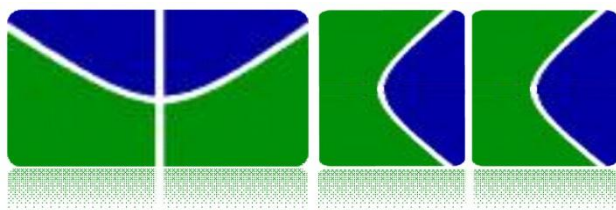


**Trabalho de Conclusão de Curso
Licenciatura em Ciências Naturais**



CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOLOIDES MAGNÉTICOS POR BIRREFRINGÊNCIA MAGNETO- ÓPTICA DINÂMICA

Elton John Nunes de Araújo

**Orientador: Prof(a). Dr(a).Renata Aquino da Silva de
Souza**

Universidade de Brasília

Faculdade UnB Planaltina

Janeiro de 2013

CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOÍIDES MAGNÉTICOS POR BIRREFRINGÊNCIA MAGNETO-ÓPTICA DINÂMICA

Elton John Nunes de Araújo¹

RESUMO

Fluidos magnéticos (também conhecido como ferrofluido) são suspensões coloidais ultra-estáveis de nanopartículas ferrimagnéticas do tipo espinélio, num amplo espectro de líquidos carreadores (fluidos magnéticos com dupla camada elétrica – EDL-MF –, surfactados – S-MF – e biocompatíveis –B-MF –). Quando sujeito a um campo magnético externo torna-se opticamente anisotrópico e sua curva de birrefringência, análoga à de magnetização, permite inicialmente determinar a polidispersão em tamanho das partículas. Medidas de relaxação magneto-hidrodinâmica conduzem, por outro lado, ao raio hidrodinâmico das partículas. Esse efeito de anisotropia ótica é visualizado pela orientação, em presença de campo, das partículas simples ou pequenos agregados. De outro lado, os vários modelos propõem a formação de aglomerados anisométricos resultantes da agregação de partículas simples ou pela presença do campo. Trabalhos teóricos baseados somente na atração magnética preveem a formação de pequenos clusters em ausência de campo externo. Objetivamos assim uma contribuição experimental na elucidação de alguns desses mecanismos. A utilização de fluidos magnéticos elaborados na forma de matriz líquida ou gel, em experimentos de medidas de birrefringência, na presença ou não de campo magnético externo, promete assim ser um elemento decisivo. Estes experimentos nos permitirão determinar também a contribuição de cada um dos processos induzidos de superparamagnetismo, extrínseco (rotação da partícula) ou intrínseco (rotação Néel), caracterizando assim alguns fluidos magnéticos.

Palavras-chave: Fluido magnético, birrefringência magneto-induzida, relaxação browniana do momento magnético, monodomínio magnético.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Coloides

Os coloides são misturas heterogêneas, compostas de pelo menos duas fases: a fase dispersa, finamente dividida, e o meio de dispersão, denominado fase contínua. Na primeira, um ou mais de seus componentes apresentam pelo menos uma de suas dimensões dentro do intervalo de 1 a 1000 nanômetros¹

Os sistemas coloidais são classificados em três grandes grupos: 1) dispersões coloidais, que são termodinamicamente instáveis devido a sua elevada energia livre de superfície e são sistemas irreversíveis, pois não são reconstituídos facilmente após a separação de fase; 2) soluções verdadeiras de substâncias macromoleculares (naturais ou sintéticas), que são termodinamicamente estáveis e constituem sistemas reversíveis, pois são facilmente reconstituídos após a separação de fase; e 3) coloides de associação (frequentemente chamados de eletrólitos coloidais) são termodinamicamente estáveis¹

¹ Curso de Ciências Naturais - Faculdade UnB de Planaltina

Os sistemas coloidais que vem ganhando destaque, no meio científico, nas últimas décadas, são aqueles cuja escala de tamanho do diâmetro médio da fase dispersa se encontra entre 10 e 100 nm, os chamados nanocoloides^{2,3}. Quando a fase dispersa é composta por partículas magnéticas, denominamos Coloides Magnéticos ou Fluidos Magnéticos.

1.2. Fluidos Magnéticos

Os Fluidos Magnéticos (FM), ou ferrofluidos, são dispersões coloidais de nanopartículas magnéticas em um líquido portador⁴. Graças à conjugação original de propriedades líquidas e magnéticas, esses materiais respondem a um parâmetro externo extremamente potente, o campo magnético, podendo assim ser confinados, deslocados, deformados e controlados, o que os distingue dos fluidos comuns.

Do ponto de vista fundamental, a ferrohidrodinâmica, por exemplo, estuda o acoplamento entre os graus de liberdade hidrodinâmicos e magnéticos, que em certas condições, dá origem a fenômenos macroscópicos espetaculares. Uma gota de FM, quando submetida a um campo magnético girante, pode exibir formas fascinantes como: estrelas do mar, panquecas, serpentes, "vibriões" e anéis. Observa-se ainda, macroscopicamente, fenômenos de instabilidade na presença de campo externo, tais como as instabilidades de pico ou de labirinto. A aplicação de um campo externo perpendicular a uma fina camada de FM confinada em uma célula de Hele-Shaw, provoca um intrincado padrão de instabilidade (em forma de labirinto) na interface de dois líquidos.

