

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

**Simulação Monte Carlo de fluidos magnéticos
voltados a aplicações tecnológicas e biomédicas**

Leonardo Luiz e Castro

2009

Universidade de Brasília

Instituto de Física

Tese de Doutorado

**Simulação Monte Carlo de fluidos magnéticos
voltados a aplicações tecnológicas e biomédicas**

Leonardo Luiz e Castro

Orientador: Ronei Miotto

Co-orientador: Andris Figueiroa Bakuzis

Tese submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Física

Brasília, 19 de setembro de 2009

**SIMULAÇÃO MONTE CARLO DE FLUIDOS MAGNÉTICOS
VOLTADOS A APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS E BIOMÉDICAS**

**Por
Leonardo Luiz e Castro**

Tese submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Física.

Aprovada por:

Prof. Dr. Ronei Miotto (orientador), IF - UnB

Prof. Dr. Fernando Pelegrini, IF - UFG

Prof. Dr. Antônio Francisco Pereira de Araújo, IB-UnB

Prof. Dr. Anníbal Dias de Figueiredo Neto, IF-UnB

Prof. Dr. Sebastião William da Silva, IF-UnB

Brasília-DF, 19 de outubro de 2009.

Coordenador de Pós-Graduação
Instituto de Física - Universidade de Brasília

A Regina e Elverte, meus pais.

There's plenty of room at the bottom.

Richard Feynman

Agradecimentos

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Ronei Miotto e Prof. Dr. Andris Figueiroa Bakuzis, fundamentais para a realização deste trabalho, por terem sido exemplos de honestidade e rigor científicos, corrigindo vários erros, apontando o caminho a ser seguido, avaliando se os resultados das simulações eram plausíveis fisicamente, e dando todo o apoio teórico, experimental e computacional.

Aos demais membros da banca que aprovou esta tese, professores Dr. Anníbal Dias de Figueiredo Neto, Dr. Antônio Francisco Pereira de Araújo, Dr. Fernando Pelegrini e Dr. Sebastião William da Silva, pelos comentários, sugestões, elogios e críticas, muito pertinentes e de grande valia.

À minha mãe, Maria Regina de Sousa Luiz e Castro, e ao meu pai, Elverte Pereira de Castro, que durante toda a minha vida me ensinaram a disciplina necessária ao estudo e ao progresso, e me deram todo o suporte necessário durante o doutorado.

Às minhas irmãs e demais familiares que me apoiaram durante este trajeto.

À minha noiva Magda Marques de Freitas, pelo carinho, companheirismo, paciência e inestimável apoio.

Ao Instituto de Física-IF da Universidade de Brasília-UnB, pela oportunidade do curso de doutorado e por todo o suporte.

Ao Instituto de Física-IF da Universidade Federal de Goiás-UFG, pela oportunidade de colaboração com o Prof. Dr. Andris Figueiroa Bakuzis, sua equipe e seus colaboradores.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq, e à Fundação de Empreendimentos Científicos e Tecnológicos-FINATEC, pelo apoio financeiro.

Ao Laboratório de Cálculo Científico-LCC do Instituto de Física-IF da Universidade de Brasília-UnB, e ao Laboratório de Computação Científica Avançada-LCCA da Universidade de São Paulo-USP, pelos recursos computacionais utilizados para as simulações.

Aos membros da banca do exame de qualificação desta tese, professores Dr. Antônio Francisco Pereira de Araújo, Dr. Ricardo Gargano e Dr. Sebastião William da Silva, por importantes sugestões que muito influenciaram o desenvolvimento desta tese.

Aos professores Dr. Paulo César Morais, Dr. Khalil Skeff Neto e Dr. Gil Renato Ribeiro Gonçalves, pela colaboração científica.

A Tiago Lage Payne de Pádua, e aos professores Dr. Anníbal Dias de Figueiredo Neto, Dr. Antônio Francisco Pereira de Araújo e Dr. Célius Antônio Magalhães, por importantes contribuições relacionadas ao algoritmo computacional utilizado.

Aos professores Dr. Ardiley Torres Avelar, Dr. Felipe Beaklini, Dra. Maria Aparecida Godoy Soler Pajanian, Dra. Maria de Fátima da Silva, Dr. Oyanarte Portilho e Dr. Ricardo Gargano, pela ajuda dada em diferentes momentos do trabalho.

Ao colega Evandro Alves Rodrigues, pela ajuda na solução de inúmeros problemas computacionais.

Ao colega Jefferson Adriany Ribeiro da Cunha, pela ajuda na utilização de recursos de GNU/Linux e LaTeX.

Aos colegas Alessandra Sofia Kiametis, Alexandre Adriano Neves de Paula, Ataídes Neto, Brunno Moraes, Camila Messias, Ednardo Spaniol, Fábio Nakagomi, Fábio Vieira Moura, Helder Spaniol, Ismael Victor de Lucena Costa, Jalles Franco Ribeiro da Cunha, Juliana Bernardes Borges da Cunha, Leandro Carlos Figueiredo, Luciano Calheiros Lapas, Miriam Mitsuko Izawa, Nildsen Fernando Lisboa da Silva, Patrícia Póvoa Gravina, Pedro Henrique Oliveira, Priscila Pereira Fávero, William Ferreira da Cunha, entre outros, pelo companheirismo, debates científicos e auxílios diversos.

Ao colega Marcos Tiago de Amaral e Elói, pela colaboração científica.

Aos amigos Cristiano Porfírio, Cristiano Tenório Ramos e Mauro Jovem, pelo apoio e pela camaradagem.

À toda a equipe da Educação de Jovens e Adultos-EJA do Serviço Social da Indústria-SESI de Brasília, onde trabalhei durante o último ano de meu doutorado, em especial às coordenadas pedagógicas, Maria de Oliveira, Ângela Falcão e Lucimar Ferro, que flexibilizaram o meu horário de trabalho para que eu pudesse conciliá-lo com as atividades finais do doutorado, e a todos os membros de assistência pedagógica de suas equipes; à psicóloga Emanuelle Vieira Leal, pelo incentivo, aos professores do núcleo pedagógico, Ana Maria dos Santos, Elessandra da Silva Cruz, Eloisa Gomes Pinto de Oliveira Paula, Iana Alvez Pinheiro, Janete Maria Roque da Silva, Katiane Lobo Fraga, Laila Rúbia Alvez de Araujo, Márcia Cristina de Brito Oliveira, Márcia Maria de Paiva Rodrigues, Udson Cláudio França Rosa e Valdinei Rômulo dos Reis, e a todos monitores com os quais trabalhei neste período, pelo apoio.

Ao linguista Justin B. Rye, pela ajuda com o idioma inglês e pelas conversas científicas.

Às inúmeras pessoas que direta ou indiretamente deram suas contribuições a este trabalho.

Sumário

Introdução	1
1 Introdução	1
2 Fluidos magnéticos	5
2.1 Nanociência e nanotecnologia	5
2.2 Sistemas coloidais	6
2.3 Fluidos magnéticos como dispersões coloidais	7
2.4 Alguns marcos na síntese de fluidos magnéticos	10
2.5 Distribuição dos diâmetros	11
2.6 Propriedades magnéticas dos fluidos magnéticos	11
2.7 Tipos de fluidos magnéticos	17
2.8 Aplicações de fluidos magnéticos	18
2.9 Síntese do capítulo	20
3 Modelos de interação	21
3.1 Abordagem em mesoescala	21
3.2 Resposta das nanopartículas a um campo magnético aplicado	22
3.3 Interações de pares	23
3.4 Interação dipolar magnética	25
3.5 Interação de van der Waals	25

SUMÁRIO

3.5.1	De Van der Waals a Lennard-Jones	25
3.5.2	Forças de van der Waals	26
3.5.3	Integração sobre duas esferas e a constante de Hamaker	28
3.5.3.1	Constante de Hamaker do sistema magnetita e solvente	28
3.5.3.2	Constante de Hamaker do sistema magnetita e hidrocarbureto	29
3.5.3.3	Constante de Hamaker do sistema magnetita e água	30
3.5.3.4	Efeito do surfactante sobre a constante de Hamaker	30
3.6	Repulsão estérica	31
3.6.1	<i>Grafting</i>	31
3.6.2	Breve revisão de modelos de repulsão estérica	32
3.6.3	Repulsão estérica entre nanopartículas de fluidos magnéticos	34
3.7	Repulsão iônica	36
3.7.1	Formação da dupla-camada iônica	36
3.7.2	Repulsão iônica entre superfícies	37
3.7.3	As funções ψ e γ	38
3.7.4	O comprimento de Debye	40
3.7.5	Pressão entre as placas	40
3.7.6	Força entre esferas carregadas numa solução eletrolítica	41
3.8	A camada iônico-surfactada: relação entre repulsão estérica e repulsão iônica	42
3.9	Síntese do capítulo	49
4	Método de Simulação	51
4.1	Métodos Monte Carlo	51
4.1.1	Origem e definição	51
4.1.2	O algoritmo de Metropolis	53
4.2	Simulação Monte Carlo de fluidos magnéticos: trabalhos anteriores	56
4.3	Simulação Monte Carlo de fluidos magnéticos: trabalho desenvolvido nesta tese	59
4.3.1	Resumo das expressões de energia	59

4.3.2	Polidispersão dos diâmetros	62
4.3.3	Dinâmica das variáveis estocásticas	62
4.3.4	Grandezas calculadas	65
4.3.4.1	Magnetização	66
4.3.4.2	Nível de aglomeração	66
4.3.4.3	Distância entre superfícies	66
4.3.4.4	Estruturas dos aglomerados: coeficientes de correlações	68
4.3.4.5	Padrões das nanopartículas aglomeradas	70
4.4	Síntese do capítulo	73
5	Simulações realizadas	75
5.1	Fluido magnético surfactado	75
5.1.1	Surfactantes e funcionalização	75
5.1.2	Sistema simulado	76
5.1.2.1	Experimento	76
5.1.2.2	Parâmetros do sistema	76
5.1.3	Parâmetros de simulação	77
5.1.4	Resultados e discussão	80
5.1.5	Análise da estrutura dos aglomerados	99
5.2	Fluido magnético biocompatível	106
5.2.1	Sistema simulado	106
5.2.2	Parâmetros de simulação	106
5.2.3	Resultados	109
5.2.3.1	Q médio	109
5.2.3.2	Outras grandezas calculadas	114
5.3	Síntese do capítulo	119
6	Conclusão	121
7	Perspectivas	123

A	A distribuição de Boltzmann	125
B	A curva de Langevin	129
C	Interação magnética entre esferas uniformemente magnetizadas	133
	C.1 Magnetização e susceptibilidade	133
	C.2 Potencial escalar magnético	134
	C.3 Campo magnético de uma esfera ferromagnética	135
	C.4 Interação entre duas esferas ferromagnéticas com magnetização uniforme .	136
D	Interação de van der Waals entre esferas	141
E	Cálculos envolvidos na dedução da repulsão iônica	145
	E.1 Bases teóricas	145
	E.2 Superfície carregada na solução eletrolítica	146
	E.3 Generalização para íons de múltiplas valências	149

Lista de Figuras

- 2.1 Imagem de uma nanopartícula obtida no *Laboratório Nacional de Luz Síncrotron-LNLS*, gentilmente cedida pelo Prof. Dr. Andris Figueiroa Bakuzis, da Universidade Federal de Goiás-UFG. 8
- 2.2 Imagem de várias nanopartículas obtidas por microscopia, gentilmente cedida pela Prof. Dra. Maria Aparecida Soler, da Universidade de Brasília-UnB. 8
- 2.3 Fotografia de uma certa quantidade de fluido magnético submetida a um campo magnético causado por um ímã abaixo dela. As protusões da superfície surgem devido à *instabilidade de Rosensweig* e cada uma delas aponta a direção aproximada do campo magnético local. Agradecimento a Gregory F. Maxwell, que disponibilizou essa figura sob licença pública (MAXWELL, 2009). 9
- 2.4 Função *log-normal* que descreve a densidade de probabilidade dos diâmetros, para diâmetro modal $\bar{D} = 9 \text{ nm}$ e três valores para o parâmetro de dispersão σ : 0,1; 0,2 e 0,3. Para se obter a probabilidade do diâmetro de uma partícula do sistema, tomada aleatoriamente, estar num intervalo entre D e $D + \Delta D$, deve-se tomar o valor da área abaixo da curva para aquele intervalo. 12
- 2.5 Representação esquemática do ferromagnetismo, do antiferromagnetismo e do ferrimagnetismo. O ferromagnetismo se caracteriza pelo alinhamento entre momentos magnéticos de átomos vizinhos, enquanto o antiferro e o ferrimagnetismo se caracterizam por primeiros vizinhos apontados em sentidos contrários. Materiais ferro e ferrimagnéticos apresentam magnetização permanente, mas os antiferromagnéticos, não. 13

2.6	Na parte superior, são representadas nanopartículas magnéticas dispersas num solvente, com momentos de dipolo magnético apontados aleatoriamente devido à agitação térmica. Ao se aplicar um campo magnético, as nanopartículas magnéticas tendem a se alinhar com ele, como representado na parte inferior. O alinhamento é tanto mais forte quanto maior a magnitude do campo aplicado.	15
2.7	Representação de curvas de magnetização para materiais ferromagnéticos e superparamagnéticos. A curva à esquerda é típica de materiais ferro e ferrimagnéticos, perfazendo um ciclo que apresenta uma magnetização remanescente ($\pm M_R$) quando o campo magnético aplicado é nulo, e um campo coercitivo ($\pm H_C$), observado quando o campo magnético externo aplicado é o suficiente para se observar magnetização nula. A curva de magnetização dos materiais superparamagnéticos (à direita) corresponde a curvas de histerese com magnetização remanescente e campo coercitivo nulos.	16
3.1	Representação de duas nanopartículas magnéticas com algumas grandezas utilizadas no cálculo da interação entre elas.	24
3.2	Representação simplificada de nanopartículas surfactada (a), iônica (b) e iônico-surfactada (c). Os círculos negros representam pontas polares, enquanto os segmentos em zigue-zague são para partes apolares das moléculas. A camada iônico-surfactada apresenta uma dupla-camada iônica ao redor de sua camada surfactada, embora ela não esteja representada nessa figura.	32
3.3	Representação de duas nanopartículas magnéticas surfactadas com suas camadas surfactantes levemente sobrepostas, mostrando as variáveis relativas a algumas grandezas utilizadas no cálculo da interação entre elas.	35
3.4	O esquema mostra uma molécula adsorvida e o ângulo sólido atribuído a ela, além do raio R da nanopartícula em cuja superfície ela está, e de seu comprimento δ	44
3.5	Potencial elétrico na superfície da nanopartícula (ψ_0) em função do <i>grafting</i> (ξ), para uma nanopartículas de diâmetros 7, 17 nm a diferentes concentrações de íons (ρ) no solvente. Cores e tipos diferentes são para concentrações iônicas diferentes, como mostrado na legenda: linhas negras contínuas são para $\rho = 0,05 M$, linhas vermelhas de segmentos longos para $\rho = 0,15 M$, e linhas azuis de segmentos curtos para $\rho = 0,25 M$. As curvas mais espessas são para $Z = 1$ (íons monovalentes) e as mais finas para $Z = 2$ (íons bivalentes).	46

3.6	“Função gama” (γ) em função do <i>grafting</i> , para uma nanopartícula de diâmetro 7,17 nm a diferentes concentrações de íons na solução (ρ) no solvente. Cores e tipos diferentes são para concentrações iônicas diferentes, como mostrado na legenda: linhas negras contínuas são para $\rho = 0,05 M$, linhas vermelhas de segmentos longos para $\rho = 0,15 M$, e linhas azuis de segmentos curtos para $\rho = 0,25 M$. As curvas mais espessas são para $Z = 1$ (íons monovalentes) e as mais finas para $Z = 2$ (íons bivalentes).	47
3.7	Soma das energias de repulsão estérica e iônica entre duas nanopartículas com diâmetros de 7,17 nm e camadas surfactantes de ácido tartárico de espessura (δ) igual a 0,55 nm, para concentração iônica de 0,15 M, em função da distância entre as suas superfícies. Cada curva representa um valor de <i>grafting</i> , como mostrado na legenda.	48
4.1	Representação do experimento de Buffon. A probabilidade de uma das varetas cair numa posição de modo a cruzar uma das linhas, ao ser lançada aleatoriamente, é igual a $2l/\pi d$ (para $d > l$).	52
4.2	Representação de N pontos sorteados dentro de um quadrado com um círculo inscrito. O número π pode ser calculado por $\pi = 4N_{circulo}/N$, onde $N_{circulo}$ é o número de pontos dentro do círculo.	54
4.3	Uma integração Monte Carlo consiste em multiplicar a média da função em N pontos aleatórios pelo tamanho do intervalo de integração, o que dá uma estimativa para o valor da integral, cuja precisão aumenta com o número N de pontos utilizados.	55
4.4	Fluxograma que representa os principais passos do algoritmo de Metropolis.	57
4.5	Representação de duas nanopartículas iônico-surfactadas com vários parâmetros e variáveis envolvidos nos cálculos de energia.	60
4.6	Histogramas dos diâmetros para sistemas de diferentes números de nanopartículas ($N = 100, 200, 500, 20.000$ e 100.000). Os pontos negros representam o topo das barras dos histogramas, e as linhas representam a função <i>log-normal</i> correspondente a cada caso. Pode-se notar que os pontos se desviam cada vez menos das curvas, à medida que N cresce.	63
4.7	Curvas de magnetização reduzida obtidas pelo algoritmo de Metropolis para um fluido magnético surfactado com nanopartículas de magnetita cobertas por ácido dodecanóico e dispersas em hidrocarboneto. Foram simuladas 200 nanopartículas, cujos diâmetros seguem a distribuição <i>log-normal</i> com diâmetro modal $\bar{D} = 8,9 nm$ e parâmetro de dispersão $\sigma = 0,34, 0,11$ e 0 (sistema monodisperso). Note que os pontos não variaram muito com a concentração, para as frações de volume usadas: $\phi = 0,00008, 0,0029$ e $0,037$	67

4.8	Exemplos de casos com correlação positiva, negativa e nula. Pessoas mais altas tendem a ter mais peso, por isso a correlação altura-peso é positiva. A capacidade auditiva diminui com a idade, e por isso a correlação entre capacidade auditiva (medida como o tamanho da faixa de frequência que a pessoa percebe) e a idade é negativa. Quando duas variáveis "não tem nada a ver" uma com a outra, como, hipoteticamente, a escolaridade e o número do calçado (considerando apenas adultos na amostra), a correlação tende a ser nula.	69
4.9	Aglomerado com correlação negativa entre diâmetro e distância ao centro geométrico do aglomerado, representado por um ponto vermelho.	70
4.10	Aglomerado com correlação positiva entre o ângulo do momento de dipolo com o campo magnético e a distância ao centro geométrico do aglomerado. A seta maior representa a direção do campo magnético aplicado.	71
4.11	O <i>diâmetro médio relativo</i> , D_{agl}^{rel} , que é a razão entre o diâmetro médio das nanopartículas aglomeradas e o diâmetro médio das nanopartículas do sistema como um todo, permite dizer se as nanopartículas pequenas tendem a se aglomerar mais, ou se são as grandes que têm essa tendência. Se $D_{agl}^{rel} < 1$, partículas pequenas se aglomeram mais, enquanto que, nos casos em que $D_{agl}^{rel} > 1$, os aglomerados se formam por partículas grandes, majoritariamente. A <i>dispersão relativa</i> σ_{agl}^{rel} , que é a média dos desvios padrões dos diâmetros sobre os aglomerados normalizada pelo desvio padrão geral, permite dizer se os aglomerados são majoritariamente entre nanopartículas de tamanhos bem diferentes ou similares. Um resultado $\sigma_{agl}^{rel} < 1$ indicaria que partículas se aglomeram mais provavelmente com outras de tamanhos parecidos ao dela, enquanto que, se obtivermos $\sigma_{agl}^{rel} > 1$, isso significará que partículas se aglomeram com outras de tamanhos diferentes.	72
5.1	Histograma criado através dos diâmetros de uma amostra de 200 nanopartículas obtidas através do método estocástico utilizado. A função log-normal, representada por uma linha contínua, está multiplicada por um fator de escala para que o valor máximo coincida com o histograma.	78

- 5.2 Energia de interação de duas nanopartículas de magnetita, de diâmetros iguais a 8,9 nm, com seus momentos magnéticos alinhados, em função da separação s entre suas superfícies. A magnetização do sólido considerado (Fe_3O_4) é $M_{sol.} = 4,71 \times 10^5$ A/m, a espessura da camada de surfactante (ácido dodecanóico) é $\delta = 2$ nm, a constante de Hamaker é $A = 5 \times 10^{-20}$ J, e o *grafting* é $\xi = 5 \times 10^{17}$ m⁻². Há um mínimo na energia total (linha espessa negra), que acompanha a energia dipolar (linha tracejada azul) para s grande, e se aproxima da energia estérica (linha alaranjada com pontos e traços) para s pequeno. Pode-se notar também que, para s abaixo de aproximadamente 1nm, a energia de van der Waals (linha pontilhada vermelha) tem módulo maior que a dipolar magnética. 79
- 5.3 Energia total em função do número de iterações realizados para $A = 5 \times 10^{-20}$ J e $\xi = 5 \times 10^{17}$ m⁻², e frações de volume $\phi = 0,00034$, $\phi = 0,0015$ e $\phi = 0,19$ 81
- 5.4 Curvas de magnetização reduzida para o fluido magnético simulado. A linha contínua é a curva de Langevin generalizada para $\sigma = 0,34$, e a linha feita de pontos é para $\sigma = 0,11$. Os símbolos preenchidos e não-preenchidos são as respectivas simulações, para diferentes números de nanopartículas simuladas: círculos para $N = 120$, quadrados para $N = 200$ e losangos para $N = 500$ 83
- 5.5 Espectro de ressonância magnética de fluidos magnéticos compostos de nanopartículas de magnetita, surfactadas com ácido dodecanóico e dispersas em hidrocarboneto (SKEFF NETO et al., 2005; GONÇALVES et al., 2005), com diâmetros distribuídos segundo uma função *log-normal* com $\bar{D} = 8,9$ nm e $\sigma = 0,34$, a diferentes frações de volume. As linhas sólidas (G_1 , G_2 , L_1 , L_2 e L_3) representam várias contribuições aos espectros obtidos do melhor ajuste dos dados experimentais. 85
- 5.6 Medidas experimentais e valores calculados por simulação das frações de monômeros, de dímeros e de aglomerados, como funções da fração de volume. A fração de aglomerados inclui também os dímeros em ambos os casos. Asteriscos violetas são para a fração de monômeros experimental, losangos verdes para a fração de aglomerados experimental, quadrados negros para a fração de monômeros da simulação, triângulos vermelhos para fração de dímeros da simulação, e círculos azuis para a fração de aglomerados da simulação. As setas indicam os pontos nos quais resultados de simulação e experimental divergem, provavelmente devido à maneira como a baixa concentração influencia o *grafting*, tornando menos provável o encontro entre moléculas de surfactante e nanopartículas, efeito não levado em consideração nas simulações. 86

5.7	Distância superfície-superfície ($D_{sup-sup}$) como uma função do <i>grafting</i> (ξ). A expressão $D_{sup-sup}(\xi) = a + b \times \tanh(c\xi)$ foi usada para ajustar essas curvas. As legendas mostram as concentrações, expressas como frações de volume, e os símbolos ou linhas usados para os pontos de simulação correspondentes.	88
5.8	Fração de monômeros (f_{mon}) como uma função do <i>grafting</i> (ξ). A expressão $f_{mon}(\xi) = a + b \times \tanh(c\xi)$ foi usada para ajustar as curvas. As legendas mostram as concentrações, expressas como frações de volume, e os símbolos ou linhas usados para os pontos de simulação correspondentes.	89
5.9	Distância superfície-superfície ($D_{sup-sup}$) como uma função do <i>grafting</i> (ξ). Para $\phi = 0,0059$, o valor experimental de $D_{sup-sup}$ obtido foi $1,54 \text{ nm}$. A curva que melhor ajusta os pontos da simulação para esse mesmo ϕ passam por esse valor no ponto em que o <i>grafting</i> é igual a $0,304 \text{ nm}^{-2}$, valor então tomado como uma estimativa do <i>grafting</i> que melhor representa o sistema estudado.	90
5.10	<i>Grafting</i> vs. concentração de nanopartículas (fração de volume). Os pontos foram obtidos usando $F \equiv f_{mon}$ e $F \equiv D_{sup-sup}$	93
5.11	Constantes relativas de adsorção/dessorção ($k_{aglomerados}$) calculados usando o modelo de Zubarev-Iskakova para o tamanho médio dos aglomerados considerando diferentes proporções de sítios proibidos (δx).	95
5.12	<i>Grafting</i> em função da fração de volume de nanopartículas. No quadro menor, a taxa de adsorção (k_{α}) é apresentada como uma função dessa fração de volume.	96
5.13	Representação esquemática de moléculas do surfactante anfifílico migrando de um dímero em direção a um monômero. A estrutura no canto inferior representa uma micela formada por moléculas anfifílicas que não se adsorveram nas superfícies das nanopartículas.	98
5.14	$\bar{Q} \times \sigma$ para quatro frações de volume. Os símbolos preenchidos são para um campo magnético aplicado $B = 0,3T$, e os não-preenchidos são para campo nulo.	100
5.15	$\sigma_{agl}^{rel} \times \sigma$ para quatro frações de volume, e um campo magnético aplicado de $0,3T$	101
5.16	$D_{agl}^{rel} \times \sigma$ para quatro frações de volume e um campo magnético aplicado de $0,3T$	103
5.17	Coefficiente de Pearson para a correlação entre diâmetros e distâncias aos centros dos aglomerados ($R(D, C)$) $\times \sigma$ para duas frações de volume e um campo magnético aplicado de $0,3T$	104

5.18	Ilustração de uma bactéria magnética. Ela se orienta no campo magnético da Terra através da cadeia de partículas magnéticas dentro dela. Pode-se notar que partículas maiores estão no meio da cadeia, enquanto nanopartículas pequenas estão nas extremidades.	105
5.19	Histograma dos diâmetros do fluido magnético biocompatível (BAKUZIS, 2009). Na parte superior esquerda, apresenta-se uma foto de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. À direita, é mostrado um difratograma de raios-X das nanopartículas, que comprova que são nanopartículas de magnetita.	107
5.20	Energia total em função do número de iterações, para o sistema biocompatível, com as constantes de Hamaker $A = 5 \times 10^{-20} \text{ J}$ e $\xi = 1 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$, e frações de volume $\phi = 0,0012$ e $\phi = 0,0048$	110
5.21	Q médio \times fração de volume, para $A = 5 \times 10^{-20} \text{ J}$ e $B = 0$ (à esquerda, na parte de cima); $A = 20 \times 10^{-20} \text{ J}$ e $B = 0$ (à direita, na parte de cima); $A = 5 \times 10^{-20} \text{ J}$ e $B = 0,1 \text{ T}$ (à esquerda, na parte de baixo); e $A = 20 \times 10^{-20} \text{ J}$ e $B = 0,1 \text{ T}$ (à direita, na parte de baixo). Nos dois gráficos de cima, círculos negros preenchidos representam os pontos experimentais (BAKUZIS, 2009). Os depois pontos representam os pontos obtidos através da simulação: quadrados azuis marinho são para $\xi = 5 \text{ nm}^{-2}$, hexágonos azuis claros para $\xi = 1 \text{ nm}^{-2}$, estrelas violetas para $\xi = 0,5 \text{ nm}^{-2}$, losangos vermelhos para $\xi = 0,2 \text{ nm}^{-2}$, triângulos alaranjados com ponta para cima para $\xi = 0,1 \text{ nm}^{-2}$, e triângulos verdes com ponta para baixo para $\xi = 0,05 \text{ nm}^{-2}$	111
5.22	Proporções de monômeros e aglomerados com duas, três, quatro, etc., nanopartículas, para $\xi = 0,5 \text{ nm}^{-2}$ (círculos negros) e $\xi = 0,1 \text{ nm}^{-2}$ (quadrados vermelhos), para as simulações com $A = 5 \times 10^{-20} \text{ J}$ e $\phi = 0,0012$	113
5.23	Função de correlação de pares para as nanopartículas do sistema com $A = 5 \times 10^{-20} \text{ J}$, $\xi = 0,1 \text{ nm}^{-2}$, e frações de volume mostradas nas legendas. . .	116
5.24	Função de correlação de pares para as nanopartículas do sistema com $A = 5 \times 10^{-20} \text{ J}$, $\xi = 0,5 \text{ nm}^{-2}$, e frações de volume mostradas nas legendas. . .	117
5.25	Função de correlação de pares para as nanopartículas do sistema com $A = 5 \times 10^{-20} \text{ J}$, $\xi = 0,1 \text{ nm}^{-2}$, e frações de volume mostradas nas legendas. . .	118
A.1	Representação de um sistema em contato com um reservatório térmico, ambos termicamente isolados de quaisquer outros sistemas.	126
B.1	<i>Curva de Langevin</i> , que representa a magnetização reduzida como função do parâmetro α , proporcional ao campo H aplicado: $\alpha = \frac{\mu m H}{k_B T}$	131

LISTA DE FIGURAS

D.1 Algumas grandezas envolvidas no cálculo da força de van der Waals entre duas esferas. 142

E.1 Concentrações de H^+ , Ca^{2+} e Cl^- , para concentrações iônicas iguais a $0,15 \text{ mol}/\ell$ no infinito, em função da distância x a uma superfície plana infinita, carregada negativamente tal que $\psi_0 = -30 \times 10^{-3} V$. Foi utilizada aproximação $\psi[x] = \psi[0]e^{\frac{-x}{1 \times 10^{-9} m}}$ 151

Lista de Tabelas

2.1	Tipos de sistemas coloidais.	7
2.2	Exemplos de sistemas coloidais, classificados pelas ordens de grandeza típicas de suas partículas dispersas.	10
2.3	Tipos de fluido magnético, nanopartículas (representação gráfica) e solventes correspondentes. As representações indicam possíveis arranjos de moléculas surfactantes.	17
4.1	Características de algumas simulações de Monte Carlo disponíveis na literatura e as respectivas interações simuladas: “2D” indica um sistema tridimensional, “Poli” polidispersão das nanopartículas, “dip” interação dipolar magnética, “van” interação de van der Waals, “est” repulsão estérica, e “iôn” repulsão iônica.	59
5.1	Valores estimados para os parâmetros do fluido magnético de nanopartículas de magnetita recobertas por ácido dodecanóico e disperso em hidrocarboneto.	80
5.2	Parâmetros de simulação utilizados para o sistema surfactado.	82
5.3	Valores simulados (sim.) e estimados experimentalmente (exp.) para a distância superfície-superfície ($D_{sup-sup}$) entre pares de nanopartículas. . .	91
5.4	Valores estimados experimentalmente para $D_{sup-sup}$, a várias frações de volume, e os valores de ξ para os quais as curvas ajustadas coincidem com o experimento. Esse valor foi identificado como o <i>grafting</i> das nanopartículas aglomeradas, ξ_{agl}	92

5.5	Valores estimados experimentalmente para f_{mon} , a várias frações de volume, e os valores de ξ para os quais as curvas ajustadas coincidem com o experimento. Esse valor foi identificado como o <i>grafting</i> das nanopartículas aglomeradas, ξ_{mon}	92
5.6	Valores estimados para os parâmetros do sistema de referência e utilizados nas simulações do sistema de nanopartículas de magnetita recobertas por ácido tartárico.	108
5.7	Valores de alguns parâmetros vinculados aos valores de <i>grafting</i> utilizados, utilizando um valor de concentração iônica de $0,15 \text{ mol/L}$, ou seja, $9,03 \times 10^{25} \text{ íons/m}^3$. Parâmetros utilizados: $D = 7,17 \text{ nm}$ e $\delta = 0,55 \text{ nm}$	108
5.8	Parâmetros de simulação utilizados para o sistema biocompatível.	109
5.9	Frações de monômeros, dímeros e aglomerados com mais que duas nanopartículas, além do \overline{Q} , para $\xi = 0,5 \text{ nm}^{-2}$ e $\xi = 0,1 \text{ nm}^{-2}$, para as simulações com $A = 5 \times 10^{-20} \text{ J}$ e $\phi = 0,0012$	112
5.10	Distância superfície-superfície ($D_{sup-sup}$), diâmetro relativo D_{agl}^{rel} e desvio relativo σ_{agl}^{rel} . Simulações para $\xi = 0,1 \text{ nm}^{-2}$ e $\xi = 0,5 \text{ nm}^{-2}$, para as simulações com $A = 5 \times 10^{-20} \text{ J}$ e $\phi = 0,0012$	115

Resumo

Neste trabalho, simulamos um fluido magnético surfactado, composto de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) surfactadas com ácido dodecanóico e dispersas em hidrocarboneto, e um fluido magnético iônico-surfactado, também formado por nanopartículas de magnetita, mas surfactadas com ácido tartárico e dispersas em solução aquosa de $NaCl$. Tomando como referência amostras caracterizadas experimentalmente, realizamos simulações computacionais através do *algoritmo de Metropolis*. Por meio destas simulações, calculamos grandezas relacionadas ao nível de aglomeração das nanopartículas e a distância entre suas superfícies, especificamente escolhidas de modo a permitir comparação com as medidas experimentais. Além dessas, grandezas referentes à distribuição espacial e padrões de aglomeração das nanopartículas, dificilmente acessíveis por experimentos, foram também calculadas. Utilizamos um modelo de interação entre as nanopartículas mais detalhado que os utilizados em simulações Monte Carlo anteriores, considerando essas nanopartículas como esferas que interagem individualmente com um campo magnético externo, e aos pares através de momentos de dipolo magnético, forças de van der Waals, repulsões estérica e iônica. Por integração explícita, mostramos que as nanopartículas esféricas podem ser propriamente representadas por dipolos pontuais, no que concerne às suas interações magnéticas. Como os diâmetros das nanopartículas geralmente estão distribuídos segundo uma função do tipo *log-normal*, criamos um método estocástico para gerar configurações de nanopartículas com diâmetros realísticos. Através de uma análise conjunta de dados experimentais e das simulações, fizemos uma generalização do modelo de Langmuir para sistemas com aglomeração, através da qual foi possível descrever a dinâmica de adsorção e dessorção das moléculas surfactantes nas superfícies das nanopartículas dos fluidos magnéticos surfactados. Esse modelo, combinado com uma análise dos resultados experimentais, sugere uma migração das moléculas das nanopartículas aglomeradas em direção às que estão isoladas. Uma nova expressão que relaciona as repulsões estérica e iônica entre si foi obtida a partir de princípios básicos, reduzindo a quantidade de parâmetros necessários para simular fluidos magnéticos iônico-surfactados. Foi possível fazer uma estimativa da densidade superficial de moléculas adsorvidas nas superfícies das nanopartículas, quantidade chamada de *grafting*, tanto para os fluidos magnéticos surfactados quanto para os iônico-surfactado, através da variação de seu valor como parâmetro das simulações e da comparação dos resultados com dados experimentais. Os valores estimados para o *grafting* são da ordem de grandeza de medidas experimentais independentes. O padrão de aglomeração das nanopartículas observado nas simulações concordam com previsões teóricas e observações de bactérias magnetotáticas.

Palavras-chave: fluido magnético, ferrofluido, aglomeração, adsorção, *grafting*, simulação, Monte Carlo, aplicações tecnológicas, aplicações biomédicas.

Abstract

In this work, we simulated a surfacted magnetic fluid, composed of magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) covered with dodecanoic acid and dispersed in hydrocarbon, and an ionic-surfacted magnetic fluid, also consisting of magnetite nanoparticles, but covered with tartaric acid and dispersed in an aqueous solution of $NaCl$. We selected samples that were previously characterized by experiments and then we performed computer simulations by means of the *Metropolis algorithm*. Quantities related to the level of agglomeration of the nanoparticles and the distance between their surfaces, specifically chosen to allow comparison with the experimental measurements, were calculated. In addition, quantities related to the spatial distribution and the agglomeration patterns of the nanoparticles, not easily accessed by experiments, were also studied by these simulations. We modeled the interactions between the nanoparticles in more details than previous Monte Carlo simulations, considering the interaction of each nanoparticle with an applied magnetic field, and the following pair interactions: magnetic dipolar, van der Waals forces, ionic and steric repulsions. By explicit integration, we showed that spherical nanoparticles with uniform magnetization can have their magnetic interaction properly represented by point dipoles with magnitudes proportional to their volume. As the diameters of nanoparticles are usually distributed according to a *log-normal* function, we created a stochastic method to generate configurations of nanoparticles with realistic diameters. Through a combined analysis of experimental data and simulation results, we generalize the Langmuir model for systems with agglomeration. By applying this model to our data, it was possible to describe the dynamics of adsorption and desorption of surfactant molecules on the surfaces of surfacted ferrofluid nanoparticles. This analysis suggested a migration of the surfactant from the agglomerated nanoparticles toward those that are isolated. A new expression that relates the ionic and steric repulsions was obtained from basic principles, reducing the number of parameters needed to simulate ionic-surfacted magnetic fluids. We estimated the surface density of adsorbed molecules on the surfaces of nanoparticles (the grafting) for both surfacted and ionic-surfacted magnetic fluids, by varying its value in the simulations and comparing the results with experimental measurements. The estimated values agree with independent experiments. The agglomeration patterns observed in the simulations are in agreement with previous theoretical calculation and observations in magnetotactics bacteria.

Keywords: magnetic fluid, ferrofluid, agglomeration, adsorption, grafting, simulation, Monte Carlo, technological applications, biomedical applications.

Introdução

“Há muito espaço lá embaixo”, disse o físico Richard Feynmann em 1959 (FEYNMAN, 1959), referindo-se à grande quantidade de trabalho a ser realizado na ciência e na tecnologia do muito pequeno. O que se chama atualmente de *nanotecnologia* ainda está muito longe do que foi imaginado naquela época, quando se imaginava máquinas inteiras sendo construídas em nível molecular. No entanto, o termo *nanociência* é legítimo para descrever o que se faz hoje, pois diversos produtos industriais, como certos cosméticos e lubrificantes, tem algumas de suas propriedades resultantes da ação de partículas nanométricas que os compõem.

Os *fluidos magnéticos*, também conhecidos como *ferrofluidos*, vem despertando o interesse da comunidade científica devido ao grande número de aplicações tecnológicas e biomédica em que vem sendo empregados todos os anos, gerando um número de patentes igual a aproximadamente metade do número de artigos (SCHERER; MIRANDA, 2005), um patamar dificilmente alcançado em outras áreas de pesquisa. Originariamente desenvolvidos pela agência americana *National Aeronautics and Space Administration-NASA* (PAPELL, 1965) para o controle da vazão de combustíveis de aeronaves em *microgravidade*, os fluidos magnéticos devem sua utilidade à sua associação ímpar entre magnetismo e fluidez, o que os torna facilmente controláveis por meio da aplicação de campo magnético. Inicialmente, os fluidos magnéticos foram obtidos através da moagem da magnetita e subsequente dispersão das partículas resultantes num solvente líquido (no caso da aplicação inicial da NASA, o combustível). Atualmente, métodos de sínteses mais sofisticados são utilizados, mas os fluidos magnéticos continuam sendo dispersões coloidais de partículas magnéticas (ROSENSWEIG, 1997) com diâmetros tipicamente entre dois e vinte nanômetros ($nm = 10^{-9} m$). Essas *nanopartículas* são feitas de materiais *ferro* ou *ferrimagnéticos*, tais como a magnetita, a maghemita e a ferrita de cobalto, e o solvente é geralmente um líquido sem propriedades magnéticas importantes. Isso significa que *o magnetismo do fluido magnético se deve às nanopartículas dispersas e a sua fluidez, ao solvente.*

Atualmente, a pesquisa em fluidos magnéticos gera grande número de artigos e patentes (SCHERER; MIRANDA, 2005). Grupos brasileiros, com grande participação da Universidade de Brasília e da Universidade Federal de Goiás (UFG), promovem e participam de inúmeros projetos na área de fluidos magnéticos, incluindo síntese e caracterização de novos tipos deles, como a produção de um ferrofluido altamente transparente (SILVA et al., 2003; BAKUZIS et al., 2004), e se destacando em aplicações biomédicas (HALBREICH et al., 2001; SILVA et al., 2005; GUEDES et al., 2005). Entre as aplicações biomédicas dos fluidos magnéticos, destacam-se o seu uso como agente de contraste em imagem de ressonância magnética (LEARY et al., 2006), como vetor de vários tipos de drogas (HALBREICH et al., 2001, 1998; ROGER et al., 1999), e como destruidor de células tumorais na técnica da *magnetohipertermia* (GUEDES et al., 2005; ITO et al., 2006), que consiste em fazer com que as nanopartículas se liguem a essas células, para depois expor a região a um campo magnético externo alternado, que agita as nanopartículas, aquecendo e destruindo essas células doentes. Para que o fluido magnético seja útil nessas técnicas, ele deve ser *biocompatível*, ou seja, ser injetável na corrente sanguínea do paciente (ou onde quer que seja utilizado) sem causar danos à sua saúde. Isso quer dizer que o fluido magnético deve ter *pH* fisiológico, não pode ser tóxico, deve ser facilmente espelido pelo corpo, etc. Essas características estão relacionadas a vários parâmetros de interação entre as nanopartículas. Um alto nível de aglomeração, por exemplo, poderia tornar impossível a circulação do fluido magnético pelos vasos sanguíneos.

Para que as nanopartículas do fluido magnético não formem grandes aglomerados, o que poderia alterar suas propriedades ou mesmo levar à destruição da estabilidade do fluido, elas são geralmente recobertas por camadas de *surfactantes*, que consistem em moléculas adsorvidas a suas superfícies. Neste caso, as moléculas adsorvidas de uma nanopartícula repelem as moléculas adsorvidas em outra quando as duas camadas entram em contato, e diz-se que se trata de um *fluido magnético surfactado*. Algumas nanopartículas, devido ao material de que são feitas, possuem cargas livres em suas superfícies, que atraem cargas opostas do solvente, dando origem então a duplas-camadas iônicas que também se repelem. Neste caso, trata-se de um *fluido magnético iônico*. A presença de duplas-camadas iônicas é necessária em fluidos magnéticos biocompatíveis, uma vez que isso confere às nanopartículas a polaridade necessária para que sejam dispersas em água, meio polar. Entretanto, para que ocorra tais duplas-camadas, é necessário que moléculas superficiais se dissociem em dois tipos de íons de cargas opostas (chamados de íons e *contra-íons*). As superfícies de fluidos magnéticos iônicos geralmente não apresentam tal dissociação em *pH* fisiológico, e, conseqüentemente, sua densidade de carga superficial nessas condições é nula, ocasionando a perda de estabilidade coloidal. Nesse *pH*, as nanopartículas que geralmente apresentam duplas-camadas iônicas são aquelas em cujas superfícies se adsorvem moléculas que possuem uma cadeia apolar entre duas extremidades polares, sendo que uma dessas extremidades adsorve na superfície e a outra é dissociada em íons que formam as duplas-camadas iônicas. Um ferrofluido desse tipo é chamado *fluido magnético iônico-surfactado*. É frequente que se use as expressões “fluido magnético biocompatível” e “fluido magnético iônico-surfactado” intercambiavelmente, embora os termos se refiram a aspectos diferentes do fluido. Deve-se tomar cuidado quanto a isso, pois o fato de um fluido magnético ser iônico-surfactado não o torna necessariamente biocompatível se todos os requisitos de biocompatibilidade (não-agregação, não-toxicidade, metabolizabilidade, etc.) não forem cumpridos.

Existem vários modelos teóricos para descrever aspectos específicos dos fluidos magnéticos, mas a maioria apresenta o sistema de forma muito simplificada, embora sejam válidos em cer-

tas condições. Muitos desconsideram as interações inter-partículas, concentrando-se apenas na interação de cada partícula com o campo magnético externo individualmente: esse é o caso da aproximação pela qual se obtém a chamada *curva de Langevin* (ROSENSWEIG, 1997) para a magnetização do ferrofluido. Nas primeiras simulações computacionais de fluidos magnéticos, a atenção era dada quase exclusivamente à interação magnética entre as nanopartículas e o campo magnético aplicado por fonte externa ao sistema (CHANTRELL et al., 1982; ROSENSWEIG, 1997). Atualmente, praticamente qualquer estudo que represente um avanço no entendimento dos fluidos magnéticos leva em conta as interações entre as nanopartículas. Sabe-se que algumas dessas interações colaboram em proporções comparáveis para o comportamento geral do fluido magnético, embora sejam de naturezas distintas: atração magnética, atração de van der Waals, repulsão estérica, e repulsão iônica, entre outras. Para estudar o sistema em mais detalhes, incluindo essas interações, acaba-se por recorrer a métodos *heurísticos*, que se caracterizam por oferecerem soluções prováveis para o problema, quando soluções analíticas não são possíveis. Entre esses métodos, destacam-se aqueles que fazem uso de distribuições de números aleatórios, denominados *métodos Monte Carlo* (ALLEN; TILDESLEY, 2003) (uma alusão aos cassinos da cidade de Monte Carlo, no principado de Mônaco). Para simular sistemas descritos estatisticamente pela *distribuição de Boltzmann* (MANDL, 1980), como é o caso dos fluidos magnéticos, o método Monte Carlo mais utilizado é o *algoritmo de Metropolis* (METROPOLIS et al., 1953; BITTER, 1992), que fornece um conjunto de configurações prováveis para o sistema, formando então uma amostra sobre a qual se pode calcular médias das propriedades de interesse. Essas médias são interpretadas como os *valores esperados* para essas propriedades, podendo assim ser comparadas com medições experimentais.

As energias potenciais associadas às interações entre as partículas de um sistema físico regido pela distribuição de Boltzmann formam um fator determinante na descrição desse sistema. Portanto, as expressões matemáticas referentes a essas energias são essenciais na codificação do algoritmo de Metropolis. Deste modo, o algoritmo de Metropolis pode ser visto como uma ponte entre as interações inter-partículas e as propriedades macroscópicas do sistema, consistindo, assim, em um artifício muito útil para se averiguar a faixa de validade dos modelos de interação, através da comparação entre os valores esperados obtidos por esse método e os valores obtidos nas medições experimentais. Uma vez validado o modelo através dessa comparação, pode-se passar à etapa de *previsão* de medidas. Uma vez que essa etapa é atingida em qualquer área da Física, passa-se a um outro patamar de compreensão e controle dos fenômenos, pois as simulações computacionais não mais servem apenas para *reprodução* do que já se sabe através dos experimentos, mas também para prever o que se obterá em experimentos ainda não realizados.

Nesta tese, foi realizado um esforço no sentido de se alcançar esse patamar na descrição de fluidos magnéticos surfactados, voltados a aplicações tecnológicas, e iônico-surfactados, voltados a aplicações biomédicas. As expressões de energia potencial inter-partícula para fluidos magnéticos iônico-surfactados envolvem vários parâmetros, muitos deles não plenamente acessíveis experimentalmente. Além de se buscar a validação do modelo de interação, busca-se também a análise sistemática da influência dos parâmetros, principalmente os menos acessíveis por técnicas experimentais, nas propriedades macroscópicas do sistema. Pretende-se que a melhoria nessa compreensão ajude os físicos e químicos experimentais a guiar melhor os processos de síntese de fluidos magnéticos biocompatíveis, uma vez que eles saberão melhor que características macroscópicas esperar em processos de síntese cujos efeitos sobre as nanopartículas (nível microscópico) são mais conhecidos.

No **capítulo 2**, os fluidos magnéticos são apresentados, inseridos no contexto da nanociência e da ciência dos colóides, e suas principais propriedades, tipos e aplicações são discutidos. No **capítulo 3**, as expressões das energias de interação utilizadas nas simulações são discutidas, apresentando as bases teóricas de cada uma delas. Os parâmetros envolvidos em seu cálculo são estimados, e uma relação entre os parâmetros das repulsões estérica e iônica é proposta, de modo a reduzir o número total de parâmetros. No **capítulo 4**, faz-se uma breve introdução aos métodos Monte Carlo, o algoritmo de Metropolis é apresentado, as simulações anteriores de fluidos magnéticos são discutidas, e alguns detalhes do funcionamento do nosso programa são apresentados.

Os resultados de nossas simulações são apresentados e discutidos no **capítulo 5**. As grandezas calculadas para o sistema surfactado são apresentadas e comparadas com medidas experimentais. A partir dessa comparação, a densidade superficial de moléculas adsorvidas (*grafting*) de nanopartículas aglomeradas e isoladas é estimada para várias concentrações. Esses dados são ajustados através de uma generalização do modelo de adsorção de Langmuir para sistemas com aglomeração, permitindo-nos concluir que há uma migração das moléculas adsorvidas das nanopartículas aglomeradas para as isoladas. Apresentamos também uma análise da estrutura dos aglomerados, a partir da qual chegamos a conclusões que concordam com cálculos teóricos anteriores e observações em bactérias magnetotáticas. Finalmente, são apresentados resultados de simulações do sistema iônico-surfactado, que também são comparados com medidas experimentais. Devido a incertezas sobre os valores de parâmetros necessários para as simulações, como o *grafting* e a *constante de Hamaker* (relacionados respectivamente à repulsão estérica e à interação de van der Waals), foram realizadas simulações utilizando diferentes valores desses parâmetros. As grandezas calculadas computacionalmente e medidas experimentalmente apresentam valores muito próximos quando o valor do *grafting* utilizado está próximo de outras estimativas experimentais independentes para sistemas similares. Esses resultados são retomados no **capítulo 6**, que é a conclusão da tese, e no **capítulo 7** apresentam-se as perspectivas de trabalhos futuros.

Nos apêndices, são apresentados cálculos teóricos importantes relacionados à modelagem física do sistema estudado. No **apêndice A**, a dedução da distribuição de Boltzman, muito utilizada neste trabalho, é revisada e discutida. No **apêndice B**, é mostrada a dedução da curva de Langevin, que representa a resposta de um sistema superparamagnético a um campo magnético aplicado. No **apêndice C**, nós provamos, por integração explícita, que duas nanopartículas esféricas de magnetização uniforme interagem magneticamente como dipolos pontuais em seus centros. A dedução da interação de van der Waals entre partículas esféricas é revisada no **apêndice D**, e alguns cálculos envolvidos na dedução da energia de repulsão iônica, discutida no **capítulo 3**, são mostrados e discutidos em mais detalhes no **apêndice E**.

Parte do trabalho com fluidos magnéticos surfactados apresentado nesta tese foi também publicado na revista *Physical Review E* (CASTRO et al., 2008), e o artigo foi também selecionado para o *Virtual Journal of Nanoscale Science and Technology*, um jornal virtual semanal que compila artigos de vários periódicos científicos. Alguns resultados de nossas simulações foram também publicados nas revistas *Journal of Applied Physics* (CASTRO et al., 2006) e *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (CASTRO et al., 2005b, 2005a).

Capítulo 2

Fluidos magnéticos

Os fluidos magnéticos, por suas propriedades peculiares, são tema exclusivo ou predominante de diversos grupos de pesquisa e encontros científicos, e inspiraram diversos modelos teóricos especificamente destinados à sua descrição. A despeito dessa relativa independência, a pesquisa em fluidos magnéticos pode ser incluída em áreas mais abrangentes, como a *nanociência* e a *ciência dos colóides*. Neste capítulo, apresentamos os conceitos de *nanotecnologia*, *nanociência* e *colóide*, para em seguida situar os fluidos magnéticos nesse contexto e apresentar as suas características próprias de fluidez associada a forte resposta a campo magnético, apresentando como essas características são determinadas por suas nanopartículas e porque elas são tão úteis em diversos tipos de aplicações tecnológicas e biomédicas.

2.1 Nanociência e nanotecnologia

O prefixo *nano* vem do grego *nanos*, que significa “anão” (HARPER, 2001; MEDEIROS et al., 2006), e foi adotado no *sistema internacional de unidades (SI)* para se referir ao fator 10^{-9} . Deste modo, o *nanômetro (nm)* é o metro multiplicado por esse fator, resultando em um tamanho de aproximadamente dez vezes o “diâmetro” do átomo de hidrogênio. Assim, os termos *nanotecnologia* e *nanociência* se referem à tecnologia e à ciência que envolve a análise de estruturas de tamanho *nanométrico*, ou seja, em escalas de tamanho de até poucas dezenas de nanômetros.

Muitos consideram o físico americano Richard P. Feynman como o precursor da nanotecnologia (TOUMEY, 2008), especialmente devido à sua palestra “There is plenty of room at the bottom” (FEYNMAN, 1959), algo como “Há muito espaço lá embaixo”, apresentada para a Sociedade Americana de Física em 29 de dezembro de 1959. Nessa palestra, ele expôs suas idéias sobre “manipulação e controle de sistemas numa escala pequena”. O conceito de nanotecnologia foi popularizado por K. Eric Drexler (TOUMEY, 2008), que se inspirou diretamente na palestra de Feynman e foi primeiro cientista a se doutorar em nanotecnologia pelo *Massachusetts Institute of Technology (MIT)*. Em especial, Eric Drexler apresentou idéias sobre a possibilidade de se montar qualquer máquina átomo por átomo através de um *montador universal*. Essa abordagem

se tornaria conhecida como *bottom-up* (“de baixo para cima”), em oposição à abordagem *top-down* (“de cima para baixo”), que seria a diminuição progressiva da escala em que se consegue trabalhar, partindo de técnicas convencionais não-nanotecnológicas. Posteriormente, Drexler expressou insatisfação com o que ele considerava a “deturpação” do conceito de nanotecnologia (DREXLER, 1981) que, conforme as idéias originais de Feynman, envolveria manipulação e controle de estruturas no nível nanométrico, com máquinas cuja estrutura de funcionamento estariam no nível atômico, enquanto atualmente o termo é muitas vezes utilizado de modo a abarcar pesquisas diversas envolvendo a escala nanométrica.

Entretanto, há controvérsias sobre a importância da palestra de Feynman no desenvolvimento concreto da nanotecnologia, pois, para muitos cientistas, a palestra serviu apenas de inspiração, não tendo fornecido os fundamentos teóricos e práticos da nanotecnologia (TOUMEY, 2008; NATURE MATERIALS EDITORIAL, 2009). Embora existam exemplos de manipulação mecânica em nanoescala, como em pesquisas da IBM, muitas abordagens à nanofabricação devem-se mais aos princípios da *química supramolecular*, desenvolvida na década de 70 por cientistas como Jean-Marie Lehn, Donald Cram e Fraser Stoddart, e baseadas no conceito de *auto-montagem* de moléculas, guiadas por forças químicas (NATURE MATERIALS EDITORIAL, 2009). Para se evitar a controvérsia da definição de “nanotecnologia”, muitos cientistas acham preferível usar o termo “nanociência”, para se referir, de forma geral, às muitas áreas de pesquisas que envolvem estruturas nanométricas, como as nanopartículas, mas cujas aplicações frequentemente não envolvem o controle individual dessas estruturas com a precisão imaginada pelos idealizadores da nanotecnologia.

2.2 Sistemas coloidais

Em 1861, o químico escocês Thomas Graham publicou um artigo em que especificava um método para diferenciar dois tipos de materiais: separe um recipiente em duas partes através de uma membrana; em seguida, coloque uma solução aquosa do material de um lado e, do outro, coloque água pura. Aqueles que se dispersassem através da membrana para a água pura seriam chamados *crystalóides*, que significa “semelhante aos cristais” e incluem sais, açúcares, etc. Por outro lado, os que não se dispersassem seriam os *colóides*, do grego *kólla*, “cola”, e *eidos*, “aparência”, ou seja, seriam materiais semelhantes à cola (RUSSEL et al., 1989). Embora vários sistemas coloidais diferentes tenham sido produzidos por alquimistas desde o século XVII (RUSSEL et al., 1989), Graham deu o impulso oficial para o que hoje denominamos ciência dos colóides.

Os sistemas coloidais são exemplos de sistemas presentes no dia-a-dia (leite, sangue, sucos, etc.) que frequentemente possuem nanopartículas e cujo estudo, portanto, pode ser considerado como nanociência. Um sistema coloidal possui duas fases, uma *fase dispersa* e um *meio de dispersão*, e pode ser classificado pelo estado físico dessas fases, conforme mostrado na tabela 2.1 adaptada de Hunter (HUNTER, 1987). Pode-se distinguir objetivamente entre a fase dispersa e o meio de dispersão, porque o meio de dispersão é sempre uma fase contínua, interligada, enquanto a fase dispersa, como o nome sugere, é feita por partes separadas, sem continuidade. Quando a fase dispersa é sólida, e o meio de dispersão é líquido, o material é denominado *sol* ou *dispersão*. Um outro tipo de material comum, que não se enquadra nessa descrição de sistema coloidal, é o

Tabela 2.1: Tipos de sistemas coloidais.

Fase dispersa e meio de dispersão	Nome técnico	Exemplos
Sólido em gás	Aerosol	Fumaça
Líquido em gás	Aerosol	“Spray” de cabelo, neblina
Sólido em líquido	Sol ou dispersão	Tintas, fluidos magnéticos
Líquido em líquido	Emulsão	Leite, maionese
Gás em líquido	Espuma	Espuma de extintor de incêndio
Sólido em sólido	Dispersão sólida	Ligas, “vidro rubi”
Líquido em sólido	Emulsão sólida	Sorvete, pavimento de estrada
Gás em sólido	Espuma sólida	Espuma isolante

gel, correspondente a fases líquidas e sólidas, todas as duas contínuas, formando duas redes que se entrelaçam, de modo que não se pode distinguir fase dispersa de meio de dispersão. Algumas vezes, considera-se *sol* e *gel* como os estados de alguns materiais, e não o material em si, de modo que a mudança de um estado ao outro é denominada *transição sol-gel*.

2.3 Fluidos magnéticos como dispersões coloidais

Nesse contexto, um fluido magnético é uma dispersão cuja fase dispersa é formada por nanopartículas magnéticas (tipicamente com diâmetros entre dois e vinte nanômetros) e cujo meio de dispersão é um líquido não-magnético. A figura 2.1 mostra a imagem de uma nanopartícula obtida através de um microscópio eletrônico de alta resolução do *Laboratório Nacional de Luz Síncrotron-LNLS*, e a figura 2.2 mostra um conjunto delas, a serem dispersas no solvente, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão na Universidade de Brasília. Um fluido magnético geralmente tem cor escura, como mostra a figura 2.3, onde é apresentada a fotografia de uma amostra de fluido magnético.

Quando não é óbvio que se está falando de colóides, é comum especificar, em sua definição, que o fluido magnético é uma dispersão *coloidal*. Distinguem-se dos fluidos magnéticos os *fluidos magneto-reológicos*, que são igualmente dispersões coloidais de partículas magnéticas, mas cujas partículas possuem diâmetros da ordem de micrômetros ($1 \mu m = 10^{-6} m = 1.000 nm$). Assim, a definição usual para fluido magnético é **dispersão coloidal de nanopartículas magnéticas**. Para efeito de comparação, a tabela 2.2 mostra tamanhos típicos de partículas (RUSSEL et al., 1989) de sistemas coloidais. Quando as partículas dispersas tem tamanhos típicos menores que o nanômetro, não se fala mais em colóides, mas em *mistura homogênea*, pelo fato de que as partículas têm a mesma ordem de grandeza que as moléculas do meio de dispersão. Quando, por outro lado, as partículas tem tamanhos típicos maior que algumas dezenas de micrômetros, usa-se a expressão *mistura não-homogênea*.

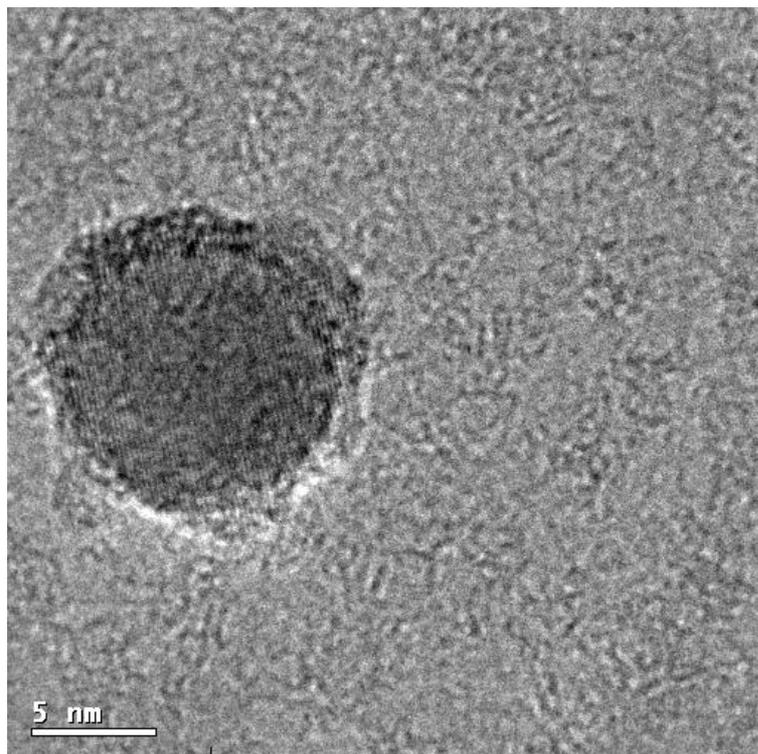


Figura 2.1: Imagem de uma nanopartícula obtida no *Laboratório Nacional de Luz Síncroton-LNLS*, gentilmente cedida pelo Prof. Dr. Andris Figueiroa Bakuzis, da Universidade Federal de Goiás-UFG.

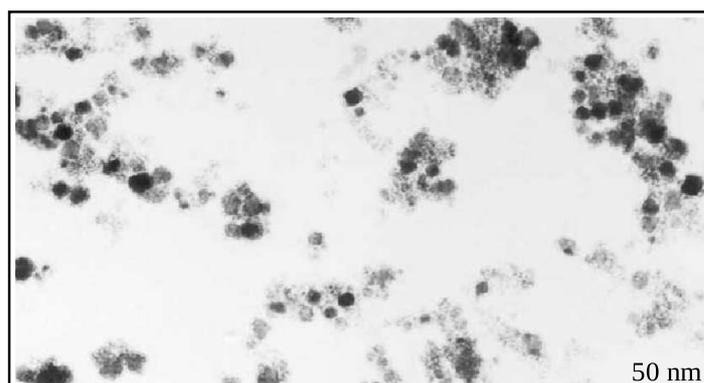


Figura 2.2: Imagem de várias nanopartículas obtidas por microscopia, gentilmente cedida pela Prof. Dra. Maria Aparecida Soler, da Universidade de Brasília-UnB.

