos biocompatíveis.....	23
1.6.3 – Aplicações industriais	24

Capítulo 2 – Técnicas experimentais utilizadas.....	25
2.1 – A técnica de microscopia eletrônica de transmissão	25
2.1.1 – Histórico da microscopia eletrônica de transmissão.....	25
2.1.2 – Conceito de microscopia eletrônica de transmissão	26
2.1.3 – Modelo para cálculo de diâmetro e dispersão	27
2.2 – A técnica de birrefringência magnética estática.....	28
2.2.1 – Fundamentos da birrefringência óptica.....	29
2.2.2 – Aparato experimental de birrefringência magnética estática	32
2.2.3 – Modelos teóricos de birrefringência magnética estática	34
Capítulo 3 – Amostras e caracterização	39
3.1 – Preparação das amostras	39
3.2 – Diâmetro e dispersões	40
3.3 – Diluições	45
3.4 – Resultados experimentais de birrefringência magnética estática	45
Capítulo 4 – Análise dos dados.....	48
4.1 – Análises dos dados de birrefringência	48
4.1.1 – Análises das amostras de ferrita de cobalto	51
4.1.2 – Análises das amostras à base de maghemita	56
Conclusões e Perspectivas	64
Referências	67

Resumo

Neste trabalho foi realizado o estudo das propriedades magneto-ópticas de fluidos magnéticos biocompatíveis à base de maghemita e ferrita de cobalto, por meio da técnica de birrefringência magnética estática, com o apoio da caracterização da morfologia desses materiais através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão. O estudo das amostras à base de ferrita de cobalto teve como foco principal analisar a influência dos diferentes processos de síntese das partículas sobre as propriedades magnéticas. O estudo das amostras à base de maghemita teve como enfoque principal avaliar o efeito da adsorção de proteína nas partículas suspensas no fluido magnético e as consequências sobre as propriedades físicas do material comparando, para diferentes diluições, o comportamento do fluido magnético com e sem proteína.

Abstract

This study was carried out with the aim to investigate the magnetic properties of biocompatible magnetic fluids based on maghemita and cobalt ferrite, using the static magnetic birefringence supported by characterization the morphology of the samples, using transmission electron microscopy. The study of samples based on cobalt ferrite was focused on the analysis the influence of different synthesis processes upon the materials' magnetic properties. The study of samples based on maghemita was developed to evaluate the effect of the adsorption of protein to the magnetic particles suspended within the magnetic fluid on the physical properties of the material and to compare the behavior for different dilutions of the magnetic fluid with and without the protein.

Lista de figuras

Figura 1.1 – Diagrama de um fluido magnético iônico: não ocorre aglomeração das partículas em virtude da repulsão eletrostática entre elas.

Figura 1.2 – Diagrama de fluido magnético surfactado: não ocorre a aglomeração das partículas em virtude da presença das moléculas do surfactante.

Figura 1.3 – Diagrama de fluido híbrido: não ocorre a aglomeração das partículas devido às duas camadas moleculares, que proporcionam a repulsão estérica e eletrostática.

Figura 1.4 – Diagrama característico de duas partículas de um fluido magnético.

Figura 1.5 – Diagrama de interação entre dipolos.

Figura 1.6 – Diagrama da variação do campo coercivo (H_{ci}) com o diâmetro da partícula. D_p é o diâmetro crítico da partícula para $H_{ci} = 0$ e D_s é o diâmetro onde ocorre a transição entre monodomínio e multidomínio magnético (CULLITY, 1972).

Figura 1.7 – Variação da coercividade com o diâmetro das partículas. São representados vários materiais (CULLITY, 1972).

Figura 1.8 – Magnetização (M) versus campo magnético aplicado (H), retratando o comportamento de materiais ferromagnéticos, superparamagnéticos e paramagnéticos sob a ação de um campo magnético externo aplicado.

Figura 1.9 – Diagrama de síntese por meio de moagem.

Figura 1.10 – Diagrama de síntese por meio de co-precipitação.

Figura 2.1 – Micrografia típica de um fluido magnético.

Figura 2.2 – Na parte (a) observa-se a imagem originada do feixe ordinário, na parte (b) apresenta-se a imagem dupla e na parte (c) observa-se a imagem originada do feixe extraordinário. (figura retirada do site da Olympus®).

Figura 2.3 – Diferentes configurações das ondas de luz ao atravessar um cristal birrefringente (figura retirada do site da Olympus®).

Figura 2.4 – Fotografia de crio-microscopia de transmissão. Na parte (a) o campo é nulo e na parte (b) o campo magnético aplicado é o de saturação (BUTTER et al., 2003).

Figura 2.5 – Diagrama do experimento de birrefringência magnética estática.

Figura 2.6 – Gráfico do sinal de birrefringência normalizado em função de H a baixos campos (SKEFF NETO et al., 2001).

Figura 2.7 – Gráfico do sinal de birrefringência normalizado em função de H e de H^2 a baixos campos, mostrando a contribuição de agregados. (SKEFF NETO et al., 2001).

Figura 3.1 – Micrografia eletrônica da amostra VHVC.

Figura 3.2 – Histograma da contagem das partículas da amostra VHVC, onde a linha sólida representa o ajuste usando a função log-normal modificada (eq. 3.1).

Figura 3.3 – Micrografia eletrônica da amostra M 143.

Figura 3.4 – Histograma da contagem das partículas da amostra M143 onde a linha sólida representa o ajuste usando a função log-normal modificada (eq. 3.1).

Figura 3.5 – Micrografia eletrônica da amostra 15h.

Figura 3.6 – Histograma da contagem das partículas da amostra 15h, onde a linha sólida representa o ajuste usando a função log-normal modificada (eq. 3.1).

Figura 3.7 – Micrografia eletrônica da amostra FMK23.

Figura 3.8 – Histograma da contagem das partículas da amostra FMK23, onde linha solida representa o usando a função log-normal modificada (eq. 3.1).

Figura 3.9 – Sinal de birrefringência das amostras VHVC, M143 e 15h.

Figura 3.10 – Sinal de birrefringência para as amostras FMK23 e FMK23 BTCl.

Figura 4.1 – Gráfico dos dados experimentais de microscopia eletrônica de transmissão, representado pelos pontos, para a amostra VHVC. A linha sólida representa o ajuste dos dados que fornece o diâmetro das partículas.

Figura 4.2 – Birrefringência magnética estática em função do campo magnético externo aplicado para a amostra VHVC, que possui concentração de $3,9 \times 10^{14}$ part./cm³. A figura apresenta as contribuições dos aglomerados para a birrefringência ($Y_p = 0$).

Figura 4.3 – Gráfico dos dados experimentais de microscopia eletrônica de transmissão, representado pelos pontos, para a amostra M 143. A linha sólida representa o ajuste dos dados, que fornece o diâmetro das partículas.

Figura 4.4 – Birrefringência magnética estática em função do campo magnético externo aplicado para a amostra M 143, que possui concentração de $5,1 \times 10^{14}$ part./cm³. A figura apresenta as contribuições para a birrefringência ($Y_p = 0$).

Figura 4.5 – Birrefringência magnética estática em função do campo magnético externo aplicado para a amostra VHVC, que possui concentração de $3,9 \times 10^{14}$ part./cm³. A figura apresenta as contribuições para a birrefringência e a função F(H).

Figura 4.6 – Birrefringência magnética estática em função do campo magnético externo aplicado para a mostra M 143, que possui concentração de $5,1 \times 10^{14}$ part./cm³. A figura apresenta as contribuições para a birrefringência e a função F(H).

Figura 4.7 – Gráfico dos dados experimentais de microscopia eletrônica de transmissão (MET), representado pelos pontos, para as amostras VHVC e M 143. As linhas sólidas representam os ajustes dos dados.

Figura 4.8 – (fig. 3.9) Sinal de birrefringência magnética estática para as amostras VHVC, 15h e M143.

Figura 4.9 – Birrefringência magnética estática em função do campo magnético externo aplicado para a amostra FMK23, com a concentração de $2,3 \times 10^{16}$ part./cm³. O gráfico mostra as contribuições para a birrefringência.

Figura 4.10 – Birrefringência magnética estática em função do campo magnético externo aplicado para a amostra FMK23 BTCl, de concentração de $2,3 \times 10^{16}$ part./cm³. O gráfico mostra as contribuições para a birrefringência.

Figura 4.11 – Birrefringência magnética estática em função do campo magnético externo aplicado para a amostra FMK23, com a concentração de $1,5 \times 10^{16}$ part./cm³. A figura mostra as respectivas contribuições para a birrefringência.

Figura 4.12 – Birrefringência magnética estática em função do campo magnético externo aplicado para a amostra FMK23 BTCl, com a concentração de $1,5 \times 10^{16}$ part./cm³. A figura mostra as respectivas contribuições para a birrefringência.

Figura 4.13 – Birrefringência magnética estática em função do campo magnético externo aplicado para a amostra FMK23, com a concentração de $5,75 \times 10^{15}$ part./cm³. A figura mostra as respectivas contribuições para a birrefringência.

Figura 4.14 – Birrefringência magnética estática em função do campo magnético externo aplicado para a amostra FMK23 BTCl, com a concentração de $5,75 \times 10^{15}$ part./cm³. A figura mostra as respectivas contribuições para a birrefringência.

Figura 4.15 – Birrefringência magnética estática em função do campo magnético externo aplicado para as amostras FMK23 e FMK23 BTCl, com concentração de $2,3 \times 10^{16}$ part./cm³. O gráfico mostra as respectivas contribuições para a birrefringência.

Figura 4.16 – Birrefringência magnética estática em função do campo magnético externo aplicado para as amostras FMK23 e FMK23 BTCl, com concentração de $1,5 \times 10^{16}$ part./cm³. O gráfico mostra as respectivas contribuições para a birrefringência.

Figura 4.17 – Birrefringência magnética estática em função do campo magnético externo aplicado para as amostras FMK23 e FMK23 BTCl, com concentração de $5,75 \times 10^{15}$ part./cm³. O gráfico mostra as respectivas contribuições para a birrefringência.

Figura 4.18 – (figura – 3.10) Sinal de birrefringência magnética estática em função do campo magnético externo aplicado para as amostras FMK23 e FMK23 BTCl. O gráfico mostra as respectivas diluições estudadas nesse trabalho.

Figura 4.19 – Diagrama da possível configuração dos aglomerados das partículas para as amostras: parte (a) FMK23; parte (b) FMK23 BTCl.

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 – Formas de ordenamento magnético

Tabela 3.1 – Característica da amostra FMK23.

Tabela 3.2 – Características fundamentais das amostras em estudo.

Introdução

Os fluidos magnéticos, também conhecidos como ferrofluidos ou colóides magnéticos, apresentam-se como uma suspensão coloidal ultra-estável onde partículas magnéticas, da ordem de poucos nanômetros (~10nm), estão dispersas em um líquido carreador, que pode ter natureza polar ou apolar. Tais características garantem a esses colóides propriedades como a viscosidade e a fluidez dos líquidos e a resposta a campos magnéticos dos sólidos, em virtude dessas atribuições esses materiais vem ganhando grande destaque no cenário científico, por serem materiais sintéticos importantes em virtude da possibilidade de aplicações tecnológicas. Dentre as possíveis aplicações as biológicas e biomédicas como carreadores de fármacos, hipertemia e agente de contraste para Ressonância Magnética Nuclear (RMN) – merecem destaque (PANKHURST et al., 2003). Para as aplicações nessas áreas um fluido magnético necessita, além de uma boa estabilidade, salinidade e pH semelhantes ao do meio em que será utilizado. Quando atendidas essas condições e apresentando uma baixa toxicidade o fluido pode ser dito biocompatível. Outra vertente de aplicações desses materiais é a industrial, sendo utilizados como: tinta magnética para código de barra e outros, mecanismo para melhorar a dissipação térmica em alto-falante (BERKOVSKI et al., 1996), dispositivo ópticos como moduladores e chaves ópticas que controlam a passagem de luz em função do campo magnético aplicado, dentre outras aplicações vigentes e possíveis especulações que existem.

Essa dissertação tem como objetivo central estudar o comportamento magneto-óptica de amostras de fluidos magnéticos biocompatíveis por meio da técnica de birrefringência magnética estática, onde esses resultados servirão para estudar a suscetibilidade magnética, entender a formação de aglomerados existente no fluido, para avaliar as propriedades que influenciam na estabilidade do fluido magnético e para auxiliar em possíveis aplicações futuras desses materiais.

Na presente pesquisa foram utilizados dois grupos de amostras, o primeiro consiste em ferrita de cobalto recoberta com ácido cítrico, onde foram investigadas as propriedades

magnéticas das amostras que possuem nanopartículas magnéticas com diâmetros e poli dispersão diferentes. O segundo grupo de amostra consiste em amostras de maghemita ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$) recoberta com DEXTRAN (FMK23), a parti dessa amostra foi adsorvido a proteína BTCL, originando outra amostra composta por DEXTRAN e BTCL (FMK23 BTCL). Possibilitando o estudo comparativo entre as duas amostras.

Esse trabalho está disposto na seguinte ordem, o capítulo 1 consiste em um resumo geral sobre os fluidos magnético, abrangido histórico, propriedades magnéticas, tipos, mecanismo de estabilidade e de atração, produção e as diversas possibilidades de aplicações desses materiais. O capítulo 2 apresenta as técnicas utilizadas no estudo das amostras desse trabalho, bem como os aparelhos e os modelos usados nos ajustes dos dados. No capítulo 3 é apresentada uma caracterização das amostras estudadas nesse trabalho. O capítulo 4 consiste na apresentação dos dados experimentais, ajuste e análise dos resultados obtidos na realização dessa pesquisa. Por fim é realizada a conclusão do trabalho e apontado as perspectivas da pesquisa.

Capítulo 1 – Fluidos magnéticos

No presente capítulo será apresentado o histórico do surgimento e uma discussão a respeito dos fluidos magnéticos, abrangendo a nomenclatura científica, aplicações biomédicas e industriais e as recentes perspectivas de utilização dos mesmos.

1.1 – Histórico dos fluidos magnéticos

Os registros das primeiras tentativas de se produzir o que hoje é conhecido como fluidos magnéticos por dispersão de partículas magnéticas em um meio carreador datam de 1779 (TOURINHO et al. 1998). Entretanto, naquele período, a suspensão obtida permanecia pouco tempo estável, cerca de algumas horas. Ao longo do tempo as técnicas de síntese foram aprimoradas, resultando em 1965 o primeiro fluido magnético ultra-estável, sendo a patente depositada por Papell. O trabalho foi desenvolvido para a NASA, fluido esse produzido com a finalidade de controlar o fluxo de combustíveis na ausência de gravidade (BERGER et al., 1999). Ainda, no final da década de 60, Rosensweig apresentou a fabricação de fluidos magnéticos à base de diversos solventes como querosene, água, fluorocarbono e ésteres. Esses fluidos eram produzidos pela suspensão de partículas de magnetita com tamanhos de 6 a 10 nm, usando o processo de moagem, sendo fluidos magnéticos similares aos usados atualmente (MORAIS; LIMA, 2006a). Com o intuito de impedir aglomeração as partículas eram revestidas com ácido oléico, que serve de dispersante (CHUNG; ESLER, 1978).

As pesquisas no sentido de produzir fluidos magnéticos a partir de nanopartículas ferrimagnéticas sintetizadas quimicamente tiveram começo no início da década de 70, resultando num processo mais eficiente qualitativamente e quantitativamente. Khalafalla e Reimers, em 1973, sugeriram um procedimento químico de produção de fluidos magnéticos surfactados à base de magnetita (Fe_3O_4), sendo essa recoberta com ácido oléico. Massart

propôs, no fim da década de 70, um método inovador de preparação de fluidos magnéticos iônicos por síntese química. Esse consistia na síntese química de nanopartículas dispersas em um solvente polar, ou seja, um meio aquoso, sem a necessidade de surfactante (MASSART, 1982). No entanto, em virtude da oxidação, ocorreu um problema de estabilidade química. Com isso, a magnetita sintética se alterava para maghemita ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$). No ano de 1987, Cabuil (CABUIL, 1987), forçou a oxidação da magnetita em maghemita, resultando na produção de fluidos magnéticos iônicos mais estáveis. Tourinho e colaboradores utilizaram a técnica de elaboração de fluidos magnéticos, resultando na síntese química de novos fluidos magnéticos iônicos à base de ferritas do tipo espinélio (TOURINHO et al., 1998), sendo esses fluidos fabricados na Universidade de Brasília (UnB). O conhecimento da física fundamental envolvendo esses materiais vem alcançando patamares científicos satisfatórios, tanto no mecanismo de produção quanto nas possibilidades de aplicação.

1.2 – Nomenclaturas dos fluidos magnéticos

Os fluidos magnéticos, igualmente conhecidos como ferrofluidos ou colóides magnéticos, consistem em suspensões coloidais estáveis contendo partículas magnéticas nanométricas suspensas em fluidos carreadores e com superfícies revestidas ou modificadas, para evitar a agregação das mesmas. O meio onde as partículas são imersas pode ser solvente orgânico ou inorgânico. Em fluidos magnéticos estáveis não se deve observar aglomeração de partículas e ou separação de fases sob a atuação dos agentes externos, como temperatura, gravidade, campo magnético, etc. (MORAIS et al., 2005a).

Os fluidos magnéticos são constituídos por uma fase dispersa, sólida, homogeneamente difundida em uma fase dispersante, líquida, de natureza polar (água), ou apolar (hexano, benzeno, óleos minerais e vegetais), (OLIVEIRA et al., 2006). As nanopartículas magnéticas que se encontram nas suspensões coloidais possuem uma concentração que se encontra no intervalo de 10^{15} e 10^{17} partícula/cm³.

Uma partícula de material ferromagnético ou ferrimagnético possui um tamanho crítico, abaixo do qual ela consiste de um único domínio e atua como magneto permanente (TARTAJ et al., 2003). O diâmetro crítico de partículas magnéticas esféricas foi estimado por Kittel, sendo de aproximadamente 15nm (KITTEL, 1948).

A característica fundamental dos fluidos magnéticos é que esses materiais apresentam a fluidez dos líquidos conjugado com as características magnéticas dos sólidos. Assim, as influências mútuas entre as partículas magnéticas e o fluido carreador apresentam-se como um sistema homogêneo. Com isso, sob a influência de um gradiente de campo magnético o fluido se desloca homoganeamente como um todo e não exclusivamente as partículas (LACAVA, 2006).

Os fluidos magnéticos são identificados como iônicos, surfactados e híbrido, sendo diferente o processo de fabricação para cada tipo de fluido e a estabilidade é alcançada pelas forças das interações, particulares para cada caso.

1.2.1 – Fluido magnético iônico

Os fluidos magnéticos iônicos apresentam uma densidade de cargas elétrica na superfície das partículas magnéticas. A densidade de carga é estabelecida a partir de reações ácido-base ligada à superfície das partículas magnéticas que compõem o fluido. Usualmente, o meio utilizado como carreador é a água, sendo que o pH da solução pode variar entre 2 a 12, estabelecendo a densidade e o sinal da carga que se encontra na superfície da nanopartícula (FANYAO; MORAIS, 2000). A repulsão eletrostática que ocorre entre as partículas é que proporciona a estabilidade coloidal nos fluidos magnéticos iônicos e isso se dá em virtude da existência da densidade de carga elétrica formada na superfície das partículas magnéticas e da possibilidade de modulação da mesma. No caso dos fluidos magnéticos iônicos a densidade de carga superficial junto com a força iônica do líquido precisam ser cuidadosamente controladas para que a repulsão eletrostática contrabalance a atração dipolar magnética que contribui para o processo de precipitação do fluido.

Em meio aquoso os fluidos magnéticos iônicos com baixo pH apresentam densidade de carga positiva; isso acontece em virtude da transferência de prótons do meio para a superfície da nanopartícula. Já nos fluidos magnéticos iônicos que apresenta pH alto, surge uma densidade de carga negativa na superfície da nanopartícula, fazendo com que ocorra uma transferência de prótons da superfície da nanopartícula para o meio aquoso, deixando átomos de oxigênio carregados negativamente na superfície da nanopartícula (MORAIS et al., 2006b), conforme apresentado na figura seguinte.

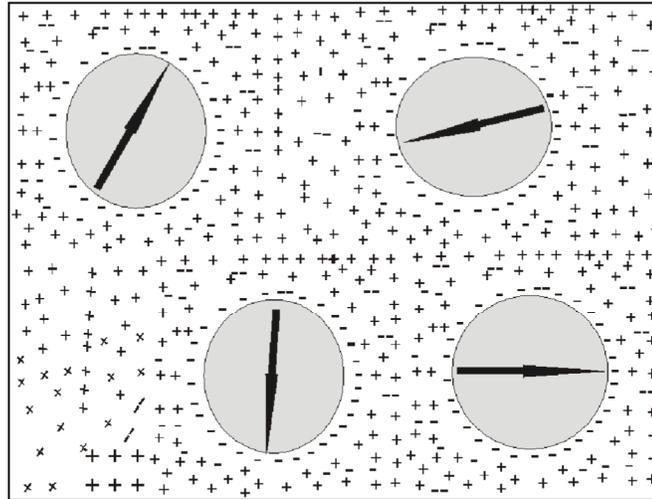


Figura 1.1 – Diagrama de um fluido magnético iônico: não ocorre aglomeração das partículas em virtude da repulsão eletrostática entre elas.

1.2.2 – Fluido magnético surfactado

Historicamente, os primeiros fluidos magnéticos a serem produzidos foram os surfactados. A expressão surfactado é trazida do inglês surfactant, procedente das palavras Surface Active Agente – Agente Ativo de Superfície.

Nos fluidos magnéticos surfactados a superfície das partículas magnéticas é envolvida por uma camada molecular surfactante, que possui espessura da ordem de 1 a 3 nm, envolvendo a superfície da partícula e proporcionando uma repulsão entre elas. Essa estrutura cria uma barreira mecânica que previne a aglomeração e proporciona a estabilidade do fluido. Os materiais surfactantes consistem em moléculas que apresentam duas regiões bem definidas, sendo uma solúvel em óleo, hidrofóbica que é a parte apolar, e outra que é solúvel em água, hidrofílica sendo a parte polar. A compatibilidade ocorre com a parte apolar quando os líquidos dispersantes são hidrocarbonetos. A parte polar consiste habitualmente de grupos funcionais que interagem intensamente com a água, merecendo destaque os grupos hidroxílicos, carboxílicos e aminos. Geralmente a parte polar é direcionada para a superfície da nanopartícula permanecendo a parte apolar direcionada para o solvente. A figura seguinte representa o diagrama de um fluido surfactado.