Historicamente, a obtenção de Fluidos Magnéticos instáveis é datada de 1779 e atribuída a Wilson⁵. Bitter em 1932⁶ e Elmore⁷ também obtiveram FM instáveis. Com o desenvolvimento tecnológico na década de 60, a NASA⁸, com o objetivo de possibilitar o transporte de combustíveis na ausência de gravidade desenvolve um fluido magnético estável⁹. Na década de 70 o método de produção de FM se tornou mais fácil e mais barato, graças ao método químico¹⁰. No entanto, ainda se tratava de Fluidos Magnéticos Surfactados (S-MF), obtidos em meio apolar ou polar (dupla surfactação).

Então, no início da década de 80 foi proposto¹¹ um método de estabilização em meio aquoso que utiliza a criação de uma densidade de carga ajustável na superfície das nanopartículas e a consequente, formação de uma dupla camada elétrica (Electric Double Layered Magnetic Fluids¹², EDL-MF). Inicialmente à base de partículas de magnetita sintética, esses fluidos tinham um tempo de estabilidade limitado devido à oxidação da magnetita em maguemita (γ -Fe₂O₃). Entretanto, um processo de oxidação forçado efetuado antes de as partículas serem peptizadas permitiu a obtenção de sois estáveis¹³. O aprimoramento da síntese química¹⁴ resultou, em um primeiro momento, na elaboração de ferrofluidos à base de nanopartículas de ferrita de manganês e de cobalto. Isto permitiu se ampliar a possibilidade de utilização destes materiais em aplicações específicas, pela diversidade de propriedades magnéticas e magneto-ópticas decorrentes da modificação na composição das partículas. Somando-se a isso, o aperfeiçoamento da síntese química proporcionou o desenvolvimento de inúmeros tipos de fluidos magnéticos¹⁵.

A variedade de tipos de fluidos magnéticos proporciona inúmeras aplicações em diversos ramos da ciência e tecnologia de ponta. Dentre elas podemos destacar: dispositivos como impressoras que utilizam tintas magnéticas¹⁶, lacre ou selo magnético de discos rígidos¹⁷, dispositivos acústicos, na indústria automotiva¹⁸, na construção industrial e civil¹⁹, na vetorização magnética de drogas²⁰, em separação de células²¹, em diagnóstico de tumores por imagem de ressonância magnética (MRI)²², no tratamento localizado de alguns tipos câncer por hipertermia²³, ainda visando aplicações biomédicas, muito recentemente^{24,25,26} tem sido discutida e sugerida uma nova classe de portadores magnéticos que contenham tanto propriedades magnéticas quanto radioativas, entre outras.

1.3. Estabilidade dos Fluidos Magnéticos

A estabilidade de um fluido magnético resulta de um balanço de energias atrativas, que tendem a desestabilizar o sistema, e repulsivas, que tendem a estabilizar o sistema. No caso dos primeiros FM desenvolvidos, a estabilidade era garantida pela surfactação. Nestes a interação repulsiva é do tipo estérica, devido à adsorção de tensoativos com cadeia longa na superfície das partículas. Neste caso, a expressão do potencial de repulsão é dada por²⁷:

$$\frac{U_{\text{Est}}}{k_B T} = \frac{\pi d^2 N}{2} \left(2 - \frac{r}{x} \ln \left(\frac{d+2}{x} \right) - \frac{r-d}{x} \right) \quad (1)$$

em que x é o comprimento da camada estabilizante e N é a densidade de moléculas adsorvidas por superfície x^2 .

No caso de fluidos magnéticos com dupla camada elétrica, a estabilidade coloidal é alcançada pelo contrabalanço das interações atrativas do tipo van der Waals e dipolar magnética à repulsiva do tipo eletrostática entre as duplas camadas elétricas das partículas carregadas. Essa última resulta de um mecanismo de transferência de prótons²⁸ entre o seio da dispersão e a superfície da partícula, criando-se uma densidade de carga ajustável (σ).

As interações de van der Waals, formalizadas por London²⁹, são sempre atrativas entre duas partículas de mesma natureza. A energia de interação entre duas partículas de óxidos de ferro foi estimada por Scholten³⁰, dada por:

$$\frac{U_{\text{vdW}}}{k_B T} = -\frac{A}{6k_B T} \left[\frac{2}{\alpha^2 - 4} + \frac{2}{\alpha^2} + \ln \frac{\alpha^2 - 4}{\alpha^2} \right] \quad (2)$$

em que $\alpha = \frac{2r}{d}$, d é o diâmetro da partícula e A é a constante de Hamaker^{31,32}.

A interação dipolar magnética, pois os ferrofluidos são fluidos dipolares e cada nanopartícula é um pequeno dipolo magnético. Se os dipolos giram livremente, as interações magnéticas são globalmente atrativas e decrescem em $\frac{1}{r^6}$ (3) como as interações de van der Waals. Utilizando uma aproximação de campo médio, a interação entre 2 dipolos $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$ separados por uma distância r é dada por:

$$\frac{U_{\text{Mag}}}{k_B T} = -\gamma^2/48\pi^2 \quad \text{onde } \gamma = (\mu_0/k_B T)(\mu_1\mu_2/r^3) \quad (4).$$

Para manter a estabilidade de FM é necessário que as partículas tenham dimensões suficientemente reduzidas para permanecer em suspensão no meio portador graças à agitação browniana, a qual deve ser superior à energia gravitacional. Cálculos hidrodinâmicos determinam o diâmetro máximo que uma nanopartícula esférica deve possuir para permanecer em suspensão³³, em função da viscosidade do líquido η , da diferença de densidade da fase sólida e da

fase líquida $\Delta\rho$ e da densidade da fase sólida ρ_S : $d \leq (\eta^2 k_B T / \rho_S (\Delta\rho)^2 g^2)^{1/3}$ (5) em que k_B é a constante de Boltzmann e g é a aceleração da gravidade.