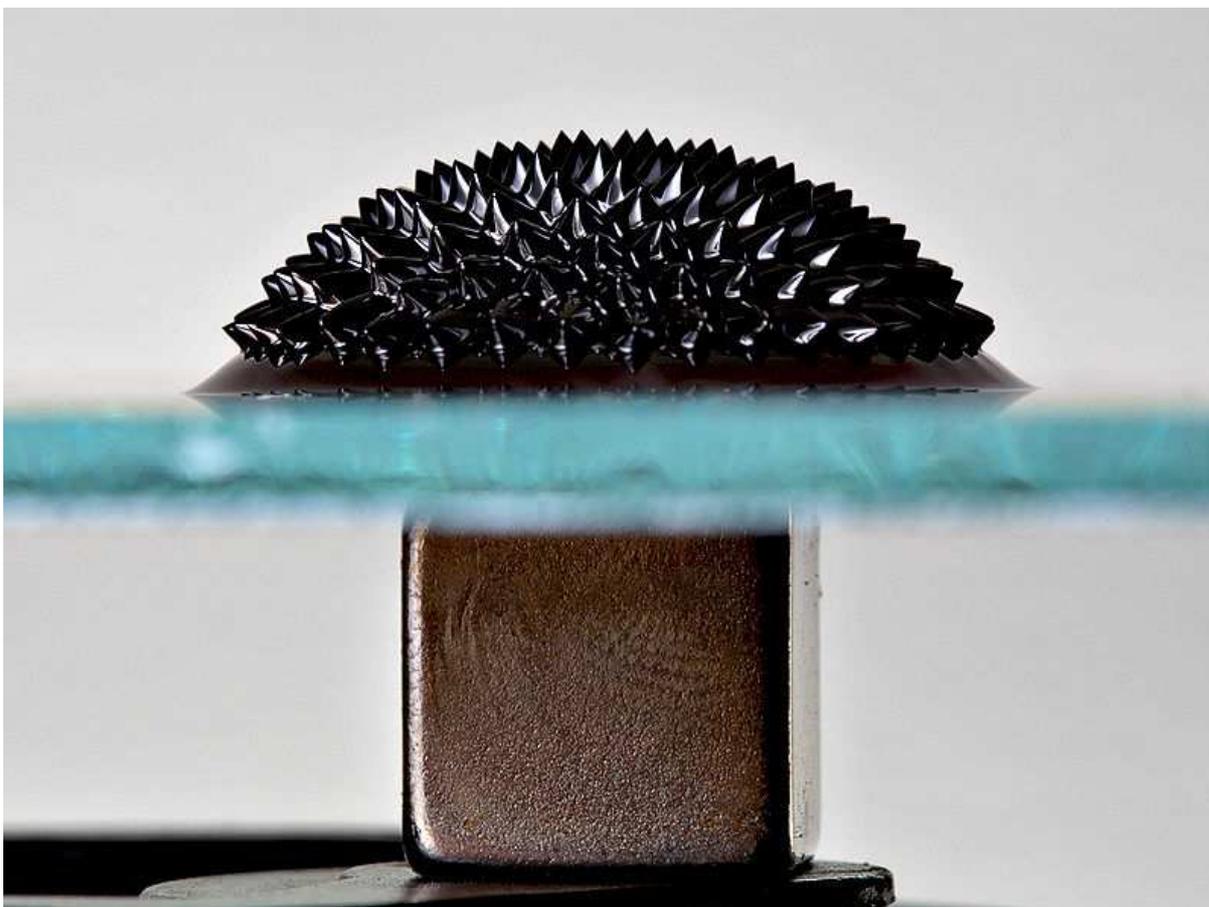


Figura 2.3: Fotografia de uma certa quantidade de fluido magnético submetida a um campo magnético causado por um ímã abaixo dela. As protusões da superfície surgem devido à *instabilidade de Rosensweig* e cada uma delas aponta a direção aproximada do campo magnético local. Agradecimento a Gregory F. Maxwell, que disponibilizou essa figura sob licença pública (MAXWELL, 2009).

Tabela 2.2: Exemplos de sistemas coloidais, classificados pelas ordens de grandeza típicas de suas partículas dispersas.

Ordem de grandeza das partículas dispersas		Exemplos de sistemas coloidais
1 nm	→ 10 nm	Fluidos magnéticos, ouro coloidal, micelas...
10 nm	→ 100 nm	Sílica coloidal, negro de fumo...
100 nm	→ 1 μm = 1000 nm	Névoa, neblina...
1 μm	→ 10 μm	Fluidos magneto-reológicos, sedimentos, sangue (células vermelhas)...
10 μm	→ 100 μm	Areia, carvão pulverizado...

2.4 Alguns marcos na síntese de fluidos magnéticos

Em 1779, Gowan Knight conduziu uma das primeiras tentativas de se obter fluidos com propriedades magnéticas (WILSON, 1779), dispersando partículas de ferro em água. A suspensão coloidal obtida apresentava pouca estabilidade e demandava muito esforço em sua produção. Por volta de 1930, Bitter conseguiu produzir um colóide formado por partículas de Fe_2O_3 , com diâmetros da ordem do micrômetro ($1 \mu m = 1.000 nm$) suspensas em etil acetato (BITTER, 1932). Elmore, em 1938, usando o mesmo método de Bitter (ROSENSWEIG, 1997), obteve amostras semelhantes (ELMORE, 1938), com partículas menores que $20 nm$.

Esses colóides, entretanto, ainda apresentavam o problema de pouca estabilidade, problema que seria resolvido através da separação das partículas maiores por processos de centrifugação. O fluido magnético dito *ultra-estável* foi finalmente obtido em 1965 por Papell (PAPELL, 1965) para a agência americana *National Aeronautics and Space Administration-NASA*, com o objetivo de ser utilizado no controle de fluxo de combustíveis na ausência de gravidade. A partir de então, vários avanços foram obtidos na produção de fluidos magnéticos. Na década de 60, Rosensweig conseguiu produzir fluidos magnéticos utilizando vários solventes apolares, através do processo de moagem (WOHLFARTH; BUSCHOW, 1980). Na década de 70, Khalafalla e Reiners substituíram esses processos por métodos de síntese química (KHALAFALLA; REIMERS, 1980), utilizados posteriormente por Massart para obter *fluidos magnéticos iônicos*, cujas nanopartículas podem ser dispersas em solventes polares.

Apenas no final da década de 80, a pesquisa em fluidos magnéticos foi introduzida no Brasil (TOURINHO et al., 1998). Francisco Augusto Tourinho obteve fluidos magnéticos com nanopartículas de $CoFe_2O_4$ e $MnFe_2O_4$, em seu doutorado na Universidade de Paris, sob orientação de Massart (BAKUZIS, 1996). Depois, tendo retornado à Universidade de Brasília, Dr. Tourinho sintetizou fluidos magnéticos com nanopartículas de $NiFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$. Recentemente, Prof. Dr. Osni Silva, da Universidade Federal de Goiás, com colaboradores, sintetizaram fluido magnético de nanopartículas $CdFe_2O_4$, fluido magnético mais transparente até então (SILVA et al., 2003; BAKUZIS et al., 2004).

2.5 Distribuição dos diâmetros

Vários modelos teóricos consideram cada amostra de fluido magnético como monodispersa, ou seja, com todas as nanopartículas de mesmo diâmetro. No entanto, amostras reais de fluidos magnéticos podem apresentar polidispersão, o que quer dizer que possuem nanopartículas de vários diâmetros, e sua dispersão varia muito de amostra para amostra. Em 1975, nanopartículas de *Al* oxidado, *Mg*, *Zn*, *Sn*, *Cr*, *Fe*, *Co*, *Ni*, *Cu* e *Ga*, todas produzidas por evaporação de gases inertes, foram investigadas (GRANQVIST; BUHRMAN, 1975), e se concluiu que *o logaritmo do diâmetro das nanopartículas segue uma distribuição gaussiana*. A densidade de probabilidade de ocorrência dos diâmetros é então dada pela *função log-normal*, escrita como

$$f_{\text{lognormal}}(D) = \frac{\exp(-2\sigma^2)}{\bar{D}\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\ln^2(D/\bar{D})}{2\sigma^2}\right) \quad (2.1)$$

onde D é a variável diâmetro, σ é o **parâmetro de dispersão** dessa distribuição (quanto maior σ , mais dispersa é a distribuição) e \bar{D} é o **diâmetro modal**, que é o diâmetro de maior probabilidade de ocorrência, ou seja, o diâmetro para o qual o valor da função é máximo. A probabilidade de um partícula aleatória do sistema ter diâmetro entre D e $D + \Delta D$ pode ser calculada como a área abaixo dessa curva nesse intervalo. A figura 2.4 mostra essa função para \bar{D} igual a 9 nm e σ igual a 0, 1, 0, 2 e 0, 3.

Os diâmetros das nanopartículas dos fluidos magnéticos sintetizados pelo nosso grupo também podem ser adequadamente descritos por uma distribuição *log-normal* (GONÇALVES et al., 2005; SKEFF NETO et al., 2001, 2005). Neste trabalho, optou-se por simular um sistema realmente polidisperso, em que cada nanopartícula da simulação pode ter um diâmetro diferente. Para isso, foi utilizado um método estocástico de atribuição de diâmetros às nanopartículas da simulação (CASTRO et al., 2005b), de modo que eles seguissem as distribuições *log-normal* específicas indicadas em trabalhos experimentais do nosso grupo (GONÇALVES et al., 2005; SKEFF NETO et al., 2005; BAKUZIS, 2009).

2.6 Propriedades magnéticas dos fluidos magnéticos

As nanopartículas dispersas num fluido magnético são feitas de materiais que possuem magnetização permanente, como magnetita, maghemita, ferrita de cobalto, etc. Essa magnetização provém de alinhamento entre *momentos de dipolo magnético* atômicos. Muitas vezes, esses momentos são chamados *spins* (AHARONI, 2000), embora não correspondam apenas ao conceito de *spin* quântico, mas também incluem o *momento magnético angular*. Esse alinhamento segue o padrão **ferromagnético** ou **ferrimagnético**. No primeiro caso, há uma tendência de alinhamento dos momentos vizinhos, proveniente de efeitos quânticos e descrito pelo *hamiltoniano de Heisenberg*. Por outro lado, em materiais *antiferromagnéticos*, a tendência é que os momentos se alinhem em sentidos contrários aos dos vizinhos, de modo que eles se anulem, a não ser que os momentos dos primeiros vizinhos sejam de intensidades diferentes, não se anulando perfeitamente, caso em que há uma magnetização geral não-nula, e o alinhamento é chamado *ferrimagnético*. A figura 2.5 mostra, esquematicamente, esses três tipos de alinhamento magnético entre os átomos.

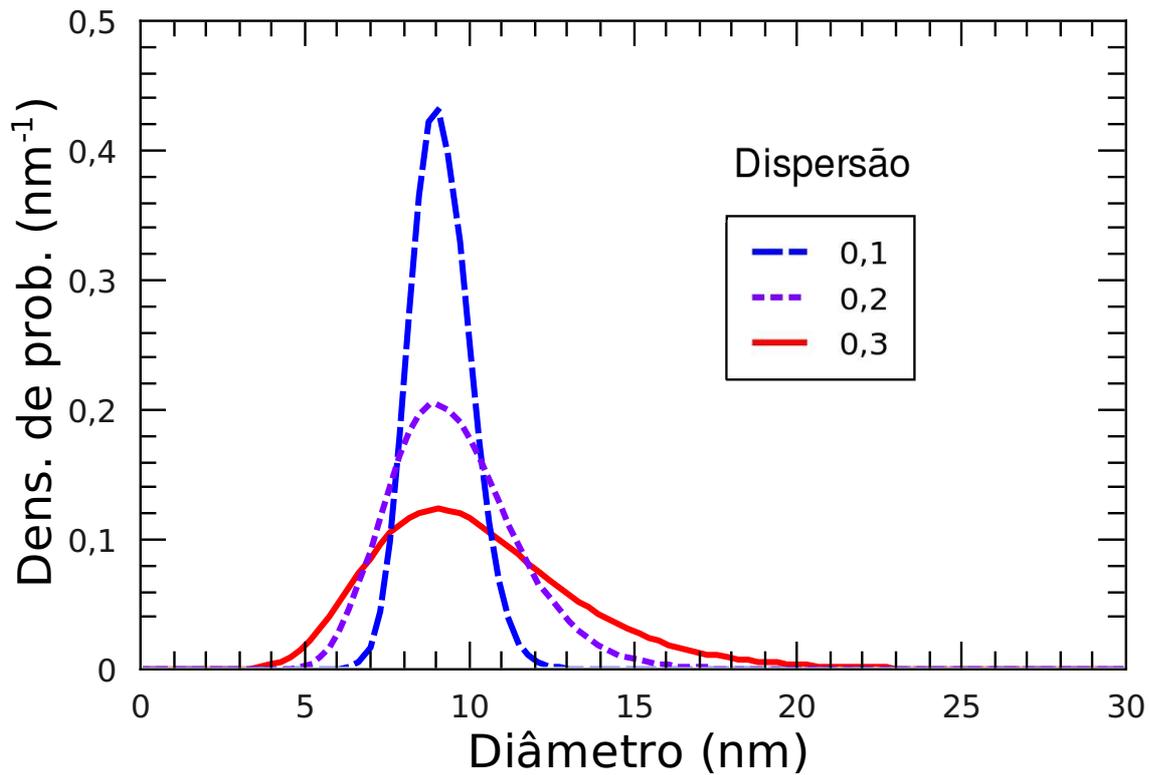


Figura 2.4: Função *log-normal* que descreve a densidade de probabilidade dos diâmetros, para diâmetro modal $\bar{D} = 9 \text{ nm}$ e três valores para o parâmetro de dispersão σ : 0,1; 0,2 e 0,3. Para se obter a probabilidade do diâmetro de uma partícula do sistema, tomada aleatoriamente, estar num intervalo entre D e $D + \Delta D$, deve-se tomar o valor da área abaixo da curva para aquele intervalo.

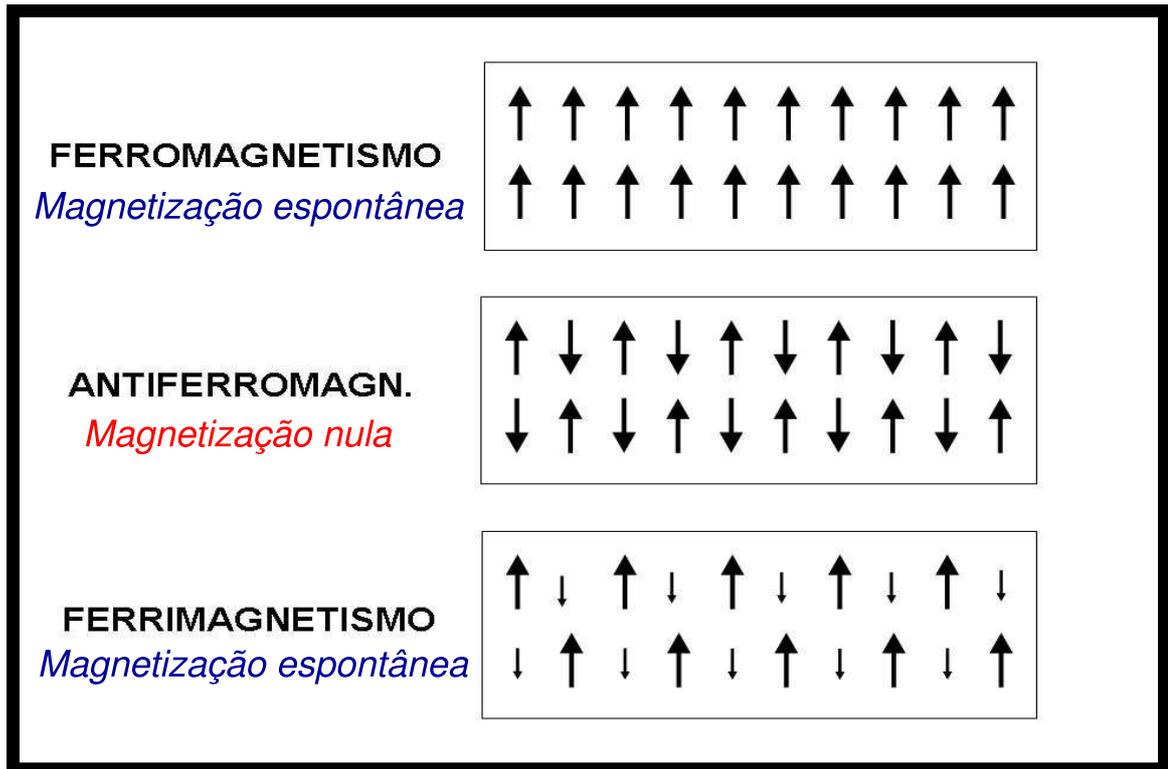


Figura 2.5: Representação esquemática do ferromagnetismo, do antiferromagnetismo e do ferrimagnetismo. O ferromagnetismo se caracteriza pelo alinhamento entre momentos magnéticos de átomos vizinhos, enquanto o antiferro e o ferrimagnetismo se caracterizam por primeiros vizinhos apontados em sentidos contrários. Materiais ferro e ferrimagnéticos apresentam magnetização permanente, mas os antiferromagnéticos, não.

Um dos aspectos mais notáveis de um fluido magnético é a diferença de comportamento magnético entre as suas nanopartículas e o fluido magnético em si. Cada nanopartícula possui uma magnetização permanente: é um monodomínio magnético, com um momento de dipolo magnético não-nulo. Como as nanopartículas do fluido magnético são dispersas num líquido, a agitação térmica faz com que seus momentos se orientem de forma aleatória, como mostrado na figura 2.6, de modo que o fluido magnético como um todo não apresenta magnetização. Quando um campo magnético é aplicado sobre o sistema, esses momentos de dipolo tendem a se alinhar com ele, gerando uma magnetização geral não-nula no fluido magnético.

Assim, a *curva de magnetização* (magnetização em função da intensidade do campo magnético aplicado) que descreve o comportamento magnético de uma nanopartícula magnética fixa é descrita por uma *curva de histerese*, que é um ciclo, como representado no lado esquerdo da figura 2.7. A *magnetização remanescente*¹, representada na figura como M_R , é o valor da magnetização que resta mesmo quando não há nenhum campo magnético aplicado. O *campo coercitivo*² (H_C) representa a intensidade do campo magnético que deve ser aplicado contrariamente à magnetização do material para que essa magnetização seja levada a zero novamente. Ao contrário de uma nanopartícula magnética fixa, o fluido magnético como um todo possui valores de M_R e H_C nulos, como representado na curva de magnetização mostrada do lado direito da figura 2.7, porque suas nanopartículas estão “soltas” no solvente. Esse comportamento é chamado *superparamagnetismo extrínseco*. Chama-se *superparamagnetismo* porque a resposta da magnetização ao campo é muito maior que nos materiais *paramagnéticos*, cujos *spins* atômicos se alinham com campos magnéticos. Essa diferença é explicada pelo fato de que, no fluido magnético, nanopartículas inteiras, e não apenas *spins* atômicos, alinham-se coerentemente na direção do campo. Além disso, diz-se que o superparamagnetismo é *extrínseco* porque esse comportamento magnético não é próprio das nanopartículas nem do solvente, mas do efeito conjunto de rotação daquelas neste.

Esse forte alinhamento dos momentos de dipolo magnético das nanopartículas com o campo magnético aplicado é o que torna os fluidos magnéticos especialmente interessantes para a maior parte de suas aplicações. Além do fato de que a magnetização de um fluido magnético pode ser controlada univocamente por meio da intensidade do campo magnético aplicado, o fluido magnético também pode ser direcionado através de um gradiente de campo magnético, pois as nanopartículas tendem a se direcionar a regiões com maior intensidade de campo magnético. Esse fenômeno é essencial para muitas aplicações, incluindo o direcionamento de combustível em microgravidade, aplicação para a qual os fluidos magnéticos foram inicialmente concebidos.

¹Usa-se tanto a palavra “remanescente” (MIRANDA, 1990; GOMES, 1997) quanto “remanente” (REZENDE, 2004). “Remanescente” está relacionada ao verbo “remanescer”, que significa “sobrar”, “restar”. Deste modo, “magnetização remanescente” é a magnetização que “resta” quando o campo aplicado torna-se nulo. As palavras “remanescente” e “remanescer” estão amplamente registradas, mesmo em minidicionários (MELHORAMENTOS... , 1997; BUENO, 1996), ao contrário da palavra “remanente”, que, no entanto, parece ser mais utilizada na Física, provavelmente devido à similaridade com as palavras equivalentes de outras línguas, como o inglês “remanent” (DICTIONARY... , 2009).

²“Coercitivo” é sinônimo de “coercivo”, que significa “que pode exercer coerção” (BUENO, 1996). Assim, “campo coercivo”, ou “coercitivo”, é o que exerce “coerção” no sentido de anular a magnetização.

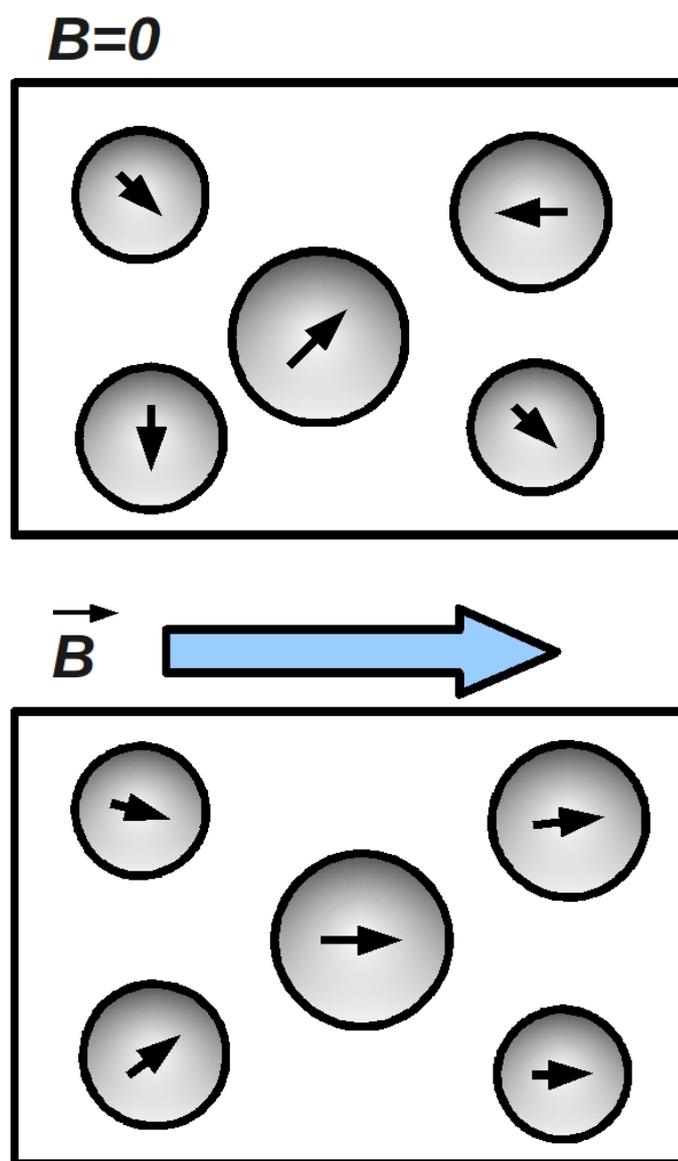


Figura 2.6: Na parte superior, são representadas nanopartículas magnéticas dispersas num solvente, com momentos de dipolo magnético apontados aleatoriamente devido à agitação térmica. Ao se aplicar um campo magnético, as nanopartículas magnéticas tendem a se alinhar com ele, como representado na parte inferior. O alinhamento é tanto mais forte quanto maior a magnitude do campo aplicado.

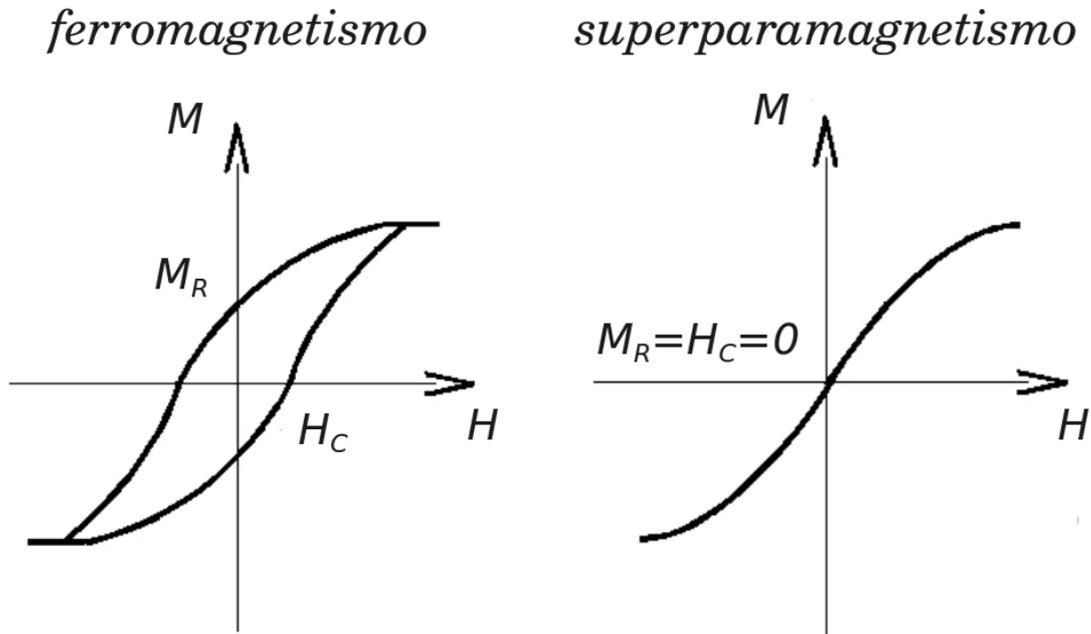
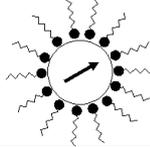
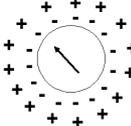
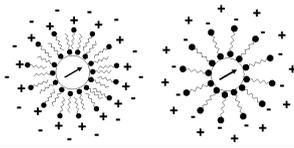


Figura 2.7: Representação de curvas de magnetização para materiais ferromagnéticos e superparamagnéticos. A curva à esquerda é típica de materiais ferro e ferrimagnéticos, perfazendo um ciclo que apresenta uma magnetização remanescente ($\pm M_R$) quando o campo magnético aplicado é nulo, e um campo coercitivo ($\pm H_C$), observado quando o campo magnético externo aplicado é o suficiente para se observar magnetização nula. A curva de magnetização dos materiais superparamagnéticos (à direita) corresponde a curvas de histerese com magnetização remanescente e campo coercitivo nulos.

Tabela 2.3: Tipos de fluido magnético, nanopartículas (representação gráfica) e solventes correspondentes. As representações indicam possíveis arranjos de moléculas surfactantes.

Tipo	Nanopartícula	Solvente
Surfactado		Apolar
Iônico		Polar
Iônico-surfactado		Polar

2.7 Tipos de fluidos magnéticos

A principal classificação dos fluidos magnéticos é relativa à cobertura das nanopartículas, e, conseqüentemente, do tipo de solvente no qual elas podem ser dispersas. O principal aspecto a ser analisado é a polarização do solvente: se o solvente é **polar**, as nanopartículas devem ser cobertas por moléculas com extremidades polares. Nos casos em que essas extremidades são **apolares**, os solventes a serem utilizados também devem ser apolares. Aplicações tecnológicas costumam envolver, com mais frequência, solventes apolares, em especial óleos derivados do petróleo, enquanto que aplicações biomédicas, geralmente envolvendo injeção do fluido magnético no corpo humano, composto principalmente por água, exigem um líquido polar.

Ao conjunto de moléculas que cobrem uma superfície dá-se o nome de *surfactante*, do inglês *surfactant*, que segundo Rosen (ROSEN, 2004) é uma contração de *surface-active agent*, traduzido aproximadamente como “agente de atividade superficial” ou “agente ativo em superfície”. Ao se classificar os fluidos magnéticos quanto ao tipo de surfactante de suas nanopartículas, geralmente se utiliza para os ferrofluidos os mesmos adjetivos utilizados para as nanopartículas em si que, conforme já apresentado anteriormente: (a) *fluidos magnéticos surfactados*; (b) *fluidos magnéticos iônicos*; e (c) *fluidos magnéticos iônico-surfactados*. A tabela 2.3 mostra os tipos de fluido magnético, com possíveis representações das respectivas nanopartículas, mostrando também o tipo de solvente em que elas devem ser dispersas.

Os fluidos magnéticos dos tipos surfactado e iônico-surfactado possuem moléculas adsorvidas

em suas nanopartículas, de modo que, quando duas delas se aproximam suficientemente, essas moléculas são comprimidas, o que gera entre elas a chamada *repulsão estérica*. Por outro lado, os fluidos magnéticos dos tipos iônico e iônico-surfactado possuem camadas de íons ao redor das nanopartículas, gerando a dita *repulsão iônica* quando essas nanopartículas se aproximam. Essas repulsões, juntamente com a *agitação térmica*, se contrapõem às *atrações magnética e de van der Waals* entre as nanopartículas, que tendem a aglomerá-las, e também à ação da *gravidade* que tendem a fazê-las se depositarem no fundo do recipiente.

2.8 Aplicações de fluidos magnéticos

Fluidos magnéticos são utilizados em inúmeros tipos de aplicações, devido à sua forte magnetização, à possibilidade de controle de fluxo, ou pelo controle de alguma outra propriedade do fluido magnético através de campo magnético (BAILEY, 1983). Essas aplicações incluem técnicas tão diversas quanto a detecção de domínios magnéticos em ligas e cristais, o monitoramento de fluxo sanguíneo e a imobilização de microorganismos (BIRNBAUM; LARSSON, 1982).

As aplicações tecnológicas de ferrofluidos são de natureza muito variada (POPPLEWELL, 1984). Utilizando-se campos magnéticos e elétricos para o controle do fluido magnético, pode-se usá-lo como tinta para impressão de alta qualidade (MARUNO et al., 1983; NAKAGAWA et al., 1984): campos magnéticos criam protusões periódicas numa camada de fluido magnético, e sinais elétricos gerados através da imagem original fazem o fluido no topo de cada protusão “voar” até o papel, produzindo uma cópia de alta fidelidade. Fluidos magnéticos também são utilizados para vedação de eixos de rotação, especialmente em equipamentos nos quais o motor e o objeto ao qual ele transfere energia de rotação não podem entrar em contato (YAMAZUMI; UNOZAWA, 2001; SCHERER; FIGUEIREDO NETO, 2005). Esse é o caso dos discos rígidos dos computadores, que devem rodar mas não podem receber impurezas do ambiente externo. Em casos desse tipo, a solução é que o orifício pelo qual o eixo de rotação passe, do motor ao objeto em rotação (o disco rígido, por exemplo), seja envolto por um magneto. Na região em que eles se encontram, o eixo de rotação, feito de material de magnetismo mais fraco, deve ter alguns sulcos preenchidos pelo fluido magnético. Deste modo, o fluido permanecerá naquela região, devido às características magnéticas do orifício e do eixo, e terá a função de vedar o ambiente. De forma análoga, essa propriedade de ser um fluido que pode ser confinado a uma região por objetos magnéticos torna o ferrofluido útil como lubrificante (VERMA et al., 1998) e como dissipador de calor em aparelhos diversos (ROSENSWEIG et al., 1965), notavelmente em alguns alto-falantes, cujos magnetos mantem o fluido magnético no local adequado. Ferrofluidos podem também ser utilizados como sensores de pressão (RAJ et al., 1997), de vibração (RAJ, 2003) de temperatura (ZHANG et al., 2009), etc., devido aos fortes vínculos existentes entre suas propriedades físicas. Por exemplo, ao se abaixar a temperatura do fluido magnético, suas nanopartículas podem aumentar o nível de alinhamento com um campo magnético, e eventualmente suprimir a transmissão de luz através dele (ZHANG et al., 2009). A transmissão de um feixe de *laser* através do ferrofluido poderia indicar, deste modo, que a temperatura está abaixo de um certo valor. Além disso os fluidos magnéticos podem ser utilizados em separação de líquidos polares e apolares, como água e óleo. Em 2005, nove pesquisadores nacionais, incluindo, por exemplo, Dra. Emília Lima, professora da Universidade Federal de Goiás, e Dr. Paulo César Moraes, professor da Universidade de Brasília, registraram a patente de um processo para a obtenção de uma *vermiculita expandida magnética*,

utilizada para remoção de manchas de petróleo da água (LIMA et al., 2005). Esse material é formado através da absorção de fluidos magnéticos pela vermiculita, um mineral poroso.

Nas aplicações biomédicas de fluidos magnéticos, as propriedades químicas dos surfactantes tornam-se mais importante, uma vez que elas determinam o tipo das células nas quais as nanopartículas são depositadas (HALBREICH et al., 2001; SILVA et al., 2005). Em se tratando de diagnóstico, pesquisas indicam que fluidos magnéticos biocompatíveis podem ser utilizados na detecção de infecções e enfermidades, como mal de Alzheimer (HALBREICH et al., 1998), *Plasmodium* (HALBREICH et al., 1998), malária (ROGER et al., 1999), e **câncer** (LEARY et al., 2006). Nestes casos, as nanopartículas são cobertas por agentes específicos que reconhecem as modificações causadas nas células por esses problemas e se ligam a elas. Como o contraste das imagens de ressonância magnética é baseado nas diferenças de distribuição dos momentos magnéticos, a presença das nanopartículas aumenta o **contraste** (LEARY et al., 2006; KIM et al., 2005), permitindo detectar essas enfermidades mais precocemente e com maior precisão. Ferrofluidos biocompatíveis são utilizados não apenas na detecção de células danificadas, como tumores, mas também no combate a elas, através do processo chamado *magnetohipertermia* (GUEDES et al., 2005; ITO et al., 2006; JORDAN et al., 1993). Nesse processo, após as nanopartículas terem sido depositadas nas células danificadas, aplica-se um **campo magnético alternado**, ao qual essas nanopartículas respondem, aquecendo essa região sem afetar as partes saudáveis do corpo. Os fluidos magnéticos podem ainda ser utilizados como **carreadores de drogas** (LUBBE et al., 1996, 2001; ALEXIOU et al., 2002), utilizando gradientes de campo magnético para direcionar e manter as nanopartículas (a cujas superfícies as drogas são previamente ligadas) nessa região. Isso diminui a quantidade da droga a ser usada e os efeitos colaterais, pois, sem esse mecanismo, seria necessário manter uma concentração alta da droga em todo o corpo, embora ela só seja desejável nas regiões afetadas. Finalmente, pode-se utilizar ferrofluidos biocompatíveis para separação de células, o que é desejável, por exemplo, para se retirar células tumorais da medula óssea (ROSENSWEIG, 1996). Para isso, utiliza-se nanopartículas que se ligam especificamente às células tumorais, que depois são “puxadas” por um gradiente de campo magnético aplicado. Através desse procedimento, pode-se retirar medula doente de alguém, purificá-la, e então implantá-la novamente, evitando assim a possível rejeição da medula de uma outra pessoa.

2.9 Síntese do capítulo

Os fluidos magnéticos são sistemas coloidais de nanopartículas magnéticas, e podem ser considerados como um dos temas da chamada “nanociência”. Pelo fato das nanopartículas serem sólidas e o solvente ser líquido, os fluidos magnéticos são classificados como um tipo específico de colóide chamado “dispersão coloidal” ou “sol”. Os diâmetros das nanopartículas são distribuídos segundo uma função de densidade de probabilidade do tipo “log-normal”. Para evitar aglomeração, as nanopartículas são recobertas por surfactantes que se repelem mutuamente. Os fluidos magnéticos são classificados de acordo com o tipo de surfactante, que define se o solvente utilizado é apolar ou polar e, portanto, o tipo de aplicação em que o ferrofluido pode ser utilizado: tecnológica ou biomédica. As aplicações de fluidos magnéticos são muito diversificadas e incluem o uso como tintas, lubrificantes, sensores, vedante de motores, dissipador de calor, além do diagnóstico e tratamento de várias enfermidades, incluindo câncer.

Capítulo 3

Modelos de interação

O método Monte Carlo utilizado nesta tese é o *algoritmo de Metropolis*. Para que esse algoritmo possa ser utilizado para simular o comportamento das nanopartículas do fluido magnético, é necessário que a energia potencial do sistema seja descrita em função dos vetores *posição* e *momento de dipolo magnético* das nanopartículas, levando em consideração parâmetros físicos característicos dessas nanopartículas, e também do surfactante e do solvente utilizados. Neste capítulo, são apresentadas as interações das nanopartículas aos pares, o que inclui interações magnética, de van der Waals, estérica e iônica, e de cada uma delas com o campo magnético externo. As bases teóricas e as deduções das expressões de energia potencial associadas a cada uma dessas interações são discutidas resumidamente neste capítulo, e apêndices são indicados para deduções, discussões e cálculos mais detalhados. São também apresentadas estimativas para parâmetros envolvidos nessas expressões, considerando as amostras nas quais nossas simulações foram baseadas. Apresentamos também um novo modelo que vincula os parâmetros utilizados nas repulsões estérica e iônica, tornando possível utilizar uma curva contínua de energia potencial para a soma das duas.

3.1 Abordagem em mesoescala

A *ferrohidrodinâmica* (ROSENSWEIG, 1997), que é uma generalização da hidrodinâmica para fluidos magnéticos, é geralmente considerada uma descrição *macroscópica* do sistema, em oposição às abordagens que tratam os átomos do sistema explicitamente, nesse contexto chamadas de *microscópicas*. Não sendo nem uma coisa nem outra, poderíamos chamar de “mesoscópica” a descrição utilizada nesta tese, porque trata cada nanopartícula individualmente, mas não em nível atômico, tratando sólido, surfactante e solvente como meios homogêneos. De fato, a palavra inglesa *mesoscale*, que pode ser traduzida como *mesoescala*, é utilizada para se referir à escala de “uma escala que não é grande o suficiente para ser considerada macroscópica mas muito além do que é microscópico”, definida por Charles Markus na Universidade de Harvard como “a

escala de coisas entre aproximadamente 1 e 1.000 nm” (LEARY et al., 2005)¹. Assim, nossa descrição “mesoscópica” tem alguma semelhança com uma descrição microscópica por tratar cada nanopartícula individualmente (embora não trate átomos nem moléculas individualmente), mas é feita a partir de parâmetros macroscópicos

- (1) das nanopartículas, como a magnetização do sólido de que são feitas (M),
- (2) do solvente, como a permissividade elétrica (ϵ) e a permeabilidade magnética (μ), e
- (3) do surfactante, como o comprimento efetivo de suas moléculas (δ) e a densidade superficial de moléculas adsorvidas: o *grafting* (ξ).

3.2 Resposta das nanopartículas a um campo magnético aplicado

Ao se aplicar um campo magnético numa amostra de fluido magnético, cada uma de suas nanopartículas tenderá a se alinhar com esse campo. Então, como um pequeno imã, a nanopartícula será atraída ao pólo do magneto utilizado para aplicar o campo. A energia potencial que descreve esses efeitos, para cada nanopartícula, é mostrada na equação

$$U_B = -\vec{m} \cdot \vec{B} = -mB\cos\theta, \quad (3.1)$$

onde \vec{m} é o vetor momento de dipolo magnético da nanopartícula, \vec{B} é vetor campo magnético exercido sobre ela e θ é o ângulo entre esses vetores. O módulo do momento de dipolo magnético de cada nanopartícula é dada pelo produto entre o seu volume e a magnetização $M_{sol.}$ do material sólido de que ela é feita:

$$m = M_{sol.} \frac{4\pi R^3}{3} = M_{sol.} \frac{\pi D^3}{6}, \quad (3.2)$$

onde R e D são o raio e a diâmetro da nanopartícula. Pela equação 3.1, pode-se notar que o valor da energia U_B será tão mais negativo quanto menor for o ângulo θ , refletindo a maior tendência de alinhamento do dipolo magnético com a intensidade do campo. Além disso, essa expressão também descreve adequadamente a tendência das nanopartículas de serem levadas para as regiões de campo mais intenso. A resposta do ferrofluido ao campo magnético é quase inteiramente determinada pelas nanopartículas, uma vez que o solvente e o surfactante geralmente não apresentam resposta magnética considerável. No entanto, ao serem atraídos por pólos magnéticos, as nanopartículas levam junto consigo o surfactante e o solvente, de modo que o fluido magnético se move como um todo.

O torque sentido pela nanopartícula, nessa situação, pode ser escrito como

$$\vec{\tau} = \vec{m} \times \vec{B} = \vec{m} \times (\mu\vec{H}) = \mu m H \sin\theta, \quad (3.3)$$

em coerência com a equação 3.1. O trabalho para girar a nanopartícula de um ângulo $\vartheta = 0$ até

¹Frases originais: “This current science concerns the properties and behavior of groups of atoms and molecules at a scale not large enough to be considered macroscopic but far beyond what is microscopic.” (Leary *et al.*) e “(...) materials and structures that occupy the scale of things from about 1 to 1000 nm.” (Charles Markus)

$\vartheta = \theta$ é, então

$$W = \int_0^\theta \tau d\vartheta = \int_0^\theta \mu m H \text{sen}\vartheta d\vartheta = \mu m H (1 - \cos\theta). \quad (3.4)$$

Como $W = \Delta U$, onde U é a energia potencial, pode-se definir a energia potencial como sendo nula quando $\theta = 0$, de modo que $W = U$. Assim, esse trabalho pode ser usado como a energia do fator da distribuição de Boltzmann, revisada no apêndice A, para calcular a média da componente de momento de dipolo magnético na direção do campo magnético (m_B). Esse cálculo é mostrado no apêndice B, e dá

$$\frac{\langle m_B \rangle}{m} = \text{cotgh}\alpha - \frac{1}{\alpha}, \quad (3.5)$$

onde $\alpha = \frac{\mu m H}{k_B T}$. A equação 3.5 representa a chamada **curva de Langevin**, que é a curva de magnetização de materiais superparamagnéticos como os ferrofluidos. A quantidade $\frac{\langle m_B \rangle}{m}$ é igual a $\frac{M}{M_{sat}}$, ou seja, a razão entre a magnetização da amostra e a sua *magnetização de saturação*, que é a magnetização máxima da amostra, observada se todos os seus momentos de dipolo magnético estivessem totalmente alinhados com o campo magnético \vec{B} . A magnetização de saturação do sistema é numericamente igual à multiplicação da magnetização do sólido de que as nanopartículas são feitas, $M_{sol.}$, pela fração do volume do sistema ocupada por essas nanopartículas, quantidade frequentemente chamada simplesmente de **fração de volume** e representada por ϕ , Portanto,

$$\frac{M}{M_{sat}} = \frac{M}{\phi M_{sol.}} = \frac{\langle m \rangle}{m} = \text{cotgh}\alpha - \frac{1}{\alpha}. \quad (3.6)$$

3.3 Interações de pares

Além de interagirem individualmente com o campo, as nanopartículas também interagem umas com as outras, o que pode influenciar decisivamente as propriedades do fluido. As interações atrativas, por exemplo, podem induzir a formação de aglomerados de nanopartículas, que, então, podem passar a responder em conjunto ao campo magnético aplicado. De forma geral, o balanço entre atração e repulsão entre nanopartículas determina valores de aglomeração, precipitação, magnetização, susceptibilidade, viscosidade, estabilidade, etc., sendo portanto fundamental estudar as expressões energéticas que descrevem essas interações. A energia potencial total do fluido magnético é descrita, quase sempre, por meio da soma das energias de interação entre os pares de nanopartículas. Portanto, comecemos considerando duas nanopartículas magnéticas i e j , como mostradas na figura 3.1. Seja \vec{r}_{ij} o vetor que localiza a nanopartícula i em relação à nanopartícula j , s a distância entre as superfícies dessas nanopartículas (sem incluir o surfactante), e D_i e D_j os diâmetros das nanopartículas i e j respectivamente.

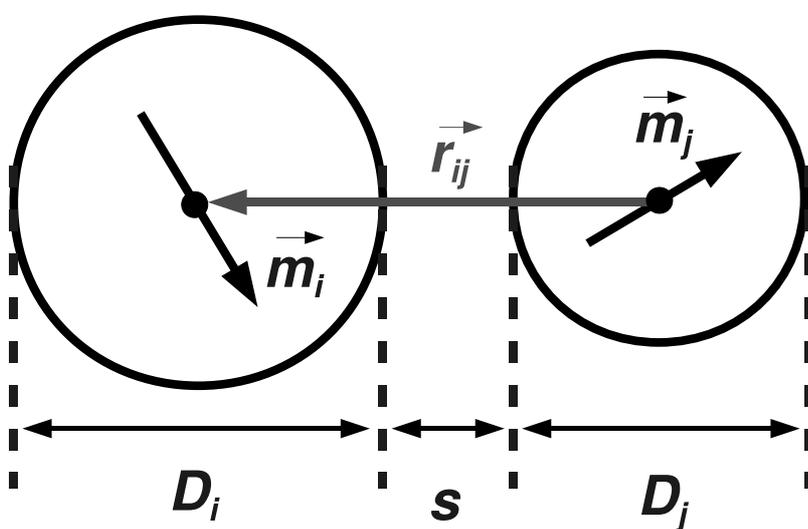


Figura 3.1: Representação de duas nanopartículas magnéticas com algumas grandezas utilizadas no cálculo da interação entre elas.

3.4 Interação dipolar magnética

A energia potencial que descreve a interação magnética dipolar entre elas pode ser escrita como (ROSENSWEIG, 1997)

$$U_{mag(ij)} = \frac{\mu}{4\pi} \left(\frac{\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j}{r^3} - 3 \frac{(\vec{m}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{m}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r^5} \right), \quad (3.7)$$

onde μ é a permeabilidade magnética do meio, \vec{m}_i e \vec{m}_j são os vetores momentos magnéticos de i e de j respectivamente e r é o módulo do vetor \vec{r}_{ij} . Algumas vezes, explica-se discordâncias entre os resultados de modelos teóricos e de medidas experimentais através do fato de que se considerar todo o momento magnético da nanopartícula concentrado em seu centro. Embora tenhamos encontrado a integração da interação magnética entre uma esfera ferromagnética e outra paramagnética (AHARONI, 1987), não encontramos em nenhuma fonte a integração dessa energia sobre o volume de duas esferas ferro ou ferrimagnética (com magnetização homogênea) arbitrariamente orientadas entre si. Decidimos, nós mesmos, com auxílio do colaborador Marcos Elói, fazermos essa integração, que está detalhadamente mostrada no apêndice C. Surpreendentemente, obtivemos que **duas esferas homogeneamente magnetizadas orientadas e posicionadas arbitrariamente interagem magneticamente da mesma forma que dois dipolos pontuais colocados em seus centros**, com o momento de dipolo magnético dado pela simples multiplicação do volume da esfera pela magnetização do material de que é composta.

Deste modo, tratar nanopartículas esféricas com magnetização uniforme como dipolos pontuais não é uma “aproximação”, mas sim uma descrição exata. A aproximação que se está utilizando é justamente considerá-las esféricas e com magnetização homogênea e contínua. Todavia, essa aproximação é suficiente para o tipo de simulação “mesoscópica” que apresentamos aqui. Além disso, não há dados que justifiquem outro tipo de abordagem mais complexa. Tratar as nanopartículas como elipsóides, por exemplo, incluiria mais parâmetros para os quais não temos dados experimentais, e aumentaria sobremaneira a dificuldade de análise dos resultados. Considerar a magnetização homogênea também é uma boa aproximação, uma vez que efeitos de discretização dos momentos atômicos tornam-se rapidamente irrelevantes com o aumento da distância à escala de nanômetros, escala envolvida na integração mostrada no apêndice C. As imagens de nanopartículas reais, como a mostrada na figura 2.1, reforçam a conveniência de tratá-las como esferas.

3.5 Interação de van der Waals

3.5.1 De Van der Waals a Lennard-Jones

Johannes Diderik van der Waals, físico holandês, em 1873, ao buscar uma generalização da lei dos gases ideais ($PV = RT$) que fosse válida para os gases reais, chegou à equação $(P + a/V^2)(V - b) = RT$ para gases e líquidos, onde o termo b subtraído do volume representa o efeito de tamanho finito das moléculas (embora ainda se discutisse na época se as moléculas existiam ou não), enquanto o termo a/V^2 adicionado à pressão representava as forças moleculares

que são hoje conhecidas como *forças de van der Waals* (ISRAELACHVILI, 1992). Em 1903, o físico alemão Gustav Mie propôs que as interações intermoleculares poderiam ser representadas pela soma de um potencial atrativo e um repulsivo, da forma $w(r) = -A/r^n + B/r^m$, onde w é a energia potencial de interação entre as moléculas, r é a distância entre elas, e as demais variáveis são constantes positivas. Através desse potencial, ele conseguiu obter a equação de estado de van der Waals. Em 1924, Lennard-Jones propôs $n = 6$ e $m = 12$ nessa equação (LENNARD-JONES, 1924). Posteriormente, mostrou-se que o termo $-A/r^6$ pode ser obtido por cálculo das chamadas *forças de dispersão*, que são provenientes de dipolos elétricos induzidos, e que foram reconhecidas então como uma contribuição às forças de van der Waals anteriormente supostas. A escolha do expoente $m = 12$ para a parte repulsiva foi feita unicamente por conveniência matemática (HIEMENZ; RAJAGOPALAN, 1997), devido à facilidade de se calcular $\frac{1}{r^{12}}$ como o quadrado de $\frac{1}{r^6}$, pois os dados experimentais poderiam ser igualmente ajustados através de outros tipos de funções empíricas (KITTEL, 1996)

3.5.2 Forças de van der Waals

Seja uma molécula (1) de carga elétrica total positiva, e uma outra (2) de carga elétrica total nula. Quando elas estão próximas, 2 experimenta um campo elétrico que gera nela uma polarização elétrica, através do deslocamento da nuvem eletrônica em direção a 1, o que gera uma força de atração entre 1 e 2. Considere agora outra situação: a molécula 1 tem carga elétrica nula, mas uma polarização elétrica permanente. Essa polarização também induzirá uma polarização em 2, e as duas moléculas também se atrairão. Obviamente, se ambas as moléculas tiverem polarização permanente, elas também se atrairão. De forma geral, se considerarmos uma molécula 1 com carga Q_1 e momento elétrico permanente m_1 e uma molécula 2 de carga neutra e momento elétrico permanente m_2 , pode-se escrever a energia de interação delas (ISRAELACHVILI, 1992) como

$$w(r) = -\frac{1}{(4\pi\epsilon)^2} \left[\frac{Q_1^2}{2r^4} + \frac{3k_B T}{r^6} \left(\frac{u_1^2}{3k_B T} + \alpha_{01} \right) \right] \left(\frac{u_2^2}{3k_B T} + \alpha_{02} \right), \quad (3.8)$$

onde r é a distância entre elas (consideradas pontuais), Q_1 é a carga de 1, u_1 e u_2 são os momentos de dipolo elétrico permanentes, e α_{01} e α_{02} são as respectivas polarizabilidades elétricas. Pode-se notar que, ao se fazer $Q_1 = u_1 = u_2 = 0$ na equação 3.8, $w(r)$ ainda pode apresentar um valor não nulo, devido à multiplicação de α_{01} por α_{02} :

$$w(r) = -\frac{1}{(4\pi\epsilon)^2} \left[\frac{3k_B T \alpha_{01} \alpha_{02}}{r^6} \right]. \quad (3.9)$$

Esse valor representa as chamadas *forças de dispersão*. Esse termo geralmente é a menor contribuição à equação 3.8 para moléculas carregadas ou com momento magnético permanente. Entretanto, as forças de dispersão talvez sejam as mais importantes por serem forças presentes em absolutamente todo par de moléculas, mesmo que sejam neutras. O que acontece é que, embora elas não tenham polarização permanente, existem flutuações nas cargas de ambas, que geram *polarizações elétricas instantâneas*. As direções dessas polarizações são naturalmente aleatórias, por se originarem de flutuações. No entanto, a cada instante, a molécula 1 exercerá um campo elétrico em 2, e vice-versa, o que confere uma ligeira tendência de alinhamento a elas, de modo que a interação entre elas seja atrativa na maior parte do tempo.

A equação 3.9 é obtida sem considerar conceitos da Física Quântica, importantes nesse caso. O físico alemão Fritz London deduziu a forma corrigida ((LONDON, 1937) *apud* (ISRAELACHVILI, 1992)),

$$w(r) = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_{01}\alpha_{02}}{(4\pi\epsilon)^2 r^6} \frac{h\nu_1\nu_2}{(\nu_1 + \nu_2)}, \quad (3.10)$$

onde h é a constante de Planck, ν é a frequência de absorção de fótons máxima (relacionada ao fato da interação ser mediada por fótons), α_{01} e α_{02} são as polarizações dos átomos. Essa equação pode ser escrita na forma

$$w(r) = -\frac{\lambda}{r^6}, \quad (3.11)$$

onde λ é a **constante de London-van der Waals**:

$$\lambda = \frac{3}{2} \frac{\alpha_{01}\alpha_{02}}{(4\pi\epsilon)^2} \frac{h\nu_1\nu_2}{(\nu_1 + \nu_2)}. \quad (3.12)$$

Se os átomos forem idênticos, a equação 3.10 se reduz a

$$w(r) = -\frac{3}{4} \frac{\alpha_0^2 h\nu}{(4\pi\epsilon)^2 r^6}, \quad (3.13)$$

e a constante de London-van der Waals fica

$$\lambda = \frac{3}{4} \frac{\alpha_0^2 h\nu}{(4\pi\epsilon)^2}. \quad (3.14)$$

As expressões acima são válidas para átomos ou moléculas interagindo no vácuo, mas a presença de um meio entre elas pode alterá-las completamente. Isso acontece porque cada molécula não somente polariza o outro, mas também o meio entre eles. Por exemplo, se a polarizabilidade do meio for igual à das moléculas interagentes, a interação de van der Waals entre eles será efetivamente nula. A explicação para isso é que as duas moléculas, para se aproximarem, deverão separar o meio que está entre eles, o que não representará nenhuma vantagem energética se as moléculas forem indistinguíveis do meio. A partir de 1963, McLachlan apresentou uma teoria generalizada das forças de van der Waals de duas moléculas² ou pequenas partículas 1 e 2 interagindo num meio 3, na qual a energia de interação entre elas é dada por (ISRAELACHVILI, 1992)

$$w(r) = -\frac{6k_B T}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \sum'_{n=0,1,2,\dots} \frac{\alpha_1(i\nu_n)\alpha_2(i\nu_n)}{\epsilon_3^2(i\nu_n)}, \quad (3.15)$$

onde α_1 e α_2 são as polarizabilidades das moléculas 1 e 2 e ϵ_3 é a permissividade elétrica do meio 3, todas colocadas em função de frequências *imaginárias* $i\nu_n$, e onde a linha sobre a somatória \sum' indica que o termo $n = 0$ é multiplicado por $\frac{1}{2}$. O termo $k_B T$ indica a origem entrópica dessa interação.

²A distinção entre “átomos”, “moléculas” e “pequenas partículas” é relativa neste contexto: o que importa é que a dimensão dos corpos interagentes seja pequeno em relação à distância entre eles, de modo a podermos considerá-los aproximadamente pontuais.

3.5.3 Integração sobre duas esferas e a constante de Hamaker

Hamaker, em 1937, publicou a integração de $w(r)$, dado pela equação 3.13, sobre o volume de duas esferas de raios diferentes, conforme está mostrado no apêndice D, resultando em (HAMAKER, 1937; HUNTER, 1987; RUSSEL et al., 1989; ISRAELACHVILI, 1992)

$$U_{van(ij)} = -\frac{A}{12} \left(\frac{D_{ij}^2}{r^2} + \frac{D_{ij}^2}{r^2 - D_{ij}^2} + 2 \ln \left(\frac{r^2 - D_{ij}^2}{r^2} \right) \right), \quad (3.16)$$

onde A é a *constante de Hamaker* e D_{ij} é a média entre os diâmetros D_i e D_j , que corresponde à distância entre os centros das nanopartículas para a qual as suas superfícies se tocam, e r é a distância entre os centros.

Na equação 3.16, a constante de Hamaker (A) contém toda a informação sobre a estrutura molecular das nanopartículas, do surfactante e do solvente, definindo a intensidade da interação de van der Waals entre as duas nanopartículas. Através da equação de McLachlan, citada na seção 3.5.2 (eq. 3.15), e da *teoria de Lifshitz* (LIFSHITZ, 1956; DZYALOSHINSKII et al., 1961), a constante de Hamaker entre duas fases 1 e 2 interagindo num meio 3 pode ser descrita em termos de outras quantidades macroscópicas mais conhecidas relativa a esses materiais como

$$A = \frac{3}{4} k_B T \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_3)(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3 \varepsilon_2 + \varepsilon_3} + \frac{3h\nu_e}{8\sqrt{2}} \frac{(\eta_1^2 - \eta_3^2)(\eta_2^2 - \eta_3^2)}{(\eta_1^2 + \eta_3^2)^{1/2}(\eta_2^2 + \eta_3^2)^{1/2}\{(\eta_1^2 + \eta_3^2)^{1/2} + (\eta_2^2 + \eta_3^2)^{1/2}\}}, \quad (3.17)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann; T é a temperatura; ε_1 , ε_2 e ε_3 são as permissividades elétricas das fases (em unidades da permissividade elétrica do vácuo ε_0), e η_1 , η_2 e η_3 são seus índices de refração; h é a constante de Planck; e ν_e é a frequência de absorção de fótons máxima das fases (consideradas iguais).

Tal descrição é possível porque a constante de Hamaker e as outras quantidades macroscópicas envolvidas nesse cálculo podem ser reduzidas às mesmas quantidades microscópicas, estando, portanto, correlacionadas entre si. Uma limitação da equação 3.17 para o presente estudo é a presença de uma camada de surfactante, pois o modelo considera apenas duas fases macroscópicas interagindo em um solvente. Entretanto, podemos fazer estimar uma faixa de variação para a constante de Hamaker deste sistema, pois, quando as superfícies das nanopartículas estão suficientemente próximas, só haverá moléculas de surfactantes entre elas, de modo que o surfactante funcionará como o solvente. Então, a constante de Hamaker efetiva, considerando a camada de surfactante, deve estar entre os valores assumidos para os sistemas nanopartícula-solvente e nanopartícula-surfactante, que serão calculados nas seções seguintes, tendo como base os sistemas simulados neste trabalho.

3.5.3.1 Constante de Hamaker do sistema magnetita e solvente

Neste trabalho, os sistemas de interesse envolvem nanopartículas de magnetita dispersas em solventes polares e apolares. A constante de Hamaker do sistema magnetita-solvente pode ser estimada fazendo $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_{Fe_3O_4}$ e $\varepsilon_3 = \varepsilon_{solvente}$ em 3.17, assim como $\eta_1 = \eta_2 = \eta_{Fe_3O_4}$ e

$\eta_3 = \eta_{solvente}$. Assim,

$$A = \frac{3}{4}k_B T \left(\frac{\varepsilon_{Fe_3O_4} - \varepsilon_{solvente}}{\varepsilon_{Fe_3O_4} + \varepsilon_{solvente}} \right)^2 + \frac{3h\nu_e}{16\sqrt{2}} \frac{(\eta_{Fe_3O_4}^2 - \eta_{solvente}^2)^2}{(\eta_{Fe_3O_4}^2 + \eta_{solvente}^2)^{3/2}}. \quad (3.18)$$

Tomando os valores $k_B = 1,3806 \times 10^{-23} J/K$, $h = 6,6261 \times 10^{-34} Js$, e considerando $T = 300K$, temos

$$A = \{3,11 \times 10^{-21} J\} \times \left(\frac{\varepsilon_{Fe_3O_4} - \varepsilon_{solvente}}{\varepsilon_{Fe_3O_4} + \varepsilon_{solvente}} \right)^2 + \{8,78 \times 10^{-35} Js\} \times \nu_e \frac{(\eta_{Fe_3O_4}^2 - \eta_{solvente}^2)^2}{(\eta_{Fe_3O_4}^2 + \eta_{solvente}^2)^{3/2}}. \quad (3.19)$$

$$(3.20)$$

Utilizando os valores $\varepsilon_{Fe_3O_4} = 5,9$ (LIDE, 2006-2007) e $\eta_{Fe_3O_4} = 2,42$ (LIDE, 2006-2007), essa relação é escrita como

$$\begin{aligned} A &= \{3,11 \times 10^{-21} J\} \times \left(\frac{5,9 - \varepsilon_{solvente}}{5,9 + \varepsilon_{solvente}} \right)^2 \\ &+ \{8,78 \times 10^{-35} Js\} \times \nu_e \frac{(2,42^2 - \eta_{solvente}^2)^2}{(2,42^2 + \eta_{solvente}^2)^{3/2}} \\ &= \{3,11 \times 10^{-21} J\} \times \left(\frac{5,9 - \varepsilon_{solvente}}{5,9 + \varepsilon_{solvente}} \right)^2 \\ &+ \{8,78 \times 10^{-35} Js\} \times \nu_e \frac{(5,86 - \eta_{solvente}^2)^2}{(5,86 + \eta_{solvente}^2)^{3/2}}. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Israelachvili cita valores estimados de ν_e (ISRAELACHVILI, 1992), todos muito próximos de $3 \times 10^{15} Hz$, para materiais tão distintos quanto água, hidrocarbonetos, magnetita, etanol, polímeros e mica. No entanto, Tepper *et al.* (TEPPER et al., 2004) obtiveram que o comprimento de onda de absorção máxima para a magnetita está por volta de $900 nm$, o que equivale a $\nu_e = 0,3 \times 10^{15} Hz$, uma ordem de grandeza abaixo do valor considerado acima, o que gerará grande diferença no cálculo da constante de Hamaker, como será mostrado abaixo.

3.5.3.2 Constante de Hamaker do sistema magnetita e hidrocarboneto

A permissividade elétrica do hidrocarboneto fica geralmente entre 1 e 1,6 para $T \approx 300K$ (LIDE, 2006-2007), enquanto seu índice de refração está entre 1,349 e 1,423 segundo dados de Israelachvili (ISRAELACHVILI, 1992). Usando então $\varepsilon_{C_nH_m} = 1,3$, $\eta_{C_nH_m} = 1,4$, e $\nu_e = 3 \times 10^{15} Hz$, tem-se

$$\begin{aligned} A_{Fe_3O_4-C_nH_m} &= \left\{ 3,11 \times 10^{-21} \times \left(\frac{5,9 - 1,3}{5,9 + 1,3} \right)^2 + 8,79 \times 10^{-35} \times 3 \times 10^{15} \frac{(5,86 - \eta_{solvente}^2)^2}{(5,86 + \eta_{solvente}^2)^{3/2}} \right\} J \\ &= 0,013 \times 10^{-19} J + 1,83 \times 10^{-19} J \\ &= 1,84 \times 10^{-19} J, \end{aligned} \quad (3.22)$$

onde se pode notar que o primeiro termo dessa aproximação é muito menor que o segundo. Essa aproximação é limitada por considerar o valor típico de $\nu_e = 3 \times 10^{15} Hz$ como sendo o mesmo para a nanopartícula e para o meio. Utilizando agora a estimativa de Tepper, $\nu_e = 0,3 \times 10^{15} Hz$,

obtemos $A_{Fe_3O_4-C_nH_m} = 1,96 \times 10^{-20} J$, de modo que a faixa estimada para a constante de Hamaker seja aproximadamente entre $2 \times 10^{-20} J$ e $20 \times 10^{-20} J$. Kristóf et al. (KRISTÓF; SZALAI, 2003) utilizaram o valor de $5 \times 10^{-20} J$, mas apenas com a justificativa de que suas simulações não convergiram para valores maiores. Ivanov utilizou $A = 4 \times 10^{-20} J$ (IVANOV, 1997), mas para simular um fluido magnético iônico, cujo solvente deve ser polar, como a água.

3.5.3.3 Constante de Hamaker do sistema magnetita e água

Para uma temperatura $T=30^\circ C$, a permissividade elétrica da água é $\epsilon_{H_2O} = 76,6$ (LIDE, 2006-2007; ARCHER; WANG, 1990), e seu índice de refração é $\eta_{H_2O} = 1,40$ para um comprimento de onda de $226,50 nm$ (LIDE, 2006-2007; SCHIEBENER et al., 1990). Utilizando $\nu_e = 3 \times 10^{15} Hz$ (ISRAELACHVILI, 1992) e $T = 300 K$, tem-se então $A_{Fe_3O_4-H_2O} = 1,85 \times 10^{-19} J$. Por outro lado, ao utilizarmos o valor de Tepper para ν_e , $0,3 \times 10^{15} Hz$, equivalente a um comprimento de onda de $900 nm$, é conveniente escolher o valor de η_{H_2O} para um comprimento de onda similar. Temos que $\eta_{H_2O} = 1,33$ para um comprimento de onda de $1.000 nm$ (LIDE, 2006-2007; SCHIEBENER et al., 1990), de modo que $A_{Fe_3O_4-H_2O} = 2,3 \times 10^{-20} J$. Deste modo, a faixa estimada para a constante de Hamaker para magnetita em água é aproximadamente de $2 \times 10^{-20} J$ a $20 \times 10^{-20} J$, igual à faixa obtida no caso magnetita-hidrocarboneto.

3.5.3.4 Efeito do surfactante sobre a constante de Hamaker

À medida que duas nanopartículas se aproximam, seu surfactante passará a ter cada vez mais efeito sobre a interação de van der Waals, até chegar ao ponto em que só haverá moléculas do surfactante, e não do solvente, na região comprimida por suas superfícies. Deste modo, a *constante de Hamaker efetiva* se aproximará da constante de Hamaker entre a nanopartícula (magnetita) e o surfactante. Como pode ser notado na expressão para a constante de Hamaker, a interação de van der Waals está relacionada às diferenças entre as propriedades das nanopartículas e do meio. Por ter afinidade dupla com solvente e nanopartículas, pode-se esperar que o surfactante tenha propriedades físicas intermediárias a esses componentes, o que de fato pode ocorrer. Deste modo, o efeito do surfactante seria tornar a constante de Hamaker efetiva mais baixa. No entanto, não são sempre as propriedades físicas que determinam a adsorção do surfactante, mas, muitas vezes, suas propriedades químicas, que tem menos relação com a constante de Hamaker.

