

Universidade de Brasília  
Instituto de Física

**Estudo de Fluidos Magnéticos Concentrados por  
Birrefringência Magnética Estática**

**Patrícia Póvoa Gravina**

**Orientador:** Prof. Dr. Paulo César de Moraes

**Co-orientador:** Prof. Dr. Kalil Skeff Neto

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

Brasília - DF  
Agosto, 2005

*Dedico este trabalho a meu querido Tiago,  
por todo seu carinho, e companheirismo. E ao meu  
grande mestre professor Kalil pelos ensinamentos e enorme  
paciência e dedicação.*

“O essencial é invisível aos olhos.”

**Antonie de Saint-Exupéry**

# Agradecimentos

Esse trabalho é resultado da colaboração e apoio de muitas pessoas. E para expressar minha gratidão agradeço:

Ao meu querido Tiago, que com carinho me deu muita força para terminar essa jornada. E pelas boas gargalhadas de todos os problemas que enfrentamos juntos.

A Deus pelas portas abertas nos últimos anos.

Aos meus pais pela simplicidade, paciência e compreensão de nem sempre ter a filha nos momentos de confraternização de nossa família.

A meus irmãos Rodrigo e Rafael, pela convivência e apoio.

À Idalina mais que uma irmã, uma amiga muito querida. Por me suportar nos momentos mais difíceis.

Ao querido professor Kalil pela amizade, pelo exemplo de Físico, por todos os ensinamentos e discussões.

Ao meu orientador professor Paulo César sempre bem humorado, pela amizade, por todo o apoio e pela confiança depositada. E por todas as oportunidades oferecidas.

Ao professor Andris pelas discussões sempre muito interessantes.

Ao professor Osni Silva, do Instituto de Física da UFG, por ceder amostra de fluido magnético de ferrita de cádmio.

Ao químico e amigo Bruno Lacava do Laboratório de Manipulação de Amostras do Instituto de Física da UnB por ceder a amostra de fluido magnético de maghemita.

Ao Professor Ricardo Azevedo e Luciano Paulino, ambos do Instituto de Biologia da UnB, por realizarem a Microscopia Eletrônica de Transmissão das amostras aqui tratadas.

Aos professores Júnio e Sebastião pelo importante papel na minha formação em Física Experimental.

Ao amigo de muitas horas de laboratório, Leandro Figueiredo pela ajuda com as medidas de birrefringência.

Aos meus grandes amigos: Dirce, Osman, Cialva, Lucas, Jânio, Israel, Priscila, Randolpho, Phumal o “Luís”, Piki, Pirikito, senhorito Sandro, Hermman, Christian, Alex, Edgar, Mariana, Sandro Índio, Raul, Dani, Júnior Maranhão, João Paulo, Jales, Juliana, sir Adamo, Farshad, Marcos Elói e Marcelo Parise.

Aos meus amigos que se foram cedo demais e que sempre lembrarei com muito carinho e saudade: Gustavo, Aparecida e Fernando.

E ao CNPq pela bolsa de mestrado.

# Resumo

Neste trabalho foram realizados estudos de birrefringência magnética estática em fluidos magnéticos à base de ferrita de cádmio e maghemita. Pela primeira vez foi possível medir a birrefringência – nas condições experimentais aqui apresentadas – em fluidos com fração volumétrica de partículas em torno de 10%. Isto foi possível graças à alta transparência apresentada pela amostra de ferrita de cádmio. Realizou-se o mesmo trabalho de investigação com um fluido típico de maghemita, a fim de comparar os resultados experimentais. Além disso, é apresentada uma nova abordagem para o cálculo das frações de aglomerados considerando uma distribuição estatística dessas associações.

# Abstract

In this work, maghemite and cadmium ferrite-based magnetic fluids were studied using static magnetic birefringence. For the first time, it was possible to measure the birefringence signal in highly concentrated fluids (volume fraction of approximately 10%). This was possible due to the high optical transparency of the cadmium ferrite sample. The same investigation was done with a typical maghemite-based magnetic fluid in order to compare the experimental data. A new approach to calculate agglomerate fraction considering a statistical distribution of these particles associations is presented.

# Índice

<b>Resumo</b>	<b>v</b>
<b>Abstract</b>	<b>vi</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>viii</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>x</b>
<b>Capítulo 1: Introdução</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 2: Fluidos Magnéticos</b>	<b>3</b>
2.1 Estabilidade	4
2.1.1 O movimento browniano e a força gravitacional	4
2.1.2 Interação entre dipolos magnéticos	6
2.1.3 As forças de van der Waals	8
2.1.4 Gradiente de campo magnético	9
2.1.5 Tratamentos da superfície das partículas	10
2.2 Síntese	15
2.3 Propriedades magnéticas	17
2.3.1 Superparamagnetismo	19
2.3.2 Coercividade das partículas	22
<b>Capítulo 3: Birrefringência Magnética Estática</b>	<b>23</b>
3.1 Birrefringência óptica	23
3.2 Birrefringência magnética estática	26
3.2.1 Modelo tradicional	27
3.2.2 Modelo atual	30
3.3 Aparato experimental	33
3.4 Transmissão de luz	35
<b>Capítulo 4: Amostras</b>	<b>38</b>
<b>Capítulo 5: Resultados e Discussões</b>	<b>42</b>
5.1 Resultados	42
5.2 Discussões	44
<b>Capítulo 6: Conclusões e Perspectivas</b>	<b>50</b>
<b>Referências bibliográficas</b>	<b>52</b>
<b>Anexo: Trabalhos publicados</b>	<b>58</b>



# Lista de figuras

<b>1.1:</b> Transmissão relativa em função da fração volumétrica para amostras de fluido magnético a base de maghemita ( $D_M = 10,2$ nm) e ferrita de cádmio ( $D_M=9,2$ nm) [Bakuzis <i>et al</i> , 2004, modificado].....	2
<b>2.1:</b> Interação entre dois dipolos magnéticos separados por uma distância $\vec{r}$ com orientação qualquer entre si.....	6
<b>2.2:</b> Modelos de associações de partículas de acordo com o alinhamento relativo entre os momentos magnéticos.....	8
<b>2.3:</b> Representação de um fluido magnético em meio apolar.....	11
<b>2.4:</b> Representação de um fluido magnético em meio polar. (a) FM híbrido e (b) FM iônico.....	13
<b>2.5:</b> Esquema da síntese de FM pelo método de precipitação química, em três passos. PCN corresponde ao ponto de carga nula.....	16
<b>2.6:</b> Ilustrações da estrutura espinélio segundo Nussbaum (modificado, 1973), à esquerda, e Waldron (1955), à direita.....	18
<b>2.7:</b> Variação da coercividade com o diâmetro das partículas [Cullity, 1972]..	21
<b>2.8:</b> Variação esquemática da coercividade com o diâmetro $D$ das partículas. Onde $D_p$ é o diâmetro crítico da partícula para $H_c=0$ . A partir de $D_s$ a partícula é considerada multidomínio [Cullity, 1972].....	22
<b>3.1:</b> Representação do experimento de Bartholinus. Nas figuras (a) e (c) observa-se apenas uma imagem proveniente do feixe ordinário, e do extraordinário, respectivamente. Na figura (b) observa-se a imagem dupla (sem polarizador). [Figura extraída do <i>site</i> da Olympus®, modificada.].....	24
<b>3.2:</b> Separação das ondas de luz por um cristal birrefringente (a). Na figura (b) o feixe incide perpendicularmente ao eixo óptico do cristal provocando uma diferença de fase entre os feixes emergentes. Em (c), a incidência é paralela e os feixes não apresentam diferença de fase entre si. [Olympus® , modificada].....	24
<b>3.3:</b> Imagens de crio-microscopia eletrônica de uma mistura binária de partículas com diâmetros diferentes. A fotografia <b>a</b> foi tomada em campo nulo, e <b>b</b> no campo de saturação. Observação de cadeias, pré-existentes ( $H=0$ ), alinhando-se com o campo. Barra de escala: 200 nm. Imagens extraídas do artigo de Butter e colaboradores à <i>Nature Materials</i> (2003).....	26
<b>3.4:</b> Representação do momento magnético de uma partícula ( $\vec{m}$ ), com orientação qualquer em relação ao campo externo ( $\vec{H} = H\hat{Z}$ ).....	28
<b>3.5:</b> Resultado de BME para amostra de FM à base de nitreto de ferro. A linha cheia corresponde ao melhor ajuste considerando o modelo proposto em 3.18. As linhas pontilhadas e tracejadas correspondem às contribuições de monômeros, trímeros, e a susceptibilidade em função do campo.....	33

<b>3.6:</b> Diagrama de blocos do experimento de birrefringência magnética estática. <b>P</b> e <b>A</b> são o polarizador e o analisador, respectivamente.....	33
<b>3.7:</b> Direções do polarizador ( <b>P</b> ) e do analisador ( <b>A</b> ) em relação ao campo magnético ( $\vec{H}$ ).....	35
<b>3.8:</b> Transmissividade paralela ( $T_{//}$ ) em função do campo aplicado em amostra de FM iônico á base de maghemita, com diferentes pHs. A linha cheia representa o melhor ajuste considerando o modelo teórico apresentado [ <b>Gravina et al.</b> , 2005; modificado].....	37
<b>4.1:</b> Imagem de MET de amostra de FM de ferrita de cádmio ( $D_M = 9,2$ nm). A barra na figura corresponde a 40 nm.....	39
<b>4.2:</b> Histograma da amostra de ferrita de cádmio resultante da contagem dos diâmetros das partículas na imagem de MET.....	39
<b>5.1:</b> $I^{1/2}$ do sinal que atravessa a amostra Cd92i em função do campo para várias diluições. Os círculos vazios são os pontos experimentais e a linha contínua o melhor ajuste teórico.....	43
<b>5.2:</b> $I^{1/2}$ do sinal que atravessa a amostra Mag72i em função do campo para três diluições. Os círculos vazios são os pontos experimentais e a linha contínua o melhor ajuste teórico.....	43
<b>5.3:</b> Simulação da curva de $I^{1/2}$ considerando a equação 3.22 e o número de partículas por volume como $N_{BME} = A.N$ , onde $A$ é uma constante.....	45
<b>5.4:</b> Resultado comparado entre amostra à base de ferrita de cádmio (Cd92i, $N_{BME} = 1,63 \times 10^{17}$ part./cm <sup>3</sup> ) e maghemita (Mag72i, $N_{BME} = 2,90 \times 10^{17}$ part./cm <sup>3</sup> ).....	46
<b>5.5:</b> Comparação entre o sinal na amostra Cd92i com $3,40 \times 10^{16}$ part./cm <sup>3</sup> e Mag72i com $1,09 \times 10^{17}$ part./cm <sup>3</sup> .....	46
<b>5.6:</b> Comportamento das contribuições de partículas isoladas e agregadas na distribuição de $Q$ em função da fração volumétrica para amostra de FM de ferrita de cádmio (9,2 nm).....	48
<b>5.7:</b> Comportamento das contribuições de partículas isoladas e agregadas, em $P(Q)$ para amostra de FM de maghemita ( $D_m = 7,20$ nm).....	49

# Lista de tabelas

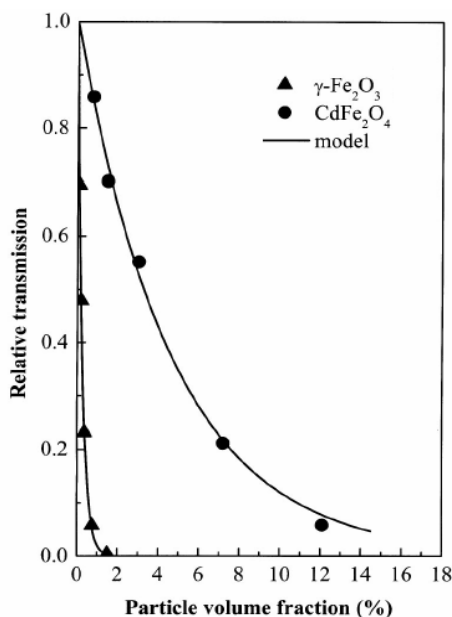
<b>4.1:</b> Resultado do cálculo da dispersão do diâmetro das amostras de ferrita de cádmio e maghemita a partir do histograma obtido por meio da MET.....	40
<b>4.2:</b> Diluições realizadas nas amostras Cd92i (FM iônico de ferrita de cádmio, $D_M = 9,2$ nm) e Mag72i (FM iônico de maghemita, $D_M = 7,20$ nm).....	40

# Capítulo 1

## Introdução

Os fluidos magnéticos são materiais interessantes do ponto de vista tecnológico, pois combinam características do líquido e magnéticas. Dentre as aplicações atuais podem-se citar sua utilização como: separador magnético de materiais, por exemplo, em processos de despoluição ambiental; na biomedicina [Halbreich *et al.*, 2001], em alto-falantes para melhorar a dissipação térmica da bobina [Berkovski e Bashtovoy, 1996; Rosensweig, 1997], tintas magnéticas (código de barras) entre outros [site da Liquids Research Limited]. Destaca-se a possibilidade de utilização em dispositivos ópticos como moduladores e chaves ópticas que controlam a passagem de luz em função do campo magnético aplicado por um filme de fluido magnético [Yang *et al.*, 2004; Horng *et al.*, 2004]. Para isso, é necessário que o material seja transparente e tenha resposta eficiente à aplicação de campo.

Esta dissertação tem como objetivo estudar o comportamento magnetoóptico de fluidos magnéticos concentrados à base de ferrita de cádmio ( $D_M = 9,2$  nm) por meio da técnica de Birrefringência Magnética Estática. Este tipo de amostra possui alta transparência (para  $\lambda = 632$  nm) comparada a fluidos amplamente estudados, como a maghemita [Bakuzis *et al.*, 2004] (Figura 1.1). Por essa razão, foi possível trabalhar com frações volumétricas entre 1% e 10%.