1.4. Propriedades Magneto-Ópticas

As partículas em suspensão nos fluidos magnéticos possuem estrutura cristalina, do tipo mineral espinélio. Devido ao seu tamanho nanométrico, inferiores à parede de Bloch³⁴, essas são monodomínios magnéticos e possuem um momento magnético resultante μ , da ordem de $10^4 \mu_B$ (magnéton de Bohr). No equilíbrio termodinâmico, o momento magnético é orientado paralelamente à direção de fácil magnetização devido à barreira de anisotropia. A energia que bloqueia o momento nessa direção é dada por KV , onde K é a constante de anisotropia e V o volume da partícula monodomínio. O mecanismo de relaxação do momento é um processo termicamente ativado caracterizado por um tempo de relaxação:

$$\tau_N = \tau_0 \exp(KV/k_B T) \quad (6)$$

em que τ_0 é o tempo de relaxação de spin, da ordem de 10^{-6} s. Por outro lado, em soluções coloidais magnéticas, os graus suplementares de liberdade associados à rotação mecânica da partícula dentro do líquido, conduzem a um segundo mecanismo de rotação do momento magnético: a rotação Browniana caracterizada por um tempo de relaxação, que depende da viscosidade η do líquido portador e escreve-se³⁵:

$$\tau_B = 3\eta V_H / k_B T \quad (7)$$

em que V_H é o volume hidrodinâmico da partícula. Devido à existência destes dois processos possíveis de relaxação, a resposta típica de um FM a um campo externo H é paramagnética. Portanto, este comportamento, pode ser bem descrito pelo formalismo de Langevin³⁶ inicialmente proposto no caso de um conjunto de spins clássicos sem interação^{37,38}.

A aplicação de um campo magnético externo torna o FM opticamente anisotrópico e sua curva de birrefringência, análoga à de magnetização, permite inicialmente determinar a polidispersão em tamanho das partículas. A origem física da anisotropia ótica das partículas e discutida Hasmonay e colaboradores³⁹ e é atribuída a um comportamento de partícula única e correlata à anisotropia magnética das nanoestruturas do tipo maguemitas^{40,41}. Medidas de relaxação magneto-hidrodinâmica conduzem, por outro lado, ao raio hidrodinâmico das partículas. Podemos destacar a utilização da técnica de birrefringência dinâmica no estudo da funcionalização de nanopartículas magnéticas com macromoléculas⁴².

Do ponto de vista das propriedades óticas, a aplicação de um campo magnético externo induz em ferrofluidos o efeito de birrefringência. Por exemplo, colóides magnéticos à base de nanopartículas de Fe_3O_4 ³⁷, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ⁴³, CoFe_2O_4 ⁴⁴, NiFe_2O_4 ⁴⁵, CuFe_2O_4 e ZnFe_2O_4 ⁴⁶ são óticamente ativos e apresentam um sinal de birrefringência magneto-ótica. Em regime diluído, este comportamento é descrito utilizando-se a segunda função de Langevin⁴⁷:

$$L_2(\xi) = 1 - 3L(\xi)/\xi \quad (8).$$

Por exibirem essas propriedades, os FM podem ser empregados em sistemas de modulação de intensidade luminosa ou de detecção de campo magnético. Ainda no que tange às aplicações biomédicas, a investigação das propriedades magneto óticas permitem o controle do "grafting" de bioagentes na superfície da partícula (recobrimento por quimiossorção de agentes biológicos à superfície da partícula).

1.5. Birrefringência Magneto-Óptica

Uma das propriedades importantes de ferrofluidos é a birrefringência magneto-ótica induzida pela aplicação de um campo magnético relativamente intenso^{48,49}, denominada efeito Cotton-Mouton^{50,51}. Esta propriedade é fundamental do ponto de vista das aplicações de FM permitindo sondar de maneira não destrutiva a reologia do meio no qual as nanopartículas estão dispersas. Podemos citar múltiplos exemplos como líquidos, gel⁵², cristais líquidos⁵³ e também recentes aplicações em biofísica⁵⁴.

Essa propriedade macroscópica é relacionada com a anisotropia ótica microscópica da partícula e com sua orientação em presença de um campo externo^{55,56}. Os fluidos magnéticos são constituídos de partículas óticamente uniaxiais e em ausência de campo magnético, os momentos magnéticos das partículas são paralelos ao seu eixo ótico, e estão orientados aleatoriamente devido à agitação térmica. Nessas condições, o FM é isotrópico e não apresenta magnetização nem birrefringência (Figura 1). Quando submetido a um campo magnético estático externo, H, os momentos magnéticos das partículas tendem a se orientar na direção do campo aplicado. O ferrofluido adquire uma magnetização não nula. Simultaneamente, os eixos das partículas giram junto e o FM se torna óticamente anisotrópico e uniaxial (Figura 2). Ao longo do eixo ótico correspondente à direção do campo externo, o FM apresenta um índice ótico ($n_{//}$), na direção do índice ótico. Numa direção perpendicular, possui um índice ótico (n_{\perp}) diferente do primeiro. Esta diferença de índices óticos é a birrefringência magneto-ótica:

$$\Delta n = n_{//} - n_{\perp} \quad (9).$$

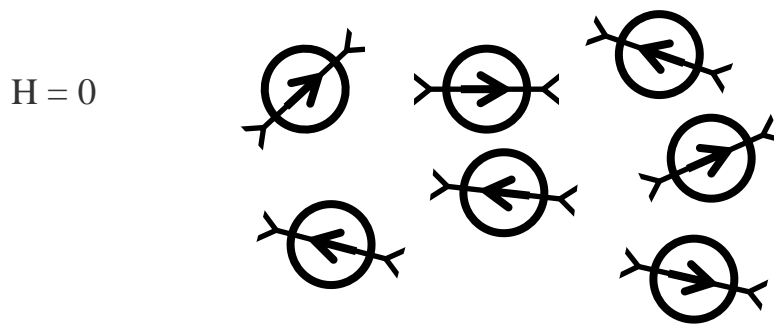


Figura1- Esquema de um Fluido magnético, constituído de partículas magnéticas opticamente uniaxiais, na ausência de campo externo. No equilíbrio, os momentos magnéticos paralelos aos eixos óticos da partícula, são orientados aleatoriamente e o fluido é isotrópico.