Nesta tese, simulamos nanopartículas surfactadas com ácido dodecanóico ($C_{12}H_{24}O_2$) e ácido tartárico ($C_4H_6O_6$), cujos índices de refração são, respectivamente, $\eta_{C_4H_6O_6} = 1,4955 \approx 1,5$ e $\eta_{C_{12}H_{24}O_2} = 1,4183 \approx 1,4$ (LIDE, 2006-2007). O *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (LIDE, 2006-2007) não traz o valor da constante dielétrica para nenhum dos dois ácidos, mas mostra os seguintes ácidos de estruturas semelhantes ao dodecanóico:

butanóico	$\varepsilon_{C_4H_8O_2} = 2,98;$
pentanóico	$\varepsilon_{C_5H_{10}O_2} = 2,661;$
hexanóico	$\varepsilon_{C_6H_{12}O_2} = 2,600;$
heptanóico	$\varepsilon_{C_7H_{14}O_2} = 3,04;$
octanóico	$\varepsilon_{C_8H_{16}O_2} = 2,85;$
nonanóico	$\varepsilon_{C_9H_{18}O_2} = 2,475;$
octanóico	$\varepsilon_{C_8H_{16}O_2} = 2,85;$
hexadecanóico	$\varepsilon_{C_{16}H_{32}O_2} = 2,417;$
linoléico	$\varepsilon_{C_{18}H_{32}O_2} = 2,754;$
oléico	$\varepsilon_{C_{18}H_{34}O_2} = 2,336.$

Assim, é razoável supor que a constante dielétrica do ácido dodecanóico figure entre 2,4 e 3. Assumindo $\varepsilon_{C_{12}H_{24}O_2} = 2,7$, pode-se estimar a constante de Hamaker como $A_{Fe_3O_4-C_{12}H_{24}O_2} = 1,48 \times 10^{-19} J$, para o ν_e de Israelachvili, e $A_{Fe_3O_4-C_{12}H_{24}O_2} = 1,5 \times 10^{-20} J$, para o ν_e de Tepper. Assim, a faixa estimada para a constante de Hamaker entre a magnetita e o ácido dodecanóico é aproximadamente de $1,5 \times 10^{-20} J$ a $1,5 \times 10^{-19} J$, apenas ligeiramente abaixo das estimativas para as constantes de Hamaker entre a magnetita e os solventes.

3.6 Repulsão estérica

As moléculas adsorvidas nas camadas de nanopartículas são geralmente presas à superfície apenas por uma extremidade, enquanto todo o resto fica solto, termicamente móvel no solvente. Quando duas nanopartículas se aproximam suficientemente, suas moléculas adsorvidas passam a competir pelo mesmo espaço, tendo que se comprimir. Como essa compressão é desfavorável entropicamente, as duas nanopartículas são repelidas. A essa repulsão, dá-se o nome de *repulsão estérica*. Esse tipo de repulsão também está presente em qualquer sistema que possua grupos termicamente móveis em suas superfícies, como superfícies revestidas por polímeros, e interfaces líquido-líquido, líquido-vapor ou água-anfifílico (ISRAELACHVILI, 1992).

3.6.1 Grafting

O verbo inglês *graft* significa, literalmente, *enxertar*. No contexto de física de superfícies, o verbo é utilizado como um sinônimo de *adsorção*, fenômeno de ligação de moléculas à superfície através de ligações químicas, *quimissorção*, em oposição a *fisissorção*, caso em que as moléculas se ligam por forças físicas, como as forças de van der Waals³.

No contexto de fluidos magnéticos, usa-se a palavra *grafting* para se referir à *densidade superficial de moléculas adsorvidas* (ROSENSWEIG, 1997). Talvez devido à grande extensão dessa definição, é usual utilizar a palavra inglesa ao invés de traduzi-la. A unidade do *grafting* é geralmente dada em m^{-2} ou nm^{-2} , podendo-se escrever, de forma mais explícita, moléculas/ m^{-2} (moléculas por metro quadrado), sendo necessário tomar o cuidado de não abreviar “moléculas” como “mol.”, para evitar confusão com a unidade *mol* para quantidade de matéria, relacionada

³Israelachvili usa a palavra *grafting* apenas para quimissorção, mas aqui a adotamos para se referir à adsorção de forma geral, a exemplo de Rosensweig.

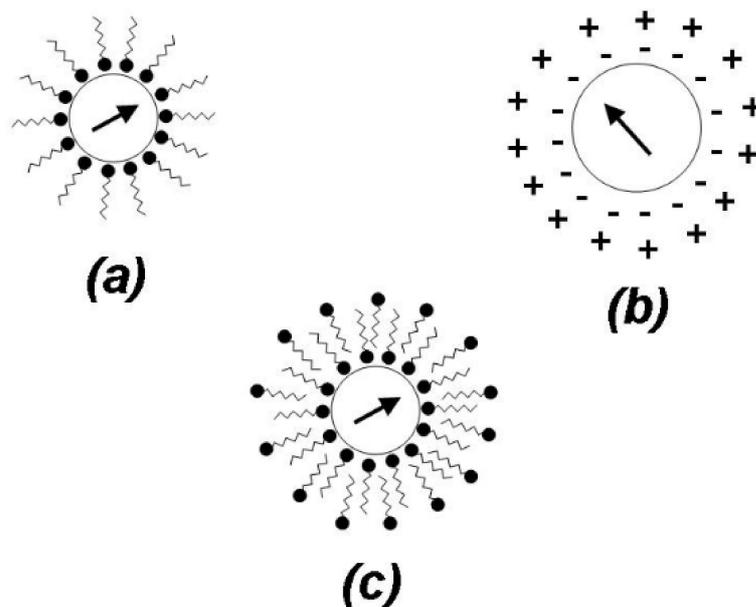


Figura 3.2: Representação simplificada de nanopartículas surfactada (a), iônica (b) e iônico-surfactada (c). Os círculos negros representam pontas polares, enquanto os segmentos em zigue-zague são para partes apolares das moléculas. A camada iônico-surfactada apresenta uma dupla-camada iônica ao redor de sua camada surfactada, embora ela não esteja representada nessa figura.

ao número de Avogadro. Recentemente, Chen, Bakuzis e Luo (CHEN et al., 2006) encontraram que a densidade superficial de moléculas adsorvidas (*grafting*) em fluidos magnéticos típicos é da ordem de 10^{18} m^{-2} , o que corresponde a aproximadamente uma molécula adsorvida por nanômetro quadrado ($10^{18} \text{ m}^{-2} = (10^{-9} \text{ m})^{-2} = \text{nm}^{-2}$).

A figura 3.2 mostra representações dos tipos de nanopartículas e de suas camadas envoltórias. As nanopartículas surfactada e iônico-surfactada possuem moléculas adsorvidas, enquanto a iônica possui sua dupla-camada iônica causada por ionização da superfície da própria nanopartícula.

3.6.2 Breve revisão de modelos de repulsão estérica

A maioria dos modelos de repulsão estérica são para superfícies cobertas por longas cadeias de polímeros, o que geralmente não é o caso das nanopartículas de ferrofluidos. No entanto, para efeito de comparação, fazemos aqui uma breve revisão dos modelos utilizados para esses sistemas.

Flory estudou homo-polímeros (ISRAELACHVILI, 1992)⁴, e definiu o *raio de giro* (R_g) de uma proteína em solução como a *raiz do raio quadrado médio*, chegando assim à seguinte expressão de “raio de giro não-perturbado”:

$$R_g = \frac{l\sqrt{n}}{6}, \quad (3.23)$$

onde n é o número de monômeros e l é o comprimento deles.

A equação 3.23 somente é válida quando as interações entre polímeros vizinhos são desprezíveis. É preciso lembrar-se de que polímeros vizinhos exercem repulsão estérica entre eles, mas também podem ser atraídos por interação de van der Waals. Quanto mais as propriedades físicas dos polímeros se parecerem com as do solvente, menos significativa será a atração de van der Waals entre polímeros vizinhos. No caso de solvente e polímeros similares, diz-se que trata-se de um “bom solvente”, e a interação resultante entre os polímeros é repulsiva, aumentando o raio de giro. Caso contrário, o solvente é dito “ruim”, e a interação resultante pode ser atrativa, e o raio de giro é menor que o predito. Para representar essas situações, o *raio de Flory* é definido como

$$R_F = \alpha R_g, \quad (3.24)$$

onde α é maior que 1 caso a interação entre polímeros vizinhos seja repulsiva, e menor que 1 caso seja atrativa. Num solvente “ideal”, teríamos $\alpha = 1$, ou seja, o raio de Flory é igual ao raio de giro não-perturbado. Em muitos casos, um solvente “ruim” pode tornar-se um solvente “ideal” ao aumentarmos (ou abaixarmos, em outros casos) a temperatura até uma *temperatura crítica*, e, em seguida, pode passar a ser um solvente “bom” ao ultrapassarmos essa temperatura.

Vários modelos energéticos de repulsão estérica entre superfícies cobertas por polímeros já foram propostos (ISRAELACHVILI, 1992). Para um solvente ideal, Dolan e Edwards obtiveram, como energia de interação estérica,

$$U_{est-pol}(s) = 36\xi k_B T e^{-s/R_g}, \quad (3.25)$$

onde ξ é a densidade superficial de polímeros na superfície (o *grafting*), s é a distância entre as superfícies, válida na faixa $2R_g < s < 8R_g$. Como foi considerado que a distância entre polímeros vizinhos (da mesma superfície) é sempre maior que o raio de giro, eles não disputam o mesmo espaço, de modo a só existir repulsão estérica entre polímeros de superfícies distintas. No outro limite, em que os polímeros estão tão perto uns dos outros que ficam “esticados”, formado algo como uma “escova”, a seguinte expressão mostra-se mais adequada:

$$U_{est-pol}(s) = \frac{100L}{\pi} \sqrt{\xi} k_B T e^{-\pi s/L}, \quad (3.26)$$

válida para $0,2 < s/2L < 0,9$, onde L é o comprimento efetivo da “escova”, dado por

$$L = \sqrt{\pi} R_F^{5/3}. \quad (3.27)$$

⁴Homo-polímeros são polímeros cujas partes (os monômeros) são iguais entre si, enquanto co-polímeros são aqueles formados por partes diferentes. A maior parte do que se designa como “polímeros” na indústria, como polietileno, poliestireno, e policarbonatos, são homo-polímeros. Como exemplo de co-polímeros, temos as proteínas, que são formadas por cadeias de aminoácidos distintos.

3.6.3 Repulsão estérica entre nanopartículas de fluidos magnéticos

As moléculas adsorvidas nas superfícies das nanopartículas de fluidos magnéticos são relativamente pequenas em relação à maioria dos polímeros. Algumas delas são “quase homopoliméricas”, o que quer dizer que elas tem uma grande parte de sua extensão ocupada por monômeros idênticos, mas com monômeros diferentes na ponta. Em fluidos magnéticos surfactados, cada uma dessas moléculas geralmente consiste de uma cabeça polar, que se liga à superfície da nanopartícula, e uma cauda apolar, móvel, formada por monômeros idênticos, com a exceção de que o monômero mais externo costuma ter uma ligação a menos, e, portanto, um átomo H adicional. Em fluidos magnéticos iônico-surfactados, as moléculas costumam ser similares, com a diferença de que o monômero mais externo geralmente é um grupo polar diferenciado, que se ioniza em contato com o solvente.

Rosensweig, Nestor e Timmins (ROSENSWEIG, 1997) obtiveram uma expressão para a repulsão estérica entre duas esferas cobertas por moléculas idênticas. Para isso, eles partiram do modelo de Mackor (MACKOR, 1951) para a interação entre duas superfícies planas paralelas cobertas por moléculas pequenas a ponto de poderem ser consideradas como hastes retas, cujo único ponto de mobilidade é o ponto de ligação às superfícies. Esse modelo é menos detalhado que o modelo de Flory, em que os polímeros podem dobrar-se, mas poder-se-ia tratar o raio de Flory como o comprimento efetivo dessas hastes, e seguir usando o modelo de Mackor para moléculas maiores. Entretanto, a despeito das caudas apolares homogêneas, geralmente presentes em ambos os tipos de fluido magnético, as partes diferentes dessas moléculas tendem a alterar significativamente suas geometrias. Então, parece ser preferível, nesse caso, utilizar métodos de otimização de geometria ao invés do modelo de Flory.

O modelo de Mackor fornece a seguinte expressão para a energia de repulsão estérica entre duas superfícies planas paralelas cobertas por moléculas de comprimento δ (MACKOR, 1951):

$$U'_{est} = k_B T \xi (1 - s/2\delta), \quad (3.28)$$

para $s \leq 2\delta$, e

$$U'_{est} = 0, \quad (3.29)$$

caso contrário. Integrando essa expressão para um par de esferas vizinhas, com surfactantes sobrepostos como representado na figura 3.3, Rosensweig, Nestor e Timmins ((ROSENSWEIG et al., 1965) *apud* (ROSENSWEIG, 1997)) obtiveram

$$U_{est(ij)} = \frac{\pi \xi k_B T}{2} s_{ij}^2 \left(2 - \frac{l}{t} - \frac{l+2}{t} \ln \left(\frac{1+t}{1+\frac{l}{2}} \right) \right), \quad (3.30)$$

onde ξ é o parâmetro *grafting* (densidade superficial de moléculas adsorvidas); k_B é a constante de Boltzmann; T é a temperatura em kelvins (K); l e t são parâmetros dados pelas relações $l = 2s/D_{ij}$ e $t = 2\delta/D_{ij}$, onde δ é a espessura da camada de moléculas adsorvidas na interface de ambas as nanopartículas i e j .

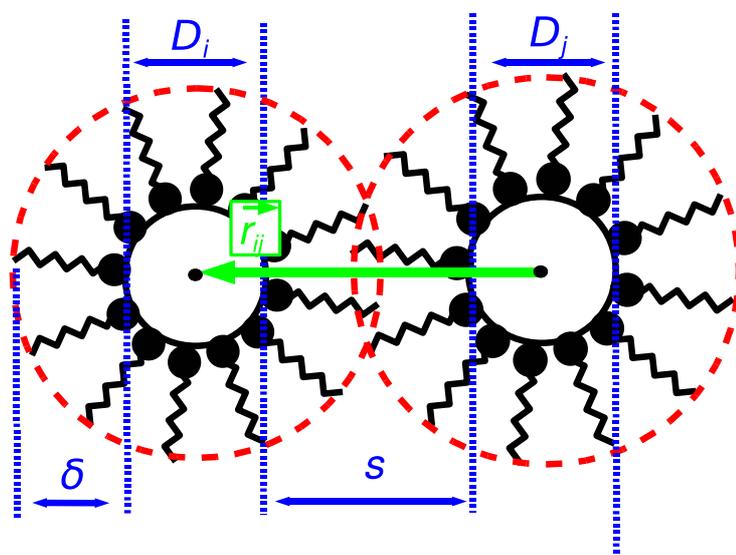


Figura 3.3: Representação de duas nanopartículas magnéticas surfactadas com suas camadas surfactantes levemente sobrepostas, mostrando as variáveis relativas a algumas grandezas utilizadas no cálculo da interação entre elas.

3.7 Repulsão iônica

As interações magnéticas foram obviamente utilizadas desde as primeiras simulações dos fluidos magnéticos (CHANTRELL et al., 1982), e o conjunto das expressões mostradas aqui para as interações magnéticas, de van der Waals e estérica já são apresentadas como padrão para a simulação de fluidos magnéticos há mais de duas décadas (ROSENSWEIG, 1997). No entanto, ainda se observa alguma resistência em se incluir a interação de van der Waals (PORTO, 2002; KRISTÓF; SZALAI, 2003), e resistência ainda maior se observa em utilizar o modelo aqui citado para a repulsão estérica, que muitas vezes é substituída por um potencial mais simples, como o de Lennard-Jones (KRISTÓF; SZALAI, 2003) ou uma barreira infinita (KRUSE et al., 2003). A inclusão da repulsão iônica tem sido observada em poucas simulações de fluidos magnéticos (IVANOV, 1997), embora componha, juntamente com a interação de van der Waals, o modelo *DLVO*, utilizado para a descrição teórica (HUNTER, 1987) e simulação (HERRMANN et al., 2008) de colóides convencionais (não-magnéticos). **Não encontramos descrições de camadas iônico-surfactadas, com vínculo entre seus parâmetros, e por isso nos dedicamos a desenvolver um modelo próprio para nossas simulações.**

3.7.1 Formação da dupla-camada iônica

Uma solução eletrolítica contém uma certa concentração de íons livres, provenientes de reações de dissociação de sais como $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$ ou $CaCl_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2Cl^-$. Se um certo objeto é colocado numa solução desse tipo, pode ocorrer dissociação também em suas superfícies, representada por reações da forma $R-COOH \rightarrow R-COO^- + H^+$, por exemplo, onde R seria algum radical pertencente ao material de que é composto o objeto. Os cátions de hidrogênio H^+ seriam, nesse exemplo, dispersos na solução, e essas superfícies passariam assim a ter carga negativa, proveniente dos grupos COO^- das moléculas adsorvidas nelas. Essas superfícies negativas atrairiam então os cátions Na^+ e Ca^{2+} , e repeliriam os ânions Cl^- . De forma geral, uma superfície carregada, colocada dentro de uma solução eletrolítica, sempre atrairá alguns íons de carga de sinal oposto, que nesse contexto são denominados *contra-íons*, e repelirá os de mesmo sinal, chamados de *co-íons*. Esse fenômeno ocorre nas superfícies das nanopartículas dos ferrofluidos iônicos, sendo o responsável pela formação da dupla-camada iônica. Em fluidos magnéticos iônico-surfactados, o fenômeno também ocorre, com a diferença de que a ionização geralmente não ocorre na superfície do fluido magnético, mas no surfactante, em geral nas pontas externas das moléculas adsorvidas.

Embora às vezes seja chamada de “repulsão eletrostática”, a repulsão iônica é, na verdade, uma repulsão de natureza *entrópica*, assim como a repulsão estérica e as flutuações de dipolo elétrico que causam a interação de van der Waals. Se todos os contra-íons estivessem bem localizados numa pequena região ao redor de cada nanopartícula, cada nanopartícula estaria *blindada*, de acordo com a *lei de Gauss*, não exercendo força alguma sobre as outras. No entanto, as camadas de contra-íons são *difusas*, comportam-se termodinamicamente, misturando-se entre si de forma a causar uma repulsão. Portanto, o primeiro passo para obter uma expressão para essa repulsão deve ser a descrição da distribuição de contra-íons, para em seguida calcular a pressão causada nas superfícies das nanopartículas devido a eles. Na abordagem utilizada nesta tese, inicialmente descreve-se esses íons próximos a uma superfície carregada plana, para depois

se passar ao caso desses íons entre duas dessas superfícies, a partir do que é possível conseguir uma expressão aproximada para perfil iônico entre duas esferas imersas nessa solução. Logo abaixo, essas passagens são explicadas de forma breve, mas os passos estão mostrados de forma detalhada no apêndice E.

3.7.2 Repulsão iônica entre superfícies

Consideremos duas superfícies planas carregadas paralelas entre si, separadas por uma distância s ao longo da coordenada x de um sistema cartesiano. Se as superfícies forem suficientemente grandes, pode-se considerá-las infinitas, de modo a podermos desconsiderar as coordenadas y e z , paralelas às placas, pois a concentração iônica só deve variar consideravelmente ao longo de x , nessa região. Seja a *distribuição de Boltzmann* (vide apêndice A), para íons de valência Z

$$\rho[x] = \rho_{\psi=0} e^{-Ze\psi[x]/k_B T}. \quad (3.31)$$

onde $\rho[x]$ e $\psi[x]$ são, respectivamente, a concentração iônica e o potencial elétrico num ponto x e $\rho_{\psi=0}$ é a concentração iônica em qualquer ponto no qual a condição $\psi = 0$ é satisfeita, de acordo com a convenção escolhida ⁵. Utilizando essa equação em conjunto com a *equação de Poisson* para x ,

$$\frac{d^2\psi[x]}{dx^2} = -\frac{Ze}{\varepsilon}\rho[x], \quad (3.32)$$

chega-se à *equação de Poisson-Boltzmann unidimensional*,

$$\frac{d^2\psi[x]}{dx^2} - \frac{Ze\rho_{\psi=0}}{\varepsilon} e^{-Ze\psi[x]/k_B T}, \quad (3.33)$$

que é satisfeita, levando em conta a simetria do problema, por

$$\psi[x] = \frac{k_B T}{ze} \ln(\cos^2(K(x - s/2))), \quad (3.34)$$

onde $K = \sqrt{\frac{(ze)^2 \rho_{s/2}}{2\varepsilon k_B T}}$.

Levando em conta que, na pequena região considerada entre as placas, a carga total dos contra-íons deve se cancelar com a carga total nas superfícies, é válido dizer que

$$\begin{aligned} 2\varsigma &= - \int_0^s Ze\rho[x]dx, \\ \Rightarrow \varsigma &= - \int_0^{s/2} Ze\rho[x]dx. \end{aligned} \quad (3.35)$$

⁵Há um motivo especial para escrever $\rho[x]$ e $\psi[x]$ no lugar de $\rho(x)$ e $\psi(x)$: os parênteses serão utilizados mais adiante para especificar a distância entre as placas, que será a variável relevante na expressão da energia iônica.

Utilizando as equações 3.31 e 3.33, pode-se obter, a partir daí, a relação

$$\varsigma = \varepsilon \left(\frac{d\psi[x]}{dx} \right)_{x=0} = \varepsilon E_{sup}, \quad (3.36)$$

onde E_{sup} é o campo elétrico na superfície. Em seguida, obtém-se também a relação

$$\rho[0] = \rho[s/2] + \frac{\varsigma^2}{2\varepsilon k_B T}. \quad (3.37)$$

É comum considerar $\rho[s/2]$ aproximadamente igual à concentração iônica $\rho[\infty]$ numa região distante das placas, que é o valor de ρ antes de se colocar as placas e, por isso, melhor controlável experimentalmente. Com isso, a equação 3.37 se torna útil para se determinar a relação entre a densidade superficial de carga e concentração de contra-íons nas superfícies:

$$\rho[0] = \rho[\infty] + \frac{\varsigma^2}{2\varepsilon k_B T}. \quad (3.38)$$

Essa equação também será útil na forma

$$\rho[0] = \rho[s/2] + \frac{\varepsilon \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x=0}^2}{2k_B T} \quad (3.39)$$

Utilizando relações termodinâmicas (apêndice E), pode-se então chegar a

$$P[x](s) = -\frac{\varepsilon}{2} \left(\frac{d\psi[x]}{dx} \right)_{x=s}^2 + k_B T \rho[x](s) - \left[\frac{\varepsilon}{2} \left(\frac{d\psi[x]}{dx} \right)_{x=\infty}^2 + k_B T \rho[x](\infty) \right], \quad (3.40)$$

onde $P[x](s)$ e $\rho[x](s)$ são a pressão e o potencial elétrico no ponto x quando as placas estão afastadas a uma distância s

3.7.3 As funções ψ e γ

O teorema do valor de contato, considerando a existência de íons de múltiplas valências, é escrito como

$$\sum_{Z=-N}^N \rho_Z[0] = \sum_{Z=-N}^N \rho_Z[\infty] + \frac{\varsigma^2}{2k_B T}, \quad (3.41)$$

onde deve-se considerar $Z \neq 0$, ou $\rho_0[x] = 0$. Para uma superfície negativamente carregada numa solução eletrolítica com apenas $NaCl$, e considerando que os contra-íons originados das reações de dissociação da superfície não mudam significativamente a concentração iônica da solução, pode-se escrever então

$$\begin{aligned} [Na^+]_0 + [Cl^-]_0 &= [Na^+]_\infty + [Cl^-]_\infty + \frac{\varsigma^2}{2k_B T} \\ \Rightarrow [Na^+]_\infty e^{+e|\psi[0]|/k_B T} + [Cl^-]_\infty e^{-e|\psi[0]|/k_B T} &= [Na^+]_\infty + [Cl^-]_\infty + \frac{\varsigma^2}{2k_B T}, \end{aligned} \quad (3.42)$$

onde se considerou $\psi[0] = -|\psi[0]|$. Considerando também que $[Na^+]_\infty = [Cl^-]_\infty = [NaCl]$, onde $[NaCl]$ é a densidade de cloreto de sódio dissolvido na solução, tem-se

$$\begin{aligned}
 [NaCl](e^{+e|\psi[0]|/k_B T} + e^{-e|\psi[0]|/k_B T}) &= 2[NaCl] + \frac{\zeta^2}{2k_B T} \\
 \frac{e^{+e|\psi[0]|/k_B T} + e^{-e|\psi[0]|/k_B T}}{2} &= 1 + \frac{\zeta^2}{4k_B T[NaCl]} \\
 \cosh(e|\psi[0]|/k_B T) &= 1 + \frac{\zeta^2}{4k_B T[NaCl]} \\
 |\psi[0]| &= \frac{k_B T}{e} \operatorname{acosh} \left(1 + \frac{\zeta^2}{4k_B T[NaCl]} \right) \quad (3.43)
 \end{aligned}$$

A equação 3.43, colocada como $|\psi[0]|$ obtido a partir de ζ , será especialmente útil neste capítulo para a teorização da camada iônico-surfactada.

Isolar ζ na equação 3.43 é um trabalho trivial, mas o fato de se considerar apenas um sal monovalente simplificou muito as contas, pela condição $[Na^+]_\infty = [Cl^-]_\infty = [NaCl]$. Para uma solução contendo $NaCl$ e $CaCl_2$, por exemplo, é necessário usar a condição $[Cl^-]_\infty = [Na^+]_\infty + 2[Ca^{2+}]_\infty$ para depois poder utilizar $[Na^+]_\infty = [NaCl]$ e $[Ca^{2+}]_\infty = [CaCl_2]$, chegando a

$$\zeta = \sqrt{8\varepsilon k_B T} \sinh e\psi[0]/2k_B T \{ [NaCl] + [CaCl_2](2 + e^{-e\psi[0]/k_B T}) \}^{1/2}, \quad (3.44)$$

conhecida como *Equação de Grahame* (ISRAELACHVILI, 1992).

A equação 3.45, obtida no apêndice E fornece uma relação entre concentração iônica e potencial elétrico:

$$\rho[x] - \rho[\infty] = \frac{\varepsilon}{2k_B T} \left(\frac{d\psi[x]}{dx} \right)^2. \quad (3.45)$$

Considerando uma solução de $NaCl$ como o único sal dissociado, pode-se chegar então a

$$\frac{d\psi[x]}{dx} = \sqrt{8k_B T \rho[\infty] / \varepsilon \sinh(e\psi[x]/2k_B T)}, \quad (3.46)$$

onde $[NaCl]$ foi substituído pelo símbolo mais genérico $\rho[\infty]$ que pode ser integrada usando $\int \operatorname{csch} X dX = \ln(\tanh(X/2))$ para dar

$$\psi[x] = \frac{2k_B T}{e} \ln \left[\frac{1 + \gamma e^{x/R_D}}{1 - \gamma e^{-x/R_D}} \right] \approx \frac{4k_B T}{e} \gamma e^{-x/R_D}, \quad (3.47)$$

onde

$$\gamma = \tanh(e\psi[0]/4k_B T). \quad (3.48)$$

Essa é a chamada *Teoria de Gouy-Chapman* (ISRAELACHVILI, 1992). Em potenciais altos, tem-se que $\gamma \rightarrow 1$, enquanto no limite de baixos potenciais a equação 3.47 se reduz à *equação de Debye-Hückel* (ISRAELACHVILI, 1992):

$$\psi[x] = \psi[0] e^{-x/R_D}. \quad (3.49)$$

3.7.4 O comprimento de Debye

Para baixos potenciais, abaixo de 25 mV, a equação 3.44 se reduz a

$$\varsigma = \frac{\varepsilon\psi[0]}{r_D}, \quad (3.50)$$

onde r_D é o **comprimento de Debye**, também chamado de *raio de Debye*, definido como

$$r_D = \left(\sum_{Z=-N}^N \frac{\varepsilon k_B T}{\rho_Z[\infty] e^2 Z^2} \right)^{1/2}. \quad (3.51)$$

O raio de Debye é frequentemente entendido como “a espessura da camada iônica”. Essa definição não é exata, visto que a camada iônica é *difusa*, o que significa que não tem um limite bem definido. O comprimento de Debye pode ser estimado (HUNTER, 1981; ISRAELACHVILI, 1992) a partir da concentração de íons no solvente no limite em que a distância entre as superfícies das nanopartículas é infinita ($\rho[\infty]$), da carga de cada um desses íons (Ze), da temperatura (T) e da permissividade do solvente (ε), como mostrado na equação 3.52

$$r_D = \left[\frac{\varepsilon k_B T}{\rho[\infty] Z^2 e^2} \right]^{1/2} \quad (3.52)$$

Para o caso de uma solução de $NaCl$ ($Z = 1$) em água ($\varepsilon = 80, 1 \times 8, 85 \times 10^{-12} \text{ Nm}^2 \text{ C}^{-2}$), considerando uma temperatura de 300 K e uma concentração típica de 0,15 mol/l ($= \frac{0,15 \times 6,022 \times 10^{23}}{0,001}$ moléculas/ $m^3 = 9,0 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$), temos

$$\begin{aligned} r_D &= \left[\frac{(80,1 \times 8,85 \times 10^{-12} \text{ Nm}^2 \text{ C}^{-2}) \times (1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}) \times (300 \text{ K})}{(9,0 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}) \times 1^2 \times (1,602 \times 10^{-19} \text{ C})^2} \right]^{1/2} \\ &= 1,1 \text{ nm} \end{aligned} \quad (3.53)$$

3.7.5 Pressão entre as placas

Devido à complicação gerada pela existência de íons provenientes de sais ionizados, a pressão entre duas superfícies planas carregadas numa solução eletrolítica será calculada através de uma sobreposição de duas soluções para superfícies isoladas, tratadas na seção E.3. Nessa generalização, a equação 3.39 pode ser escrita na seguinte forma

$$\sum_{Z=-N}^N \rho_Z[x] = \sum_{Z=-N}^N \rho_Z[s/2] + \frac{\varepsilon}{2k_B T} \left(\frac{d\psi[x']}{dx'} \right)_{x'=x}^2. \quad (3.54)$$

A equação 3.40 tem a forma

$$P[x](s) = -\frac{\varepsilon}{2} \left[\left(\frac{d\psi[x']}{dx'} \right)_{x'=s}^2 - \left(\frac{d\psi[x']}{dx'} \right)_{x'=\infty}^2 \right] + k_B T \left[\sum_{Z=-N}^N \rho_Z[x](s) - \rho_Z[x](\infty) \right] \quad (3.55)$$

Utilizando essas duas equações em conjunto, chega-se a

$$P[x](s) = k_B T \left[\sum_{Z=-N}^N [\rho_Z[x](s/2) - \rho_Z[\infty](s/2)] \right], \quad (3.56)$$

que é a pressão no equilíbrio, homogênea em todo o espaço entre as placas, e onde se deve atentar para a mudança de notação: $\rho_Z[s/2](s)$ se refere à densidade de íons de valência Z no ponto $s/2$, equidistante das duas superfícies, quando essas superfícies estão a uma distância s uma da outra. Considerando que o potencial elétrico no ponto $s/2$ é a soma dos potenciais elétricos das duas superfícies, dados pela equação 3.47, temos

$$P(s) = 64k_B T \rho \gamma^2 e^{-s/r_D}, \quad (3.57)$$

onde $\rho = \sum_{Z=-N}^N \rho_Z[\infty](s/2)$ e

$$\gamma = \tanh(e\psi_0/4k_B T), \quad (3.58)$$

onde $\psi_0 \equiv \text{psi}[0]$ é às vezes substituído pelo chamado *potencial- ζ* (“potencial zeta”), que é a média do potencial elétrico sobre a superfície da partícula ou de sua *camada limite*⁶ (HUNTER, 1981). Essa equação, integrada em relação a s e multiplicada por -1 , fornece a energia de interação por unidade de área:

$$W(s) = 64k_B T \rho \gamma^2 r_D e^{-s/r_D}. \quad (3.59)$$

3.7.6 Força entre esferas carregadas numa solução eletrolítica

A *aproximação de Derjaguin* (ISRAELACHVILI, 1992) relaciona a força $F_{esf}(s)$ entre duas esferas (onde s é a distância entre as superfícies) à energia potencial por unidade de área $W_{sup}(s)$ entre duas superfícies planas que interagem por uma força de mesma natureza:

$$F_{esf}(s) = 2\pi \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} W[0](s) = \pi \frac{D_1 D_2}{D_1 + D_2} W[0](s) \quad (3.60)$$

Para a interação iônica, essa aproximação aplicada à equação 3.59 fornece

$$F_{esf}(s) = 64\pi k_B T \rho \gamma^2 \frac{D_1 D_2}{D_1 + D_2} r_D e^{-s/r_D}. \quad (3.61)$$

Pode-se mostrar que para esferas com γ 's diferentes, tem-se (RUSSEL et al., 1989; ISRAELACHVILI, 1992)

$$F_{esf}(s) = 64\pi k_B T \rho \gamma_1 \gamma_2 \frac{D_1 D_2}{D_1 + D_2} r_D e^{-s/r_D}, \quad (3.62)$$

⁶Quando há escoamento de um fluido sobre uma superfície sólida, existe uma camada do fluido que permanece em repouso em relação a essa superfície. A essa camada dá-se o nome de “camada limite”. Por outro lado, quando há movimento da superfície em relação ao fluido estático, a camada limite segue o movimento da superfície. De forma geral, a camada limite sempre acompanha o movimento da superfície, a despeito do movimento relativo entre a superfície e o resto do fluido.

de modo que a energia de interação é

$$W_{esf}(s) = 64\pi k_B T \rho \gamma_1 \gamma_2 \frac{D_1 D_2}{D_1 + D_2} r_D^2 e^{-s/r_D}. \quad (3.63)$$

3.8 A camada iônico-surfactada: relação entre repulsão estérica e repulsão iônica

A *camada iônico-surfactada*, por assim dizer, é formada por duas partes: a parte surfactada, que causa repulsão estérica quando duas dessas partes entram em contato, e a parte iônica, uma dupla-camada de íons e contra-íons que provê a repulsão iônica entre duas dessas dupla-camadas. A repulsão iônica, embora frequentemente chamada de “eletrostática”, na verdade não o é, visto que uma dupla-camada, quando vista a partir de uma superfície de Gauss que a encobre totalmente, não pode interagir eletrostaticamente com nada que esteja fora dela. A origem da repulsão é, na verdade, *entrópica*, pois é resultado das flutuações na densidade de carga, provenientes da movimentação estocástica dos íons, o que permite que íons de nanopartículas próximas se repilam mutuamente, gerando a repulsão geral observada.

Consideremos uma nanopartícula coberta por uma camada iônica-surfactada constituída de moléculas adsorvidas da seguinte maneira:

- Cada molécula adsorvida possui duas cabeças polares com uma “ponte polar” entre elas;
- uma das cabeças polares de cada molécula adsorve na superfície da nanopartícula;
- a parte apolar se estende radialmente, de modo que a outra cabeça polar fica a uma certa distância da superfície da nanopartícula;
- essas cabeças polares, nas extremidades das moléculas, estão sujeitas à ionização;
- essa ionização gera uma densidade de carga efetiva numa superfície esférica e fornece íons de carga oposta à solução eletrolítica.

Considerando, então, que cada extremidade ionizada seja responsável por uma carga $Z_s e$ (onde Z_s é um número natural), a relação entre a densidade de carga pode ser colocada em função do “grafting”: Considere uma nanopartícula de raio R com camada iônico-surfactada homogênea em que cada molécula adsorvida ocupa uma parte da superfície correspondente a um ângulo sólido Ω , tal como mostrado na figura 3.4, então o “grafting” é dado por

$$\xi = \frac{1}{4\pi R^2 \Omega}, \quad (3.64)$$

e a densidade de carga é dada, assumindo que a molécula sofre ionização, por

$$\varsigma = \frac{Z_s e}{4\pi(R + \delta)^2 \Omega}, \quad (3.65)$$

onde δ é a espessura da camada iônico-surfactada. Esse termo é necessário, pois a superfície esférica carregada não ocorre exatamente na superfície da nanopartícula, mas a uma distância δ dela.

Utilizando essas duas equações em conjunto (isolando Ω em cada uma delas e igualando), chega-se a seguinte relação entre ς e ξ :

$$\varsigma = \left[Z_s e \frac{R^2}{(R + \delta)^2} \right] \xi, \quad (3.66)$$

em que está implícita a consideração de que todas as extremidades polares se dissociam em íons, ou seja, a ligação iônica entre os íons é suficientemente fraca para que os efeitos entrópicos os dissociem, não ocorrendo o fenômeno de desionização conhecido como “regulação de carga”. Dessa forma, pode-se, numa primeira abordagem, modelar a camada iônico-surfactada com uma simples sobreposição dos potenciais relativos às repulsões estérica e iônica, apenas fazendo esse ajuste entre os parâmetros. Para facilitar a demonstração, a equação 3.66 foi deduzida para apenas uma molécula ocupando um ângulo sólido Ω , mas ela é mais geral que isso: pode-se considerar X moléculas, distribuídas aleatoriamente na sua superfície, resultando nas relações

$$\xi = \frac{X}{4\pi R^2}, \quad (3.67)$$

$$\varsigma = \frac{X Z_s e}{4\pi (R + \delta)^2}, \quad (3.68)$$

a partir das quais se obtém novamente a relação 3.66.

Aplicando essa relação ao sistema simulado nessa tese, onde cada nanopartícula possui um raio diferente, pode-se deduzir que a densidade de carga de cada nanopartícula depende de seu raio, de modo que outros parâmetros de uma nanopartícula i se relacionam à sua densidade superficial de carga $\{\varsigma\}_i$ da seguinte maneira:

$$\{\psi_0\}_i = -\frac{k_B T}{e} \operatorname{acosh} \left(1 + \frac{\{\varsigma\}_i^2}{4\epsilon k_B T \rho} \right) \quad (3.69)$$

$$\{\gamma\}_i = \tanh \left(\frac{Z e \{\psi_0\}_i}{4k_B T} \right), \quad (3.70)$$

onde Z é a valência dos íons da solução eletrolítica (considerada aqui única), provenientes da dissociação dos sais. No entanto, a forma funcional da equação para $\{\psi_0\}_i$ acima é obtida admitindo-se $Z = 1$, como é o caso de uma solução com apenas sais monovalentes como o $NaCl$. Pode-se colocar todas essas expressões em função do *grafting* ξ utilizando substituições diretas através da relação mostrada na equação 3.66. Deste modo, a *energia iônica* (3.63), que podemos descrever agora como

$$U_{ion(ij)} = 64\pi k_B T \rho \gamma_i \gamma_j \frac{D_i D_j}{D_i + D_j} r_D^2 e^{-s/r_D}, \quad (3.71)$$

pode ter, como nos casos anteriores, sua dependência mudada de ς para ξ .

Levantamos curvas referentes a ψ_0 e γ em função de ξ , para uma nanopartícula de diâmetro igual a 7,17 nm (diâmetro modal de uma amostra real). A figura 3.5 mostra curvas de ψ_0 em

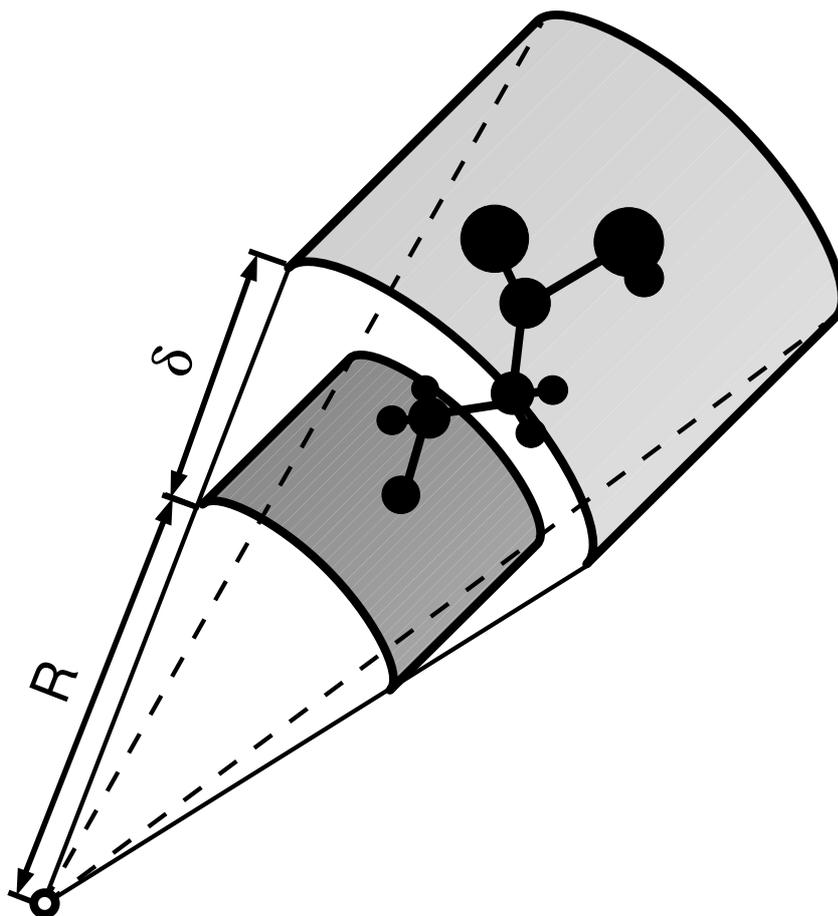


Figura 3.4: O esquema mostra uma molécula adsorvida e o ângulo sólido atribuído a ela, além do raio R da nanopartícula em cuja superfície ela está, e de seu comprimento δ .

função do *grafting*, para diferentes concentrações de íons na solução (ρ), incluindo o valor 0,15 que foi usado nas simulações, e para as valências $Z = 1$ e $Z = 2$. A curva é decrescente devido ao sinal dos íons superficiais, mas o módulo de ψ_0 cresce com o aumento de ξ ou de Z , e decresce com o aumento de ρ . A figura 3.6 mostra que γ apresenta um comportamento semelhante ao de ψ_0 . Embora a mudança da valência de 1 a 2 causou variação relativamente pequena no valor de ψ_0 , a variação em γ foi bem maior. Esse efeito deverá ser melhor analisado em trabalhos futuros, mas deve-se ter em conta também a proporção de íons bivalentes e de valências maiores no solvente de interesse. Levando em consideração que o sangue, como um exemplo de meio em que as nanopartículas são dispersas nas aplicações biomédicas, apresenta uma proporção de íons bivalentes bem menor que de íons monovalentes, a curva deve estar bem mais próxima das curvas para $Z = 1$ que para $Z = 2$. Assim, nas simulações desta tese consideramos apenas o primeiro caso.

Em suma, como tanto a repulsão estérica quanto a iônica dependem do *grafting*, convém analisar a soma das energias correspondentes a essas duas repulsões. A figura 3.7 mostra essa soma, a que podemos chamar de ***energia de repulsão estérico-iônica***, em função da separação entre as superfícies (s), para vários valores de *grafting*. A descontinuidade em $s = 1,4 \text{ nm}$, que pode ser melhor observada nas curvas com $\xi = 0,1 \text{ nm}$ e $\xi = 0,2 \text{ nm}$, corresponde à distância superfície-superfície abaixo da qual a repulsão iônica não está definida porque as superfícies carregadas estão sobrepostas. No nosso modelo, essa distância é igual à espessura de duas camadas surfactantes ($2 \times 0,55 = 1,1 \text{ nm}$) mais uma faixa de incerteza estimada como $0,3 \text{ nm}$. A repulsão estérica, ao contrário, só é definida quando há sobreposição das camadas surfactantes. Então, pode-se dizer que, neste modelo, a repulsão estérica é a repulsão determinante quando há sobreposição das camadas de surfactante, enquanto a repulsão iônica se torna determinante quando não há sobreposição.

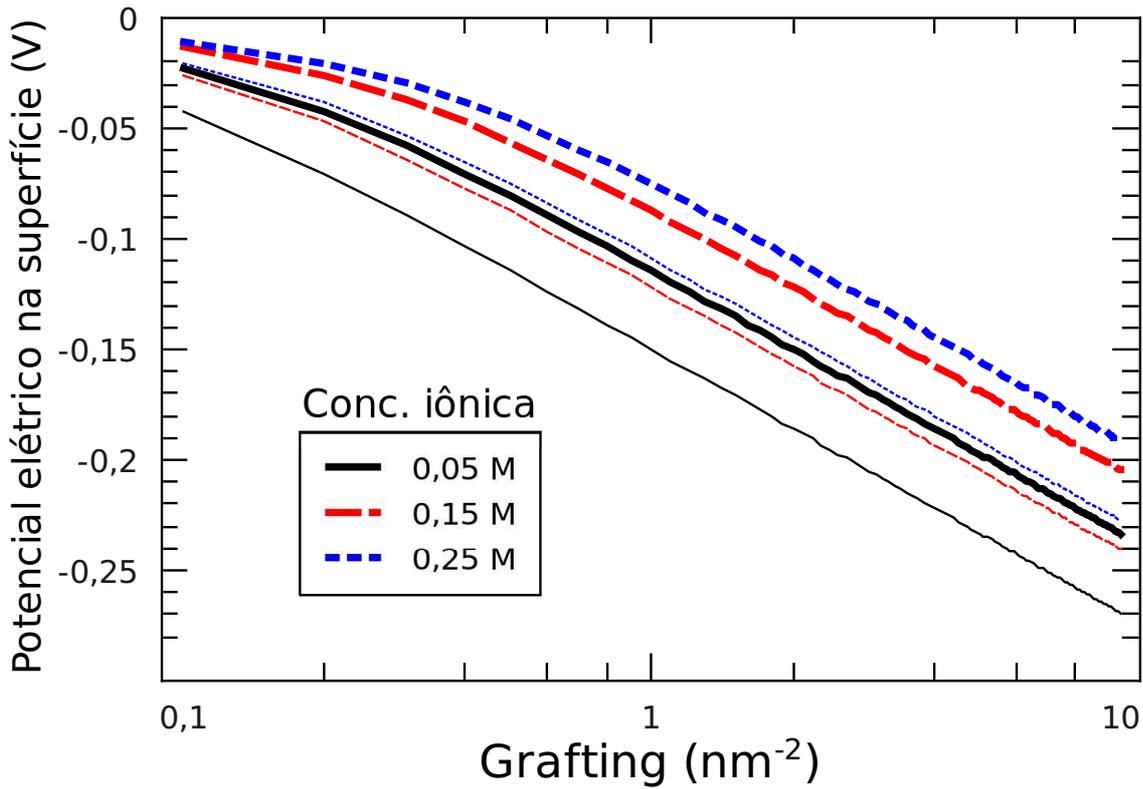


Figura 3.5: Potencial elétrico na superfície da nanopartícula (ψ_0) em função do *grafting* (ξ), para uma nanopartículas de diâmetros 7,17 nm a diferentes concentrações de íons (ρ) no solvente. Cores e tipos diferentes são para concentrações iônicas diferentes, como mostrado na legenda: linhas negras contínuas são para $\rho = 0,05 M$, linhas vermelhas de segmentos longos para $\rho = 0,15 M$, e linhas azuis de segmentos curtos para $\rho = 0,25 M$. As curvas mais espessas são para $Z = 1$ (íons monovalentes) e as mais finas para $Z = 2$ (íons bivalentes).

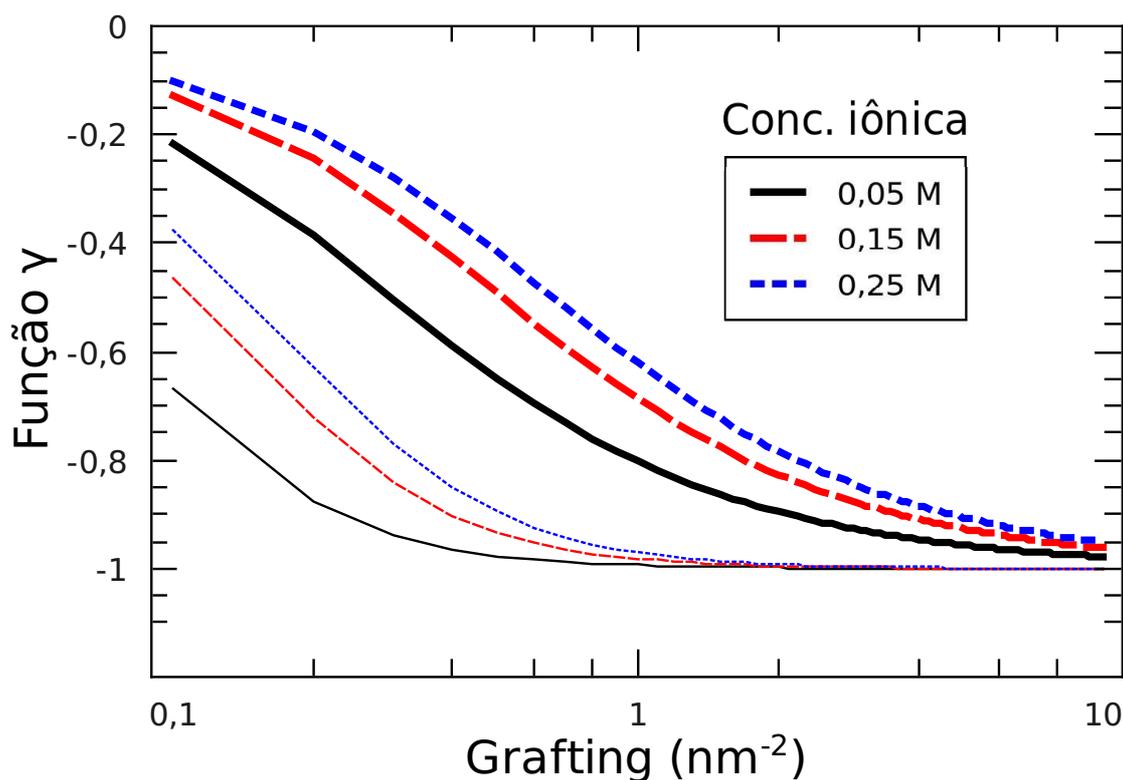


Figura 3.6: “Função gama” (γ) em função do *grafting*, para uma nanopartícula de diâmetro $7,17\text{ nm}$ a diferentes concentrações de íons na solução (ρ) no solvente. Cores e tipos diferentes são para concentrações iônicas diferentes, como mostrado na legenda: linhas negras contínuas são para $\rho = 0,05\text{ M}$, linhas vermelhas de segmentos longos para $\rho = 0,15\text{ M}$, e linhas azuis de segmentos curtos para $\rho = 0,25\text{ M}$. As curvas mais espessas são para $Z = 1$ (íons monovalentes) e as mais finas para $Z = 2$ (íons bivalentes).

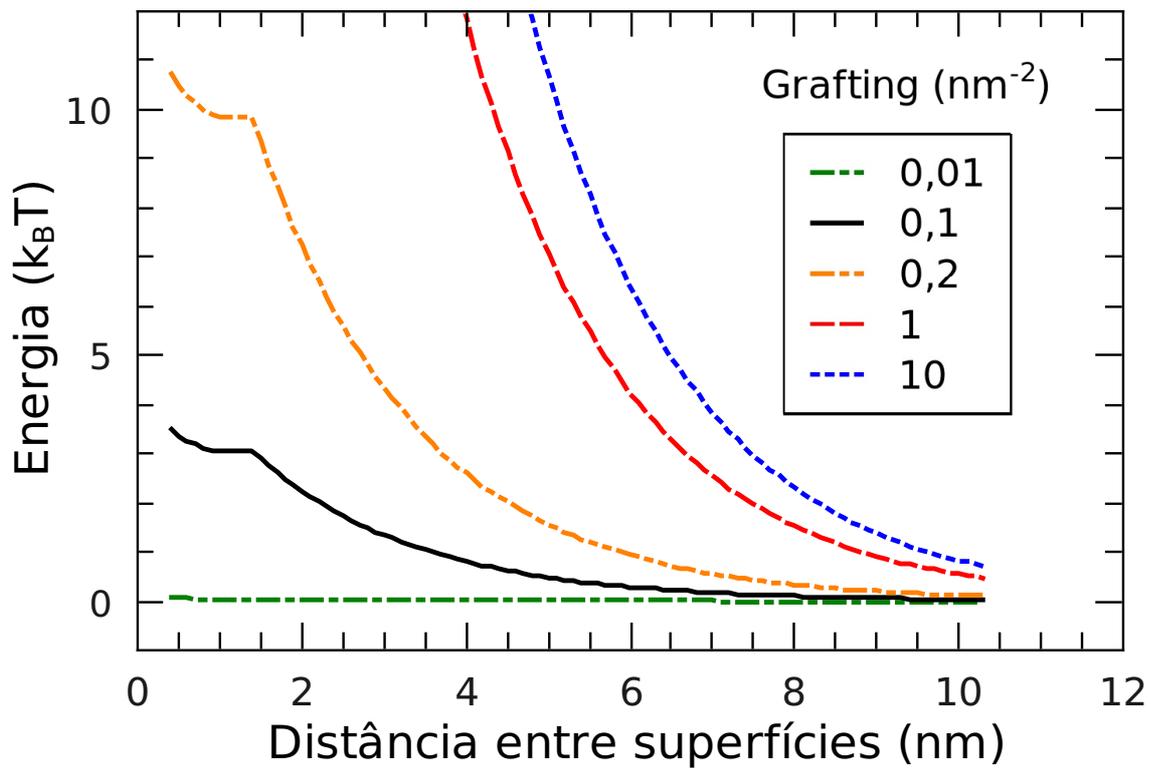


Figura 3.7: Soma das energias de repulsão estérica e iônica entre duas nanopartículas com diâmetros de $7,17 \text{ nm}$ e camadas surfactantes de ácido tartárico de espessura (δ) igual a $0,55 \text{ nm}$, para concentração iônica de $0,15 \text{ M}$, em função da distância entre as suas superfícies. Cada curva representa um valor de *grafting*, como mostrado na legenda.

3.9 Síntese do capítulo

Neste capítulo, revisamos deduções e aspectos teóricos das expressões energéticas utilizadas para representar as interações das nanopartículas entre si e com o campo magnético externo. Com exceção da interação dipolar magnética, todas as interações que foram apresentadas são de origem entrópica, apresentando um termo $k_B T$ explícito ou implícito, nas expressões da energia potencial ou nos parâmetros, o que mostra que sua intensidade não depende da temperatura nessa abordagem. Apresentamos os parâmetros envolvidos nessas interações e estimativas para os seus valores. Em especial, estimamos o valor da constante de Hamaker, que determina a intensidade da interação atrativa de van der Waals, através do modelo de Lifshitz, levando em conta os materiais que compõem as nanopartículas (magnetita), os solventes (água e hidrocarboneto) e os surfactantes utilizados (ácido dodecanóico e ácido tartárico). A teoria de Lifshitz considera um mesmo valor para a frequência de absorção máxima para todos esses materiais, e a incerteza no valor a ser utilizado para esse parâmetro causou uma variação de uma ordem de grandeza no valor estimado para a constante de Hamaker. Isso aponta para a necessidade de se variar o valor desse parâmetro nas simulações. Desenvolvemos um modelo em que as repulsões estérica e iônica podem ser todas colocadas em termos do parâmetro de *grafting* (densidade superficial de moléculas surfactantes adsorvidas), que é portanto um parâmetro muito importante de nosso modelo e para o qual também não há medidas precisas para os nossos sistemas. Assim, a constante de Hamaker e o *grafting* mostram-se parâmetros fundamentais para o balanço entre forças atrativas e repulsivas no nosso sistema, o que demonstra a importância de se simular o fluido magnético para diferentes valores desses parâmetros.

Capítulo 4

Método de Simulação

Tendo em vista que *algoritmo de Metropolis* é utilizado em aplicações envolvendo os mais variados tipos de sistemas físicos, cada um com suas peculiaridades, é necessário caracterizá-lo para uma inequívoca descrição do modelo. Em princípio, o que muda de um sistema para o outro é a expressão da energia potencial e as variáveis em termos das quais ela é escrita. Na prática, essa mudança acarreta em uma série de adaptações do algoritmo para que a convergência da energia e resultados adequados sejam obtidos. Neste capítulo, introduz-se o algoritmo de Metropolis, e sua aplicação aos sistemas de fluidos magnéticos estudados é explicada em detalhes, fazendo uma revisão de trabalhos anteriores, para em seguida apresentar as particularidades do nosso programa, destacando o avanço na modelagem empregada, a otimização dos algoritmos utilizados e definição das grandezas calculadas.

4.1 Métodos Monte Carlo

4.1.1 Origem e definição

Alguns cientistas que fizeram uso de fenômenos aleatórios para diversos tipos de cálculos são considerados os precursores do que mais tarde foi chamado de *métodos Monte Carlo* (ALLEN; TILDESLEY, 2003). No século XVIII, o naturalista francês Georges-Louis Leclerc, conde de Buffon, lançou diversas varetas de comprimento l sobre uma superfície com linhas paralelas, cada uma separada por uma distância d de sua vizinha, conforme ilustrado na figura 4.1. Deste modo, ele estimou a probabilidade de uma dessas varetas cair de modo a cruzar uma das linhas como $2l/\pi d$ (para $d > l$). Em 1901, o matemático italiano Lazzerini utilizou esse método para estimar o valor de π como 3,1415929, através de 3.407 lançamentos. Allen e Tildesley (ALLEN; TILDESLEY, 2003) ironizam o sucesso de Lazzerini dizendo que ele teve uma “tarde de sorte”, pois uma repetição do experimento por computador mostra que, após 10^7 lançamentos, o resultado é 3,140472, muito menos acurado. O número obtido por Lazzerini é exatamente a “melhor estimativa racional” da época, 355/113, calculada pelo chinês Zu Chongzhi no século V (ZU... , 2009), e o sucesso de Lazzerini é explicado por muitos pelo tamanho da agulha em relação à

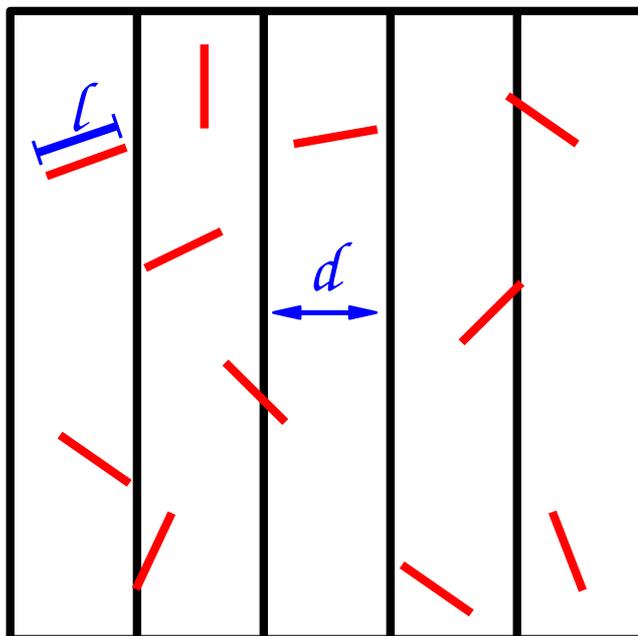


Figura 4.1: Representação do experimento de Buffon. A probabilidade de uma das varetas cair numa posição de modo a cruzar uma das linhas, ao ser lançada aleatoriamente, é igual a $2l/\pi d$ (para $d > l$).

caixa e/ou o momento em que o experimento foi finalizado, especificamente escolhidos para que o resultado se aproximasse do valor previamente conhecido.

William Anderson, secretário e assistente do físico britânico Lord Kelvin, gerou 5.000 trajetórias através de números aleatórios obtidos através de lançamentos consecutivos de cartas numeradas, para estudar colisões elásticas de partículas com superfícies irregulares (BIRD, 1978). Felizmente, o próprio Kelvin deu crédito ao seu assistente por todo esse paciente trabalho em 1901 (LORDE KELVIN, 1901), considerado por muitos como a primeira utilização de um método Monte Carlo (SCHULZ, 2007), embora não se usasse esse nome na época e nem se fazia uso de computadores. Em 1908, o químico e matemático William Gosset publicou um importante artigo (STUDENT, 1908) sob o pseudônimo *Student*, devido a restrições da cervejaria *Guinness* (STIGLER, 2008), onde ele trabalhava. Trabalhando com vários dados de amostras reais de vegetais, Student quis conhecer o erro existente ao se utilizar amostras pequenas. Então, ele utilizou esses dados para estimar “o erro provável de uma média”, o que pode ser visto como o uso de uma aleatoriedade natural para fins teóricos.

Os fundadores dos métodos Monte Carlo propriamente ditos foram von Neumann, Ulam e Metropolis (ALLEN; TILDESLEY, 2003), no fim da II Guerra Mundial, que utilizaram um

método estocástico para estudarem a difusão de nêutrons. O termo **Monte Carlo**, inspirado no cassino de mesmo nome, passou assim a ser utilizado para designar vários métodos em que sequências de números aleatórios são utilizados para solucionar problemas matemáticos através de um análogo estatístico. Um exemplo simples de método Monte Carlo é o cálculo de π através da geração de pontos aleatórios num quadrado no qual está inscrito um círculo, como mostrado na figura 4.2: π é dado por $4N_{circulo}/N$, onde $N_{circulo}$ é o número de pontos dentro do arco, e N é o número total de pontos. Se, ao invés de um círculo, tivermos uma forma irregular qualquer dentro do quadrado, a área dessa forma pode ser estimada pela fração de pontos sorteados dentro dela multiplicada pela área do quadrado. A integral de qualquer função com forma analítica conhecida pode ser calculada através de uma *integração Monte Carlo*, representada na figura 4.3, na qual valores da função são calculados para vários pontos aleatórios da variável independente, dentro de um dado intervalo, de modo que a estimativa para a integral da função nesse intervalo é simplesmente a média dessas valores multiplicada pelo tamanho do intervalo. Com o advento da computação, a utilização de métodos Monte Carlo se tornou viável para diversos fins, tendo sido uma importante ferramenta em várias áreas da Física e da Química (BITTER, 1992), e até mesmo das ciências sociais e econômicas (MOONEY, 1997). Na Física, provavelmente o método Monte Carlo mais utilizado é o *algoritmo de Metropolis* (METROPOLIS et al., 1953), através do qual se pode simular qualquer sistema cuja energia potencial siga a *distribuição de Boltzmann* (apêndice A) e possa ser definida em função de coordenadas generalizadas de posição (que incluem também ângulos de orientação mas excluem velocidades e velocidades angulares).

4.1.2 O algoritmo de Metropolis

O *algoritmo de Metropolis* foi publicado em 1953 por Nicholas Metropolis, Arianna Rosenbluth, Marshall Rosenbluth, Augusta Teller e Edward Teller (METROPOLIS et al., 1953), e uma generalização desse método foi apresentada por W. K. Hastings em 1970 (HASTINGS, 1970), motivo pelo qual também é conhecido como *algoritmo de Metropolis-Hastings*. Esse algoritmo é usado para estimar valores esperados de propriedades do sistema simulado, através de uma média sobre uma amostra. O algoritmo é concebido de modo a se obter uma amostra que siga a distribuição de Boltzmann. Para se determinar a probabilidade de uma dada configuração da amostra, seria necessário conhecer a chance de ocorrência de todas as outras configurações. No caso de variáveis contínuas, seria necessário uma integração da densidade de probabilidade sobre todo o espaço de configurações, procedimento que apresenta grande demanda computacional quando se utiliza um número de variáveis da ordem de centenas. A eficiência do algoritmo de Metropolis está diretamente ligado ao fato de não levar em conta a probabilidade das configurações em si, mas sim a razão entre elas, pois a razão entre as probabilidades de duas dadas configurações pode ser determinada independentemente das outras. Dadas duas configurações m e n quaisquer, a razão entre a probabilidade da configuração m , p_m , e a probabilidade da configuração n , p_n , pode ser escrita como

$$\frac{p_m}{p_n} = \frac{\exp(-\frac{U_m}{k_bT})}{\exp(-\frac{U_n}{k_bT})} = \exp(-\frac{U_m - U_n}{k_bT}). \quad (4.1)$$

A partir dessa igualdade, o algoritmo de Metropolis pode ser implementado através do

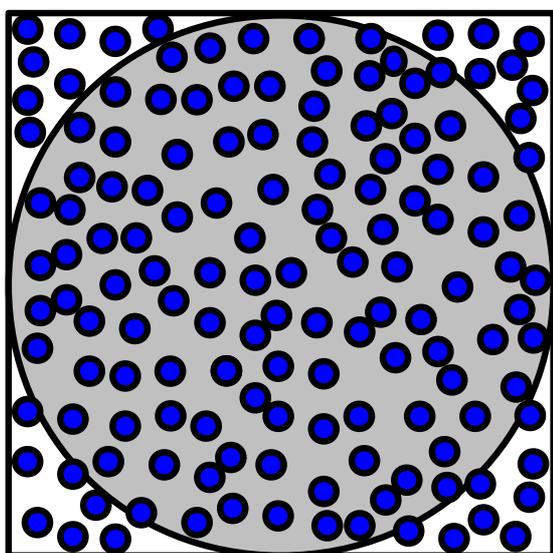


Figura 4.2: Representação de N pontos sorteados dentro de um quadrado com um círculo inscrito. O número π pode ser calculado por $\pi = 4N_{circulo}/N$, onde $N_{circulo}$ é o número de pontos dentro do círculo.