**Figura 1.1:** Transmissão relativa em função da fração volumétrica para amostras de fluido magnético a base de maghemita ( $D_M = 10,2$  nm) e ferrita de cádmio ( $D_M = 9,2$  nm) [Bakuzis *et al*, 2004, modificado].

O trabalho foi organizado da seguinte forma: no Capítulo 2 são descritas as principais características dos fluidos magnéticos tais como os fatores críticos para a estabilidade coloidal, a síntese e o comportamento magnético do material. A teoria e os modelos de análise da técnica de Birrefringência Magnética Estática são abordados no terceiro capítulo, e um breve resumo a respeito da técnica de Transmissão Óptica é tratado apenas para mostrar como as duas técnicas podem ser conjugadas. As informações a respeito da morfologia dos grãos e concentração das amostras utilizadas foram obtidas a partir dos resultados de Microscopia Eletrônica de Transmissão e Espectroscopia de Absorção Atômica, e estão indicadas no Capítulo 4. Por fim, os resultados experimentais e as discussões são relatados no Capítulo 5 e as conclusões gerais no sexto capítulo.

Em anexo encontram-se os artigos publicados até o momento com a nossa participação. Dentre eles o trabalho **“Magneto-optical properties of a highly transparent cadmium ferrite-based magnetic fluid”**, publicado na *Applied Physics Letters* (2004) onde se encontra parte dos resultados abordados nesta dissertação. Este estudo chamou atenção para a utilização do fluido em dispositivos ópticos como reportado na revista *Laser Focus World* em maio de 2004.

# Capítulo 2

## Fluidos Magnéticos

Fluidos magnéticos (FMs), ou ferrofluidos, são soluções coloidais altamente estáveis de partículas magnéticas, com dimensões da ordem de nanômetros (~10 nm), suspensas em um líquido carreador, podendo este ser um meio apolar ou polar (por exemplo, óleos ou água). Esses materiais possuem as características físicas do líquido associadas à capacidade de resposta a um campo magnético.

No início da década de 1930 Bitter (1932) conseguiu produzir um colóide magnético de maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) em etil acetato. Elmore (1938) obteve um colóide de partículas finas de maghemita suspensas em solução aquosa. Com o intuito de utilizá-lo em ambientes de baixa gravidade, Papell (1965) produziu fluido magnético á base de magnetita coberta com ácido oléico na presença de hidrocarbonetos de cadeia longa, utilizados como combustível em propulsores de foguetes. No mesmo período, Rosensweig (1969) utilizou o já conhecido método de moagem do pó magnético (com a duração de, aproximadamente, mil horas) na presença de solventes químicos produzindo FMs com querosene, água, fluorcarbonos e ésteres, como líquidos carreadores. Na década de 1970, introduziu-se o método de síntese química para a produção de FM surfactado de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  por Kalafalla e Reimers (1973, 1974) e posteriormente em meios polares (iônicos) por Massart (1982). O método de Massart tornou-se o mais utilizado por ser mais prático e rápido que o método de moagem, levando apenas algumas horas. Além de permitir melhor controle sobre a dispersão do diâmetro das partículas possibilita, a substituição de  $\text{Fe}^{2+}$  por outros metais divalentes na preparação de ferritas do tipo espinélio (tais como: Co, Mn, Zn, Ni, Cu, e mais recentemente Cd).

## 2.1 Estabilidade

O fluido magnético é um colóide do tipo sol (partículas sólidas suspensas em meio líquido). Mudanças em parâmetros como a dimensão da partícula, seu caráter magnético, a temperatura e a força iônica, por exemplo, podem alterar a fase coloidal provocando instabilidade no fluido, e por fim levá-lo à floculação [Hasmonay *et al.*, 1999].

Para assegurar que o fluido não apresente mudança de fase coloidal, nem que os grãos sedimentem no líquido, o tamanho das partículas deve ser controlado, de modo a diminuir a influência da força gravitacional [Shliomis, 1974]. Além disso, dois outros mecanismos promovem a aglutinação das partículas no FM podendo torná-lo instável: a atração dipolar magnética e a interação do tipo van der Waals (dipolo-dipolo elétrico). Para evitar que isso ocorra é necessário acrescentar à superfície das nanopartículas uma camada de cargas elétricas (repulsão eletrostática) ou adsorver moléculas na mesma (repulsão estérica, ou contato mecânico) [Rosensweig, 1975].

### 2.1.1 O movimento browniano e a força gravitacional

Para que não haja sedimentação no fundo do recipiente devido à ação da força gravitacional, a velocidade das partículas, conseqüência da agitação térmica, deve ser igual ou superior à de sedimentação. Esta última pode ser determinada pela relação de Stokes:

$$F = 6\pi a \eta v_s, \quad (2.1)$$

onde  $F$  é a força de atrito viscosa paralela à velocidade exercida por um fluido incompressível sobre uma esfera,  $\eta$  é a viscosidade do líquido,  $a$  é o raio da esfera e  $v_s$  a velocidade de sedimentação. Considerando a esfera com aceleração nula,  $v_s$  pode ser escrita como:

$$v_s = \frac{2ga^2(\rho_S - \rho_L)}{9\eta}. \quad (2.2)$$

Onde  $g$  é a aceleração da gravidade local,  $\rho_S$  é a densidade da fase sólida do colóide e  $\rho_L$  a densidade da fase líquida.

Dessa forma, pode-se estimar o diâmetro para que não haja sedimentação devido ação da força gravitacional, com a razão entre energia térmica e cinética das partículas:

$$d \leq 2,5 \left( \frac{\eta^2 k_B T}{\rho_s (\Delta\rho)^2 g^2} \right)^{1/7}, \quad (2.3)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura absoluta, e  $\Delta\rho = \rho_S - \rho_L$  é a diferença de densidade entre o sólido e o líquido.

Outro ponto importante deve ser observado: a altura da coluna de líquido ( $h$ ). Essa deve ser tal que não propicie um gradiente significativo no número de partículas ( $N$ ). A distribuição de  $N$  no reservatório em relação à altura ( $z$ ) pode ser escrita como:

$$N(z) \propto \exp\left(-\frac{(\Delta\rho)Vgz}{k_B T}\right). \quad (2.4)$$

A equação acima se refere às partículas isoladas, onde  $V$  é o volume de cada partícula. Para que não haja gradiente de concentração a altura da coluna do fluido ( $h$ ) deve ser pequena, ou seja,

$$h < \frac{k_B T}{(\Delta\rho)Vg}. \quad (2.5)$$

Considerando um fluido magnético à base de maghemita em água ( $\Delta\rho \approx 3,89 \text{ kg/m}^3$ ) com partículas de 10 nm de diâmetro,  $g = 9,8 \text{ m/s}^2$ , em temperatura ambiente,  $h$  deve ser menor que 20,7 cm. Como  $h$  é inversamente proporcional a  $d^3$ , essa altura apresentará alteração considerável caso o fluido em questão tenha partículas com diâmetro médio bem diferente do exemplo anterior.



### 2.1.2 Interação entre dipolos magnéticos

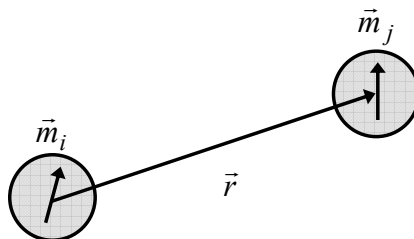
Em um fluido magnético típico o número de partículas magnéticas por unidade de volume está entre  $10^{15}$  e  $10^{17}$  partícula/cm<sup>3</sup>, existindo a probabilidade de elas formarem aglomerados devido à atração dipolar magnética. É interessante, então, calcular a intensidade dessa energia de interação. Para tal, considere cada partícula como um dipolo fixo ( $\vec{m}$ ) na presença de um campo magnético externo ( $\vec{H}$ ); a energia associada (no sistema “cgs”,  $\vec{B} = \vec{M} + \vec{H}$ ) é:

$$E = -(\vec{m} \cdot \vec{H}). \quad (2.6)$$

Considerando que  $\vec{H}$  seja o campo produzido por outra partícula no fluido, pode-se calcular a energia de interação entre esses dois dipolos. Sabe-se que o campo produzido por um dipolo magnético em um ponto  $P$ , qualquer, é:

$$\vec{H}(\vec{r}) = \frac{M_s V}{r^3} [-\hat{d} + 3(\hat{d} \cdot \hat{r})\hat{r}], \quad (2.7)$$

onde  $V$  é o volume do dipolo (neste caso, está sendo considerado o volume de uma partícula),  $\vec{r}$  é a distância do centro do dipolo ao ponto  $P$ ,  $\vec{d}$  é o vetor que representa a distância polo a polo (neste caso, o diâmetro do grão), e  $M_s$  a magnetização de saturação ( $\vec{m} = M_s V \hat{d}$ ). A figura 2.1 ilustra a situação apresentada.



**Figura 2.1:** Interação entre dois dipolos magnéticos separados por uma distância  $\vec{r}$  com orientação qualquer entre si.

Denominando por  $\vec{m}_i$  o momento de dipolo magnético responsável pelo campo em  $\vec{m}_j$ , a equação (2.7) pode ser reescrita como:

$$\vec{H}(\vec{r}) = \frac{M_S V_i}{r^3} \left[ -\hat{d}_i + 3(\hat{d}_i \cdot \hat{r})\hat{r} \right]. \quad (2.8)$$

Substituindo a equação (2.8) na (2.6) e tomando  $\vec{m} = M_S V \hat{d}$  obtêm-se a energia de interação entre dois dipolos magnéticos fixos

$$E_{dd} = \left[ \frac{\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j}{r^3} - \frac{3}{r^5} (\vec{m}_i \cdot \vec{r})(\vec{m}_j \cdot \vec{r}) \right]. \quad (2.9)$$

Essa interação pode ser atrativa ou repulsiva dependendo da orientação relativa entre os momentos magnéticos (Figura 2.2):

Atrativa:

- Momentos paralelos entre si e a  $\vec{r}$  (Figura 2.2 (a)):

$$E_a = -2 \frac{m^2}{r^3}. \quad (2.10)$$

- Momentos perpendiculares a  $\vec{r}$  e alinhados anti-paralelamente entre si (Figura 2.2 (b)):

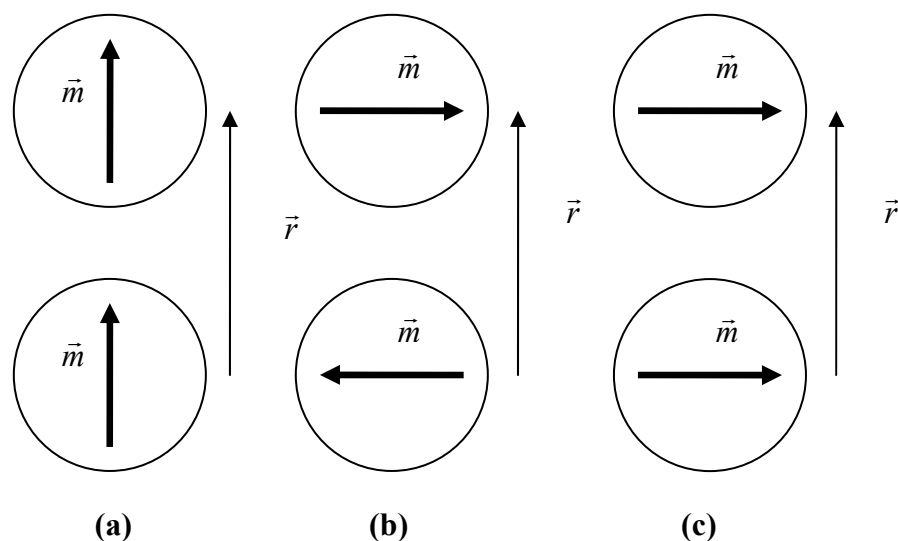
$$E_b = -\frac{m^2}{r^3}. \quad (2.11)$$

Repulsiva:

- Momentos perpendiculares a  $\vec{r}$  e alinhados paralelamente entre si (Figura 2.2 (c)):

$$E_c = \frac{m^2}{r^3}. \quad (2.12)$$

Considerou-se a situação hipotética das partículas serem esferas idênticas com apenas um domínio magnético.



**Figura 2.2:** Modelos de associações de partículas de acordo com o alinhamento relativo entre os momentos magnéticos.

### 2.1.3 As forças de van der Waals

Pensou-se durante muito tempo que a atração molecular, como proposto por van der Waals, era devido à presença de dipolos elétricos permanentes nas moléculas. Mas, com a elaboração da Teoria Quântica, London propôs, em 1930, que os dipolos não eram permanentes [Hunter, 1993]. Ao contrário, eram instantâneos e induzidos. Sendo a energia potencial de interação entre esses dipolos proporcional a  $1/r^6$ .

Essa relação é válida mesmo para molécula neutra e não polar, pois considera-se o aparecimento de um dipolo elétrico instantâneo. O que é razoável, levando-se em conta as interações das nuvens eletrônicas (internamente) e os movimentos de vibração das moléculas. Baseado nisso, a teoria de van der Waals foi explicada por London e demonstrada a universalidade dessa força atrativa de longo alcance.