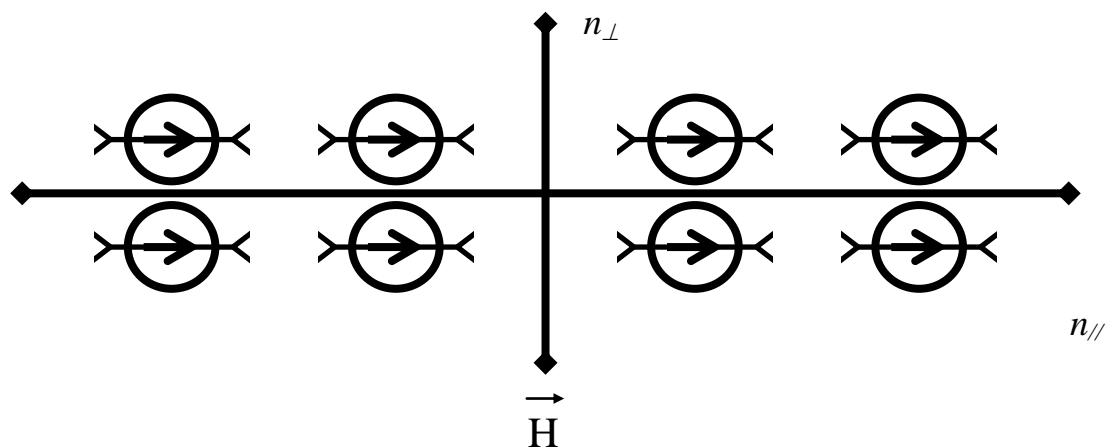


Figura 2- Fluido magnético constituído de partículas opticamente uniaxiais em presença de um campo magnético externo.

2. METODOLOGIA

Neste contexto, o grande interesse dos fluidos magnéticos (FM) se justifica por suas propriedades magnéticas e magneto-ópticas inéditas. Mais exatamente, a associação das propriedades líquidas do solvente e das propriedades magnéticas características das partículas, confere aos ferrofluidos uma resposta magnética macroscópica singular. Sob a ação de um campo magnético externo, os ferrofluidos mudam facilmente de forma⁵⁷, criando vários tipos de figuras mais ou menos simétricas, assim como podem mudar sua viscosidade⁵⁸. Ainda as propriedades

magneto-ópticas estão diretamente relacionadas com as aplicações de FM em sistemas de modulação de intensidade luminosa ou de detecção de campo magnético. Mais recentemente, no que diz respeito às aplicações biomédicas foi proposto um controle do “grafting” de agentes biológicos à superfície da partícula⁵⁹ a partir da investigação destas propriedades que se originam nos mesmos processos microscópicos responsáveis pelo fenômeno de magnetização. Para compreender o comportamento global magnético e magneto-ótico dos FM, é necessário um estudo aprofundado das características magnéticas individuais das nanopartículas, bem como a investigação das propriedades magnéticas e magneto-ópticas do fluido diluído. Neste trabalho, estaremos interessados no estudo do comportamento óptico dinâmico das soluções de ferrofluidos através da técnica de birrefringência dinâmica. Nesta utilizamos um campo magnético pulsado de fraca amplitude para ter acesso aos tempos característicos de rotação Browniana das partículas no solvente. Assim podemos avaliar o estado da dispersão coloidal pela determinação do volume hidrodinâmico associado ao tempo de relaxação browniana encontrado.

Nesta experiência, o FM é submetido a um pulso de campo magnético da ordem de 12 KAm^{-1} . Quando da aplicação do campo magnético, as partículas se alinham na direção do campo. Quando o campo é interrompido, as partículas relaxam as posições aleatórias com tempos característicos de rotação Browniana³⁵ $\tau_B = 3\eta V_h / K_B T$, onde η é a viscosidade do solvente à temperatura T e V_h é o volume hidrodinâmico das partículas. Uma vez que o campo utilizado é de fraca amplitude, sonda-se apenas as partículas de maior tamanho, que estão no fim da distribuição de tamanho, podendo assim determinar o diâmetro Heterodinâmico das partículas do ferrofluido^{42,60,61,62}.

Nesta montagem, o polarizador P e o analisador A são colocados a 45° da direção do campo magnético pulsado, uma lâmina $\lambda/4$, com eixo óptico paralelo ao polarizador e o analisador, é introduzido entre a amostra e o analisador, como pode ser observado na Figura 3. Este então é girado de 45° para aumentar o sinal detectado (Figura 3). Com a presença de campo, o meio vai apresentar uma lei de fase ρ , relacionada com a sua birrefringência ($\phi = 2\pi e \Delta n / \lambda_0$, onde “ e ” é a espessura da amostra), e o máximo de intensidade I_0 , detectado pelo fotodetector é então proporcional ao ϕ . Consequentemente $I_0 \propto \Delta n$. Para uma representação semi-logarítmica da relação $I(t)$ do sinal para FM e devido a distribuição em tamanho das partículas a relação não é uma exponencial simples. Para determinar o tempo característico utiliza-se uma exponencial estendida $I(t) = I_0 \exp(-(t/\tau)^\alpha)$, τ sendo o tempo característico e α um expoente característico da largura da distribuição dos tempos de relaxação³⁹.