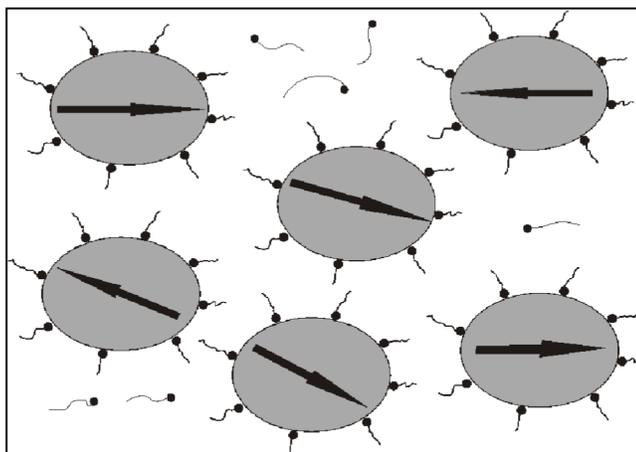


Figura 1.2 – Diagrama de fluido magnético surfactado: não ocorre a aglomeração das partículas em virtude da presença das moléculas do surfactante.

Fluidos magnéticos surfactados oferecem muitas vantagens, na maioria das vezes são mais estáveis, podem ser filtrados, secos, e re-dissolvidos e mesmo assim conservar as características de dispersão. Outra vantagem é que a camada surfactante exerce influência nas particularidades como solubilidade, tamanho e estrutura (RODRIGUEZ, 2003). Em virtude dos fluidos magnéticos surfactados utilizar solventes que possuem ponto de ebulição alto, eles se tornam os mais empregados para as aplicações industriais, pois permitem a fabricação de fluidos estáveis em função da temperatura, uma vez que essa é uma das condições fundamentais para serem utilizados em aplicações industriais.

1.2.3 – Fluido magnético híbrido ou iônico-surfactado

Os fluidos magnéticos híbridos apresentam uma cobertura molecular, com grupos funcionais ionizáveis e voltados para o solvente, tipicamente aquoso. Em determinada faixa de pH esses grupos são ionizados, promovendo a repulsão eletrostática entre partículas. Adicionalmente, os fluidos magnéticos surfactados apresentam a repulsão estérica entre partículas. Com a realização desse artifício o fluido apresentará dois mecanismos de repulsão diferentes; o eletrostático e o estérico, o primeiro se dá em virtude da densidade superficial de cargas e o segundo devidos às moléculas (OLIVEIRA, 2009), conforme representado na figura seguinte.

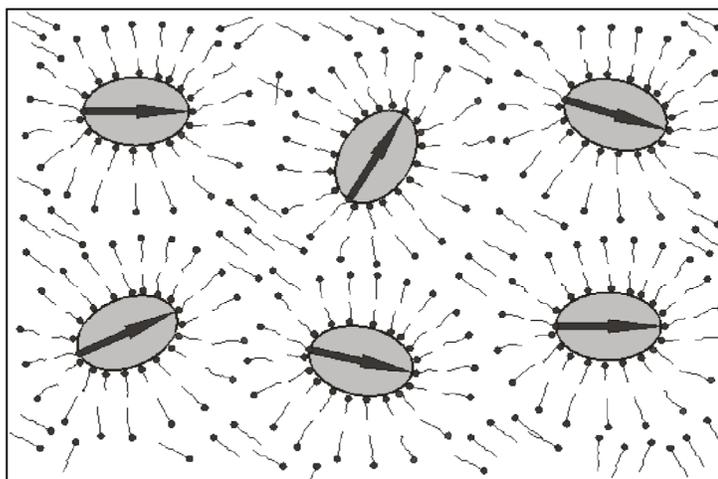


Figura 1.3 – Diagrama de fluido híbrido: não ocorre a aglomeração das partículas devido às duas camadas moleculares, que proporcionam a repulsão estérica e eletrostática.

Esses fluidos apresentam um grau de estabilidade maior, que acontece devido à maior repulsão e afinidade com meios polares; em razão disso os fluidos magnéticos híbridos vêm ocupando um lugar de destaque na área de pesquisa de nanotecnologia.

1.3 – Estabilidade dos fluidos magnéticos

Com o propósito de fabricar um fluido magnético homogêneo e estável é preciso estabilizar as diversas interações que operam entre as partículas e as influências mútuas das mesmas com as moléculas do meio carreador. A estabilidade coloidal é uma das particularidades primordial de um fluido magnético, relacionada à permanência das nanopartículas em suspensão como se fossem objetos isolados, prevenindo a aglomeração e conseqüentemente a precipitação (MORAIS et al. 2000).

Para que um fluido magnético seja considerado estável é necessário que as partículas que o constitui se mantenham em suspensão durante um longo tempo; a estabilidade de um fluido magnético é de extrema importância para possibilitar alguma aplicabilidade tecnológica. A estabilidade consiste no efeito de um equilíbrio entre as interações das partículas com o meio carreador e as interações partícula-partícula. Assim, conseguir produzir um fluido magnético que apresenta uma ultra-estabilidade consiste no grande desafio para aplicações bem sucedidas do mesmo. Ressaltando esses parâmetros o fluido oferecerá

atributos adequados que proporcionará aplicações tecnológicas bem sucedidas, que podem ter vertentes biológicas ou industriais.

As interações intrínsecas em um fluido magnético determinam a sua estabilidade. Dentre elas a interação dipolar magnética e a interação de Van der Waals tendem a atrair as partículas. As principais interações extrínsecas que tendem a desestabilizar os fluidos magnéticos são: o campo gravitacional e a temperatura. Sendo essas as principais interações atrativas (interações que atuam contra a estabilidade) a ser compensadas para alcançar a estabilidade coloidal e o equilíbrio entre as interações atrativas e repulsivas, e com isso evitar a aglomeração entre as nanopartículas magnéticas. As interações repulsivas estérica, eletrostática e o movimento térmico das nanopartículas conhecido como movimento Browniano, compensam as interações atrativas (OLIVEIRA et al., 2006). No fluido magnético surfactado, a repulsão estérica é a principal responsável pela estabilidade coloidal. Nos fluidos magnéticos iônicos, a estabilidade é alcançada por meio da repulsão eletrostática (MORAIS, et al., 2000). O tamanho das nanopartículas magnéticas influencia na estabilidade coloidal do fluido magnético e nas propriedades magnéticas do fluido. É de fundamental importância que as partículas magnéticas sejam pequenas e quimicamente estáveis para ficarem suspensa no líquido. Com isso o fluido magnético permanece estável, de maneira que o movimento Browniano contribua contra a tendência de precipitação e aglomeração das partículas do fluido. A representação básica de duas partículas magnéticas no sistema fluido magnético está apresentada na figura seguinte.

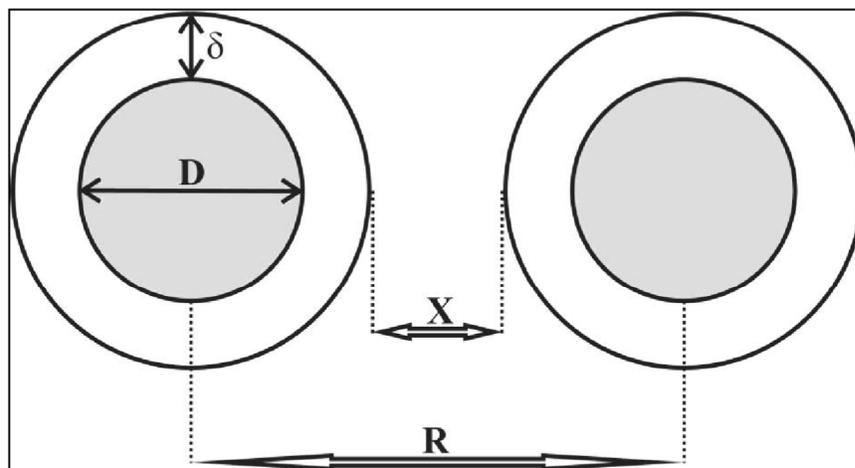


Figura 1.4 – Diagrama característico de duas partículas de um fluido magnético.

Na figura 1.4 δ representa a espessura da camada protetora, iônica ou molecular, D é o diâmetro da partícula, X é a menor distância entre as superfícies interagentes e R e a distância centro a centro entre duas partículas interagentes.

As principais interações que produzem a estabilidade coloidal dos fluidos magnéticos consistem nas atrativas, do tipo dipolar (E_D) e de Van der Waals (E_{VDW}) e as repulsivas, do tipo eletrostática (E_{EL}) e estérica (E_{ES}). Estas interações estão descritas a seguir.

1.3.1 – Interação dipolar magnética

A interação dipolar magnética (E_D) entre duas nanopartículas ocorre devido a magnetização espontânea, sendo essa energia relacionada com a posição e com a orientação dos momentos de dipolos magnéticos $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$ separados pela distância R , de centro a centro, conforme representado na figura 1.5.

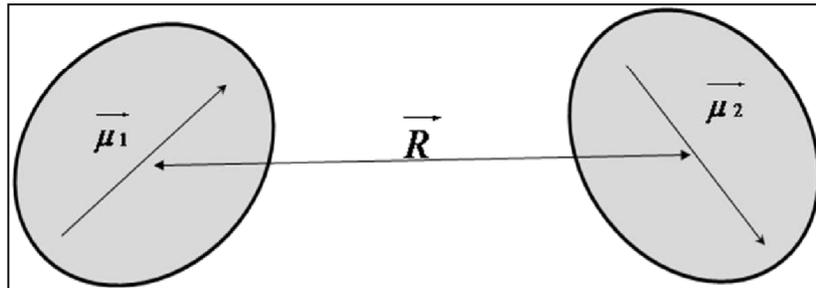


Figura 1.5 – Diagrama de interação entre dipolos.

Essa interação é representada pela expressão:

$$E_D = \frac{1}{4\pi\mu_0} \left[\frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{R^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{R})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{R})}{R^5} \right] \quad (1.1)$$

Onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, sendo seu valor dado por ($\mu_0 = 4\pi 10^{-7}$) weber/A.m, $\vec{\mu}_j$ ($j = 1, 2$) o momento magnético associado a cada partícula cujo módulo é dado por $\mu_j = \mu_0 \pi M_s^j D_s^3 / 6$ weber.m, onde M_s^j é a magnetização de saturação e D_j o diâmetro da nanopartícula (ROSENSWEIG, 1985). Em decorrência dessa formulação o valor de maior energia de interação entre duas partículas ocorre quando seus momentos estão alinhados.

Considerando-se partículas idênticas têm-se os seguintes valores: $\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 = \mu^2$ e $(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{R}) \cdot (\vec{\mu}_2 \cdot \vec{R}) = R^2 \mu^2$. Assim, a energia de interação dipolar máxima é dada por:

$$E_{max} = \frac{1}{4\pi\mu_0} \left(-\frac{2\mu^2}{R^3} \right) \quad (1.2)$$

1.3.2 – Interação de Van der Waals

A interação de Van de Waals decorre da flutuação da energia dipolo–dipolo elétrico. A energia produzida pela interação atrativa de Van der Waals entre partícula esférica iguais é descrita por:

$$E_{VDW} = -\frac{A}{6} \left[\frac{2}{s^2-4} + \frac{2}{s^2} + \ln\left(\frac{s^2-4}{s^2}\right) \right] \quad (1.3)$$

Onde A é a constante de Hamaker, que está relacionada às propriedades da partícula e do solvente na qual a mesma está suspensa, com intensidade tipicamente da ordem de 10^{-19} N.m para o Fe, Fe₂O₃ ou Fe₃O₄ em hidrocarbonetos. Na equação 1.3 $S = 2X/D + 2$, sendo D o diâmetro da nanopartícula e X a menor distância entre as superfícies das nanopartículas intera-gentes (ROSENSWEIG, 1985).

1.3.3 – Repulsão eletrostática

A repulsão eletrostática possui uma energia associada a duas partículas esféricas idênticas com densidade superficial de carga ρ , em um solvente iônico com constante dielétrica ϵ e força iônica F_k dada por:

$$F_k = \sum_i n_i Z_i^2 \quad (1.4)$$

Sendo n_i a concentração de íons de carga Z dispersos no solvente (BOCKRIS; KHAN, 1993). A energia eletrostática é descrita por:

$$E_{EL} = \frac{\pi \rho^2 D^4}{4 \epsilon R} \exp\left(-\frac{R}{\lambda_{BK}}\right) \quad (1.5)$$

Sendo $\lambda_{BK} = 2 \times 10^3 N_A e^2 F_k / \epsilon k_B T$, onde e é a carga elementar, N_A o número de Avogadro, T a temperatura absoluta, k_B a constante de Boltzmann e R a distância centro a centro entre as partículas interagentes. Quando a repulsão estérica é a responsável pela estabilidade coloidal, ou seja, compensar as forças de Van de Waals e de dipolo magnético, o fluido é classificado como surfactado. Porém, quando a interação eletrostática é a responsável pela estabilidade coloidal o fluido é denominado iônico.

1.3.4 – Repulsão estérica

Tratando-se dos fluidos magnéticos surfactados a energia por unidade de área (E_{ES}) devido à interação estérica entre duas partículas esféricas idênticas é descrita por:

$$E_{ES} = 2 \pi D^2 \xi \left[2 - \frac{s}{t} \ln\left(\frac{2+2t}{s}\right) - \frac{s-2}{t} \right] (k_B T) \quad (1.6)$$

Sendo ξ a densidade superficial de moléculas adsorvidas na superfície da nanopartícula, denominada coeficiente de grafting, com valores típicos entre 10^{15} e 10^{18} ligante/m² e $t = 2\delta/D$, sendo δ a espessura da camada molecular na superfície da nanopartícula (ROSENSWEIG, 1985).

1.3.5 – Movimento Browniano e força gravitacional

A atuação da força gravitacional sobre as partículas que compõem o fluido magnético contribui para a precipitação do mesmo. Para que isso não ocorra é indispensável que o tamanho das partículas seja pequeno o bastante para que o movimento Browniano promova sua disseminação no meio carreador. Considerando as nanopartículas magnéticas do fluido como perfeitamente esféricas e com diâmetro D , para que as mesmas fiquem dispersas em um meio líquido com viscosidade η , o diâmetro médio delas deve ser dado por:

$$D \leq \sqrt[7]{\frac{\eta^2 k_B T}{\rho_s (\Delta\rho)^2 g^2}} \quad (1.7)$$

Onde η é a viscosidade do fluido g a aceleração gravitacional, ρ_s a densidade da partícula e $\Delta\rho$ a diferença das densidades da partícula e do fluido ($\Delta\rho = \rho_s - \rho_l$) (SHILIOMIS, 1974).

1.4 – Propriedades magnéticas dos fluidos magnéticos

A produção de ferritas pelo método de síntese por co-precipitação química resulta em substâncias ferrimagnéticas de estrutura cristalina do tipo espinélio cúbico, sendo caracterizadas por uma magnetização espontânea, que advém da contribuição de duas sub-redes ordenadas ferromagneticamente. As principais propriedades desse material serão descritas em seguida.

1.4.1 – Monodomínio magnético

As regiões de um sólido onde os momentos magnéticos dos átomos apontam em uma direção fixa são denominadas domínios magnéticos. Se por ventura todos os momentos magnéticos de um material estivessem dirigidos em uma mesma direção seria preciso uma energia magnética expressiva para sustentar a sua organização. Com isso, esses materiais tendem a se arranjar em domínios com direções distintas de alinhamento; dessa forma a energia do sistema é minimizada. Essas divisões são realizadas por intermédio de paredes de domínio, que consistem em regiões de transição da direção dos momentos de dois domínios que se encontram adjacentes (ROSENWEIG, 1997). Quando uma partícula magnética é muito pequena isso pode ocasionar um volume insuficiente para suportar uma parede, que é de aproximadamente 100 átomos, ou ser preciso uma energia com um alto valor para o surgimento da divisão em domínios, o que não compensaria a redução de energia proveniente desse processo. Neste caso, em virtude da inviabilidade da produção de multidomínios, todos os momentos magnéticos das partículas encontram-se na mesma direção, tendo assim um monodomínio magnético (McCURRIE, 1994).

A figura 1.6 ilustra o ponto de transição entre monodomínio e multidomínio magnético.

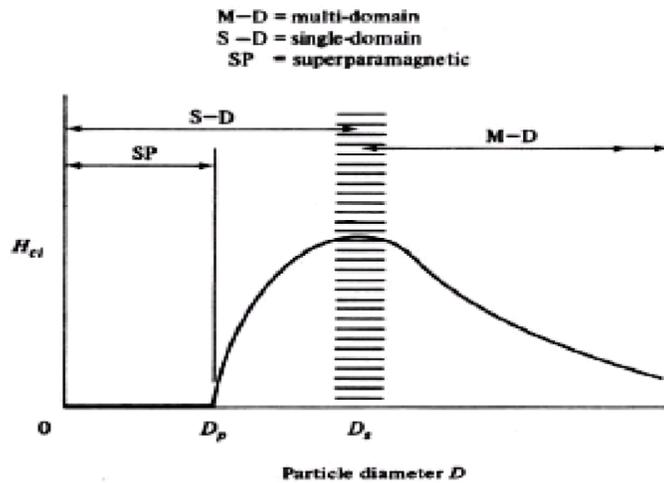


Figura 1.6 – Diagrama da variação do campo coercivo (H_{ci}) com o diâmetro da partícula. D_p é o diâmetro crítico da partícula para $H_{ci} = 0$ e D_s é o diâmetro onde ocorre a transição entre monodomínio e multidomínio magnético (CULLITY, 1972).

O comportamento magnético das partículas é fortemente influenciado pelo seu diâmetro. A intensidade do campo coercitivo das partículas varia com o diâmetro. A figura 1.7 ilustra a intensidade do coercitivo intrínseco (H_{ci}) com o diâmetro das partículas, para vários materiais.

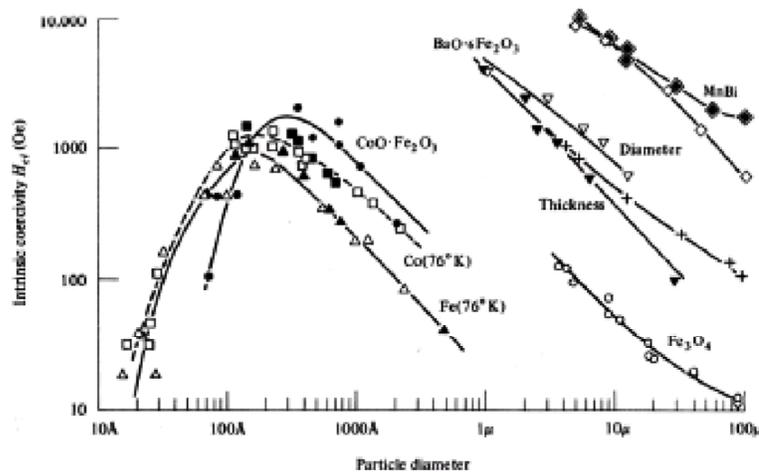


Figura 1.7 – Variação da coercividade com o diâmetro das partículas. São representados vários materiais (CULLITY, 1972).

1.4.2 – Formas de ordenamento magnético

Os sólidos como um todo apresentam diversas configurações de ordenamento magnético; essas diferenças ocorrem em virtude da orientação e da magnitude dos momentos magnéticos em um mesmo domínio. As diferentes formas de ordenamento magnético são denominadas ferromagnético, antiferromagnético, ferrimagnético, paramagnético e diamagnético.

Tabela 1.1 – Formas de ordenamento magnético

Ordenamento	Alinhamento dos spins	Descrição
Ferromagnético	↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑	Momentos magnéticos de mesma magnitude e alinhados paralelamente em um mesmo domínio. Momento magnético total não nulo.
Antiferromagnético	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓	Momentos magnéticos de mesma magnitude que se alinham antiparalelamente em um mesmo domínio. Momento magnético total nulo.
Ferrimagnético	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓	Momentos magnéticos de magnitude distinta alinhados antiparalelamente. Momento magnético total não nulo.
Paramagnético	Aleatória	Orientação randômica dos momentos magnéticos que tendem a se alinhar paralelamente a um campo externo aplicado.
Diamagnético	Aleatória	Orientação aleatória dos momentos magnéticos que tendem a se alinhar antiparalelo a direção de um campo externo aplicado. Forma mais fraca de ordenamento.

O primeiro a estudar e introduzir o conceito de superparamagnetismo, presente na teoria dos colóides magnéticos, foi Bean (BEAN, 1955). O superparamagnetismo está presente no comportamento das partículas magnéticas nanométricas, que apresentam monodomínio magnético, possuindo um momento magnético de cerca de $1000 \mu_B$, justificando o nome de superparamagnetismo.

As partículas magnéticas que possuem dimensões nanométrica, quando submetidas a campo magnético, reage de maneira particular, sendo o comportamento denominado superparamagnético (CUI; REN, 2008). Este comportamento acontece em virtude do momento magnético total ($\mu \cong 10^3 \mu_B$), que se encontra entre o paramagnético ($\mu \cong 10 \mu_B$) e o ferromagnético ($\mu \cong 10^4 \mu_B$), sendo μ_B o magnéton de Bohr ($\mu_B = 9,2710^{-24} \text{ J/T}$). A figura 1.8 mostra a magnetização versus o campo magnético aplicado, para o ferromagnetismo, superparamagnetismo e o paramagnetismo.

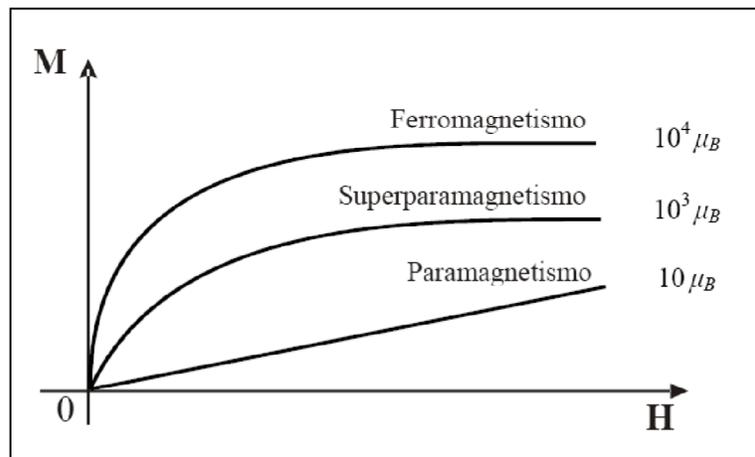


Figura 1.8 – Magnetização (M) versus campo magnético aplicado (H), retratando o comportamento de materiais ferromagnéticos, superparamagnéticos e paramagnéticos sob a ação de um campo magnético externo aplicado.