Mais tarde a teoria foi estendida por Hamaker para o caso de partículas (macro-corpos). A energia de interação entre duas esferas idênticas com raio  $a$ , por causa da interação de van der Waals, pode ser escrita como [Hunter,1993]:

$$E_w = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2a^2}{r^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{r^2} + \ln \left( \frac{r^2 - 4a^2}{r^2} \right) \right], \quad (2.13)$$

onde  $r$  é a distância centro a centro entre as esferas,  $A$  é chamada constante de Hamaker e depende da polarizabilidade do meio e das partículas. De acordo com Rosensweig (1997) essa constante é da ordem de  $10^{-19}$  N.m para FMs de maghemita ou magnetita em hidrocarbonetos. Para o caso de duas esferas idênticas próximas ( $(r-2a) \ll a$ ):

$$E_w = -\frac{Aa}{12} \left( \frac{1}{r-2a} \right). \quad (2.14)$$

E para duas esferas de mesmo raio afastadas ( $(r-2a) \gg a$ ):

$$E_w = -\frac{16Aa^6}{9} \left( \frac{1}{(r-2a)^6} \right). \quad (2.15)$$

### 2.1.4 Gradiente de campo magnético

Sob a ação de um gradiente de campo magnético, cada nanopartícula do FM fica sujeita a uma força de intensidade  $\vec{m} \cdot \nabla \vec{H}$  (sistema “cgs”), onde  $\vec{m}$  é o momento de dipolo magnético da mesma e  $\vec{H}$  é o campo magnético aplicado. Considerando a situação hipotética de que no fluido os grãos estão isolados,  $\vec{m} = \vec{M}_s V$ , haverá migração para a região de maior intensidade de campo, perdendo a uniformidade na distribuição de partículas no fluido. No entanto, devido ao movimento browniano elas possuem a mesma probabilidade de ocupar qualquer lugar dentro do reservatório. Para que não haja gradiente de concentração, a razão entre a energia térmica e a energia magnética (por causa de  $\nabla \vec{H}$ ) deve ser maior ou igual a um:

$$\frac{k_B T}{E_{mag}} \geq 1. \quad (2.16)$$

A energia magnética necessária para levar uma partícula magnética de um ponto no fluido com campo  $H$  para outro ponto no fluido onde o campo é nulo é:

$$E_{mag} = -\int_H^0 \left( M_s \frac{dH}{ds} V \right) ds \approx \mu_0 M_s H V, \quad (2.17)$$

Dessa forma pode-se reescrever a equação (2.16) como:

$$\frac{k_B T}{M_s V H} \geq 1. \quad (2.18)$$

Aproximando o volume para o de uma esfera, o diâmetro máximo da partícula será:

$$d \leq \left[ \frac{6k_B T}{\pi M_s H} \right]^{1/3}. \quad (2.19)$$

Em um fluido típico de maghemita cuja  $M_s = 471$  Gauss, à temperatura ambiente e na presença de um magneto permanente com  $H \approx 500$  Oe,  $d$  deve ser menor ou igual a 7 nm.

Retirando-se o campo magnético, o fluido volta a ser homogêneo se tiver boa estabilidade coloidal.

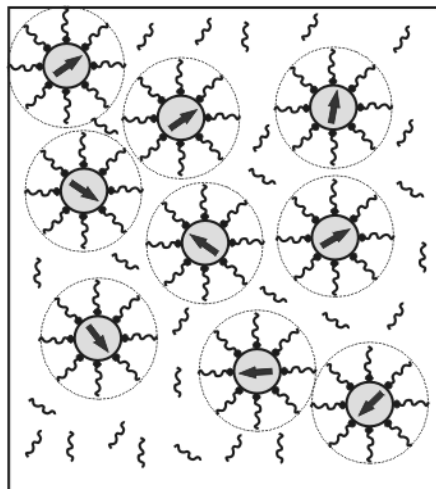
### 2.1.5 Tratamentos da superfície das partículas

As forças de atração entre as partículas (dipolo-dipolo magnético e van der Waals) são balanceadas por mecanismos de repulsão em suas superfícies. É acrescentado ao grão um agente dispersante escolhido de acordo com a polaridade do meio.

### a) Meio apolar

Os agentes dispersantes para meios apolares são surfactantes<sup>1</sup>, isto é, compostos químicos tensoativos, como ácido oléico, fosfatos e ácido dodecanóico. Esses compostos são formados por uma extremidade polar (hidrofílica) e uma cadeia apolar (hidrofóbica). A parte polar fica voltada para a superfície, enquanto a apolar para o solvente. Cobertas com uma camada molecular, a aglomeração é dificultada devido ao contato mecânico: repulsão estérica (Figura 2.3).

A qualidade do fluido depende da quantidade de surfactante adicionada durante a síntese. Se poucos aderem-se à partícula a atração será maior que a repulsão e haverá aglomeração. Entretanto, se for adicionado muito surfactante pode ocorrer a formação de dupla camada molecular, de modo que a terminação polar fica voltada para o solvente, tornando-se hidrofílico.



**Figura 2.3:** Representação de um fluido magnético em meio apolar.

Os fluidos magnéticos com camada molecular adsorvida à superfície dos grãos e suspensos em meio apolar, denominam-se **surfactados**.

---

<sup>1</sup> Do inglês *surfactant* – redução de *surface active agent* – qualquer composto que reduza a tensão superficial de uma solução, como os detergentes e emulsificantes.

A expressão para a energia de repulsão estérica entre duas partículas magnéticas esféricas com mesmo diâmetro ( $d$ ) é [Rosensweig, 1997]:

$$\frac{E_S}{k_B T} = \begin{cases} \frac{\pi d^2 \zeta}{2} \left[ 2 - \frac{l+2}{t} \ln \left( \frac{1+t}{1+l/2} \right) - \frac{l}{t} \right], & \text{se } (s/2\delta) \leq 1. \\ 0, & \text{se } (s/2\delta) > 1. \end{cases} \quad (2.20)$$

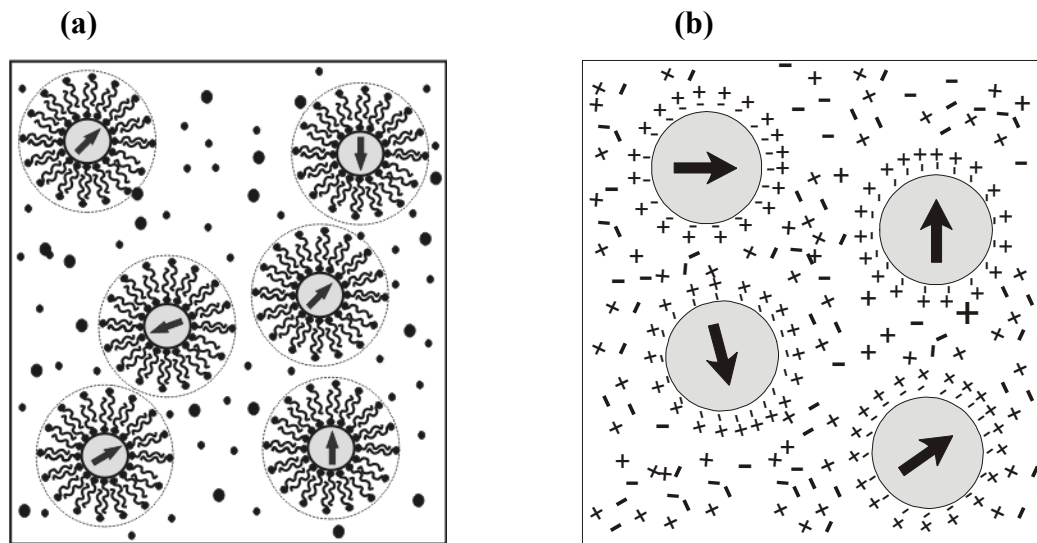
Onde  $E_S$  é a energia por unidade de área,  $s$  é a distância superfície a superfície,  $\zeta$  é a concentração de moléculas adsorvidas na superfície,  $\delta$  é a espessura da camada se surfactante,  $l = 2s/d$ , e  $t = 2\delta/d$ .

### b) Meio polar

O solvente polar mais utilizado para a produção desses materiais é a água. Segundo Massart, em texto escrito para Berkovski e Bashtovoy (1996), podem-se encontrar fluidos magnéticos à base de outros solventes polares como: metanol, etanol e etileno glicol. Há dois tipos de tratamento na superfície dos grãos para evitar a aproximação: recobrimento com dupla camada molecular ou com camada elétrica.

Como comentado anteriormente, adicionando-se muito surfactante no processo de peptização, pode-se formar ao invés de uma, duas camadas moleculares. Após a formação da primeira camada o excesso de surfactante promove a aproximação das cadeias apolares dessas moléculas. Desse modo, a terminação polar fica voltada para o solvente, o qual, naturalmente, deve possuir a mesma característica polar. A repulsão entre as partículas ocorre por dois mecanismos, mecânico e eletrostático. Por esse motivo o fluido é denominado **iônico-surfactado**, ou **híbrido** (Figura 2.4 (a)). Com tais características pode ser utilizado em aplicações biológicas, pois permite a fixação de drogas e materiais biocompatíveis, além de poder ser peptizado em água em pH próximo ao fisiológico [Halbreich *et al.*, 2001].

Quando a repulsão entre as partículas é apenas a eletrostática, o fluido magnético é denominado **iônico** (Figura 2.4 (b)). Durante o processo de síntese, grupos -OH são adsorvidos à superfície, na forma de  $-O^-$  (meio básico), ou  $-OH_2^+$  (meio ácido), dando o caráter de macroíon à partícula. Há, ainda, a possibilidade de produzir um fluido iônico com a fixação de íons ligantes de átomos da superfície (por exemplo, citrato) [Bacri *et al.*, 1990].



**Figura 2.4:** Representação de um fluido magnético em meio polar. (a) FM híbrido e (b) FM iônico.

A energia de interação eletrostática entre partículas esféricas idênticas pode ser escrita como [Ivanov, 1997]:

$$E_{el} = 4\varepsilon_L d^2 \left( \frac{k_B T}{q} \tanh \left( \frac{q\psi_S}{4k_B T} \right) \right)^2 \frac{e^{-\kappa(r-d)}}{r}. \quad (2.21)$$

Onde  $\varepsilon_L$  permissividade do solvente,  $q$  a carga do contra-íon da dupla-camada elétrica,  $\kappa$  é o inverso do comprimento de Debye e  $\psi_S$  o potencial de Stern.



É importante ressaltar que mesmo controlando fatores como diâmetro, caráter magnético e tratamento na superfície do grão, além da qualidade do solvente, não é possível garantir que não haja mudança de fase coloidal no fluido sob variação de certos parâmetros. Alterações na temperatura, aplicação de campo magnético externo e/ou variação da força iônica no meio (caso de fluidos iônicos e híbridos) também induzem alterações na estabilidade coloidal [Massart *et al.*, 1995; Hasmonay *et al.*, 1999; Skeff Neto *et al.*, 2001b; Gravina *et al.*, 2005]. Se, além disso, o número de partículas por unidade de volume for alto (acima de  $10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup> para partículas com diâmetro de cerca de 10 nm), a distância média entre as partículas diminui e o fluido pode se encontrar em um estado metaestável. Qualquer uma das interferências mencionadas acima pode, facilmente, fazer com que o fluido mude de fase.

Mudanças no pH e aumento da força iônica, por exemplo, devido à adição de sal à solução, mudam o raio de ação (comprimento de Debye) da camada eletrostática, o que favorece a aproximação das partículas. O comprimento de Debye é um parâmetro importante no tratamento de colóides com dupla-camada eletrostática [Hunter, 1993], pois está relacionado com a distância da superfície da partícula na qual pode-se considerar o sistema blindado. Esse parâmetro é função apenas da temperatura e da concentração eletrolítica do solvente (força iônica) e pode ser obtido a partir da equação de Poisson associada a uma distribuição estatística de contra-íons da solução próximos à superfície da partícula. Tal combinação é conhecida como equação de Poisson–Boltzmann. Desse modo, mudanças na concentração iônica (pH e/ou na força iônica) podem facilitar a formação de aglomerados em fluidos magnéticos iônicos e híbridos levando à instabilidade, e por consequência, à mudança de fase coloidal [Bacri *et al.*, 1990; Massart *et al.*, 1995; Hasmonay *et al.*, 1999].

Pode-se induzir esse processo por outro meio. Uma diminuição na temperatura leva a um aumento no valor do comprimento de Debye. Isso significa que a interação efetiva entre as partículas cresce, aumentando a probabilidade de se encontrar aglomerados, ou partículas associadas (dímeros, trímeros) no fluido. Quando tais aglomerados atingem valores elevados ocorre a mudança de fase coloidal. Além disso, a

diminuição da energia térmica afeta outros fatores (diâmetro de Shliomis, por exemplo), como discutido nessa seção.

Por fim, a aplicação de campo magnético, seja na forma de gradiente de campo [Rosensweig, 1997], longa exposição [Skeff Neto *et al.*, 2001b], ou aplicação sob alta intensidade [Butter *et al.*, 2003], podem aumentar a agregação das partículas. Massart e colaboradores (1995) relatam ter observado o aparecimento de franjas (grades) em fluidos magnéticos sob a ação de campo magnético intenso (1,8 T). A transição de fase foi visualizada com o auxílio de um microscópio óptico.