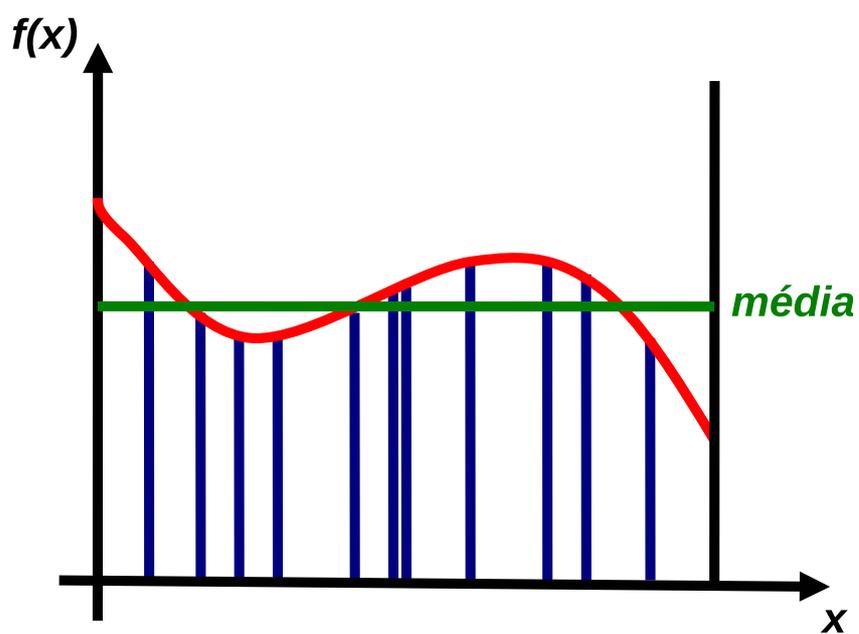


Figura 4.3: Uma integração Monte Carlo consiste em multiplicar a média da função em N pontos aleatórios pelo tamanho do intervalo de integração, o que dá uma estimativa para o valor da integral, cuja precisão aumenta com o número N de pontos utilizados.

seguinte conjunto de regras, também ilustrados no fluxograma da figura 4.4:

(a) Geração de uma configuração inicial aleatória, ou seja, com valores aleatórios para todos os graus de liberdade do sistema, respeitando as suas restrições. Atribui-se o índice m a essa configuração, que é aceita para a amostra se o processo de amostragem já tiver começado ¹.

(b) Geração de uma nova configuração-tentativa de índice n , resultado de pequenas alterações nas coordenadas da configuração m .

(c) Se a energia da configuração n for menor que a da configuração m , inclui-se a configuração n na nossa amostra, e se atribui a ela o índice m a partir desse momento. Caso contrário, realizam-se os passos descritos nos subitens (c1) e (c2) abaixo:

(c1) Gera-se um número aleatório entre 0 e 1;

(c2) Se esse número aleatório for menor que $\frac{p_n}{p_m}$, aceita-se na amostra a configuração n , e se atribui a ela o índice m . Caso contrário, o índice m permanece designando a configuração original, que é repetida na amostra se o processo de amostragem já tiver começado.

(d) Repete-se os passos (b) e (c) até que algum critério de parada seja satisfeito. Cada uma dessas repetições é dita um passo *Monte Carlo* (MC).

No caso das nanopartículas magnéticas, as novas configurações são geradas por pequenas variações nas posições e/ou nas orientações das nanopartículas.

4.2 Simulação Monte Carlo de fluidos magnéticos: trabalhos anteriores

Em 1982, Chantrell *et al.* simularam nanopartículas magnéticas (ROSENSWEIG, 1997), usando um modelo bidimensional. Encontraram configurações com longas cadeias onde cada pólo magnético de cada nanopartícula está próximo de um pólo magnético oposto de outra nanopartícula. Essas cadeias eram curvas quando não havia campo magnético externo, mas quando a simulação levava em conta um campo não-nulo elas se alinhavam aproximando-se de retas na direção desse campo, ou seja, formavam cadeias lineares. Ainda hoje se realizam simulações bidimensionais de nanopartículas magnéticas (SATO et al., 1996; CAMP; PATEY, 2000; GHAZALI; LEVY, 2003), com o objetivo de se obter indicações qualitativas que possam ser estendidas aos sistemas tridimensionais, ou representar nanopartículas magnéticas em filmes finos, onde existe uma restrição de movimento em uma coordenada cartesiana. Simulações bidimensionais em geral demandam muito menos tempo que simulações tridimensionais com o mesmo número de nanopartículas e mesma distância média entre elas, e por isso foram muito usadas. O grande problema destas simulações bidimensionais para sistemas coloidais consiste no fato de que elas não permitem uma comparação quantitativa com resultados experimentais. Portanto, utilizamos apenas simulações tridimensionais neste trabalho.

Esta restrição levou à necessidade de se introduzir simulações tridimensionais, inicialmente

¹A amostragem começa após se verificar que o período de *termalização* já passou, no momento em que um critério pré-estabelecido de convergência da energia for satisfeito.

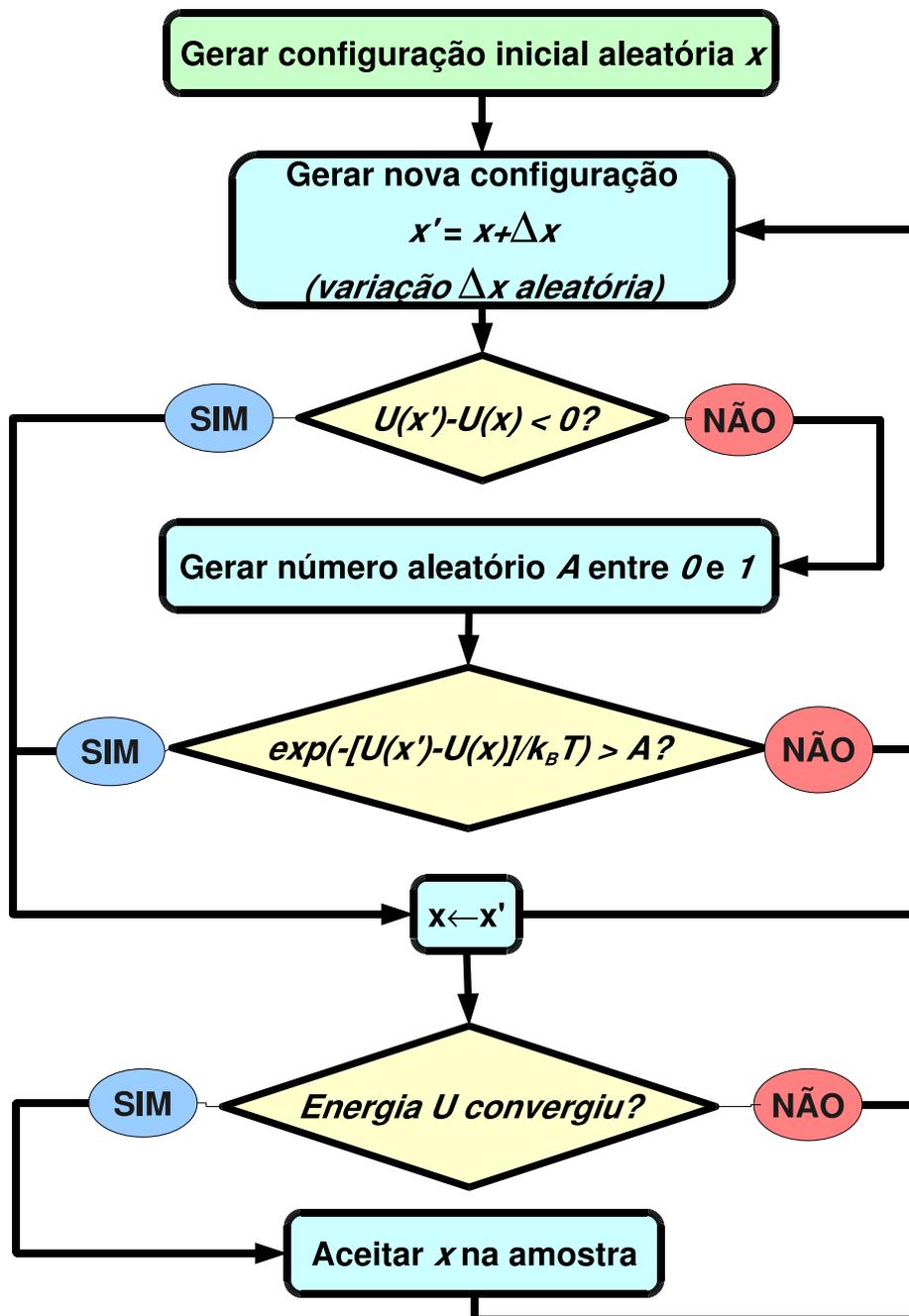


Figura 4.4: Fluxograma que representa os principais passos do algoritmo de Metropolis.

considerando nanopartículas magnéticas monodispersas (ANDERSSON et al., 1997; PSHENICHNIKOV; MEKHONOSHIN, 2000) e depois tratando a polidispersão através de modelos bidispersos (KANTOROVICH; IVANOV, 2002; KRUSE et al., 2003). Algumas dessas simulações consideram somente interação dipolar e com um campo magnético externo (GHAZALI; LEVY, 2003), e outras incluem também a repulsão estérica (PSHENICHNIKOV; MEKHONOSHIN, 2000; KRUSE et al., 2003). Kruse *et al.* (KRUSE et al., 2003) consideram também a interação de van der Waals, mas a repulsão estérica é representada por um potencial entre pares muito simplificado: infinito quando as camadas de moléculas adsorvidas das nanopartículas se sobrepõem e nulo caso contrário. Nesta tese, não só utilizamos um modelo que descreve a repulsão estérica como uma curva mais realística, mas também desenvolvemos um modelo no qual os parâmetros envolvidos em repulsões estérica e iônica são vinculados entre si.

Kristóf e Szalai (KRISTÓF; SZALAI, 2003) simularam um sistema polidisperso através do seguinte artifício: divide-se o intervalo de diâmetros em que o valor da distribuição é considerável em alguns subintervalos de tamanhos iguais, para cada subintervalo calcula-se a proporção de nanopartículas que mais provavelmente terão diâmetros contidos nele e se atribui o valor médio desse subintervalo aos diâmetros dessa proporção das nanopartículas simuladas. Tem-se assim um número pequeno de diâmetros discretos possíveis. Neste trabalho, por outro lado, utilizamos um método estocástico que permite que os diâmetros de todas as nanopartículas sejam diferentes, mas ainda de modo a que eles sigam uma distribuição log-normal.

Outro tipo de simulação que foi realizada considera aglomerados de nanopartículas como “partículas secundárias”, num procedimento denominado *cluster moving algorithm* (SATO; KAMIYAMA, 1995; SATO et al., 1996). Define-se de alguma forma, por exemplo através de uma simulação convencional prévia, aglomerados (geralmente cadeias) nos quais existem ligações entre nanopartículas que não podem ser desfeitas. Um aglomerado pode ter sua forma alterada e dois aglomerados podem se juntar para formar outro maior, mas um aglomerado não pode se romper nesse tipo de simulação. Esse artifício é questionável por se basear apenas numa tentativa de se obter níveis de aglomeração maiores de uma forma artificial para a qual não há uma justificativa física. Optamos por permitir que as curvas de energia potencial por si só definam a possibilidade de separação de nanopartículas aglomeradas.

Como essas simulações tem como foco grandezas diferentes, sendo muitas delas voltadas a experimentos específicos, a comparação entre seus resultados é difícil e muitas vezes impraticável. Nossa simulação foi propositalmente mais detalhada que todas elas, como pode ser visto na comparação mostrada na tabela 4.1, porque nosso objetivo é representar amostras reais caracterizadas experimentalmente, da maneira mais realística possível². Testar os vários níveis de detalhamento por meio de inúmeras simulações teria um custo computacional altíssimo. Além disso, algumas abordagens utilizadas em simulações anteriores, como simular a repulsão estérica e a interação de van der Waals por meio de uma interação de Lennard-Jones, não são interessantes para nós por não permitirem inferências sobre parâmetros como constante de Hamaker e *grafting*, que podem

²Ressalvas à tabela: Andersson *et al.* também incluíram a energia de anisotropia cristalina magnética; Ghazali e Levy utilizaram uma função do tipo “degrau finito” para a repulsão estérica, como um modelo muito simplificado; Kruse *et al.* utilizaram um modelo bidisperso, na verdade, e representaram a repulsão estérica por uma função do tipo degrau infinito, o que equivale simplesmente a considerar uma esfera rígida cujo volume inclui a camada de surfactante; Kristóf e Szalai utilizaram uma discretização da função log-normal envolvendo um número fixo de possíveis valores de diâmetros homogeneamente espaçados.

Tabela 4.1: Características de algumas simulações de Monte Carlo disponíveis na literatura e as respectivas interações simuladas: “2D” indica um sistema tridimensional, “Poli” polidispersão das nanopartículas, “dip” interação dipolar magnética, “van” interação de van der Waals, “est” repulsão estérica, e “iôn” repulsão iônica.

Autoria	3D	Poli	Interações			
			dip	van	est	iôn
Chantrell <i>et al.</i> (1982)			x			
Andersson <i>et al.</i> (1997)	x		x			
Satoh <i>et al.</i> (1997)			x			
Camp/Patey (2000)			x			
Pshenichnikov <i>et al.</i> (2000)	x		x		x	
Ghazali/Levy (2003)			x		x	
Kruse <i>et al.</i> (2003)	x	x	x	x	x	
Kristóf/Szalai (2003)	x	x	x			
Nosso trabalho	x	x	x	x	x	x

ser comparadas com estimativas baseadas em modelos teóricos e com medidas experimentais, o que é extremamente importante na validação do modelo. Por outro lado, no nosso modelo, as interações são determinadas por parâmetros que são definidos fisicamente, e para os quais frequentemente há modelos teóricos e estimativas experimentais.

4.3 Simulação Monte Carlo de fluidos magnéticos: trabalho desenvolvido nesta tese

Nesta tese, o algoritmo de Metropolis é utilizado para simular nanopartículas magnéticas de magnetita (Fe_3O_4), surfactadas com ácido dodecanóico e dispersas em hidrocarboneto, no caso do fluido magnético surfactado, e surfactadas com ácido tartárico e dispersas em água, no caso do fluido magnético iônico-surfactado. No nosso modelo, as nanopartículas são consideradas esferas rígidas que interagem individualmente com um campo magnético aplicado, e aos pares através da interação dipolar magnética, da interação de van der Waals e da repulsão estérica, além da repulsão iônica, no caso do sistema iônico-surfactado. O solvente é tratado através de sua permissividade elétrica (ϵ), que influencia a repulsão iônica, e de sua permeabilidade magnética (μ), que aparece nas expressões das interações magnéticas.

4.3.1 Resumo das expressões de energia

No capítulo 3, foram apresentadas as expressões de energia potencial associadas às interações dipolar magnética, às forças de van der Waals, e às repulsões estérica e iônica, calculadas para pares de nanopartículas. Além disso, cada nanopartícula interage com um campo magnético

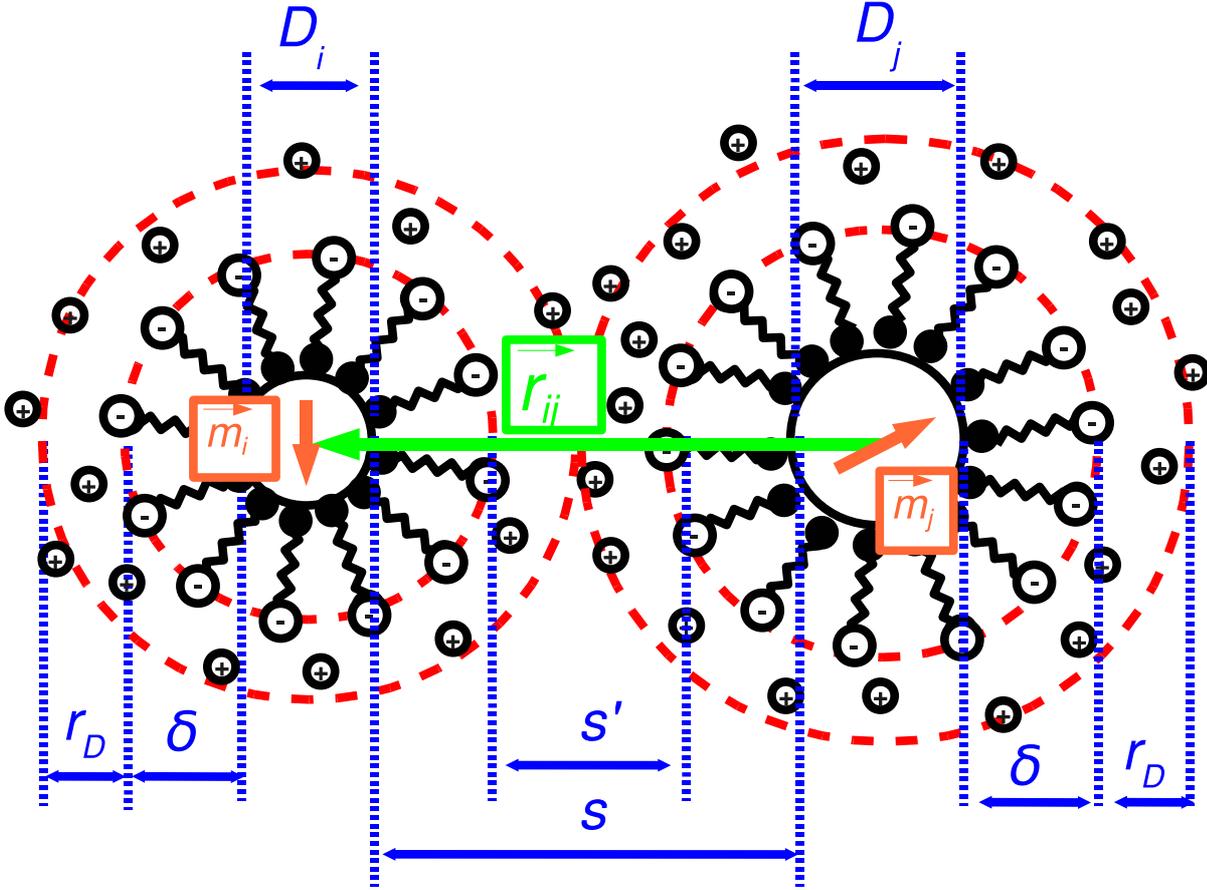


Figura 4.5: Representação de duas nanopartículas iônico-surfactadas com vários parâmetros e variáveis envolvidos nos cálculos de energia.

aplicado. A *energia de interação com o campo* é dada por (ROSENSWEIG, 1997)

$$U_{B(i)} = - \sum_{i=1}^N \{ \vec{m}_i \cdot \vec{B} \} = - \sum_{i=1}^N \{ m_i B \cos \theta_i \}, \quad (4.2)$$

onde $\sum_{i=1}^N$ indica que os termos são somados sobre todas as N nanopartículas do sistema considerado, \vec{m}_i é o vetor momento magnético da nanopartícula i , \vec{B} é vetor campo magnético, θ_i é o ângulo entre esses vetores, e o módulo de cada vetor \vec{m}_i é dado por

$$m_i = M_{Fe_3O_4} \frac{\pi D_i^3}{6}, \quad (4.3)$$

onde $M_{Fe_3O_4}$ é a magnetização da magnetita e D_i é o diâmetro da nanopartícula i .

No lugar de utilizar descrições muito extensas como “energia potencial associada à repulsão estérica”, adotemos expressões mais curtas para as energias de interação entre as nanopartículas.

Assim, considerando duas nanopartículas iônico-surfactadas (i e j), como mostradas na figura 4.5, a **energia dipolar magnética** (ROSENSWEIG, 1997) entre elas pode ser escrita como

$$U_{mag(ij)} = \frac{\mu}{4\pi} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left\{ \frac{\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j}{r^3} - 3 \frac{(\vec{m}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{m}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r^5} \right\}, \quad (4.4)$$

onde as somatórias $\sum_{i=1}^{N-1}$ e $\sum_{j=i+1}^N$ tem a função de percorrer todos os pares de nanopartículas sem repetição, μ é a permeabilidade magnética do solvente, \vec{m}_i e \vec{m}_j são os vetores momentos magnéticos de i e j , respectivamente, \vec{r}_{ij} é o vetor posição da nanopartícula i (dada pelo seu centro geométrico) em relação à nanopartícula j , e $r = |\vec{r}_{ij}|$.

A **energia de van der Waals** é descrita por (HAMAKER, 1937; HUNTER, 1987; RUSSEL et al., 1989; ISRAELACHVILI, 1992)

$$U_{van(ij)} = -\frac{A}{12} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left\{ \left(\frac{D_{ij}^2}{r^2} + \frac{D_{ij}^2}{r^2 - D_{ij}^2} + 2 \ln \left(\frac{r^2 - D_{ij}^2}{r^2} \right) \right) \right\}, \quad (4.5)$$

onde A é a *constante de Hamaker* e $D_{ij} = (D_i + D_j)/2$.

A **energia estérica**, por sua vez, é representada por (ROSENSWEIG et al., 1965; ROSENSWEIG, 1997)

$$U_{est(ij)} = \begin{cases} \frac{\pi \xi k_B T}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left\{ s_{ij}^2 \left(2 - \frac{l}{t} - \frac{l+2}{t} \ln \left(\frac{1+t}{1+\frac{l}{2}} \right) \right) \right\}, & \forall s \leq 2\delta \\ 0 & \forall s > 2\delta \end{cases} \quad (4.6)$$

onde ξ é o *grafting*, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura na escala absoluta, $l = 2s/D_{ij}$ e $t = 2\delta/D_{ij}$, onde δ é a espessura da camada de surfactante (igual para as duas nanopartículas).

Finalmente, a **energia iônica** é expressa pela equação (RUSSEL et al., 1989; ISRAELACHVILI, 1992)

$$U_{ion(ij)} = 64\pi k_B T \rho \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left\{ \gamma_i \gamma_j \frac{D_i D_j}{D_i + D_j} r_D^2 e^{-s'/r_D} \right\}, \quad (4.7)$$

onde $s' = s - \delta$, e onde os γ 's podem ser obtidos pela relação

$$\gamma_i = \tanh \left(\frac{Ze\{\psi_0\}_i}{4k_B T} \right), \quad (4.8)$$

com o potencial elétrico $\{\psi_0\}_i$, da superfície de cada nanopartícula i , dado por

$$\{\psi_0\}_i = -\frac{k_B T}{e} \operatorname{acosh} \left(1 + \frac{\zeta_i^2}{4\epsilon k_B T \rho} \right), \quad (4.9)$$

onde ς_i , a densidade de carga na superfície de cada nanopartícula i , é obtido da relação

$$\varsigma_i = \left[Z_s e \frac{(D_i/2)^2}{((D_i/2) + \delta)^2} \right] \xi, \quad (4.10)$$

relação na qual será usada a condição $Z_s = 1$ para a valência dos íons, pois consideramos apenas sais de *NaCl* dissolvidos na água.

4.3.2 Polidispersão dos diâmetros

A polidispersão das nanopartículas que constituem o sistema são obtidas através de um algoritmo que distribui os diâmetros das nanopartículas cuja densidade de probabilidade segue uma função log-normal. O algoritmo utilizado pode ser resumido pelo seguinte procedimento (CASTRO et al., 2005a): (a) com o diâmetro modal \bar{D} e o parâmetro de dispersão σ definidos, calcula-se o valor máximo da função log-normal $f_{lognormal}^{max} = f_{lognormal}(\bar{D})$; (b) um diâmetro aleatório D_{rand} entre 0 e um limite superior é gerado e o valor da função log-normal nesse ponto ($f_{lognormal}(D_{rand})$) é calculado; (c) um número aleatório entre 0 e 1 é gerado e comparado com a razão $\frac{f_{lognormal}(D_{rand})}{f_{lognormal}^{max}}$. Se o número aleatório for menor que essa razão o diâmetro é aceito, caso contrário repete-se o procedimento até que todas as nanopartículas tenham seus diâmetros definidos. O conjunto de diâmetros obtidos por esse procedimento se adequa tão melhor à função de distribuição quanto mais diâmetros forem gerados. Na figura 4.6, observa-se histogramas equivalentes para vários números de nanopartículas. Pode-se notar que, à medida que N cresce, os pontos dos histogramas ficam mais próximas da curva log-normal. **Portanto, nossas simulações podem representar um sistema realmente polidisperso.**

4.3.3 Dinâmica das variáveis estocásticas

No algoritmo de Metropolis, a geração de cada nova configuração aleatória é feita a partir da configuração anterior, formando assim uma *cadeia de Markov* (TOMÉ; OLIVEIRA, 2001). Esse processo é feito através de pequenas variações aleatórias nas variáveis das quais dependem a energia potencial do sistema e, conseqüentemente, a distribuição de Boltzmann do sistema. Variáveis com sequências geradas desta maneira são chamadas de *variáveis estocásticas*.

Neste trabalho, as variáveis relevantes do sistema são as posições e os momentos magnéticos das nanopartículas. As posições são descritas num sistema de coordenadas cartesianas com origem no vértice de uma caixa cúbica de lado L que contém essas nanopartículas:

$$\vec{r}_i = (r_{xi}, r_{yi}, r_{zi}). \quad (4.11)$$

Os momentos magnéticos são escritos num sistema de coordenadas esféricas como

$$\vec{m}_i = (m_i, \theta_i, \varphi_i), \quad (4.12)$$

onde m_i é o módulo de \vec{m}_i , θ_i é o ângulo polar, entre a nanopartícula i e o campo magnético B , e φ é o ângulo azimutal. Como m_i não varia para cada nanopartícula, há cinco variáveis

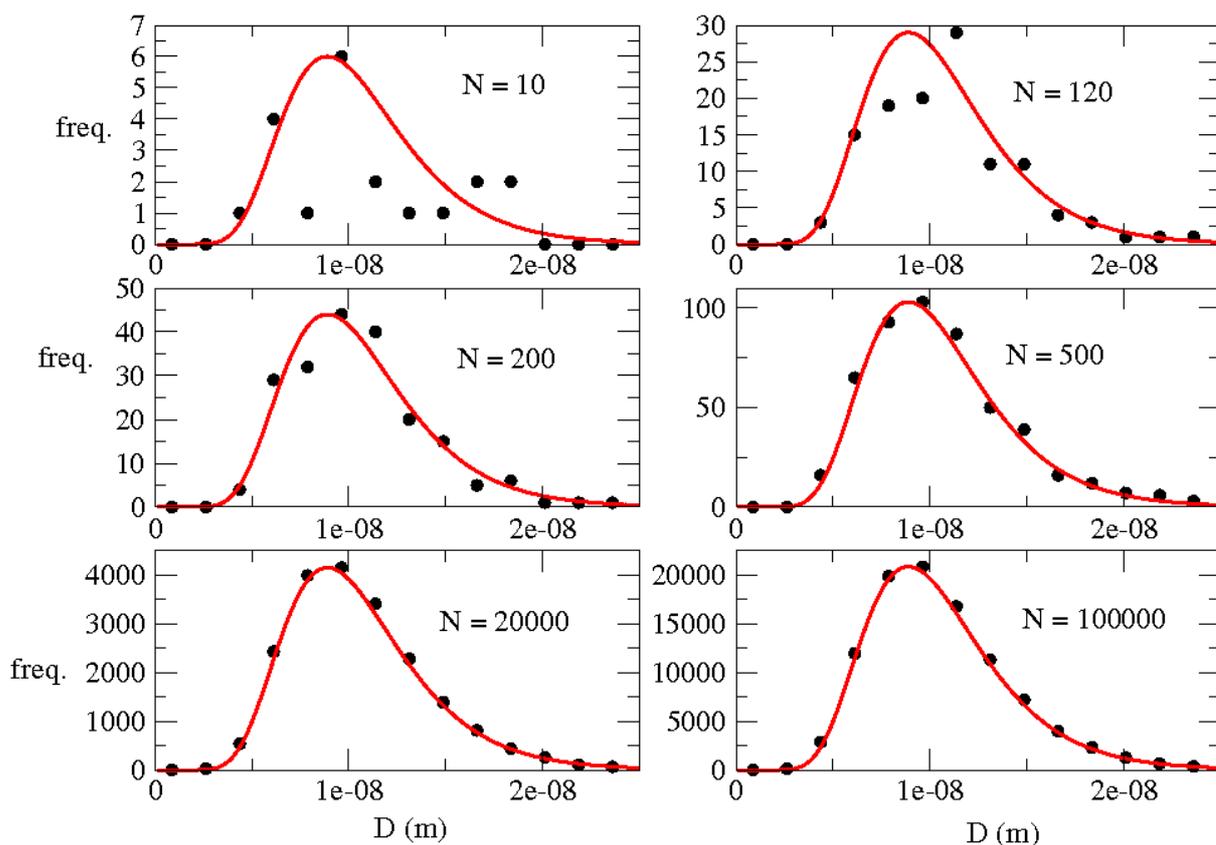


Figura 4.6: Histogramas dos diâmetros para sistemas de diferentes números de nanopartículas ($N = 100, 200, 500, 20.000$ e 100.000). Os pontos negros representam o topo das barras dos histogramas, e as linhas representam a função *log-normal* correspondente a cada caso. Pode-se notar que os pontos se desviam cada vez menos das curvas, à medida que N cresce.

estocásticas para cada nanopartícula dos sistemas simulados neste trabalho: r_{xi} , r_{yi} , r_{zi} , θ_i e φ_i , que são variadas a cada iteração por variações aleatórias dadas por

$$\begin{aligned} r_{xi} &= \varpi_1 dr, \\ r_{yi} &= \varpi_2 dr, \\ r_{zi} &= \varpi_3 dr, \\ \theta_i &= \varpi_4 d\theta, \\ \varphi_i &= \varpi_5 d\varphi, \end{aligned} \tag{4.13}$$

onde os ϖ 's são números aleatórios ³ entre 0 e 1, e dr , $d\theta$ e $d\varphi$ são as variações máximas admitidas a cada iteração, cujos valores são definidos inicialmente através da **equipartição da energia**: são escolhidos de modo que correspondam a uma situação em que as energias cinéticas translacional e rotacional seriam iguais se essas variações ocorressem no mesmo intervalo de tempo, numa nanopartícula de diâmetro \overline{D} (o diâmetro modal do sistema).

Como as magnitudes de dr , $d\theta$ e $d\varphi$ influenciam a proporção de novas configurações aceitas, elas são reguladas a cada iteração, de modo a garantir que essa proporção não se afaste muito de uma “aceitação-alvo” (A_{alvo}), tradicionalmente escolhida como 50%. Esse procedimento serve para evitar que uma aceitação muito pequena cause um tempo de simulação excessivo. As variações de posição são feitas intercaladamente com as variações de orientação, e a “aceitação-alvo” é buscada independentemente para cada tipo de variação. Assim, o valor de dr pode rapidamente perder o vínculo com $d\theta$ e $d\varphi$, enquanto $d\theta$ e $d\varphi$ mantém o vínculo através da relação $d\theta = d\varphi/2$, pois visto que $d\theta$ apenas varia entre 0 e π , exatamente metade da faixa de variação de $d\theta$ ($[0, \pi]$). Nas simulações deste trabalho, iniciou-se as variações máximas como $dr = 0,1 \text{ nm}$, $d\varphi = 2\sqrt{2}dr/\overline{D} = 0,56 \text{ rad}$ (equipartição da energia) e $d\theta = d\varphi/2 = 0,28 \text{ rad}$; Outro fator que influencia a proporção de novas configurações aceitas é o número de nanopartículas alteradas a cada iteração. Alterar as variáveis estocásticas de todas as nanopartículas mostrou-se inviável, devido ao grande número de configurações recusadas por superposições proibidas dos volumes das nanopartículas. Portanto, altera-se apenas um certo número $N_{P_{alt}}$ entre elas.

Entretanto, também é necessário evitar que esses ajustes se repitam desnecessariamente em períodos muito curtos. Portanto, o próprio número de iterações esperadas para repetir esses ajustes ($N_{I_{aj}}$) também é ajustado periodicamente: se a aceitação estiver próxima de A_{alvo} , não há urgência em realizar o próximo ajuste, e deve-se aumentar $N_{I_{aj}}$. Se, por outro lado, a aceitação estiver fora dessa faixa (muito pequena ou muito grande), os próximos ajustes terão que ser feitos em períodos mais curtos ($N_{I_{aj}}$ diminui). Assim, há uma série de parâmetros que devem ser ajustados em conjunto para garantir uma aceitação A_{alvo} .

O algoritmo que utilizamos para fazer esses ajustes pode ser descrito, em linhas gerais, do seguinte modo: consideremos x uma variável estocástica geral, que pode ser r , θ ou φ . Durante um período de $N_{I_{aj}}$ iterações, calcula-se a proporção de configurações aceitas pelo algoritmo de Metropolis. Ao final desse período, realiza-se os seguintes passos: (a.1) se a aceitação esteve dentro do intervalo entre $0,5A_{alvo}$ e $1,5A_{alvo}$, então $N_{I_{aj}}$ é aumentado em 5%; (a.2) caso

³Na verdade, esses números provêm de sequências *pseudo-aleatórias*, porque cada número da sequência é definido através de seu antecessor por meio de equações complexas que o faz parecer aleatório.

contrário, $N_{I_{aj}}$ é reduzido em 5%, e passa-se à etapa (b.1); (b.1) se a aceitação foi menor que $0,5A_{alvo}$, então o valor de dx é reduzido em 30%; (b.2) caso contrário, se a aceitação foi maior que $1,5A_{alvo}$, então o valor de dx é aumentado em 30%.

Além disso, não é desejável que o valor de dx diminua demais, o que faz com que as nanopartículas demorem muito a alterar suas posições e orientações. Também não convém que dr cresça demais, o que faz com que muitas configurações sejam recusadas por superposição dos volumes das nanopartículas. Por outro lado, variações muito grandes de $d\theta$ e $d\varphi$ podem fazer as nanopartículas rodarem desnecessariamente em ângulos maiores que 2π , que tem efeito equivalente a ângulos menores. Para evitar esses problemas, define-se valores mínimos e máximos para dr , $d\theta$ e $d\varphi$, genericamente designados por dx_{min} e dx_{max} , e acrescenta-se mais dois passos ao nosso algoritmo: (c.1) se o valor de dx já atingiu o valor mínimo dx_{min} , então o número de partículas alteradas a cada iteração é reduzido em 10%; (c.1) caso contrário, se o valor de dx já atingiu o valor máximo dx_{max} , aumenta-se $N_{P_{alt}}$ em 10%. Este procedimento garante uma proporção viável de aceitação de novas configurações, sem comprometer a eficiência do método. As variações utilizadas nos ajustes desses parâmetros, 5%, 30% e 10%, foram escolhidos de forma empírica, através de longos testes nos quais as curvas de energia foram monitoradas.

Todas as simulações Monte Carlo se iniciam com uma configuração totalmente aleatória, com todas as suas variáveis estocásticas tomadas ao acaso, apenas tomando o cuidado de que todas as nanopartículas estejam de uma caixa de tamanho L pré-definido e que seus volumes não estejam superpostos, o que causaria indefinição. Essa configuração inicial é quase sempre fisicamente implausível, de energia demasiadamente alta, deve-se estabelecer um número mínimo de iterações iniciais do algoritmo de Metropolis cujas configurações geradas são previamente descartadas da amostra. Após esse período, o programa deve realizar *testes de convergência*, ou seja, deve testar periodicamente se a energia do sistema continua abaixando sistematicamente, caso em que deve-se continuar desprezando as configurações geradas, ou se a energia já está estável, apresentando apenas pequenas flutuações, caso em que deve-se iniciar a *amostragem*. Os testes de convergência utilizados em nossas simulações são explicados no capítulo 5, para cada tipo de sistema simulado. A amostragem é feita através do cálculo de médias (e, optativamente, desvios padrões) de todas as grandezas de interesse do sistema. Para uma grandeza arbitrária designada por X , incrementa-se a somatória $\sum X$ a cada iteração, e ao final do programa divide-se-a pelo número total de configurações aceitas, resultando na média \bar{X} . Para cálculo do desvio padrão de X , designado por σ_X , deve-se computar também $\sum X^2$, de modo a termos, ao final da simulação, $\sigma_X = \sqrt{(\sum X^2) - (\sum X)^2}$, ou seja, a raiz quadrada da diferença entre as somatórias da *média do quadrado* e do *quadrado da média*. O programa utilizado neste trabalho foi implementado de modo a calcular os desvios padrões de todas as grandezas de interesse. No entanto, em geral optou-se por omiti-las em gráficos e tabelas para não sobrecarregá-los visualmente. Não obstante, esses desvios serviram para definir o número de algarismos significativos utilizados em algumas tabelas.

4.3.4 Grandezas calculadas

Ao selecionar as grandezas a serem calculadas no programa, exigiu-se que cada uma delas satisfizesse pelo menos um dos três critérios seguintes: (a) ser uma grandeza cujo comportamento

caracteriza os fluidos magnéticos, (b) permitir comparação com resultados experimentais, e (c) favorecer a análise da distribuição das nanopartículas e sua aglomeração.

4.3.4.1 Magnetização

Seguindo o primeiro critério, foi calculada a magnetização do sistema, cuja variação com o valor do campo magnético aplicado, no limite de um nível de interação desprezível entre as partículas, segue uma curva característica chamada *curva de Langevin*. Espera-se, então, que para concentrações baixas de nanopartículas, a curva de magnetização se aproxime da curva de Langevin, o que é um indicativo de sucesso da simulação. As curvas de magnetização obtidas para fluidos magnéticos surfactados utilizando o modelo proposto são representadas na figura 4.7.

4.3.4.2 Nível de aglomeração

Pelo critério de comparação com resultados experimentais (GONÇALVES, 2004; SKEFF NETO et al., 2005), foram incluídas grandezas que refletem o nível de aglomeração das nanopartículas. A **fração de monômeros** (f_{mon}) é a proporção das nanopartículas que permanecem isoladas; a **fração de dímeros** (f_{dim}) é a proporção das nanopartículas que permanecem dimerizadas, ou seja, ligadas aos pares. Deve-se ter em mente que a fração de dímeros é contada através do *número de partículas formando dímeros*, e não do *número de dímeros*. Por exemplo, se existir um dímero para cada nanopartícula isolada, a fração de monômeros será igual a 1/3, enquanto a fração de dímeros será o dobro, 2/3, pois cada dímero equivale a duas nanopartículas aglomeradas. De forma similar, define-se a fração de trímeros, quadrímeros, etc., que são computados conjuntamente como **fração de aglomerados** (f_{agl}), onde um aglomerado é, nesta definição, caracterizado por ter mais de duas nanopartículas.

Além disso, há uma outra grandeza particularmente útil, chamada **Q médio** (\bar{Q}), definida como o número médio de nanopartículas por “unidade”, onde uma “unidade” pode ser um monômero, um dímero, um trímero, ou qualquer outro tipo de aglomerado. Uma forma de calcular é simplesmente dividindo o número total de nanopartículas do sistema pelo número total de “unidades”. Por exemplo, no caso de existirem apenas monômeros (nanopartículas isoladas), teremos $\bar{Q} = 1$; se todas as nanopartículas estiverem formando dímeros, teremos $\bar{Q} = 2$; e, se tivermos o mesmo número de monômeros e dímeros, teremos $\bar{Q} = 1,5$. Como uma ilustração de cálculo, se tivermos apenas três nanopartículas, uma isolada e as outras duas formando um dímero, o cálculo poderá ser realizado dividindo-se 3 (o número de nanopartículas) por 2 (o número de unidades: um monômero e um dímero), resultando em $\bar{Q} = 3/2 = 1,5$.

4.3.4.3 Distância entre superfícies

Em trabalhos recentes (GONÇALVES, 2004; GONÇALVES et al., 2005), foi apresentada uma técnica para estimar a distância entre nanopartículas de uma amostra de fluido magnético submetido a alto campo (no caso, 0,3T). Para efeito de comparação, a **distância superfície-superfície entre nanopartículas ligadas** ($D_{sup-sup}$) foi calculada através do cálculo da média

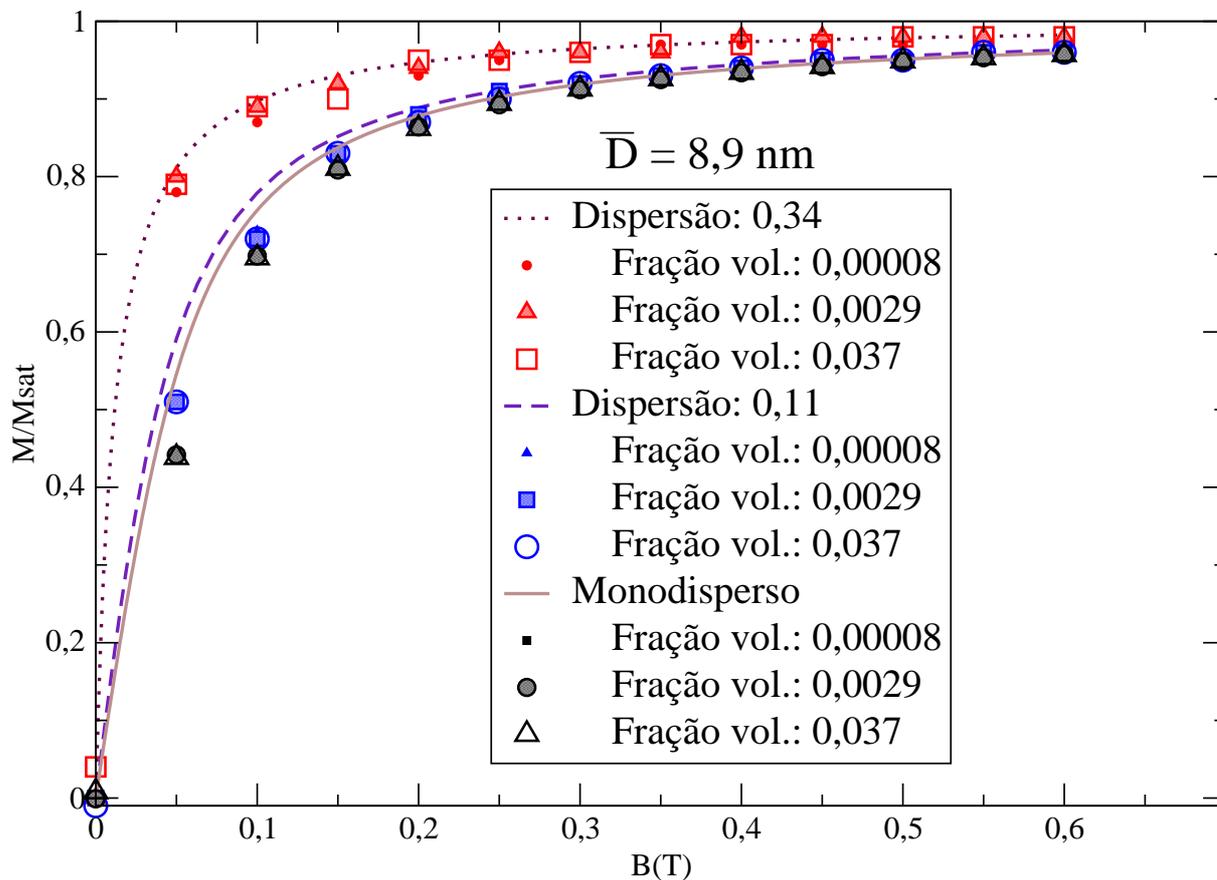


Figura 4.7: Curvas de magnetização reduzida obtidas pelo algoritmo de Metropolis para um fluido magnético surfactado com nanopartículas de magnetita cobertas por ácido dodecanóico e dispersas em hidrocarboneto. Foram simuladas 200 nanopartículas, cujos diâmetros seguem a distribuição *log-normal* com diâmetro modal $\bar{D} = 8,9 \text{ nm}$ e parâmetro de dispersão $\sigma = 0,34, 0,11$ e 0 (sistema monodisperso). Note que os pontos não variaram muito com a concentração, para as frações de volume usadas: $\phi = 0,00008, 0,0029$ e $0,037$.

da distância entre as superfícies de nanopartículas “**ligadas**”, onde “ligadas”, neste contexto, designa nanopartículas com camadas de surfactante sobrepostas. No caso dos fluidos magnéticos iônico-surfactados, acrescenta-se o valor do comprimento de Debye à espessura das camadas de surfactante, para efeitos de distinguir entre pares de nanopartículas ligadas ou não-ligadas. Isso significa que duas nanopartículas são consideradas “ligadas” quando $s < \delta$, no caso de ferrofluido surfactado, ou quando $s < \delta + r_D$, no caso de ferrofluido iônico-surfactado.

4.3.4.4 Estruturas dos aglomerados: coeficientes de correlações

Geralmente, a interpretação dos resultados experimentais permite fazer inferências sobre a distribuição das nanopartículas e a estrutura dos aglomerados. Mas nem sempre é viável fazer um experimento para confirmar essas inferências. Nesse ponto, as simulações computacionais são especialmente importantes, pois nelas se tem acesso a todas as coordenadas do sistema, tornando a distribuição das nanopartículas e a estrutura dos aglomerados acessíveis. É óbvio que não há garantia de que as propriedades calculadas na simulação representem fielmente as propriedades reais do sistema. No entanto, se para um dado sistema houver boa concordância entre as várias grandezas determinadas experimentalmente e por meio de simulação, pode-se esperar que as grandezas que foram calculadas apenas na simulação representem bem as reais. Assim, é possível fazer análises teóricas dos fluidos magnéticos, e prever seu comportamento em situações ainda não investigadas experimentalmente.

Imagens relativas a configurações aceitas durante a simulação podem ser úteis ao analisar a aglomeração das nanopartículas, mas é importante que haja também grandezas indicativas de sua distribuição e da estrutura dos aglomerados cujas médias possam ser calculadas sobre toda a amostra fornecida pelo algoritmo de Metropolis. Neste projeto, optou-se por usar o **coeficiente de correlação de Pearson**, usado para estimar a correlação entre duas propriedades. Sejam dois vetores, $(X_1, X_2, X_3, \dots, X_N)$ e $(Y_1, Y_2, Y_3, \dots, Y_N)$, que guardam, ordenadamente, os valores das propriedades X e Y para todas as nanopartículas. Por exemplo, pode-se definir os diâmetros como X e o ângulo que o momento de dipolo magnético faz com o campo magnético como Y . O coeficiente de correlação de Pearson para as propriedades X e Y é

$$R(X, Y) = \frac{\sum_{i=1}^N x_i y_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^N x_i^2 \sum_{i=1}^N y_i^2}}, \quad (4.14)$$

onde as variáveis x_i e y_i referem-se a desvios das médias, ou seja, $x_i = X_i - X_{medio}$ e $y_i = Y_i - Y_{medio}$ para todo i . O coeficiente de correlação de Pearson varia entre -1 e 1. Para duas grandezas sem correlação, seu valor deve ser nulo. Um valor positivo indica correlação entre as propriedades, ou seja, uma tende a ser maior quando a outra também o é. Um valor negativo indica que uma tende a ser maior quando a outra é menor. A figura 4.8 mostra exemplos de casos com a correlação positiva, negativa e nula.

Neste trabalho, correlações entre vários pares de grandezas relativas às nanopartículas são estimadas através do coeficiente de correlação de Pearson. A correlação $R(D, C)$, entre os diâmetros D das nanopartículas aglomeradas e as suas distâncias C aos centros geométricos dos respectivos aglomerados permite averiguar se as nanopartículas maiores tendem a ficar mais próximas aos centros dos aglomerados, como sugerido por Kantorovich e Ivanov (KANTOROVICH;

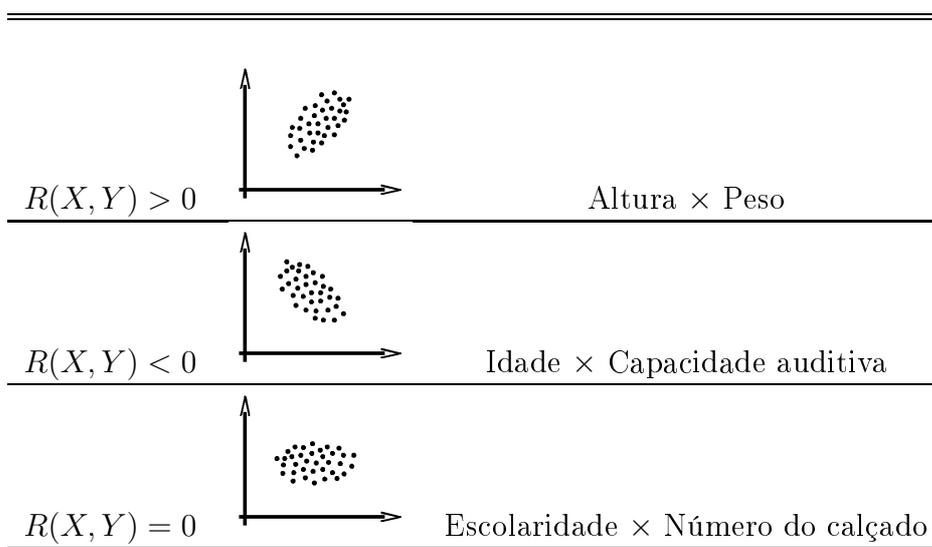


Figura 4.8: Exemplos de casos com correlação positiva, negativa e nula. Pessoas mais altas tendem a ter mais peso, por isso a correlação altura-peso é positiva. A capacidade auditiva diminui com a idade, e por isso a correlação entre capacidade auditiva (medida como o tamanho da faixa de frequência que a pessoa percebe) e a idade é negativa. Quando duas variáveis "não tem nada a ver" uma com a outra, como, hipoteticamente, a escolaridade e o número do calçado (considerando apenas adultos na amostra), a correlação tende a ser nula.

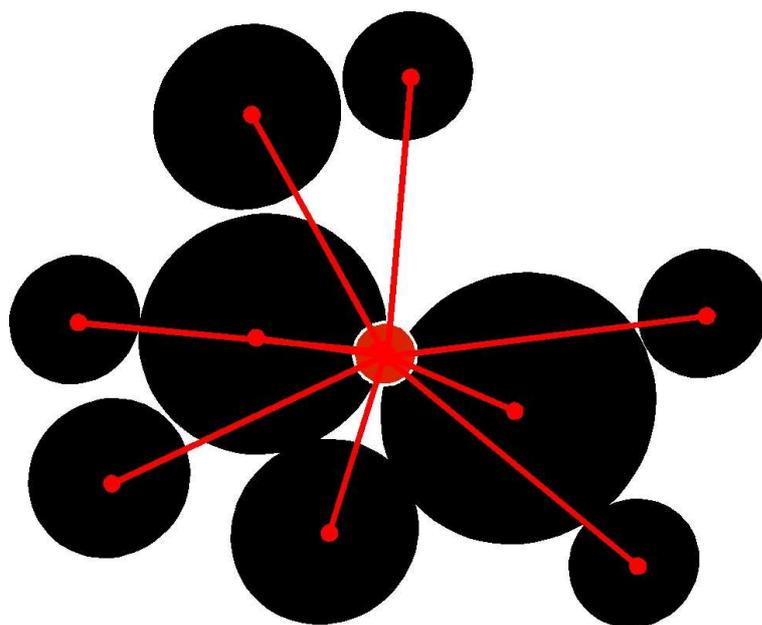


Figura 4.9: Aglomerado com correlação negativa entre diâmetro e distância ao centro geométrico do aglomerado, representado por um ponto vermelho.

IVANOV, 2002) para um sistema bidisperso. A figura 4.9 mostra um exemplo de aglomerado em que essa correlação é negativa. Note que as nanopartículas maiores estão mais próximas do centro geométrico do aglomerado.

Outro exemplo é a correlação $R(\theta, r_{1o})$ entre a orientação das nanopartículas (dada pelo ângulo θ entre seu momento magnético e o campo magnético externo) e a distância aos seus respectivos primeiros vizinhos (r_{1o}), que permite verificar se a interação entre as nanopartículas faz com que elas fiquem mais alinhadas. A figura 4.10 mostra um aglomerado em que essa correlação é positiva.

4.3.4.5 Padrões das nanopartículas aglomeradas

Também há interesse em conhecer se existe alguma diferença de padrão entre as nanopartículas que aglomeram e as que não aglomeram. Para isso, pode-se utilizar a grandeza $D_{agl}^{rel} = \overline{D}_{agl}/\overline{D}$, onde \overline{D}_{agl} é a média dos diâmetros das nanopartículas aglomeradas, e \overline{D} a média dos diâmetros de todas as nanopartículas do sistema. Se o valor de D_{agl}^{rel} é maior que 1, então as partículas grandes se aglomeram mais. Se é menor que 1, são as pequenas que tem mais chance de se aglomerar. Por meio desse procedimento, foi possível notar em várias simulações que nanopartículas maiores têm maior probabilidade de se aglomerarem. A figura 4.11 mostra representações de casos extremos em que as nanopartículas dos aglomerados possuem características bem diferentes do sistema como todo. A legenda explica como as quantidades calculadas permitem saber se existe uma dependência da tendência à aglomeração com os diâmetros. De

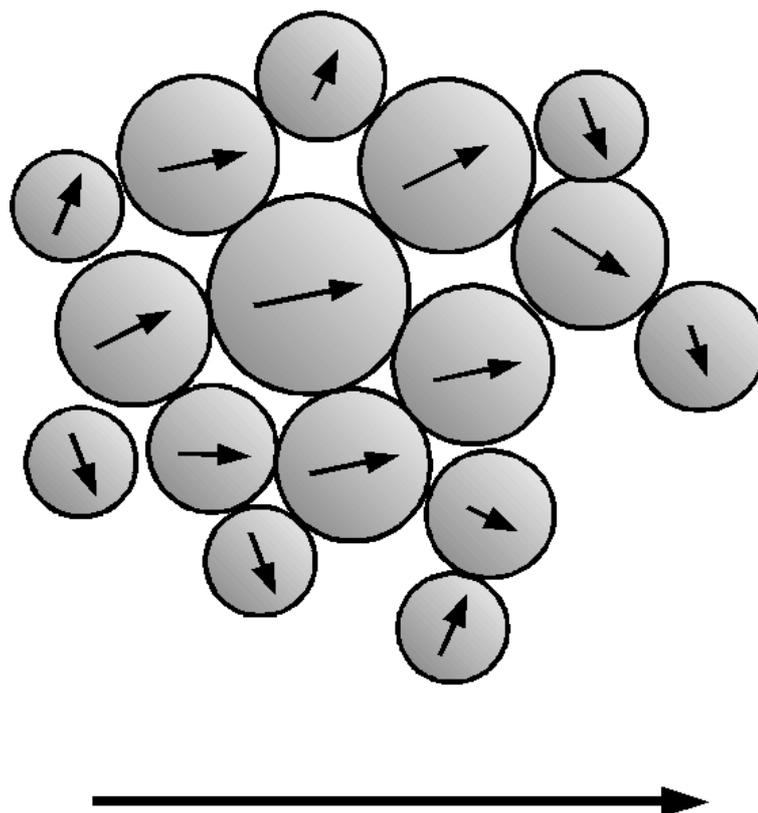


Figura 4.10: Aglomerado com correlação positiva entre o ângulo do momento de dipolo com o campo magnético e a distância ao centro geométrico do aglomerado. A seta maior representa a direção do campo magnético aplicado.

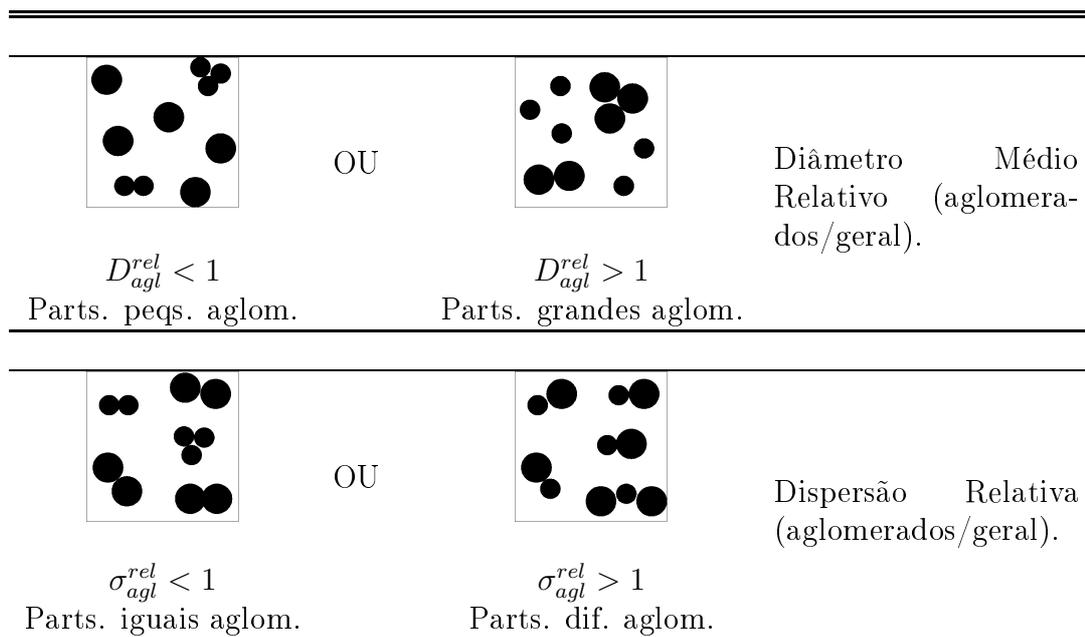


Figura 4.11: O *diâmetro médio relativo*, D_{agl}^{rel} , que é a razão entre o diâmetro médio das nanopartículas aglomeradas e o diâmetro médio das nanopartículas do sistema como um todo, permite dizer se as nanopartículas pequenas tendem a se aglomerar mais, ou se são as grandes que têm essa tendência. Se $D_{agl}^{rel} < 1$, partículas pequenas se aglomeram mais, enquanto que, nos casos em que $D_{agl}^{rel} > 1$, os aglomerados se formam por partículas grandes, majoritariamente. A *dispersão relativa* σ_{agl}^{rel} , que é a média dos desvios padrões dos diâmetros sobre os aglomerados normalizada pelo desvio padrão geral, permite dizer se os aglomerados são majoritariamente entre nanopartículas de tamanhos bem diferentes ou similares. Um resultado $\sigma_{agl}^{rel} < 1$ indicaria que partículas se aglomeram mais provavelmente com outras de tamanhos parecidos ao dela, enquanto que, se obtivermos $\sigma_{agl}^{rel} > 1$, isso significará que partículas se aglomeram com outras de tamanhos diferentes.

forma análoga, pode-se usar a grandeza $\sigma_{agl}^{rel} = \overline{\sigma_{agl}}/\sigma$, onde σ_{agl} é a média dos desvios padrões dos diâmetros, calculados separadamente para cada aglomerado antes de se computar a média, e σ é o desvio padrão dos diâmetros de todas as nanopartículas do sistema. Nota-se, na maioria das simulações realizadas, que a dispersão nos aglomerados é menor, o que indica que nanopartículas de tamanhos parecidos têm mais chance de se aglomerarem. Esse resultado é coerente com a afinidade observada entre elementos semelhantes (ISRAELACHVILI, 1992), como é o caso das afinidades polar-polar e apolar-apolar. Essa regra é verdadeira para a maior parte dos tipos de interação, embora notavelmente inválida quando se trata a força coulombiana, que tende a atrair partículas de cargas opostas.

4.4 Síntese do capítulo

Métodos Monte Carlo são importantes ferramentas de simulação e envolvem o uso constante de sequências de números aleatórios para resolver problemas matemáticos através de análogos estatísticos. O algoritmo de Metropolis é o principal método Monte Carlo utilizado em Física, sendo muito útil para simular sistemas que seguem a distribuição de Boltzmann. Simulações Monte Carlo de fluidos magnéticos são feitas desde a década de 80, mas até hoje não há trabalhos que tenham considerado todos os principais aspectos de amostras reais de ferrofluidos: tridimensionalidade, polidispersão dos diâmetros, interações magnética, de van der Waals, estérica e iônica. Além disso, cada trabalho foca em um determinado tipo diferente de resultado, tornando difícil a comparação entre eles. Nosso programa simula todos esses aspectos e possui vários recursos de otimização para uma execução mais eficiente. As grandezas calculadas através dele incluem magnetização, distância entre superfícies das nanopartículas, nível de aglomeração, medidas de auto-organização das nanopartículas nos aglomerados e correlações diversas. Magnetização, distâncias entre superfície e nível de aglomeração permitem comparação direta com resultados experimentais de nosso grupo, enquanto a auto-organização e as correlações são mais difíceis de serem acessadas por experimento. Os dados que permitem comparação com resultados experimentais são úteis para validar o nosso modelo e estimar ordem de grandeza de parâmetros com valores incertos, enquanto aqueles para os quais não temos resultados experimentais representam uma maneira alternativa de se estudar o sistema por teorização e inferência.

Capítulo 5

Simulações realizadas

Tendo definido as expressões de energia potencial que descrevem as interações entre as nanopartículas de fluidos magnéticos, o próximo passo é estudar como elas se distribuem no solvente, como se organizam, como se aglomeram, a que distância ficam umas das outras, etc. A aglomeração das nanopartículas influencia a estabilidade e as propriedades macroscópicas do fluido magnético, e por isso é importante conhecer como essa aglomeração é determinada pelas características das nanopartículas, dos surfactantes e dos solventes. Neste capítulo, apresentamos os resultados das simulações dos sistemas de fluidos magnéticos surfactado e iônico-surfactado, respectivamente voltados a aplicações tecnológicas e biomédicas, e a comparação desses resultados com medidas experimentais das amostras na qual essas simulações foram baseadas. A comparação permitiu não somente validar o modelo de interação e o método de simulação, mas também estimar valores de parâmetros para os quais não tínhamos medidas experimentais específicas para nossas amostras e fazer inferências sobre a dinâmica de adsorção e dessorção do surfactante e sobre a auto-organização das nanopartículas em aglomerados. Mostramos também como as principais conclusões do capítulo são confirmadas através da comparação com modelos teóricos diversos, especialmente adaptados ao nosso sistema.

5.1 Fluido magnético surfactado

5.1.1 Surfactantes e funcionalização

Além da importância na estabilidade do fluido magnético, efeitos de surfactantes têm papel fundamental na funcionalização da nanopartícula, visto que a bioatividade é frequentemente relacionada a uma proteína ligada à camada surfactante (YANG et al., 2007). Portanto, é importante que o processo de surfactação seja bem entendido. Recentemente, alguns esforços experimentais para o entendimento do processo de *grafting* da primeira camada das nanopartículas tem sido realizados (MORAIS et al., 2000, 2001; SILVA et al., 2001) com o objetivo de contribuir para o estudo dos processos de funcionalização de biomoléculas específicas nas etapas finais de síntese de fluidos magnéticos biocompatíveis.

5.1.2 Sistema simulado

5.1.2.1 Experimento

Como a presente tese não trata explicitamente de trabalhos experimentais, mas apenas utiliza-os como um padrão, a descrição experimental é sucinta. Ressonância magnética eletrônica (RME) é uma técnica que tem sido muito usada para investigar propriedades magnéticas de *nanorods* (SEEHRA et al., 2005), nanopartículas biomiméticas (USSELMAN et al., 2005), nanocompósitos (BERGER et al., 2000; PEREIRA et al., 2006), e fluidos magnéticos (MORAIS et al., 1996; BAKUZIS et al., 1999, 2006). Os espectros apresentados aqui foram obtidos em temperatura ambiente usando um espectômetro sintonizado em torno de 9,4 GHz. A partir da análise desses espectros, foi possível extrair informações sobre a distância superfície-superfície entre nanopartículas formando pequenos aglomerados (GONÇALVES et al., 2005; BAKUZIS et al., 2006) em função da concentração. O procedimento utilizado é descrito de maneira mais detalhada na seção 5.1.4. Também foi extraída a fração de monômeros e de aglomerados em função da concentração de nanopartículas. Esses resultados foram comparados com os resultados das simulações Monte Carlo.