Um colóide magnético é composto por partículas magnéticas que apresentam polidispersão em diâmetros. Devido a esse fato, no fluido pode haver partículas não superparamagnéticas dispersas, porém, o fluido magnético ainda pode apresentar o comportamento superparamagnético. Isso ocorre devido ao fato de que partículas suspensas em um líquido carreador têm a capacidade de girar facilmente em virtude da agitação térmica, que consiste no movimento Browniano. Note que esse comportamento é similar ao de um gás paramagnético.

Para descrever o comportamento magnético de um fluido magnético, formado por nanopartículas magnéticas em suspensão, é preciso considerar dois processos de relaxação essenciais; a relaxação de Néel e a rotação Browniana (BACRI, et al., 1986).

1.4.3 – Relaxação de Néel

A relaxação de Néel é relacionada com a flutuação térmica do momento magnético da partícula; esse processo acontece com partículas de monodomínio magnético, ainda que não esteja na presença de um campo magnético. Uma partícula monodomínio possui uma energia de anisotropia magnética proporcional ao seu volume V , sendo que a barreira de energia associada à anisotropia uniaxial é igual a KV , sendo K a constante de anisotropia magnética. Com isso, a energia magnetocristalina para uma partícula monodomínio com anisotropia uniaxial é descrita por:

$$E_K = KV \text{sen}^2\theta \quad (1.8)$$

Sendo θ o ângulo entre o momento magnético e o eixo de fácil magnetização da partícula. Quando um campo magnético H é aplicado na direção do eixo de fácil magnetização a energia da partícula passa a ser:

$$E_K = KV \text{sen}^2\theta - \mu H \text{cos}\theta \quad (1.9)$$

Se o campo magnético aplicado for nulo o potencial é simétrico e os momentos apresentarão a configuração paralela ou antiparalela para os mínimos de energia.

A modificação na orientação do momento magnético está relacionada com a temperatura T e o volume V da partícula. Mecanismo este, termicamente ativado, é descrito pelo tempo de relaxação τ do momento magnético da nanopartícula (KNOBEL, 2000), dado por:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (1.10)$$

Sendo τ_0 o fator pré-exponencial da ordem de 10^{-9} a 10^{-10} s. Esta fórmula descreve a relaxação de Néel (MORAIS et al 1997). Com isso, esse fenômeno está relacionado com o tempo de relaxação do momento magnético da partícula. A certa temperatura T; a partícula será dita superparamagnética, se o tempo de relaxação do momento magnético da partícula for menor do que o tempo utilizado para efetuar uma medida experimental t_m ($\tau < t_m$). A partícula será dita bloqueada, se o tempo gasto para realizar a medida for menor do que o tempo de relaxação do momento magnético da partícula ($\tau > t_m$).

Para uma partícula uniaxial, que seja estudada por técnica que apresenta tempo de medida em torno de 100s o volume crítico é dado por:

$$V_c = \frac{25k_B T}{K} \quad (1.11)$$

A temperatura de bloqueio é dada por:

$$T_B = \frac{KV_c}{25k_B} \quad (1.12)$$

T_B depende da barreira de energia $\Delta E = KV$.

Quando o processo de medida experimental obedece à desigualdade $t_m > \tau$, a magnetização da amostra comporta-se superparamagneticamente, obedecendo a uma função de Langevin dependente da temperatura e do campo, dado por:

$$L(x) = \coth(x) - \left(\frac{1}{x}\right) \quad (1.13)$$

Com $x = \frac{\mu H}{k_B T}$ (BEAN; LIVINGSTON, 1959). Originada pela orientação média entre os momentos magnéticos das partículas e o campo magnético aplicado.

1.4.4 – Relaxação Browniana

No processo de relaxação Browniana, dito superparamagnetismo extrínscico, considera-se uma suspensão de monodomínios e o alinhamento do momento magnético fixo na direção

do eixo de fácil magnetização, não tendo liberdade para se mover. Assim, a orientação dos momentos das partículas como um todo, e a relaxação dos mesmos, está relacionada com o movimento Browniano, que depende da viscosidade do fluido. Com isso o processo de desalinhamento ocorre devido à agitação térmica, caracterizando deste modo o superparamagnetismo extrínseco.

Nesse mecanismo, o tempo peculiar de difusão desse tipo de relaxação (rotacional browniano) é descrito por:

$$\tau_B = \frac{3V_H\eta}{k_B T} \quad (1.14)$$

Onde η é a viscosidade do líquido carreador e V_H o volume hidrodinâmico da partícula, ou seja, o volume físico acrescido da camada adsorvida à partícula (MORAIS et al., 1997).

1.5 – Síntese de fluidos magnéticos

Nas últimas décadas muitos métodos de produção de fluidos magnéticos foram desenvolvidos e aperfeiçoados, dentre os quais se destacam a redução de tamanho por meio de moagem de partículas micrométricas, microemulsão, deposição de vapor, aerosol, co-precipitação, dentre outras. Nos dias atuais a técnica mais utilizada é a co-precipitação, isso se deve às muitas vantagens oferecidas por esse processo incluindo o baixo custo e curto tempo de preparo. Por essas razões no presente trabalho será dada ênfase a essa técnica e à técnica de redução de tamanho por meio de moagem, em virtude da sua importância histórica para o desenvolvimento dos fluidos magnéticos.

1.5.1 – Redução de tamanho por meio de moagem

O método de redução de tamanho por meio de moagem foi desenvolvido por Pappel (PAPELL, 1965). Esse processo consiste na moagem de partículas magnéticas micrométricas, sendo as partículas magnéticas da ordem de alguns micros. As micropartículas são colocadas

para moer junto com o surfactante e o solvente durante um longo período, de aproximadamente 1000h. Esse processo é mantido até que as partículas atinjam o diâmetro médio da ordem de dezenas de nanômetros. Posteriormente ao processo de moagem as partículas são submetidas ao processo de centrifugação. Com isso, obtêm-se partículas com diâmetro da ordem de 10 nm (ROSENSWEIG, 1997). O processo de moagem está representado no diagrama a seguir:

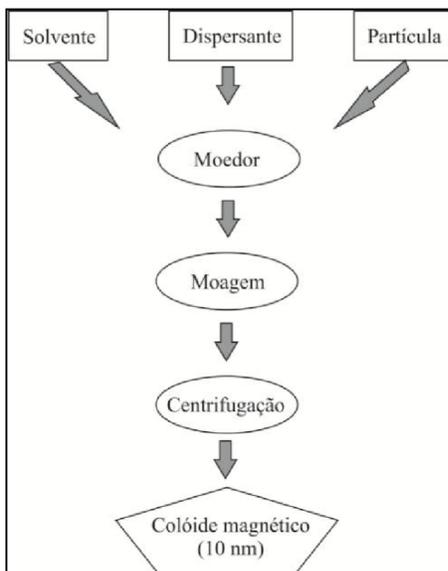


Figura 1.9 – Diagrama de síntese por meio de moagem.

O método de moagem não é mais utilizado nos dias atuais em virtude do longo tempo gasto na produção, no alto valor de dispersão do diâmetro médio das partículas e do grande volume de solvente e surfactante utilizados no processo.

1.5.2 – Síntese por meio de co-precipitação

Em 1982 Masart (MASSART, 1982) desenvolveu a co-precipitação de nanopartículas magnéticas para produção de fluidos em meios iônicos; método amplamente utilizado até os dias atuais devido ao seu baixo custo, curto tempo de preparação e permitindo um maior controle sobre a dispersão dos diâmetros em comparação com o método de moagem.

Esse processo de síntese consiste na precipitação de sal de Fe^{3+} e sal de um metal divalente M^{2+} , que pode ser Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , em meio alcalino aquoso, utilizando diferentes bases como, por exemplo, NaOH . A reação é realizada combinando esses elementos de forma estequiométrica e aquecendo a solução até atingir a temperatura de cerca de 100°C , ao mesmo tempo em que é agitada por um misturador. Em virtude do excesso de OH^- as superfícies das partículas ficam carregadas negativamente. Com o propósito de diminuir a dispersão do diâmetro das partículas, a solução é centrifugada, lavada, e tratada com ácido nítrico (HNO_3). Com isso os grãos menores e os resíduos do processo anterior são excluídos e as superfícies dos grãos ficam protonadas.

Neste momento decide-se o fluido produzido vai ser iônico (disperso em meio ácido ou básico) ou surfactado (disperso em ácido oléico ou ácido cítrico), sendo em seguida regulado o pH e a salinidade desejados (MASSART, 1995). Para dispersar as partículas em $\text{pH} > 7$ basta adicionar base à solução até que a carga da superfície seja invertida. Para peptizá-las em meio ácido deve ser realizado um tratamento da superfície para que não ocorra dissolução; esse é um método empírico denominado passivação, onde as ferritas de metais de transição são óxidos básicos (MELO, 2004). O processo de síntese por meio de co-precipitação está representado no diagrama a seguir:

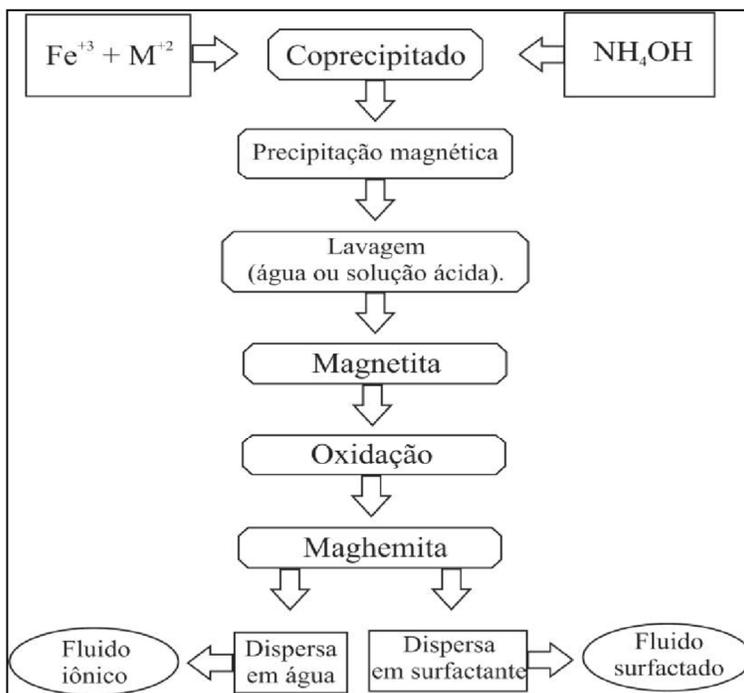


Figura 1.10 – Diagrama de síntese por meio de co-precipitação.

1.6 – Aplicações dos fluidos magnéticos

Mais recentemente a pesquisa sobre os fluidos magnéticos ganhou grande importância no meio científico, em virtude de ter várias direções de pesquisa e futuro promissor nas diversas possibilidades de aplicação.

1.6.1 – Aplicações biomédicas

A possibilidade de manuseio e controle dos fluidos magnéticos através da utilização de um gradiente de campo magnético externo abriu inúmeras vertentes de aplicações de novos experimentos em mecânica e hidrodinâmica de fluidos, que conduziu ao desenvolvimento de novas técnicas e aplicações tecnológicas e biomédicas.

O desenvolvimento de um fluido biologicamente compatível com propriedades magnéticas criou grandes expectativas em virtude da possibilidade de vetorização, monitoramento e distribuição por tecidos e órgãos em seres vivos. A pesquisa de nanopartículas magnéticas revestidas com moléculas biocompatíveis vem despertando grande interesse no meio científico, com destaque relevante nas aplicações em biomedicina (SANTOS et al., 2004). Para serem utilizados em aplicações biomédicas os fluidos magnéticos precisam ser biocompatíveis; isso representa um fluido não tóxico ao organismo (LACAVA, 2006).

A utilização de sistemas nanoparticulados como carreadores de drogas tem sido avaliado como uma estratégia importante para aperfeiçoar a liberação controlada de fármacos. Para essa aplicação são usados polímeros de ocorrência natural ou sintética, assim como as nano emulsões (MACAROFF et al., 2006).

A utilização de fluidos magnéticos pode ocorrer via administração no organismo (in vivo) ou em cultura de célula (in vitro). As aplicações in vivo são classificadas em diagnósticas e terapêuticas; essa última engloba a hipertemia e a liberação de drogas. As aplicações in vitro englobam basicamente as diagnósticas; nas aplicações diagnósticas o fluido biocompatível pode ser utilizado como agente de contraste para imagem por Ressonância Magnética Nuclear (BERKOVSKI; BASHOVOY 1996).

Existem outras oportunidades de aplicação de fluidos magnéticos biocompatíveis, tais como: separação e purificação de células (TARTAJ et al., 2003), marcação magnética e a terapia baseada na magnetotermocitólise (LACAVA et al., 1999). Essa técnica consiste em aquecer apenas a célula tumoral. A magnetohipertemia é feita com a aplicação de um campo magnético externo alternado de baixa amplitude, no local do tecido alvo, sendo esse previamente marcado com fluido biocompatível. Os magnetolipossomas são nanopartículas magnéticas revestidas por lipossoma, que consistem em estruturas coloidais magnetizáveis agindo como fluidos magnéticos biocompatíveis, sendo utilizados, por exemplo, como meio carreadores de droga e marcadores magnéticos em imagem por ressonância, que são utilizados no diagnóstico e terapia do câncer (MORAIS et al., 2005a).

1.6.2 – Fluidos magnéticos biocompatíveis

Na produção dos fluidos magnéticos biocompatíveis as nanopartículas magnéticas são revestidas por moléculas orgânicas com propriedades compatíveis com o meio biológico e são dispersas em meio aquoso na condição de colóide ultra-estável (MORAIS et al., 2005b). A designação de fluido biocompatível pode ser entendida como uma substância que não acarreta efeitos colaterais relevantes no organismo em que é introduzido. Para produzir materiais compatíveis com as células, tecidos e órgãos do corpo humano, são utilizadas moléculas biocompatíveis na cobertura das nanopartículas, tais como: ácido cítrico, ácido poliaspártico, ácido dimercaptosuccínico, polissacarídeos (OLIVEIRA et al., 2006), ácidos graxos, nucleotídeos, oligonucleotídeos, enzimas, vitaminas, anticorpos, ácidos nucleicos (DNA, RNA) (MOSINIEWICZ et al., 2007).

O processo de produção de fluidos magnéticos biocompatíveis começa com a síntese das nanopartículas. Logo em seguida efetiva-se a adsorção ou complexação de moléculas biocompatíveis à superfície das mesmas. Porém, para alcançar o status de fluido biocompatível, é preciso que haja rotas biológicas confiável para a eliminação do material, desprezível toxicidade, salinidade fisiológica, adaptação do pH (GRAVINA et al. 2005a) a oscilação plausível para o meio biológico (MORAIS et al., 2005b). Quando não ocorre a cobertura ideal nas superfícies das nanopartículas, essas são identificadas como objetos estranhos pelos sistemas biológicos onde se encontram.

1.6.3 – Aplicações industriais

Na área de aplicações industriais os fluidos magnéticos vêm sendo estudados e relacionados a várias aplicações, a exemplo de alto-falantes, onde o fluido magnético tem três funções; primeiro extraíndo o calor das bobinas com melhor eficiência, segundo garantindo a disposição concêntrica da peça polar com a bobina, terceiro servindo de amortecedor para a oscilação mecânica do dispositivo. Na aplicação em separação magnética, o dispositivo é formado por um ímã, pelo fluido magnético, por uma câmara de separação e pelo material a ser separado. No selo magnético, o funcionamento é fundamentado no acúmulo de um pouco de fluido magnético ao redor dos pólos de um ímã permanente, transformando-o em um retentor magnético. Nessa aplicação existem três qualidades de selos; primeiro o selo magnético de exclusão, esse é utilizado para evitar a entrada de um contaminante no sistema, segundo o selo hermético, utilizado para precaver a fuga de gases nocivos e terceiro o selo de retentores magnéticos, usado na vedação de um conjunto eixo/mancal onde os ambientes se encontram com diferentes pressões (BERKOVSKI; BASHTOVOY, 1996). Existem outros dispositivos industriais que utilizam fluidos magnéticos no seu funcionamento e outros sendo desenvolvidos, pois essa é uma área bastante rica de possibilidades de aplicação.

Capítulo 2 – Técnicas experimentais utilizadas

2.1 – A técnica de microscopia eletrônica de transmissão

A pesquisa envolvendo os fluidos magnéticos tem como ponto inicial a caracterização de sua estrutura, isso engloba a determinação do tamanho das partículas que os compõem e sua morfologia. Esses são fatores importantes no estudo desse material, em virtude do tamanho das nanopartículas influenciar diretamente na estabilidade coloidal do fluido magnético, nas propriedades magneto-ópticas e também nas suas aplicações. Para estimar o diâmetro médio das partículas de um fluido utilizam-se técnicas convencionais tais como difração de Raios-X, espalhamento de nêutrons e a microscopia eletrônica de transmissão, essa última é a técnica que será utilizada na obtenção do diâmetro médio das nanopartículas dos fluidos magnéticos utilizados nesse trabalho.

2.1.1 – Histórico da microscopia eletrônica de transmissão

O surgimento do conceito de utilizar elétrons como fonte de radiação usada na microscopia apareceu com a hipótese apresentada pelo físico francês Maurice De Broglie, que baseia no comportamento dual onda-partícula da radiação. Segundo De Broglie o comprimento de onda λ relaciona-se ao momento p segundo:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2.1)$$

Sendo h a constante de Planck com o $(6,63.10^{-34}$ J.s) e p o momento da partícula dado por:

$$p = \sqrt{2mE_c} \quad (2.2)$$

Sendo m a massa e E_c a energia cinética da partícula (EISBERG R. and RESNICK R., 1979).

Um elétron submetido a um potencial acelerador de 80 kV, usando a fórmula da energia cinética relativística, o comprimento de onda associado a ele será de aproximadamente $\lambda = 0,34$ nm.

Em 1939 Ernst Ruska e Hinrich Rohrer idealizaram o primeiro microscópio eletrônico de transmissão (patenteado pela Siemens), sendo esse o aparelho pioneiro para essa técnica amplamente utilizada no meio científico.

2.1.2 – Conceito de microscopia eletrônica de transmissão

No topo da coluna do microscópio eletrônico de transmissão está localizado um cátodo responsável pela geração do feixe de elétrons, sendo posteriormente colimado e acelerado por uma diferença de potencial. Em seguida o feixe atravessa uma seqüência de lentes magnéticas que têm a função de direcionar e focalizar o feixe e incidir na amostra que se encontra na parte de baixo do microscópio eletrônico. Desde o tubo do cátodo onde o feixe é produzido, até onde se encontra a amostra, englobando todo o caminho percorrido pelo feixe de elétrons, é mantido sob alto vácuo (10^{-5} Pa), com o propósito de aumentar a qualidade dos resultados do experimento (DAMIANI F. and TATSCH P.J., 2000). No momento em que o feixe de elétrons incide sobre a amostra acontecem inúmeras interações e fenômenos, sendo os seguintes os mais importantes para a microscopia eletrônica de transmissão: os elétrons que colidem elasticamente, aqueles que após o espalhamento têm energia cinética idêntica aos elétrons incidentes, os elétrons inelasticamente espalhados e os transmitidos, que consistem nos que conseguem atravessar a amostra, gerando o contraste pelo efeito do espalhamento e dispersão dos elétrons que interagem com os átomos da amostra. A imagem é formada pela dispersão que é proporcional ao tamanho da partícula que se encontra na amostra, fazendo com que os elétrons que deveriam chegar ao anteparo não chegam (BÁO S.N. and CARVALHO S.M., 2008), gerando assim uma micrografia, conforme a figura 2.1.

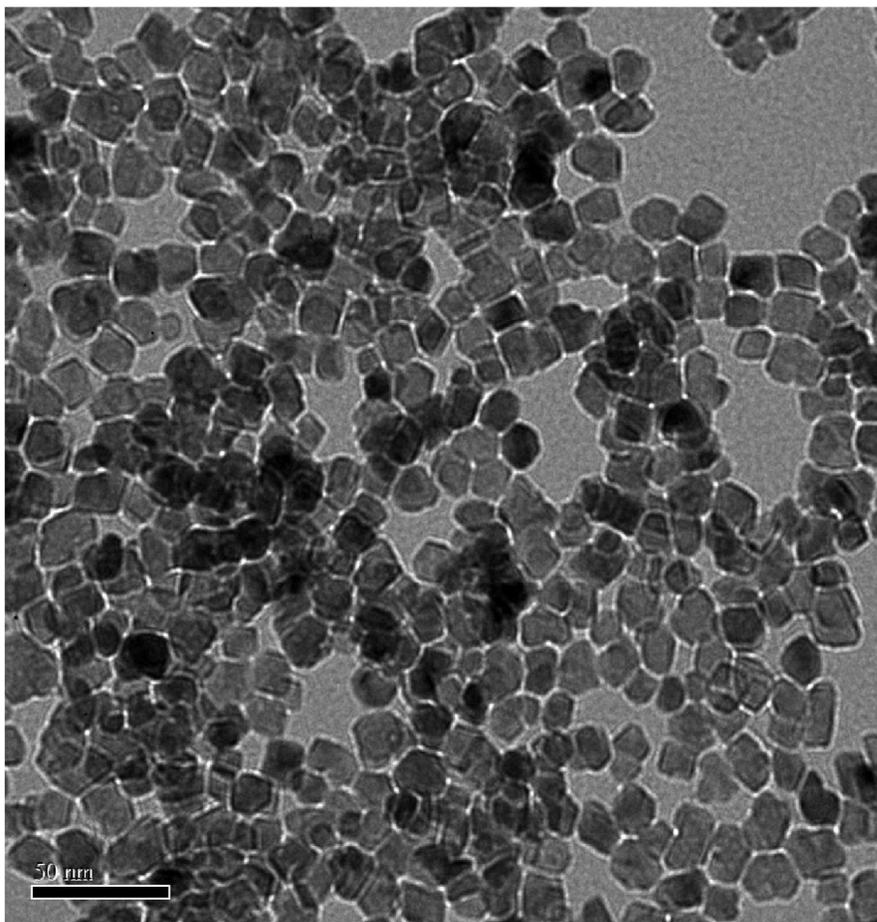


Figura 2.1 – Micrografia típica de um fluido magnético.