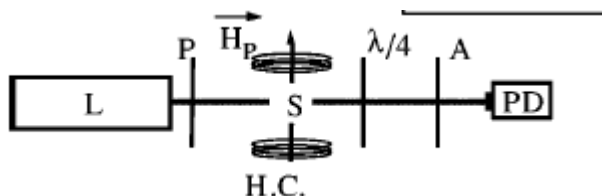


Figura 3- L (laser), P(polarizador), S(amostra), A(analisador), PD(fotodiodo), H(bobinas em posição de Helmholtz).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras analisadas neste trabalho foram sintetizadas utilizando o processo de elaboração de nanocolóides magnéticos descrito na referencia 63 que consiste em três etapas: obtenção de nanopartículas, tratamento de superfície e, finalmente a peptização das nanopartículas em uma solução coloidal estável. Estas amostras de colóides magnéticos à base de ferrita de manganês com diâmetro entre 3 e 9 nm, foram anteriormente estudadas do ponto de vista de suas propriedades magnéticas na referencia 64. A caracterização morfológica e da distribuição em tamanhos destas amostras através de micrografias de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) é apresentada a seguir e foi extraída da referência 63.

A Microscopia Eletrônica por Transmissão (TEM) utiliza um feixe de elétrons com um comprimento de onda dos elétrons da ordem de 0,01 nm com possibilidade de observar estruturas com dimensões próximas a 0,1nm, permite complementar os resultados obtidos por difração, pois dá informações a respeito da forma e da distribuição em tamanho das partículas. Desta maneira, medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), permitem a visualização de imagens diretas das nanopartículas. Utilizamos microscópio eletrônico de transmissão JEOL 100 CX2 instalado na Universidade Pierre et Marie Curie em Paris. Para obter uma micrografia, uma gota diluída de fluido magnético é depositada e dispersa por ultra-som sobre uma tela recoberta com uma rede de carbono e logo após a água é evaporada sob vácuo. O zoom de foi de $\times 160000$ e $\times 190000$. Onde podemos ver que as partículas são aproximadamente esféricas, de acordo com o modelo proposto, e que estas apresentam certa distribuição de tamanhos. Para deduzir a distribuição em tamanho da amostra, considera-se 500 partículas (tomadas em diferentes micrografias) e com o auxílio de um software que analisa semi-automaticamente as imagens, estima-se o perímetro destas partículas. Utilizando o aumento utilizado para cada micrografia, um histograma de tamanho das partículas é obtido e uma lei de distribuição pode ser deduzida.

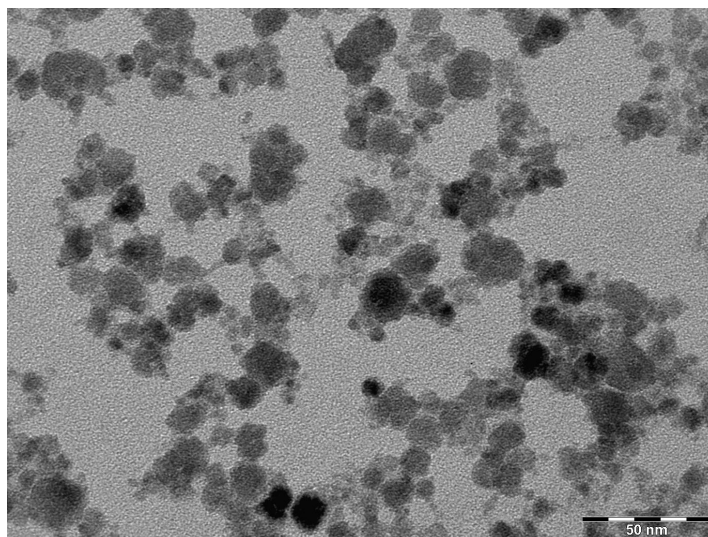


Figura 4 – Micrografia de nanopartículas de ferrita de manganês da amostra QMn2, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão .

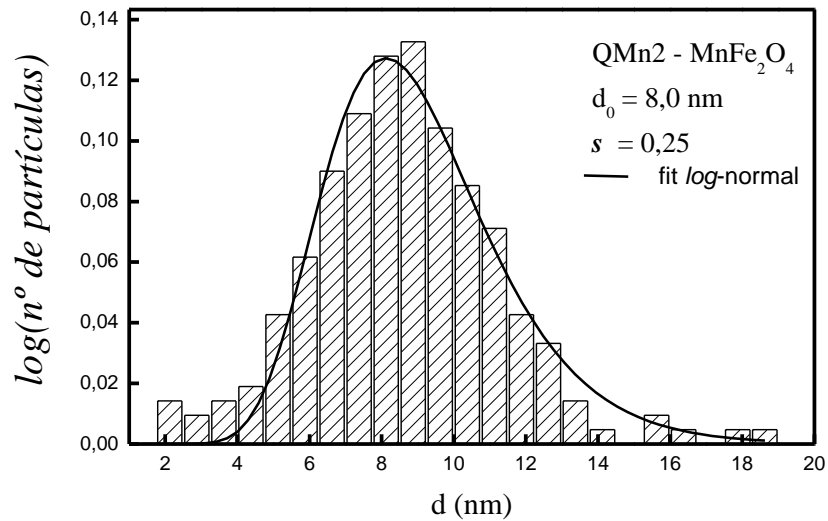


Figura 5 – Histograma da polidispersão das nanopartículas de ferrita de manganês da amostra QMn2 por microscopia eletrônica de transmissão.