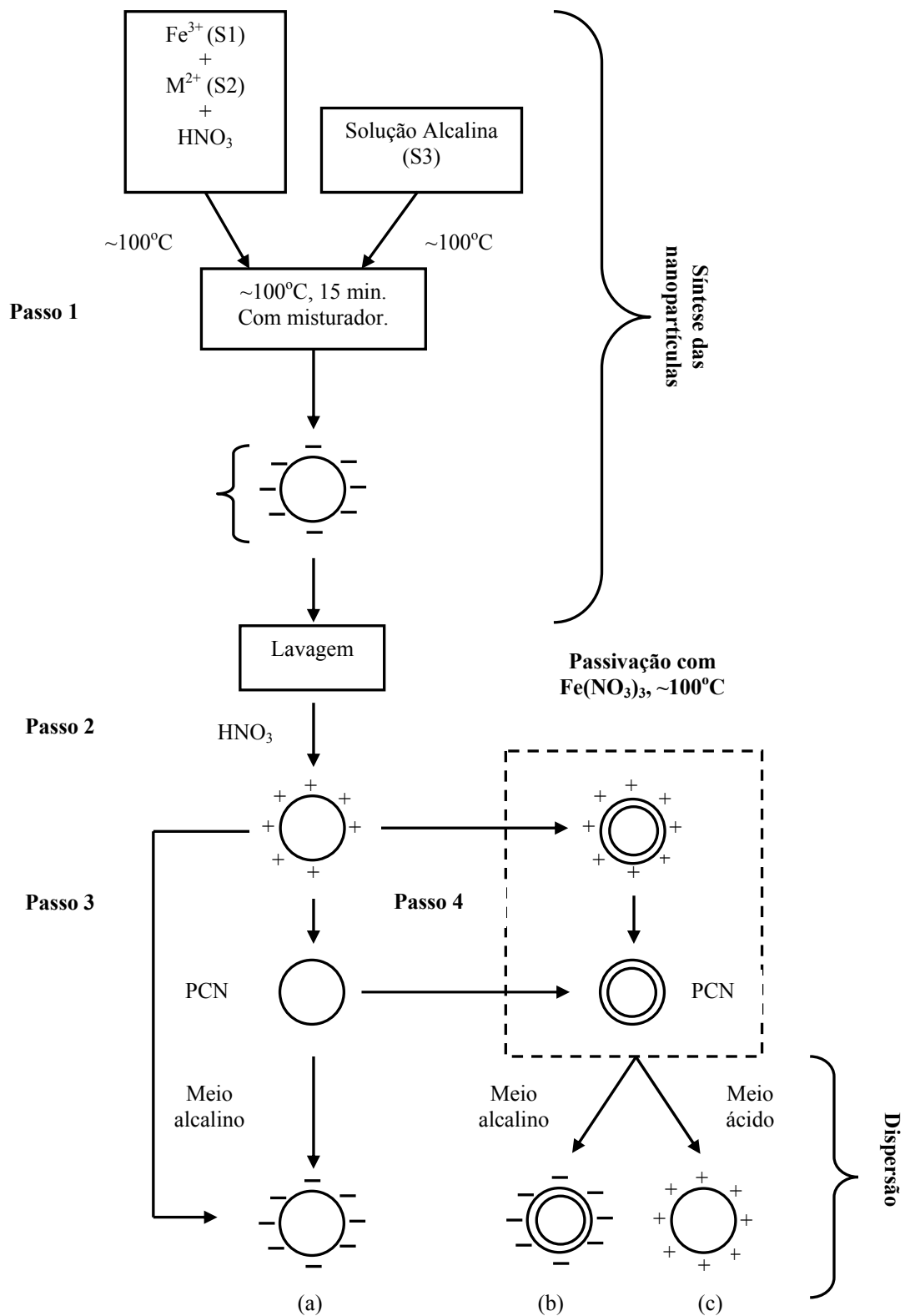
## 2.2 Síntese

Pioneiros, Pappel (1965) e Rosensweig (1969, 1975) produziram fluidos magnéticos utilizando o método de moagem de pó magnético na presença de surfactante. Os fluidos produzidos eram à base de óleos e precisavam de muito tempo para ficar prontos (cerca de mil horas). Além disso, a dispersão em diâmetro era alta. Desde então, surgiram outros métodos de produção, dependendo apenas da aplicabilidade do material no mercado [Shliomis, 1974; Berkovski e Bashtovoy, 1996].

Neste trabalho, serão tratados somente os procedimentos de síntese das amostras estudadas, baseados no método de coprecipitação química desenvolvido por Massart (1982). As vantagens desse método, em relação ao da moagem, são o tempo gasto - bem menor - e o melhor controle sobre a dispersão do diâmetro.

Um esquema geral da síntese pode ser visto na Figura 2.5. O método segue três etapas básicas:

- i) Precipitação de sal de  $\text{Fe}^{3+}$  e sal de um metal divalente  $\text{M}^{2+}$  - que pode ser Fe, Co, Ni, Cd, Mn, Zn – em meio alcalino aquoso (por exemplo, NaOH). Combinando esses elementos, a solução é aquecida até cerca de  $100^\circ\text{C}$  enquanto é agitada por um misturador (**Passo 1**). Devido ao excesso de  $\text{OH}^-$ , a superfície do grão fica carregada negativamente.

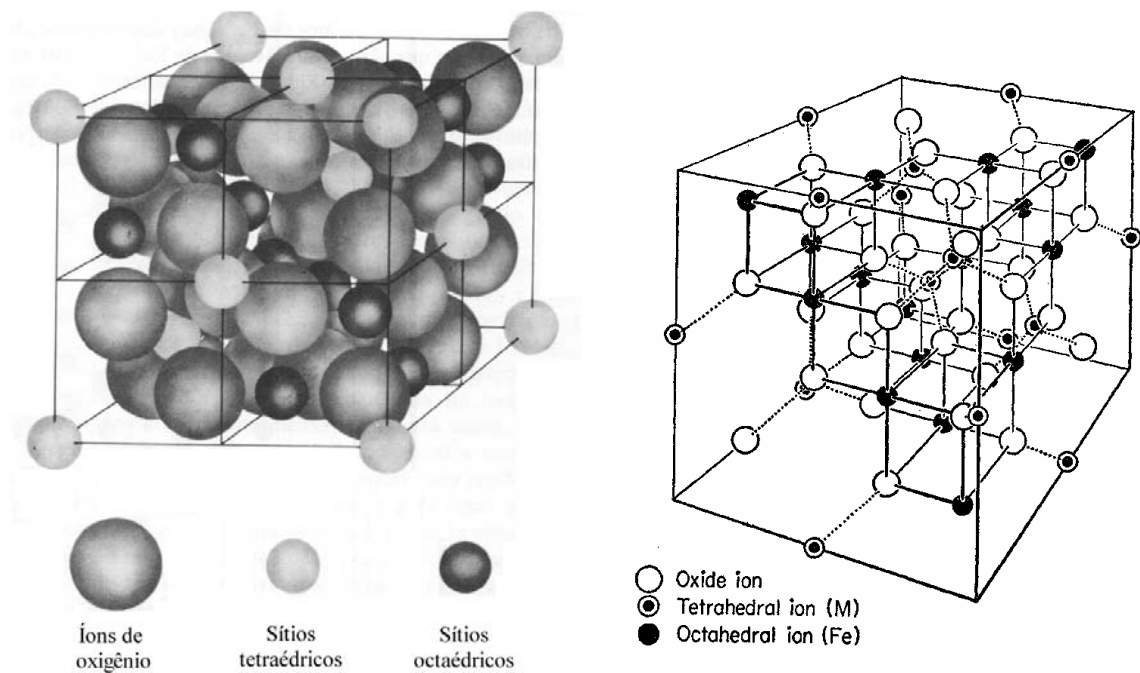


**Figura 2.5:** Esquema da síntese de FM pelo método de precipitação química, em três passos. PCN corresponde ao ponto de carga nula.

- ii) Para reduzir a dispersão do diâmetro das partículas, a solução é centrifugada, lavada, e acrescida de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). Assim as partículas menores e os resíduos do processo anterior são eliminados. E a superfície do grão fica protonada (**Passo 2**).
  
- iii) A partir desta etapa pode-se produzir o fluido iônico em meio ácido ou básico, ou ainda, coberto com surfactante (por exemplo, ácido oléico ou ácido cítrico). Para dispersar as partículas em  $\text{pH} > 7$ , basta acrescentar base à solução até que a carga da superfície seja invertida (**Passo 3**). Entretanto, se o caso for peptizá-las em meio ácido devem-se tratar suas superfícies para que não haja dissolução das mesmas. Esse é um processo empírico denominado passivação (**Passo 4**). As ferritas de metais de transição são óxidos básicos, por isso acrescentando íons  $\text{H}^+$  na solução a reação é invertida e as partículas dissolvidas, de acordo com Charles e Massart, em texto escrito para *Magnetic Fluids and Applications Handbook* (1996). Ainda hoje, discute-se o que realmente ocorre com as nanopartículas sujeitas a esse tratamento [Melo, 2004].

## 2.3 Propriedades magnéticas

O método de síntese por co-precipitação química produz ferritas com estrutura cristalina do tipo espinélio cúbico (Figura 2.6). Essas ferritas são, de modo geral, substâncias ferrimagnéticas. Ou seja, possuem magnetização espontânea resultado da interação entre duas sub-redes ordenadas de forma ferromagnética [Mc Currie, 1994].



**Figura 2.6:** Ilustrações da estrutura espinélio segundo Nussbaum (modificado, 1973), à esquerda, e Waldron (1955), à direita.

Essa estrutura apresenta como características:

- i) Empacotamento cúbico (fcc) de 32 íons de oxigênio. Isto é, cada célula unitária contém 8 moléculas do tipo  $M^{2+}Fe^{3+}_2O_4$ , onde M representa um metal divalente qualquer. Esses íons formam 64 sítios tetraédricos e 32 sítios octaédricos, dos quais apenas 8 tetraédricos e 16 octaédricos são preenchidos.
- ii) Parâmetro de rede, aproximadamente, 8 Å.
- iii) De acordo com a ocupação dos sítios a estrutura pode ser classificada como espinélio direto (metal divalente nos sítios tetraédricos e  $Fe^{3+}$  nos octaédricos), inverso (nos sítios tetraédricos apenas  $Fe^{3+}$  e nos octaédricos o metal divalente e o  $Fe^{3+}$ ) ou misto (ambos os sítios com proporções variadas dos metais relacionados).

Por outro lado, apesar das partículas apresentarem caráter ferrimagnético, o fluido tem comportamento superparamagnético. A ausência de histerese na curva de magnetização e campo coercitivo nulo são características de materiais superparamagnéticos [Bean, 1955; Kneller, 1969; Cullity, 1972]. Esse fenômeno foi primeiro observado por Elmore (1938).

### 2.3.1 Superparamagnetismo

As partículas em um fluido magnético, na presença de campo, comportam-se como moléculas de um gás paramagnético. Mas, possuem momento magnético ( $VM_S$ ) muito maior que o de um átomo. Por isso, o conjunto dessas “moléculas gigantes”, com comportamento semelhante, medidas no equilíbrio termodinâmico, é denominado superparamagnético. Este fenômeno está fortemente relacionado com o tempo de relaxação das partículas. E só pode ser observado quando o tempo de medida da magnetização é maior que o de estabelecimento do equilíbrio, com a relaxação do momento magnético ou da partícula. Dois mecanismos de relaxação são fundamentais: relaxação de Néel–Brown e relaxação browniana.

#### a) Néel–Brown

Relacionado com a flutuação térmica do momento magnético da partícula, esse mecanismo de relaxação ocorre em partículas de monodomínio magnético. Mesmo na ausência de campo, é possível reverter a magnetização da partícula, extrapolando a barreira de energia  $\Delta E$  (energia magnetocristalina):

$$\Delta E = KV \sin^2 \varphi, \quad (2.22)$$

onde  $K$  é a constante de anisotropia,  $\varphi$  é o ângulo entre a direção da magnetização de saturação e o eixo de fácil magnetização [Kneller, 1969].

Dessa forma, em  $T > 0$ , há uma probabilidade finita do momento magnético mudar sua orientação em relação ao campo externo em certo intervalo de tempo. Brown

(1963) obteve a forma assintótica ( $KV/k_B T \geq 2$ ) para o tempo de relaxação de Néel ( $\tau_N$ ) de partículas esféricas:

$$\tau_N = \tau_0 \left( \frac{KV}{k_B T} \right)^{-1/2} e^{KV/k_B T}, \quad (2.23)$$

$\tau_0$  é o tempo de extinção da precessão, o qual depende da magnetização de saturação ( $M_S$ ), da anisotropia ( $K$ ), da razão giromagnética ( $\gamma$ ) e de uma constante de amortecimento ( $\alpha$ ):

$$\tau_0 = \frac{M_S}{2K\alpha\gamma}. \quad (2.24)$$

Se o tempo de medida de magnetização  $t > \tau_N$  então cada partícula comporta-se superparamagneticamente. E a magnetização do conjunto comporta-se como uma função de Langevin ( $L(\xi)$ ) dependente do campo e da temperatura:  $L(\xi) = \coth(\xi) - \frac{1}{\xi^2}$ , com  $\xi = \frac{mH}{k_B T}$  (“cgs”). Originada pela orientação média entre os momentos magnéticos das partículas e o campo magnético aplicado.

### b) Relaxação browniana

Considera-se, novamente, a suspensão de monodomínios. A orientação dos momentos das partículas, e a relaxação dos mesmos, dependem do movimento browniano e, por consequência, da viscosidade do fluido ( $\eta$ ). Considerando, agora, que as partículas tenham liberdade para girar com o momento “preso” ao eixo de fácil magnetização, o tempo de difusão – rotacional browniano é [Shliomis, 1974]:

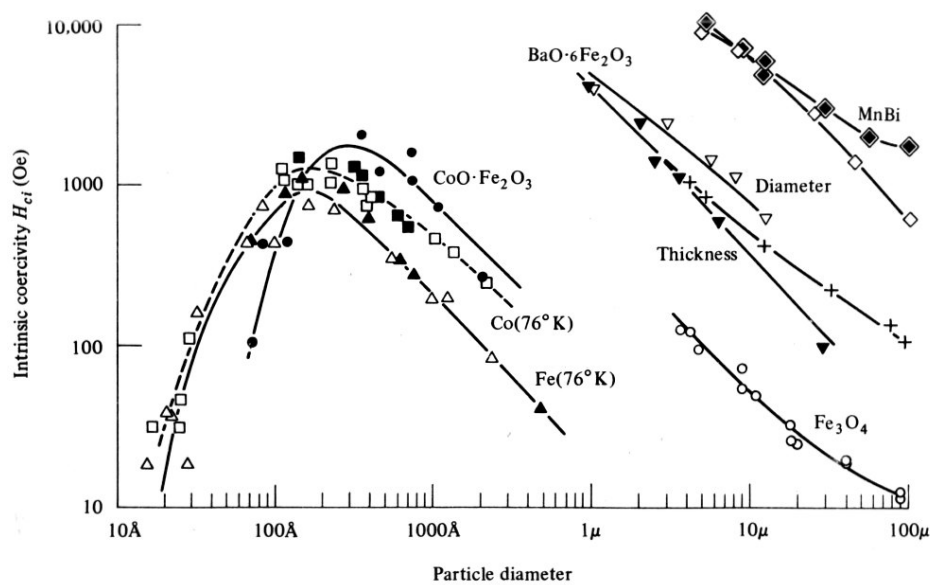
$$\tau_B = \frac{3V\eta}{k_B T}. \quad (2.25)$$