2.1.3 – Modelo para cálculo de diâmetro e dispersão

O tamanho das partículas de um fluido magnético influencia na estabilidade coloidal do mesmo, pois em um fluido estável as partículas não podem se agregar. Para que isso não ocorra o diâmetro da partícula precisa ter uma ordem de grandeza que proporciona uma reversibilidade de homogeneidade, mesmo no caso do fluido magnético ser submetido a um campo magnético. Quando exposto a um gradiente de campo magnético aparecem regiões de gradiente de concentração no fluido magnético; com isso pode ocorrer a separação do sistema em duas fases distintas. Por esse motivo o desenvolvimento de técnicas de fabricação de fluidos magnéticos tende a produzir partículas de mesmo diâmetro e cada vez menores. Nos dias atuais os fluidos magnéticos produzidos em quantidade apresentam dispersão no diâmetro das partículas que o compõem. Em virtude disso, para realizar a análise dos diâmetros usando

micrografias de microscopia eletrônica de transmissão é preciso utilizar um ajuste estatístico para calcular a polidispersão do material.

Estudos realizados mostraram que o melhor ajuste para o histograma de diâmetro das nanopartículas é obtido por meio de uma distribuição log-normal modificada, descrita pela seguinte equação:

$$P(D) = \frac{\exp(2\sigma^2)}{D\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left[\frac{-\ln^2\left(\frac{D}{D_M}\right)}{2\sigma^2}\right] \quad (2.3)$$

Esta função é caracterizada por um diâmetro modal D_m e uma dispersão σ . A micrografia produzida pela microscopia eletrônica de transmissão é utilizada para realizar a contagem das partículas, cerca de mil partículas para cada amostra analisada. Com base nessa contagem realiza-se o ajuste do histograma (BERKOVSKI, 1996). No cálculo do diâmetro modal e da dispersão considera-se o diâmetro geométrico com partículas esféricas.

2.2 – A técnica de birrefringência magnética estática

Os fluidos magnéticos tornam-se opticamente anisotrópicos quando submetidos a campo magnético externo; esse fenômeno acontece em razão do alinhamento dos momentos magnéticos das partículas com o campo e a provável formação de aglomerados na suspensão. Conseqüentemente, o fluido magnético apresenta birrefringência. Isto significa que quando um feixe de luz passa pela amostra não é apresentada nenhuma direção de propagação preferencial. No entanto, a partir do instante que o fluido magnético é submetido a um campo magnético, ele irá apresentar dois eixos ópticos; sendo um paralelo e outro perpendicular à direção do campo magnético aplicado. A luz se propaga com velocidades distintas ao longo desses dois eixos, fenômeno conhecido como birrefringência magnética estática.

A birrefringência magnética estática fundamenta-se nas propriedades magnéticas e ópticas do material em estudo, possibilitando pesquisar a formação de cadeias e aglomerados, calcular o diâmetro médio das partículas, dentre outras características dos fluidos magnéticos que servem de base para possíveis aplicações.

2.2.1 – Fundamentos da birrefringência óptica

Os materiais que são utilizados diariamente pelas pessoas são na maioria das vezes opticamente isotrópicos, designando materiais que apresentam um índice de refração que não depende da direção de propagação e da polarização da luz que incide sobre eles. Porém, existem materiais que apresentam-se como opticamente anisotrópicos, como exemplo o quartzo, a calcita e a turmalina, são sólidos com essa característica. Esta propriedade anisotrópica, muitas vezes relacionada à presença de direções cristalinas que possuem índices de refração diferentes nos materiais citados acima, caracteriza os materiais denominados birrefringentes, significando que suas características ópticas não são homogêneas espacialmente.

Os registros históricos relatam que as primeiras observações sobre materiais birrefringentes foram relatadas no século XVII, por volta do ano de 1669; sendo exposto que ao colocar um cristal de calcita (CaCO_3) em cima de uma figura surge duas imagens, como é mostrado na figura abaixo:

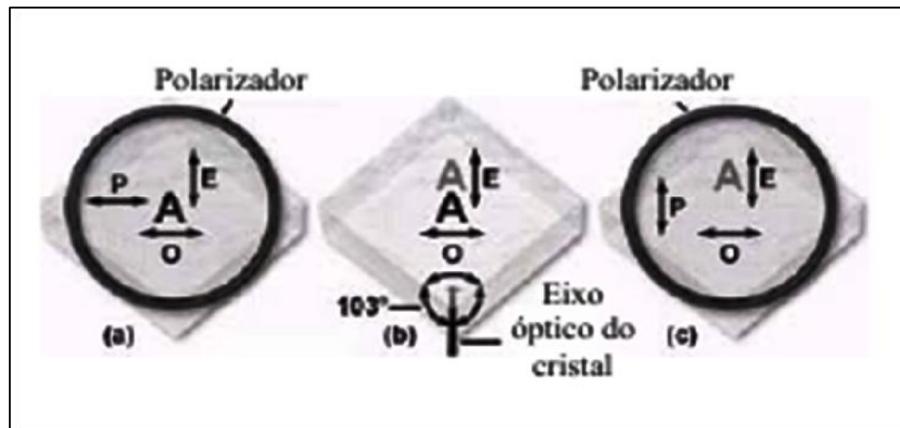


Figura 2.2 – Na parte (a) observa-se a imagem originada do feixe ordinário, na parte (b) apresenta-se a imagem dupla e na parte (c) observa-se a imagem originada do feixe extraordinário. (figura retirada do site da Olympus®).

Observa-se na figura 2.2 que o raio de luz ao cruzar o cristal divide-se em dois; um obedece à lei de Snell de refração, semelhante a um raio de luz comum atravessando meios isotrópicos, que é designado como raio ordinário O . O outro raio, que fornece a segunda

imagem, não obedece às leis de refração e depende da direção de propagação no cristal, é designado raio extraordinário E.

Quando o feixe de luz que incide sobre o material é oblíquo, em relação ao eixo óptico do mesmo, isso proporciona a emergência de dois raios do cristal, conforme ilustrado na figura 2.3 (a). Porém, se o raio de luz entrar no cristal orientado perpendicular ou paralelo ao eixo óptico, podem ocorrer duas configurações; se o eixo óptico ficar orientado perpendicularmente ao raio de luz, o feixe extraordinário e o ordinário são coincidentes, embora percorrendo caminhos ópticos distintos. Observa-se que esses raios estão com uma diferença de fase entre si ao emergirem do cristal, no mesmo ponto, configuração que está ilustrada na figura 2.3 (b). Agora, se o eixo óptico ficar orientado paralelo ao raio de luz, o cristal comporta-se como se fosse isotrópico e o feixe extraordinário e o ordinário percorrem o mesmo caminho óptico e não apresentam diferença de fase entre si, configuração ilustrada na figura 2.3 (c).

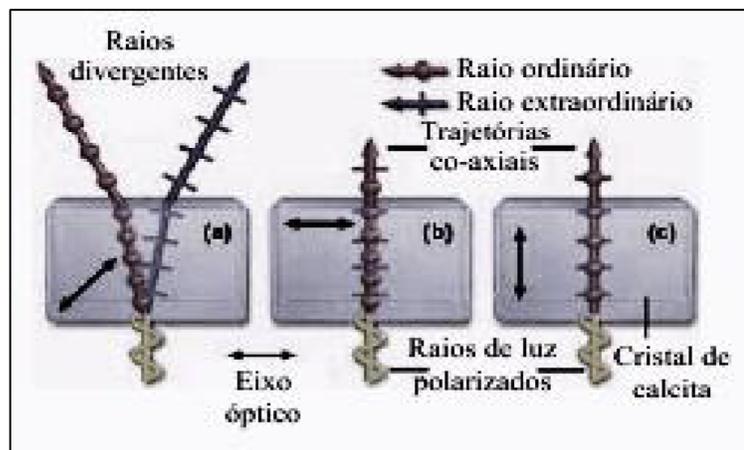


Figura 2.3 – Diferentes configurações das ondas de luz ao atravessar um cristal birrefringente (figura retirada do site da Olympus®).

Esse fenômeno que acontece com os raios de luz pode ser explicado, classicamente, pela interação dos elétrons do cristal com o raio de luz; os elétrons tendem a oscilar naturalmente segundo a frequência do campo elétrico da luz \vec{E} , sofrendo a ação de forças eletrostáticas de caráter restaurador, que ocorre em virtude da instabilidade provocada pelo deslocamento de sua configuração de equilíbrio inicial. Essa oscilação forçada, em torno da posição de equilíbrio, faz com que os elétrons passem a ser fontes secundárias de transmissão da onda eletromagnética com a frequência das oscilações forçadas; fenômeno que ocorre nos cristais birrefringentes. Devido às forças restauradoras serem distintas nos eixos

extraordinários e ordinários, a interação provoca reações diferentes frente ao campo elétrico. Os cristais birrefringentes possuem uma disposição cristalina diferente ao longo dos eixos extraordinário e ordinário, conseqüentemente índices de refração diferentes. A esse fenômeno relaciona-se a birrefringência do material, dada por:

$$\Delta n = n_e - n_o \quad (2.4)$$

Sendo n_e o índice de refração do eixo extraordinário e n_o o índice de refração do eixo ordinário.

Nos fluidos magnéticos a birrefringência é medida segundo o efeito Cotton – Mouton, que consiste na observação de possíveis alterações no comportamento óptico do fluido em função do campo magnético aplicado. Para isso o raio de luz deve ser orientado perpendicularmente às linhas do campo magnético que atua sobre o material.

Os fluidos magnéticos não apresentam diferença na velocidade de propagação nos eixos ópticos que os compõem, sendo assim classificados como isotrópicos. Isso acontece devido à configuração aleatória na localização das partículas no fluido, decorrente do movimento Browniano. Porém, se um fluido isotrópico for submetido a um campo magnético externo, essa configuração é alterada, conforme ilustra a figura abaixo:

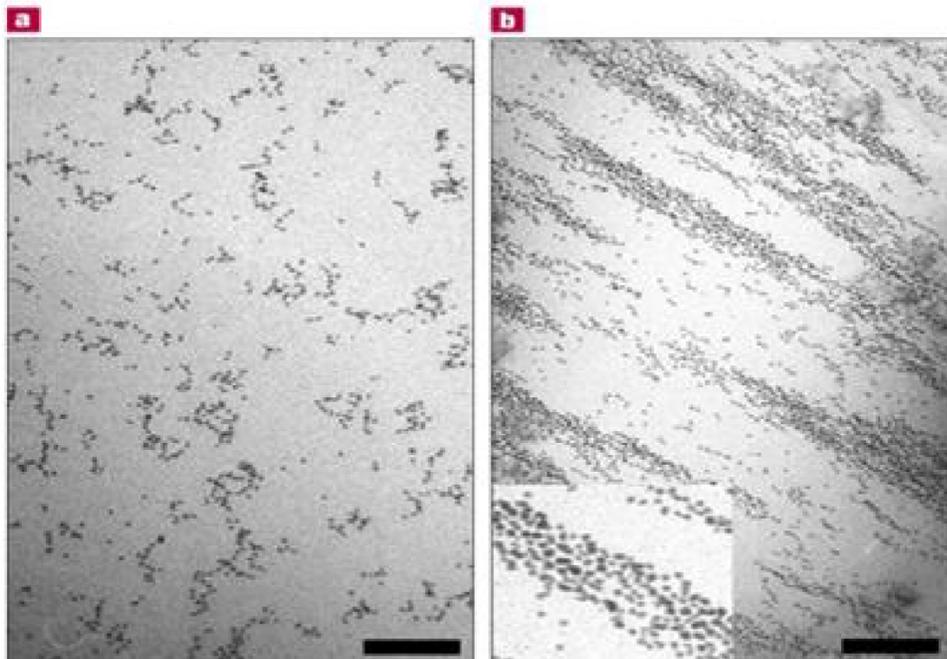


Figura 2.4 – Fotografia de crio-microscopia de transmissão. Na parte (a) o campo é nulo e na parte (b) o campo magnético aplicado é o de saturação (BUTTER et al., 2003).

Analisando a parte (a) da figura 2.4 pode ser observado a pré-existência de cadeias na amostra, mesmo não estando na presença de campo magnético. Já na parte (b), como as partículas do fluido têm um momento magnético relacionado $\vec{\mu}$, elas tendem a girar e orientar seus momentos magnéticos na direção do campo magnético externo. Com essa modificação na configuração do fluido magnético pode ocorrer a formação de aglomerado ou cadeias, como ilustrado na crio-microscopia.

Esse processo de alinhamento faz com que o eixo óptico se oriente em relação ao campo, com isso o material passa a se comportar como um cristal anisotrópico e passa a apresentar a birrefringência magnética estática, Δn dada por:

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} \quad (2.5)$$

Sendo n_{\parallel} e n_{\perp} os índices de refração respectivamente paralelo e perpendicular à direção do campo magnético aplicado, sendo equivalentes ao eixo extraordinário e ordinário. Δn é proporcional ao campo magnético externo aplicado.

2.2.2 – Aparato experimental de birrefringência magnética estática

O aparelho utilizado para obtenção dos dados de birrefringência magnética estática, assim como a execução dos experimentos, são de simples manuseios, como ilustrado na figura a abaixo:

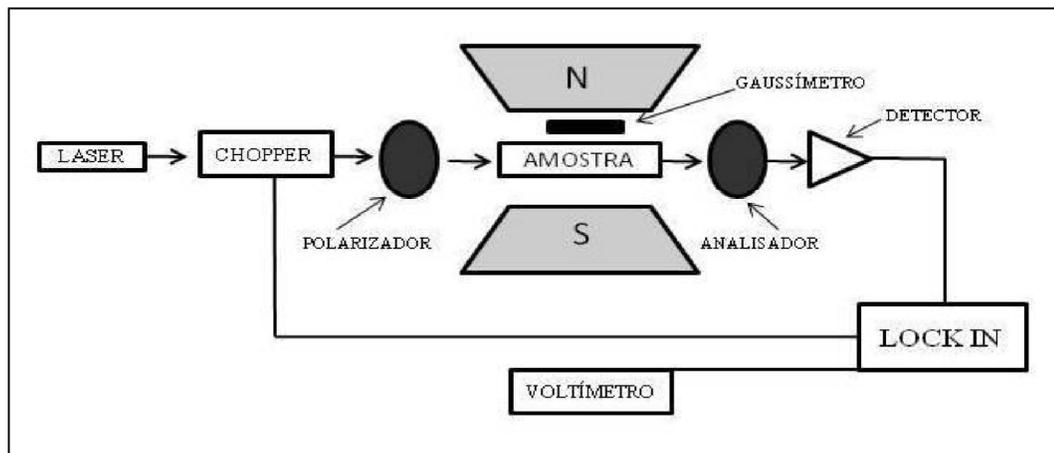


Figura 2.5 – Diagrama do experimento de birrefringência magnética estática.

O laser é a fonte de luz (comprimento de onda $\lambda = 632\text{nm}$) do aparelho. O raio de luz atravessa um chooper para ser modulado, em seguida atravessa um polarizador para ser linearmente polarizado. Então, o raio de luz atravessa a amostra, que se encontra acondicionada no porta-amostras de quartzo (com espessura interna de 1 mm). Ao sair da amostra o raio de luz atravessa o analisador e atinge o foto-detector, que transmite o sinal para o amplificador lock in (o lock in acoplado com o chooper tem a finalidade de eliminar os ruídos e amplificar o sinal), que está ligado ao voltímetro onde são obtidas as medidas do experimento (SKEFF NETO et al., 2001). O porta-amostras fica localizado no meio de conjunto composto de duas bobinas, o campo magnético aplicado é gerado por esse conjunto que é conectado a uma fonte de corrente contínua. A intensidade da fonte pode ser regulada dentro do intervalo de 0 a 4000 Oe, sendo a intensidade do campo magnético gerado medida através do gaussímetro.

A intensidade luminosa (I) resultante após atravessar o aparato experimental é proporcional ao sinal de birrefringência (BACRI J.C. et al., 1986), dada por:

$$I = \frac{E_0^2}{2} \sqrt{t_{\perp} t_{\parallel}} \{ \cosh \Psi'' [\cos^2(\alpha + \beta) + \cos^2(\alpha - \beta)] + 2 \sinh \Psi'' \cos(\alpha + \beta) \cos(\alpha - \beta) + \cos \Psi' [\cos^2(\alpha - \beta) - \cos^2(\alpha + \beta)] \} \quad (2.6)$$

Sendo E_0 a amplitude do campo elétrico do raio de luz incidente na amostra, t_{\parallel} e t_{\perp} são respectivamente os coeficientes de transmissão paralelo e perpendicular ao campo, $\Psi' = 2\pi e \Delta n / \lambda$ é a diferença de fase entre os raios ordinário e extraordinário, e corresponde a espessura da amostra. O parâmetro Ψ'' é obtido a partir de $e^{-\Psi''} = (t_{\parallel} / t_{\perp})^{1/2}$, sendo α e β respectivamente os ângulos de orientação do polarizador e analisador em relação ao eixo óptico. No aparato experimental usado os polarizadores estão cruzados e ambos formam um ângulo de 45° em relação ao campo magnético aplicado, sendo o raio de luz ortogonal a esse plano. Com essa geometria e considerando os coeficientes de transmissão aproximadamente iguais, a intensidade luminosa (I) passa a ser:

$$I \cong E_0^2 t_{\parallel} \left[\text{sen}^2 \left(\frac{\Psi'}{2} \right) \right] \cong E_0^2 t_{\parallel} \left[\text{sen}^2 \left(\frac{\pi e \Delta n}{\lambda} \right) \right] \quad (2.7)$$

Para pequenos valores no argumento ($\pi e \Delta n / \lambda$) a função seno é aproximadamente o próprio argumento, com isso, a birrefringência é proporcional a \sqrt{I} .

2.2.3 – Modelos teóricos de birrefringência magnética estática

A birrefringência óptica, para uma aproximação clássica, é atribuída à anti-simetria do tensor susceptibilidade elétrica do material com relação ao campo elétrico da luz incidente na amostra, que está submetida a um campo magnético (BACRI J.C. 1996). O fato das partículas que compõem o fluido não serem impecavelmente esféricas dá origem à anti-simetria do tensor susceptibilidade elétrica. Outro fato que contribui para esse fenômeno é a anisotropia cristalina intrínseca do material magnético de que é formado o núcleo. Porém na maioria dos casos, essa contribuição é desprezível (SKIBIN et al., 1977).

A expressão de definição da birrefringência pode ser escrita em função dos elementos do tensor susceptibilidade elétrica relativa por unidade de volume. Desse modo, a birrefringência é escrita na forma:

$$\Delta n = \frac{\phi(\chi_{\parallel}^{el} - \chi_{\perp}^{el})}{2\sqrt{\varepsilon_1}} \quad (2.8)$$

Onde χ_{\perp}^{el} e χ_{\parallel}^{el} são a susceptibilidade elétrica relativa por unidade de volume na direção perpendicular e paralela ao campo magnético respectivamente, ε_1 é a permissividade do material e ϕ é a fração volumétrica, definida como:

$$\phi = \frac{\pi}{6} N \langle D^3 \rangle = \frac{\pi}{6} N \int D^3 P(D) dD \quad (2.9)$$

Sendo considerado $\phi \ll 1$ e que $D \ll \lambda$ (λ comprimento de onda da luz incidente).

Nos fluidos magnéticos em ausência de campo magnético externo as partículas estão distribuídas aleatoriamente, assim como o momento magnético de cada uma. Quando o fluido magnético é submetido a um campo magnético externo as partículas se alinham de tal forma que a maioria delas ficará com seu momento de dipolo magnético paralelo à direção do campo magnético aplicado; com isso a birrefringência do fluido magnético alcançará seu valor de saturação, sendo calculado por:

$$\Delta n_s = \phi \delta n_0 = \frac{\phi(\chi_{\parallel}^{el} - \chi_{\perp}^{el})}{2\sqrt{\varepsilon_1}} \quad (2.10)$$

Onde δn_0 é a birrefringência própria de uma partícula do fluido magnético. Considerando a estatística das prováveis orientações do momento de dipolo magnético, levando em conta as contribuições do movimento Browniano e do campo magnético externo aplicado perpendicular ao raio de luz incidente na amostra, têm-se a fórmula da birrefringência fornecida pela função de Langevin de segunda ordem:

$$\Delta n(H) = \Delta n_s L''(x) = \Delta n_s \left(1 - \frac{3}{x} \coth x + \frac{3}{x^2} \right) \quad (2.11)$$

Onde $x = (\mu H/k_B T)$, sendo $\vec{\mu}$ o momento de dipolo magnético e \vec{H} o campo magnético externo aplicado. O termo no numerador consiste na energia magnética e o do denominador a energia térmica causada pelo movimento randômico das partículas (BACRI J.C. et al., 1996). O cálculo do momento de dipolo magnético é dado por:

$$\mu = \frac{\pi m_s D^3}{6} \quad (2.12)$$

Onde D é o diâmetro da partícula e m_s a magnetização de saturação da partícula.

A expressão da birrefringência, quando calculada para baixos campos, teria a dependência quadrática com o campo magnético externo aplicado, dada por:

$$\Delta n = \Delta n_s \frac{x^2}{15} \quad (2.13)$$

Nos últimos anos descobriu-se que para determinados casos a configuração para baixo campo não é verídica, necessitando-se de algumas correções no modelo teórico utilizado (SKEFF NETO K. et al., 2001; BAKUZIS A.F. et al. 2001). Essas correções serviram de complemento para as modificações proposta por Xu e Ridler (XU M. and RIDLER P.J., 1997). No modelo de Xu e Ridler, o sinal da birrefringência é considerado um somatório da contribuição de partículas isoladas e de aglomerados, especialmente devido à influência mútua entre as partículas. A origem da anisotropia óptica revelada pelos fluidos magnéticos quando se encontram na presença de um campo magnético externo é devido ao surgimento de aglomerados; podendo coexistir monômeros (partículas isoladas) e aglomerados (esses podem ter números distintos de partículas juntas, sendo definido como Q-mero, com $(Q = 1, 2, 3, \dots)$),

sendo o sinal resultante o somatório de contribuições (Xu M. and Ridler P. J., 1997), dado por:

$$\Delta n = \sum_Q C_Q \Delta n_Q \quad (2.14)$$

Sendo C_Q a fração volumétrica de Q-mero, que considera o volume total de partículas do fluido magnético, de forma que:

$$\sum_Q C_Q = 1 \quad (2.15)$$

Onde Δn_Q é a contribuição para a birrefringência do Q-mero. O modelo (SKEFF NETO K. et al., 2001) propôs outra modificação, para melhorar o ajuste das medidas de birrefringência magnética estática realizada a **baixos e altos campos magnéticos**, que consiste em incluir a dependência da susceptibilidade magnética rotacional com o campo magnético externo aplicado, relacionada ao surgimento de cadeias no material. A inclusão desse parâmetro no modelo de ajuste da birrefringência proporcionou um entendimento melhor dos resultados experimentais, conforme apresentado na figura 2.6:

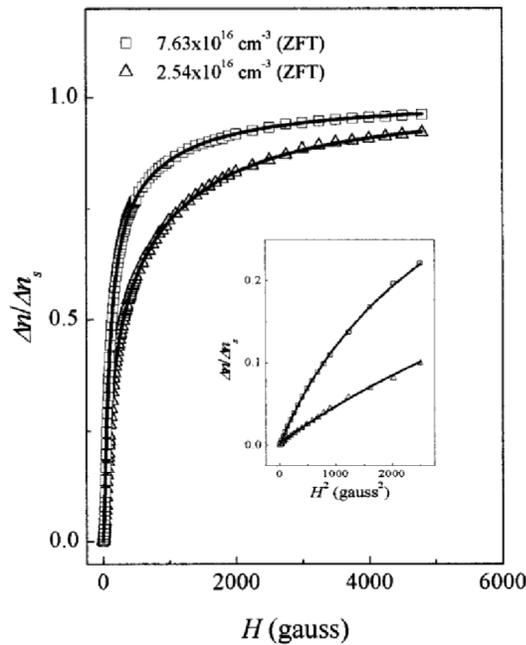


Figura 2.6 – Gráfico do sinal de birrefringência normalizado em função de H a baixos campos (SKEFF NETO et al., 2001).