5.1.2.2 Parâmetros do sistema

O sistema de interesse tecnológico considerado neste trabalho consiste de nanopartículas de magnetita surfactadas com ácido dodecanóico e dispersas em hidrocarboneto. Amostras desse sistema foram caracterizadas experimentalmente por meio de várias técnicas (SKEFF NETO et al., 2005; GONÇALVES et al., 2005) e amplamente simuladas por meio de métodos Monte Carlo (CASTRO et al., 2005a, 2005b, 2006, 2008). A partir de medidas experimentais anteriores, foi possível extrair a fração de monômeros (SKEFF NETO et al., 2005) e a distância superfície-superfície das nanopartículas formando aglomerados (GONÇALVES et al., 2005). Várias concentrações foram obtidas experimentalmente através da evaporação ou diluição do solvente, e vários valores de *graftings*, através da variação da concentração de surfactante durante a síntese das nanopartículas. Nas simulações, todas essas variações foram reproduzidas para que se pudesse fazer uma comparação direta entre teoria e experimento. Como o *grafting* não é um parâmetro que se possa controlar com precisão experimentalmente, foi considerada uma faixa ampla nas simulações: de 1×10^{16} moléculas/ m^2 até 1×10^{19} moléculas/ m^2 . A constante de Hamaker (A) teve seu valor inicialmente fixado em 4×10^{-20} J, valor sugerido por Ivanov (IVANOV, 1997) e abaixo do valor assumido por Kruse *et al.*, 5×10^{-20} J. O campo magnético externo considerado esteve na faixa de 0 a 0,3 T, pois esse último valor é o campo de ressonância em técnicas de ressonância magnética e foi aquele para o qual foi encontrado um alto nível de alinhamento dos momentos de dipolo magnético (GONÇALVES et al., 2005; SKEFF NETO et al., 2005).

Uma molécula de ácido dodecanóico é composta de uma cabeça polar $-COOH$ e uma cauda apolar de hidrocarboneto. Sua fórmula básica é $C_{12}H_{24}O_2$ e sua estrutura pode ser representada por $CH_3 - (CH_2)_{10} - COOH$. A partir de um método simples de otimização da geometria molecular, baseada em potenciais de pares, o comprimento dessa molécula foi calculado como 1,2 nm, valor utilizado como estimativa da espessura da camada surfactante. Isso é consistente com a estimativa de 0,8 nm feita por Bonini e colaboradores (BONINI et al., 2007)

através de espalhamento de baixo ângulo de nêutrons polarizados. Resultados de espectroscopia (MORAIS et al., 2001; SILVA et al., 2001) mostram que moléculas de ácido dodecanóico adsorvem em superfícies de nanopartículas de magnetita, quando dispersas em hidrocarboneto, mas o coeficiente efetivo de *grafting* da hidroxila para esse sistema é muito menor que o observado para outras moléculas surfactantes (SILVA et al., 2001), sugerindo que elas podem desorver, dependendo das circunstâncias. Para nanopartículas isoladas, a configuração mais estável é aquela em que as cabeças polares das moléculas de ácido dodecanóico permanecem atadas às superfícies das nanopartículas, enquanto as caudas apolares permanecem em contato com o solvente hidrocarboneto. Quando a formação de aglomerados é observada, a situação é mais complexa, pois as camadas surfactantes se sobrepõem. Nessa situação, a configuração anterior pode não mais ser favorável, resultando no desprendimento das moléculas.

O perfil de polidispersão do tamanho das nanopartículas foi obtido por microscopia eletrônica de transmissão (*TEM*, em inglês) usando um sistema 100CXII. Através de dados de microscopia eletrônica, foi obtido o diâmetro modal ($\bar{D} = 8,9 \text{ nm}$) e o parâmetro de dispersão ($\sigma=0,34$), usando uma distribuição log-normal para ajustar os dados (GONÇALVES et al., 2005). Como a polidispersão tem uma influência nas propriedades do fluido magnético, em particular na magnetização de equilíbrio (HUKU; LUCKE, 2004), os diâmetros foram sorteados para se ajustar a uma distribuição log-normal, como sugerido por Gonçalves e colaboradores (GONÇALVES et al., 2005), e como mostrado na figura 5.1. A tabela 5.1 resume os valores utilizados nas simulações para os parâmetros do sistema. A figura 5.2 mostra curvas de energia associadas a duas nanopartículas desse sistema, ambas com diâmetro igual ao diâmetro modal $8,9 \text{ nm}$ e na posição *head-to-tail*¹, em função da separação entre as superfícies. Pode-se notar um mínimo na energia total, resultante do equilíbrio entre as atrações magnética e de van der Waals e a repulsão estérica.

5.1.3 Parâmetros de simulação

A tabela 5.2 mostra alguns parâmetros utilizados para a simulação e o controle de sua convergência; cada uma dessas variáveis é abordada na explicação seguinte. Um algoritmo foi criado para garantir no mínimo N_P nanopartículas e um comprimento mínimo do lado da caixa de L , mantendo as frações de volume indicadas. Um mínimo de $N_{I_{prep}}$ iterações iniciais foram descartadas, após o que o seguinte critério de convergência foi utilizado: checa-se se nas últimas N_{checa} , se o módulo da energia total mínima já obtida reduziu numa proporção maior que $\Delta E_{imic} = 0,1$, em caso afirmativo, as checagens continuam a cada N_{checa} iterações, em caso negativa, inicia-se a amostragem. A amostragem compreende no mínimo, $N_{I_{amost}}$ iterações, e depois disso o teste de convergência volta a ser feito a cada N_{checa} iterações, mas dessa vez exigindo uma variação fracional máxima de ΔE_{fim} no módulo da energia mínima, para encerrar a simulação. Ao todo, um máximo de $N_{I_{max}}$ iterações são realizadas durante a simulação. A cada iteração, varia-se ou a posição ou o momento magnético de um certo número de nanopartículas. Cada coordenada das posições das nanopartículas é variada através da multiplicação de um número aleatório entre 0 e 1 pela quantidade dr , e os ângulos polar e azimutal dos momentos magnéticos de cada uma

¹*Head-to-tail*, “cabeça em direção à cauda”, significa que o pólo norte magnético de uma nanopartícula está apontado para o pólo sul da outra. No nosso caso, isso significa os momentos magnéticos estão sobre uma mesma linha, na mesma direção que liga os centros das nanopartículas, e tem o mesmo sentido.

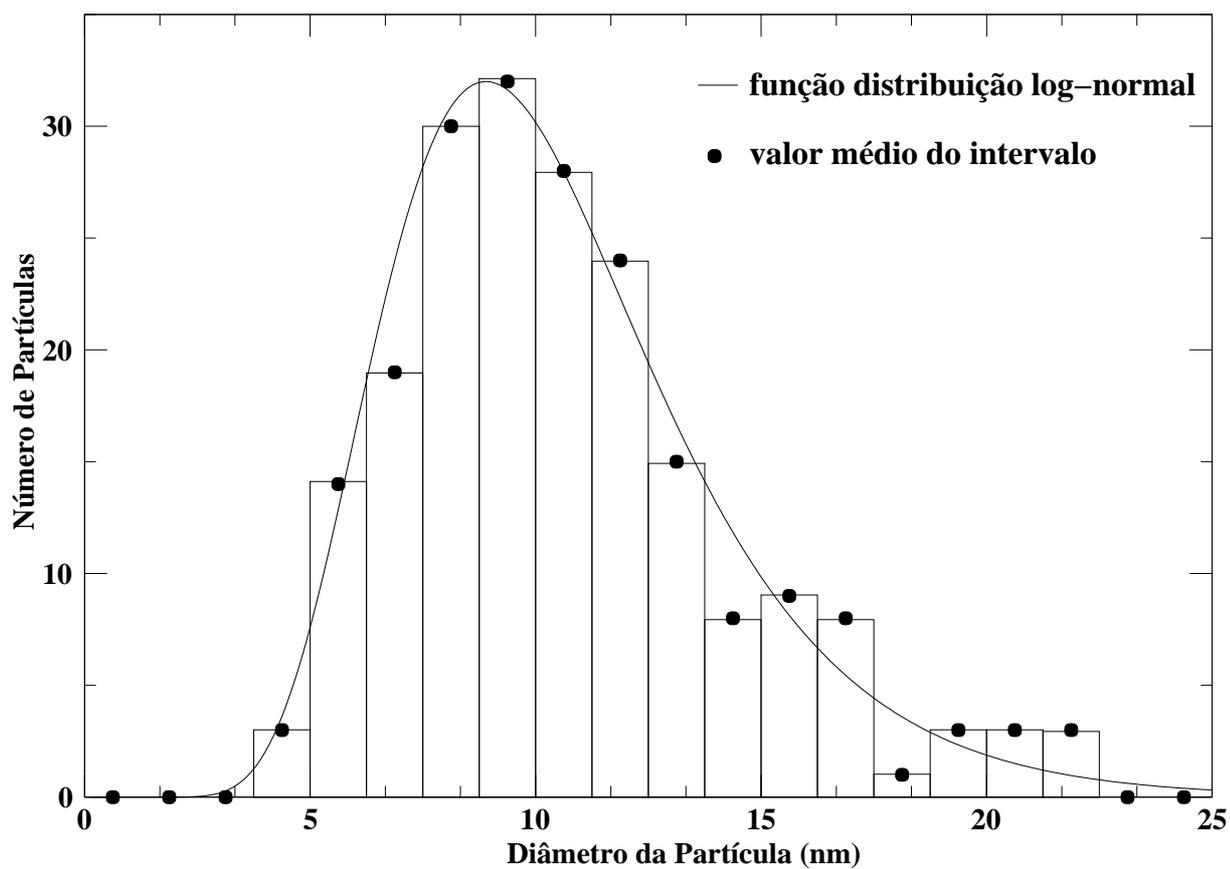


Figura 5.1: Histograma criado através dos diâmetros de uma amostra de 200 nanopartículas obtidas através do método estocástico utilizado. A função log-normal, representada por uma linha contínua, está multiplicada por um fator de escala para que o valor máximo coincida com o histograma.

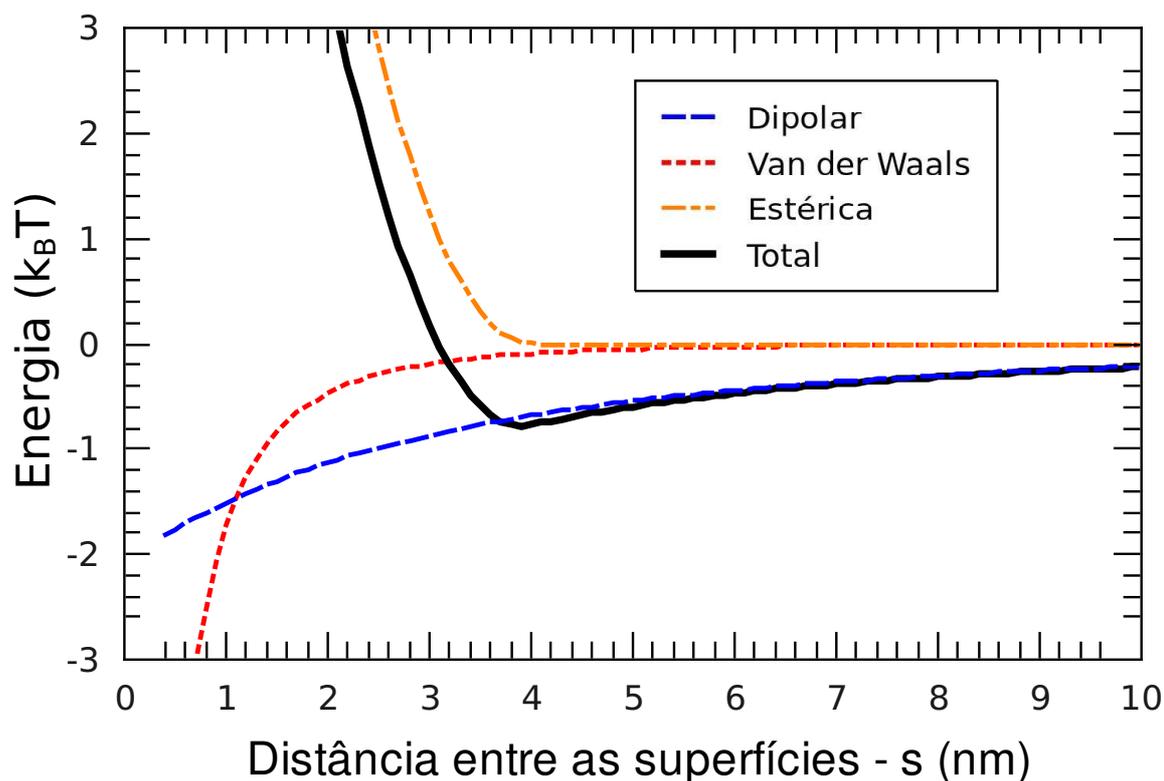


Figura 5.2: Energia de interação de duas nanopartículas de magnetita, de diâmetros iguais a 8,9 nm, com seus momentos magnéticos alinhados, em função da separação s entre suas superfícies. A magnetização do sólido considerado (Fe_3O_4) é $M_{sol.} = 4,71 \times 10^5$ A/m, a espessura da camada de surfactante (ácido dodecanóico) é $\delta = 2$ nm, a constante de Hamaker é $A = 5 \times 10^{-20}$ J, e o *grafting* é $\xi = 5 \times 10^{17}$ m⁻². Há um mínimo na energia total (linha espessa negra), que acompanha a energia dipolar (linha tracejada azul) para s grande, e se aproxima da energia estérica (linha alaranjada com pontos e traços) para s pequeno. Pode-se notar também que, para s abaixo de aproximadamente 1nm, a energia de van der Waals (linha pontilhada vermelha) tem módulo maior que a dipolar magnética.

Tabela 5.1: Valores estimados para os parâmetros do fluido magnético de nanopartículas de magnetita recobertas por ácido dodecanóico e disperso em hidrocarboneto.

Parâmetro	Valor
Fração de volume - ϕ	0,00034 \rightarrow 0,26
Diâmetro modal - \bar{D}	8,9 nm
Dispersão dos diâmetros - σ	0,34
Espessura da camada surfactante - δ	2 nm
Magnetização do sólido (Fe_3O_4) - M_{sol} .	$4,71 \times 10^5$ A/m
Constante de Hamaker - A	$(0 \rightarrow 30) \times 10^{-20}$ J
<i>Grafting</i> - ξ	$(0,01 \rightarrow 10) \times 10^{18} m^{-2}$
Permissividade elétrica - ε	$7,09 \cdot 10^{-10}$ C ² /Nm ²
Permeabilidade magnética - μ	1,26 N/A ²
Temperatura - T	300 K
Campo magnético externo - B	0 e 0,1 T

delas é variada pelo mesmo método, utilizando $d\theta$ e $d\phi$, respectivamente. Os valores de dr , $d\theta$ e $d\phi$ são escolhidos inicialmente como dr_{inic} , $d\theta_{inic}$ e $d\phi_{inic}$, mas eles são ajustados periodicamente de modo a garantir uma aceitação por volta de A_{alvo} das configurações geradas.

A energia total convergiu muito rapidamente para este sistema, de modo que todos os critérios de convergência foram satisfeitos na primeira vez em que foram testados, de modo que foram descartadas exatamente 400.000 iterações e a amostragem inclui exatamente 300.000 iterações, em praticamente todas as simulações. A figura 5.3 mostra a energia total em função do número de iterações realizados para $A = 5 \times 10^{-20}$ J e $\xi = 5 \times 10^{17}$ m⁻², e três valores de fração de volume.

5.1.4 Resultados e discussão

O principal aspecto dos fluidos magnéticos que os torna interessantes para aplicações é sua resposta a campos magnéticos externos. Nesse sentido, curvas de magnetização (magnetização \times campo magnético) são excelentes candidatos para o primeiro teste de nossas simulações. Como é facilmente notado na figura 5.4, quanto maior o número de unidades consideradas, melhor é a descrição do sistema. Tal número, entretanto, é limitado pelo poder computacional disponível. Portanto, as curvas de magnetização também foram utilizadas para estabelecer o número de nanopartículas a serem consideradas em cada simulação, através do levantamento de curvas para diferentes números de nanopartículas. A magnetização (M) do sistema é calculada ao se somar a componente de momento de dipolo magnético na direção do campo magnético externo e se dividir essa soma pelo volume da amostra. Uma maneira de fazer a magnetização independente da concentração é calculando a magnetização reduzida (M_{red}), i.e., a magnetização do sistema dividido pela magnetização de saturação, correspondente ao caso em que todos os vetores momento de dipolo magnético estão completamente alinhados com o campo magnético externo, e que pode ser calculado como a fração de volume (ϕ : volume ocupado pelas nanopartículas

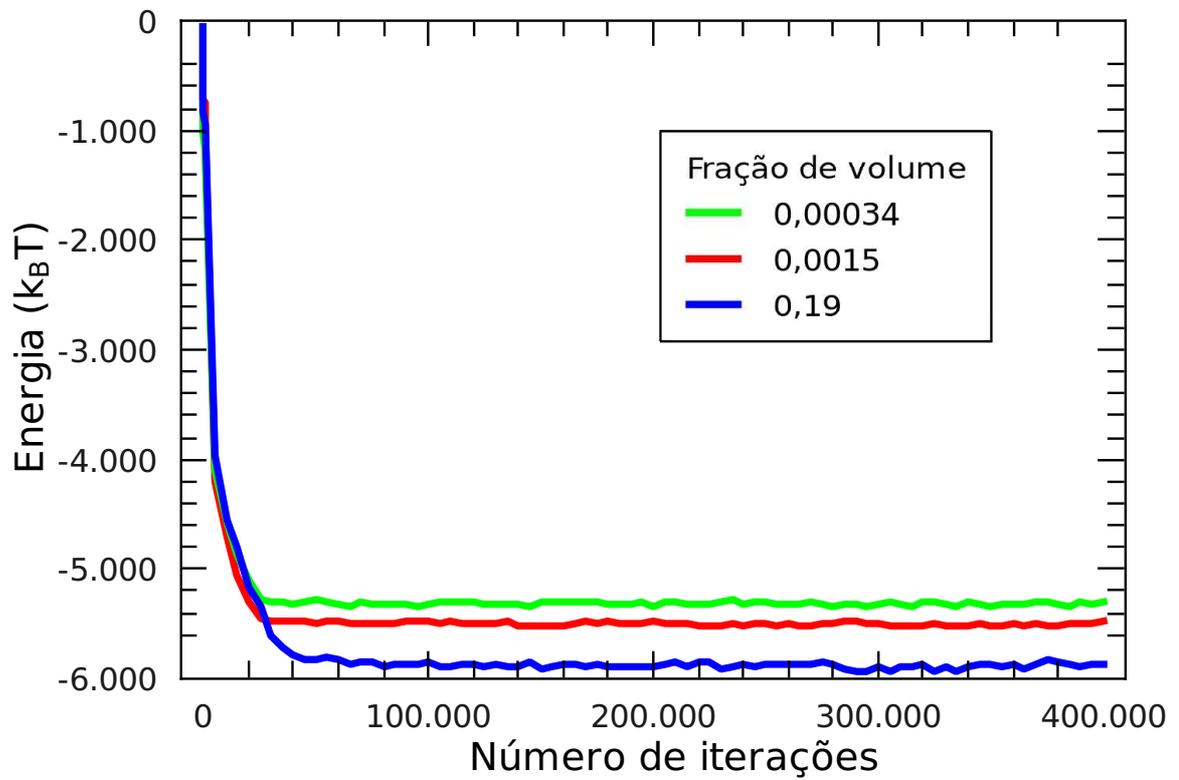


Figura 5.3: Energia total em função do número de iterações realizados para $A = 5 \times 10^{-20} J$ e $\xi = 5 \times 10^{17} m^{-2}$, e frações de volume $\phi = 0,00034$, $\phi = 0,0015$ e $\phi = 0,19$.

Tabela 5.2: Parâmetros de simulação utilizados para o sistema surfactado.

Parâmetro	Valor
Núm. mín. de partículas - N_P	200
Compr.-alvo dos lados da caixa - L	150 nm
Núm. mín. de iters. de termal. (prep.) - $N_{I_{prep}}$	300.000
Núm. máx. de iters. - $N_{I_{max}}$	2.000.000
Núm. mín. de iters. da amostr. - $N_{I_{amost}}$	400.000
Núm. de iters. a cada chec. de conv. - N_{checa}	5.000
Var. de en. máx. p/ iníc. da amostr. - ΔE_{inic}	0,1
Var. de en. máx. p/ final. da amostr. - ΔE_{fim}	0,01
Aceitação-alvo - A_{alvo}	0,5 (50%)
Varição de posição inicial - dr_{inic}	0,1 nm
Varição angular polar inicial - $d\theta_{inic}$	0,017 (rad)
Varição angular azimutal inicial - $d\phi_{inic}$	0,034 (rad)
Raio de corte da energia - r_{corte}	150 nm
Distância intersuperficial mínima - s_{min}	0,3 nm

dividido pelo volume total da amostra) vezes a magnetização do *bulk* das nanopartículas, neste caso a magnetização da magnetita, ou seja, $M_{sat} = \phi M_{Fe_3O_4}$. Na figura 5.4 são apresentadas curvas de magnetização para amostras com duas dispersões diferentes ($\sigma = 0,11$ e $\sigma = 0,34$), diâmetro modal $\bar{D} = 8,9 nm$, e fração de volume $\phi = 0,0029$. As simulações indicaram que $M_{red} (= M/M_{sat})$ não muda consideravelmente para os três números de nanopartículas usados, a saber: $N = 120, 200$ e 500 . Visando a economia de recursos computacionais, foi escolhido $N = 200$ para todas as simulações subsequentes. Para campos magnéticos pequenos, os resultados das simulações deste trabalho estão levemente abaixo das curvas de Langevin polidispersas calculadas (apresentadas como linhas contínuas e feitas de pontos), que descreve o limite em que as nanopartículas não interagem entre si, mas somente com o campo magnético externo. Uma subestimação similar da magnetização foi observada por Kristóf e Szalai (KRISTÓF; SZALAI, 2003), e foi recentemente explicada (IVANOV et al., 2007) pela assimetria da curva log-normal e a existência de um número finito de diâmetros para representá-la, fatores que tendem a causar uma subestimação do número de partículas grandes. **Através do nosso algoritmo de sorteio de diâmetros, esse efeito é minimizado apenas aumentando o número de nanopartículas simuladas, o que não acontece em outros tipos de discretização, que dividem o sistema em um número fixo de diâmetros possíveis e mantém a fração de nanopartículas com determinado diâmetro inalterado ao se aumentar o tamanho do sistema.** Entretanto, como o desvio é muito pequeno, e praticamente inexistente para o campo de 0,3 T, no qual as medidas experimentais foram feitas, não há necessidade de aumentar o número de nanopartículas simuladas por isso.

Tendo obtido uma boa concordância entre as simulações e os resultados teóricos, o próximo passo foi comparar os resultados das simulações com dados experimentais. Esses dados incluem a fração de monômeros f_{mon} , i.e., a fração de nanopartículas que permanecem isoladas, e a distância superfície-superfície média $D_{sup-sup}$ em pares de nanopartículas “ligadas”, onde “ligadas” foi

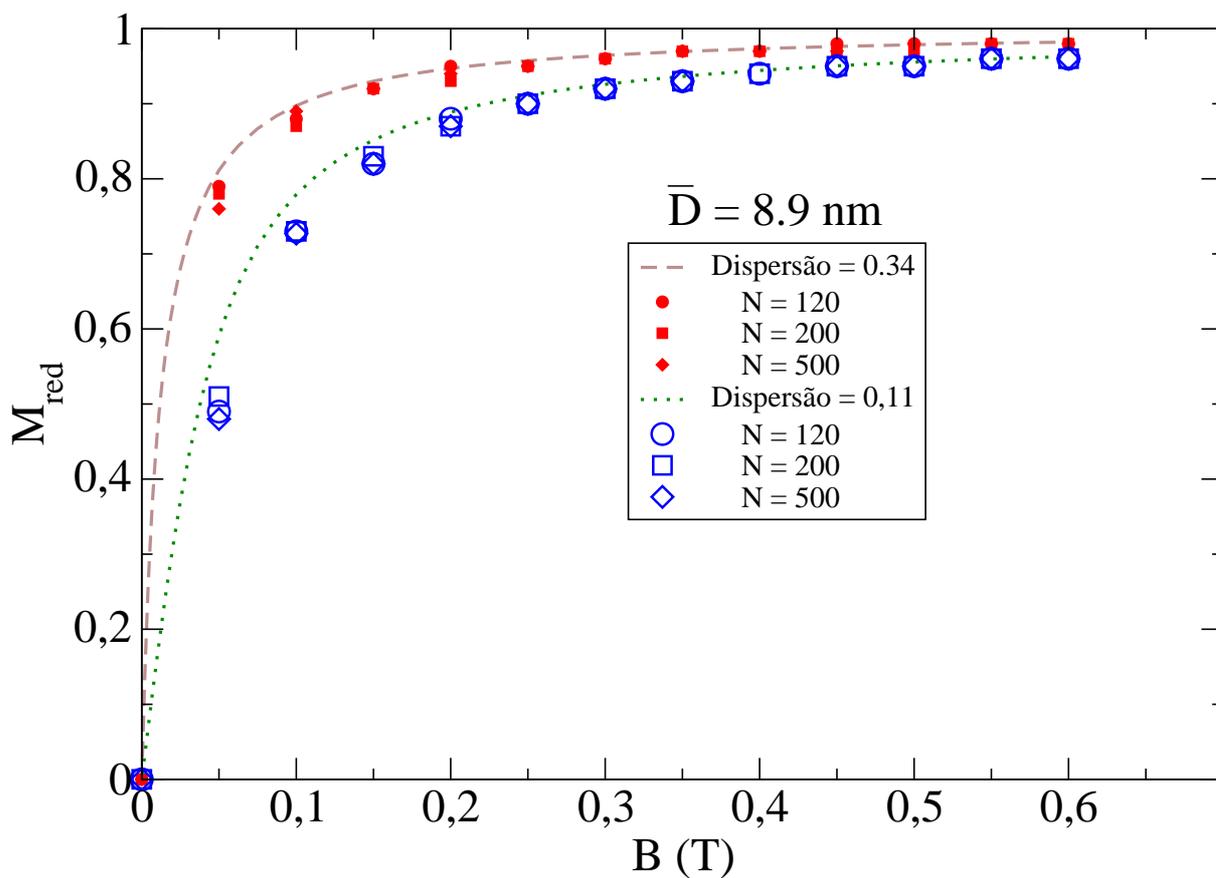


Figura 5.4: Curvas de magnetização reduzida para o fluido magnético simulado. A linha contínua é a curva de Langevin generalizada para $\sigma = 0,34$, e a linha feita de pontos é para $\sigma = 0,11$. Os símbolos preenchidos e não-preenchidos são as respectivas simulações, para diferentes números de nanopartículas simuladas: círculos para $N = 120$, quadrados para $N = 200$ e losangos para $N = 500$.

definido como “com as camadas surfactantes em contato”, e são discutidos abaixo.

A figura 5.5 mostra o espectro de ressonância magnética para diferentes concentrações de nanopartículas da fluido magnético usando uma banda-X sintonizado em torno de 9,4 GHz. Pode-se notar que, para a amostra de mais baixa concentração, observa-se outra linha na faixa de baixo campo devido à presença de impurezas paramagnéticas presentes no capilar porta-amostra. Círculos abertos representam os dados experimentais onde a linha sólida mais espessa é o melhor ajuste usando cinco componentes. As componentes de ressonância são curvas gaussianas (G1 e G2) e lorentzianas (L1, L2 e L3). A componente L3 foi atribuída à ressonância de elétron livre como confirmado pela posição do campo de ressonância; a análise dos outros aspectos de ressonância magnética mostrou contribuições devido aos centros magnéticos localizados nas nanopartículas isoladas e dímeros, como é discutido a seguir. A partir de trabalhos anteriores (SKEFF NETO et al., 2005; GONÇALVES et al., 2005), pode-se concluir que L1 e G2 provavelmente representam nanopartículas isoladas (monômeros), e as linhas L2 e G1 são relacionadas a aglomerados fortemente e medianamente ligados. Note que a área é proporcional à densidade dos centros magnéticos na estrutura magnética, de modo que foi possível obter informação sobre a fração de monômeros ou aglomerados através de sua análise. A figura 5.6 apresenta a fração de monômeros (estrelas violetas) e de aglomerados (losangos verdes) obtidos desta análise, assim como dados simulados discutidos abaixo. Esses resultados experimentais claramente sugerem que, no regime de baixa concentração, o fluido magnético consiste principalmente de monômeros, enquanto que, quando a concentração aumenta, a formação de pequenos aglomerados é mais provável. Nas simulações, foi utilizado o valor de $10^{18} m^{-2}$ ($1 nm^{-2}$) para o *grafting*, conforme estimado por Chen, Bakuzis e Luo (CHEN et al., 2006), para obter a fração de monômeros (quadrados negros), fração de dímeros (triângulos vermelhos) e fração de aglomerados (círculos azuis) para esse sistema.

Embora os valores numéricos simulados e experimentais não sejam idênticos, o perfil da curva claramente apresenta um comportamento muito similar, com exceção dos valores experimentais obtidos abaixo da fração de volume de 0,00034. Experimentalmente, para as duas concentrações mais baixas, um decréscimo da fração de monômeros quando a concentração de nanopartículas decresce é observado. A região onde esse comportamento ocorre está apontado na figura 5.6 por setas. Em uma primeira visão, poder-se-ia interpretar esse resultado como um erro da medida experimental, mas é sabido que um fluido magnético pode se tornar instável também no regime de baixa concentração. Esse comportamento pode ser entendido como um resultado de um decréscimo do *grafting* em baixas concentrações de nanopartículas, devido à menor probabilidade de moléculas surfactantes e nanopartículas se encontrarem, o que não é levado em conta nas simulações. Tal conclusão está baseada na análise da birrefringência magnética de fluidos magnéticos por M. T. A. Elói e colaboradores (ELÓI et al., 2005). Também é interessante notar que, enquanto a fração de monômeros decresce continuamente quando a concentração aumenta, a fração de dímeros cresce até um certo valor em torno de 10% e então começa a decrescer para dar lugar a aglomerados com mais nanopartículas. De fato, é bem sabido que a origem da birrefringência magnética em fluidos magnéticos pode ser atribuída a pequenos aglomerados nessa faixa de concentração (SCHOLTEN, 1980; TAKETOMI et al., 1987; BAKUZIS et al., 2000, 2004; BENICIO et al., 2007). As simulações mostram que realmente há uma faixa de concentração onde a maioria dos aglomerados consiste de dímeros.

O próximo passo deste estudo foi comparar as valores simulados e experimentais estimados

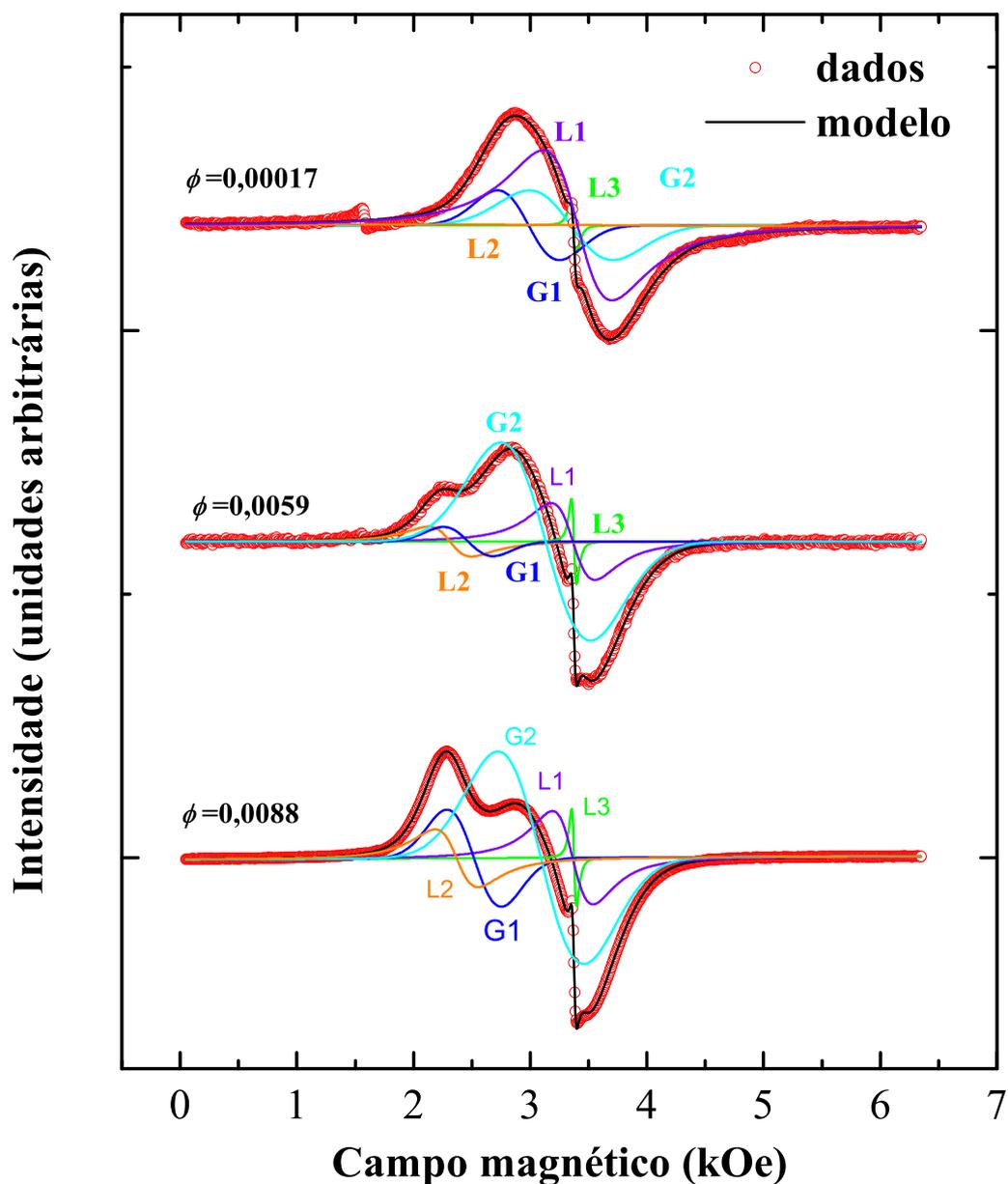


Figura 5.5: Espectro de ressonância magnética de fluidos magnéticos compostos de nanopartículas de magnetita, surfactadas com ácido dodecanóico e dispersas em hidrocarboneto (SKEFF NETO et al., 2005; GONÇALVES et al., 2005), com diâmetros distribuídos segundo uma função *log-normal* com $\bar{D} = 8,9 \text{ nm}$ e $\sigma = 0,34$, a diferentes frações de volume. As linhas sólidas (G_1 , G_2 , L_1 , L_2 e L_3) representam várias contribuições aos espectros obtidos do melhor ajuste dos dados experimentais.

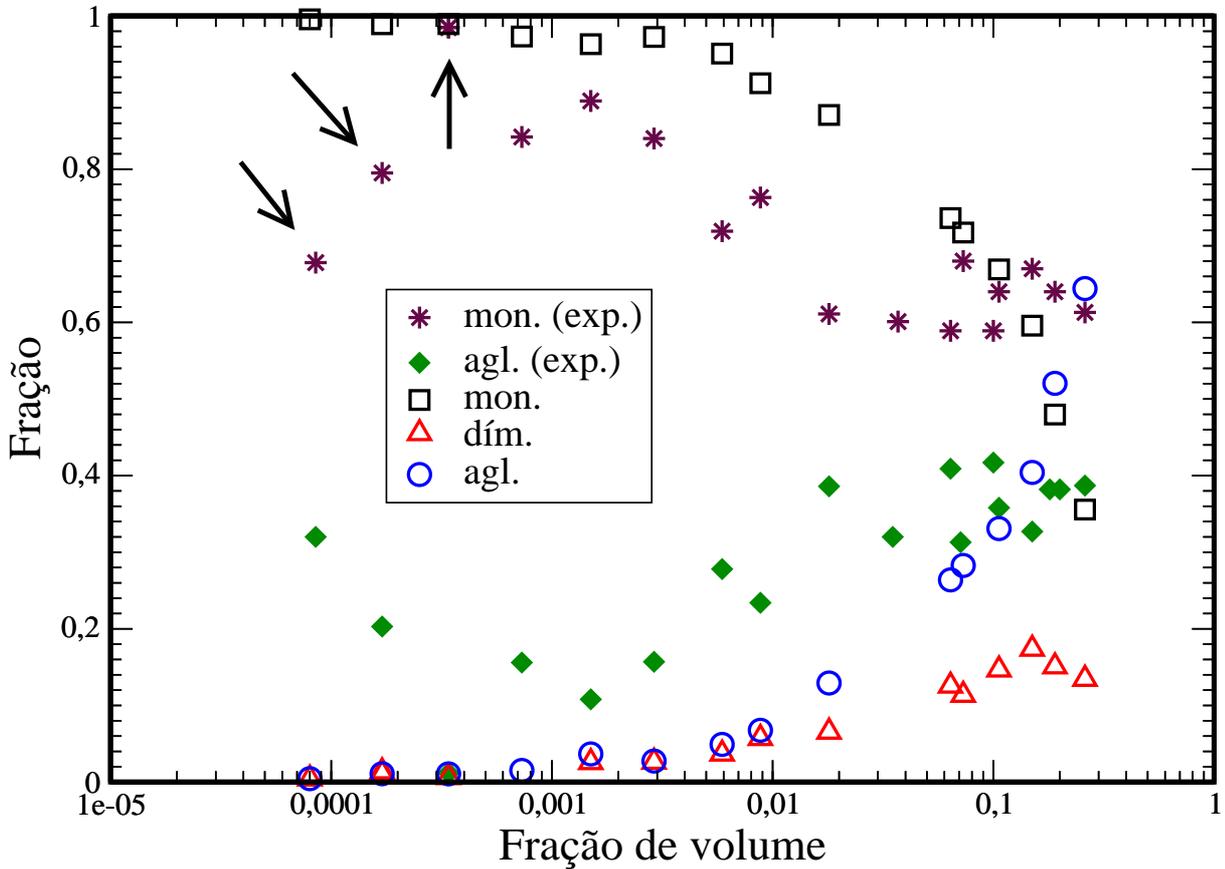


Figura 5.6: Medidas experimentais e valores calculados por simulação das frações de monômeros, de dímeros e de aglomerados, como funções da fração de volume. A fração de aglomerados inclui também os dímeros em ambos os casos. Asteriscos violetas são para a fração de monômeros experimental, losangos verdes para a fração de aglomerados experimental, quadrados negros para a fração de monômeros da simulação, triângulos vermelhos para fração de dímeros da simulação, e círculos azuis para a fração de aglomerados da simulação. As setas indicam os pontos nos quais resultados de simulação e experimental divergem, provavelmente devido à maneira como a baixa concentração influencia o *grafting*, tornando menos provável o encontro entre moléculas de surfactante e nanopartículas, efeito não levado em consideração nas simulações.

para a distância superfície-superfície ($D_{sup-sup}$). Para permitir um melhor entendimento de como $D_{sup-sup}$ dentro de um aglomerado é obtida, a análise da ressonância magnética eletrônica é discutida rapidamente abaixo. O condição de campo de ressonância (H_r) para nanopartículas esféricas interagentes é dada por (GONÇALVES et al., 2005; BAKUZIS et al., 2006)

$$H_r^{SB}(\phi) = \frac{\omega}{\gamma\sqrt{1+\alpha}} - H_k - H_{int}(\phi), \quad (5.1)$$

onde ω , γ , α , H_k , e H_{int} são frequência de microondas, razão giromagnética, fator de *damping*, campo de anisotropia magnética e campo de interação, respectivamente. Nota-se que, aumentando a concentração de nanopartículas, espera-se um decréscimo do campo de ressonância devido, principalmente, ao campo dipolar produzido pelas nanopartículas vizinhas. De fato, esse comportamento foi observado anteriormente (GONÇALVES et al., 2005). Lembrando que o campo de ressonância ocorre para valores relativamente altos de campo, pode-se facilmente calcular o campo devido a um dipolo pontual, $H_{int}^{dim} = \frac{2\mu}{r^3}$, onde μ é o momento magnético da nanopartícula e r é a distância centro-a-centro entre as nanopartículas. Sob essa condição, a interação dipolo-dipolo sempre decresce o campo de ressonância magnética ao se aumentar a concentração de nanopartículas. Uma vez que se tem medido amostras com diferentes concentrações, é possível encontrar o campo de ressonância em $\phi = 0$ por extrapolação da curva. Assim, é fácil mostrar que $H_r(\phi = 0) - H_r(\phi) = H_{int}$. A partir deste valor, pode-se facilmente calcular a distância partícula-partícula usando

$$r = D \left(\frac{\pi M_{sol.}}{3H_r(\phi = 0) - H_r(\phi)} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (5.2)$$

onde D é a diâmetro da nanopartícula. Na tabela 5.3, é apresentada uma comparação dos valores simulados e estimados experimentalmente da distância superfície-superfície ($D_{sup-sup}$), considerando $D = \bar{D}$ e $M_{sol.} = 471 \text{ G}$. Enquanto o valor teórico permanece constante, os valores estimados experimentalmente são distribuídos em uma faixa ampla. Isso acontece porque os resultados experimentais, ao contrário dos da simulação, são influenciados por todos os pares de nanopartículas, enquanto a simulação só considera as nanopartículas definidas como ligadas, ou seja, com as camadas de surfactante sobrepostas. No entanto, um valor constante para $D_{sup-sup}$, como mostrado nos dados da simulação, não era esperado, uma vez que dados experimentais (GONÇALVES et al., 2005) claramente indicam um decréscimo de $D_{sup-sup}$ com fração de volume crescente. Como todas as outras comparações entre dados experimentais e simulados sugerem que o *grafting* pode ter um papel decisivo nas propriedades do fluido magnético, decidiu-se checar se é esse o caso.

Para identificar o papel do *grafting* na distância superfície-superfície ($D_{sup-sup}$) e na distribuição de monômeros (f_{mon}), foi realizado um estudo sistemático em que uma ampla faixa de *grafting* (ξ) foi considerada: $1 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ a $1 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$. As figuras 5.7 e 5.8 apresentam $D_{sup-sup}$ e f_{mon} como funções de ξ , respectivamente, para diferentes concentrações. Cada curva é ajustada com a expressão empírica $F(\xi) = a + b \times \tanh(c\xi)$, onde A , B e C são os parâmetros ajustados. Em ambos os gráficos, as curvas variam mais significativamente na faixa 1×10^{17} moléculas/ m^2 - 1×10^{18} moléculas/ m^2 e permanece praticamente constante além desses limites.

Usando as curvas ajustadas, foi feita uma comparação entre dados experimentais e computacionais da seguinte forma: para cada concentração, foi encontrado o valor de ξ para o qual os

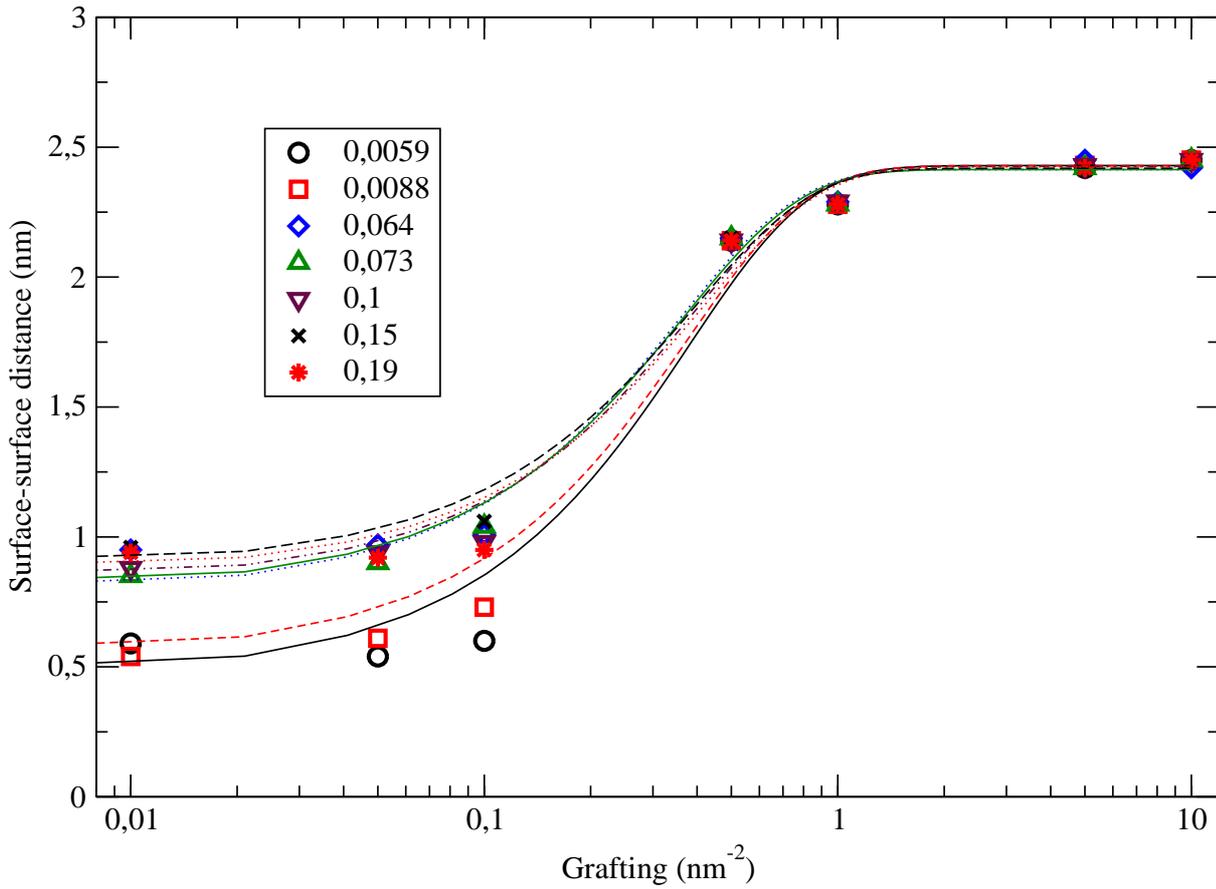


Figura 5.7: Distância superfície-superfície ($D_{sup-sup}$) como uma função do *grafting* (ξ). A expressão $D_{sup-sup}(\xi) = a + b \times \tanh(c\xi)$ foi usada para ajustar essas curvas. As legendas mostram as concentrações, expressas como frações de volume, e os símbolos ou linhas usados para os pontos de simulação correspondentes.

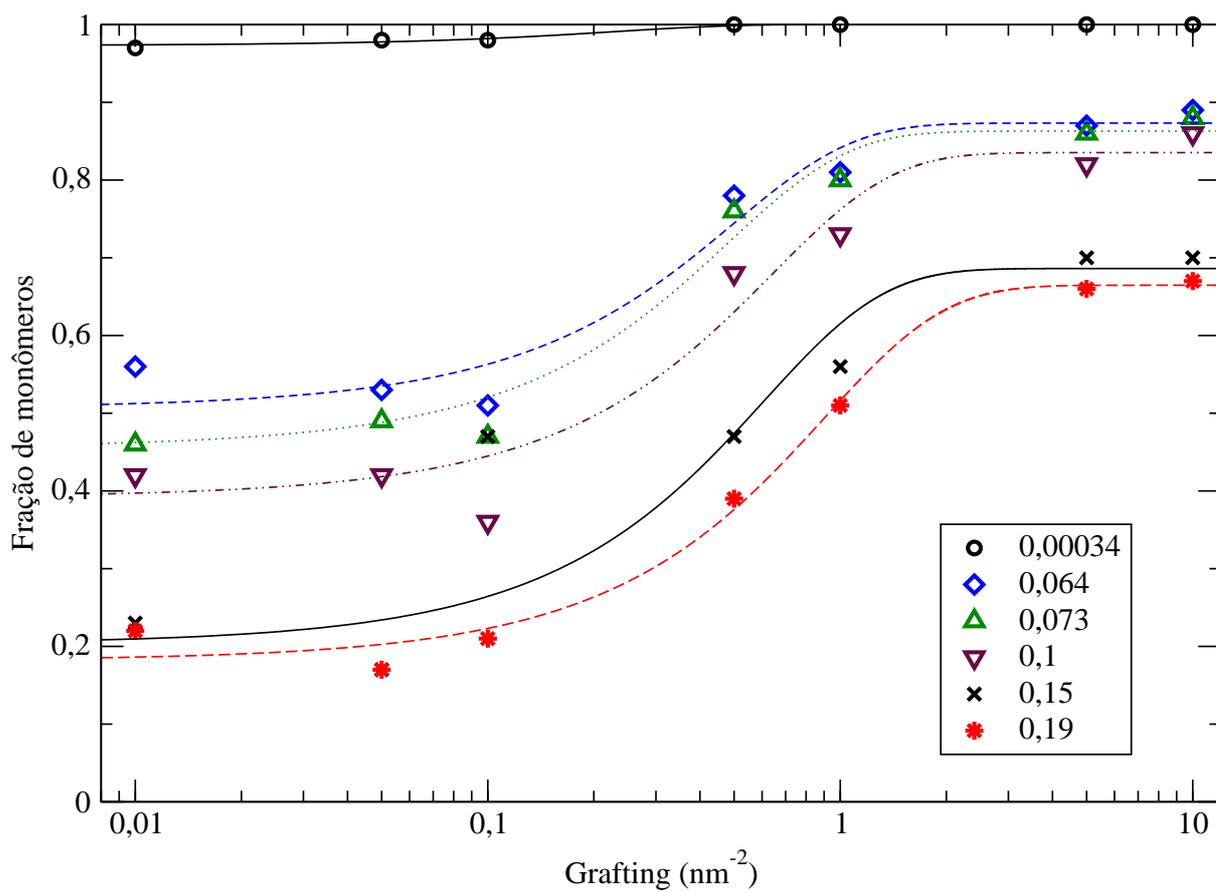


Figura 5.8: Fração de monômeros (f_{mon}) como uma função do *grafting* (ξ). A expressão $f_{mon}(\xi) = a + b \times \tanh(c\xi)$ foi usada para ajustar as curvas. As legendas mostram as concentrações, expressas como frações de volume, e os símbolos ou linhas usados para os pontos de simulação correspondentes.

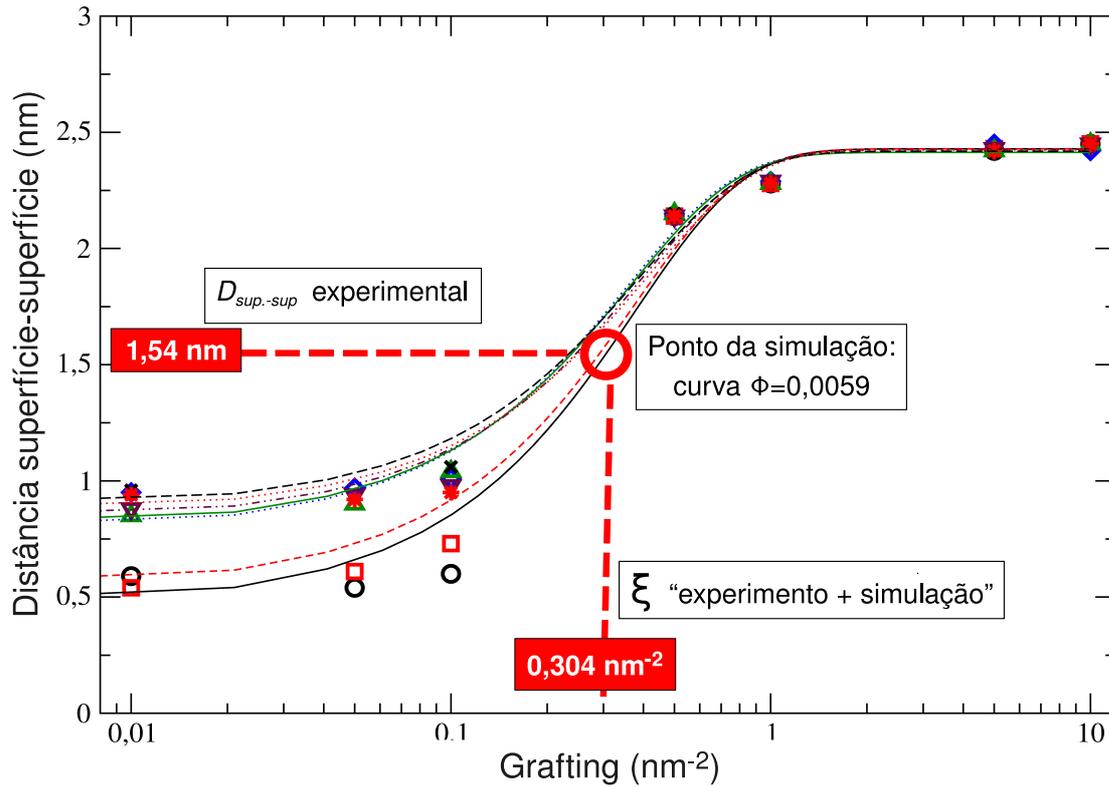


Figura 5.9: Distância superfície-superfície ($D_{sup-sup}$) como uma função do *grafting* (ξ). Para $\phi = 0,0059$, o valor experimental de $D_{sup-sup}$ obtido foi $1,54\text{ nm}$. A curva que melhor ajusta os pontos da simulação para esse mesmo ϕ passam por esse valor no ponto em que o *grafting* é igual a $0,304\text{ nm}^{-2}$, valor então tomado como uma estimativa do *grafting* que melhor representa o sistema estudado.

Tabela 5.3: Valores simulados (sim.) e estimados experimentalmente (exp.) para a distância superfície-superfície ($D_{sup-sup}$) entre pares de nanopartículas.

Fração de volume	$D_{sup-sup}$ (nm)	
	sim.	exp.
0,00034	2,29	4,6-6,3
0,0059	2,28	1,5-3,9
0,0088	2,28	1,6-4,1
0,064	2,29	2,1-5,1
0,073	2,28	2,1-5,3
0,1	2,29	1,2-4,6
0,15	2,28	1,7-4,1
0,19	2,28	1,9-4,3

valores experimentais e computacionais de $F(\xi)$ coincidem. Para a distância entre as superfícies das nanopartículas ($D_{sup-sup}$), as curvas gaussianas e lorentzianas mostradas na figura 5.5 foram classificadas como sendo relacionadas a nanopartículas “ligadas” e “não-ligadas”, de modo a estreitar as faixas experimentais mostradas na tabela 5.3, ao se considerar somente nanopartículas “ligadas” na comparação com os resultados das simulações. Esse procedimento é representado na figura 5.9, para a curva $\phi = 0,0059$, na qual o valor experimental $1,54 \text{ nm}$ para $D_{sup-sup}$ equivale a um ponto $\xi = 0,304 \text{ nm}^{-2}$ quando comparado com os resultados da simulação. Surpreendentemente, o comportamento obtido foi totalmente diferente dependendo do F utilizado: $F \equiv D_{sup-sup}$ ou $F \equiv f_{mon}$, isto é, as curvas ajustadas para a fração de monômeros ou aquelas para a distância superfície-superfície. Quando f_{mon} é usado, o *grafting* cresce com concentração crescente, mas para $D_{sup-sup}$, o comportamento é mais complexo. Isso é mostrado nas tabelas 5.4 e 5.5. A figura 5.10 mostra o *grafting* como função da concentração de nanopartículas extraída dessas tabelas. Esse comportamento pode ser entendido se se considera que f_{mon} é associado principalmente aos monômeros, enquanto $D_{sup-sup}$ é associado somente com as nanopartículas aglomeradas. Nesse sentido, a curva crescente pode ser associada com o *grafting* dos monômeros (ξ_{mon}) e a outra com o *grafting* das nanopartículas aglomeradas (ξ_{agl}).

Recentemente, Chen e colaboradores (CHEN et al., 2006) usaram o modelo de Langmuir para explicar o comportamento do *grafting* dos fluidos magnéticos surfactados. Pode-se notar que o *grafting* do agente surfactante é governado pelo equilíbrio dinâmico entre os processos de adsorção e dessorção da espécie molecular, situação em que vale a equação



que representa como o molécula (C) adsorve na superfície da nanopartícula (N) com k_{α} e k_{β} , as taxas de adsorção e dessorção, respectivamente. A taxa de adsorção (k_{α}) é considerada proporcional à concentração de surfactante (que no nosso caso é proporcional fração de volume

Tabela 5.4: Valores estimados experimentalmente para $D_{sup-sup}$, a várias frações de volume, e os valores de ξ para os quais as curvas ajustadas coincidem com o experimento. Esse valor foi identificado como o *grafting* das nanopartículas aglomeradas, ξ_{agl} .

Fração de volume	Exp. $D_{sup-sup}(nm)$	$\xi (nm^{-2})$
0,0059	1,54	0,304
0,0088	1,62	0,317
0,064	2,12	0,535
0,073	2,11	0,537
0,1	1,20	0,121
0,15	1,72	0,309
0,19	1,86	0,401

Tabela 5.5: Valores estimados experimentalmente para f_{mon} , a várias frações de volume, e os valores de ξ para os quais as curvas ajustadas coincidem com o experimento. Esse valor foi identificado como o *grafting* das nanopartículas aglomeradas, ξ_{mon} .

Fração de volume	f_{mon}	$\xi (nm^{-2})$
0,00034	0,985	0,050
0,0059	0,719	
0,0088	0,763	
0,064	0,589	0,225
0,073	0,685	0,541
0,1	0,581	0,485
0,15	0,671	1,559
0,19	0,640	2,076
0,26	0,613	

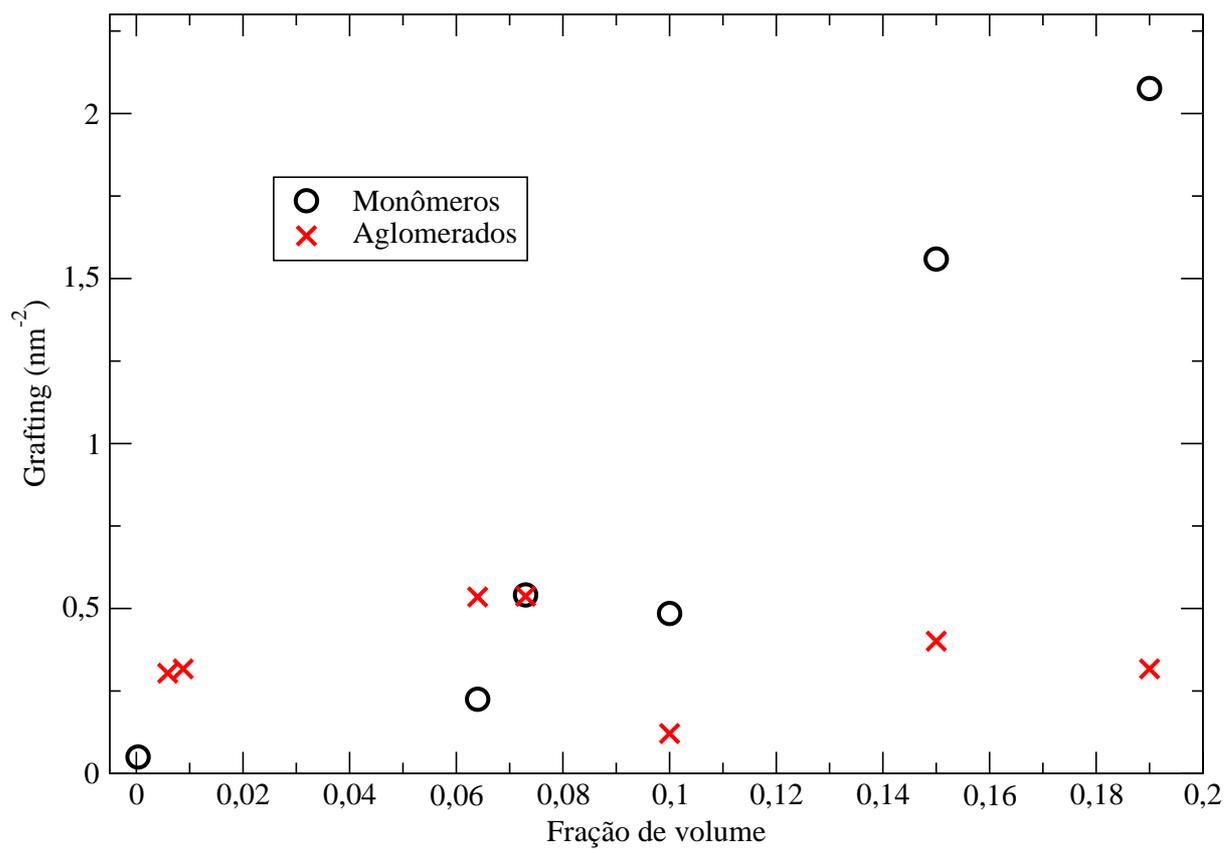


Figura 5.10: *Grafting* vs. concentração de nanopartículas (fração de volume). Os pontos foram obtidos usando $F \equiv f_{mon}$ e $F \equiv D_{sup-sup}$.

de nanopartículas surfactadas ϕ), e ao número de sítios vazios, enquanto a taxa de dessorção (k_β) é proporcional ao número de moléculas adsorvidas. Em 1916, Irving Langmuir (LANGMUIR, 1916) apresentou um modelo de adsorção a partir do qual foi possível escrever o valor ξ do *grafting* como

$$\xi = \xi_{max} \frac{k\phi}{1 + k\phi}, \quad (5.4)$$

onde $k = \frac{k_\alpha}{k_\beta}$ e ξ_{max} é o valor máximo possível para ξ , correspondente à situação em que todos os sítios de adsorção estariam ocupados. Pode-se notar que, de acordo com esse modelo, quanto mais alto a fração de volume, mais alto é o valor do *grafting*. Isso está em concordância com os nossos resultados para as nanopartículas isoladas. A linha sólida na figura 5.12 é o melhor ajuste de acordo com o modelo de Langmuir, onde foi usado o valor de $\xi_{max} = 10.0 \times 10^{18}$ moléculas/ m^2 (CHEN et al., 2006), e somente um parâmetro foi usado para ajustar os dados, resultando em $k_{monomeros} = 1.06 \pm 0.17$. Este modelo está em concordância qualitativa com os dados experimentais. Do ponto de vista quantitativo, entretanto, o modelo pode ser melhorado. Esse erro quantitativo já era esperado porque o modelo de Langmuir é baseado em várias hipóteses que o sistema não obedece: as superfícies das nanopartículas certamente não são planas e a adsorção do surfactante em um dado sítio deve também depender da ocupação dos sítios vizinhos.