Apesar de serem mecanismos diferentes, há uma semelhança entre eles: o processo de Néel pode ser tomado como uma difusão rotacional do momento magnético com relação ao corpo da partícula. Ou seja, um análogo da rotação da partícula no fluido. Sendo assim, o mecanismo mais importante para a relaxação é aquele com menor tempo de difusão rotacional.

$$\tau_{ef}^{-1} = \tau_N^{-1} + \tau_B^{-1}. \quad (2.26)$$

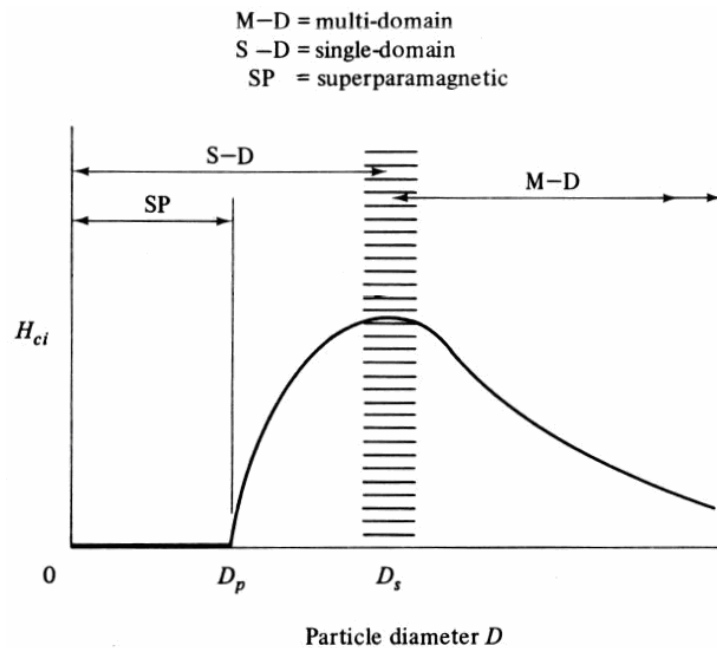
As dimensões críticas para o regime superparamagnético de uma partícula suspensa em um líquido com viscosidade  $\eta$ , podem ser obtidas caso  $\tau_N = \tau_B$ . O volume crítico é conhecido como volume de Shliomis e é obtido da equação transcendental para  $KV/k_B T$ , resultado da igualdade acima.

As dimensões das partículas possuem forte influência sobre o comportamento magnético das mesmas assim como foi discutido anteriormente para o caso do comportamento superparamagnético. Segundo Luborsky [Cullity, 1972] o campo coercitivo das partículas tem sua intensidade variada com o diâmetro das mesmas (Figura 2.7), como discutido a seguir.



**Figura 2.7:** Variação da coercividade com o diâmetro das partículas [Cullity, 1972].





**Figura 2.8:** Variação esquemática da coercividade com o diâmetro  $D$  das partículas. Onde  $D_p$  é o diâmetro crítico da partícula para  $H_c=0$ . A partir de  $D_s$  a partícula é considerada multidomínio [Cullity, 1972].

### 2.3.2 Coercividade das partículas

A coercividade é o campo magnético necessário para forçar a magnetização residual a reverter seu estado para o de indução nula. Sua dependência com o diâmetro dos grãos magnéticos pode ser observada nas figuras 2.7 e 2.8.

Na região de multidomínios a magnetização é alterada com a movimentação de paredes de domínios. Entretanto, na região de monodomínios isso ocorre devido à rotação do momento magnético da partícula. A diminuição do campo coercivo com a redução do diâmetro é causada pelo efeito térmico. Quando a dimensão é muito pequena esse efeito é predominante e a coercividade é nula (superparamagnetismo).

A primeira estimativa do diâmetro crítico para monodomínios foi proposta por Kittel (1946). Ele observou que amostras com dimensões da ordem de 10 a 100 nm apresentavam caráter magnético bem diferente das macroscópicas.

# Capítulo 3

## Birrefringência Magnética Estática

Os fluidos magnéticos na presença de campo externo tornam-se opticamente anisotrópicos. Isso é devido ao alinhamento dos momentos magnéticos das partículas com o campo e a possível formação de cadeias e/ou aglomerados na suspensão. Com isso, o fluido passa a apresentar birrefringência.

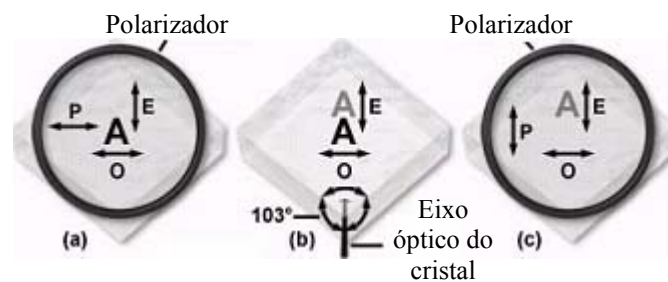
A birrefringência magnética estática (BME), técnica aqui utilizada, baseia-se nas características ópticas e magnéticas. Permitindo calcular o diâmetro médio dos grãos, a dispersão em torno desse diâmetro, a formação de aglomerados e cadeias, entre outras propriedades dos fluidos magnéticos. Para compreender como a BME é um experimento simples e ao mesmo tempo poderoso é interessante começar por uma revisão de óptica antes de tomá-la nesses materiais.

### 3.1 Birrefringência óptica

Muitos materiais cristalinos são opticamente anisotrópicos, como a calcita, a turmalina e o quartzo. Isto significa que suas propriedades ópticas não são uniformes espacialmente. Denomina-se **birrefringente** o material com diferentes índices de refração, dependendo da direção de propagação da luz que o atravessa. Segundo Hecht (1991), o fenômeno da dupla refração foi observado pela primeira vez em cristais de calcita por Erasmus Bartholinus em 1669. Quando colocado sobre um desenho notavam-se duas imagens e não uma como o esperado (Figura 3.1 (b)). Bartholinus sugeriu que ao atravessar o cristal, o feixe de luz dividia-se em dois. Um raio que obedecia às regras normais de refração, o qual chamou de **ordinário** (O), e outro que

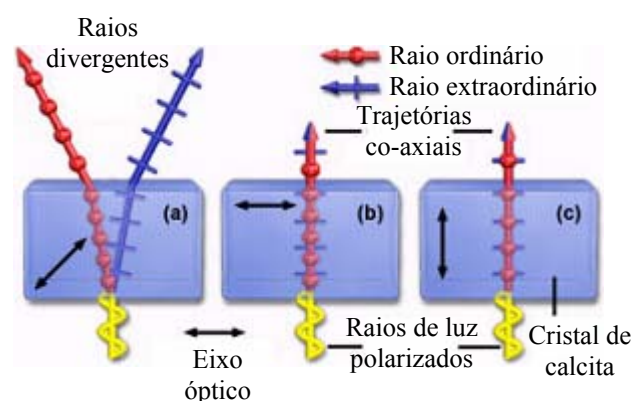
contribuía para a segunda imagem e dependia da direção de propagação no cristal, denominado **extraordinário** (E).

Analisando a polarização dos raios emergentes, observa-se que estes são lineares e perpendiculares entre si, como ilustra a Figura 3.1.



**Figura 3.1:** Representação do experimento de Bartholinus. Nas figuras (a) e (c) observa-se apenas uma imagem proveniente do feixe ordinário, e do extraordinário, respectivamente. Na figura (b) observa-se a imagem dupla (sem polarizador). [Figura extraída do *site* da Olympus®, modificada.]

Se o feixe de luz incidente é oblíquo em relação ao eixo óptico, dois raios emergirão do cristal (Figura 3.2(a)). No entanto, o comportamento do feixe luminoso pode ser diferente se ele penetrar de forma perpendicular ou paralela ao eixo óptico. A figura 3.2 ilustra esse comportamento:



**Figura 3.2:** Separação das ondas de luz por um cristal birrefringente (a). Na figura (b) o feixe incide perpendicularmente ao eixo óptico do cristal provocando uma diferença de fase entre os feixes emergentes. Em (c), a incidência é paralela e os feixes não apresentam diferença de fase entre si. [Olympus®, modificada].

Quando o raio incidente é perpendicular ao eixo óptico, os feixes ordinário e extraordinário são coincidentes, apesar de terem percorrido caminhos ópticos diferentes. Embora esses raios apareçam no mesmo ponto, apresentam diferença de fase entre si (Figura 3.2 (b)). No caso do feixe incidente ser paralelo ao eixo óptico os raios emergentes comportam-se como se o material fosse isotrópico e percorrem o mesmo caminho, não apresentando diferença de fase (Figura 3.2 (c)).

A birrefringência é medida pela diferença entre os índices de refração das direções dos feixes extraordinário e ordinário:

$$\Delta n = n_e - n_o. \quad (3.1)$$

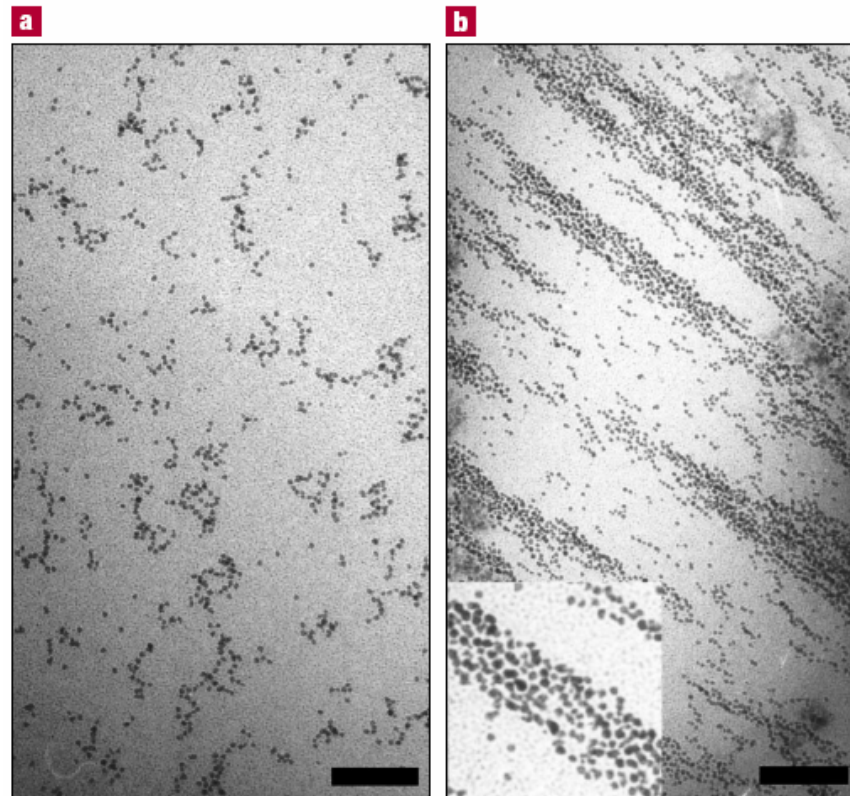
A birrefringência em fluidos magnéticos pode ser medida de acordo com o efeito Cotton – Mouton. Isto é, a observação de mudança no comportamento óptico do material em função do campo magnético, quando a iluminação dá-se na direção perpendicular a das linhas de campo [Hecht, 1991].

As partículas do fluido tendem a girar e orientar seus momentos magnéticos, em relação a um campo aplicado, podendo, inclusive, formar associações como mostram fotografias de microscopia eletrônica em baixas temperaturas na Figura 3.3 [Butter *et al.*, 2003].

O eixo óptico se orienta segundo o campo aplicado, e o material comporta-se como um cristal anisotrópico. Assim, a equação 3.1 pode ser reescrita como:

$$\Delta n = n_{//} - n_{\perp}. \quad (3.2)$$

A diferença no índice de refração  $\Delta n$  é proporcional ao campo aplicado como será discutido a seguir.



**Figura 3.3:** Imagens de crio-microscopia eletrônica de uma mistura binária de partículas com diâmetros diferentes. A fotografia **a** foi tomada em campo nulo, e **b** no campo de saturação. Observação de cadeias, pré-existentis ( $H=0$ ), alinhando-se com o campo. Barra de escala: 200 nm. Imagens extraídas do artigo de Butter e colaboradores à *Nature Materials* (2003).

## 3.2 Birrefringência magnética estática

Há cerca de quatro décadas, a birrefringência magnética em FMs tem sido alvo de estudo em muitos trabalhos [Desai *et al.*, 1969; Goldberg *et al.*, 1971; Hayes e Hwang, 1977; Skibin *et al.*, 1977; Mehta e Bhagat, 1980; Scholten, 1980; Taketomi *et al.*, 1987; Pan *et al.*, 1992; Yusuf N.A. *et al.*, 1994; Popplewell e Sakhnini, 1995; Yusuf *et al.*, 1995; Bacri e Perzynski, 1996; Shobaki *et al.*, 1996; Xu e Ridler, 1997; Hasmonay *et al.*, 1999; Horng *et al.*, 1999; Bakuzis *et al.*, 2000a, Bakuzis *et al.*, 2000b; Lacava *et al.*, 2000; Moses *et al.*, 2000; Bakuzis *et al.*, 2001; Horng *et al.*, 2001; Skeff Neto *et al.*, 2001a; Skeff Neto *et al.*, 2001b; Gravina *et al.*, 2002; Morais *et al.*, 2002a;

Morais *et al.*, 2002b; Figueiredo *et al.*, 2003; Morais *et al.*, 2003; Bakuzis *et al.*, 2004; Elói *et al.*, 2005; Morais *et al.*, 2004; **Gravina *et al.*, 2005**].

Existem, basicamente, duas correntes teóricas para descrever o fenômeno de birrefringência magnética estática em fluidos magnéticos: uma tradicional, baseada na anisotropia de forma das partículas e outra, mais recente, considera a interação entre essas partículas e a anisotropia causada pela formação de aglomerados.