A contribuição da magnetização devido ao Q-mero, segundo o modelo proposto, é calculada da seguinte forma:

$$m_Q = m_s [1 + \beta C_Q F_Q(H)] \quad (2.16)$$

Sendo a suscetibilidade magnética dada por:

$$\chi = \beta C_Q F_Q(H) \quad (2.17)$$

Onde C_Q é a fração de aglomerados, β é uma constante, H é o campo magnético, m_s é a magnetização de saturação e $F_Q(H)$ é dado por:

$$F_Q(H) = \left[\frac{\exp(2\sigma_Q^2)}{\bar{H}_Q \sigma_Q \sqrt{2\pi}} \right] \exp \left[\frac{-\ln^2 \left(\frac{H}{\bar{H}_Q} \right)}{2\sigma_Q^2} \right] \quad (2.18)$$

A “log-normal modificada” $F_Q(H)$, (eq. 2.18) é inversamente proporcional ao campo \bar{H}_Q .

Onde \bar{H}_Q é o campo magnético no qual a permeabilidade tem o valor máximo e σ_Q é o desvio padrão desse valor. Com isso a birrefringência dentro desse modelo pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta n(H; D_M, \sigma, \bar{H}, \sigma_H) = A \int [\sum_Q C_Q \Delta n_Q(H, D)] D^3 P(D) dD \quad (2.19)$$

Onde A é uma constante relacionada ao índice de refração do meio de suspensão ao número de partícula por unidade de volume e a anisotropia óptica das partículas individuais, Sendo:

$$\Delta n_Q(H, D) = \left[1 - \frac{3}{x_Q} \coth(x_Q) + \frac{3}{x_Q^2} \right] \quad (2.20)$$

Com os respectivos valores para x_Q (GONÇALVES, 2004; GRAVINA, 2005):

$$x_Q = \begin{cases} \frac{\pi m_s D^3 H}{6 k_B T}, & \text{para } Q = 1 \\ \frac{\pi m_s D^3 H Q}{6 k_B T} [1 + \beta \phi m_s C_Q F_Q(H)], & \text{para } Q > 1 \end{cases} \quad (2.21)$$

As contribuições desse modelo teórico para o ajustes de dados de birrefringência magnética estática, inclusive para baixos campo pode ser observada na figura 2.7:

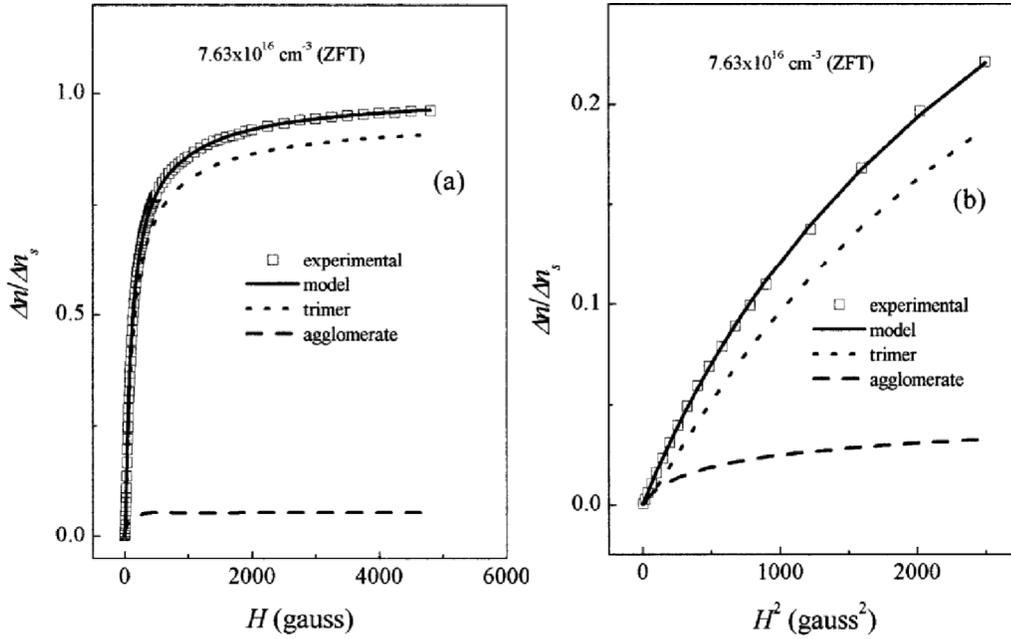


Figura 2.7 – Gráfico do sinal de birrefringência normalizado em função de H e de H² a baixos campos, mostrando a contribuição de agregados. (SKEFF NETO et al., 2001).

Este modelo teórico tem sido utilizado para explicar os resultados de birrefringência magnética estática em trabalhos dessa área (BAKUZIS, 2000; PEREIRA, 2000; GONÇALVES, 2004; GRAVINA, 2005; FIGUEREDO, 2009; OLIVEIRA, 2009; SILVA 2009).

Capítulo 3 – Amostras e caracterização

Neste capítulo serão apresentadas as amostras utilizadas nesse trabalho, bem como as características das mesmas. Os parâmetros básicos aqui apresentados são de fundamental importância para entendimento do fluido magnético em estudo, para auxílio nos ajustes dos dados de birrefringência magnética estática e para auxiliar em possíveis aplicações tecnológicas dos fluidos magnéticos.

3.1 – Preparação das amostras

Nesse trabalho foram utilizados dois grupos de amostras de fluido magnético surfactado. O primeiro grupo é à base de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4). As amostras foram produzida pela professora Dr^a Emília Selma de Oliveira Lima da Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química. O líquido carreador utilizado é o ácido cítrico e a síntese foi realizada pelo método de co-precipitação química, resultando nas amostras VHVC, M 143 e 15h.

Na preparação da amostra VHVC foi utilizada uma velocidade de adição de base de 1,5 ml/min. o precipitado foi colocado em autoclave e submetido a tratamento hidrotermal por 24 horas a 150°C. Na preparação da amostra M 143 foi utilizada uma velocidade de adição de base de 0,7 ml/min. o precipitado foi colocado em autoclave e submetido a tratamento hidrotermal por 24 horas a 200°C. Na preparação da amostra 15h foi utilizada uma velocidade de adição de base de 0,7 ml/min. o precipitado foi submetido à digestão a 70°C, sob agitação, por 15 horas, sem posterior tratamento hidrotermal.

O segundo grupo de amostras é de maghemita ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$), produzidas pela aluna de doutorado Kely Lopes orientanda da professora Dr^a Patricia Sartoratto do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás. O agente surfactante utilizado é o dextran e a

síntese foi realizada pelo método de co-precipitação química, resultando na amostra FMK23. No Instituto de Biologia da Universidade de Brasília (IB – UnB) realizou-se a etapa de adsorção da proteína BTCI (Black Eyed – Pea Trypsin Chymotripsin Inhibitor), nas partículas da amostra FMK23, dando origem à amostra FMK23 BTCI. Esse procedimento foi realizado por Mary-Ann Elvina Xavier, como parte do seu trabalho de mestrado, orientado pela professora Dr^a Zulmira G. M. Lacava e co-orientado pela professora Dr^a. Sonia Maria de Freitas.

Tabela 3.1 – Característica da amostra FMK23.

Características do Fluido magnético	
Concentração de Ferro (massa)	0,01525 g Fe/ mL de fluido
Concentração de Ferro (mol)	0,000273077 mol de Fe/ mL de fluido
Concentração de maghemita	0,021803444 g Fe ₂ O ₃ / mL de fluido
Diâmetro medido por Raios-X	10,4 nm
Volume de uma partícula de maghemita	5,8897741 x 10 ⁻¹⁹ cm ³
Massa de uma partícula de maghemita	2,8859893 x 10 ⁻¹⁸ g
Concentração de partículas de maghemita	7,55 x 10 ¹⁵ partículas/ mL de fluido
Diâmetro Hidrodinâmico	168 nm (PDI = 0,144)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para levantar informações a respeito da morfologia dos grãos e cálculo do diâmetro das partículas, bem como o desvio padrão. Essas medidas foram realizadas no laboratório de microscopia eletrônica do Instituto de Biologia da Universidade de Brasília (IB – UnB), pelo aluno de doutorado do Programa de Pós-graduação em Física da UnB, Fernando Mendes Lucas de Oliveira.

3.2 – Diâmetro e dispersões

Uma das características fundamentais para estudo de um fluido magnético é a determinação do diâmetro médio das partículas em suspensão. Uma das ferramentas mais precisa para determinação desse parâmetro é a microscopia eletrônica de transmissão. Com base nessas medidas foi calculado o diâmetro e a dispersão em diâmetro utilizando a função log-normal modificada (3.1):

$$P(D) = \frac{\exp(2\sigma^2)}{D\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left[\frac{-\ln^2\left(\frac{D}{DM}\right)}{2\sigma^2}\right] \quad (3.1)$$

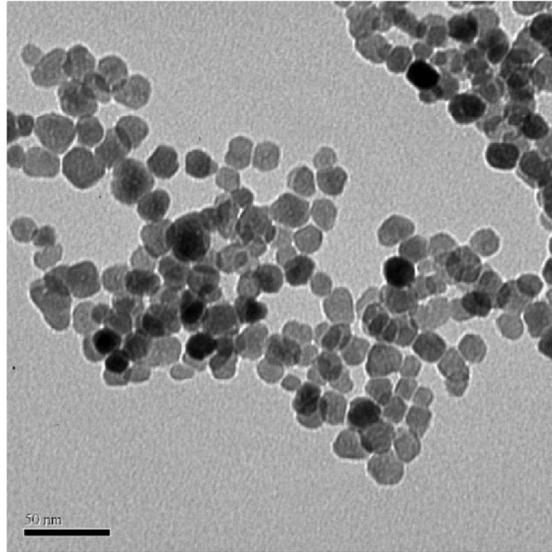


Figura 3.1 – Micrografia eletrônica da amostra VHVC.

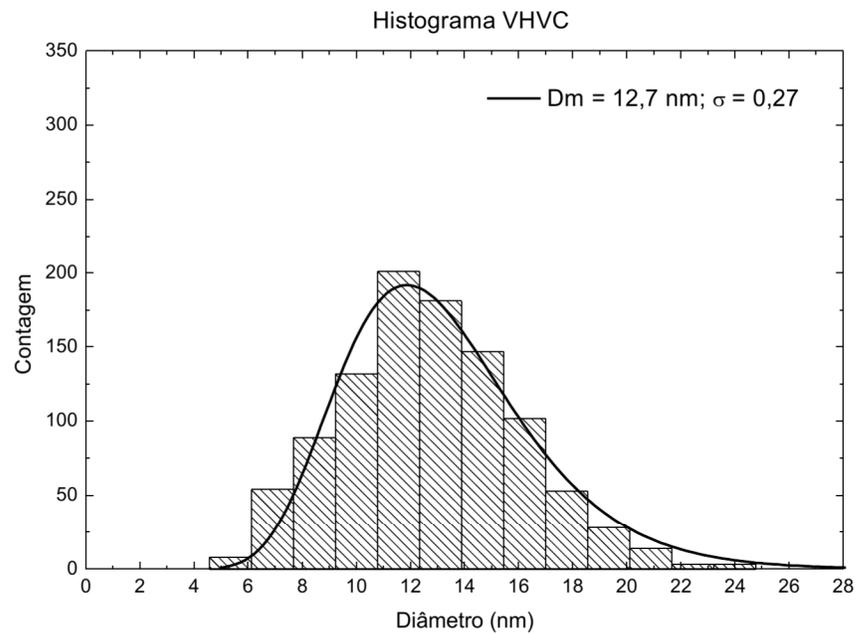


Figura 3.2 – Histograma da contagem das partículas da amostra VHVC, onde a linha sólida representa o ajuste usando a função log-normal modificada (eq. 3.1).

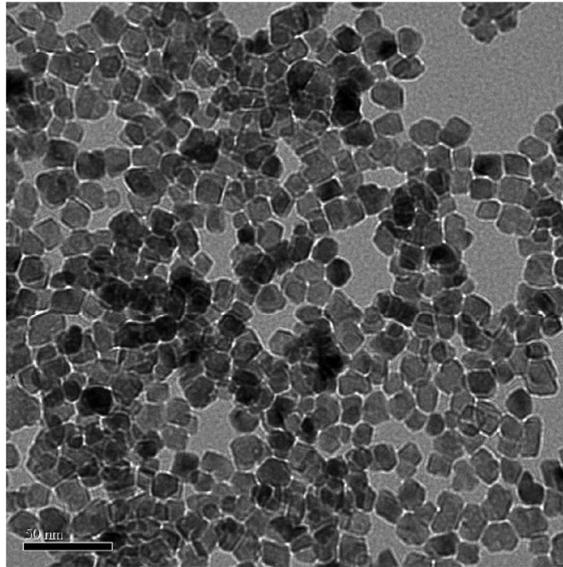


Figura 3.3 – Micrografia eletrônica da amostra M 143.

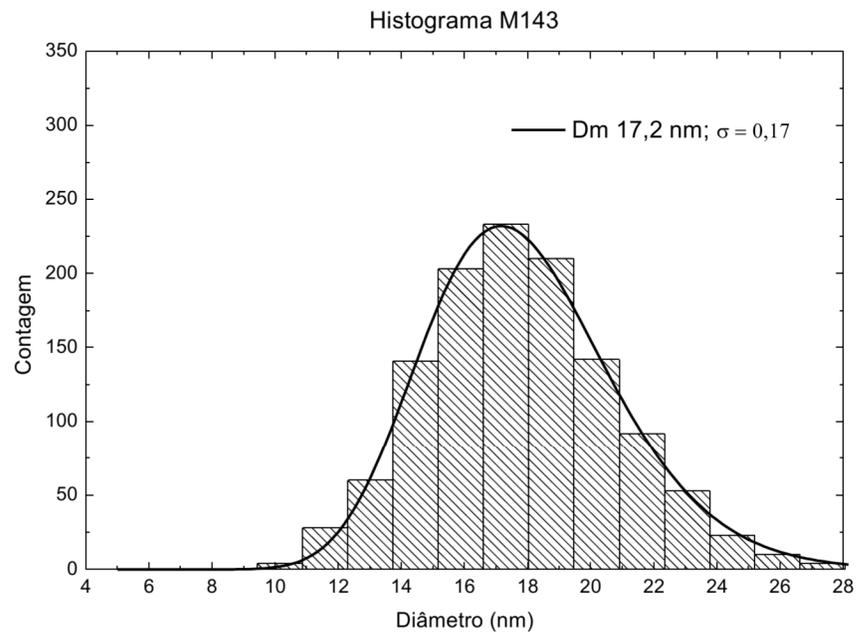


Figura 3.4 – Histograma da contagem das partículas da amostra M143 onde a linha sólida representa o ajuste usando a função log-normal modificada (eq. 3.1).

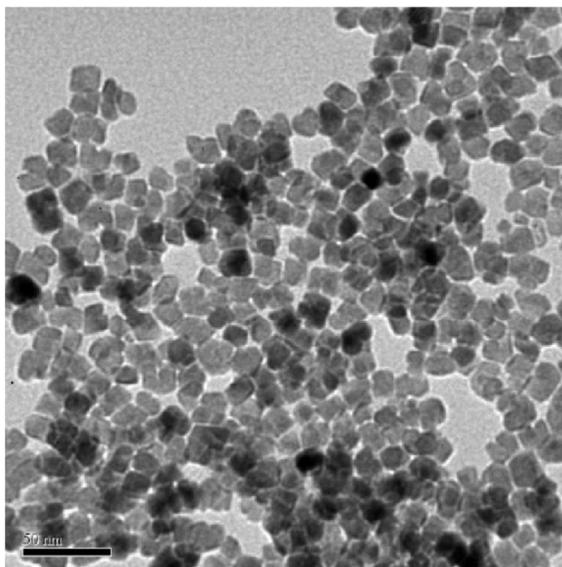


Figura 3.5 – Micrografia eletrônica da amostra 15h.

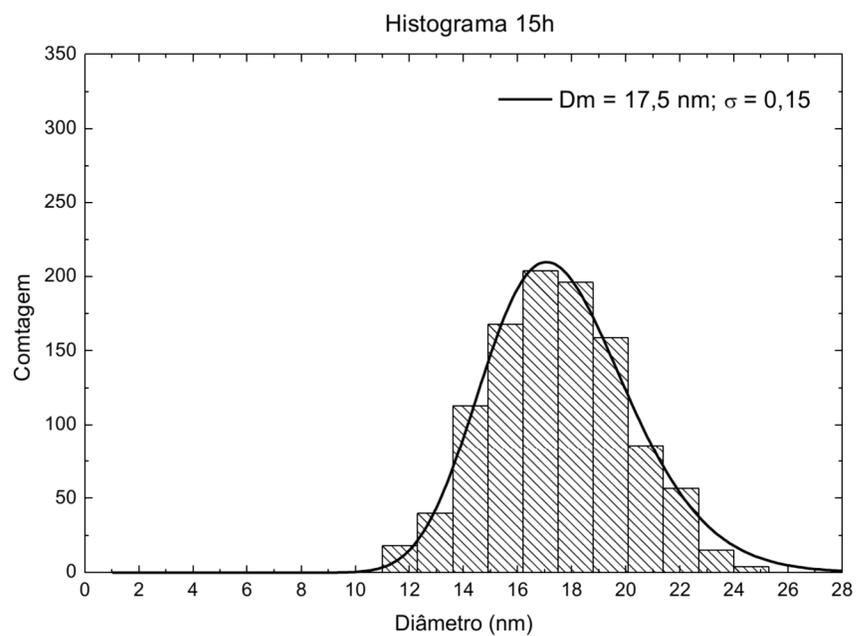


Figura 3.6 – Histograma da contagem das partículas da amostra 15h, onde a linha sólida representa o ajuste usando a função log-normal modificada (eq. 3.1).

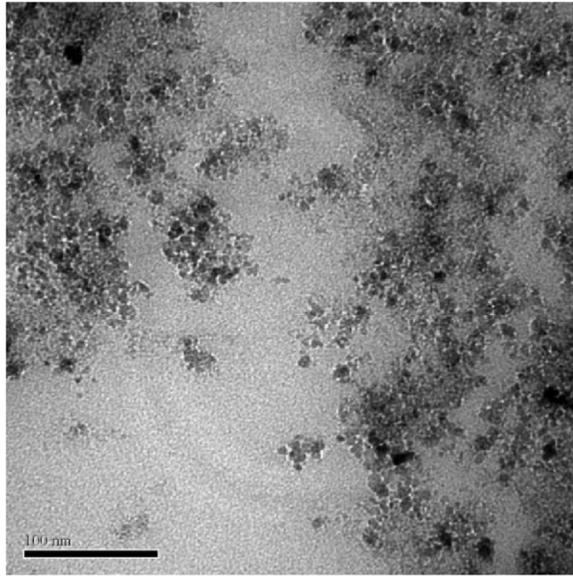


Figura 3.7 – Micrografia eletrônica da amostra FMK23.

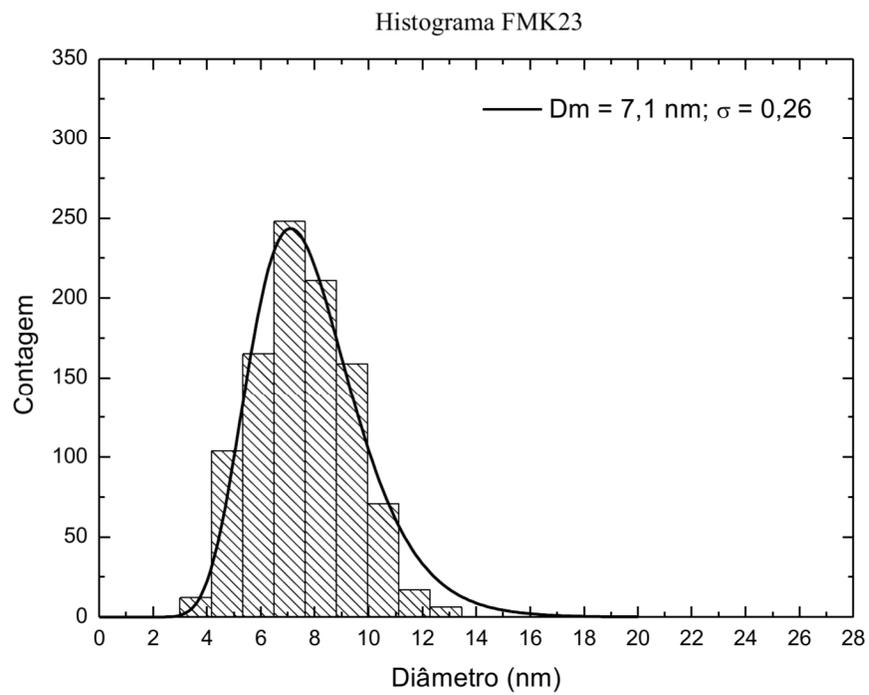


Figura 3.8 – Histograma da contagem das partículas da amostra FMK23, onde a linha sólida representa o ajuste usando a função log-normal modificada (eq. 3.1).

Tabela 3.2 – Características fundamentais das amostras em estudo.