O comportamento das nanopartículas formando aglomerados também pode ser explicado usando o mesmo modelo mas notando que $k_{aglomerados}$ também deve depender da fração de volume de nanopartículas. Isso é devido ao fato de que k depende do número de sítios vazios nas superfícies das nanopartículas. Então, quando duas nanopartículas se aglomeram, existem regiões em ambas as nanopartículas onde não há sítios de adsorção para a molécula surfactante. Pode-se também esperar que efeitos de emaranhamento devido às interações entre as moléculas surfactadas (ROSENSWEIG, 1997). A combinação desses efeitos aumenta o número de moléculas surfactantes dessorvidas da superfície das nanopartículas, que pode aumentar o número de aglomerados, que novamente influencia o comportamento do *grafting*. Essas moléculas podem formar micelas e migrar para sítios vazios nas superfícies das nanopartículas. Existem alguns modelos para determinar o tamanho médio dos aglomerados em um sistema coloidal magnético. Para o modelo de Zubarev e Iskakova (ZUBAREV; ISKAKOVA, 2000), na condição de campo magnético externo nulo, o tamanho médio do aglomerado é dado por:

$$\bar{Q} = \phi e^\epsilon \left(\frac{1 - \frac{1+2\phi e^\epsilon - \sqrt{1+4\phi e^\epsilon}}{2\phi e^\epsilon}}{\frac{1+2\phi e^\epsilon - \sqrt{1+4\phi e^\epsilon}}{2\phi e^\epsilon}} \right), \quad (5.5)$$

com $\epsilon = \frac{M_{sol}^2 \pi^2 \langle D^3 \rangle}{18k_B T}$ sendo o parâmetro de interação e

$$\langle D^3 \rangle = \frac{\int D^3 f_{lognormal}(D) dD}{\int f_{lognormal}(D) dD}. \quad (5.6)$$

Considerando o tamanho modal como 8.9 nm e uma dispersão de 0,34, pode-se obter o valor de \bar{Q} como 3,95. Usando o fato que o número de sítios vazios dos aglomerados muda devido a

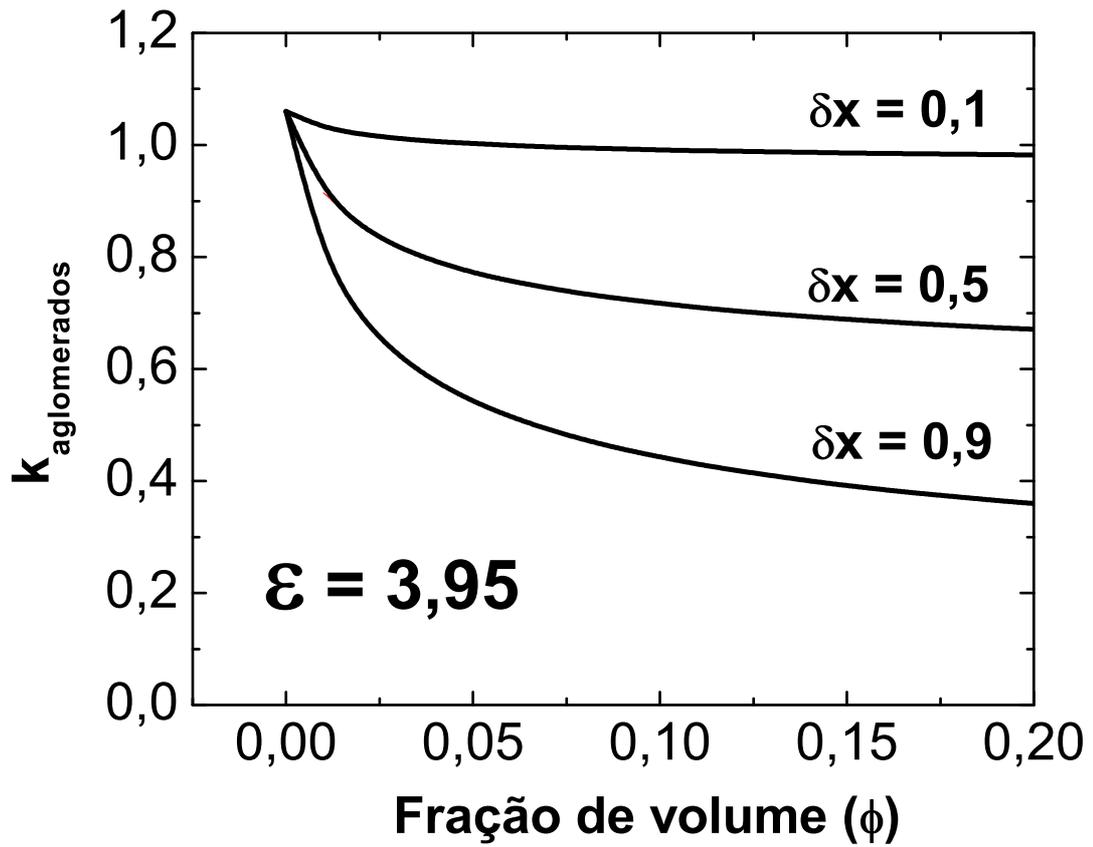


Figura 5.11: Constantes relativas de adsorção/dessorção ($k_{\text{aglomerados}}$) calculados usando o modelo de Zubarev-Iskakova para o tamanho médio dos aglomerados considerando diferentes proporções de sítios proibidos (δx).

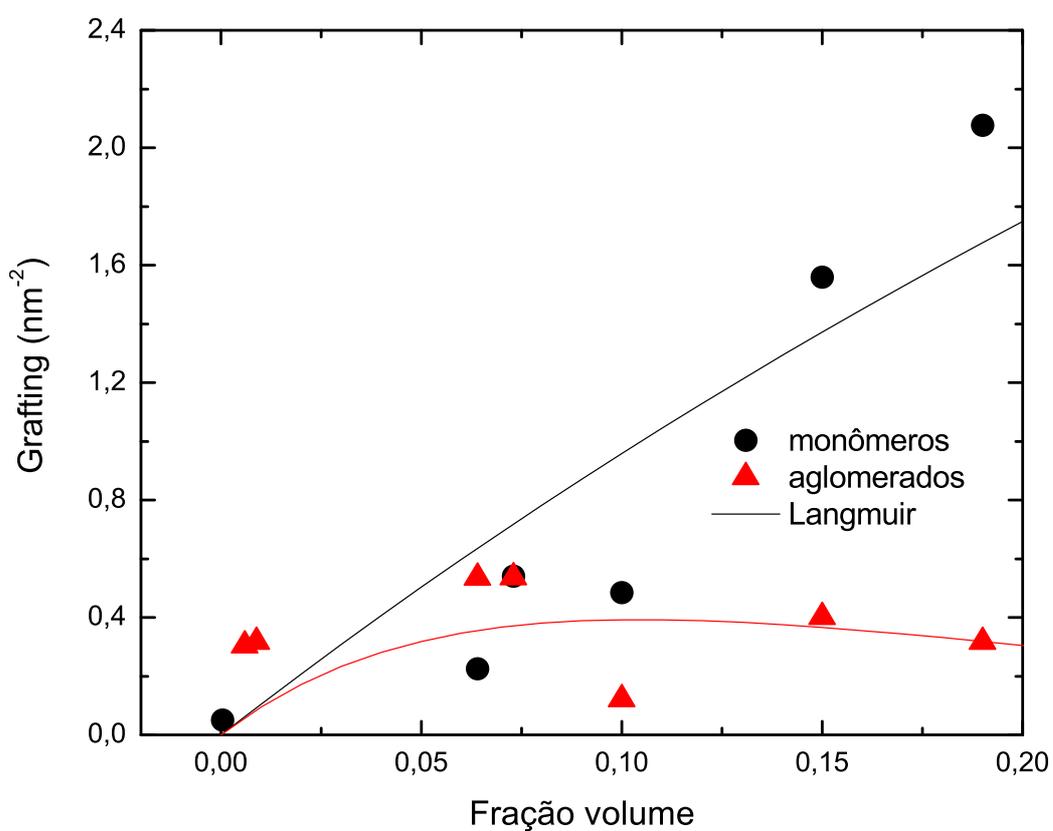


Figura 5.12: *Grafting* em função da fração de volume de nanopartículas. No quadro menor, a taxa de adsorção (k_{α}) é apresentada como uma função dessa fração de volume.

regiões proibidas, pode-se estimar $k_{aglomerados}$ como

$$k_{aglomerados} = k_{monomeros} \left(1 - \frac{Q-1}{Q} \delta x \right), \quad (5.7)$$

onde δx representa o percentual de sítios vazios proibidos devido à formação de aglomerados. A figura 5.11 mostra os $k_{aglomerados}$ calculados usando o modelo de Zubarev-Iskakova para o tamanho médio dos aglomerados considerando diferentes valores de δx . Note que, se δx é igual a zero (na ausência de efeitos de emaranhamento' ou sítios de superfície excluídos), $k_{aglomerados}$ é igual a $k_{monomeros}$, como esperado. Entretanto, se δx é diferente de zero, observa-se que $k_{aglomerados}$ decresce aumentando a fração de volume de nanopartículas. De fato, comparação entre resultados experimentais e modelos teóricos da literatura mostra somente uma concordância qualitativa (BENICIO et al., 2007) entre modelos teóricos e experimentais do tamanho médio dos aglomerados. Portanto, pode-se usar a seguinte expressão fenomenológica:

$$k_{aglomerados} = k_{monomeros} e^{-\alpha \phi}. \quad (5.8)$$

A linha sólida na figura 5.12 representa o melhor ajuste que mantém os mesmos parâmetros dos monômeros e permite que α seja ajustado, a partir de que se obtém $\alpha = 9.5 \pm 2.2$. Em ambos os casos, de nanopartículas isoladas e aglomerados, a dependência entre *grafting* e concentração tem sido satisfatoriamente explicada, embora tenhamos usando um modelo muito simples para explicar nossos dados. De fato, nossos valores de *grafting* são da mesma ordem que os reportados na literatura (CHEN et al., 2006). Pode-se notar que os valores de fração de volume nas tabelas não coincidem totalmente. A razão disso é que houve curvas obtidas das simulações cuja faixa de ξ obtida não incluía o valor experimental, o que pode ser explicado por efeitos não levados em conta no modelo, como efeitos hidrodinâmicos e de discretização. Além disso, a flutuação dos pontos experimentais é mais alta que os das simulações, o que indica que há fatores imprevisíveis e difíceis de serem levados em conta.

À medida que a concentração cresce, durante o processo de evaporação do solvente, o nível de aglomeração também cresce. Quanto mais aglomeradas estiverem as nanopartículas, mais instável estarão suas moléculas surfactantes, porque as camadas surfactantes estão comprimidas sobre outras. Então, em concentrações altas, essas moléculas têm grande probabilidade de migrar de nanopartículas aglomeradas para as isoladas. Essa situação é ilustrada na figura 5.13. Quando um par de nanopartículas se aproxima o suficiente para que suas camadas surfactantes fiquem em contato, as moléculas adsorvidas saem de sua estabilidade prévia e tendem a se desprender das superfícies das nanopartículas. Como as cabeças polares das moléculas desprendidas são repelidas pelo solvente apolar, essas moléculas adsorverão na superfície das nanopartículas isoladas assim que encontrem uma. Também é possível, embora talvez menos provável, que essas moléculas readsorvam nas superfícies das nanopartículas aglomeradas, mas longe das regiões onde as camadas surfactantes estão em contato.

As curvas $D_{sup-sup} \times \xi$ na fig. 5.7 mostram outro comportamento interessante: a altos *graftings*, todas as curvas convergem para mesmo valor, enquanto que, para mais baixos *graftings*, elas parecem ser dependentes da concentração. O fato de que $D_{sup-sup}$ não varia coerentemente quando o *grafting* está abaixo de $1 \times 10^{17} m^{-2}$ indica que a repulsão estérica é irrelevante nesse limite, de modo que interações atrativas (magnética e de van der Waals) dominam. Pode ser notado que, para baixo *grafting*, as nanopartículas se aproximam mais a baixas concentrações.

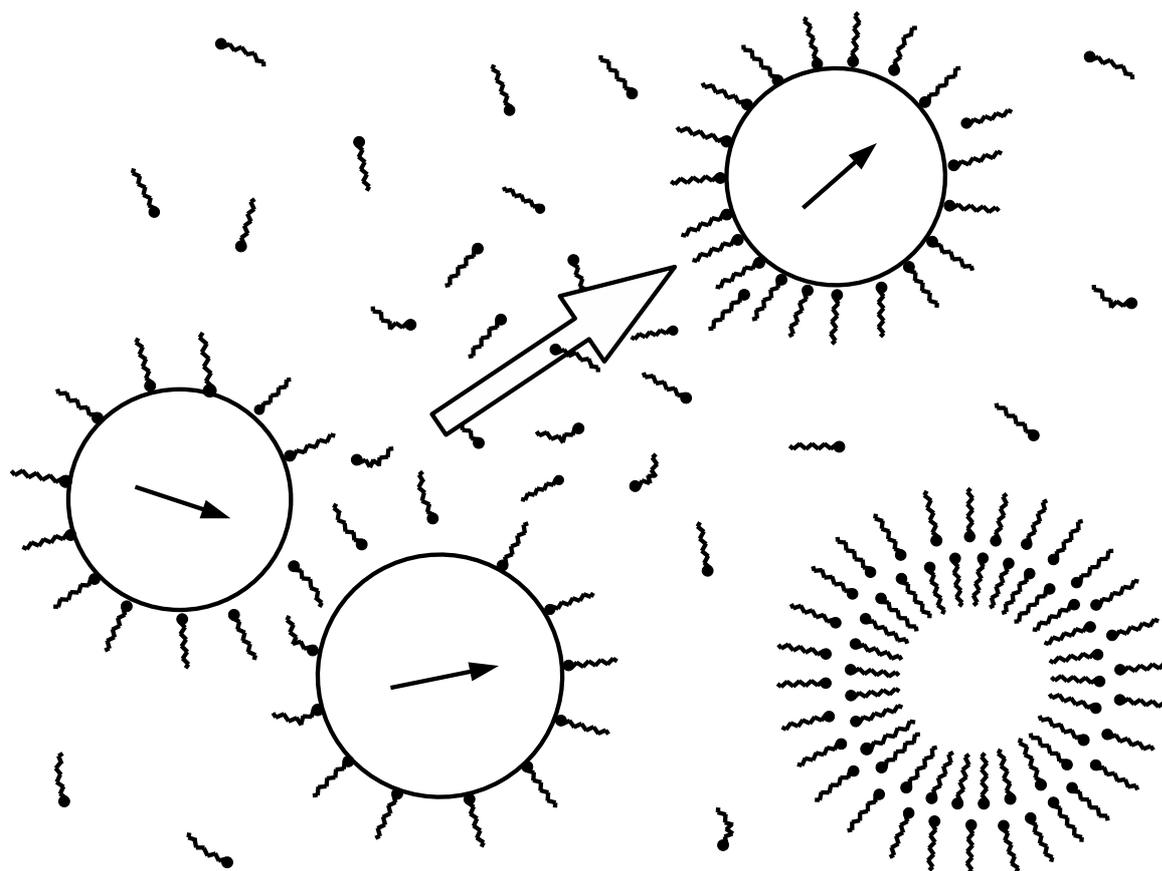


Figura 5.13: Representação esquemática de moléculas do surfactante anfifílico migrando de um dímero em direção a um monômero. A estrutura no canto inferior representa uma micela formada por moléculas anfifílicas que não se adsorveram nas superfícies das nanopartículas.

Isso pode ser entendido se se entender que nanopartículas de um dímero podem se aproximar mais se não há outras nanopartículas na vizinhança puxando-as. Quanto mais perto estiverem as outras nanopartículas, maior será a tendência das nanopartículas do par de se separarem. Um comportamento similar foi observado experimentalmente por Elói e colaboradores (ELÓI et al., 2005). No limite de alto *grafting*, a repulsão estérica é muito alta, de modo que as nanopartículas de cada par ficam tão separadas que as interações atrativas não são relevantes o bastante para causar esse efeito.

5.1.5 Análise da estrutura dos aglomerados

Como mostrado, aglomerados influenciam as propriedades de um fluido magnético de forma decisiva. Para se entender melhor o processo de aglomeração, algumas simulações do sistema foram refeitas utilizando apenas o *grafting* baixo de $\xi = 1 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$, e calculando outras grandezas mais diretamente relacionadas aos aglomerados. As simulações foram feitas para ambos os casos $B = 0$ e $B = 0.3T$. Um bom ponto de partida para a análise dos aglomerados é o cálculo do Q médio (\overline{Q}), que se refere à *média do número de nanopartículas aglomeradas, tomada sobre todos os aglomerados*. Para esse propósito, considera-se cada nanopartícula isolada como um *aglomerado de uma só nanopartícula*. A figura 5.14 mostra \overline{Q} em função da dispersão (σ) para quatro frações de volume. A análise dessa figura sugere que não há diferença significativa entre as curvas para campo nulo e para um campo magnético aplicado de $0,3T$. O decréscimo em \overline{Q} com σ crescente pode ser entendido como reflexo do fato de que nanopartículas de diâmetros similares são mais prováveis de se aglomerarem entre si. Essa tendência também foi investigada pelo cálculo de σ_{agl}^{rel} , apresentada na seção 4.3.4.5. A figura 5.15 mostra que o valor dessa grandeza foi sempre menor que 1 para o campo de $0.3T$ (as curvas para campo nulo apresentaram exatamente o mesmo comportamento). Os valores obtidos de σ_{agl}^{rel} foram sempre mais baixos que 1, o que significa que nanopartículas pequenas (grandes) tem maior probabilidade de formarem aglomerados com outras igualmente pequenas (grandes). Nota-se que σ_{agl}^{rel} é levemente crescente com σ , o que pode ser entendido usando o fato de que nanopartículas de diâmetros similares têm menos probabilidade de se encontrarem em sistemas com alta dispersão nos valores de diâmetro.

A tendência de uma nanopartícula aglomerar preferencialmente com outra de diâmetro similar é um caso particular da dedução de que partículas tendem a ser mais atraídas por outras com propriedades similares. É por isso que moléculas polares são solúveis num solvente polar, enquanto moléculas apolares são solúveis em solventes apolares. Existem poucas exceções à regra da atração entre partículas semelhantes, como é o caso de partículas carregadas, que são atraídas a partículas de carga oposta (embora sejam também semelhantes no sentido de serem carregadas).

No nosso sistema, há um efeito adicional que garante que σ_{agl}^{rel} seja menor que 1: nanopartículas maiores têm mais probabilidade de se aglomerarem que as pequenas, independentemente de formarem aglomerados com nanopartículas grandes ou pequenas. Para qualquer nanopartícula dada, as atrações magnética e de van der Waals para um nanopartícula grande serão sempre maiores que as mesmas atrações para uma nanopartícula pequena. Para confirmar esse fato, foram levantadas curvas de D_{agl}^{rel} , apresentado na seção 4.3.4.5, e que representa o diâmetro médio das nanopartículas aglomeradas dividido pelo diâmetro médio sobre todas as nanopartículas. A figura 5.16 mostra curvas de D_{agl}^{rel} em função de σ . O valor sempre maior que 1 confirma que

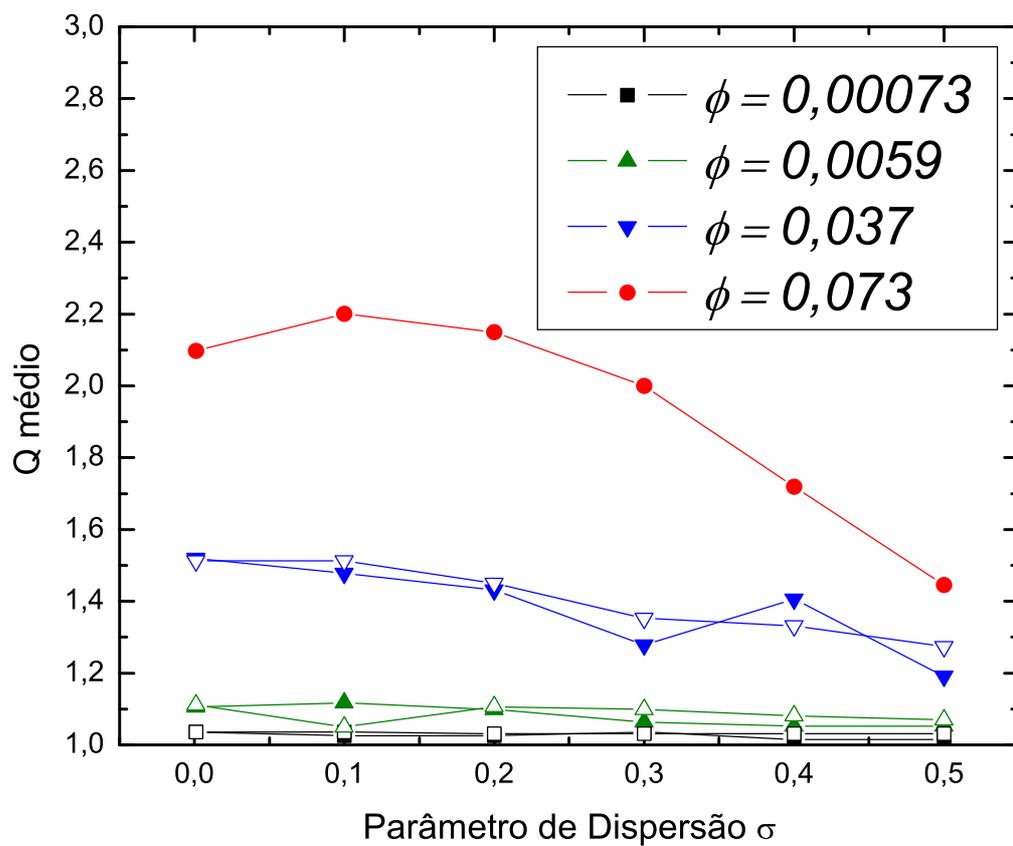


Figura 5.14: $\overline{Q} \times \sigma$ para quatro frações de volume. Os símbolos preenchidos são para um campo magnético aplicado $B = 0,3T$, e os não-preenchidos são para campo nulo.

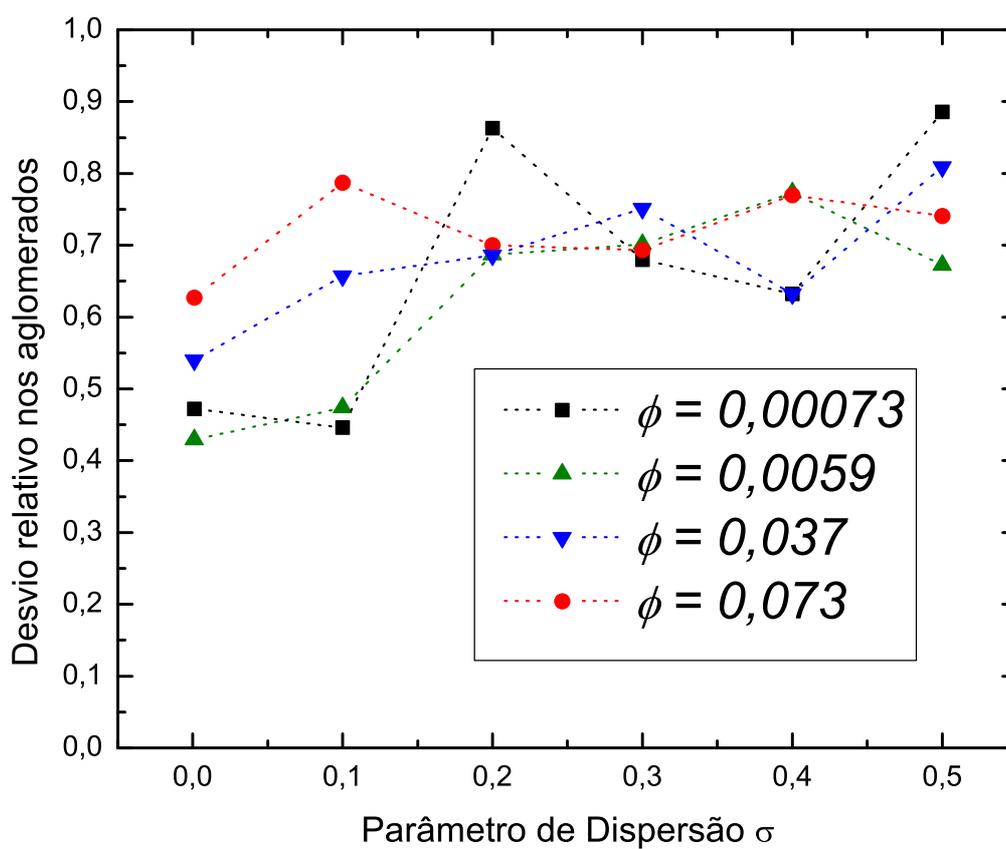


Figura 5.15: $\sigma_{agl}^{rel} \times \sigma$ para quatro frações de volume, e um campo magnético aplicado de 0,3T.

nanopartículas maiores são mais fáceis de aglomerar que as pequenas. É claro nos gráficos que D_{agl}^{rel} cresce com σ crescente, e que esse efeito é mais pronunciado em concentrações mais baixas, provavelmente porque as nanopartículas pequenas são muito menos prováveis de aglomerarem que as grandes nessa situação. É como se as nanopartículas pequenas se tornassem “invisíveis” em concentrações mais baixas, por causa de sua fraca interação com outras nanopartículas.

Com o objetivo de analisar a distribuição das nanopartículas nos aglomerados em função de seus diâmetros, foi calculado o coeficiente de correlação de Pearson entre os diâmetros das nanopartículas aglomeradas e as respectivas distâncias aos centros geométricos dos aglomerados. Sejam $(D_1, D_2, D_3, \dots, D_N)$ os diâmetros das N nanopartículas do sistema, e $(C_1, C_2, C_3, \dots, C_N)$ as distâncias respectivas ao centro geométrico do aglomerado correspondente. Então, o coeficiente de correlação de Pearson entre D 's e C 's pode ser definido como

$$R(D, C) = \frac{\sum_{i=1}^N d_i r_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^N d_i^2 \sum_{i=1}^N r_i^2}}, \quad (5.9)$$

onde as variáveis d_i e r_i referem-se aos desvios da *média*, isto é, $d_i = D_i - D_{medio}$ e $r_i = R_i - R_{medio}$ para cada i . $R(D, C)$ pode variar entre -1 e 1 . Se seu valor é negativo, isso significa que nanopartículas grandes tendem a estar mais próximas dos centros geométricos dos aglomerados. Se seu valor é positivo, elas tendem a estar nas extremidades. A figura 5.17 mostra $R(D, C)$ para a fração de volume considerada neste trabalho. Para a fração de volume mais baixa, não foi observada nenhuma correlação, nem positiva nem negativa. Para as concentrações intermediárias, a correlação variou de uma maneira não-coerente, o que pode ser explicado pela rara ocorrência de aglomerados naquelas concentrações. Para a concentração mais alta, onde o nível de aglomeração é mais significativa, um comportamento coerente pode ser observado, com correlação negativa tendendo a decrescer com dispersão crescente. Isso significa que nanopartículas maiores tendem a estar no centro dos aglomerados. Esse resultado é uma confirmação da conclusão de Kantorovich e colaboradores (KANTOROVICH; IVANOV, 2002) para um sistema bidisperso. Eles estudaram a topologia de agregados, através de cálculos teóricos, e mostraram que a configuração mais favorável para uma cadeia é aquela com as nanopartículas maiores no meio da cadeia e as pequenas nas extremidades. Curiosamente, essa configuração é observada em aglomerados de partículas de magnetita dentro de bactérias magnetotáticas (LINS et al., 2000; FLIES et al., 2005; WINKLHOFER et al., 2007; ALPHANDERY et al., 2008), como ilustrado na figura 5.18. Essas bactérias se orientam no campo magnético terrestre através desses aglomerados.

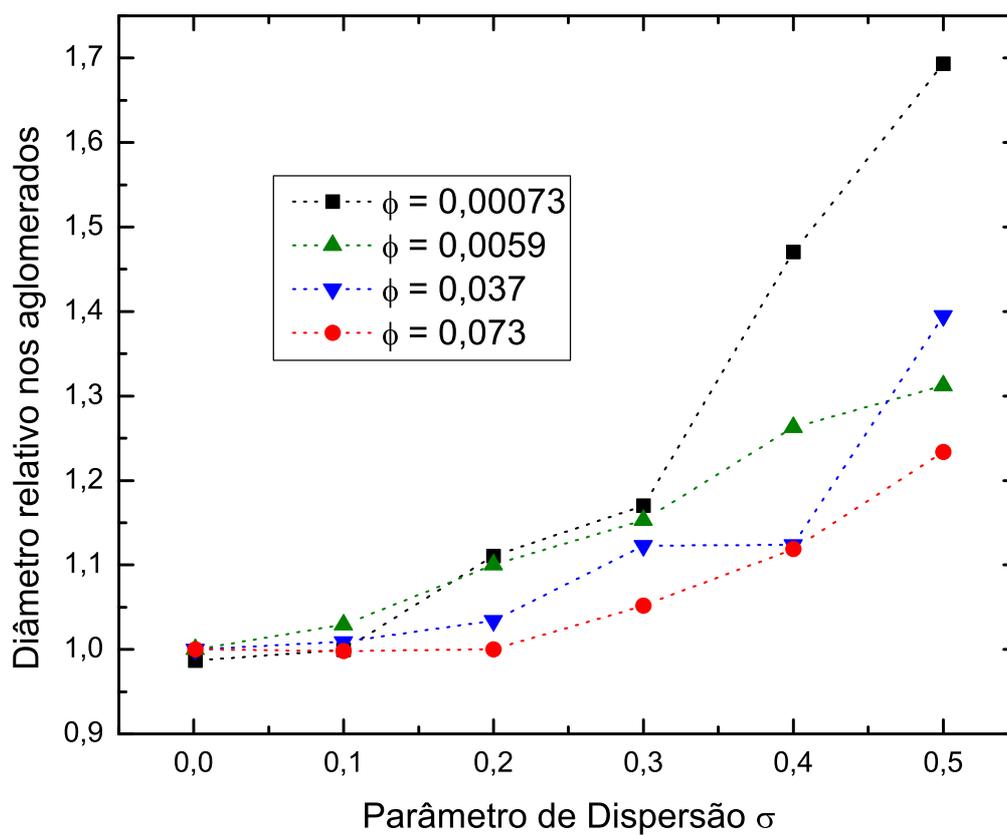


Figura 5.16: $D_{agl}^{rel} \times \sigma$ para quatro frações de volume e um campo magnético aplicado de 0,3T.

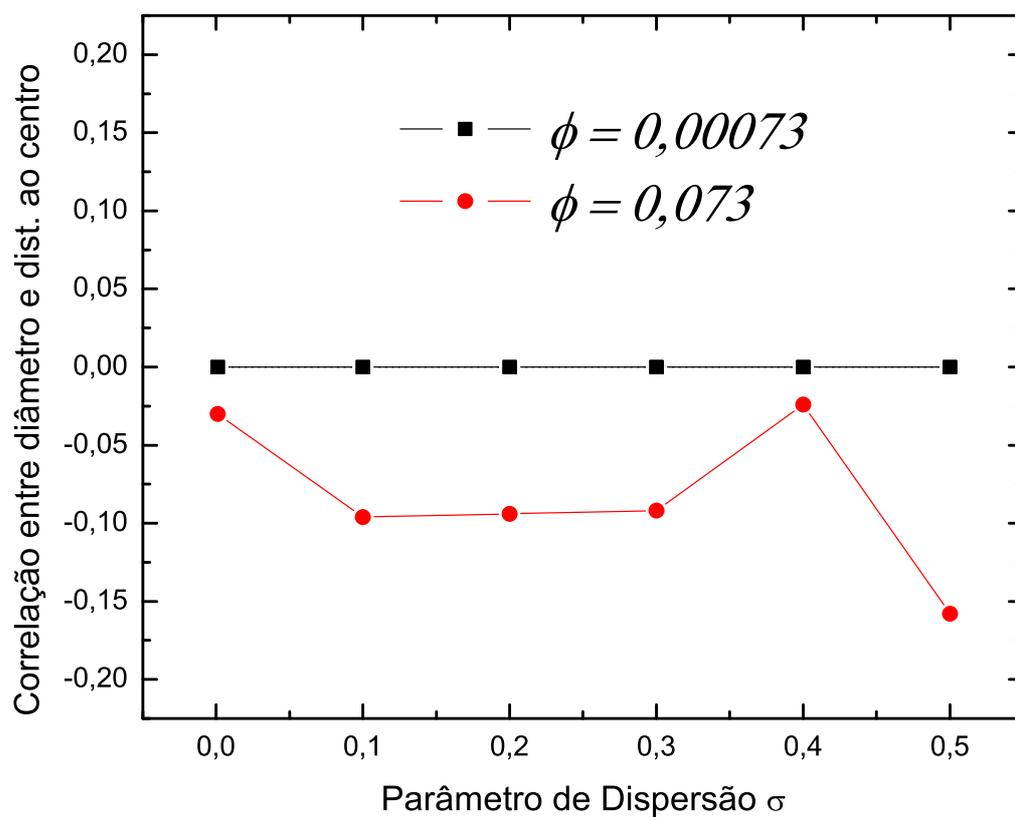


Figura 5.17: Coeficiente de Pearson para a correlação entre diâmetros e distâncias aos centros dos aglomerados $(R(D, C)) \times \sigma$ para duas frações de volume e um campo magnético aplicado de $0,3T$.

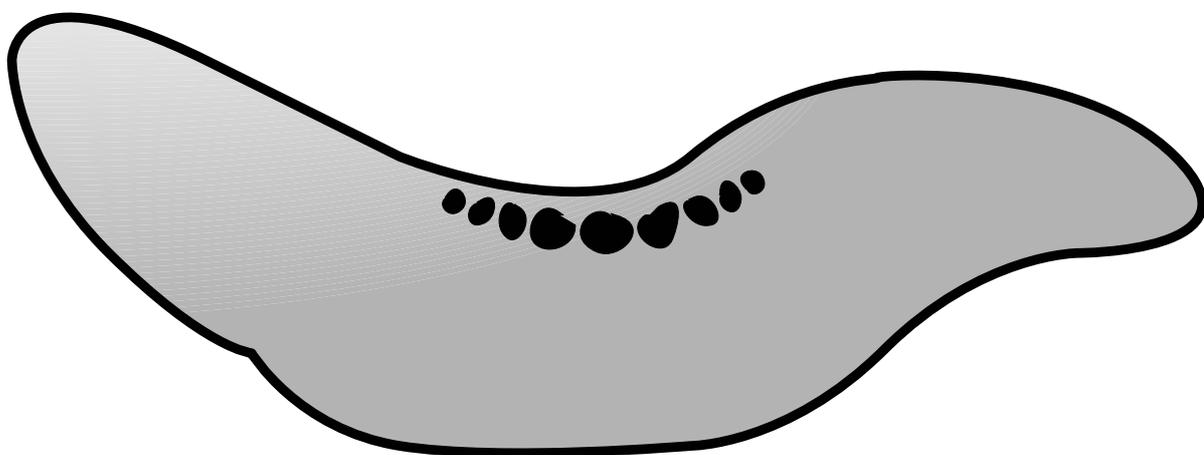


Figura 5.18: Ilustração de uma bactéria magnética. Ela se orienta no campo magnético da Terra através da cadeia de partículas magnéticas dentro dela. Pode-se notar que partículas maiores estão no meio da cadeia, enquanto nanopartículas pequenas estão nas extremidades.

5.2 Fluido magnético biocompatível

5.2.1 Sistema simulado

O sistema iônico-surfactado simulado se baseia numa amostra real de fluido magnético (BAKUZIS, 2009) composto de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) dispersas em solução aquosa de $NaCl$ a $0,15 mol/l$, surfactadas com moléculas de **ácido tartárico**, de fórmula básica $C_4H_6O_6$. As nanopartículas seguem uma distribuição log-normal com diâmetro modal $\bar{D} = 7,17 nm$ e parâmetro de dispersão $\sigma = 0,24$, conforme mostrado na figura 5.19. A estrutura da molécula de ácido tartárico é $HOOC - CH(OH) - CH(OH) - COOH$, cuja geometria foi obtida utilizando-se um modelo simples de potencial de pares que forneceu um comprimento de $0,55 nm$. As frações de volume (ϕ) consideradas foram $0,0012$, $0,0016$, $0,0024$, $0,0032$, e $0,0048$, para as quais há estimativas experimentais de Q médio (BAKUZIS, 2009) (\bar{Q}), feitas pelo Prof. Dr. Andris Bakuzis e colaboradores, através de medidas de transmissividade. Foram utilizados dois valores de constante de Hamaker, $5 \times 10^{-20} J$ e $20 \times 10^{-20} J$, correspondentes aproximadamente aos limites de nossas estimativas teóricas. As simulações foram feitas para campo nulo e campo de $0,1 T$. A tabela 5.6 resume os valores dos parâmetros utilizados nas simulações. Os valores do potencial ψ_0 nas superfícies das nanopartículas (equivalente ao "potencial zeta") e da densidade de carga ζ estão vinculados ao *grafting* ξ , ao diâmetro D e à espessura da camada surfactante δ , conforme mostrado no capítulo sobre o modelo de interação. A tabela 5.7 mostra esses valores para alguns *graftings*, considerando $\bar{D} = 7,17 nm$ (diâmetro modal) e $\delta = 0,55 nm$. Os valores de ψ_0 estão dentro ou próximos de faixas observadas experimentalmente (ZIOLO, 2002; HODENIUS et al., 2008) (tipicamente entre $20 mV$ e $85 mV$), com exceção do sistema de *grafting* mais alto, em que é levemente acima do que se observa. O mesmo ocorre para ζ , cuja ordem de grandeza geralmente observada é de $0,1 Cm^{-2}$ (SCHERER; FIGUEIREDO NETO, 2005), chegando facilmente a $0,3 Cm^{-2}$ (TOMBÁ CZ et al., 2008).

5.2.2 Parâmetros de simulação

Os testes de convergência foram realizados tais quais descritos na seção 5.1.3, com os parâmetros mostrados na tabela 5.8. Os critérios de convergência utilizados foram mais rigorosos porque a curva de energia do sistema iônico-surfactado varia de forma mais complexa, tendo uma região transiente maior, como pode ser visto na figura 5.3, que mostra a energia total em função do número de iterações realizados para $A = 5 \times 10^{-20} J$ e $\xi = 1 \times 10^{17} m^{-2}$, e dois valores de fração de volume. Isso significa que precisamos descartar um número maior de configurações iniciais, por representarem o processo de termalização. Por isso, o número mínimo de iterações de preparação ($N_{I_{prep}}$) foi aumentado para 500.000 , o número máximo de iterações ($N_{I_{max}}$) passou para $3.000.000$ e o número mínimo de iterações da amostra ($N_{I_{amost}}$) utilizado agora foi 500.000 . Baseado em alguns testes preliminares, notou-se que a curva de energia aparentava ainda estar em queda sistemática, mesmo quando já satisfazia os critérios de convergência utilizados na simulação do fluido magnético surfactado. Isso sugere que aqueles critérios não são suficientes, e só não causaram problemas nas simulações anteriores porque o período de estabilização da energia se mostrou bem menor naquele caso, de modo que o sistema já estava em equilíbrio no momento em que os testes de convergência começaram. Para as novas simulações, do ferrofluido biocom-

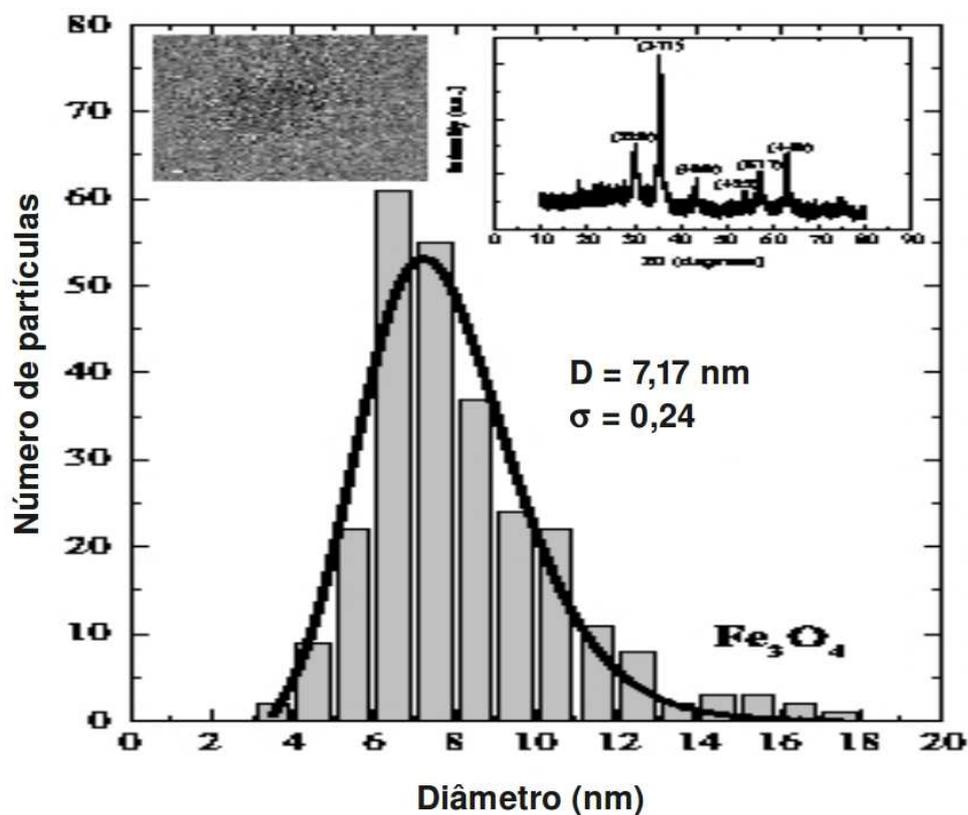


Figura 5.19: Histograma dos diâmetros do fluido magnético biocompatível (BAKUZIS, 2009). Na parte superior esquerda, apresenta-se uma foto de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. À direita, é mostrado um difratograma de raios-X das nanopartículas, que comprova que são nanopartículas de magnetita.

Tabela 5.6: Valores estimados para os parâmetros do sistema de referência e utilizados nas simulações do sistema de nanopartículas de magnetita recobertas por ácido tartárico.

Parâmetro	Valor
Fração de volume - ϕ	0,0012 \rightarrow 0,0048
Diâmetro modal - \bar{D}	7,17 nm
Dispersão dos diâmetros - σ	0,24
Espessura da camada surfactante - δ	0,55 nm
Magnetização do sólido (Fe_3O_4) - M_{sol} .	$4,71 \times 10^5$ A/m
Constante de Hamaker - A	$(5 ; 20) \times 10^{-20}$ J
<i>Grafting</i> - ξ	$(0,05 \rightarrow 5) \times 10^{18}$ m ⁻²
Potencial superficial - ψ_0	variável
Densidade de carga - ς	variável
Raio de Debye - r_D	1,1 nm
Permissividade elétrica - ϵ	$7,09 \cdot 10^{-10}$ C ² /Nm ²
Permeabilidade magnética - μ	1,26 N/A ²
Concentração de íons na solução - ρ	$9,03 \times 10^{25}$ m ⁻³ (0,15 mol/ℓ).
Temperatura - T	300 K
Campo magnético externo - B	0 e 0,1 T

Tabela 5.7: Valores de alguns parâmetros vinculados aos valores de *grafting* utilizados, utilizando um valor de concentração iônica de 0,15 mol/L, ou seja, $9,03 \times 10^{25}$ íons/m³. Parâmetros utilizados: $D = 7,17$ nm e $\delta = 0,55$ nm.

<i>Grafting</i> ξ (nm ⁻² = 10 ¹⁸ m ⁻²)	Potencial sup. ψ_0 (V)	Dens. sup. carga ς (C/m ²)
0.1	-0,013	-0,012
0.5	-0,056	-0,060
1	-0,087	-0,12
5	-0,17	-0,60

Tabela 5.8: Parâmetros de simulação utilizados para o sistema biocompatível.

Parâmetro	Valor
Núm. mín. de partículas - N_P	200
Compr.-alvo dos lados da caixa - L	150 nm
Núm. mín. de iters. de termal. (prep.) - $N_{I_{prep}}$	500.000
Núm. máx. de iters. - $N_{I_{max}}$	3.000.000
Núm. mín. de iters. da amostr. - $N_{I_{amost}}$	500.000
Núm. de iters. a cada chec. de conv. - N_{checa}	50.000
Var. de en. máx. p/ iníc. da amostr. - ΔE_{inic}	0,05
Var. de en. máx. p/ final. da amostr. - ΔE_{fim}	0,005
Aceitação-alvo - A_{alvo}	0,5 (50%)
Varição de posição inicial - dr_{inic}	0,1 nm
Varição angular polar inicial - $d\theta_{inic}$	0,017 (rad)
Varição angular azimutal inicial - $d\phi_{inic}$	0,034 (rad)
Raio de corte da energia - r_{corte}	150 nm
Distância intersuperficial mínima - s_{min}	0,3 nm

patível, foi necessário “apertar” os critérios de convergência, abaixando os valores das energias mínimas exigida para início e finalização da amostragem, ΔE_{inic} e ΔE_{fim} , cujos valores foram agora fixados em 0,05 e 0,005. Além disso, o número de iterações passados a cada checagem da convergência foi aumentado, para $N_{checa} = 50.000$, o que permite que o sistema tenha mais tempo para fugir de eventuais mínimos locais de energia.

5.2.3 Resultados

5.2.3.1 Q médio

A figura 5.21 mostra os pontos de \bar{Q} em função de ϕ dessas simulações, para os dois valores de A e de B utilizados. Em cada gráfico, há pontos correspondentes a cinco valores de *grafting*, deliberadamente escolhidos com grande diferença de ordem de grandeza entre eles, por não ser possível saber previamente em que faixa o balanço entre interações repulsivas e atrativas será melhor observado.

Coincidentemente, para a maioria dos valores de *grafting*, o Q médio obtido pelas simulações ficou ou muito próximo de 1, ou muito próximo de 2. A aplicação de campo magnético praticamente não alterou os dados das simulações. Como o campo magnético não altera decisivamente os resultados das simulações, nossa análise irá se restringir os gráficos com campo nulo. Para $A = 5 \times 10^{-20} J$, os pontos com $\xi \leq 0,1 \text{ nm}^{-2}$ ficaram todos por volta de $\bar{Q} = 2$, enquanto aqueles correspondentes a $\xi \geq 0,5 \text{ nm}^{-2}$ ficaram por volta de $\bar{Q} = 1$. Como o *grafting* determina tanto a repulsão estérica quando a iônica em nosso modelo, esses dados indicam uma mudança de um regime em que as energias de repulsão estérica e iônica são pouco relevantes para um regime em que essas repulsões são determinantes para manter as nanopartículas afastadas. Então, tomando

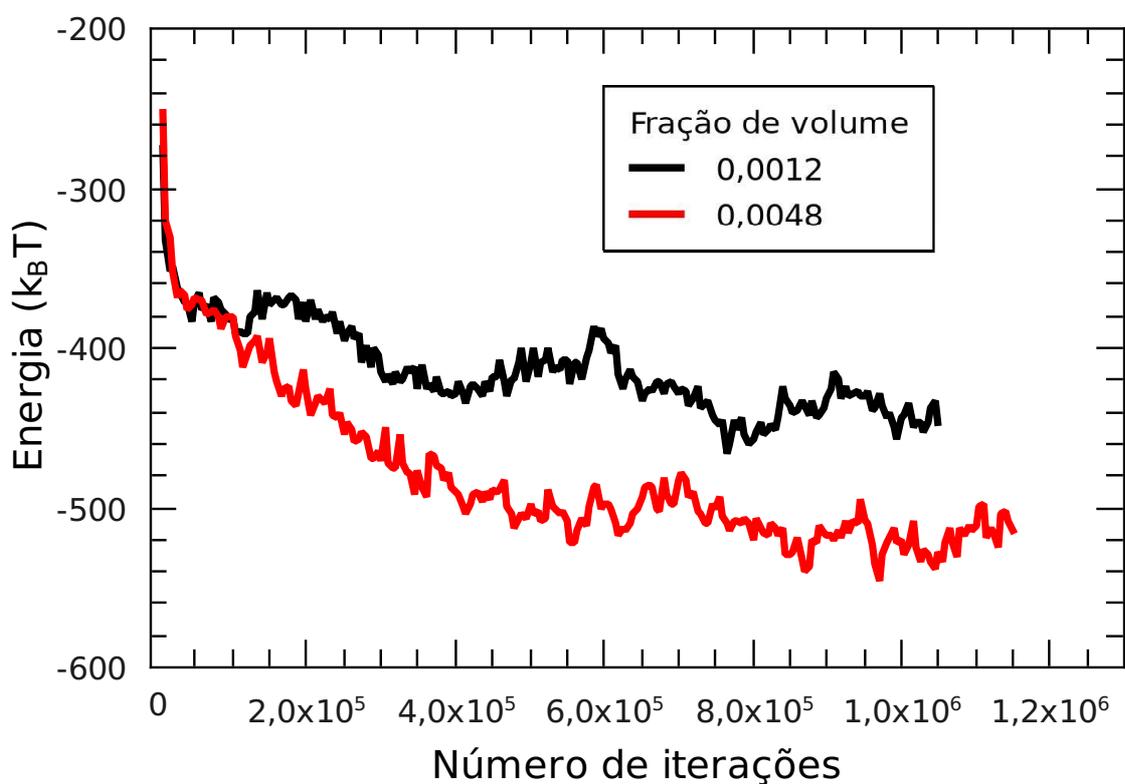


Figura 5.20: Energia total em função do número de iterações, para o sistema biocompatível, com as constantes de Hamaker $A = 5 \times 10^{-20} J$ e $\xi = 1 \times 10^{17} m^{-2}$, e frações de volume $\phi = 0,0012$ e $\phi = 0,0048$.

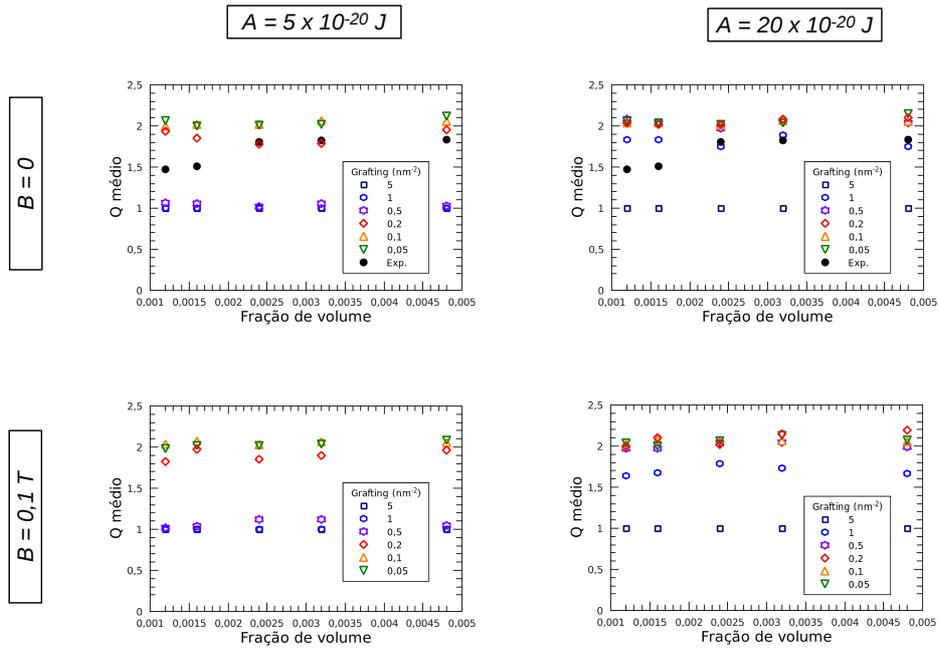


Figura 5.21: Q médio \times fração de volume, para $A = 5 \times 10^{-20} J$ e $B = 0$ (à esquerda, na parte de cima); $A = 20 \times 10^{-20} J$ e $B = 0$ (à direita, na parte de cima); $A = 5 \times 10^{-20} J$ e $B = 0,1 T$ (à esquerda, na parte de baixo); e $A = 20 \times 10^{-20} J$ e $B = 0,1 T$ (à direita, na parte de baixo). Nos dois gráficos de cima, círculos negros preenchidos representam os pontos experimentais (BAKUZIS, 2009). Os demais pontos representam os pontos obtidos através da simulação: quadrados azuis marinho são para $\xi = 5 \text{ nm}^{-2}$, hexágonos azuis claros para $\xi = 1 \text{ nm}^{-2}$, estrelas violetas para $\xi = 0,5 \text{ nm}^{-2}$, losangos vermelhos para $\xi = 0,2 \text{ nm}^{-2}$, triângulos alaranjados com ponta para cima para $\xi = 0,1 \text{ nm}^{-2}$, e triângulos verdes com ponta para baixo para $\xi = 0,05 \text{ nm}^{-2}$.

Tabela 5.9: Frações de monômeros, dímeros e aglomerados com mais que duas nanopartículas, além do \overline{Q} , para $\xi = 0,5 \text{ nm}^{-2}$ e $\xi = 0,1 \text{ nm}^{-2}$, para as simulações com $A = 5 \times 10^{-20} \text{ J}$ e $\phi = 0,0012$.

$\xi = 0,1 \text{ nm}^{-2}$				
ϕ	f_{mon}	f_{dim}	$f_{agl} (\%)$	\overline{Q}
0,0012	0,195	0,360	0,445	2,00
0,0016	0,177	0,369	0,424	2,02
0,0024	0,191	0,329	0,480	2,02
0,0032	0,172	0,345	0,483	2,07
0,0048	0,183	0,381	0,436	2,05
$\xi = 0,5 \text{ nm}^{-2}$				
ϕ	f_{mon}	f_{dim}	$f_{agl} (\%)$	\overline{Q}
0,0012	0,883	0,117	0	1,06
0,0016	0,903	0,0943	0,00234	1,05
0,0024	0,959	0,0408	0	1,02
0,0032	0,915	0,0600	0,0250	1,05
0,0048	0,943	0,0562	0,000961	1,03

como base o gráfico referente a $A = 5 \times 10^{-20} \text{ J}$ e campo nulo da figura 5.21, observa-se que os valores de \overline{Q} experimentais ficaram todos muito próximos dos pontos das simulações com $\xi = 2 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$ ($0,2 \text{ nm}^{-2}$), valor que pode ser tomado como o *grafting* que melhor representa o sistema testado experimentalmente, entre os simulados. Alternativamente, fazendo a mesma análise $A = 20 \times 10^{-20} \text{ J}$, escolheríamos nossa estimativa para o *grafting* que melhor representa o experimento como $1 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ (1 nm^{-2}). Portanto, um aumento de 300% na constante de Hamaker faz nossa estimativa do *grafting* aumentar de $0,2 \text{ nm}^{-2}$ para 1 nm^{-2} , o que sugere que o *grafting* do sistema esteja no intervalo entre $0,2 \text{ nm}^{-2}$ e 1 nm^{-2} . A maioria dos valores estimados para o sistema surfactado estão nesse intervalo, como pode ser visto nas tabelas 5.4 e 5.5. Isso sugere que o *grafting* seja decisivamente influenciado pela concentração de nanopartículas, tal qual é descrito pelo modelo de Langmuir para a dinâmica de adsorção, em associação com o modelo de Zubarev e Iskakova para a aglomeração a campo nulo. Entretanto, será necessário estender a comparação entre experimento e simulação a concentrações maiores, para que se possa verificar a validade desses modelos também para os fluidos magnéticos iônico-surfactados.

O valor de \overline{Q} médio muito próximo de 2 sugere um processo de dimerização geral das nanopartículas. Uma análise mais detalhada mostra que realmente os dímeros são o tipo de aglomerado mais frequente nos sistemas a baixo *grafting*, embora o número de monômeros e de aglomerados com mais de duas nanopartículas permaneça alto, como mostrado na figura 5.22, para as simulações com $A = 5 \times 10^{-20} \text{ J}$, $\phi = 0,0012$, e dois *graftings*: $\xi = 0,5 \text{ nm}^{-2}$, para o qual os monômeros são fortemente predominantes, e $\xi = 0,1 \text{ nm}^{-2}$, para o qual os dímeros prevalecem. Para as demais concentrações simuladas, a proporção de monômeros, dímeros e aglomerados permanece inalterada, como mostrado na tabela 5.9.

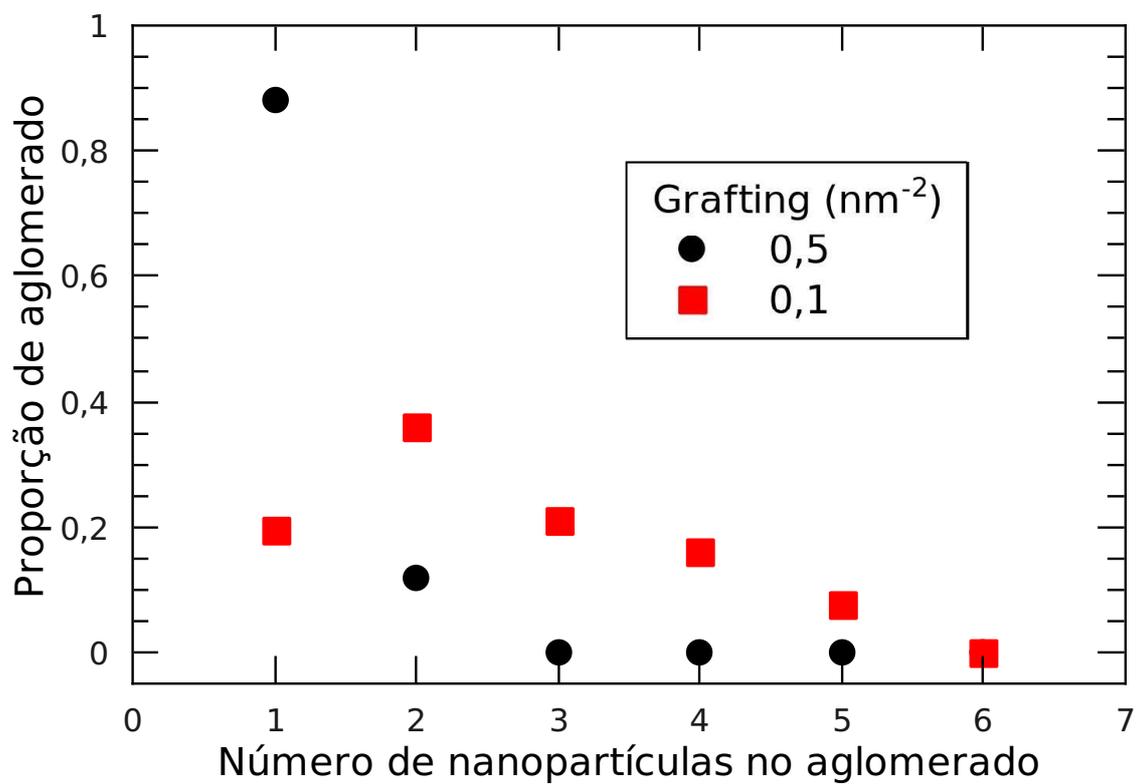


Figura 5.22: Proporções de monômeros e aglomerados com duas, três, quatro, etc., nanopartículas, para $\xi = 0,5 \text{ nm}^{-2}$ (círculos negros) e $\xi = 0,1 \text{ nm}^{-2}$ (quadrados vermelhos), para as simulações com $A = 5 \times 10^{-20} \text{ J}$ e $\phi = 0,0012$.

5.2.3.2 Outras grandezas calculadas

A tabela 5.10 mostra algumas outras grandezas calculadas para o mesmo sistema: a distância $D_{sup-sup}$ entre superfícies de nanopartículas ligadas, e as grandezas já conhecidas D_{agl}^{rel} e σ_{agl}^{rel} . Os valores médios de $D_{sup-sup}$ são todos menores que $1,1 \text{ nm}$, o que significa que em geral as camadas surfactantes se sobrepuseram. A diferença mais notável entre os dois sistemas é que, para $\xi = 0,1 \text{ nm}^{-2}$, o diâmetro médio das nanopartículas ligadas é praticamente igual ao diâmetro médio geral, o que é deduzido pelo valor de $\overline{D}_{lig}/\overline{D}$ muito próximo de 1. Isso indica que, nesse sistema, nanopartículas grandes e pequenas se aglomeram com igual probabilidade. Para $\xi = 0,5 \text{ nm}^{-2}$, por outro lado, D_{agl}^{rel} é sistematicamente maior que 1, o que indica que as nanopartículas maiores estão se aglomerando mais que as pequenas. Isso pode ser explicado pelo fato de que só as maiores nanopartículas experimentam atrações magnética e/ou de van der Waals suficientes para se contraporem à forte repulsão estérica e/ou iônica. Isso pode explicar o porquê do desvio padrão dos diâmetros nos aglomerados ter se apresentado menor que no sistema como um todo. Entretanto, o mesmo fenômeno é observado para $\xi = 0,1 \text{ nm}^{-2}$, em que D_{agl}^{rel} é praticamente igual a 1. Isso mostra que essa tendência do desvio padrão não é apenas uma consequência de que as nanopartículas maiores se aglomeram mais.

Esse fato é explicado pela tendência de semelhantes atraírem semelhantes, que pode ser explicado da seguinte maneira (ISRAELACHVILI, 1992): de modo geral e simplificado, a interação de um certo tipo entre duas partículas pode ser expresso por uma quantidade A_1 , que é uma medida de alguma propriedade da partícula 1, multiplicada pela quantidade A_2 , equivalente à mesma propriedade para a partícula 2. Assim, a energia relacionada à essa interação entre elas é proporcional a $-A_1A_2$, onde o sinal negativo indica que quando maiores os valores de A_1 e A_2 , mais forte será a ligação entre essas partículas. Para simplificar, desconsideremos as inúmeras posições relativas entre 1 e 2, e consideremos que só existam duas distâncias possíveis entre elas, uma muito pequena e outra muito grande, definindo dois estados possíveis: *ligadas* e *não-interagentes*. Dito isso, se tivermos duas partículas iguais interagindo, essa energia será igual a $-A_1^2$ se ambas forem iguais à partícula 1, ou $-A_2^2$ se ambas forem iguais à 2. Para que esses dois pares de partículas iguais (“1-1” e “2-2”) se desfaçam e formem pares de partículas diferentes (“1-2” e “1-2”), a variação de energia deve ser $-2A_1A_2 - [-A_1^2 - A_2^2]$, que é igual a $A_1^2 + A_2^2 - 2A_1A_2$. Como a desigualdade $A_1^2 + A_2^2 > 2A_1A_2$ é sempre válida para A_1 e A_2 diferentes, essa variação de energia será sempre positiva, a partir do que se conclui que uma partícula se liga preferencialmente à outra igual a ela. Além disso, $A_1^2 + A_2^2$ será tão maior que $2A_1A_2$ quanto mais diferentes forem A_1 e A_2 , através do que se conclui também que, quanto mais parecidas forem duas partículas, maior a tendência delas aglomerarem entre si. Tanto a atração dipolar magnética quanto a atração de van der Waals são proporcionais aos tamanhos das nanopartículas interagentes, de modo que não é difícil associar A_1 e A_2 aos diâmetros das nanopartículas, quando todos os outros parâmetros envolvidos são constantes.

Uma função especialmente útil para se ter informação a respeito da distribuição espacial relativa das nanopartículas é a **função de correlação de pares**, que nada mais é que um histograma da distância entre os centros, computado sobre todos os pares das nanopartículas. Na figura 5.23, por exemplo, cujos dados foram tirados das simulações com $A = 5 \times 10^{-20} \text{ J}$ e $\xi = 0,1 \text{ nm}^{-2}$, nota-se que em todas as frações de volume consideradas há um pico entre 7 nm e 10 nm , o que indica que há um grande número de nanopartículas cujos centros estão separados por essas distâncias, formando dímeros ou aglomerados maiores. Aumentando o *grafting* para

Tabela 5.10: Distância superfície-superfície ($D_{sup-sup}$), diâmetro relativo D_{agl}^{rel} e desvio relativo σ_{agl}^{rel} . Simulações para $\xi = 0,1 \text{ nm}^{-2}$ e $\xi = 0,5 \text{ nm}^{-2}$, para as simulações com $A = 5 \times 10^{-20} \text{ J}$ e $\phi = 0,0012$.

$\xi = 0,1 \text{ nm}^{-2}$			
ϕ	$D_{sup-sup}$ (nm)	D_{agl}^{rel}	σ_{agl}^{rel}
0,0012	0,82	0,997	0,619
0,0016	0,88	0,992	0,606
0,0024	0,76	0,995	0,620
0,0032	0,86	0,974	0,597
0,0048	0,97	0,995	0,701
$\xi = 0,5 \text{ nm}^{-2}$			
ϕ	$D_{sup-sup}$ (nm)	D_{agl}^{rel}	σ_{agl}^{rel}
0,0012	0,77	1,159	0,640
0,0016	0,87	1,125	0,427
0,0024	0,43	1,265	0,745
0,0032	0,61	1,138	1,122
0,0048	1,01	1,213	0,883

$\xi = 0,5 \text{ nm}^{-2}$, observa-se uma maior homogeneidade dessa curva, como pode ser visto na figura 5.24, o que é explicado pela maior repulsão entre as nanopartículas, e pelo fato de que a repulsão iônica é *difusa*, ou seja, tem seu efeito muito mais espalhado que a repulsão estérica. Em todas as curvas, pode-se notar um crescimento geral a partir de 20 nm , o que pode ser facilmente entendido ao imaginar que essa distância define cascas esféricas concêntricas em volta de cada nanopartícula. O volume dessas cascas cresce com o raio, e é naturalmente esperado que existam muito mais nanopartículas dentro dos volumes maiores. Assim, existem muito mais nanopartículas separadas por uma distância de 100 nm que por 10 nm , como pode ser notado na figura 5.25, que mostra uma extensão dos dados da figura 5.23 a uma faixa de distância maior.