A polidispersão do diâmetro das nanopartículas de manganês é obtida por meio de uma função do tipo log-normal descrita em função de um desvio:

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}sd} \exp \left[-\frac{1}{2s^2} \left(\ln \frac{d}{d_0} \right)^2 \right] \quad (10)$$

Onde d_0 é o diâmetro característico $\ln d_0 = \langle \ln d \rangle$ e s corresponde à largura característica da polidispersão associada à distribuição. Ainda é possível definir um diâmetro mais aceitável para a distribuição $d_{mp} = d_0 \exp(-s^2)$ e o diâmetro médio $\langle d \rangle = d_0 \exp(2,5s^2/2)$. Além disso, os parâmetros da distribuição em tamanho, obtidos pela análise de microscopia, são confrontados com os tamanhos originados a partir de medidas de difração de raios X utilizando a relação⁶⁵ $d_{RX} = d_0 \exp(2,5s^2)$, considerando o erro de 10% no valor do diâmetro associado à medida de difração de raios X. Para as amostras de ferrita de manganês investigadas neste trabalho, a tabela 1 exibi os parâmetros obtidos do ajuste log-normal da distribuição. Averiguamos um bom acordo entre os diâmetros d_{RX} medidos e os calculados a partir da distribuição log-normal.

Tabela 1- Parâmetros determinados a partir da análise da micrografia apresentada na Figura 4 com uma distribuição log-normal Figura 5, e a comparação com os resultados de difração de raios-X.

<i>Amostra</i>	$d_0(\text{nm})$	S	$d_{mp}(\text{nm})$	$\langle d \rangle (\text{nm})$	$d_{RX}(\text{nm})^*$	$d_{RX}^{calc}(\text{nm})$
QMn2	8,0	0,25	8,5	8,2	9,0	9,3
QMn1	6,4	0,27	6,9	6,6	7,4	7,6
QMn4	3,3	0,3	3,6	3,5	4,2	4,1

* determinado por difração de raios-X e extraído da referencia 63.

Medidas de birrefringência dinâmica foram realizadas no laboratório de fluidos complexos da Universidade de Brasília, utilizando a montagem descrita na figura 3, em amostras diluídas com fração volumétrica em partículas (ϕ) menor que 0,5%. A Figura 6 apresenta curva típica de birrefringência dinâmica obtida para as amostras estudadas neste trabalho. A linha contínua representa o ajuste utilizando a expressão:

$$I(t) = I_0 \exp\left[-(t/\tau_s)^\alpha\right] \quad (17),$$

o que permitiu determinar o tempo característico de relaxação para cada amostra. Assim Utilizando-se a expressão (7) e a viscosidade da água à temperatura ambiente foi possível deduzir o diâmetro hidrodinâmico para as nanopartículas. Os valores encontrados para τ_s , d_h e α são apresentados na tabela abaixo. Os valores de α relativamente próximos de 1 indicam uma polidispersão em tempos de relaxação relativamente pequena.

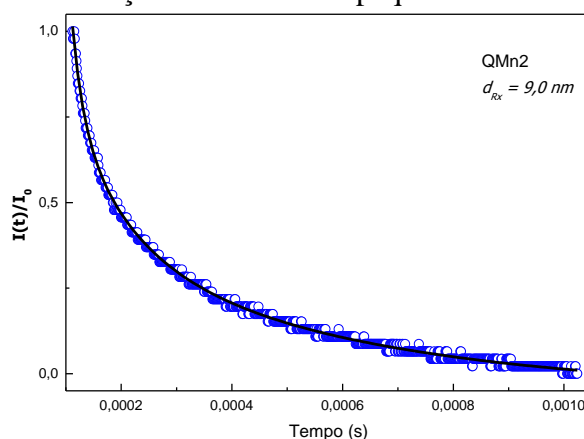


Figura 6 - Curva de birrefringência dinâmica para amostra de ferrita de manganês QMn2 com $d_{RX} = 9,0 \text{ nm}$, a linha contínua representa o ajuste dos pontos experimentais usando uma exponencial estendida

Tabela 2- Parâmetros deduzidos do ajuste da curva de birrefringência dinâmica.

Amostra	d_{RX} (nm)	d_h (nm)	α	τ_s (μ s)
QMn2	9,0	42,9	0,9	30
QMn1	7,4	37,4	0,9	20
QMn4	4,2	37,4	0,9	20