Amostras	Fórmula Química	Diâmetro Dm	Dispersão σ	Concentração (part./cm ³)
VHVC	(CoFe ₂ O ₄)	12,7	0,27	3,9 x 10 ¹⁴
M143	(CoFe ₂ O ₄)	17,2	0,17	5,1 x 10 ¹⁴
15h	(CoFe ₂ O ₄)	17,5	0,15	1,5 x 10 ¹⁴
FMK23	(γ - Fe ₂ O ₃)	7,1	0,26	4,6 x 10 ¹⁶
FMK23 BTCI	(γ - Fe ₂ O ₃)	7,1	0,26	4,6 x 10 ¹⁶

3.3 – Diluições

A partir das amostras iniciais dos fluidos magnéticos foram feitas varias diluições com o intuito de estudar o comportamento magnético em função da concentração de partículas e para analisar como se dá o reequilíbrio do sistema após a diluição, uma vez que o número de partículas e a quantidade de dispersante são alterados. Para realização do procedimento de diluição foi utilizada água pura deionizada. A concentração inicial é de 1:1, consiste no fluido magnético que é produzido no laboratório. A partir desse foram realizadas as seguintes diluições: 1:2 onde é utilizada uma parte de fluido magnético e uma parte de água deionizada; 1:4 sendo uma parte de fluido magnético e três partes de água deionizada; 1:8 com uma parte de fluido magnético e sete partes de água deionizada.

Essas diluições foram realizadas com o propósito de estudar como se procede o comportamento dos agregados na forma de dímeros, trímeros e outros. Também, com a diluição, espera-se compreender o processo de formação de cadeias e a estabilidade coloidal. Tais parâmetros são avaliados por meio da técnica de birrefringência magnética estática.

3.4 – Resultados experimentais de birrefringência magnética estática

As medidas de birrefringência magnética estática foram realizadas no laboratório de física da Universidade de Brasília – UnB. O aparelho utilizado foi projetado pelo professor Dr. Kalil Skeff Neto. As alterações propostas pelo Dr Kalil Skeff Neto fazem com que a qualidade das medidas seja superiores aos aparelhos convencionais. As figuras a seguir

mostram os resultados experimentais de birrefringência magnética estática dos fluidos magnéticos estudados no presente trabalho.

A birrefringência Δn em função da concentração aparece no argumento da função que descreve o sinal (I):

$$I \cong E_0 t_{\parallel} [\sin^2(\pi e \Delta n / \lambda)], \quad (3.2)$$

Onde Δn é proporcional à fração volumétrica de partículas, $\Phi(d)$

$$\Phi(d) = \frac{\pi}{6} N \langle D^3 \rangle = \frac{\pi}{6} N \int D^3 P(D) dD \quad (3.3)$$

A relação 3.2 pode ser aproximada por $\sin(\theta) \approx \theta$. Para os casos que com elevado número de partículas essa aproximação não é adequada. A redução da concentração de partículas altera o argumento da equação 3.2, com isso o seno influencia no sinal.

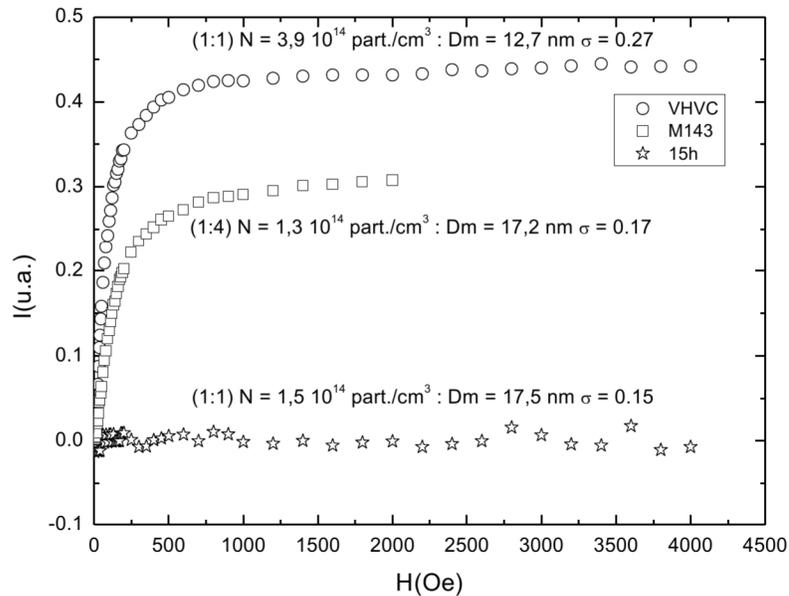


Figura 3.9 – Sinal de birrefringência das amostras VHVC, M143 e 15h.

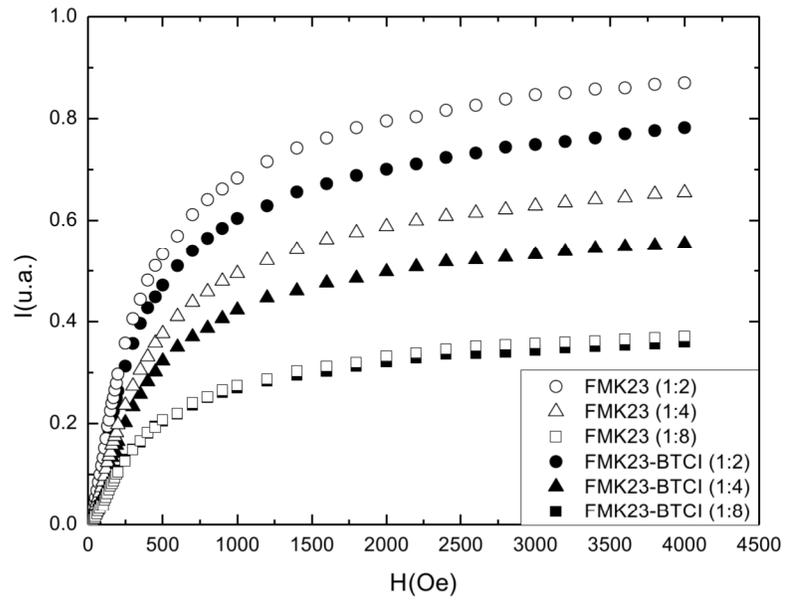


Figura 3.10 – Sinal de birrefringência para as amostras FMK23 e FMK23 BTCI.

Os resultados apresentados neste capítulo serão analisados no capítulo seguinte.

Capítulo 4 – Análise dos dados

Neste capítulo serão apresentados o conjunto de dados das medidas experimentais de birrefringência magnética estática em amostras de ferrita de cobalto e maghemita. Serão apresentadas as equações do modelo utilizado para analisar os dados, bem como uma discussão e análise dos resultados obtidos a partir dos ajustes.

4.1 – Análises dos dados de birrefringência

O grupo de amostras à base de ferrita de cobalto (VHVC, M 143 e 15h) possui características distintas, como exposto no capítulo 3. O estudo dessas amostras foi direcionado no sentido de investigar como as diferentes metodologias utilizadas no preparo desses materiais influenciaram nas propriedades físicas. Esse estudo será feito comparando os resultados obtidos, nas mesmas condições experimentais, para as diferentes amostras.

O estudo das amostras de maghemita recobertas com DEXTRAN (FMK23), e as que passaram pelo processo de adsorção de proteína (FMK23 BTCl), tem como objetivo principal a investigação da estabilidade e aglomeração de partículas em suspensão após ser realizada a diluição. Essa investigação apresenta-se de grande importância para as aplicações biológicas, tendo em vista que nas aplicações biomédicas o fluido é diluído no momento em que é injetado no sistema circulatório. Nesse grupo de amostras pretende-se observar qual o efeito que a proteína adsorvida causa nas propriedades física do fluido, comparando os resultados obtidos para as mesmas diluições com e sem proteína e analisando o comportamento físico dos dois sistemas.

O modelo de birrefringência proposto (SKEFF NETO, et al. 2001) vem sendo utilizado com sucesso em pesquisas nessa área. O modelo vem sofrendo alterações que contribuem para seu aprimoramento (BAKUZIS, 2000; PEREIRA, 2000; GONÇALVES, 2004; GRAVINA, 2005; FIGUEREDO, 2009; OLIVEIRA, 2009; SILVA 2009). Em virtude do sucesso na explicação dos dados de birrefringência esse modelo será utilizado no presente trabalho, considerando as alterações proposta por (FIGUEREDO, 2009), resumindo nas equações seguintes:

$$\Delta n(H) = \delta n_0 \phi g \left(\mu_0 m_s \frac{D^3 H}{k_B T}, \sigma \right) \quad (4.1)$$

A birrefringência é dada pela seguinte integral:

$$\Delta n(H; D_M, \sigma, \bar{H}, \sigma_H) = A \int [\sum_Q Y_Q \Delta n_Q(H, D)] D^3 P(D) dD \quad (4.2)$$

Onde $\Delta n_Q(H, D)$ é dado pela seguinte função de Langevin:

$$\Delta n_Q(H, D) = \left[1 - \frac{3}{x_Q} \coth(x_Q) + \frac{3}{x_Q^2} \right] \quad (4.3)$$

O argumento dessa função de Langevin é dado por:

$$x_Q = \begin{cases} \frac{Q_P m_s \pi D^3 H}{6 k_B T}, \text{ para } Q_P = 1 \\ \frac{Q_{A,B} m_s \pi D^3 H}{6 k_B T} [1 + A_h Q_{A,B} m_s \phi Y_{A,B} f_{A,B}(H) F_{A,B}(H)], \text{ para } Q_{A,B} \geq 1 \end{cases} \quad (4.4)$$

A magnetização efetiva (m_s^{ef}) e o termo de interação partícula-partícula $f_{A,B}(H)$ são dados pelas seguintes equações, respectivamente:

$$\begin{cases} m_s^{ef} = m_s [1 + A_h Q_{A,B} m_s \phi Y_{A,B} f_{A,B}(H) F_{A,B}(H)] \\ f_{A,B}(H) = \tanh(A_h Q_{A,B} m_s \phi Y_{A,B} H / k_B T) \end{cases} \quad (4.5)$$

A função $F_{A,B}(H)$ está relacionada com o campo de anisotropia ou campo coercivo, sendo descrita por:

$$\begin{cases} F_{A,B}(H) = 1 - [\tanh(C_{A,B} W_{A,B})]^2 \\ W_{A,B} = (H_{A,B}^m/H) + (H/H_{A,B}^m) \end{cases} \quad (4.6)$$

A susceptibilidade rotacional é descrita por:

$$\chi(rot) = A_h Q_{A,B} m_s \phi Y_{A,B} f_{A,B}(H) F_{A,B}(H) \quad (4.7)$$

Nas expressões acima, m_s é a magnetização do book, ϕ é a fração volumétrica, A_h é uma constante, Q_P representa partículas com monodomínio magnético isoladas, $Q_{A,B}$ representa os tipos de aglomerados de partículas existentes na amostra. Note que na equação (4.4) quando $Q_{A,B} = 1$, com $A_h \neq 0$, $f_{A,B}(H) \neq 0$ e $F_{A,B}(H) \neq 0$, essa contribuição representa partículas isoladas multidomínio magnético. $Y_{A,B}$ representa a porcentagem de aglomerados de partículas monodomínio ou partículas multidomínio e Y_P representa as partículas monodomínio isoladas. Note que $Y_{A,B} + Y_P = 1$ (100%) (FIGUEREDO, 2009).

$$\chi(rot) = \frac{m_s}{H_A} = \frac{\mu_0 m_s^2}{2K_1}$$

Onde H_A é o campo de anisotropia, a permeabilidade magnética é dada por:

$$\mu(rot) = \mu_0 \left(1 + \frac{\mu_0 m_s^2}{2K_1} \right)$$

Sendo K_1 a constante de anisotropia. A permeabilidade magnética é proporcional a magnetização de saturação e inversamente proporcional a constante de anisotropia magnética (McCURRIE, 1994).

4.1.1 – Análises das amostras de ferrita de cobalto

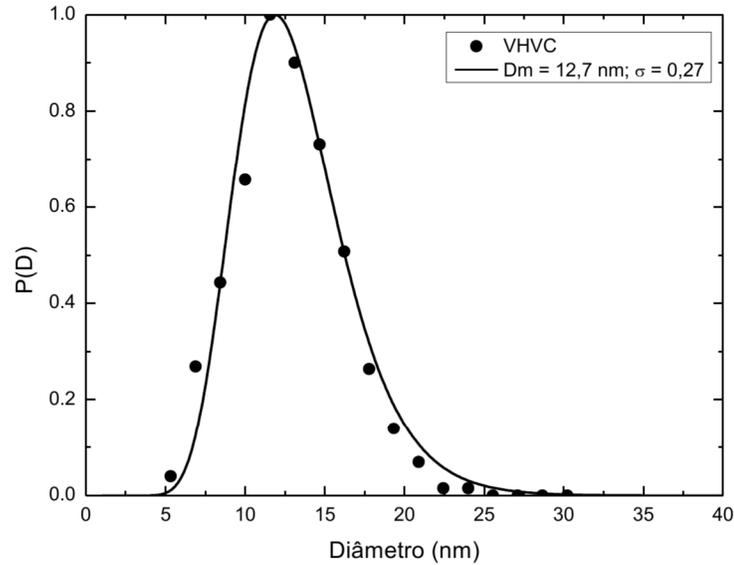


Figura 4.1 – Gráfico dos dados experimentais de microscopia eletrônica de transmissão, representado pelos pontos, para a amostra VHVC. A linha sólida representa o ajuste dos dados que fornece o diâmetro das partículas.

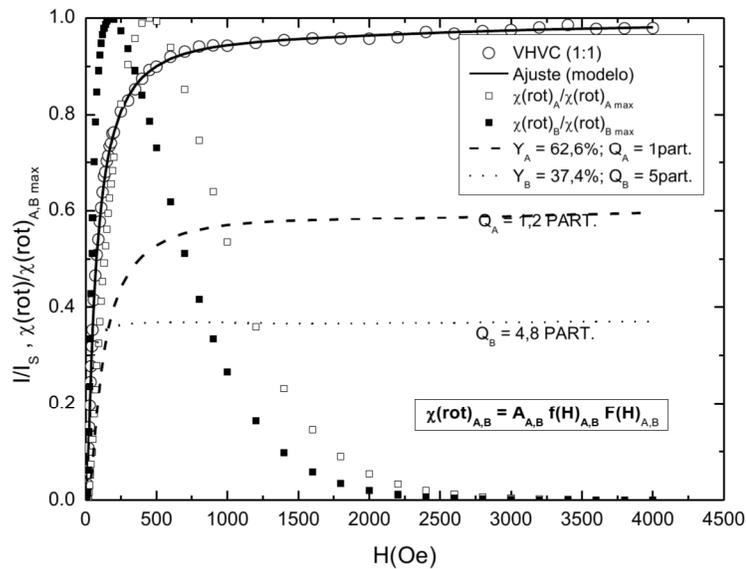


Figura 4.2 – Birrefringência magnética estática em função do campo magnético externo aplicado para a amostra VHVC, que possui concentração de $3,9 \times 10^{14}$ part./cm³. A figura apresenta as contribuições dos aglomerados para a birrefringência ($Y_p = 0$).

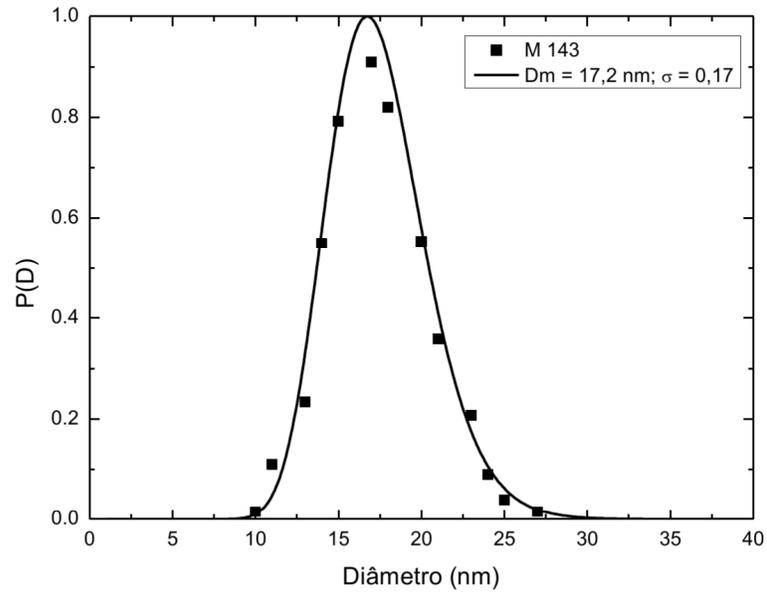


Figura 4.3 – Gráfico dos dados experimentais de microscopia eletrônica de transmissão, representado pelos pontos, para a amostra M 143. A linha sólida representa o ajuste dos dados, que fornece o diâmetro das partículas.

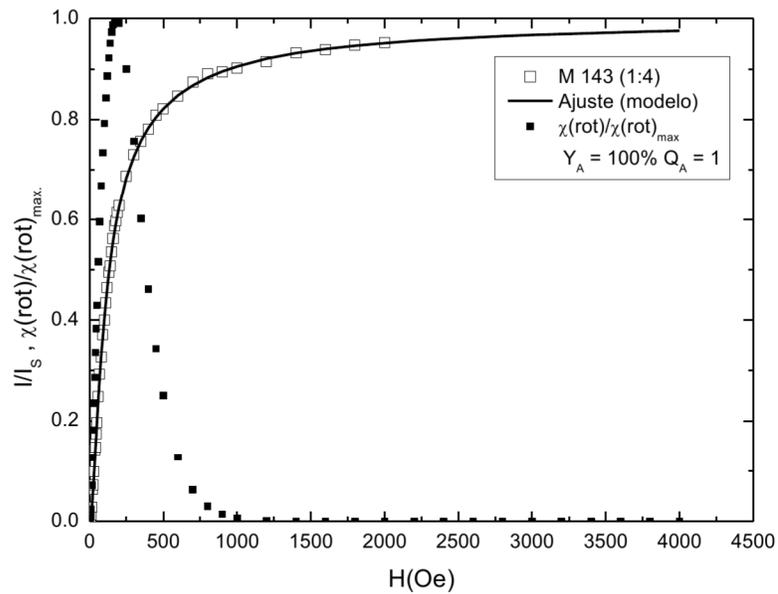


Figura 4.4 – Birrefringência magnética estática em função do campo magnético externo aplicado para a amostra M 143, que possui concentração de $5,1 \times 10^{14}$ part./cm³. A figura apresenta as contribuições para a birrefringência ($Y_p = 0$).

Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão estão representados nas figuras 4.1 e 4.3 (esses dados são os mesmos apresentados nas figuras 3.2 e 3.4) os pontos representam os dados experimentais para as amostras VHVC e M 143 respectivamente, obtidos a partir das micrografias eletrônicas.

Na figura 4.2 mostra-se o comportamento do sinal de birrefringência magnética estática para a amostra de ferrita de cobalto (VHVC) em função do campo magnético aplicado, bem como as contribuições dos aglomerados para o sinal e para a susceptibilidade. O ajuste para a amostra VHVC não apresentou a contribuição de partículas monodomínio isoladas, ou seja, $Y_P = 0$. A contribuição referente à $Q = 1,2 \pm 0,2$ corresponde a partículas que apresentam multidomínio, sendo essa contribuição correspondente a 62,6% ($Y_A = 62,6 \pm 0,2$). A contribuição de aglomerados estimada pelo ajuste foi de 37,4% ($Y_B = 37,4 \pm 0,2$), sendo esses aglomerados compostos em média de cinco partículas ($Q = 4,8 \pm 0,2$). A figura 4.2 apresenta, também, os dados de susceptibilidade rotacional relacionados com as duas contribuições existentes na amostra, com os respectivos máximos que dependem do campo.

A figura 4.4 representa o resultado do comportamento do sinal de birrefringência magnética estática para a amostra M 143 em função do campo magnético aplicado. Para essa amostra houve apenas contribuição de partículas, ou seja, $Q_A = 1$ com $Y_A = 100\%$. Nesse caso, as partículas são identificadas pelo modelo como multidomínio. As contribuições de outra forma de agregados foram nulas ($Y_B = 0$ para $Q_B = 1, 2, 3...$), bem como a contribuição de partículas com monodomínio ($Y_P = 0$ para $Q_P = 1$). A figura 4.4 apresenta os dados da susceptibilidade rotacional, que para essa amostra corresponde a partículas que possuem multidomínio.

Nas figuras 4.5 e 4.6 observa-se a curva da susceptibilidade obtida do ajuste da birrefringência, que está relacionada com o produto $f(H)F(H)$ e as respectivas funções $F(H)$. Essa análise mostra que o máximo da susceptibilidade é deslocado para valores maiores de campo aplicado. Para possíveis aplicações deve-se considerar o máximo da função $F(H)$.

Como pode ser observado na figura 4.8 a amostra 15h apresentou birrefringência nula. Observe que essa amostra foi a única a não passar pelo tratamento hidrotérmico, possivelmente a falta desse tratamento colaborou para este fato, esse tratamento possivelmente colabora para o ordenamento magnético das partículas. Portanto, a falta desse procedimento na síntese contribuiu para o não surgimento do sinal de birrefringência. Outro fato que sustenta essa observação é que as amostras 15h e M 143 possuem diâmetro da mesma ordem de grandeza.

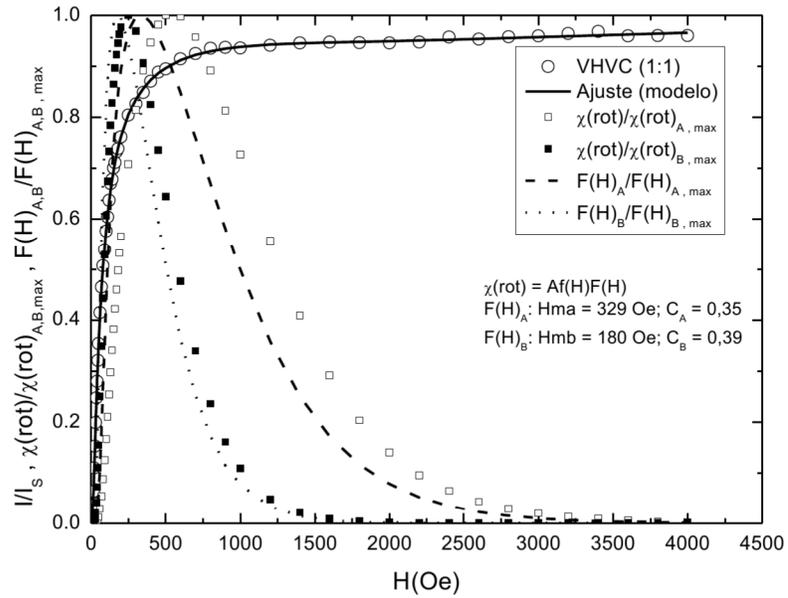


Figura 4.5 – Birrefringência magnética estática em função do campo magnético externo aplicado para a amostra VHVC, que possui concentração de $3,9 \times 10^{14}$ part./cm³. A figura apresenta as contribuições para a birrefringência e a função F(H).