Esses gráficos das figuras 5.23 e 5.24 explicam o comportamento de \overline{Q} , pois o pico observado para o *grafting* menor é fruto do processo de dimerização. O fato de esse pico se dispersar com o aumento do *grafting* é fruto do aumento da distância entre as superfícies de vários pares de nanopartículas, o que causa a dissociação dos dímeros e demais aglomerados, explicando a diminuição de \overline{Q} .

Quanto à correlação negativa entre diâmetro e distância ao centro do aglomerado, observada anteriormente na simulação do ferrofluido surfactado, ela não foi observada para essas novas simulações de sistemas iônico-surfactados, talvez devido à baixa concentração de nanopartículas considerada, o que faz com que os aglomerados, em sua grande maioria, sejam muito pequenos para qualquer observação dessa ordem. De fato, a correlação observada foi desprezível, menor que o desvio padrão em todos os casos. Isso indica que a análise desse parâmetro em particular não é conclusiva nessas condições.

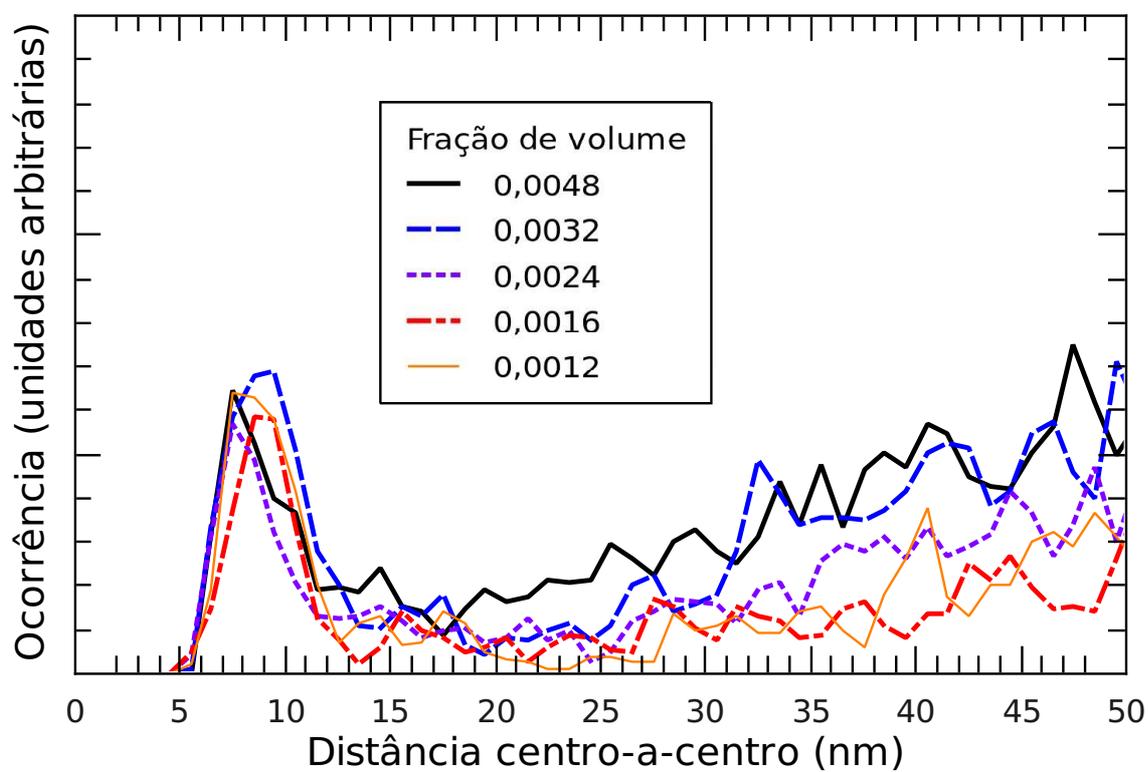


Figura 5.23: Função de correlação de pares para as nanopartículas do sistema com $A = 5 \times 10^{-20} J$, $\xi = 0,1 \text{ nm}^{-2}$, e frações de volume mostradas nas legendas.

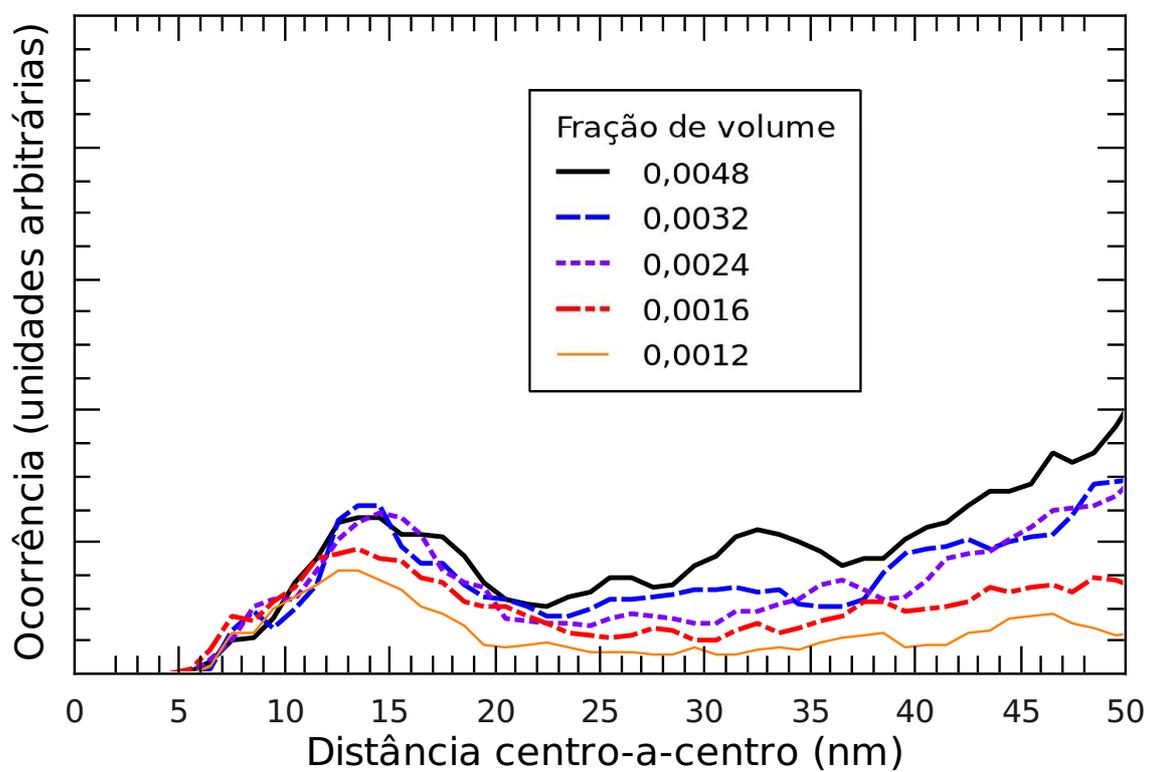


Figura 5.24: Função de correlação de pares para as nanopartículas do sistema com $A = 5 \times 10^{-20} J$, $\xi = 0,5 \text{ nm}^{-2}$, e frações de volume mostradas nas legendas.

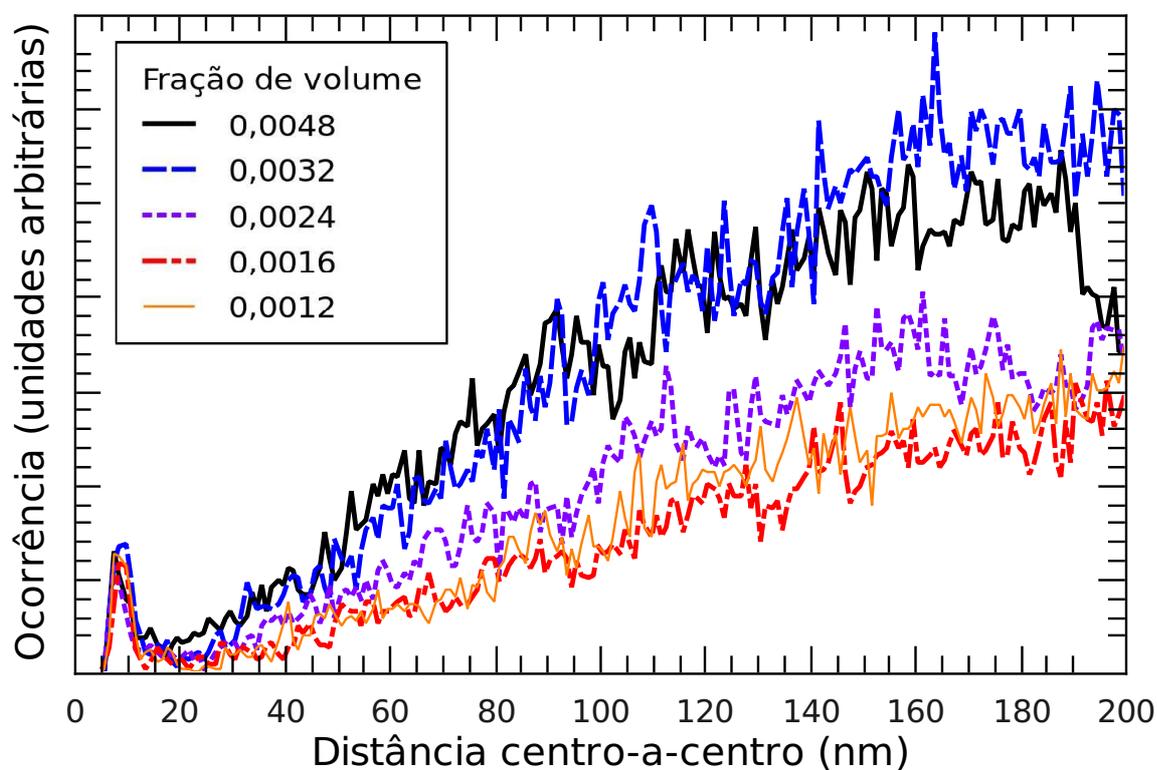


Figura 5.25: Função de correlação de pares para as nanopartículas do sistema com $A = 5 \times 10^{-20} J$, $\xi = 0,1 \text{ nm}^{-2}$, e frações de volume mostradas nas legendas.

5.3 Síntese do capítulo

Simulamos ferrofluidos surfactados, o tipo utilizado em diversas aplicações tecnológicas, e iônico-surfactados, voltados para aplicações biomédicas. As simulações do sistema surfactado foram inteiramente baseadas em amostras reais caracterizadas experimentalmente pelo nosso grupo, permitindo comparação da distância entre superfícies e do nível de aglomeração, entre resultados das simulações e dos experimentos. Através dessa comparação, estimamos o valor do *grafting* de nanopartículas isoladas e aglomeradas, em função da concentração de nanopartículas. Generalizamos o modelo de adsorção de Langmuir para sistema com aglomeração, levando em conta aspectos do modelo de aglomeração de nanopartículas de Zubarev e Iskakova. Através desse modelo generalizado, os pontos obtidos de *grafting* por concentração foram ajustados, permitindo-nos concluir uma migração de moléculas surfactantes das nanopartículas aglomeradas em direção às isoladas. Além disso, foi feita uma análise da estrutura dos aglomerados para o regime de baixo *grafting* e, portanto, alta aglomeração. Foi possível concluir que as nanopartículas maiores aglomeram mais que as menores, que nanopartículas aglomeram mais frequentemente com outras de diâmetros similares, e que as nanopartículas maiores tendem a ficar mais próximas ao centro dos aglomerados, configuração também notada em previsões teóricas e observações em bactérias magnetotáticas. As simulações dos fluidos magnéticos iônico-surfactados também foram direcionadas para permitir comparação com amostras reais caracterizadas experimentalmente. Através da comparação entre experimentos e simulações com diversos valores de constante de Hamaker e de *grafting*, estimamos os valores desses parâmetros, obtendo ordens de grandeza muito plausíveis, de acordo com medidas experimentais independentes. Tanto por medida explícita do número de monômeros, dímeros, trímeros, etc., e por função de correlação de pares, foi possível inferir que a aglomeração das nanopartículas é predominantemente em dímeros, o que pode ter efeitos importantes em propriedades macroscópicas do ferrofluido e, conseqüentemente, o seu uso em aplicações.

Capítulo 6

Conclusão

Através do método Monte Carlo utilizado, pode-se simular satisfatoriamente várias características de fluidos magnéticos surfactados (SKEFF NETO et al., 2005; GONÇALVES et al., 2005), voltados a aplicações tecnológicas, e iônico-surfactados (BAKUZIS, 2009), voltados a aplicações biomédicas. Foram incluídas as interações dipolar magnética, de van der Waals, estérica e iônica para os pares de nanopartículas, assim como a interação de cada uma delas com um campo magnético de origem externa. Alguns parâmetros necessários para as simulações, como a constante de Hamaker e o *grafting*, são de difícil acesso experimental, o que dificulta a validação das simulações. Por outro lado, ao se realizar várias simulações com valores diversos desses parâmetros, as simulações são úteis justamente na estimativa desses parâmetros. A concordância entre grandezas obtidas através das simulações e dos experimentos, para valores fisicamente plausíveis desses parâmetros, pode ser vista como um demonstrativo da validade do método.

Para que os sistemas fossem mais fielmente simulados através do algoritmo de Metropolis, os modelos de interação entre as nanopartículas foram revisados, tendo suas aproximações e validades discutidas. Através da integração da interação magnética sobre todo o volume de duas esferas de magnetização homogênea arbitrariamente orientadas, mostrou-se que o modelo dipolar é exato para esse sistema, não sendo necessário incluir termos de ordem superior. A fim de se determinar a intensidade da interação de van der Waals, também foram realizadas estimativas da constante de Hamaker, utilizando parâmetros dos materiais de que são compostas as nanopartículas, os surfactantes e os solventes. Os ferrofluidos iônico-surfactados apresentam a repulsão iônica, de descrição mais complexas que as outras interações existentes nos sistemas surfactados. Desenvolvemos um modelo em que a repulsão iônica pode ser escrita em termos de parâmetros da repulsão estérica, de modo a reduzir o total de parâmetros envolvidos, o que facilita o trabalho de simulação e análise de resultados.

As simulações representaram satisfatoriamente a magnetização do fluido magnético, bem como a aglomeração das nanopartículas, tendo mostrado concordância com os dados experimentais em todos os casos em que foi possível fazer a comparação. Portanto, buscamos calcular faixas de valores prováveis dessas grandezas através de uma análise articulada de modelos teóricos, simulações e experimentos. Através da comparação entre os valores das grandezas macroscópicas fornecidas pelas simulações e dos valores obtidos experimentalmente, inferimos também o com-

portamento das moléculas anfífilas nos fluidos magnéticos surfactados: quando nanopartículas se aglomeram, criam instabilidades nas regiões de contato entre elas, o que faz com que essas moléculas se estabilizem mais facilmente nos monômeros, havendo assim uma constante migração de moléculas saídas das nanopartículas que se ligam em direção àquelas que estão isoladas. Adaptando o modelo de adsorção e dessorção de Langmuir, associado ao modelo de aglomeração de Zubarev e Iskakova, para se ajustar aos dados estimados por meio dessa comparação, obtivemos um ótimo ajuste dos nossos pontos, com concordância tanto qualitativa quanto quantitativa. Uma perspectiva para breve prazo é a extensão desta análise para fluidos magnéticos iônico-surfactados, através de simulações em uma faixa de concentração maior.

Tanto para o sistema surfactado quanto para o iônico-surfactado, houve concordância entre grandezas calculadas computacional e experimentalmente, relacionadas ao nível de aglomeração das nanopartículas. Essas grandezas incluem o número de nanopartículas por aglomerado (Q médio), e as frações de monômeros, de dímeros e de aglomerados com mais nanopartículas. Quanto ao padrão de aglomeração, foi verificado, através de cálculos estatísticos feitos nas simulações, e em concordância com algumas previsões teóricas simples (ISRAELACHVILI, 1992; KANTOROVICH; IVANOV, 2002), que as nanopartículas maiores se aglomeram com mais facilidade (com exceção do sistema iônico-surfactado a baixo *grafting*, para o qual todas se aglomeram igualmente), e que cada nanopartícula se aglomera mais provavelmente com outra nanopartícula de tamanho similar. Através da análise de correlações, mostrou-se que as nanopartículas maiores tendem a se posicionarem mais nos centros dos aglomerados. Isso também está de acordo com observações feitas em aglomerados de partículas magnéticas existentes no interior de bactérias magnetostáticas. Também analisou-se o efeito da polidispersão na aglomeração, chegando-se a uma conclusão preliminar de que o tamanho médio dos aglomerados cresce com o aumento da dispersão dos diâmetros somente até certo ponto, e depois decresce. Isso também é explicado pela maior afinidade que partículas semelhantes tem entre si, o que também é válido para partículas de diâmetros diferentes.

Foi confirmada a existência de limites de alto e baixo *grafting*, com propriedades diferentes, em ambos os tipos de ferrofluido. Em concordância com resultados experimentais, foi mostrado que, no regime de baixo *grafting*, as nanopartículas de cada dímero ficam mais próximas uma da outra em baixas concentrações de nanopartículas. Isso é explicado pela maior eficácia da atração entre elas quando não há outras nanopartículas vizinhas “competindo” por elas. O regime de alto *grafting*, por sua vez, tende a tornar os efeitos de concentração de nanopartículas menos significativo, de modo que as grandezas físicas variam menos com ela. Observou-se, conforme esperado, o aumento da aglomeração com o aumento do campo magnético aplicado e da constante de Hamaker, que aumentam a intensidade das interações atrativas. Enfim, avançamos no entendimento da relação entre as características “microscópicas” e as “macroscópicas” dos sistemas, abordando as repulsões estérica e iônica num nível mais profundo que o usual, relacionando os parâmetros que as descrevem, e contribuindo assim para o avanço da simulação de fluidos magnéticos biocompatíveis.

Capítulo 7

Perspectivas

Dando continuidade a este estudo, estamos trabalhando numa nova versão do programa em que os valores das densidades superficiais de moléculas adsorvidas (*grafting* - ξ) e de carga (ς) são consideradas como variáveis estocásticas, com um valor distinto para cada nanopartícula a cada passo Monte Carlo. Considerando uma variação de entalpia (energia) ΔH_{ads} associada à dessorção de uma molécula na superfície da nanopartícula, e ΔH_{ion} associada à ionização de um grupo na extremidade dessa molécula, pela perda de um grupo de carga $Z_s e$, podemos descrever as parcelas de energia associadas a ξ e ς como

$$U_\xi = 4\pi R^2 \xi \Delta H_{ads}, \quad (7.1)$$

$$U_\varsigma = 4\pi R^2 \frac{\varsigma}{Z_s e} \Delta H_{ion}, \quad (7.2)$$

onde o valor de ς é limitado a

$$\varsigma = \left[Z_s e \frac{R^2}{(R + \delta)^2} \right] \xi, \quad (7.3)$$

que é a equação 3.66, onde δ é a espessura da camada iônico-surfactada, e representa o caso de ionização máxima. Com isso, pretende-se representar de forma mais detalhada os processos de ionização, desionização, adsorção e dessorção nas superfícies das nanopartículas, através da consideração de ξ e ς como variáveis estocásticas, cada uma com um valor específico para cada nanopartícula i , e variadas a cada passo Monte Carlo por variações aleatórias $\Delta\xi$ e $\Delta\varsigma$,

$$\xi'_i = \xi_i + \Delta\xi_i, \quad (7.4)$$

$$\varsigma'_i = \varsigma_i + \Delta\varsigma_i. \quad (7.5)$$

Essa extensão do algoritmo de Metropolis permitiria uma análise mais profunda dessas variáveis, acabando com a limitação atual de as nanopartículas terem todas o mesmo valor de ξ e ς , associadas segundo um nível de ionização máximo. Pode-se também adaptar esse modelo para levar em conta o efeito *pH* da solução na ionização, fator importante em aplicações biomédicas. O maior empecilho para a realização nesse novo tipo de simulação é a determinação de ΔH_{ads} e ΔH_{ion} . O valor de ΔH_{ion} está por volta de 10 eV para a maioria das moléculas orgânicas

ionizáveis (LIDE, 2006-2007), mas há maior incerteza quanto ao valor de ΔH_{ads} , pois em muitos casos não se sabe se a molécula é fisi ou quimissorvida, nem como a curvatura da superfície e a preexistência de outras moléculas adsorvidas alteram a energia de adsorção das seguintes. Os professores Dra. Priscila Pereira Fávero e Dr. Ronei Miotto tem estudado o processo de adsorção de moléculas surfactantes em superfícies de nanopartículas (FÁVERO, 2009), levando em conta todos esses fatores, o que poderá implicar em boas estimativas para um valor de ΔH_{ads} efetivo.

Uma outra perspectiva é a simulação de *magnetolipossomas* (CINTRA et al., 2009), que são lipossomas com nanopartículas magnéticas em seu interior. Um lipossoma é uma estrutura esférica composta por duas camadas de moléculas anfífilas lipídicas, auto-organizadas de modo a formarem uma membrana fechada, contendo um espaço esférico interno. Neste espaço, são colocadas as nanopartículas magnéticas para formação dos magnetolipossomas. As moléculas anfífilas de cada camada ficam com as caudas apolares apontadas em direção às moléculas da outra camada, com as partes polares dessas moléculas nas superfícies interna e externa. Isso permite que as nanopartículas possam ficar dentro dos lipossomas e que o sistema seja solúvel em meio aquoso, o que torna os magnetolipossomas estruturas adequadas para aplicações biomédicas que envolvam o transporte de nanopartículas magnéticas pelo corpo. A experiência obtida na simulação da camada das nanopartículas iônico-surfactada poderá ser estendida à simulação da membrana dos magnetolipossomas, que também exercerá repulsão estérica e iônica sobre as nanopartículas em seu interior. Há ainda a possibilidade de realização de *simulações dinâmicas*, tendo como ponto inicial configurações obtidas em simulações Monte Carlo como as mostradas neste trabalho, com a finalidade de estudar o fluido magnético em situações de não-equilíbrio e estudar propriedades dinâmicas, como os tempos de relaxação magnética. Finalmente, *simulações em nível atômico* de um par de nanopartículas será importante para calcular as energias de interação de forma mais precisa, estimando a precisão das expressões utilizadas neste trabalho em função da distância entre as superfícies das nanopartículas. Tal tipo de simulação é mais importante quando essa distância é menor, da ordem de um nanômetro ou menos, situação em que efeitos de discretização dos átomos podem ser relevantes.

A distribuição de Boltzmann

A *distribuição de Boltzmann* é fundamental nesta tese, tanto para a dedução da maior parte das interações das nanopartículas do fluido magnético, quanto para a aplicação do método Monte Carlo. Portanto, faremos uma revisão da dedução dessa distribuição, inspirada na apresentação didática do livro “Statistical Physics” de Mandl (MANDL, 1980) e adaptada aos propósitos desta tese. Essa *distribuição de probabilidade* foi apresentada primeiramente pelo físico austríaco Ludwig Eduard Boltzmann, que estabeleceu as bases da *mecânica estatística* através de uma série de artigos nos anos 1870, mostrando que a *segunda lei da termodinâmica* poderia ser explicada através da aplicação das leis da mecânica e da teoria de probabilidades aos átomos.

Considere um sistema em contato térmico com um *reservatório térmico*, ou seja, um sistema bem maior de temperatura fixa T , como representado na figura A.1. Há transferência de energia entre o sistema e o reservatório, mas, como consideramos o reservatório infinitamente maior que o sistema, a energia de ambos permanece fixa em T . A distribuição de Boltzmann descreve a probabilidade de se encontrar o sistema em um determinado estado de energia. Assume-se que o conjunto dos dois sistemas está isolado, ou seja, esses sistemas não podem interagir com um terceiro.

O sistema é formado por elementos básicos, que podem ser um átomos, moléculas ou, no caso do trabalho descrito nesta tese, nanopartículas magnéticas. O sistema tem um número de configurações possíveis para esses elementos, e cada uma dessas configurações é considerada um *microestado* do sistema. Como microestados diferentes podem apresentar uma mesma energia, define-se também o *macroestado* como o conjunto de microestados que possuem uma determinada energia. Um macroestado define um conjunto único de propriedades “macroscópicas”, como pressão e temperatura, enquanto um microestados leva em consideração todas as variáveis “microscópicas” do sistema, como posições e/ou orientações das partículas do sistema.

Para deduzir a distribuição de Boltzmann, é necessário assumir como verdadeira a hipótese de *equiprobabilidade dos microestados*, que estabelece que todos os microestados têm a mesma probabilidade de ocorrência. Assim, pode-se chegar à conclusão de que a probabilidade p_m de ocorrência de um *macroestado* m , que corresponda a uma certa energia E_m , é proporcional ao

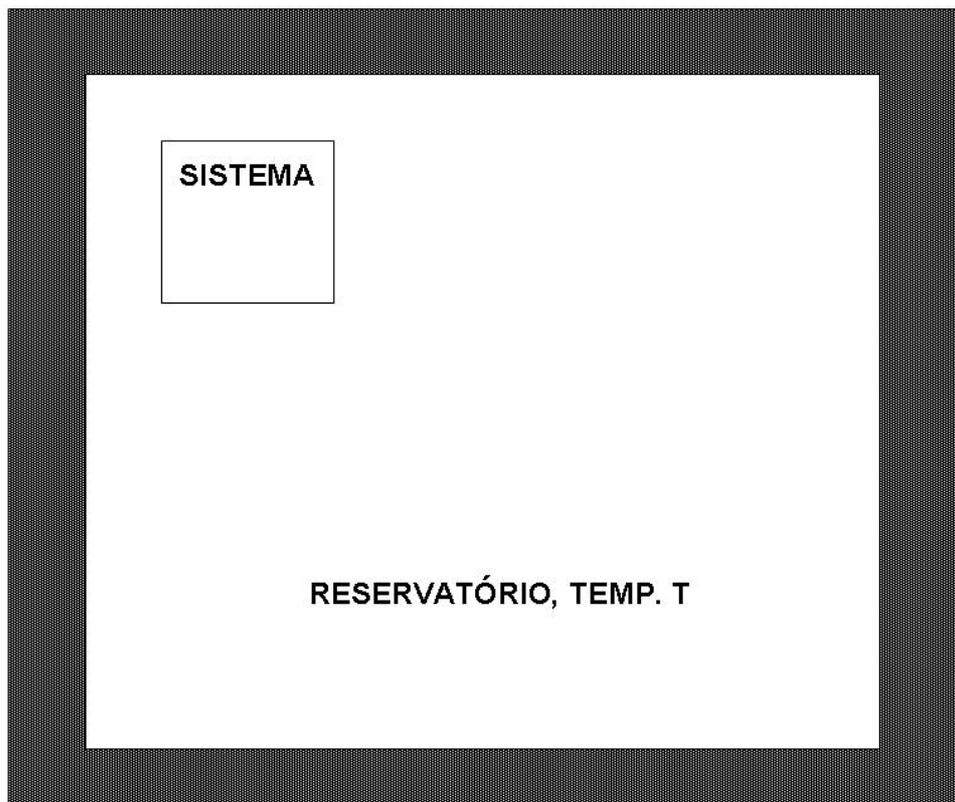


Figura A.1: Representação de um sistema em contato com um reservatório térmico, ambos termicamente isolados de quaisquer outros sistemas.

número de *microestados* associado a ele, ou seja, o número de microestados que apresentam energia E_m . Mesmo que o sistema possua variáveis contínuas, é possível *discretizá-las*, dividindo-as em intervalos dentro dos quais não se faça distinção de valores, para que o número de configurações possíveis seja finito e essa análise continue válida.

Seja E_0 a energia total, obtida somando-se a energia do sistema e a do reservatório. Essa energia deve permanecer constante porque não há troca de calor com o mundo externo. Seja também E_m a energia do sistema em determinado instante em que ele está num microestado pertencente ao macroestado m . Nessa situação, o reservatório deve ter energia igual a $E_0 - E_m$, e a probabilidade associada a essa energia é

$$\begin{aligned} p_m &= \frac{\Omega_R(E_R)}{\sum_i \Omega_R(E_0 - E_i)} \\ &= \frac{\Omega_R(E_0 - E_m)}{\sum_i \Omega_R(E_0 - E_i)}, \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

onde Ω_R é o número de microestados com energia E_R do reservatório térmico, e onde a somatória percorre todos os macroestados i possíveis do sistema.

A *entropia*, como definida por Boltzmann, é dada por

$$S = k_B \ln \Omega, \quad (\text{A.2})$$

onde k_B é a **constante de Boltzmann**, $k_B = 1,380662 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ (MANDL, 1980). Assim, pode-se escrever a equação A.1 como

$$p_m = \frac{\exp[S_R(E_0 - E_m)/k_B]}{\sum_i \exp[S_R(E_0 - E_i)/k_B]}, \quad (\text{A.3})$$

onde S_R é a entropia do sistema R , colocada em função de $E_0 - E_m = E_R$.

Como o reservatório é bem maior que o sistema, é razoável supor que seja muito improvável que a energia do sistema seja maior ou comparável à do reservatório, de modo que podemos descartar os microestados cuja energia E_m não for bem menor que a energia E_0 , de modo a podermos escrever

$$\frac{1}{k_B} S_R(E_0 - E_r) = \frac{1}{k_B} S_R(E_0) - \frac{E_r}{k_B} \frac{\partial S_R(E_0)}{\partial E_0} + \frac{1}{2} \frac{E_r^2}{k_B} \frac{\partial^2 S_R(E_0)}{\partial E_0^2} + \dots \quad (\text{A.4})$$

Definindo então a temperatura como (MANDL, 1980)

$$\left(\frac{\partial S_i(E_i)}{\partial E_i} \right)_{V_i, N_i} = \frac{1}{T_i}, \quad (\text{A.5})$$

onde os índices i se referem ao sistema no qual a grandeza é medida, e onde o subscrito V_i, N_i indica que a derivada parcial é calculada mantendo-se o volume e o número de partículas do sistema constante, temos que

$$\left(\frac{\partial S_R(E_0 - E_r)}{\partial E_0} \right) = \left(\frac{\partial S_R(E_0)}{\partial E_0} \right) = \frac{1}{T}, \quad (\text{A.6})$$

onde a parcela $-E_r$ do argumento de S_R pode ser omitida porque a equação A.4 corresponde na verdade a várias equações, cada uma com o índice r fixo em um valor diferente. A temperatura T do sistema inteiro é a mesma do reservatório, e por isso é possível colocar T ao invés de T_R nessa equação.

Substituindo A.6 em A.4, e desprezando termos de ordens não-lineares, tem-se

$$\frac{1}{k_B} S_R(E_0 - E_r) = \frac{1}{k_B} S_R(E_0) - \beta E_r, \quad (\text{A.7})$$

onde

$$\beta \equiv \frac{1}{k_B T}. \quad (\text{A.8})$$

Substituindo A.7 em A.3, obtém-se finalmente a **distribuição de Boltzmann**

$$p_r = \frac{\exp[-\beta E_r]}{Z}, \quad (\text{A.9})$$

onde Z é a chamada **função de partição** que é dada por

$$Z = \sum_i \exp[-\beta E_i]. \quad (\text{A.10})$$

Apêndice B

A curva de Langevin

A principal propriedade que torna os ferrofluidos interessantes para aplicações é sua resposta a uma aplicação de campo magnético. Essa resposta se deve à tendência de alinhamento dos momentos de dipolo magnético das nanopartículas na direção desse campo. Por outro lado, como as nanopartículas são móveis, a temperatura do sistema tende a fazer esses momentos se desorganizarem, anulando-se mutuamente. O efeito da competição entre esses efeitos é descrito pela *curva de Langevin*, cuja demonstração e aplicação para fluidos magnéticos pode ser encontrada, por exemplo, no livro “Ferrohydrodynamics”, de R. E. Rosensweig (ROSENSWEIG, 1997), e que é revisada também neste apêndice.

Uma partícula de momento de dipolo magnético \vec{m} submetida a um campo magnético \vec{B} experimenta um torque dado por

$$\tau = \vec{m} \times \vec{B} = \vec{m} \times (\mu \vec{H}) = \mu m H \sin\theta, \quad (\text{B.1})$$

onde θ é o ângulo entre \vec{m} e \vec{B} . Assim, o trabalho para girar a nanopartícula de um ângulo $\vartheta = 0$ até $\vartheta = \theta$ é

$$W = \int_0^\theta \tau d\vartheta = \int_0^\theta \mu m H \sin\vartheta d\vartheta = \mu m H (1 - \cos\theta). \quad (\text{B.2})$$

Convencionando que a energia potencial em $\theta = 0$ é nula, temos $W = \Delta U = U$, onde U é a energia potencial, de modo que podemos utilizar W no lugar de U no fator de Boltzmann.

Quando não há campo magnético aplicado, qualquer orientação do momento de uma nanopartícula é igualmente provável, e a probabilidade $p(\theta)d\theta$ de que esse momento esteja direcionado segundo um ângulo entre θ e $\theta + d\theta$ com \vec{B} é simplesmente igual à razão entre a área de um anel infinitesimal de raio $\sin\theta$ e espessura $(1)d\theta$, e a área da superfície de uma esfera de raio 1:

$$p(\theta)d\theta = \frac{2\pi m \sin\theta}{4\pi(1)^2} d\theta = \frac{\sin\theta}{2} d\theta. \quad (\text{B.3})$$

Para um sistema de N partículas de momentos com módulos todos iguais a m , o número $n(\theta)d\theta$

de momentos alinhados entre θ e $\theta + d\theta$ é obtido multiplicando-se $n(\theta)d\theta$ por N :

$$n(\theta)d\theta = \frac{N}{2} \text{sen}\theta d\theta. \quad (\text{B.4})$$

Quando se aplica um campo magnético no sistema, as orientações mais alinhadas com esse campo tornam-se mais prováveis, de modo que devemos acrescentar o fator de Boltzmann relativo a W na função $n(\theta)$:

$$n'(\theta)d\theta \propto e^{-W/k_B T} n(\theta)d\theta = e^{-W/k_B T} \frac{N}{2} \text{sen}\theta d\theta, \quad (\text{B.5})$$

onde o uso do símbolo "proporcional a" indica que, para que $n'(\theta)d\theta$ seja uma densidade de probabilidade, esse fator deve ser normalizado pela integral do fator de Boltzmann sobre todo o *espaço de configurações*. Nesse caso, a constante de proporcionalidade é dada pela seguinte condição:

$$\int_0^\pi n'(\theta)d\theta = N. \quad (\text{B.6})$$

Ao se tomar a soma vetorial dos momentos de um número crescente de partículas, as componentes perpendiculares ao campo magnético tenderá a se anular, pois não há nada que as impila mais para um sentido que para o outro. Por outro lado, a componente de cada momento de dipolo magnético na direção do campo não se anulará, e será dada por $m_B = m \cos\theta$. A média de m_B sobre muitas partículas (ou sobre uma mesma partícula em um período grande e tempo) do sistema será dada por

$$\langle m_B \rangle = \frac{\int_0^\pi m \cos\theta n(\theta)d\theta}{\int_0^\pi n(\theta)d\theta} \quad (\text{B.7})$$

Substituindo a equação B.5 na equação B.7, tem-se

$$\begin{aligned} \langle m_B \rangle &= \frac{\int_0^\pi m \cos\theta \frac{N}{2} e^{-\frac{\mu m H (1-\cos\theta)}{k_B T}} \text{sen}\theta d\theta}{\int_0^\pi \frac{N}{2} e^{-\frac{\mu m H (1-\cos\theta)}{k_B T}} \text{sen}\theta d\theta} \\ &= \frac{\int_0^\pi m \cos\theta e^{\frac{\mu m H \cos\theta}{k_B T}} \text{sen}\theta d\theta}{\int_0^\pi e^{\frac{\mu m H \cos\theta}{k_B T}} \text{sen}\theta d\theta}. \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

que com a mudança de variáveis

$$u = \frac{\mu m H}{k_B T} \cos\theta \Rightarrow du = -\frac{\mu m H}{k_B T} \text{sen}\theta d\theta. \quad (\text{B.9})$$

resulta em

$$\langle m_B \rangle = \frac{\int_{-\alpha}^{\alpha} m e^u \frac{k_B T}{\mu m H} u \frac{-k_B T}{\mu m H} du}{\int_{-\alpha}^{\alpha} e^u \frac{-k_B T}{\mu m H} du} = \frac{m}{\alpha} \frac{\int_{-\alpha}^{\alpha} u e^u du}{\int_{-\alpha}^{\alpha} e^u du}, \quad (\text{B.10})$$

onde $\alpha = \frac{\mu m H}{k_B T}$.

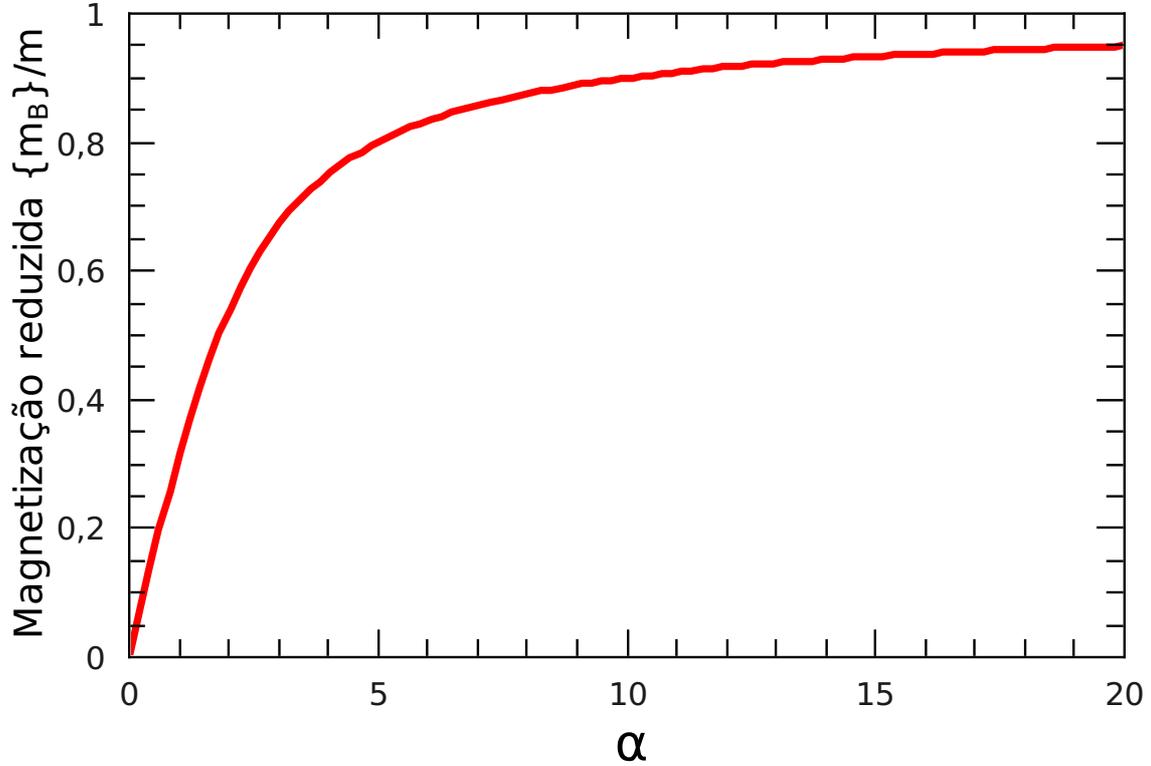


Figura B.1: *Curva de Langevin*, que representa a magnetização reduzida como função do parâmetro α , proporcional ao campo H aplicado: $\alpha = \frac{\mu m H}{k_B T}$.

Integrando o denominador por partes, e lembrando que $e^\alpha - e^{-\alpha} = 2\text{senh}\alpha$, tem-se

$$\langle m_B \rangle = \frac{m}{\alpha} \frac{2(\alpha \text{cosh}\alpha - \text{senh}\alpha)}{2\text{senh}\alpha} = m \left(\text{coth}\alpha - \frac{1}{\alpha} \right), \quad (\text{B.11})$$

e, portanto,

$$\frac{\langle m_B \rangle}{m} = \text{cotgh}\alpha - \frac{1}{\alpha}, \quad (\text{B.12})$$

que é a **curva de Langevin**, mostrada na figura B.1. Pode-se notar que a curva passa na origem, o que representa a propriedade dos materiais superparamagnéticos de não apresentarem magnetização quando o campo magnético aplicado é nulo. Para valores altos de campo aplicado, a magnetização reduzida tende a 1, o que significa que a magnetização tende ao seu valor de saturação.

Apêndice C

Interação magnética entre esferas uniformemente magnetizadas

C.1 Magnetização e susceptibilidade

As nanopartículas simuladas nesta tese são todas de magnetita, um material *ferrimagnético*. Entretanto, na nossa abordagem "mesoscópica", não é necessário diferenciar **ferromagnetismo** e **ferrimagnetismo**, pois ambos possuem o mesmo comportamento macroscópico, e a diferença no comportamento microscópico apenas influencia o valor de M na equação 3.2.

Conhecendo a relação entre os campos \vec{H} , \vec{B} e \vec{M} (AHARONI, 2000),

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (\text{C.1})$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo. A relação entre \vec{M} e \vec{H} pode ser complexa e dependente da temperatura, como é o caso de materiais superparamagnéticos como os fluidos magnéticos, em que a relação $M(H)$ é dada aproximadamente pela chamada *curva de Langevin* (que é obtida considerando apenas a interação de cada nanopartícula com um campo magnético externo constante). Mas deve-se fazer distinção entre o comportamento magnético das nanopartículas e do fluido magnético como um todo, pois o interior das nanopartículas é ferrimagnético, de modo que se pode considerar, no limite de baixos campos, uma relação linear da forma

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H}, \quad (\text{C.2})$$

onde χ_m é a susceptibilidade magnética do material (a magnetita, nessa tese), de modo que pode-se escrever

$$\vec{B} = \mu \vec{H}, \quad (\text{C.3})$$

onde $\mu \equiv \mu_0(1 + \chi_m)$. Deve-se ter em mente novamente a distinção entre a susceptibilidade da nanopartícula e a susceptibilidade do fluido magnético. Embora consideramos aqui χ_m constante, a susceptibilidade χ_f do fluido magnético é variável com o valor de H . A definição geral de

susceptibilidade é

$$\chi = \frac{dM(H)}{dH}, \quad (\text{C.4})$$

que se reduz a $\chi = M/H$ para valores baixos de campo magnético.

C.2 Potencial escalar magnético

As equações de Maxwell na forma diferencial podem ser escritas como (GRIFFITHS, 1999)

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_f, \quad (\text{C.5})$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (\text{C.6})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0, \quad (\text{C.7})$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J}_f + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad (\text{C.8})$$

$$(\text{C.9})$$

onde E e B são os campos elétrico e magnético, $\vec{H} = \vec{B}/\mu$, $\vec{D} = \epsilon\vec{E}$, ρ_f e \vec{J}_f são carga e corrente livres. Quando $\vec{J}_f + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = 0$, temos $\vec{\nabla} \times \vec{H} = 0$, de modo que diz-se que o sistema é *magnetostático* e pode-se definir o *potencial escalar magnético* ϕ_m segundo a relação

$$\vec{H} = -\vec{\nabla}\phi_m. \quad (\text{C.10})$$

Usando agora a relação $\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$, temos

$$\nabla^2 \phi_m = -\rho_m, \quad (\text{C.11})$$

que é a *equação de Poisson da magnetostática*, onde $\rho_m = \vec{\nabla} \cdot \vec{M}$. A única solução que satisfaz as condições de fronteira é

$$\phi_m(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} \int \frac{\rho_m(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r', \quad (\text{C.12})$$

de modo que

$$\phi_m(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi} \int \frac{\vec{\nabla}' \cdot \vec{M}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (\text{C.13})$$

$$\Rightarrow \phi_m(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} \int \vec{M}(\vec{r}') \cdot \vec{\nabla}' \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) d^3r', \quad (\text{C.14})$$

$$(\text{C.15})$$

onde foi utilizada integração por partes. Fazendo então $\nabla' \left(\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right) = -\nabla \left(\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right)$ e considerando que o operador ∇ não atua em $\vec{M}(\vec{r}')$, temos

$$\phi_m(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi} \vec{\nabla} \cdot \int \left(\frac{\vec{M}(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right) d^3r'. \quad (\text{C.16})$$

Considerando que há uma região limitada de magnetização não-nula, temos que longe dessa região vale a aproximação

$$\phi_m(\vec{r}) \simeq -\vec{\nabla} \left(\frac{1}{4\pi r} \right) \cdot \int \left(\frac{\vec{M}(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right) d^3r' \simeq \frac{\vec{m} \cdot \vec{r}}{4\pi r^3}, \quad (\text{C.17})$$

que é a chamada aproximação dipolar, onde \vec{m} é o vetor momento de dipolo magnético total.

C.3 Campo magnético de uma esfera ferromagnética

Seja uma esfera de raio R uniformemente magnetizada com magnetização alinhada com o eixo z de um sistema de coordenadas cartesianas, o que corresponde a $\theta = 0$ num sistema de coordenadas esféricas correspondente. A solução mais geral da equação de Poisson da magnetostática que respeita tal simetria é

$$\phi_m(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos \theta) \quad \forall \quad r < R \quad (\text{C.18})$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} B_l r^{-(l+1)} P_l(\cos \theta) \quad \forall \quad r \geq R. \quad (\text{C.19})$$

É útil definir para esse sistema uma *densidade superficial de carga magnética*,

$$\sigma_m = \hat{r} \cdot \vec{M} = M_0 \cos \theta, \quad (\text{C.20})$$

devendo ficar claro que a expressão *carga magnética* é somente uma analogia com a eletrostática. Para resolver totalmente a equação de Poisson da magnetostática para esse sistema, é necessário considerar duas condições de contorno:

1. Componente tangencial de \vec{H} contínua (não há corrente livre):
 $[\phi_m]_{r=R_+} = [\phi_m]_{r=R_-}$,
 onde R_+ e R_- são raios infinitesimalmente maior e menor que R , respectivamente;
2. A descontinuidade radial em \vec{H} ($H_r = \partial\phi_m/\partial r$) é determinada por σ_m :
 $\left[\frac{\partial\phi_m}{\partial r} \right]_{r=R_+} - \left[\frac{\partial\phi_m}{\partial r} \right]_{r=R_-} = -\sigma_m = -M_0 \cos \theta$,

Essas condições implicam, respectivamente, em

$$B_l = A_l R^{2l+1} \quad \forall \quad l, \quad (\text{C.21})$$

$$-\frac{(l+1)B_l}{R^{l+2}} - lA_l R^{l-1} = -M_0 \delta_{l1} \quad \forall l, \quad (\text{C.22})$$

onde δ_{l1} vem do fato de que $P_1(\cos \theta) = \cos \theta$. Portanto, temos

$$B_l = A_l = 0 \quad \forall l \neq 1, \quad (\text{C.23})$$

$$A_1 = \frac{M_0}{3}, \quad (\text{C.24})$$

$$B_1 = \frac{M_0 R^3}{3}. \quad (\text{C.25})$$

Assim,

$$\phi_m(r, \theta) = \frac{M_0 R^2}{3} \frac{r}{R^2} \cos \theta \quad \forall r < R, \quad (\text{C.26})$$

$$= \frac{M_0 R^2}{3} \frac{R}{r^2} \cos \theta \quad \forall r \geq R, \quad (\text{C.27})$$

$$(\text{C.28})$$

ou seja,

$$\phi_m(r, \theta) = \frac{M_0 r \cos \theta}{3} = \frac{M_0 z}{3} \quad \forall r < R, \quad (\text{C.29})$$

$$= \frac{M_0 R^3 \cos \theta}{3 r^2} \quad \forall r \geq R. \quad (\text{C.30})$$

$$(\text{C.31})$$

Usando então a relação $\vec{B} = \mu \vec{H} = -\mu \nabla \phi_m$, chega-se a

$$\vec{B} = \frac{2M_0 \hat{z}}{3} \quad \forall r < R, \quad (\text{C.32})$$

$$\vec{B} = -\frac{\mu}{4\pi} \left[\frac{\vec{m}}{r^3} + \frac{3(\vec{m} \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} \right] \quad \forall r \geq R. \quad (\text{C.33})$$

$$(\text{C.34})$$

Esse importante resultado mostra que o campo de uma esfera uniformemente magnetizada é **constante** dentro da esfera e **dipolar** fora dela.

C.4 Interação entre duas esferas ferromagnéticas com magnetização uniforme

Para calcular a interação magnética entre duas esferas de magnetização permanente orientadas arbitrariamente, deve-se integrar a interação do campo de uma delas com todos os elementos de momento de dipolo magnético da outra, ou seja,

$$U_{mag(12)} = \frac{\mu m_1 M_2}{4\pi} \int_{V_2} \frac{1}{r^3} [\hat{m}_1 \cdot \hat{m}_2 - 3(\hat{m}_1 \cdot \hat{r})(\hat{m}_1 \cdot \hat{r})] dV_2, \quad (\text{C.35})$$

onde m_1 é o módulo do momento de dipolo magnético da esfera 1, M_2 é o módulo da magnetização do material de que é composta a esfera 2, V_2 é o volume da esfera 2, \hat{m}_1 e \hat{m}_2 são os vetores unitários na direção das momentos de dipolo magnético das esferas 1 e 2, respectivamente.

Os vetores \hat{m}_1 e \hat{m}_2 estão arbitrariamente orientados pelos ângulos polares θ_1 e θ_2 e azimutais ϕ_1 e ϕ_2 , de modo que

$$\hat{m}_1 = \text{sen}\theta_1 \cos\phi_1 \hat{x} + \text{sen}\theta_1 \text{sen}\phi_1 \hat{y} + \cos\theta_1 \hat{z}, \quad (\text{C.36})$$

$$\hat{m}_2 = \text{sen}\theta_2 \cos\phi_2 \hat{x} + \text{sen}\theta_2 \text{sen}\phi_2 \hat{y} + \cos\theta_2 \hat{z}. \quad (\text{C.37})$$

Para localizar os elementos de volume da esfera 2 em relação ao centro da esfera 1, devemos usar um sistema de coordenada com origem no centro desta, que chamaremos de $(x, y, z) \equiv (r, \theta, \phi)$. Entretanto, para que a integral sobre o volume da esfera 2 seja factível, essas coordenadas, centradas na esfera 1, devem poder ser colocadas em função daquelas centradas na esfera 2, que chamamos de $(x', y', z') \equiv (r', \theta', \phi')$. Essa transformação é obtida através de uma translação em coordenadas cartesianas, seguida por uma mudança para coordenadas esféricas:

$$\vec{r} = x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z} \quad (\text{C.38})$$

$$= (X + x')\hat{x} + (Y + y')\hat{y} + (Z + z')\hat{z} \quad (\text{C.39})$$

$$= (R\text{sen}\Theta \cos\Phi + r'\text{sen}\theta' \cos\phi')\hat{x}$$

$$+ (R\text{sen}\Theta \text{sen}\Phi + r'\text{sen}\theta' \text{sen}\phi')\hat{y}$$

$$+ (R \cos\Theta + r' \cos\theta')\hat{z}, \quad (\text{C.40})$$

$$(\text{C.41})$$

onde $(x, y, z) \equiv (r, \theta, \phi)$ são eixos centrados na esfera 1, $(x', y', z') \equiv (r', \theta', \phi')$ são eixos centrados na esfera 2, e $(X, Y, Z) \equiv (R, \Theta, \Phi)$ localizam o centro da esfera 2 em relação à 1. Essa relação é muito simplificada ao se escolher, sem perda de generalidade, $\Phi = 0$, o que implica em $x = x'$, $y = y'$, $\phi = \phi'$, e $z = Z + z'$. Assim,

$$\vec{r} = r'\text{sen}\theta' \cos\phi' \hat{x} + r'\text{sen}\theta' \text{sen}\phi' \hat{y} + (R + r' \cos\theta')\hat{z} \quad (\text{C.42})$$

$$\Rightarrow r^2 = r'^2 + R^2 + 2Rr' \cos\theta' \quad (\text{C.43})$$

Os produtos escalares da equação C.35 podem ser escritos como

$$\hat{m}_1 \cdot \hat{m}_2 = \cos\theta_1 \cos\theta_2 + \text{sen}\theta_1 \text{sen}\theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2) \quad (\text{C.44})$$

$$\hat{m}_1 \cdot \hat{r} = \cos\theta_1 \cos\theta + \text{sen}\theta_1 \text{sen}\theta \cos(\phi_1 - \phi) \quad (\text{C.45})$$

$$\hat{m}_2 \cdot \hat{r} = \cos\theta_2 \cos\theta + \text{sen}\theta_2 \text{sen}\theta \cos(\phi_2 - \phi) \quad (\text{C.46})$$

O termo $\hat{m}_1 \cdot \hat{m}_2$ não depende das variáveis de integração em V_2 , podendo ser considerado constante. Através dessas relações, chega-se a

$$U_{mag(12)} = \frac{\mu m_1 M_2}{4\pi} \left\{ \int_{V_2} \frac{\hat{m}_1 \cdot \hat{m}_2}{\sqrt{(r'^2 + R^2 + 2Rr' \cos\theta')^3}} dV_2 \right.$$

$$\begin{aligned}
 & -3 \left[\cos \theta_1 \cos \theta_2 \int_{V_2} \frac{\cos^2 \theta}{\sqrt{(r'^2 + R^2 + 2Rr' \cos \theta')^3}} dV_2 \right. \\
 & + \cos \theta_1 \text{sen} \theta_2 \int_{V_2} \frac{\cos \theta \text{sen} \theta \cos(\phi_2 - \phi)}{\sqrt{(r'^2 + R^2 + 2Rr' \cos \theta')^3}} dV_2 \\
 & + \text{sen} \theta_1 \cos \theta_2 \int_{V_2} \frac{\cos \theta \text{sen} \theta \cos(\phi_1 - \phi)}{\sqrt{(r'^2 + R^2 + 2Rr' \cos \theta')^3}} dV_2 \\
 & \left. + \text{sen} \theta_1 \text{sen} \theta_2 \int_{V_2} \frac{\text{sen}^2 \theta \cos(\phi_1 - \phi) \cos(\phi_2 - \phi)}{\sqrt{(r'^2 + R^2 + 2Rr' \cos \theta')^3}} dV_2 \right] \}, \quad (C.47)
 \end{aligned}$$

Todas as variáveis (r, θ, ϕ) da expressão acima devem ser escritas em função das variáveis (r', θ', ϕ') , mas as únicas transformações disponíveis são aquelas correspondentes às translações em coordenadas cartesianas e à lei dos cossenos (Eq. C.43):

$$x = x' \Rightarrow r \text{sen} \theta \cos \phi = r' \text{sen} \theta' \cos \phi', \quad (C.48)$$

$$y = y' \Rightarrow r \text{sen} \theta \text{sen} \phi = r' \text{sen} \theta' \text{sen} \phi', \quad (C.49)$$

$$z = R + z' \Rightarrow r \cos \theta = (R + r' \cos \theta'), \quad (C.50)$$

$$r = \sqrt{r'^2 + R^2 + 2Rr' \cos \theta'}. \quad (C.51)$$

Isso significa que temos que reajustar os termos da equação C.47 de modo que as variáveis (r, θ, ϕ) apareçam somente em fatores com forma r , $r \text{sen} \theta \cos \phi$, $r \text{sen} \theta \text{sen} \phi$ e $r \cos \theta$. No termo que contém $\cos^2 \theta$, é óbvio que basta multiplicar numerador e denominador por r^2 . Quanto ao termo que contém o fator $\text{sen}^2 \theta \cos(\phi_1 - \phi) \cos(\phi_2 - \phi)$, numerador e denominador também devem ser multiplicado por r^2 , para que esse fator seja escrito como $(r \text{sen} \theta \cos(\phi_1 - \phi))(r \text{sen} \theta \cos(\phi_2 - \phi))$. Usando então a relação $\cos(a - b) = \cos a \cos b + \text{sen} a \text{sen} b$, temos

$$\begin{aligned}
 & (r \text{sen} \theta \cos(\phi_1 - \phi))(r \text{sen} \theta \cos(\phi_2 - \phi)) \\
 & = [\cos \phi_1 (r \text{sen} \theta \cos \phi) + \text{sen} \phi_1 \cdot (r \text{sen} \theta \text{sen} \phi)] \\
 & \times [\cos \phi_2 (r \text{sen} \theta \cos \phi) + \text{sen} \phi_2 \cdot (r \text{sen} \theta \text{sen} \phi)], \quad (C.52)
 \end{aligned}$$

onde agora aparecem claramente os termos $x = r \text{sen} \theta \cos \phi$ e $y = r \text{sen} \theta \text{sen} \phi$ que podem ser imediatamente trocados por $x' = r' \text{sen} \theta' \cos \phi'$ e $y' = r' \text{sen} \theta' \text{sen} \phi'$. Assim, a equação C.53 pode ser escrita como

$$\begin{aligned}
 U_{mag(12)} = & \frac{\mu m_1 M_2}{4\pi} \left\{ \int_{V_2} \frac{\hat{m}_1 \cdot \hat{m}_2}{\sqrt{(r'^2 + R^2 + 2Rr' \cos \theta')^3}} dV_2 \right. \\
 & - 3A \int_{V_2} \frac{R^2 + 2Rr' \cos \theta' + r'^2 \cos^2 \theta'}{\sqrt{(r'^2 + R^2 + 2Rr' \cos \theta')^5}} dV_2 \\
 & \left. - 3D \int_{V_2} \frac{r'^2 [1 - \cos^2 \theta'] [a \cos^2 \phi' + (b+c) \cos \phi' \text{sen} \phi' + d \text{sen}^2 \phi']}{\sqrt{(r'^2 + R^2 + 2Rr' \cos \theta')^5}} dV_2 \right\}, \quad (C.53)
 \end{aligned}$$

onde $A = \cos \theta_1 \cos \theta_2$, $D = \text{sen} \theta_1 \text{sen} \theta_2$, $a = \cos \phi_1 \cos \phi_2$, $b = \cos \phi_1 \text{sen} \phi_2$, $c = \text{sen} \phi_1 \cos \phi_2$, e $d = \text{sen} \phi_1 \text{sen} \phi_2$.

Após algumas manipulações, e fazendo a transformação

$$\begin{aligned} x &= \cos \theta \\ dx &= -\text{sen} \theta d\theta, \end{aligned} \quad (\text{C.54})$$

e lembrando que $dV_2 = r'^2 \text{sen} \theta' dr' d\theta' d\phi'$ e $m_1 = \frac{4\pi R_1^2}{3} M_1$, temos

$$\begin{aligned} U_{mag(12)} &= \frac{\mu M_1 M_2}{3} R_1^3 \left\{ 2\pi (\hat{m}_1 \cdot \hat{m}_2) \int_0^{R_2} \int_{-1}^1 \frac{r'^2}{(r'^2 + R^2 + 2Rr' \cos \theta')^{3/2}} dx' dr' \right. \\ &- 3A \times 2\pi \int_0^{R_2} \int_{-1}^1 \frac{R^2 + 2Rr'x + r'^2 x^2}{\sqrt{(r'^2 + R^2 + 2Rr' \cos \theta')^5}} dx dr' \\ &- 3D \int_0^{R_2} \int_{-1}^1 \frac{r^4(1-x^2)}{\sqrt{(r'^2 + R^2 + 2Rr' \cos \theta')^5}} dx dr' \\ &\left. \times \int_0^{2\pi} [a \cos^2 \phi' + (b+c) \cos \phi' \text{sen} \phi' + d \text{sen}^2 \phi'] d\theta' \right\}, \end{aligned} \quad (\text{C.55})$$

Todas essas integrais podem ser resolvidas por métodos convencionais:

$$\begin{aligned} \int_0^{R_2} \int_{-1}^1 \frac{r'^2}{(r'^2 + R^2 + 2Rr' \cos \theta')^{3/2}} dx' dr' &= \ln \left(\frac{R+R_2}{R-R_2} \right) - \frac{2R_2}{R} \\ \int_0^{R_2} \int_{-1}^1 \frac{R^2 + 2Rr'x + r'^2 x^2}{\sqrt{(r'^2 + R^2 + 2Rr' \cos \theta')^5}} dx dr' &= \frac{1}{3} \ln \left(\frac{R+R_2}{R-R_2} \right) - \frac{2R_2}{3R} - \frac{4R_2^3}{9R^3} \\ \int_0^{R_2} \int_{-1}^1 \frac{r^4(1-x^2)}{\sqrt{(r'^2 + R^2 + 2Rr' \cos \theta')^5}} dx dr' &= \frac{2}{3} \ln \left(\frac{R+R_2}{R-R_2} \right) - \frac{4R_2}{3R} - \frac{4R_2^3}{9R^3} \\ \int_0^{2\pi} [a \cos^2 \phi' + (b+c) \cos \phi' \text{sen} \phi' + d \text{sen}^2 \phi'] d\theta' &= \pi \cos(\phi_1 - \phi_2). \end{aligned} \quad (\text{C.56})$$

Substituindo todos esses resultados na equação C.55, os termos com logaritmos se cancelam, chegando facilmente a

$$U_{mag(12)} = \frac{\mu M_1 M_2}{3} R_1^3 \times \frac{4\pi R_2^3}{3R^3} \times (-2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \text{sen} \theta_1 \text{sen} \theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2)). \quad (\text{C.57})$$

Lembrando que $m_1 = 4\pi M_1/3$, $m_2 = 4\pi M_2/3$, $\hat{m}_1 \cdot \hat{m}_2 = \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \text{sen} \theta_1 \text{sen} \theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2)$, e que, conforme nosso sistema de coordenadas, $\hat{m}_1 \cdot \hat{R} = \hat{m}_1 \cdot \hat{z} = \cos \theta_1$ e $\hat{m}_2 \cdot \hat{R} = \hat{m}_2 \cdot \hat{z} = \cos \theta_2$, podemos dizer que

$$\begin{aligned} U_{mag(12)} &= \frac{\mu m_1 m_2}{4\pi} (\cos \theta_1 \cos \theta_2 + \text{sen} \theta_1 \text{sen} \theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2) - 3 \cos \theta_1 \cos \theta_2) \\ \Rightarrow U_{mag(12)} &= \frac{\mu}{4\pi} [\vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2 - 3(\hat{m}_1 \cdot \hat{R})(\hat{m}_2 \cdot \hat{R})]. \end{aligned} \quad (\text{C.58})$$

Os passos realizados acima não contém nenhuma aproximação que implique em perda de

generalidade, de modo que se pode afirmar que **duas esferas uniformemente magnetizadas orientadas e posicionadas arbitrariamente interagem magneticamente da mesma forma que dois dipolos pontuais colocados em seus centros**, com o momento de dipolo magnético dado pela simples multiplicação do volume da esfera pela magnetização do material de que é composta.

Apêndice D

Interação de van der Waals entre esferas

O cálculo da interação de van der Waals entre duas esferas se deve a Hamaker (HAMAKER, 1937), que integrou, sobre os elementos de volume delas, a energia potencial associada à interação de London-van der Waals, dada por

$$w(r) = - \int_{V_1} dv_1 \int_{V_2} dv_2 \frac{q^2 \lambda}{r^6}, \quad (\text{D.1})$$

onde q é o número de átomos por unidade de área; dv_1 e dv_2 são os elementos de volume das esferas; V_1 e V_2 são os seus volumes, e λ é a constante de London-van der Waals.