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho apresentamos a caracterização magneto-ótica de nanocoloides magnéticos, mais especificamente por meio de medidas de birrefringência magneto induzida em presença de campo magnético fraco e pulsado. Esta técnica permite sondar o tamanho hidrodinâmico das nanopartículas em suspensão coloidal, esta dimensão é fator importante na estabilidade dos coloides. Os valores coletados na tabela 2 estão em bom acordo com resultado encontrado na literatura para o caso de FM diluídos e em regime não interativo à base de nanopartículas de maguemita⁵⁴ com $d_{RX} = 8,0$ nm e onde o d_h encontrado é de 50 nm e o $\alpha = 0,8$. Ainda este trabalho é uma etapa inicial do estudo da funcionalização das nanopartículas de ferrita de manganês visando aplicações biomédicas. De fato uma forma de detectar a ligação da substância biologicamente ativa à superfície de nanopartículas em suspensões coloidais é determinar o tamanho hidrodinâmico do complexo formado e compara-lo com a nanopartículas não funcionalizada^{54,66}.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Shaw, D. J. Introdução à química dos colóides e de superfícies; tradução: Juergen Heinrich Maar. São Paulo: Edgard Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo, 1975 (1987).
- ² Ferreira, Marcelo de Ataíde, Caracterização eletroquímica de colóides magnéticos visando aplicações nanotecnológicas nanobiotecnológicas. Tese de mestrado, 2008.
- ³ Rosei, F.; J Phys Cond-Matt., 2004, 16 S1373.
- ⁴ R. E. Rosensweig, Ferrohydrodynamics, (Cambridge University Press, New York, 1985).
- ⁵ Woltharth. E. P.; Ferromagnetic Materials, Volume III, North-Holland Publishing Company: Amsterdam, 1982
- ⁶ Bitter, F.; Phys. Rev. 1932, 41, 507
- ⁷ Elmore, W. C.; Phys. Rev. 1938, 54, 309.
- ⁸ Rosensweig, R. E.; Ferrohydrodynamics. Dover Publications Inc.: New York, 1997.
- ⁹ R. Kaiser, R. E. Rosensweig, NASA Report, NASA CR-1407 (1969)
- ¹⁰ Khlafalla, S. E.; Reimers, G. W.; US Patent 3764540, 1973.

- ¹¹ Massart, R.; IEEE Trans. Magnetics. 1981, MAG-17 (2), 1247
- ¹² Tourinho, F. A.; Depeyrot, J.; da Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L.; Braz J Phys 1998, 28 (4), 413
- ¹³ V. Cabuil, Tese de Doutorado, Universidade Paris VI, (1987)
- ¹⁴ Tourinho, F. A.; Tese de Doutorado de Estado, Université Paris VI, França, 1988.
- ¹⁵ Aquino, R.; Tese de doutorado, Universidade de Brasília, Brasil, 2003
- ¹⁶ Ziolo, R. F. U. S. Patent, 05322756 (7)
- ¹⁷ Odenbach, S. Ferrofluids: magnetically controllable fluids and their applications, Springer: Berlin, 2003
- ¹⁸ G. Ngatu, N.M. Wereley, J. Karli, and R.C. Bell (2008). "Dimorphic magnetorheological fluids: exploiting partial substitution of microspheres by nanowires." Smart Materials and Structures. 17:045022 (8 pp). DOI: 10.1088/0964-1726/17/4/045022
- ¹⁹ Raj K, Moskowitz R, Casciari R: Advances in ferrofluid technology.
- ²⁰ Gallo JM and Häfeli U. Correspondence re: A.S. Lübke et al. Cancer Res. 57: 3063-3064 (1997).
- ²¹ L. Nunez, B. A. Buchholz, M. Kaminski M, S. B. Aase, N. R. Brown, G. F. Vandegrift, Separation Science and Technology 31: 1393-1407 (1996).
- ²² P. Van Hecke, G. Marchal, E. Decrop, A. L. Baert. Invest. Radiol. 24: 397-399 (1989).
- ²³ A. Jordan, R. Scholz., P. Wust, H. Föhling, R. Felix, J. Magn. Magn. Mat. 201, 413 (1999)
- ²⁴ U. Häfeli, G. Pauer, S. Failing, G. Tapolsky, J. Magn. Magn. Mater. 225, 73 (2001)
- ²⁵ U. Häfeli, Radiolabeled Magnetic Microcapsules for Magnetically Targeted Radionuclide Therapy, In MML Series, Vol. 3, Citus Ltda, Londres (2000).
- ²⁶ J. C. Bacri, Workshop on Magnetic Fluids, Brasília, Brazil Sept 2000
- ²⁷ E. L. Marckor, J. Colloid. Sci., 6, 492-495 (1951)
- ²⁸ A. F. C. Campos, F. A. Tourinho, M. C. F. L. Lara, G. J. da Silva and J. Depeyrot, European Physical Journal E, 6, 29, 2001.
- ²⁹ F. M. Folkes, "The interaction of Polar Molecules, Micelles and Polymers in nonAqueous Media in Surfactant Science Series". Vol. 2 Solvent Properties of Surfactant Solutions, Shunoda, K. Dekker (1967)
- ³⁰ P. C. Scholten, "Colloid Chemistry of Magnetic Fluids. Thermomechanics of magnetic fluids". Berkovsky, Hemisphere Publishing Corporation, Bristol (1978)
- ³¹ J. N. Israelchvili, Intermolecular and Surfaces Forces, Academic Press, Londres, (1985)
- ³² C. Menager, L. Belloni, V. Cabuil, M. Dubois, T. Gulik-Krzywicki and Th. Zemb, Langmuir 12, 3516 (1996)
- ³³ M. I. Shiliomis, Sov. Phys. Usp. 17, 153 (1974)
- ³⁴ Kittel, C.; Introducion a lá física del estado sólido, 2ª edição, Ed. Reverté S.A: Espanha, 1975.
- ³⁵ Benoit, H.; Ann. Phys. Paris, 1951, 12, 6.
- ³⁶ R. E. Rosensweig, Ferrohydrodynamics, (Cambridge University Press, New York, 1985).
- ³⁷ H. W. Davies, J. P. Llewellyn, J. Phys. D12, 311 (1979)
- ³⁸ J. C. Bacri, V. Cabuil, R. Massart, R. Perzynski, D. Salin, J. Magn. Magn. Mater. 65, 285 Shaw, D. J. Introdução à química dos colóides e de superfícies; tradução: Juergen Heinrich Maar. São Paulo: Edgard Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo, 1975 (1987).
- ³⁹ E. Hasmonay, E. Dubois, J.C. Bacri, R. Perzynski, Yu.L. Raikher, and V.I. Stepanov, Eur. Phys. J. B 5, 859 (1998).
- ⁴⁰ F. Gazeau, E. Dubois, M. Hennion, R. Perzynski, and Yu.L. Raikher, Europhys. Lett. 40, 575 (1997)
- ⁴¹ V. Shilov, Yu.L. Raikher, J.C. Bacri, F. Gazeau, R. Perzynski, and V.I. Stepanov, Phys. Rev. B 60, 11 902 (1998)
- ⁴² Wilhem, C.; Gazeau, F; Roger, J.; Pons, J.N.; Salis, M. F.; Perynski, R.; Bacri, J.C., Binding of biological effectors on magnetic nanoparticles measured by magnetically induced transient birefringence experiment, Physical Review, volume 65, 2002
- ⁴³ J.-C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, R. Massart. *J. Magn. Magn. Mat* 62, 36 (1986)
- ⁴⁴ S. Neveu-Prin, F. A. Tourinho, J.-C. Bacri, R. Perzynski. *Colloids Surf.* A80, 1 (1993)
- ⁴⁵ E. Hasmonay, J. Depeyrot, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J.-C. Bacri, R. Perzynski. *J. Magn. Magn. Mat* 201, 196 (1999)
- ⁴⁶ J. Depeyrot J, G. J. da Silva, C. R. Alves, E. C. Sousa, M. Magalhaes, A. M. F. Neto, M. H. Sousa, F. A. Tourinho. *Braz J Phys* 31: (3) 390-397 (2001)
- ⁴⁷ J.-C. Bacri, V. Cabuil, R. Massart, R. Perzynski, D. Salin, *J. Magn. Magn. Mat.* 65, 285 (1987)
- ⁴⁸ E. Hamonay, These, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1998)