### 3.2.1 Modelo tradicional

O modelo teórico tradicional é mais simplificado e atribui a birrefringência, em função do campo magnético aplicado, à anisotropia do tensor susceptibilidade elétrica do meio com relação ao campo elétrico da luz incidente [Bacri e Perzynski, 1996]. A anisotropia de forma das partículas e a anisotropia cristalina são consideradas as origens do fenômeno, sendo essa última pouco significativa [Skibin *et al.*, 1977]. Sabendo que a birrefringência é definida de acordo com a equação 3.2, pode-se reescrevê-la em termos dos elementos do tensor susceptibilidade elétrica relativa por unidade de volume ( $\chi^{el}$ ), da fração volumétrica de partículas no líquido ( $\phi$ ) e da permissividade elétrica do solvente ( $\epsilon_l$ ) como mostra a equação abaixo:

$$\Delta n = \frac{\phi(\chi_{||}^{el} - \chi_{\perp}^{el})}{2\sqrt{\epsilon_l}}. \quad (3.3)$$

Foi considerado  $\phi \ll 1$ , onde diâmetro da partícula é  $D \ll \lambda$  (comprimento de onda da luz incidente).

A fração volumétrica deve ser calculada levando em conta a distribuição de diâmetros dos grãos ( $P(D)$ ), de acordo com a equação a seguir:

$$\phi = \frac{\pi}{6} N \langle D^3 \rangle = \frac{\pi}{6} N \int D^3 P(D) dD, \quad (3.4)$$

sendo  $P(D)$  uma função do tipo log-normal, ajustada por meio de imagens de microscopia eletrônica e  $N$  o número de partículas por unidade de volume.

À medida que o campo magnético é intensificado os momentos das partículas tendem a se alinhar com o campo. Por essa razão, deve-se levar em conta a estatística das possíveis orientações do momento magnético de cada partícula ( $\vec{m}$ ) com relação a  $\vec{H}$ :

$$\Delta n = \frac{\phi}{2\sqrt{\varepsilon_1}} P(\theta, \varphi) \langle (\chi_{//}^{el} - \chi_{\perp}^{el}) \rangle_{\theta, \varphi}, \quad (3.5)$$

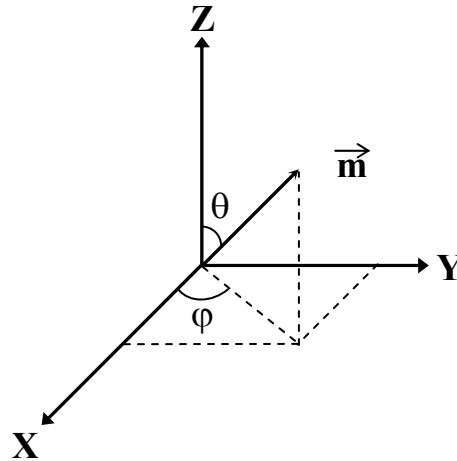
onde  $P(\theta, \varphi)$  é o peso estatístico de Boltzmann [Bacri e Perzynski, 1996], considerando  $\vec{m}$  orientado ao acaso e  $\vec{H}$  paralelo à direção  $\hat{Z}$  (Figura 3.4):

$$P(\theta, \varphi) = \frac{1}{2\pi} P(\theta) = \frac{1}{2\pi} \frac{\xi e^{\xi \cos \theta}}{2 \sinh \xi}, \quad (3.6)$$

com

$$\xi = \frac{mH}{k_B T}, \quad (3.7)$$

no sistema “cgs”.



**Figura 3.4:** Representação do momento magnético de uma partícula ( $\vec{m}$ ), com orientação qualquer em relação ao campo externo ( $\vec{H} = H\hat{Z}$ ).

O termo  $\langle \chi_{//}^{el} - \chi_{\perp}^{el} \rangle_{\theta, \varphi}$  da equação 3.5 pode ser escrito como:

$$\langle \chi_{//}^{el} - \chi_{\perp}^{el} \rangle_{\theta, \varphi} = (\chi_{//}^{el} - \chi_{\perp}^{el}) \left( \langle \langle F_{ZZ} \rangle \rangle_{\theta, \varphi} - \langle \langle F_{XXouYY} \rangle \rangle_{\theta, \varphi} \right), \quad (3.8)$$

onde  $F(\theta, \varphi)$  é a matriz de rotação do momento  $\vec{m}$  [Bacri e Perzynski, 1996].

Com isso,

$$\Delta n = \frac{\phi(\chi_{//}^{el} - \chi_{\perp}^{el})}{2\sqrt{\varepsilon_1}} \left\{ \left[ 1 - \frac{2}{\xi} \coth \xi + \frac{2}{\xi^2} \right] - \left[ \frac{1}{\xi} \coth \xi - \frac{1}{\xi^2} \right] \right\}. \quad (3.9)$$

Finalmente,

$$\Delta n = \frac{\phi(\chi_{//}^{el} - \chi_{\perp}^{el})}{2\sqrt{\varepsilon_1}} \left[ 1 - \frac{3}{\xi} \coth \xi + \frac{3}{\xi^2} \right]. \quad (3.10)$$

O termo entre colchetes é conhecido como uma função de Langevin de segunda ordem.

É evidente que, como  $m = \frac{\pi}{6} D^3 M_S$ , a dispersão do diâmetro deve ser considerada no cálculo:

$$\Delta n(H) = \int \frac{\phi(\chi_{//}^{el} - \chi_{\perp}^{el})}{2\sqrt{\varepsilon_1}} \left[ 1 - \frac{3}{\xi} \coth \xi + \frac{3}{\xi^2} \right] P(D) d(D). \quad (3.11)$$

Situações particulares:

i) Caso  $\xi \gg 1$ , isto é, região de campo alto:

$$\Delta n_S = \frac{\phi(\chi_{//}^{el} - \chi_{\perp}^{el})}{2\sqrt{\varepsilon_1}}, \quad (3.12)$$

conhecida como birrefringência de saturação.



ii) Caso  $\xi \ll 1$ ; limite de campo baixo:

$$\Delta n = \Delta n_S \left( \frac{\xi^2}{15} \right). \quad (3.13)$$

De acordo com a equação anterior, a birrefringência é quadrática com  $H$ , no limite de baixo campo. Entretanto, em alguns fluidos magnéticos isso não é observado [Desai *et al.*, 1969; Skeff Neto *et al.*, 2001a; Bakuzis *et al.*, 2001]. Portanto, o modelo teórico descrito até aqui não é capaz de explicar completamente os resultados experimentais.

Xu e Ridler (1997) propõem – baseados em Scholten (1980) – que a birrefringência desses materiais é influenciada, principalmente, pela formação de aglomerados e cadeias, ou pela simples rotação dessas associações na presença de campo magnético. Nesse sentido, surgiu uma nova forma de tratar os resultados experimentais, apresentada a seguir.

### 3.2.2 Modelo atual

Em seu artigo ao *Journal of Applied Physics*, Xu e Ridler (1997) questionam quão significativas são as contribuições da elipsidade das partículas e da anisotropia cristalina para o sinal de birrefringência. Por intermédio dos resultados de microscopia eletrônica e do fato da estrutura cristalina das ferritas usualmente utilizadas ser cúbica os autores afirmam que as anisotropias de forma e óptica de cada partícula são desprezíveis quando comparadas à formação de agregados e cadeias. O modelo teórico toma como princípio a pré-existência de dímeros (partículas associadas aos pares) e o modelo clássico de dipolos oscilantes para descrever a interação entre as partículas (e suas formas de associações) e a luz incidente. Eles acrescentam, ainda, que a formação ou a pré-existência de grãos agregados no fluido destacam-se no sinal de birrefringência, especialmente nos limites de campo baixo e em campo alto (valor da birrefringência de saturação). Então, a equação 3.7 é reescrita como:

$$\xi = Q \frac{M_s V H}{k_B T} . \quad Q = 2, 3, 4, 5, \dots \quad (3.14)$$

Recentemente, Skeff Neto e colaboradores (2001a) incluíram ao modelo proposto por Xu e Ridler a contribuição da permeabilidade rotacional magnética (extrínseca) de aglomerados de partículas ao sinal de birrefringência. Eles apontam melhora no ajuste dos resultados experimentais a campo baixo considerando a formação de aglomerados e a dependência com o campo da permeabilidade magnética associada a diferentes estruturas (multidomínios):

$$\mu_{rot} = 1 + \beta \phi C_Q F(H) M_s , \quad (3.15)$$

onde,  $C_Q$  é a fração de aglomerados (ou de monômeros) com  $Q$  partículas (que contribuem para a birrefringência),  $\beta$  é uma constante e:

$$F(H) = \left( \frac{\exp(2\sigma_H^2)}{\bar{H}\sigma_H\sqrt{2\pi}} \right) \exp \left[ \frac{-\ln^2(H/\bar{H})}{2\sigma_H^2} \right] . \quad (3.16)$$

Os termos  $\bar{H}$  e  $\sigma_H$  representam o campo no qual a permeabilidade é máxima e o desvio padrão em torno desse valor, respectivamente.

No regime de campo baixo, a relação entre a permeabilidade magnética e o campo aplicado é conhecida como lei de Rayleigh [Cullity, 1972]:

$$\mu = \mu_i + \nu H , \quad (3.17)$$

onde  $\mu$  é a permeabilidade magnética,  $\mu_i$  a permeabilidade inicial e  $\nu$  uma constante (constante de Rayleigh).

Considerando, então, a análise da mudança de permeabilidade magnética com o campo aplicado, o modelo para descrever o sinal da birrefringência magnética estática (BME) em fluidos magnéticos pode ser escrito como:

$$\Delta n(H; D_M, \sigma, \bar{H}, \sigma_H) = \Delta n_s \int \left[ \sum_Q C_Q \Delta n_Q(H, D) \right] D^3 P(D) dD, \quad (3.18)$$

e

$$\Delta n_Q(H, D) = \left[ 1 - \frac{3}{\xi_Q} \coth(\xi_Q) + \frac{3}{\xi_Q^2} \right], \quad (3.19)$$

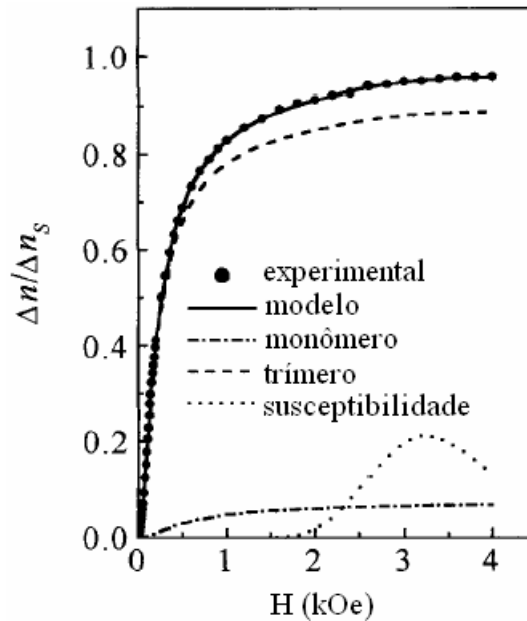
sendo:

$$\begin{cases} \xi_Q = \frac{\pi M_s D^3 H}{6kT}, \text{ se } Q=1. \\ \xi_Q = \frac{\pi M_s D^3 H Q}{6kT} [1 + \beta \phi M_s C_Q F(H)], \text{ se } Q>1. \end{cases} \quad (3.20)$$

De acordo com as equações acima os resultados de BME possibilitam estimar o diâmetro médio das partículas e a dispersão em torno do mesmo, assim como o grau de agregação na amostra ( $Q$ ,  $C_Q$ ), a magnetização de saturação da nanopartícula e a permeabilidade magnética.

Dependendo da aplicação desses fluidos o conhecimento desses parâmetros é fundamental. Como é o caso na magnetotermocitólise [Guedes *et al.*, 2004], que é o aquecimento celular induzido por um campo magnético alternado sobre células com partículas magnéticas. Esse aquecimento ocorre por causa do termo dissipativo da lei de Rayleigh ( $\nu H$ ).

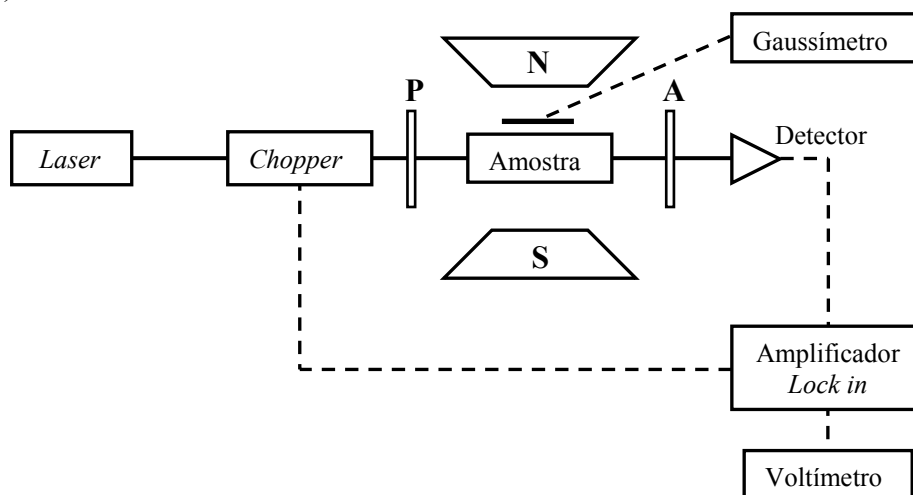
Até o momento o modelo teórico proposto para a birrefringência que considera a formação, ou a pré-existência, de agregados tem se mostrado adequado à análise dos resultados experimentais, como ilustra a Figura 3.5 extraída do trabalho de Figueiredo e colaboradores (2003, modificado). Por essa razão, foi tomado como base na análise dos resultados desta dissertação.



**Figura 3.5:** Resultado de BME para amostra de FM à base de nitreto de ferro. A linha cheia corresponde ao melhor ajuste considerando o modelo proposto em 3.18. As linhas pontilhadas e tracejadas correspondem às contribuições de monômeros, trímeros, e a susceptibilidade em função do campo [Figueiredo *et al.*, 2003, modificado].