Considere uma esfera de raio R_1 centrada em um ponto O , como representada na figura D.1, e um ponto P fora do volume da esfera, a uma distância R dele. A esfera centrada no ponto O irá se sobrepor uma outra esfera de raio r centrada em P numa superfície ABC, igual a

$$\text{Superf.}(ABC) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\theta_0} d\theta r^2 \sin\theta, \quad (\text{D.2})$$

onde r , θ e ϕ são coordenadas esféricas com origem no ponto P , definidas de modo que o ponto O esteja em $r = R$, $\theta = 0$ e ϕ qualquer. O ângulo θ_0 é dado por:

$$R_1^2 = R^2 + r^2 - 2rR\cos\theta_0. \quad (\text{D.3})$$

Essa integração dá

$$\text{Superf.}(ABC) = \pi \frac{r}{R} \{R_1^2 - (R - r)^2\}. \quad (\text{D.4})$$

A energia potencial de um átomo no ponto P pode, então, ser escrita como

$$U_P = - \int_{R-R_1}^{R+R_1} \frac{\lambda q}{r^6} \pi \frac{r}{R} \{R_1^2 - (R - r)^2\} dr. \quad (\text{D.5})$$

Essa energia deve ser integrada em todos os pontos P da segunda esfera. Essa integração

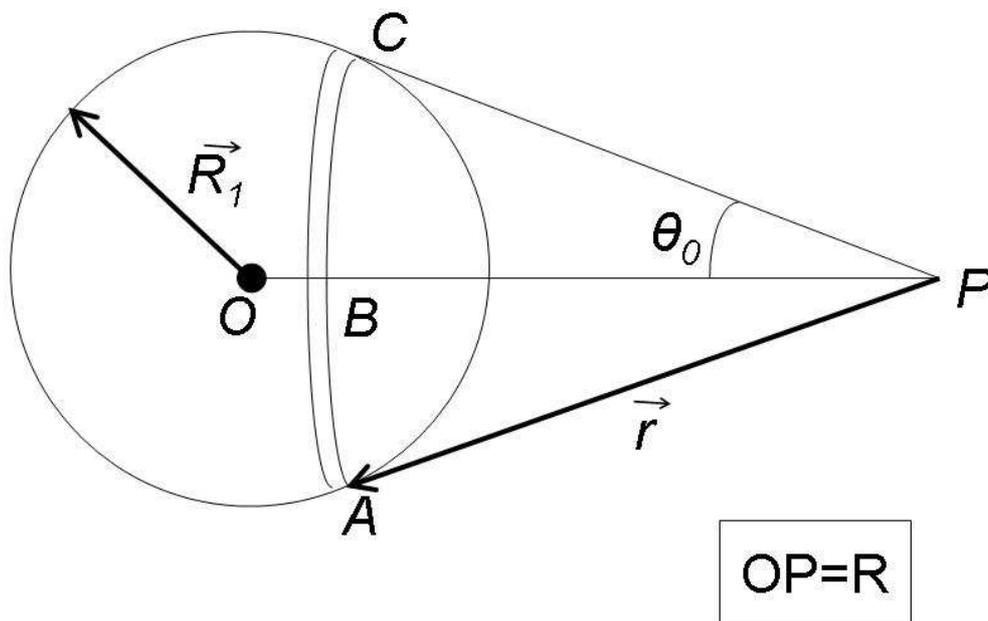


Figura D.1: Algumas grandezas envolvidas no cálculo da força de van der Waals entre duas esferas.

pode ser feita analogamente à integração da primeira esfera, fornecendo, para a energia potencial total entre as duas esferas,

$$\begin{aligned}
 U &= \int_{C-R_2}^{C+R_2} U_P q \pi \frac{R}{C} \{R_2^2 - (C-R)^2\} dR \\
 &= -\frac{\pi^2 q^2 \lambda}{C} \int_{C-R_2}^{C+R_2} \{R_2^2 - (C-R)^2\} dR \int_{R-R_1}^{R+R_1} \frac{\{R_1^2 - (R-r)^2\} dr}{r^5}.
 \end{aligned} \tag{D.6}$$

Calculando a segunda integral, tem-se

$$\begin{aligned}
 U &= -\frac{\pi^2 q^2 \lambda}{C} \int_{C-R_2}^{C+R_2} \{R_2^2 - (C-R)^2\} dR \cdot \frac{1}{12} \left[\right. \\
 &\quad \left. \frac{2R_1}{(R+R_1)^3} + \frac{2R_1}{(R-R_1)^3} + \frac{1}{(R+R_1)^2} - \frac{1}{(R-R_1)^2} \right]
 \end{aligned} \tag{D.7}$$

que dá

$$\begin{aligned}
 U &= -\pi^2 q^2 \lambda \frac{1}{6} \left[\frac{2R_1 R_2}{C^2 - (R_1 + R_2)^2} + \frac{2R_1 R_2}{C^2 - (R_1 - R_2)^2} \right. \\
 &\quad \left. + \ln \frac{C^2 - (R_1 + R_2)^2}{C^2 - (R_1 - R_2)^2} \right]
 \end{aligned} \tag{D.8}$$

Essa equação expressa a energia U de interação de van der Waals entre as duas esferas em função de seus raios R_1 e R_2 e da distância C entre os centros, a partir da qual pode-se chegar à equação 3.16 entre duas nanopartículas i e j ,

$$U_{van(ij)} = -\frac{A}{12} \left(\frac{D_{ij}^2}{r^2} + \frac{D_{ij}^2}{r^2 - D_{ij}^2} + 2 \ln \left(\frac{r^2 - D_{ij}^2}{r^2} \right) \right), \tag{D.9}$$

onde os detalhes microscópicos são expressos através da constante de Hamaker A , e D_{ij} equivale a $R_1 + R_2$.

Apêndice E

Cálculos envolvidos na dedução da repulsão iônica

E.1 Bases teóricas

Para deduzir os efeitos da repulsão iônica, consideraremos as seguintes bases teóricas:

- a *Lei de Gauss* (GRIFFITHS, 1999),

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho_q}{\varepsilon}, \quad (\text{E.1})$$

onde \vec{E} é o campo elétrico em cada ponto de densidade de carga ρ_q de um meio de permissividade elétrica ε ;

- a *Entropia de Boltzmann* (MANDL, 1980),

$$S = k_B \ln \Omega \approx k_B \cdot \varrho \cdot \ln \varrho, \quad (\text{E.2})$$

onde Ω é o número de *microestados* correspondentes ao *macroestado* do sistema, considerando válida a hipótese de *equiprobabilidade a priori dos microestados*, e ϱ é a *densidade de estados* (mais especificamente, de macroestados);

- a *Relação Termodinâmica de Gibbs* (MANDL, 1980),

$$\delta(U + PV - TS) = 0, \quad (\text{E.3})$$

onde U é a energia interna do sistema de volume V , pressão P , temperatura T , e entropia S .

A dedução da expressão da energia potencial associada à repulsão iônica é significativamente mais complexa que as demais aqui citadas, envolvendo um grande número de parâmetros, considerações e aproximações, e, por isso, a analisamos aqui em detalhes.

E.2 Superfície carregada na solução eletrolítica

Para conhecermos o perfil iônico na região próxima a uma superfície carregada qualquer, devemos iniciar escrevendo a Lei de Gauss, eq. E.1, em termos do potencial elétrico, que se reduz assim à *Equação de Poisson*,

$$\nabla^2\psi = -\frac{\rho_q}{\varepsilon}, \quad (\text{E.4})$$

que, para íons de valência Z , tem a forma

$$\nabla^2\psi = -\frac{Ze\rho}{\varepsilon}, \quad (\text{E.5})$$

onde ρ agora é a *concentração iônica*: uma concentração com unidade m^{-3} , e não mais uma densidade de carga como ρ_q , que tem unidade C/m^3 .

Em relação à Entropia de Boltzmann (eq. E.2), é útil postular a existência de elementos de volume *quasi-infinitesimais*, **pequenos** o suficiente para que as variáveis macroscópicas (entropia, temperatura, densidade, etc.) possam ser consideradas constantes, mas **grandes** o suficiente para que se possa fazer uma estatística de microestados dentro deles. Desta maneira, considerando um sistema estatístico de unidades semelhantes, como são os íons discutidos nesta seção, e admitindo que possa haver transferência dessas unidades entre os elementos de volume, ϱ pode ser utilizado como uma medida da probabilidade de se encontrar essas unidades em cada elemento, e, conseqüentemente, também é uma medida da densidade em cada um deles. Assim, pode-se identificar a densidade de estados ϱ com a densidade volumétrica ρ desses elementos. Para o caso de íons de mesma valência, ρ é convenientemente chamado de *concentração iônica*. Deste modo, utilizando a correspondência $\varrho \equiv \rho$, e considerando que cada o sistema é mantido a uma temperatura T constante, pode-se concluir que a densidade de íons tenderá a uma *distribuição de Boltzmann*,

$$\rho_a = \rho_b e^{-\frac{U_a - U_b}{k_B T}}, \quad (\text{E.6})$$

onde os ρ 's e U 's se referem às densidades e às energias internas de dois elementos de volumes *quasi-infinitesimais* indexados por a e b . Fazendo agora que esses elementos *quasi-infinitesimais* tendem a pontos, podemos escrever, para íons de valência Z , $U = Ze\psi$, de modo que

$$\rho_a = \rho_b e^{-\frac{Ze(\psi_a - \psi_b)}{k_B T}}. \quad (\text{E.7})$$

Sem perda de generalidade, pode-se considerar $\psi_b = 0$ e suprimir o índice a , tal que

$$\rho = \rho_{\psi=0} e^{-Ze\psi/k_B T}. \quad (\text{E.8})$$

onde $\rho_{\psi=0}$ é a concentração iônica em qualquer ponto no qual a condição $\psi = 0$ é satisfeita, pela convenção escolhida.

Considere agora que existam duas superfícies carregadas, infinitas, planas, paralelas entre si, e separadas por uma distância s . Como as superfícies são planas, paralelas e infinitas, convém considerar apenas a coordenada perpendicular a elas, que será chamada de x . Assim, substituindo

a equação 3.31 na equação de Poisson, chega-se à *equação de Poisson-Boltzmann*,

$$\frac{d^2\psi[x]}{dx^2} = -\frac{Ze}{\varepsilon}\rho[x] = -\frac{Ze\rho_{\psi=0}}{\varepsilon}e^{-Ze\psi[x]/k_B T}, \quad (\text{E.9})$$

onde $\psi[x]$ é o potencial elétrico a uma distância x de uma das superfícies, e $\rho[x]$ é a densidade de carga nesse ponto. A solução geral dessa equação é

$$\psi[x] = \frac{k_B T}{ze} \ln(\cos^2(K(x - s/2))) + Ax + B, \quad (\text{E.10})$$

onde A e B são constantes definidas pelas condições de contorno, e $K = \sqrt{\frac{(Ze)^2 \rho_{\psi=0}}{2\varepsilon k_B T}}$.

Neste caso, as condições de contorno para a equação E.10 são

- derivada de ψ contínua e simétrica, de modo que o ponto equidistante das superfícies carregadas deve ter inclinação nula, ou seja,

$$\left(\frac{d\psi[x]}{dx}\right)_{x=s/2} = 0; \quad (\text{E.11})$$

- $\psi_{\psi=0} = \psi[s/2] = 0$, que é apenas um valor arbitrário necessário para definir totalmente a energia.

Para satisfazer essas condições, é necessário considerar $A = B = 0$ na equação E.10, de modo que

$$\psi[x] = \frac{k_B T}{ze} \ln(\cos^2(K(x - s/2))), \quad (\text{E.12})$$

onde $K = \sqrt{\frac{(ze)^2 \rho_{s/2}}{2\varepsilon k_B T}}$.

Além disso, a carga dos íons numa região qualquer entre as duas superfícies deve anular a carga superficial das duas placas naquela parte, ou seja,

$$\begin{aligned} 2\varsigma &= -\int_0^s Ze\rho[x]dx, \\ \Rightarrow \varsigma &= -\int_0^{s/2} Ze\rho[x]dx, \end{aligned} \quad (\text{E.13})$$

onde ς é a densidade superficial de carga de cada superfície e s é a distância entre as superfícies. A equação de Poisson-Boltzmann permite substituir $Ze\rho[x]$ por $-\varepsilon\frac{d^2\psi[x]}{dx^2}$ na equação E.13, de modo que

$$\varsigma = \varepsilon \int_0^{s/2} (d^2\psi[x]/dx^2)dx = \varepsilon(d\psi[x]/dx)_{x=0} = \varepsilon E_0, \quad (\text{E.14})$$

onde E_0 é o campo elétrico na superfície ($x = 0$). Para simplificar as expressões, seguiremos com a notação ψ para designar $\psi[x]$.

Derivando a eq. 3.31, temos

$$\frac{d\rho[x]}{dx} = -\frac{Ze\rho[\infty]e^{-Ze\psi[x]/k_B T}}{k_B T} \frac{d\psi[x]}{dx}, \quad (\text{E.15})$$

que, com a Equação de Poisson-Boltzmann, fica

$$\frac{d\rho[x]}{dx} = \frac{\varepsilon}{k_B T} \frac{d^2\psi[x]}{dx^2} \frac{d\psi[x]}{dx} = \frac{\varepsilon}{k_B T} \frac{d\psi[x]}{dx} \frac{d^2\psi[x]}{dx^2} = \frac{\varepsilon}{2k_B T} \frac{d}{dx} \left(\frac{d\psi[x]}{dx} \right)^2. \quad (\text{E.16})$$

Integrando a expressão acima de $s/2$ a x , temos

$$\rho[x] - \rho[s/2] = \frac{\varepsilon}{2k_B T} \left(\frac{d\psi[x]}{dx} \right)^2, \quad (\text{E.17})$$

que fornece a concentração de íons em qualquer ponto x . Finalmente, fazendo $x = 0$ usando $\varsigma = \varepsilon \left(\frac{d\psi[x]}{dx} \right)_{x=0}$, temos

$$\rho[0] = \rho[s/2] + \frac{\varsigma^2}{2\varepsilon k_B T}, \quad (\text{E.18})$$

que relaciona o valor da concentração iônica $\rho[0]$ de íons (contra-íons) na superfície ao seu valor no ponto médio entre os planos ($x = s/2$) e à densidade (superficial) de carga na superfície plana.

Para superfícies suficientemente afastadas, ou duplas-camadas suficientemente pequenas, pode-se usar, como uma aproximação para $\rho[s/2]$, o valor da concentração iônica da solução não-perturbada pelas superfícies, $\rho[\infty]$, de modo que

$$\rho[0] = \rho_\infty + \frac{\varsigma^2}{2\varepsilon k_B T}, \quad (\text{E.19})$$

que relaciona a concentração iônica na proximidade da superfície ($\rho[0]$) com a concentração iônica numa região afastada ($\rho[\infty]$).

Substituindo a definição de entropia da eq. E.2 na relação de Gibbs (eq. E.3), identificando ϱ com ρ e fazendo $U = \rho z e \psi$, temos

$$\delta(\rho z e \psi + PV - T k_B \rho \ln \rho) = 0 \quad (\text{E.20})$$

$$\Rightarrow \frac{d(PV)}{dV} = \frac{d(\rho z e \psi - k_B T \rho \ln \rho)}{dV}. \quad (\text{E.21})$$

Fazendo V e T constantes, e, em sequência, utilizando a homogeneidade do sistema em y e z para substituir V por x , pode-se afirmar que

$$\begin{aligned} \left(\frac{dP}{dV} \right)_{V,T} &= -\rho \left(\frac{d(z e \psi - k_B T \ln \rho)}{dV} \right)_{V,T} \\ \Rightarrow \left(\frac{dP[x]}{dx} \right)_{x,T} &= -\rho \left(\frac{d(z e \psi[x] - k_B T \ln \rho[x])}{dx} \right)_{x,T} \\ \Rightarrow \left(\frac{dP[x]}{dx} \right)_{x,T} &= -\left(\rho[x] z e \psi[x] - k_B T \frac{d\rho[x]}{dx} \right)_{x,T}. \end{aligned} \quad (\text{E.22})$$

Integrando a equação E.22, podemos achar a pressão quando as duas placas estão a uma separação s ($x = s/2$) e no limite $x \rightarrow \infty$ (em que $P = 0$):

$$P[x](s) = - \int_{s/2}^{\infty} [Ze\rho[x](d\psi[x]dx)_{x=D/2}dx' + k_B T d\rho[x]], \quad (\text{E.23})$$

onde $P[x](s)$ se refere à pressão no ponto x quando as superfícies estão a uma distância s e $\rho[x]$ é a densidade iônica no ponto x . Substituindo $ze\rho[x]$ pela equação de Poisson e usando a relação $\frac{d[x]}{dx} \left(\frac{d\psi[x]}{dx} \right)^2 = 2 \frac{d\psi[x]}{dx} \frac{d^2\psi[x]}{dx^2}$, a integral se reduz a

$$P[x](s) = -\frac{\varepsilon}{2} \left(\frac{d\psi[x]}{dx} \right)_{x=s}^2 + k_B T \rho[x](s) - \left[\frac{\varepsilon}{2} \left(\frac{d\psi[x]}{dx} \right)_{x=\infty}^2 + k_B T \rho[\infty] \right], \quad (\text{E.24})$$

onde a notação utilizada para ρ é igual à utilizada para P .

E.3 Generalização para íons de múltiplas valências

Na seção E.2, considerou-se que todos os íons presentes no solvente são oriundos das reações de dissociação que ocorrem nas superfícies, gerando também a densidade de carga nessas superfícies. Como um próximo passo, é conveniente considerar que, em solventes polares como a água presente no corpo humano, que é especialmente interessante na descrição de fluidos magnéticos biocompatíveis, geralmente encontram-se sais como $NaCl$, KCl , $MgCl_2$ e $CaCl_2$, ionizados em *íons eletrolíticos* como Na^+ , Cl^- , K^+ , Cl^- , Ca^{2+} , etc. Até mesmo a água "pura" em pH 7 possui concentrações da ordem de $10^{-7}M$ de H_3O^+ e OH^- (ISRAELACHVILI, 1992).

Consideremos inicialmente o caso de duas superfícies carregadas infinitamente distantes entre si, o que equivale a considerar uma só superfície. Desprezando as interações entre os íons, ou seja, considerando apenas a interação de cada íon com a superfície, temos

$$\rho_Z[x] = \rho_Z[\infty] e^{-Z_i e \psi[x]/k_B T}, \quad (\text{E.25})$$

onde $\rho_Z[x]$ e $\rho_Z[\infty]$ são a concentração iônica de uma dada espécie de íon de valência Z , num ponto x e num ponto infinitamente distante da superfície, respectivamente. Fazendo $x = 0$, temos

$$\rho_Z[0] = \rho_Z[\infty] e^{-Ze\psi[0]/k_B T}, \quad (\text{E.26})$$

onde $\psi[0]$ é o potencial elétrico na superfície carregada, também chamado de *potencial ζ* (HUNTER, 1981) (*potencial zeta*). Por exemplo, para os íons H^+ , Ca^{2+} e Cl^- , essa expressão corresponde a

$$[H^+]_0 = [H^+]_{\infty} e^{-e\psi[0]/k_B T}, \quad (\text{E.27})$$

$$[Ca^{2+}]_0 = [Ca^{2+}]_{\infty} e^{-2e\psi[0]/k_B T}, \quad (\text{E.28})$$

$$[Cl^-]_0 = [Cl^-]_{\infty} e^{+e\psi[0]/k_B T}, \quad (\text{E.29})$$

onde $[H^+]_0$, como exemplo, é a concentração de H^+ no ponto $x = 0$, enquanto a equação E.25

fornece

$$[H^+]_x = [H^+]_\infty e^{-e\psi[x]/k_B T}, \quad (\text{E.30})$$

$$[Ca^{2+}]_x = [Ca^{2+}]_\infty e^{-2e\psi[x]/k_B T}, \quad (\text{E.31})$$

$$[Cl^-]_x = [Cl^-]_\infty e^{+e\psi[x]/k_B T}. \quad (\text{E.32})$$

O sinal de $\psi[0]$ é o mesmo da densidade superficial de carga ς . Se *sigma* for negativo, a concentração de íons positivos é maior na superfície que no infinito, enquanto a concentração de íons negativos tem comportamento inverso. A figura E.1 mostra as curvas correspondentes às concentrações de H^+ , Ca^{2+} e Cl^- , considerando a superfície plana carregada negativamente tal que $\psi(0) = -30 \times 10^{-3} V$, e fazendo a aproximação $\psi[x] = \psi[0] e^{\frac{-x}{1 \times 10^{-9} m}}$, que é explicada mais adiante. Os íons Ca^{2+} são os mais atraídos à superfície carregada, enquanto os Cl^- são repelidos. À medida que a distância à superfície (x) cresce, as três concentrações tendem ao mesmo valor, satisfazendo a condição de densidade de carga total nula no limite $x \rightarrow \infty$. De forma geral, a concentração dos *contra-íons* decresce com x crescente, enquanto a concentração dos *co-íons* cresce na mesma situação. Pode-se notar também que íons com valência de módulo maior que 1, como é o caso dos íons Ca^{2+} , a concentração decresce ou cresce mais rapidamente, atingindo o valor não-perturbado mais rapidamente. Isso significa que a presença de íons de valência alta faz a camada iônica ser mais "concentrada" nas proximidades da superfície.

De forma geral, pode-se considerar $\rho_{+1}, \rho_{+2}, \rho_{+3}$, etc., como as concentrações dos íons de valência +1, +2, +3, etc., e $\rho_{-1}, \rho_{-2}, \rho_{-3}$, etc., como as concentrações dos íons de valência -1, -2, -3, etc., para escrever, de forma geral ¹,

$$\rho_{\pm Z}[x] = \rho_{\pm Z}(\infty) e^{\mp Z e \psi[x]/k_B T}. \quad (\text{E.33})$$

Para efeito de cálculo da densidade de carga, a concentração iônica efetiva é a soma dos ρ 's para todos os Z 's, de ± 1 até as valências máxima e mínima $\pm N$:

$$\rho(x) = \sum_{Z=1}^N Z \left(\rho_{+Z}(\infty) e^{-Z e \psi[x]/k_B T} - \rho_{-Z}(\infty) e^{+Z e \psi[x]/k_B T} \right). \quad (\text{E.34})$$

Deve ficar claro que essa abordagem coloca "juntos" todos os íons de mesma valência, como H^+ e Na^+ , que estão contidos na mesma concentração ρ_{+1} . Nesta situação, a equação de Poisson-Boltzmann é escrita como

$$\frac{d^2 \psi[x]}{dx^2} = -\frac{e}{\epsilon} \left[\sum_{Z=1}^N Z \left(\rho_Z(\infty) e^{-Z e \psi[x]/k_B T} - \rho_{-Z}(\infty) e^{+Z e \psi[x]/k_B T} \right) \right], \quad (\text{E.35})$$

onde deve ser lembrado que todos os ρ 's são positivos, pois referem-se a concentrações iônicas em m^{-3} , sem referência ao sinal da carga, que é dado pelos sinais que os antecedem. Como a derivada da soma é igual à soma da derivada, ou seja, a derivação é uma operação distributiva,

¹Atenção para a mudança de notação: o índice Z de ρ_Z agora simboliza a valência dos íons correspondentes, não mais a distância entre placas.

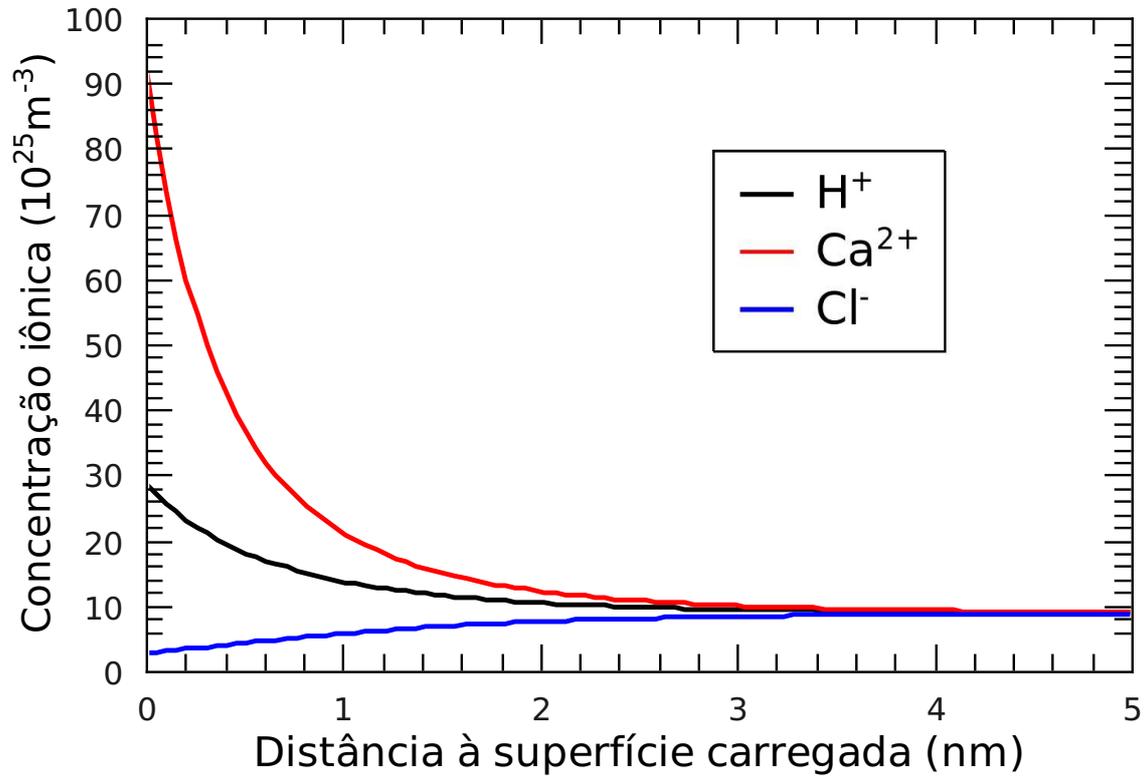


Figura E.1: Concentrações de H^+ , Ca^{2+} e Cl^- , para concentrações iônicas iguais a 0,15 mol/l no infinito, em função da distância x a uma superfície plana infinita, carregada negativamente tal que $\psi_0 = -30 \times 10^{-3} \text{V}$. Foi utilizada aproximação $\psi[x] = \psi[0]e^{\frac{-x}{1 \times 10^{-9} \text{m}}}$.

a solução dada na equação 3.34 pode ser imediatamente generalizada como

$$\psi[x] = (k_B T/e) \sum_{Z=1}^N \left[Z \ln(\cos^2(K_{+Z}x)) - Z \ln(\cos^2(K_{-Z}x)) \right] \quad (\text{E.36})$$

$$= (k_B T/e) \sum_{Z=1}^N \left[Z \ln \left(\frac{\cos^2(K_{+Z}x)}{\cos^2(K_{-Z}x)} \right) \right] \quad (\text{E.37})$$

$$= (k_B T/e) \sum_{Z=1}^N \left[\ln \left[\left(\frac{\cos^2(K_{+Z}x)}{\cos^2(K_{-Z}x)} \right)^Z \right] \right] \quad (\text{E.38})$$

$$= (k_B T/e) \left[\ln \left[\prod_{Z=1}^N \left(\frac{\cos^2(K_{+Z}x)}{\cos^2(K_{-Z}x)} \right)^Z \right] \right] \quad (\text{E.39})$$

$$= (k_B T/e) \left[\ln \left[\left(\frac{\cos^2(K_{+1}x)\cos^4(K_{+2}x)\cos^6(K_{+3}x)\dots}{\cos^2(K_{-1}x)\cos^4(K_{-2}x)\cos^6(K_{-3}x)\dots} \right) \right] \right], \quad (\text{E.40})$$

onde $K_{\pm Z} = \sqrt{(\pm Ze)^2 \rho_{\pm Z}[\infty] / 2\epsilon k_B T} = Ze \sqrt{\rho_{\pm Z}[\infty] / 2\epsilon k_B T}$ e N é o valor máximo de valência, em módulo, encontrado na solução eletrolítica.

Na seção E.2, a neutralidade de carga foi admitida porque todos os íons eram provenientes de reações de dissociação de uma superfície considerada previamente neutra. Na presente situação, também há íons provenientes da dissociação de sais, mas a neutralidade de carga continua válida, uma vez que todos os sais são previamente neutros. Então

$$\varsigma = \int_0^\infty \sum_{Z=1}^N eZ \left(\rho_{+Z}(\infty) e^{-Ze\psi[x]/k_B T} - \rho_{-Z}(\infty) e^{+Ze\psi[x]/k_B T} \right) \quad (\text{E.41})$$

$$= \epsilon \int_0^\infty (d^2\psi/dx^2) dx \quad (\text{E.42})$$

$$= [\epsilon(d\psi/dx)]_0^\infty \quad (\text{E.43})$$

$$= \epsilon(d\psi/dx)_s = \epsilon E_s, \quad (\text{E.44})$$

ou seja, o resultado $\varsigma = \epsilon E_s$ ainda vale. Note que foi utilizado o fato de que $(d\psi/dx)_{x=\infty} = E[\infty] = 0$. De fato, o ρ da seção E.2 se refere à *carga livre*, desconsiderando assim toda a carga de prótons e elétrons que estejam fortemente ligados. De forma análoga, a soma $\sum_{Z=1}^N eZ \left(\rho_{+Z}(\infty) e^{-Ze\psi[x]/k_B T} - \rho_{-Z}(\infty) e^{+Ze\psi[x]/k_B T} \right)$ pode ser vista como uma função espacial, de modo que várias cargas positivas e negativas se cancelam mutuamente, sendo que a "sobra" é a carga livre, ou seja, ρ . A outra condição de contorno, neste caso, é que $\lim_{x \rightarrow \infty} E[x] = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{d\psi[x]}{dx} = 0$, satisfeita pela solução E.40 se $\left(\frac{\cos^2(K_{+1}x)\cos^4(K_{+2}x)\cos^6(K_{+3}x)\dots}{\cos^2(K_{-1}x)\cos^4(K_{-2}x)\cos^6(K_{-3}x)\dots} \right)$ se aproximar de 1 para $x \rightarrow \infty$, de modo que o logaritmo da expressão se aproxime de zero. Como K_{+Z} difere de K_{-Z} apenas pela diferença entre os fatores $\rho_{+Z}[\infty]$ e $\rho_{-Z}[\infty]$ ($K_{\pm Z} = Ze \sqrt{\rho_{\pm Z}[\infty] / 2\epsilon k_B T}$), essa condição é obviamente satisfeita se $\rho_{+Z}[\infty] = \rho_{-Z}[\infty]$ para todo Z . Mas isso nem sempre é verdade, pois pode haver sais que contribuem de forma desigual para $\rho_{+Z}[\infty]$ e $\rho_{-Z}[\infty]$, como $CaCl_2$, que contribui com $\rho_{+2}[\infty]$ e com $\rho_{-1}[\infty]$. Então, de forma geral, a condição para essa condição de contorno é

$$\rho_{+1}[\infty] + 2\rho_{+2}[\infty] + 3\rho_{+3}[\infty] + \dots = \rho_{-1}[\infty] + 2\rho_{-2}[\infty] + 3\rho_{-3}[\infty] \dots, \quad (\text{E.45})$$

que é uma expressão da neutralidade de carga da solução eletrolítica.

Pode-se perguntar também se a dedução que levou a equação E.15 a 3.38 se mantém no presente caso, pois na seção E.2 considerou-se um único tipo de íon, de valência z , disperso no solvente. Para generalizar aqueles cálculos, começamos por derivar $\rho_Z[x]$, usando a regra da cadeia aplicada à equação E.34:

$$\frac{d\rho_x}{dx} = + \sum_{Z=1}^N \rho_{+Z}[\infty] e^{-Ze\psi k_B T} (-Ze\psi k_B T) \frac{d\psi}{dx} \quad (\text{E.46})$$

$$- \sum_{Z=1}^N \rho_{-Z}[\infty] e^{+Ze\psi k_B T} (+Ze\psi k_B T) \frac{d\psi}{dx} \quad (\text{E.47})$$

$$= -\frac{e}{k_B T} \frac{d\psi}{dx} \sum_{Z=1}^N Z(\rho_{+Z}[\infty] e^{-Ze\psi k_B T} + \rho_{-Z}[\infty] e^{+Ze\psi k_B T}). \quad (\text{E.48})$$

Integrando essa expressão de ∞ a x (chamando a variável de integração de x'), temos

$$\rho[x] - \rho[\infty] = -\frac{e}{k_B T} \int_{\infty}^x \frac{d\psi[x']}{dx'} \sum_{Z=1}^N Z(\rho_{+Z}(\infty) e^{-Ze\psi[x']/k_B T} + \rho_{-Z}(\infty) e^{+Ze\psi[x']/k_B T}) dx', \quad (\text{E.49})$$

que pode ser resolvida por integração por partes, fazendo $f = \frac{d\psi[x']}{dx'}$ e $dg = \sum_{Z=1}^N Z(\rho_{+Z}[\infty] e^{-Ze\psi[x']/k_B T} + \rho_{-Z}[\infty] e^{+Ze\psi[x']/k_B T}) dx'$, resultando em

$$\begin{aligned} \rho[x] - \rho[\infty] & \quad (\text{E.50}) \\ &= -\frac{e}{k_B T} \sum_{Z=1}^N \left\langle \left\{ \frac{-d\psi[x']}{dx'} \left[\rho_{+Z}[\infty] \left(\int e^{-Ze\psi[x'']/k_B T} dx'' \right)_{x''=x'} \right. \right. \right. \\ & \quad \left. \left. \left. - \rho_{-Z}[\infty] \left(\int e^{+Ze\psi[x'']/k_B T} dx'' \right)_{x''=x'} \right] \right\}^x \right. \\ & \quad \left. + \int_{\infty}^x \left\{ \frac{d^2\psi[x']}{dx'^2} \left[\rho_{+Z}[\infty] \left(\int e^{-Ze\psi[x'']/k_B T} dx'' \right)_{x''=x'} \right. \right. \right. \right. \\ & \quad \left. \left. \left. - \rho_{-Z}[\infty] \left(\int e^{+Ze\psi[x'']/k_B T} dx'' \right)_{x''=x'} \right] \right\} dx' \right\rangle \quad (\text{E.51}) \end{aligned}$$

Usando agora a equação E.35, temos

$$\begin{aligned} \rho[x] - \rho[\infty] &= \frac{e}{k_B T} \left\{ \left[\frac{d\psi}{dx} \left(-\frac{\varepsilon}{e} \frac{d^2\psi}{dx^2} \right) \right]_0^x + \frac{\varepsilon}{e} \int_{\infty}^x \frac{d^2\psi}{dx^2} \frac{d\psi}{dx} dx \right\} \\ &= \frac{\varepsilon}{k_B T} \left\{ \left[\left(\frac{d\psi(x')}{dx'} \right)^2 \right]_{\infty}^x - \frac{1}{2} \left[\left(\frac{d\psi[x']}{dx'} \right) \right]_{\infty}^x \right\} \\ &= \frac{\varepsilon}{2k_B T} \left\{ \left[\left(\frac{d\psi[x']}{dx'} \right)^2 \right]_{\infty}^x \right. \\ &= \frac{\varepsilon}{2k_B T} (E[x])^2. \quad (\text{E.52}) \end{aligned}$$

Fazendo $x = 0$ (superfície carregada),

$$\rho[0] - \rho[\infty] = \frac{\varepsilon}{2k_B T} (E[0])^2 = \frac{\varepsilon}{2k_B T} (E[sup])^2 = \frac{\zeta^2}{2\varepsilon k_B T}, \quad (\text{E.53})$$

que é exatamente o mesmo resultado da equação 3.38. Assim, fica demonstrada a generalidade desse resultado, conhecido como *Teorema do Valor de Contato* (ISRAELACHVILI, 1992). Escrevendo em termos das densidades iônicas individuais,

$$\sum_{Z=-N}^N \rho_Z[0] = \sum_{Z=-N}^N \rho_Z[\infty] + \frac{\zeta^2}{2k_B T}, \quad (\text{E.54})$$

onde deve-se considerar $Z \neq 0$, ou $\rho_0[x] = 0$.

Referências Bibliográficas

AHARONI, A. Magnetic interaction between spheres. *IEEE Transactions on magnetics*, MAG-23, n. 3, p. 1853, 1987.

AHARONI, A. *Introduction to the theory of ferromagnetism*. Oxford: Oxford University Press, 2000.

ALEXIOU, C.; SCHMID, R.; JURGONS, R.; BERGEMANN, C.; ARNOLD, W.; PARAK, F. G. Targetet tumor therapy with magnetic drug targeting: therapeutic efficacy of ferrofluid bond mitoxantrone. In: *Ferrofluids: magnetically controllable fluids and their applications*. Springer: Ed. Stefan Odenbach, 2002.

ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford: Oxford Science Publication, 2003.

ALPHANDERY, E.; NGO, A. T.; LEFEVRE, C.; LISIECKI, I.; WU, L. F.; PILENI, M. P. Difference between the magnetic properties of the magnetotactic bacteria and those of the extracted magnetosomes: Influence of the distance between the chains of magnetosomes. *Journal of Physical Chemistry*, v. 112, p. 12304, 2008.

ANDERSSON, J.-O.; DJUBERG, C.; JONSSON, T.; SVEDLINDH, P.; NORDBLAD, P. Monte Carlo studies of the dynamics of an interacting monodisperse magnetic-particle system. *Physical Review B*, v. 56, n. 13983, 1997.

ARCHER, D. G.; WANG, P. The dielectric constant of water and Debye-Hückel limiting law slopes. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 19, p. 371, 1990.

BAILEY, R. L. Lesser known applications of ferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 39, p. 178, 1983.

BAKUZIS, A. F. *Anisotropia magnética de nanopartículas de fluidos magnéticos de $MnFe_2O_4$* . Dissertação (Mestrado) — Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 1996. Orientador: Paulo César de Moraes.

BAKUZIS, A. F. Comunicado particular. 2009.

- BAKUZIS, A. F.; MORAIS, P. C.; PELEGRINI, F. Surface and exchange anisotropy fields in $MnFe_2O_4$ nanoparticles: Size and temperature effects. *Journal of Applied Physics*, v. 85, n. 10, p. 7480, 1999.
- BAKUZIS, A. F.; NETO, K. S.; GRAVINA, P. P.; FIGUEIREDO, L. C.; MORAIS, P. C.; SILVA, L. P.; AZEVEDO, R. B.; SILVA, O. Magneto-optical properties of a highly transparent cadmium ferrite-based magnetic fluid. *Applied Physics Letters*, v. 84, p. 2355, 2004.
- BAKUZIS, A. F.; PEREIRA, A. R.; SANTOS, J. G.; MORAIS, P. C. Superexchange coupling on oleylsarcosine-coated magnetite nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, v. 99, n. 08C301, 2006.
- BAKUZIS, A. F.; SILVA, M. F. da; MORAIS, P. C.; OLAVO, L. S. F.; K. SKEFF, N. Zero-field birefringence in magnetic fluids: Temperature, particle size, and concentration dependence. *Journal of Applied Physics*, v. 87, p. 2497, 2000.
- BENICIO, G. D.; PELEGRINI, F.; BAKUZIS, A. F.; MIRANDA, K. L. C.; SARTORATTO, P. P. C. Magneto-optical properties of ionic magnetic fluids. *Journal of Applied Physics*, v. 101, n. 09J106, 2007.
- BERGER, R.; KLIAVA, J.; BISSEY, J. C.; BAIETTO, V. Magnetic resonance of superparamagnetic iron-containing nanoparticles in annealed glass. *Journal of Applied Physics*, v. 87, p. 7389, 2000.
- BIRD, G. A. Monte Carlo simulation of gas flows. *Annual Review of Fluid Mechanics*, v. 10, p. 11, 1978.
- BIRNBAUM, S.; LARSSON, P. O. Application of magnetic immobilized microorganisms: Ethanol production by *Saccharomyces cerevisiae*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 7, n. 1-2, p. 55, 1982.
- BITTER, F. Experiments on the nature of ferromagnetism. *Physical Review*, v. 41, p. 507, 1932.
- BITTER, K. The Monte Carlo method in condensed matter physics. In: ASCHERON, C. (Ed.). *Topics in Applied Physics*. Berlin: Springer, 1992. v. 71.
- BONINI, M.; WIEDENMANN, A.; BAGLIONI, P. Study of ferrite ferrofluids by small-angle scattering of polarized neutrons. *Journal of Applied Crystallography*, v. 40, n. S254, 2007.
- BUENO, F. S. *Minidicionário da língua portuguesa*. São Paulo: FTD, 1996. Edição revisada por H. B. C. Pereira e R. Signer.
- CAMP, P. J.; PATEY, G. N. Structure and scattering in colloidal ferrofluids. *Physical Review E*, v. 62, p. 5403, 2000.
- CASTRO, L. L.; GONÇALVES, G. R. R.; SKEFF NETO, K.; MORAIS, P. C.; MIOTTO, R. Role of surfactant molecules in magnetic fluid: Comparison of Monte Carlo simulation and electron magnetic resonance. *Physical Review E*, v. 78, n. 061507, 2008.
- CASTRO, L. L.; MIOTTO, R.; BAKUZIS, A. F. Concentration effects on the grafting of magnetic nanoparticles by Monte Carlo simulations. *Journal of Applied Physics*, v. 99, n. 08S101, 2006.

CASTRO, L. L.; SILVA, M. F. da; BAKUZIS, A. F.; MIOTTO, R. Aggregate formation on polydisperse ferrofluids: a Monte Carlo analysis. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 293, p. 553, 2005.

CASTRO, L. L.; SILVA, M. F. da; BAKUZIS, A. F.; MIOTTO, R. Mono-disperse ferrofluids clusterization: a Monte Carlo study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 289, p. 230, 2005.

CHANTRELL, R. W.; BRADBURY, A.; POPPLEWELL, J.; CHARLES, S. W. Agglomeration formation in a magnetic fluid. *Journal of Applied Physics*, v. 53, n. 3, p. 2742, 1982.

CHEN, K.; BAKUZIS, A. F.; LUO, W. Improving surfactant grafting in magnetic colloids. *Applied Surface Science*, v. 252, p. 6379, 2006.

CINTRA, E. R.; FERREIRA, F. S.; SANTOS JUNIOR, J. L.; CAMPELLO, J. C.; SOCOLOVSKY, L. M.; LIMA, E. M.; BAKUZIS, A. F. Introduction to the magnetic fluids bibliography. *Nanotechnology*, v. 20, n. 045103, 2009.

LIDE, D. P. (Ed.). *Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton (Flórida), 2006–2007.

DICTIONARY.COM: The American Heritage Dictionary of the English Language. Long Beach (Califórnia): Lexico Publishing Group, IAC/InterActiveCorp, 2009. Disponível em: <<http://dictionary.reference.com/browse/remanent>>. Acesso em: 30 ago 2009.

DREXLER, K. E. Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 78, n. 9, p. 5275, 1981.

DZYALOSHINSKII, I. E.; LIFSHITZ, E. M.; PITAEVSKII, L. P. The general theory of van der Waals forces. *Advances in Physics*, v. 10, n. 38, p. 165, 1961.

ELMORE, W. C. The magnetization of ferromagnetic colloids. *Physical Review*, v. 54, p. 1092, 1938.

ELÓI, M. T. A.; AZEVEDO, R. B.; LIMA, E. C. D.; PIMENTA, A. C. M.; MORAIS, P. C. Zero-field birefringence of biocompatible magnetic fluids: A concentration dependence investigation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 293, p. 220, 2005.

FÁVERO, P. P. *Adsorção de átomos e moléculas em superfícies*. Tese (Doutorado) — Instituto de Física, Universidade de Brasília, CAPES, Brasília, 2009.

FEYNMAN, R. P. There's plenty of room at the bottom. Palestra dada numa reunião da American Physical Society, em 29 de dezembro de 1959, e publicada nas revistas "Engineering and Science" (fevereiro de 1960, v. 22, 1960), "Saturday Review" (2 de abril de 1960, v. 45), "Popular Science" (novembro de 1960, v. 114, 1960), e "California Institute of Technology Quarterly" (outubro de 1960, v. 2 (1), p. 2, 1960). Tradução para o português disponível online em <http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano19.html>, acessado em 30 de agosto de 2009. 1959.

- FLIES, C. B.; JONKERS, H. M.; BEER, D. de; BOSSELMANN, K.; BOTTCHEER, M. E.; SCHULER, D. Diversity and vertical distribution of magnetotactic bacteria along chemical gradients in freshwater microcosms. *FEMS Microbiology Ecology*, v. 52, p. 185, 2005.
- GHAZALI, A.; LEVY, J.-C. Two-dimensional arrangements of magnetic nanoparticles. *Physical Review B*, v. 67, n. 064409, 2003.
- GOMES, C. d. S. R. *Observações Paleomagnéticas no Quadro da Bacia Lusitaniana - 1a. Fase de Rifting: Estudo da Estabilidade da Magnetização Remanescente Natural*. Tese (Doutorado) — Universidade de Coimbra, Coimbra, 1997. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10316/1778>>.
- GONÇALVES, G. R. R. *Caracterização magneto-óptica e magnética de fluidos magnéticos iônicos e sufactados*. Tese (Doutorado) — Instituto de Física, Universidade de Brasília, 2004.
- GONÇALVES, G. R. R.; BAKUZIS, A. F.; SKEFF NETO, K.; PELEGRINI, F.; MORAIS, P. C. Magnetic resonance investigation of the particle–particle equilibrium distance within small agglomerates in magnetic fluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 289, p. 142, 2005.
- GRANQVIST, C. G.; BUHRMAN, R. A. Ultrafine metal particles. *Journal of Applied Physics*, v. 47, p. 2200, 1975.
- GRIFFITHS, D. J. *Introduction to Electrodynamics*. Nova Jersey: Prentice Hall - Upper Saddle River, 1999.
- GUEDES, M. H. A.; SADEGLIANI, N.; PEIXOTO, D. L. G.; COELHO, J. P.; BARBOSA, L. S.; AZEVEDO, R. B.; KÜCKELHAUS, S.; SILVA, M. F. da; MORAIS, P. C.; LACAVALA, Z. G. M. Effects of AC magnetic field and carboxymethyl dextran-coated magnetite nanoparticles on mice peritoneal cells. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 293, p. 283, 2005.
- HALBREICH, A.; ROGER, J.; PONS, J. N.; SILVA, M. F. da; BACRI, J.-C. Functional ferrofluids for biomedical applications. In: ARSHADY, R. (Ed.). *Radiolabelled and Magnetic Particulates in Medicine and Biology*. Londres: Citus Books, 2001, (The MML Series, v. 3). p. 459–493.
- HALBREICH, A.; ROGER, J.; PONS, J. N.; GELDWERTH, D.; SILVA, M. F. da; ROUDIER, M.; BACRI, J.-C. Biomedical applications of maghemite ferrofluid. *Biochimie*, v. 80, n. 5-6, p. 379, 1998.
- HAMAKER, H. C. The London – van der Waals attraction between spherical particles. *Physica*, v. 4, n. 10, p. 1058, 1937.
- HARPER, D. *Online Etymology Dictionary*. nov. 2001. Disponível em: <<http://www.etymonline.com>>. Acesso em: 15 ago. 2009.
- HASTINGS, W. K. Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their applications. *Biometrika*, v. 57, n. 1, p. 97, 1970.
- HERRMANN, H. J.; HARTING, J.; HECHT, M.; BEN-HAIM, E. Simulation of dense colloids. *Brazilian Journal of Physics*, v. 38, p. 37, 2008.

- HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. Principles of colloid and surface chemistry. In: HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. (Ed.). *Undergraduate chemistry*. 3. ed. Nova York: Marcel Dekker, Inc., 1997. v. 14.
- HODENIUS, M. A.; NIENDORF, T.; KROMBACH, G. A.; RICHTERING, W.; ECKERT, T.; LUEKEN, H.; SPELDRIK, M.; GUENTHER, R. W.; BAUMANN, M.; SOENEN, S. J.; CUYPER, M. de; SCHMITZ-RODE, T. Synthesis, physicochemical characterization and MR relaxometry of aqueous ferrofluids. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 8, p. 2399, 2008.
- HUKE, B.; LUCKE, M. Magnetic properties of colloidal suspensions of interacting magnetic particles. *Reports on Progress in Physics*, v. 67, n. 10, p. 1731, 2004.
- HUNTER, R. J. *Zeta potential in colloid science: principles and applications*. Londres: Academic Press, 1981.
- HUNTER, R. J. *Foundations of colloidal science*. Nova York: Oxford University Press Inc., 1987.
- ISRAELACHVILI, J. *Intermolecular e surface forces*. Londres: Academic Press, 1992.
- ITO, A.; HONDA, H.; KOBAYASHI, T. Cancer immunotherapy based on intracellular hyperthermia using magnetite nanoparticles : a novel concept of heat-controlled necrosis with heat shock protein expression : Thermal stress-related modulation of tumor cell physiology and immune response. *Cancer Immunology, Immunotherapy*, v. 55, p. 320, 2006.
- IVANOV, A. O. Phase separation of ionic ferrofluids. *Colloid Journal*, v. 59, n. 4, p. 446, 1997.
- IVANOV, A. O.; KANTOROVICH, S. S.; REZNIKOV, E. N.; HOLM, C.; PSHENICHNIKOV, A. F.; LEBEDEV, A. V.; CHREMOS, A.; CAMP, P. J. Magnetic properties of polydisperse ferrofluids: A critical comparison between experiment, theory, and computer simulation. *Physical Review E*, v. 75, n. 061405, 2007.
- JORDAN, A.; WUST, P.; FAHLING, H.; JOHN, W.; HINZ, A.; FELIX, R. Inductive heating of ferrimagnetic particles and magnetic fluids: Physical evaluation of their potential for hyperthermia. *International Journal of Hyperthermia*, v. 9, n. 1, p. 51, 1993.
- KANTOROVICH, S.; IVANOV, A. O. Formation of chain aggregates in magnetic fluids: an influence of polydispersity. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 252, p. 244, 2002.
- KHALAFALLA, S.; REIMERS, G. Preparation of dilution-stable aqueous magnetic fluids. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 16, n. 2, p. 178, 1980.
- KIM, E. H.; LEE, H. S.; KWAK, B. K.; KIM, B. K. Synthesis of ferrofluid with magnetic nanoparticles by sonochemical method for MRI contrast agent. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 289, p. 328, 2005.
- KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. 7. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1996.
- KRISTÓF, T.; SZALAI, I. Magnetic properties and structure of polydisperse ferrofluid models. *Physical Review E*, v. 68, n. 041109, 2003.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

KRUSE, T.; SPANOUDAKI, A.; PELSTER, R. Monte Carlo simulations of polydisperse ferrofluids: cluster formation and field-dependent microstructure. *Physical Review B*, v. 68, n. 054208, 2003.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society*, v. 38, n. 11, p. 2221, 1916.

LEARY, S. P.; LIU, C. Y.; APUZZO, M. L. J. Toward the emergence of nanoneurosurgery: Part II-nanomedicine: Targeted nanotherapy, nanosurgery, and progress toward the realization of nanoneurosurgery. *Neurosurgery*, v. 58, p. 805, 2006.

LEARY, S. P.; LIU, C. Y.; LIU, C.; APUZZO, M. L. J. Toward the emergence of nanoneurosurgery: Part I - progress in nanoscience, nanotechnology, and the comprehension of events in the mesoscale realm. *Neurosurgery*, v. 57, p. 606, 2005.

LENNARD-JONES, J. E. On the determination of molecular fields. II. From the equation of state of a gas. *Proceedings of the Royal Society A*, v. 106, n. 738, p. 463, 1924.

LIFSHITZ, E. M. The theory of molecular attractive forces between solids. *Soviet Physics - JETP (tradução para o inglês)*, v. 2, p. 73, 1956.

UFG. E. C. O. Lima, G. C. O. F. Almeida, P. P. C. Sartoratto, Neto A. V. da Silva, D. Rabelo, P. C. Morais, E. B. Vilela, M. A. Novak e J. P. Sinnecker. *Processo de obtenção de vermiculita expandida magnética com aplicações em remoção de agentes poluentes*. 2005. INPI 001639.

LINS, U.; FREITAS, F.; KEIM, C. N.; FARINA, M. Electron spectroscopic imaging of magnetotactic bacteria: Magnetosome morphology and diversity. *Microscopy and Microanalysis*, v. 6, p. 463, 2000.

LONDON, F. Theory of molecular forces. *Transactions of the Faraday Society*, v. 33, p. 8, 1937.

LORDE KELVIN. Nineteenth century clouds over the dynamical theory of heat and light. *Philosophical Magazine*, S.6., n. 2, julho 1901.

LUBBE, A. S.; ALEXIOU, C.; BERGEMANN, C. Clinical applications of magnetic drug targeting. *Journal of Surgical Research*, v. 95, p. 200, 2001.

LUBBE, A. S.; BERGEMANN, C.; HUHNT, W.; FRICKE, T.; RIESS, H.; BROCK, J. W.; HUHN, D. Preclinical experiences with magnetic drug targeting: tolerance and efficacy. *Cancer Research*, v. 56, n. 20, p. 4694, 1996.

MACKOR, E. L. A theoretical approach of the colloid-chemical stability of dispersions in hydrocarbons. *Journal of Colloid Science*, v. 6, p. 492, 1951.

MANDL, F. *Statistical Physics*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 1980.

MARUNO, S.; YUBAKAMI, K.; SOGA, M. Plain paper recording process using magnetic fluids magneto-fluid-graphy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 39, p. 187, 1983.

- MAXWELL, G. F. *Ferrofluid on a reflective glass plate under the influence of a strong magnetic field*. 2009. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Ferrofluid_Magnet_under_glass_edit.jpg>. Acesso em: 11 set. 2009.
- MEDEIROS, E. S. de; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. In: DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. de (Ed.). *Nanotecnologia*. São Paulo: Artliber, 2006. cap. 1.
- MELHORAMENTOS minidicionário da língua portuguesa. São Paulo: Companhia Melhoramentos, 1997.
- METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A.; ROSENBLUTH, M.; TELLER, A.; TELLER, E. Equation of state calculations by fast computing machines. *Journal of Chemical Physics*, v. 21, p. 1087, 1953.
- MIRANDA, J. M. *Introdução ao Geomagnetismo*. Lisboa: Universidade de Lisboa, 1990. 43 p.
- MOONEY, C. Z. Monte Carlo simulations. In: *Quantitative Applications in the Social Sciences*. Iowa: Sage University Paper, 1997.
- MORAIS, P. C.; LARA, M. C. F. L.; TRONCONI, A. L.; TOURINHO, F. A.; PEREIRA, A. R.; PELEGRINI, F. Magnetic particle-particle interaction in frozen magnetic fluids. *Journal of Applied Physics*, v. 79, p. 7931, 1996.
- MORAIS, P. C.; SILVA, S. W. da; SOLER, M. A. G.; BUSKE, N. Raman investigation of uncoated and coated magnetic fluids. *Journal of Physical Chemistry*, v. 104, n. 13, p. 2894, 2000.
- MORAIS, P. C.; SILVA, S. W. da; SOLER, M. A. G.; BUSKE, N. Raman spectroscopy in magnetic fluids. *Biomolecular Engineering*, v. 17, p. 41, 2001.
- MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD. M. Nakagawa, W. Shimotsuma, Y. Kishimoto e Y. Sekine. *Magneto-fluidic recording apparatus*. 1984. EP0028004. Disponível em: <<http://www.freepatentsonline.com/EP0028004B1.html>>. Acesso em: 2 agosto 2009.
- NATURE MATERIALS EDITORIAL. Anniversary of a myth. *Nature Materials*, v. 8, p. 771, 2009.
- NASA (NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION). S. S. Papell. *Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles*. 1965. 3215572.
- PEREIRA, A. R.; MIRANDA, K. L. C.; SARTORATTO, P. P. C.; MORAIS, P. C.; BAKUZIS, A. F. Ferromagnetic resonance investigation of maghemite-silica nanocomposites. *Journal of Applied Physics*, v. 100, n. 086110, 2006.
- POPPELWELL, J. Technological applications of ferrofluids. *Physics in Technology*, v. 15, p. 150, 1984.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- PORTO, M. Relative significance of particle anisotropy in systems of ultrafine ferromagnetic particles. *Journal of Applied Physics*, v. 92, n. 10, p. 6057, 2002.
- PSHENICHNIKOV, A. F.; MEKHONOSHIN, V. V. Phase separation in dipolar systems: Numerical simulation. *JETP Letters*, v. 72, p. 182, 2000.
- FERROFLUIDICS CORPORATION (NASHUA, NH, ESTADOS UNIDOS). K. Raj. *Ferrofluid sensor*. 2003. EP0857945. Disponível em: <<http://www.freepatentsonline.com/EP0857945B1>>. Acesso em: 15 ago 2009.
- FERROFLUIDICS CORPORATION (NASHUA, NH, ESTADOS UNIDOS). K. Raj, J. Greyson e C. Ionescu. *Liquid level monitoring system having ferrofluid pressure sensor*. 1997. 5636547.
- REZENDE, S. M. *Materiais e dispositivos eletrônicos*. 2. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.
- ROGER, J.; PONS, J. N.; MASSART, R.; HALBREICH, A.; BACRI, J.-C. Some biomedical applications of ferrofluids. *The European Physical Journal of Applied Physics*, v. 5, n. 3, p. 321, 1999.
- ROSEN, M. J. *Surfactants and interfacial phenomena*. Nova Jersey: John Wiley & Sons Ltd., 2004.
- ROSENSWEIG, R. E. Conceptual applications of magnetic fluids. In: BERKOVSKI, B.; BASHTOVOY, V. (Ed.). *Magnetic fluids and applications handbook*. Wallingford: Begell House, 1996. cap. 4.
- ROSENSWEIG, R. E. *Ferrohydrodynamics*. Mineola, Nova York: Dover, 1997.
- ROSENSWEIG, R. E.; NESTOR, J. W.; TIMMINS, R. S. Ferrohydrodynamic fluids for direct conversion of heat energy. In: *Mater. Assoc. Direct Energy Convers. Proc. Symp. AIChE-I*. [S.l.: s.n.], 1965. v. 5, p. 104.
- RUSSEL, W. B.; SAVILLE, D. A.; SCHOWALTER, W. R. *Colloidal dispersion*. Cambridge: Cambridge University Press, 1989.
- SATOH, A.; CHANTRELL, R. W.; KAMIYAMA, S.-I.; COVERDALE, G. N. Two-dimensional Monte Carlo simulations to capture thick chainlike clusters of ferromagnetic particles in colloidal dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 178, p. 620, 1996.
- SATOH, A.; KAMIYAMA, S.-I. On aggregation phenomena in magnetic fluids by the tunnel theory and Monte Carlo simulations. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 172, p. 37, 1995.
- SCHERER, C.; FIGUEIREDO NETO, A. M. Ferrofluids: properties and applications. *Brazilian Journal of Physics*, v. 35, n. 3A, p. 718, 2005.
- SCHERER, C.; MIRANDA, J. A. Introduction to the magnetic fluids bibliography. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 289, p. 484, 2005.

- SCHIEBENER, P.; STRAUB, J.; SENEGERS, J. M. H. L.; GALLAGHER, J. S. Refractive index of water and steam as function of wavelength, temperature and density. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 19, p. 677/1617, 1990.
- SCHOLTEN, P. C. Magnetic birefringence of ferrofluids. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 13, n. 12, p. L231, 1980.
- SCHULZ, P. A. Duas nuvens ainda fazem sombra na reputação de Lorde Kelvin. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 29, n. 4, p. 509, 2007.
- SEEHRA, M. S.; SHIM, H.; DUTRA, P.; MANIVANNAN, A.; BONEVICH, J. Interparticle interaction effects in the magnetic properties of NiO nanorods. *Journal of Applied Physics*, v. 97, n. 10J509, 2005.
- SILVA, L. P.; KUCKELHAUS, S.; GUEDES, M. H. A.; LACAVA, Z. G. M.; TEDESCO, A. C.; MORAIS, P. C.; AZEVEDO, R. B. Kinetic of magnetic nanoparticles uptake evaluated by morphometry of mice peritoneal cells. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 289, p. 463, 2005.
- SILVA, O.; LIMA, E. C. D.; MORAIS, P. C. Cadmium ferrite ionic magnetic fluid: Magnetic resonance investigation. *Journal of Applied Physics*, v. 93, n. 10, p. 8456, 2003.
- SILVA, S. W. da; SOLER, M. A. G.; GANSAU, G.; BUSKE, N.; MORAIS, P. C. Study of the interactions between the surface chemisorbed layer and the surrounding media in magnetite-coated nanoparticles using Raman spectroscopy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 226, p. 1890, 2001.
- SKEFF NETO, K.; BAKUZIS, A. F.; GONÇALVES, G. R. R.; PELEGRINI, F.; MORAIS, P. C. Evidence of phase separation in magnetic colloids using magnetic resonance. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 289, p. 129, 2005.
- SKEFF NETO, K.; BAKUZIS, A. F.; MORAIS, P. C.; PEREIRA, A. R.; AZEVEDO, R. B.; LACAVA, L. M.; LACAVA, Z. G. M. The influence of aggregates and relative permeability on the magnetic birefringence in ionic magnetic fluids. *Journal of Applied Physics*, v. 89, p. 3362, 2001.
- STIGLER, S. M. Comment. *Journal of the American Statistical Association*, v. 103, n. 481, 2008.
- STUDENT. The probable error of a mean. *Biometrika*, v. 6, n. 1, p. 1, 1908.
- TAKETOMI, S.; UKITA, M.; MIZUKAMI, M.; MIYAJIMA, H.; CHIKAZUMI, S. Magneto-optical effects of magnetic fluid. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 56, p. 3362, 1987.
- TEPPER, T.; ROSS, C. A.; DIONNE, G. F. Microstructure and optical properties of pulsed-laser-deposited iron oxide films. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 40, p. 1685, 2004.
- TOMBÁČZ, E.; BICA, D.; HAJDÚ, A.; ILLÉS, E.; MAJZIK, A.; VÉKÁS, L. Surfactant double layer stabilized magnetic nanofluids for biomedical application. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 20, n. 204103, 2008.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

TOMÉ, T.; OLIVEIRA, M. J. de. *Dinâmica estocástica e irreversibilidade*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2001.

TOUMEY, C. Reading Feynman into nanotechnology: A text for a new science. *Techné*, v. 13, n. 3, p. 133, 2008. Disponível em: <<http://scholar.lib.vt.edu/ejournals/SPT/v12n3/toumey.pdf>>.

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 $[(M_{1-x}^{+2}Fe_x^{+3})_A(Fe_{2-x}^{+3}M_x^{+2})_BO_4]^{-2}$. *Brazilian Journal of Physics*, v. 28, n. 4, 1998.

USSELMAN, R. J.; KLEM, M. T.; ALLEN, M.; WALTER, E. D.; GILMORE, K.; DOUGLAS, T.; YOUNG, M.; IDZERDA, Y.; SINGEL, D. J. Electron magnetic resonance of iron oxide nanoparticles mineralized in protein cages. *Journal of Applied Physics*, v. 97, n. 10M523, p. 133, 2005.

VERMA, D. K.; CHANDRA, P.; SINHA, P. Theoretical studies in ferrofluid lubrication : A review. *Indian Journal of Engineering & Material Sciences*, v. 5, p. 396, 1998.

WILSON, B. Account of Dr. Knight's method of making artificial loadstones. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v. 69, p. 51, 1779.

WINKLHOFER, M.; ABRACADO, L. G.; DAVILA, A. F.; KEIM, C. N.; BARROS, H. G. P. L. de. Magnetic optimization in a multicellular magnetotactic organism. *Biophysical Journal*, v. 92, p. 661, 2007.

WOHLFARTH, E. P.; BUSCHOW, K. H. J. Ferromagnetic materials: a handbook on the properties of magnetically ordered substances. In: BUSCHOW, K. H. J. (Ed.). *Handbook of Magnetic Materials*. Amsterdam: Elsevier, 1980. v. 2.

FERROTEC CORPORATION. N. Yamazumi e H. Unozawa. *Ferrofluid sealing device*. 2001. 6305694. Disponível em: <<http://www.freepatentsonline.com/6305694.html>>. Acesso em: 2 ago 2009.

YANG, J.; LEE, C.-H.; PARK, J.; SEO, S.; LIM, E.-K.; SONG, Y. J.; SUH, J.-S.; YOON, H.-G.; HUH, Y.-M.; HAAM, S. Antibody conjugated magnetic PLGA nanoparticles for diagnosis and treatment of breast cancer. *Journal of Materials Chemistry*, v. 17, p. 2695, 2007.

ZHANG, D.; DI, Z.; ZOU, Y.; CHEN, X. Temperature sensor using ferrofluid thin film. *Microfluidics and Nanofluidics*, v. 7, p. 141, 2009.

ZIOLO, R. F. Self-stabilized aqueous ferrofluids: properties and characteristics. *European Cells and Materials*, v. 3, n. 2, p. 92, 2002.

ZU Chongzhi. In: BRITANNICA Online Encyclopedia. [s.n.], 2009. Disponível em: <<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/1073884/Zu-Chongzhi>>. Acesso em: 6 set. 2009.

ZUBAREV, A. Y.; ISKAKOVA, L. Y. Effect of chainlike aggregates on dynamical properties of magnetic liquids. *Physical Review E*, v. 61, p. 5415, 2000.