- ⁴⁹ J.C. Bacri, J. Dumas, D. Gorse, R. Perzynski, D. Salin, *J. Physique Lettres* **46**, L119 (1985)
- ⁵⁰ C. Rizzo, A. Rizzo, D. M. Bishop, The Cotton-Mouton effect in gases: experiment and theory, *Int. Rev. Phys. Chem.* **16**, 81-111 (1997).
- ⁵¹ A. Cotton, H. Mouton, New optical property (magnetic birefringence) of certain noncolloidal organic liquids, *Comptes rendus hebdomadaires de la academie des sciences* **145**, 229-230 (1907).
- ⁵² J.C. Bacri, D. Gorse *J. Phys. France* **44** (1983) 985
- ⁵³ V. Berejnov, J.C. Bacri, V. Cabuil, R. Perzynski, Yu.L. Raikher, *Europhys. Lett.* **41**(1998) 507
- ⁵⁴ C. Wilhelm, F. Gazeau, J. Roger, J.N. Pons, M.F. Salis, R. Perzynski, J.C. Bacri, *Phys. Rev. E* **65** (2002) 031404
- ⁵⁵ J. Ferré, G.A. Gehring, *Rep. Prog. Phys.* **47** (1984) 513
- ⁵⁶ E. Hasmonay, E. Dubois, J. C. Bacri, R. Perzynski, Y.L. Raikher, V. I. Stepanov, *Eur. Phys. J. B*, **5** (1998) 859
- ⁵⁷ J. C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, *Endeavour* **12**, 76 (1988).
- ⁵⁸ J. C. Bacri, R. Perzynski, M. I. Shiliomis, G. I. Burde, *Phys. Rev. Lett.* **75** (11), 2128 (1995).
- ⁵⁹ A. Halbreich, J. Roger, J.-N Ponds, M. F. da Silva, E. Hasmonay, M. Roudier, M. Boynard, C. Sestier, A. Amri, D. Geldweth, B. Fertil, J.-C. Bacri, D. Saborovic, in *Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers*. (Eds) U. Häfeli, W. Schütt, J. Teller, M. Zborowski, Plenum Press, New York (1997).
- ⁶⁰ J.C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, and J. Servais, *J. Phys. (Paris)***48**, 1385 (1987)
- ⁶¹ R. Koetitz, J. Lange, J. Browaeys, R. Perzynski, J.-C. Bacri, V.Ponsinet, and T. Rheinlaender, U.S. Patent No. DE 19938384.7-USA-60/148686-PCT/EP00/07150 (1999)
- ⁶² D. Spoliansky, V. Ponsinet, J. Ferre', and J.P. Jamet, *EPJdirect* **1**, 227 (2000)
- ⁶³ Juliano de A. Gomes, Marcelo H. Sousa, Francisco A. Tourinho, Renata Aquino, Geraldo J. da Silva, Jerome Depeyrot, Emmanuelle Dubois, and Regine Perzynski, *J. Phys. Chem. C* **2008**, **112**, 6220-6227
- ⁶⁴ Aquino, R.; Depeyrot, J.; Sousa, M. H.; Tourinho, F. A.; Dubois, E.; Perzynski, R. *Phys. Rev. B* **2005**, **72**, 184435.
- ⁶⁵ Tronc, E.; Bonnin, D. *J. Phys. Lett.* **1985**, **46**, L437.
- ⁶⁶ F.Oisjoen et al, *Journal of physics: conference Series* **200** (2010) 122006.