### 3.3 Aparato experimental

O arranjo experimental utilizado nesse trabalho para medir a birrefringência magnética estática em FMs está esquematizado no diagrama de blocos a seguir (Figura 3.6).



**Figura 3.6:** Diagrama de blocos do experimento de birrefringência magnética estática. P e A são o polarizador e o analisador, respectivamente.

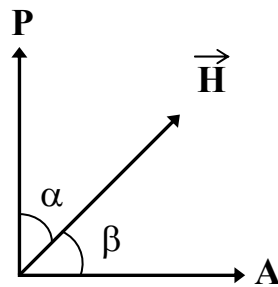
A amostra fica confinada em um porta-amostras de quartzo (espessura  $e = 1$  mm) no centro de um eletroímã com campo magnético uniforme. Um *laser* fornece a fonte de luz (comprimento de onda  $\lambda = 632$  nm) e são utilizados dois polarizadores cruzados com a amostra entre os mesmos. O feixe de laser é modulado por um *chopper* (200 Hz) e analisado por um detector do tipo diodo semiconductor e um amplificador *lock in* [Skeff Neto *et al.*, 2001a]. A intensidade luminosa ( $I$ ) é, então, proporcional ao sinal de birrefringência [Bacri e Perzynski, 1996]:

$$I = \frac{E_0}{2} \sqrt{t_{\perp} t_{//}} \left\{ \cosh \Psi'' \left[ \cos^2(\alpha + \beta) + \cos^2(\alpha - \beta) \right] + 2 \sinh \Psi'' \cos(\alpha + \beta) \cos(\alpha - \beta) + \cos \Psi' \left[ \cos^2(\alpha - \beta) - \cos(\alpha + \beta) \right] \right\} \quad (3.21)$$

Onde  $E_0$  amplitude do campo elétrico incidente,  $t_{//}$  e  $t_{\perp}$  são os coeficientes de transmissão de luz paralelo e perpendicular ao campo, respectivamente.  $\Psi' = 2\pi e \Delta n / \lambda$  é a diferença de fase entre os feixes ordinário e extraordinário. O termo  $\Psi''$  é obtido a partir de  $e^{-\Psi''} = \sqrt{t_{//} / t_{\perp}}$ .  $\alpha$  e  $\beta$  são os ângulos que polarizador e analisador fazem com o eixo óptico, respectivamente (Figura 3.7). No caso do experimento aqui descrito, polarizador e analisador formam  $90^\circ$  entre si, e  $45^\circ$  com o campo.

Se considerarmos essa geometria e os coeficientes de transmissão aproximadamente iguais, a equação 3.21 pode ser escrita como:

$$I \cong E_0^2 t_{//} \left[ \sin^2 \left( \Psi' / 2 \right) \right]. \quad (3.22)$$



**Figura 3.7:** Direções do polarizador (P) e do analisador (A) em relação ao campo magnético ( $\vec{H}$ ).

A equação acima é importante, porque mostra a relação entre a intensidade de luz que atravessa o arranjo polarizadores – amostra e a birrefringência do material. É fácil perceber que se o argumento da função seno for pequeno a birrefringência é proporcional à raiz quadrada da intensidade do sinal. Essa aproximação é muito comum nos trabalhos da área.

O arranjo experimental aqui citado permite ainda a observação de um parâmetro importante do FM. Se os polarizadores forem posicionados paralelamente entre si e girados em conjunto, de modo a ficarem paralelos (ou perpendiculares) às linhas de campo, é possível medir a transmissividade da amostra em relação ao campo aplicado.

### 3.4 Transmissão de luz

Devido à viabilidade da utilização de fluidos magnéticos como dispositivos ópticos (como por exemplo, em moduladores ópticos) a transmissividade desses materiais tem atraído a atenção dos cientistas. O foco dos trabalhos está na relação entre a transmissão e a concentração dos fluidos, a aplicação de campo magnético e o tratamento oferecido à superfície dos grãos [Desai *et al.*, 1969; Goldberg *et al.*, 1971; Hayes, 1975; Hayes e Hwang, 1977; Mehta, 1980; Mehta e Bhagat, 1980; Taketomi *et al.*, 1987; Rousan *et al.*, 1988; Wu *et al.*, 2000; Horng *et al.*, 2001, Yang *et al.*, 2001; Bakuzis *et al.*, 2004, Gravina *et al.*, 2005].

Em trabalho para o *Journal of the Physical Society of Japan* em 1987, Taketomi e colaboradores, analisam a transmissão como função da fração volumétrica e do campo aplicado. Eles observam aumento na transmissividade perpendicular ao campo magnético à medida que esse é intensificado. Por outro lado, a dependência na direção paralela mostra atenuação do sinal. Para amostras muito diluídas praticamente não há variação do sinal de transmissividade, paralela e perpendicular, em função do campo. Em outros termos, significa que para amostras com  $\phi \ll 1$  o dicroísmo (diferença entre os coeficientes de transmissão paralelo e perpendicular ao campo) pode ser desprezado.

Para explicar esse comportamento, Taketomi *et al.* (1987) consideram que a atenuação da luz que atravessa um fluido magnético é causada pela perda por espalhamento Rayleigh nos aglomerados, e por absorção (termo imaginário da polarização magnética e da elétrica). Os autores propõem o modelo matemático abaixo:

$$T_{\perp} = \exp \left\{ -2\pi \left( \frac{e}{\lambda} \right) \phi \left[ \frac{4(4\pi\sigma/\omega)}{[(\varepsilon_r + 1) - \langle N \rangle(\varepsilon_r - 1)]^2} + \frac{C}{2} \left( \frac{\langle a \rangle}{\delta} \right)^4 \right] \right\} \quad (3.23)$$

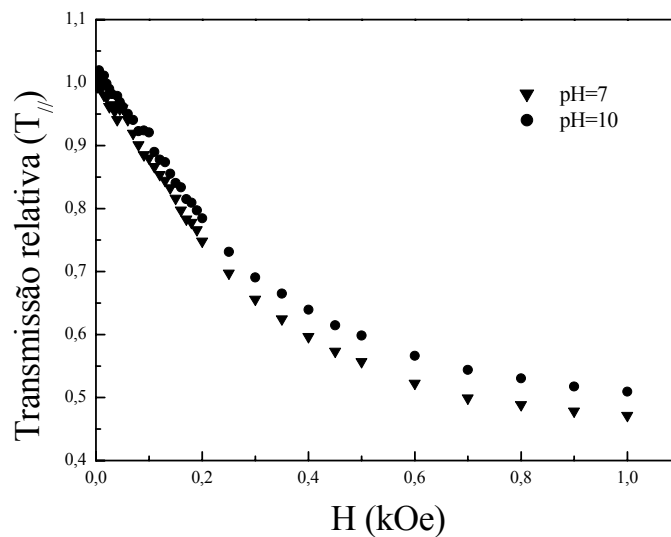
e

$$T_{\parallel} = \exp \left\{ -2\pi \left( \frac{e}{\lambda} \right) \phi \left[ \frac{(4\pi\sigma/\omega)}{[1 + \langle N \rangle(\varepsilon_r - 1)]^2} + C \left( \frac{\langle a \rangle}{\delta} \right)^4 \right] \right\}, \quad (3.24)$$

onde  $T_{\parallel}$  e  $T_{\perp}$  são as transmissividades paralela e perpendicular ao campo magnético,  $e$  e  $\lambda$  são definidos como na birrefringência,  $\sigma$  é a condutividade elétrica da partícula,  $\varepsilon_r$  a constante dielétrica relativa entre partícula e solvente,  $\langle N \rangle$  o fator de depolarização médio na direção do campo,  $\langle a \rangle$  é o raio médio da coluna de aglomerado,  $C$  uma constante de ordem um,  $\delta$  é um fator de penetração ( $\delta = c/\sqrt{2\pi\sigma\omega}$ ), e  $\omega$  a frequência angular da iluminação.

No caso do fluido, cujos aglomerados não são grandes o suficiente, o segundo termo das equações 3.23 e 3.24 é desprezível.

Os resultados obtidos por **Gravina** e colaboradores em 2005 (Figura 3.8) estão de acordo com os publicados por Taketomi *et al.* em 1987.



**Figura 3.8:** Transmissividade paralela ( $T_{//}$ ) em função do campo aplicado em amostra de FM iônico a base de maghemita, com diferentes pHs [Gravina *et al.*, 2005; modificado].



# Capítulo 4

## Amostras

Neste trabalho, utilizaram-se amostras de fluido magnético iônico à base de ferrita de cádmio produzidas pelo professor Osni Silva da Universidade Federal de Goiás (UFG). Também foram utilizadas amostras de FM iônico de maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) produzidas pelo químico Bruno M. Lacava do Laboratório de Manipulação de Amostras do Instituto de Física da Universidade de Brasília. O líquido carreador das amostras iônicas é água. A síntese dessas amostras baseia-se no método de co-precipitação química desenvolvida por Massart; apresentado na seção 2.2 dessa dissertação.

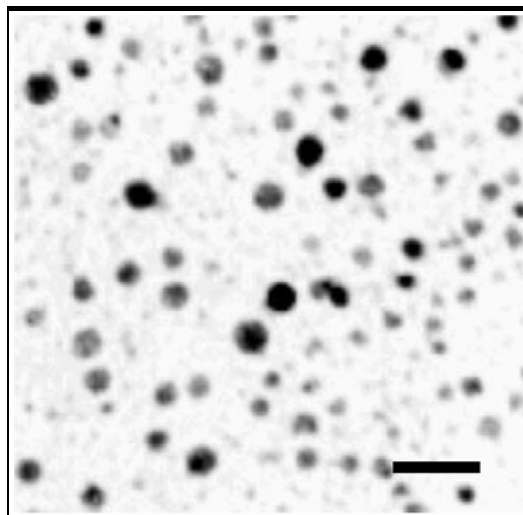
Informações a respeito da morfologia dos grãos foram obtidas por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). As imagens de MET foram tomadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica (IB-UnB) pelo professor Dr. Ricardo B. Azevedo e por Luciano Paulino da Silva, e gentilmente cedidas para análise neste trabalho.

Como a técnica de MET permite a visualização das partículas é possível observar a forma e medir diretamente o diâmetro dos grãos. A estatística mais adequada para descrever a distribuição de tamanho observada é do tipo log-normal:

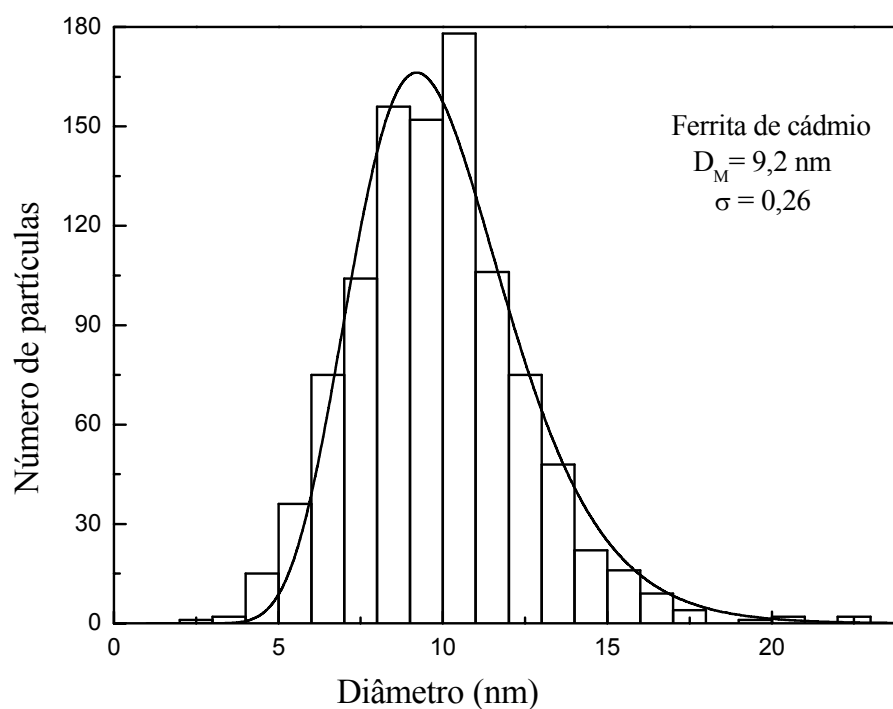
$$P(D) = \left( \frac{\exp(2\sigma^2)}{D_M \sigma \sqrt{2\pi}} \right) \exp \left[ \frac{- \ln^2 \left( \frac{D}{D_M} \right)}{2\sigma^2} \right], \quad (4.1)$$

onde  $D_M$  é o diâmetro médio das partículas no fluido e  $\sigma$  a dispersão do diâmetro em relação ao valor médio. Esses parâmetros são obtidos com a análise dos histogramas. A

imagem de MET e o histograma do FM de ferrita de cádmio são mostrados nas figuras 4.1 e 4.2, respectivamente.



**Figura 4.1:** Imagem de MET de amostra de FM de ferrita de cádmio ( $D_M = 9,2$  nm). A barra na figura corresponde a 40 nm.



**Figura 4.2:** Histograma da amostra de ferrita de cádmio resultante da contagem dos diâmetros das partículas na imagem de MET.

Um resumo dos resultados obtidos a partir dos histogramas de cada amostra é indicado na tabela abaixo.

**Tabela 4.1:** Resultado do cálculo da dispersão do diâmetro das amostras de ferrita de cádmio e maghemita a partir do histograma obtido por meio da MET.

Amostra	$D_M$ (nm)	$\sigma$
Ferrita de cádmio	$9,2 \pm 0,2$	$0,26 \pm 0,02$
Maghemita	$7,20 \pm 0,04$	$0,28 \pm 0,01$

**Tabela 4.2:** Diluições realizadas nas amostras Cd92i (FM iônico de ferrita de cádmio,  $D_M = 9,2$  nm) e Mag72i (FM iônico de maghemita,  $D_M = 7,20$  nm).