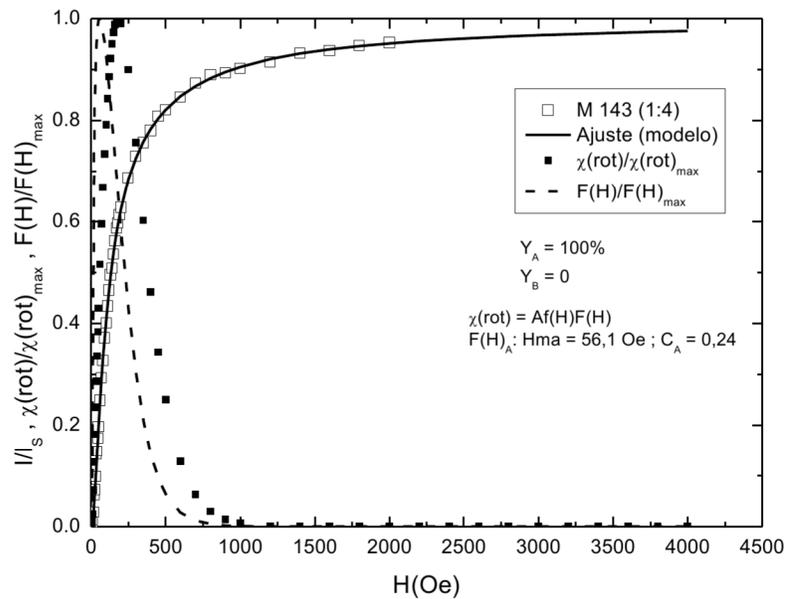


Figura 4.6 – Birrefringência magnética estática em função do campo magnético externo aplicado para a amostra M 143, que possui concentração de $5,1 \times 10^{14}$ part./cm³. A figura apresenta as contribuições para a birrefringência e a função F(H).

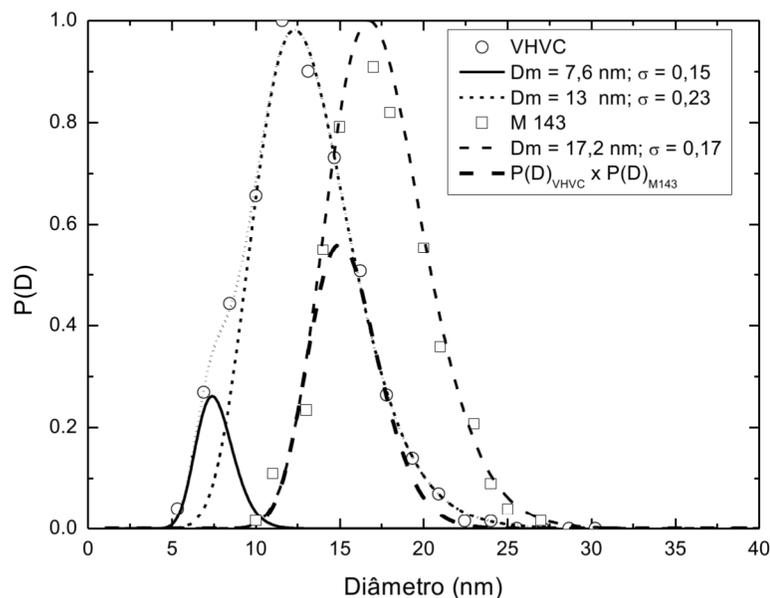


Figura 4.7 – Gráfico dos dados experimentais de microscopia eletrônica de transmissão (MET), representado pelos pontos, para as amostras VHVC e M 143. As linhas sólidas representam os ajustes dos dados.

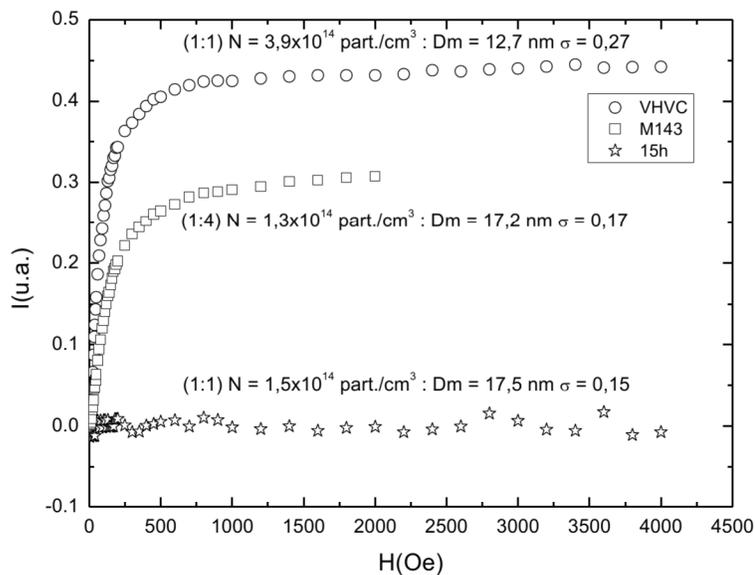


Figura 4.8 – (fig. 3.9) Sinal de birrefringência magnética estática para as amostras VHVC, 15h e M143.

A figura 4.7 apresenta o intervalo onde as amostras VHVC e M 143 possuem partículas com diâmetro da mesma ordem de grandeza.

4.1.2 – Análises das amostras à base de maghemita

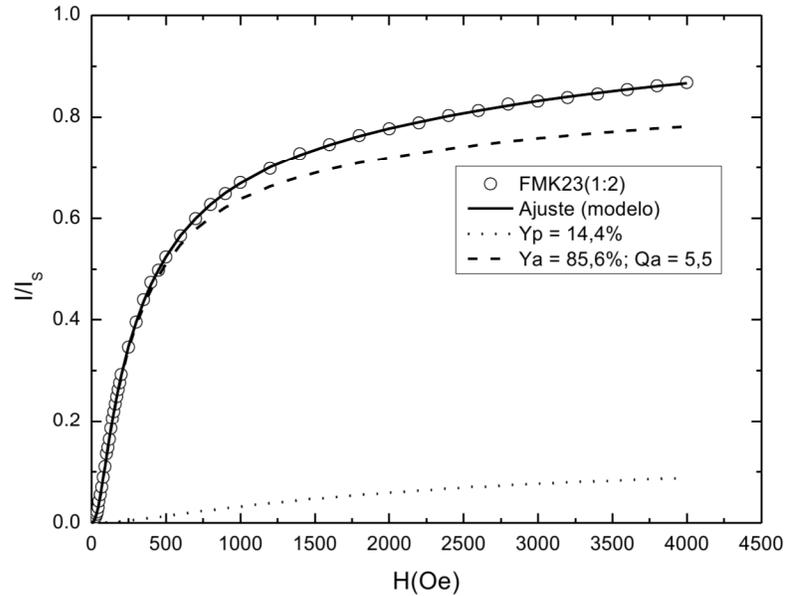


Figura 4.9 – Birrefringência magnética estática em função do campo magnético externo aplicado para a amostra FMK23, com a concentração de $2,3 \times 10^{16}$ part./cm³. O gráfico mostra as contribuições para a birrefringência.

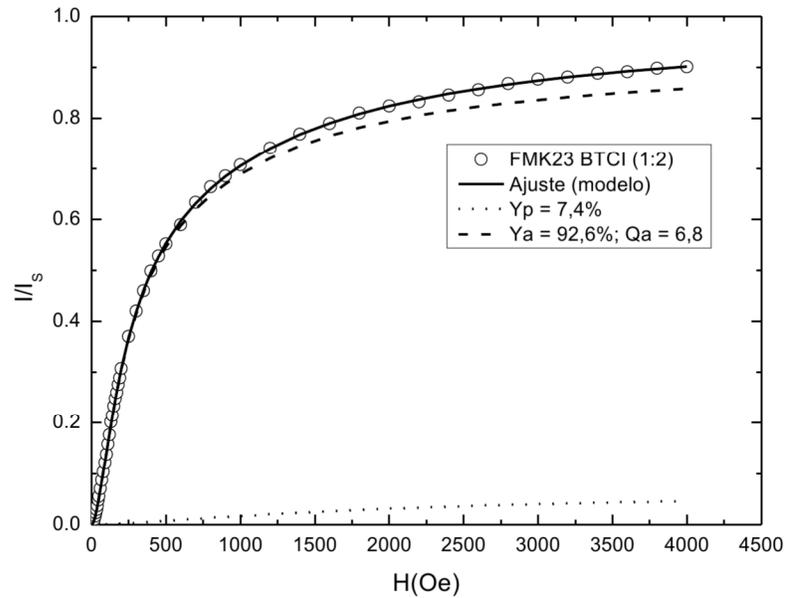


Figura 4.10 – Birrefringência magnética estática em função do campo magnético externo aplicado para a amostra FMK23 BTCl, de concentração de $2,3 \times 10^{16}$ part./cm³. O gráfico mostra as contribuições para a birrefringência.

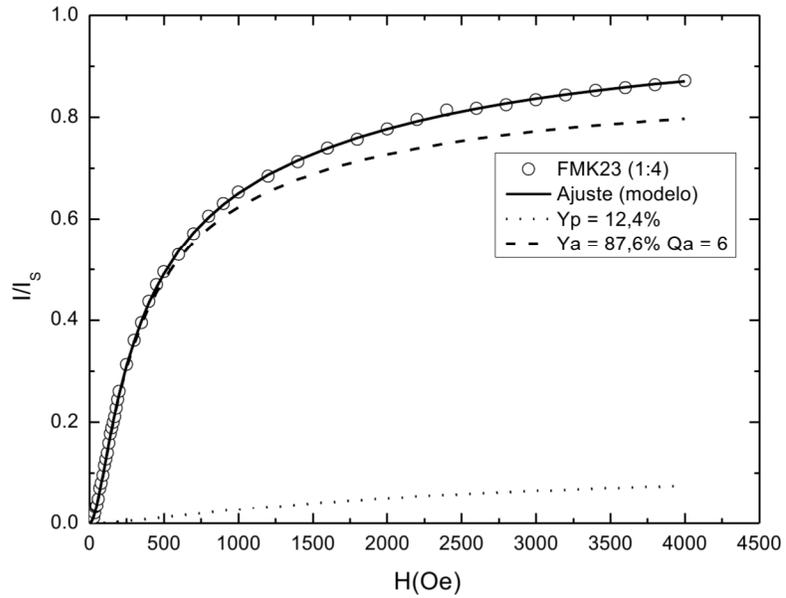


Figura 4.11 – Birrefringência magnética estática em função do campo magnético externo aplicado para a amostra FMK23, com a concentração de $1,5 \times 10^{16}$ part./cm³. A figura mostra as respectivas contribuições para a birrefringência.

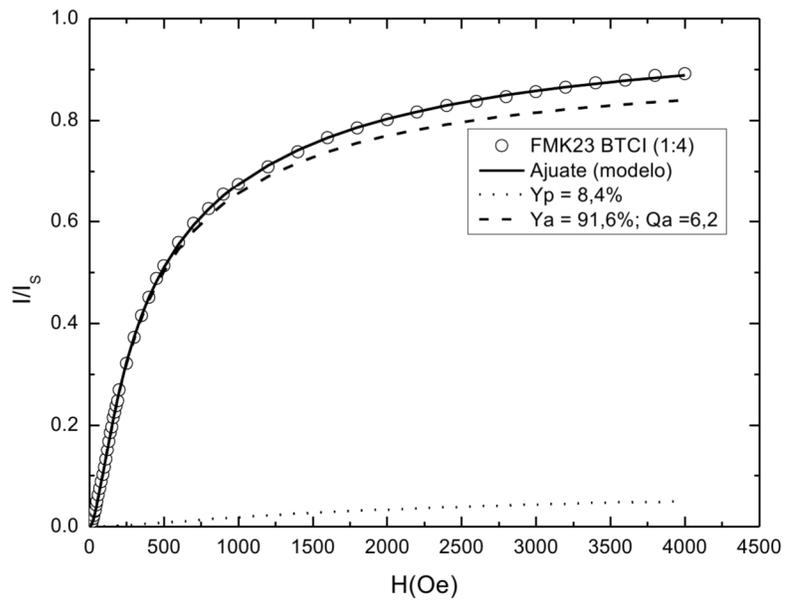


Figura 4.12 – Birrefringência magnética estática em função do campo magnético externo aplicado para a amostra FMK23 BTCI, com a concentração de $1,5 \times 10^{16}$ part./cm³. A figura mostra as respectivas contribuições para a birrefringência.

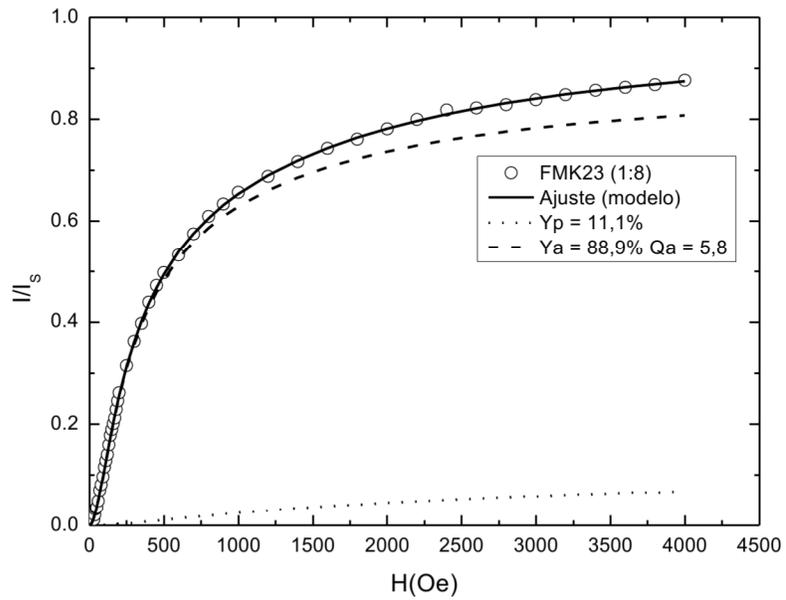


Figura 4.13 – Birrefringência magnética estática em função do campo magnético externo aplicado para a amostra FMK23, com a concentração de $5,75 \times 10^{15}$ part./cm³. A figura mostra as respectivas contribuições para a birrefringência.

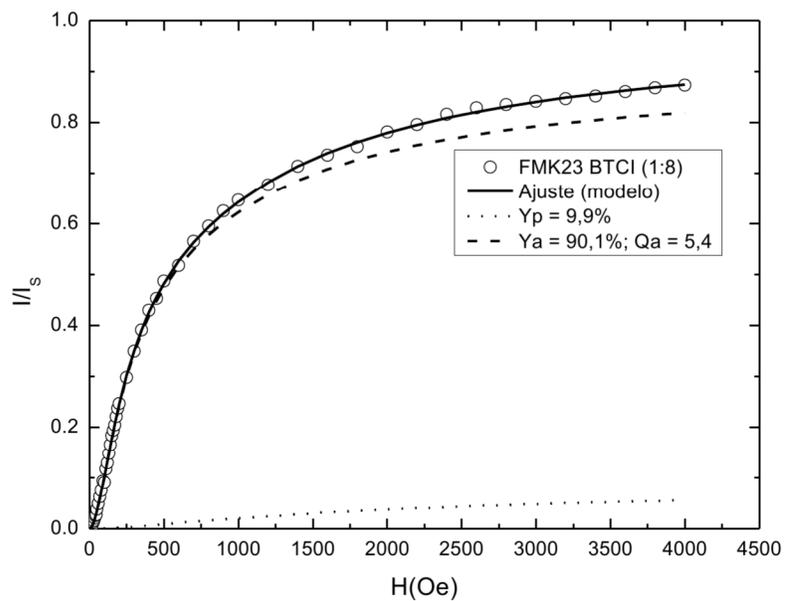


Figura 4.14 – Birrefringência magnética estática em função do campo magnético externo aplicado para a amostra FMK23 BTCI, com a concentração de $5,75 \times 10^{15}$ part./cm³. A figura mostra as respectivas contribuições para a birrefringência.

As amostras à base de maghemita apresentaram, em geral, duas contribuições para o sinal de birrefringência, sendo essas; partículas monodomínio isoladas (Y_P) e partículas agregadas (Y_A). A figura 4.9 representa o resultado para a amostra FMK23 com concentração 1:2. Essa amostra apresentou aglomerados contendo em média cinco partículas ($Q_A = 5,5 \pm 0,1$), que corresponderam a $(85,6 \pm 0,2)\%$ das contribuições. A segunda contribuição foi de partículas isoladas, com $(14,4 \pm 0,2)\%$ de contribuição. A figura 4.10 corresponde à amostra FMK23 BTCI com concentração 1:2. O ajuste do resultado dessa amostra apresentou aglomerados contendo em média seis partículas ($Q_A = 6,8 \pm 0,1$), correspondendo a $(92,6 \pm 0,8)\%$ das contribuições. As partículas isoladas para essa amostra contribuíram com $(7,4 \pm 0,8)\%$. Para a concentração 1:2 observa-se que adsorção da proteína causou um aumento de cinco para seis no número de partículas que compõem os aglomerados, assim como a porcentagem desses.

Para a concentração 1:4 os resultados obtidos foram os seguintes: para a amostra FMK23 (figura 4.11) os aglomerados apresentaram em média seis partículas ($Q_A = 6 \pm 0,2$), sendo correspondente a $(87,6 \pm 0,3)\%$ e as partículas isoladas contribuíram com $(12,4 \pm 0,3)\%$. Para a amostra FMK23 BTCI (figura 4.12) o percentual de aglomerados foi de $(91,6 \pm 0,1)\%$, sendo esses formados em média por seis partículas ($Q_A = 6,2 \pm 0,1$). Nota-se que para a concentração 1:4 a diluição do fluido teve uma pequena influência na porcentagem de aglomerados de partículas.

Na figura 4.13 mostra-se o resultado para a amostra FMK23 com concentração 1:8. Os aglomerados permaneceram com uma média de seis partículas ($Q_A = 5,8 \pm 0,1$), com percentual de $(88,9 \pm 0,2)\%$. Já as partículas isoladas apresentaram a contribuição de $(11,1 \pm 0,2)\%$. Para a amostra FMK23 BTCI, com a concentração 1:8 (figura 4.14), os aglomerados continuaram sendo formados em média por cinco ou seis partículas ($Q_A = 5,4 \pm 0,2$), correspondendo a $(90,1 \pm 0,1)\%$ da contribuição para o sinal de birrefringência. Já as partículas isoladas contribuíram com $(9,9 \pm 0,1)\%$.

Com base na análise dos dados experimentais utilizando o modelo apresentado observa-se que a formação dos aglomerados na amostra primária (1:1) se deu em virtude do DEXTRAN. Esses aglomerados não sofreram modificações significativas com os processos de adsorção de proteína e de diluição, para as diluições aqui estudadas.

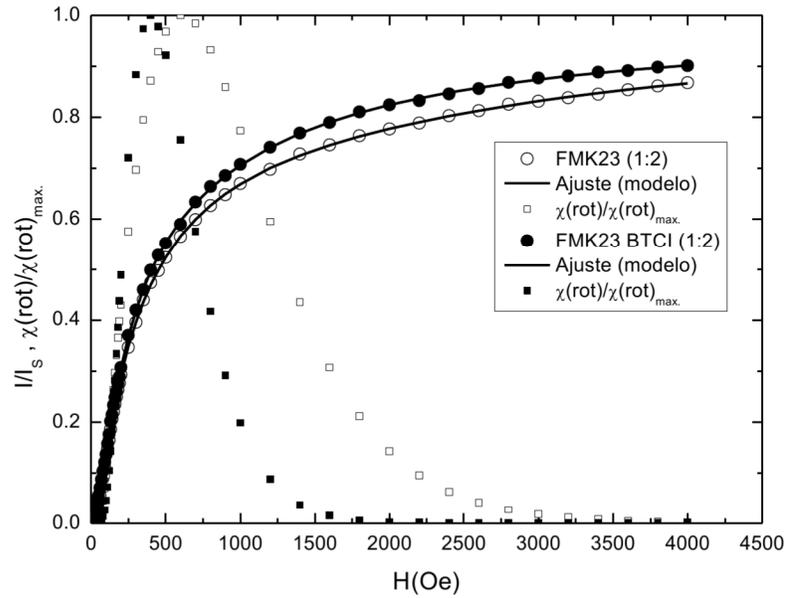


Figura 4.15 – Birrefringência magnética estática em função do campo magnético externo aplicado para as amostras FMK23 e FMK23 BTC1, com concentração de $2,3 \times 10^{16}$ part./cm³. O gráfico mostra as respectivas contribuições para a birrefringência.

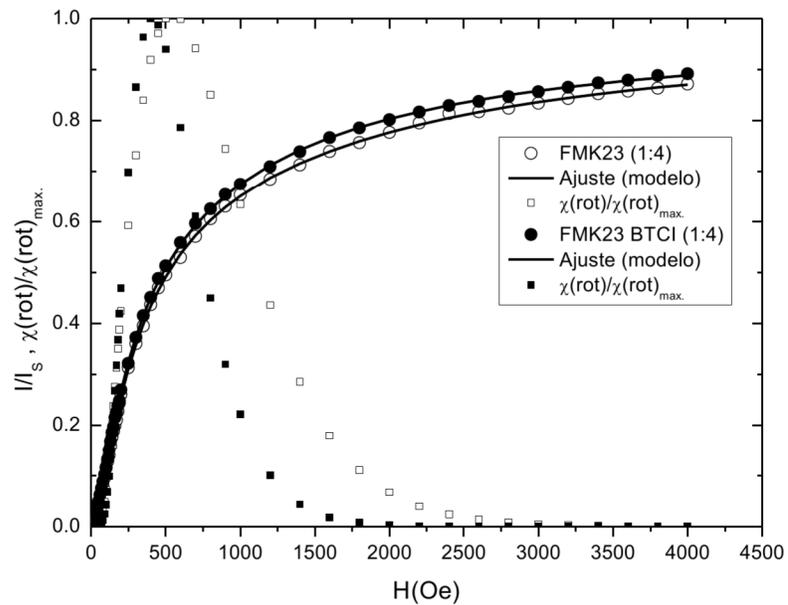


Figura 4.16 – Birrefringência magnética estática em função do campo magnético externo aplicado para as amostras FMK23 e FMK23 BTC1, com concentração de $1,5 \times 10^{16}$ part./cm³. O gráfico mostra as respectivas contribuições para a birrefringência.

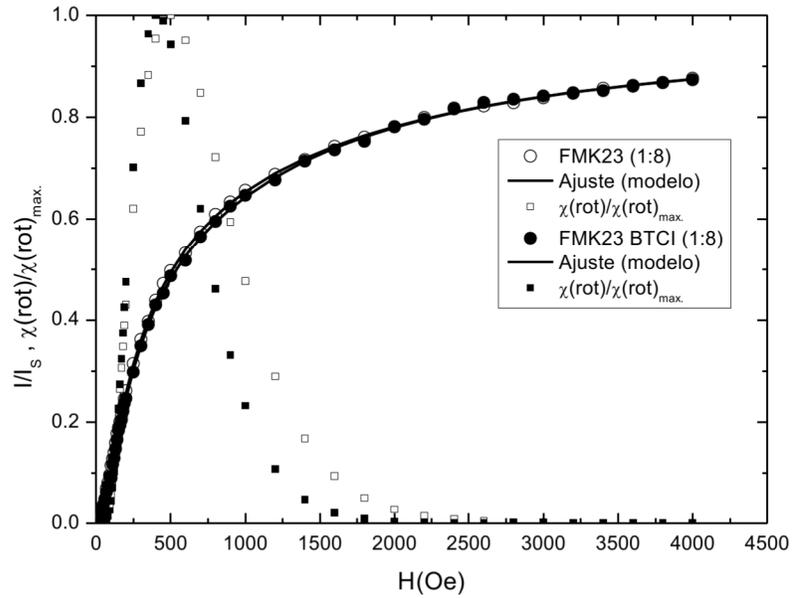


Figura 4.17 – Birrefringência magnética estática em função do campo magnético externo aplicado para as amostras FMK23 e FMK23 BTCI, com concentração de $5,75 \times 10^{15}$ part./cm³. O gráfico mostra as respectivas contribuições para a birrefringência.

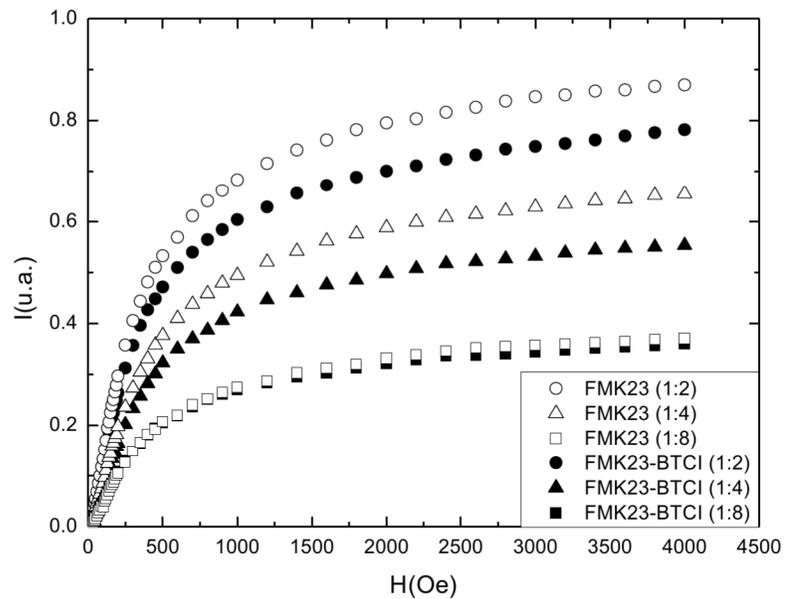


Figura 4.18 – (figura – 3.10) Sinal de birrefringência magnética estática em função do campo magnético externo aplicado para as amostras FMK23 e FMK23 BTCI. O gráfico mostra as respectivas diluições estudadas nesse trabalho.

Nas figuras 4.15, 4.16 e 4.17 estão representados os dados experimentais das três diluições. Nessas figuras estão incluídas as curvas da susceptibilidade para as amostras à base de maghemita, com e sem proteína. Para a amostra recoberta com DEXTRAN e sem a presença da proteína, a curva da susceptibilidade sofreu um estreitamento em função da diluição, quantitativamente, esse comportamento pode ser analisado por meio da área sob a curva da susceptibilidade, para as diluições apresentadas, o valor da área (A) sob a curva informa o quanto essa estreitou em função da diluição: (1:2, $A = 1190,9$), (1:4, $A = 997,1$) e (1:8, $A = 835,7$). Para a amostra que foi adsorvida a proteína, a curva da susceptibilidade manteve-se aproximadamente constante em função da diluição.

Observa-se que na medida em que foi sendo realizadas as diluições a intensidade do sinal de birrefringência para as amostras FMK23 e FMK23 BTCI foram se igualando, como pode ser observado na figura 4.18, para a concentração 1:8, onde as curvas estão quase sobrepostas. Assim como as curvas de susceptibilidade.

A figura 4.19 ilustra a provável forma dos aglomerados presentes nas amostras FMK23 (parte (a)) e FMK23 BTCI (parte (b)). Esse diagrama auxilia no entendimento do comportamento da curva da susceptibilidade das amostras.

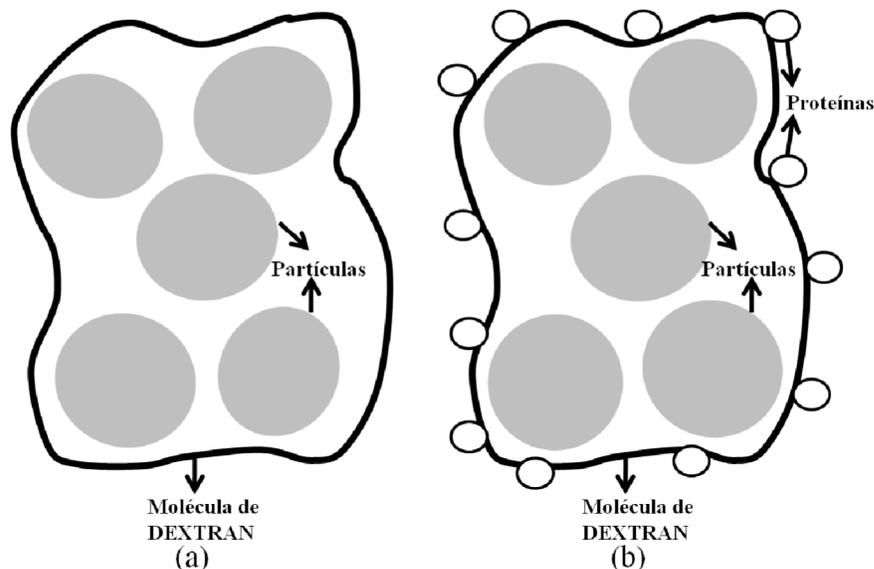


Figura 4.19 – Diagrama da possível configuração dos aglomerados das partículas para as amostras: parte (a) FMK23; parte (b) FMK23 BTCI.

A curva da susceptibilidade para a amostra FMK23 teve um estreitamento gradual em função da diluição. Uma possível explicação para esse fenômeno é que a molécula de DEXTRAN (figura 4.19, parte (a)) absorveu água no processo de diluição, tornando-se maior,

permitindo as partículas encapsuladas se movimentem. Assim, as partículas podem se organizar em um estado de menor energia. Essa nova configuração pode explicar o deslocamento do máximo da curva da susceptibilidade para valores mais baixos de campo magnético e para o estreitamento da mesma. Já para a amostra FMK23 BTCl, a curva da susceptibilidade apresentou um comportamento aproximadamente constante para as diluições aqui estudadas. Esse resultado pode estar relacionado com o processo de adsorção da proteína; provavelmente a proteína se liga à molécula de DEXTRAN formando assim um novo sistema (figura 4.19 parte (b)). A presença da proteína em torno da molécula de DEXTRAN pode impedir a absorção de água proveniente do processo de diluição, ou seja, a proteína funciona como uma blindagem e não permite mudanças significativas no sistema, mantendo aproximadamente constante a configuração das nanopartículas magnéticas encapsuladas e conseqüentemente a curva da susceptibilidade.

Conclusões e Perspectivas

Nesse trabalho utilizou-se as técnicas de microscopia eletrônica de transmissão e birrefringência magnética estática. Foram estudados dois grupos de amostras de fluidos magnéticos sendo o primeiro à base de ferrita de cobalto e o segundo à base de maghemita.

Para as amostras à base de ferrita de cobalto conclui que:

- O processo de tratamento hidrotérmico teve influência no comportamento magnético das amostras, pois a única amostra que não passou pelo tratamento apresentou birrefringência nula, para o intervalo de campo estudado e para a temperatura ambiente.
- A variação do diâmetro das partículas, no processo de síntese das amostras, contribuiu para o surgimento de partículas com multidomínio magnético.
- As partículas com multidomínio magnético apresentam birrefringência, como pode ser observado para a amostra M 143 (concentração 1:4) onde o sinal de birrefringência é 100% devido a partículas com essa característica. Também, a amostra VHVC apresentou 62,6% dessa mesma contribuição.
- As partículas que compõem os fluidos estudados apresentaram diâmetros variados; VHVC: 12,7 nm com $\sigma = 0,27$; M 143: 17,47 nm com $\sigma = 0,15$ e a 15h 17,2 nm com $\sigma = 0,17$. Esses parâmetros são importantes para a estabilidade coloidal e para possíveis aplicações biológicas.

Para as amostras à base de maghemita conclui que:

- FMK23 e FMK23 BTCI apresentaram duas formas de contribuição para o sinal de birrefringência, a primeira devido a partículas isoladas com monodomínio magnético e a segunda devido aos aglomerados de partículas com monodomínio.

- A molécula de DEXTRAN pode ser a responsável pela formação de aglomerados contendo em média cinco partículas. Apenas uma pequena porcentagem das partículas ficaram isoladas em suspensão.
- O procedimento de adsorção de proteína na amostra primária (1:1) recoberta com DEXTRAN não alterou de forma significativa os aglomerados de partículas já existentes no fluido magnético.
- Os aglomerados de partículas permaneceram aproximadamente constantes em função da diluição.
- A curva da susceptibilidade para a amostra FMK23 sofreu um estreitamento em função da concentração. Para a amostra FMK23 BTCl a curva permaneceu aproximadamente constante em função da diluição. As curvas da susceptibilidade para as duas amostras tenderam a coincidir conforme foram sendo realizadas as diluições estudadas nesse trabalho.
- O diâmetro das partículas para a amostra de maghemita foi estimado em 7,1 nm com $\sigma = 0,26$. Essas características são de fundamental importância para a estabilidade coloidal e para a aplicabilidade biológica.

Como perspectivas sugerimos:

- O aprofundamento do estudo de amostras com diâmetros variando entre 10 e 25 nm e com solventes diferentes.
- Estudo de outros tipos de amostras com tratamento hidrotermal e sem o tratamento hidrotermal.
- Testar o modelo para outros tipos de amostra que apresentam partículas com multidomínio magnético.
- Investigar se o tratamento hidrotermal influencia na cobertura molecular das partículas que compõem o fluido.
- Para as amostras à base de maghemita (FMK23 e FMK23 BTCl) sugere realizar estudos para as diluições de 1:16 e 1:32.
- Desenvolver um estudo realizando primeiro a diluição do fluido primário para as concentrações desejadas e depois desse processo, realizar a adsorção da proteína, para investigar como se comporta o sistema em comparação com o estudado desenvolvido nesse trabalho.

- Realizar um estudo por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura, com o intuito de investigar como se comporta a proteína adsorvida no fluido magnético primário.

Referências

BACRI, J.C.; PERSYNSKI, R.; SALIN, D.; CABUIL, V.; MASSART, R. Magnetic colloidal properties of ionic ferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. Vol. 62, (36-46), 1986.

BACRI, J. C.; PERSYNSKI, R. *Magnetic fluids and applications handbook*. Berkovski B. (editor in chief). *Magnetic Fluids and applications handbook*. Paris: Begell house, inc, 1996.

BAKUZIS A. F.; SKEFF NETO, K.; SILVA L.P.; AZEVEDO R. B.; MORAIS, P.C. Experimental evidence of monomer contribution to the static magnetic birefringence in magnetic fluids. *Journal of Applied Physics*. Vol. 90, (891-895), 2001.

BAKUZIS A. F. Tese de doutorado – IF-UnB, 2000.

BÁO, S. N.; CARVALHO, S. M. F. *Apostila de Microscopia Eletrônica de Transmissão em Biologia*. Brasília: Instituto de Biologia – Departamento de Biologia Celular. 2008.

BEAN, P.C. Hysteresis loops of mixtures of ferromagnetic micropowders. *Journal of Applied Physics*. Vol. 26, (1381-1383), 1955.

BEAN, C. P.; LIVINGSTON, J. D. Superparamagnetism. *Journal of Applied Physics*. Vol. 30, n. 4. (120S-129S) 1959.

BERKOVSKI, B.; BASHTOVOY, V. *Magnetic fluids and applications handbook*. New York, Begell House. 1996.

BERGER, P.; ADELMAN, N. B.; BECKMAN, K. J.; CAMPBELL, D. J.; ELLIS, A. B.; LISENSKY, G. C. Preparation and properties of an aqueous ferrofluid. *Journal of Chemical Education*. Vol. 76, n. 7, (947-948), 1999.

BOCKRIS, J. O. M.; KHAN, S. U. M. *Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach*. Plenum Prenum, New York, 1993.

BUTTER, K.; BOMANS, P. H.; FREDERICK, P. M.; VROEGE. G. J.; PHILIPSE, A. P. Direct observation of dipolar chains in iron ferrofluids by cryogenic electron microscopy. *Nature Materials*. Vol. 2, (88-91), 2003.

CABUIL, V. Thèse, Université Pierre et Marie Curie, França, 1987.

- CHUNG, D. Y.; ESLER, W. E. Magnetic field dependence of ultrasonic response time in ferrofluids. *IEEE Transactions on Magnetics*. Vol. 4 n. 5 (984-986) 1978.
- CULLITY, B. D. *Introduction to Magnetic Materials*, Addison – Wesley Publishing Company, Estados Unidos, 1972.
- CUI, H.; REN, W. Low temperature and size controlled synthesis of monodispersed $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles by an epoxide assisted sol-gel route. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. Vol. 47. n. 1 (81-84), 2008.
- DAMIANE, F.; TATSCH, P. J. *Apostila de Medidas para caracterização e análise de materiais – Microscopia Eletrônica de Transmissão*. Campinas – SP: UNICAMP – Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação – Departamento de Semicondutores Instrumento e Fotônica. 2000.
- EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica*. Elsevier, 1979.
- FANYAO, QU.; MORAIS, P. C. An oxide semiconductor nanoparticle in a aqueous medium: A surface charge density investigation. *Journal of Physics Chemistry*. Vol. 104, (5232-5236), 2000.
- FIGUEREDO, L. C. *Tese de doutorado – IF-UnB*, 2009.
- GONÇALVES, G. R. R. *Tese de doutorado – IF-UnB*, 2004.
- GRAVINA, P. P.; BAKUZIS, A. F.; SKEFF NETO, K.; AZEVEDO, R. B.; MORAIS, P. C. Investigation of the pH effect on the stability of biocompatible magnetic fluids using time – dependent birefringence measurements, *Journal Magnetism and Magnetic Materials*. Vol. 289 (448-451), 2005a.
- GRAVINA, P. P. *Tese de doutorado – IF-UnB*, 2005b.
- KNOBEL, M. Partículas finas: Superparamagnetismo e magnetoresistência Gigante. *Revista Brasileira de Ensino de Física*. Vol. 3, n. 3 (387-395) 2000.
- KITTEL, C. Theory of the Structure of ferromagnetic domains in films and small particles. *Physics Review*. Vol. 70, n. 11, (965-971) 1948.
- LACAVA, Z. G. M.; AZEVEDO, R. B.; MARTINS, E. V.; LACAVA, L. M.; FREITAS, M. L. L.; GARCIA, V. A. P.; RÉBULA, C. A.; LEMOS, A. P. C.; SOUZA, M. H.; TOURINHO, F. A.; SILVA, M. F. da.; MORAIS, P. C. Biological effects of magnetic fluids: toxicity studies. *Journal of Magnetism Mater*. Vol. 201 (431-434) 1999.
- LACAVA, Z. G. M. Aplicações Biomédicas das nanopartículas magnéticas. In: DURAN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. (Org) *Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação*. 1 ed. São Paulo. Artliber, vol. 1 (pag. 175-181) 2006.

- MARCAROFF, P. P.; PRIMO, F. L.; AZEVEDO, R. B.; LACAVA, Z. G. M.; MORAIS, P. C.; TEDESCO, A. C. Synthesis and characterization of a magnetic nanoemulsion as a promising candidate for cancer treatment. *IEEE Transactions on Magnetics*. Vol. 42, n. 10. 2006.
- MASSART, R. Magnetic fluid and process for obtaining them. 4 329 241 US Patent, 1982.
- MASSART R. Synthesis of very fine maghemite particles. *Journal Magnetism and Magnetic Materials*. Vol. 149, (6-9), 1995.
- McCURRIE, R. A. *Ferromagnetic Materials Structure and Properties*. San Diego, Academic Press Limited, 1994.
- MELO, T. F. O. Dissertação de Mestrado, IF – UnB. 2004.
- MORAIS, P. C.; TRONCONE, A. L.; TOURINHO, F. A.; PELEGRINI, F. Investigation of the Brownian relaxation and hydrodynamic radius in magnetic nanoparticles. *Solid State commun*. Vol. 101, n. 9, (693-697), 1997.
- MORAIS, P. C.; TEIXEIRA, C. B.; SKEFF NETO, K.; AZEVEDO, R. B.; LACAVA, Z. G. M.; LACAVA, L. M. Magnetic behavior of zero-field-frozen ferrofluid. *Solid State Commum*. Vol. 114, (59-62), 2000.
- MORAIS, P. C.; SANTOS, J. G.; SKEFF NETO, K.; PELEGRINI, F.; CUYPER, M. Magnetic resonance of magnetic fluid and magnetoliposome preparations. *Journal Magnetism and Magnetic Materials*. Vol. 293, (526-531), 2005a.
- MORAIS, P. C.; SANTOS, J. G.; SILVEIRA, L. B.; OLIVEIRA, A. C.; Dynamic susceptibility investigation of biocompatible magnetic fluids: The surface coating effect. *Journal of Applied Physics*. Vol. 97, n. 10Q911, (10Q911-1 – 10Q11-3), 2005b.
- MORAIS, P. C.; LIMA, E. C. O. Técnicas de preparação de nanopartículas magnéticas e fluidos magnéticos. In: DURAN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. (Org). *Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação*. 1 ed. São Paulo: artliber, Vol. 1, (83-99), 2006a.
- MORAIS, P. C.; GRAVINA, P. P.; SKEFF NETO, K. LACAVA, B. M. Birrefringence of maghemite-based magnetic fluid in the highly concentrated regime. *Thin Solid Films*. Vol. 515, n. 1 (226-230), 2006b.
- MOSINIEWICZ-SZABLEWSKA, E.; SAFARIKOVA, M.; SAFARIK, I. Magnetic studies of ferrofluid-modified spruce sawdust. *Journal of Physics D: Applied; Physics*. Vol. 40 (6490-6496), 2007.
- PEREIRA, A. R. Tese de doutorado – IF-UnB, 2000.
- OLIVEIRA, F. M. L.; AVELINO, S. R.; ELÓI M. T. A.; GRAVINA, P. P.; SKEFF NETO, K.; LIMA, E. C. D.; MORAIS, P. C. The influence of the nanoparticles dilution upon the

structure of molecular-coated magnetic fluid. *Journal of Non-Crystalline Solids*. Vol. 352, (3689-3691), 2006.

OLIVEIRA, F. M. L. Dissertação de Mestrado – IF-UnB, 2009.

Olympus website, www.olympusmicro.com/primes/lightandcolor/birefringenceintro.html, acessado em 15 de fevereiro de 2011.

PANKHURST, Q. A.; CONNOLLY, J.; JONES, S. K.; DOBSON, J. Applications of magnetic nanoparticle in biomedicine. *Journal of Physics D*. Vol. 36 (R167-R181), 2003.

PAPELL, S. S. Low viscosity fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles. 3 215 572 US Patent, 1965.

RODRIGUEZ, A. F. R. Tese de doutorado – IF-UnB, 2003.

ROSENSWEIG, R. E. *Ferrohydrodynamics*. 1ed. New York: DOVER, 1985.

ROSENSWEIG, R. E. *Ferrohydrodynamics*. Mineola, NY, Dover Publication, INC. 1997.

SANTOS, J. G.; SILVEIRA, L. B.; OLIVEIRA, A. C.; MORAIS, P. C. Dynamic susceptibility investigation of magnetite-based biocompatible magnetic fluids. *IEEE Transactions on Magnetics*. Vol. 40, n. 4, (3030-3032) 2004.

SHILIOMIS, M. I. Magnetic fluids. *Sov. Phys. – Usp*. Vol. 17 (153-154) 1974.

SILVA, D. C. Dissertação de Mestrado – IF-UnB, 2009

SKEFF NETO, K.; BAKUZIS, A. F.; MORAIS, P. C.; PEREIRA, A. R. The influence os aggregates and relative permeability on the magnetic birefringence in ionic magnetic fluids. *Journal of Applied Physics*. Vol. 89, (3362-3368), 2001.

SKIBIN, Y. N.; CHEKANOV, V. V.; RAIZER, Y. L.; Birefringence in a ferromagnetic liquid, *Journal Experimental and Theoretical Physics*. Vol. 45 (496-498) 1977.

TARJA, P.; MORALES, M. DEL, P.; VERDAGUER, S. V.; CARREÑO, T. G.; SERNA, C. J. The prepatation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*. Vol. 36 (R182-R183), 2003.

TOURINHO, F. A.; DEPEYROT, J.; SILVA, G. J. da.; LARA, M. C. L. Electric double layered magnetic fluids (EDL-MF) based on spinel ferrite nanostructures $[(M_{1-x}^{+3} Fe_x^{+3})_A (Fe_{2-x}^{+3} M_x^{+2})_B O_4]^{-2}$. *Brazilian Journal Physics*. Vol. 28, n.4, 1998.

XU, M.; RIDLER, P. J.; Linear dichroism and birefringence effects in magnetic fluids. *Journal of Applied Physics*. Vol. 82, (326-332), 1997.