Amostra	Diluição	$N_{BME}$ (part./cm <sup>3</sup> )	$\phi'$ (%)
Cd92i	1:1,67	$1,63 \times 10^{17}$	9,90
	1:3,33	$8,17 \times 10^{16}$	4,96
	1:4	$6,80 \times 10^{16}$	4,13
	1:6	$4,53 \times 10^{16}$	2,76
	1:8	$3,40 \times 10^{16}$	2,07
	1:16	$1,70 \times 10^{16}$	1,03
Mag72i	1:3	$2,90 \times 10^{17}$	9,07
	1:4	$2,18 \times 10^{17}$	6,80
	1:8	$1,09 \times 10^{17}$	3,40

A partir das amostras originais foram realizadas várias diluições com o intuito de observar o comportamento magnetoóptico em função da concentração de partículas. O número de partículas por unidade de volume foi calculado com base nos resultados de espectroscopia de absorção atômica:  $N = 1,4 \times 10^{17}$  part./cm<sup>3</sup> para a ferrita de cádmio e  $7,6 \times 10^{16}$  part./cm<sup>3</sup> para maghemita. Durante o ajuste, esse parâmetro foi liberado e observou-se melhora nos resultados, como será mostrado no capítulo seguinte. Para representação

das amostras a Tabela 4.2 indica os valores ajustados de  $N$  com as respectivas frações volumétricas ( $\phi$ ), calculadas utilizando a equação 3.4:

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

# Capítulo 5

## Resultados e discussões

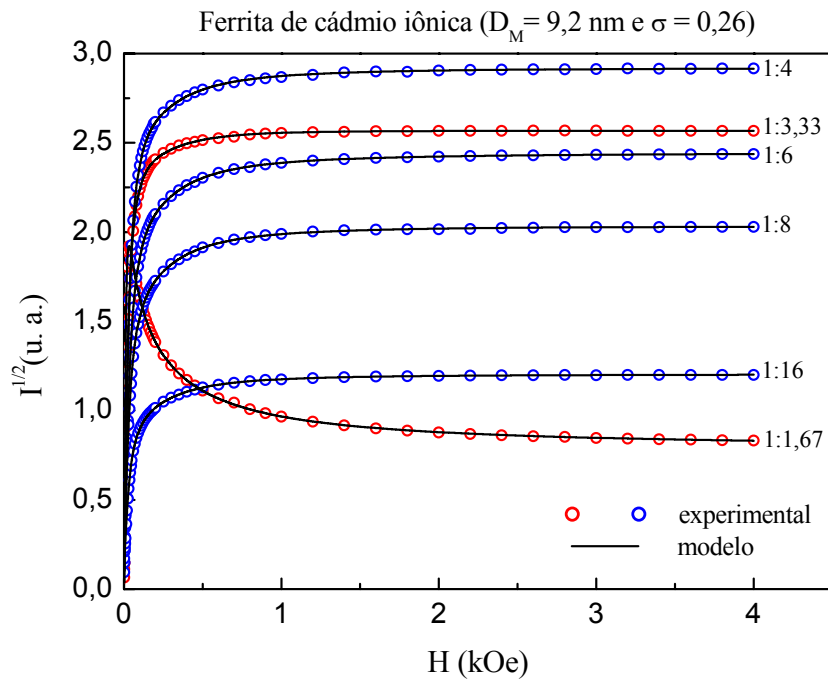
Nesta seção serão apresentados o conjunto de resultados e a análise das medidas de birrefringência magnética estática em amostras de maghemita (amplamente investigada pela comunidade científica) e ferrita de cádmio. Inicialmente, o comportamento do sinal de luz que atravessa a amostra é estudado em função da concentração de partículas e da natureza do grão. As medidas foram tomadas sob as mesmas condições experimentais (tópico 3.3 do capítulo anterior) e os resultados apresentados com a mesma amplificação de sinal. Portanto, podem ser comparados quanto à transparência de cada amostra.

Por fim, os dados experimentais são analisados à luz do modelo proposto na seção 3.2.2.

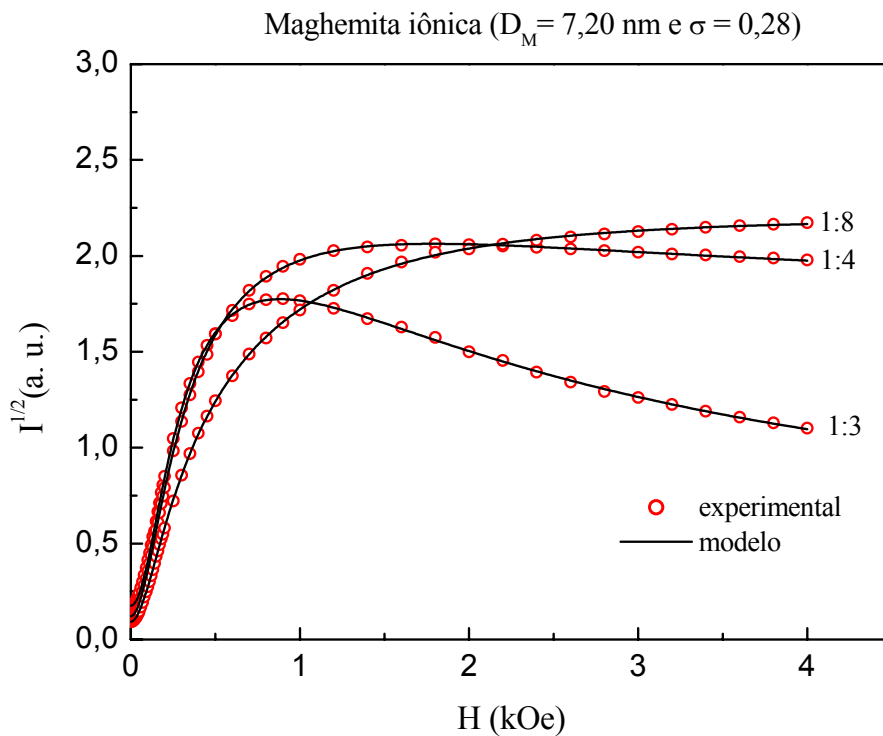
### 5.1 Resultados

Na Figura 5.1 mostra-se o comportamento do sinal que atravessa as amostras de ferrita de cádmio iônica ( $\text{Cd92i}$ ) em função do campo magnético aplicado para diversos valores de concentração. Nota-se que  $I^{1/2}$  a 4 kOe aumenta com a concentração até a diluição de 1:4 (símbolos em azul). A partir desta concentração esse valor diminui (símbolos em vermelho). Observa-se ainda o aparecimento de um máximo na intensidade do sinal a baixo valor de campo para diluições menores.

A Figura 5.2 mostra os resultados obtidos com amostra de maghemita iônica ( $\text{Mag72i}$ ) utilizando o mesmo arranjo experimental e a mesma amplificação de sinal utilizada nas amostras anteriores. Observa-se um máximo na intensidade para concentrações maiores.



**Figura 5.1:**  $I^{1/2}$  do sinal que atravessa a amostra Cd92i em função do campo para várias diluições. Os círculos vazios são os pontos experimentais e a linha contínua o melhor ajuste teórico.



**Figura 5.2:**  $I^{1/2}$  do sinal que atravessa a amostra Mag72i em função do campo para três diluições. Os círculos vazios são os pontos experimentais e a linha contínua o melhor ajuste teórico.

## 5.2 Discussões

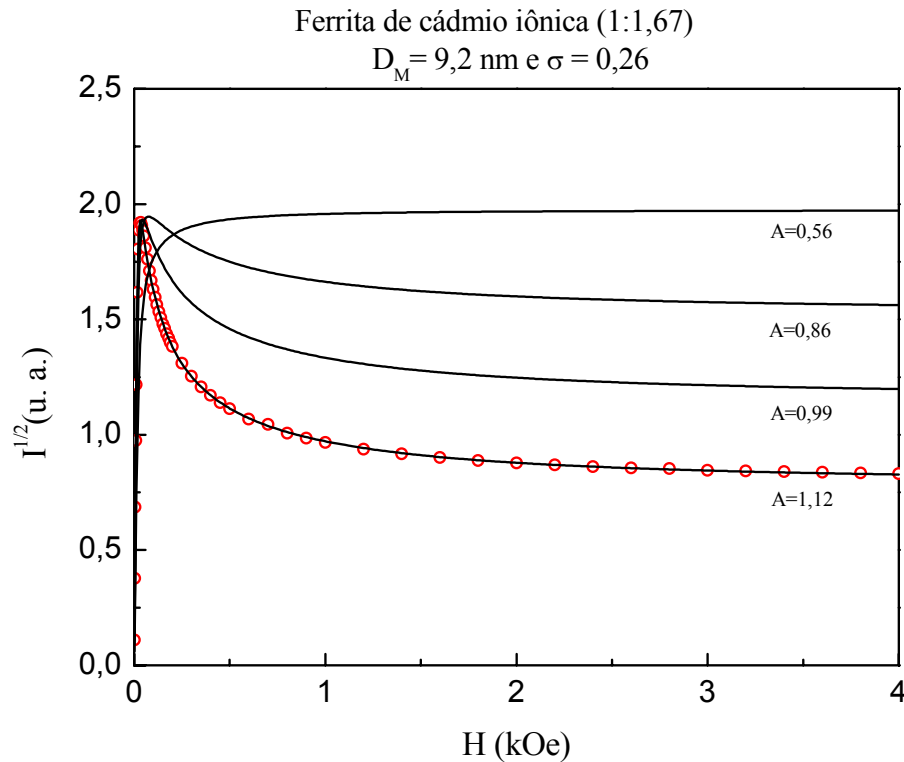
O estudo de amostras em concentrações elevadas de partículas foi possível graças à alta transparência das amostras de FM à base de ferrita de cádmio ( $\lambda = 632$  nm). Como mostra a Tabela 4.2, tem-se fração volumétrica em torno de 10% e número de partículas por unidade de volume da ordem de  $10^{17}$ . Não foram encontrados registros na literatura de medidas de BME nem de transmissão nessa faixa de concentração (considerando a espessura do porta-amostra cerca de 1 mm e  $\lambda = 632$  nm).

Em trabalhos de birrefringência é comum considerar a intensidade do sinal proporcional a  $\Delta n^2$ . Como discutido na seção 3.3, essa relação vem de uma aproximação do tipo  $\sin(x) \cong x$  na equação (3.22):

$$I \cong E_o^2 t_{//} \left[ \sin^2 \left( \frac{\pi e \Delta n}{\lambda} \right) \right]$$

Considerando o elevado número de partículas, é possível que essa aproximação não seja apropriada. Mas, como saber a partir de que valor de  $\frac{\pi e \Delta n}{\lambda}$  isso passa a ser significativo? Alguns testes podem ser feitos. Pode-se variar o comprimento de onda da radiação incidente, a espessura do porta-amostras e/ou a birrefringência do material, de forma a reduzir a razão entre eles.

Cabe lembrar que a birrefringência ( $\Delta n$ ) depende diretamente da fração de partículas no fluido (equação 3.10), e se essa última for reduzida o argumento da função seno será alterado. A Figura 5.3 mostra uma simulação a partir de parâmetros com a mesma ordem de grandeza dos calculados em um fluido real. Os círculos representam os resultados experimentais da amostra Cd92i (1:1,67) e as linhas cheias as simulações do modelo. O modelo teórico se ajusta aos dados experimentais somente se considerado o número de partículas 1,12 vezes maior que o fornecido pela absorção atômica ( $N$ ). Nota-se a evolução da curva de  $I^{1/2}$  considerando que o número de partículas por volume é  $N' = A \cdot N$  e que uma redução para  $A = 1/2$  é o suficiente para o máximo na intensidade não ser mais perceptível.

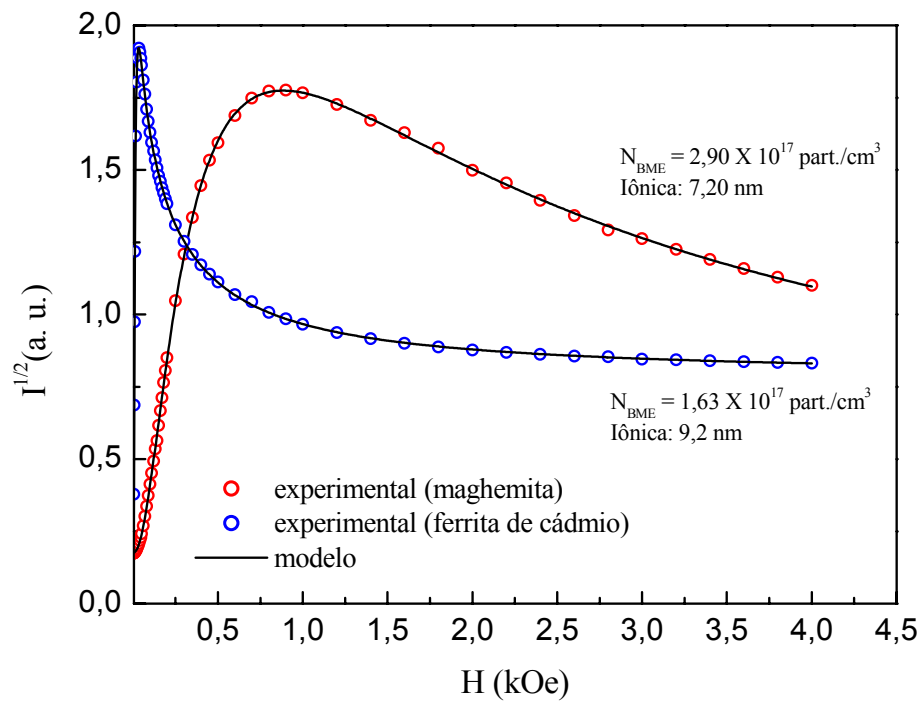


**Figura 5.3:** Simulação da curva de  $I^{1/2}$  considerando a equação 3.22 e o número de partículas por volume como  $N' = A.N$ , onde  $A$  é uma constante.

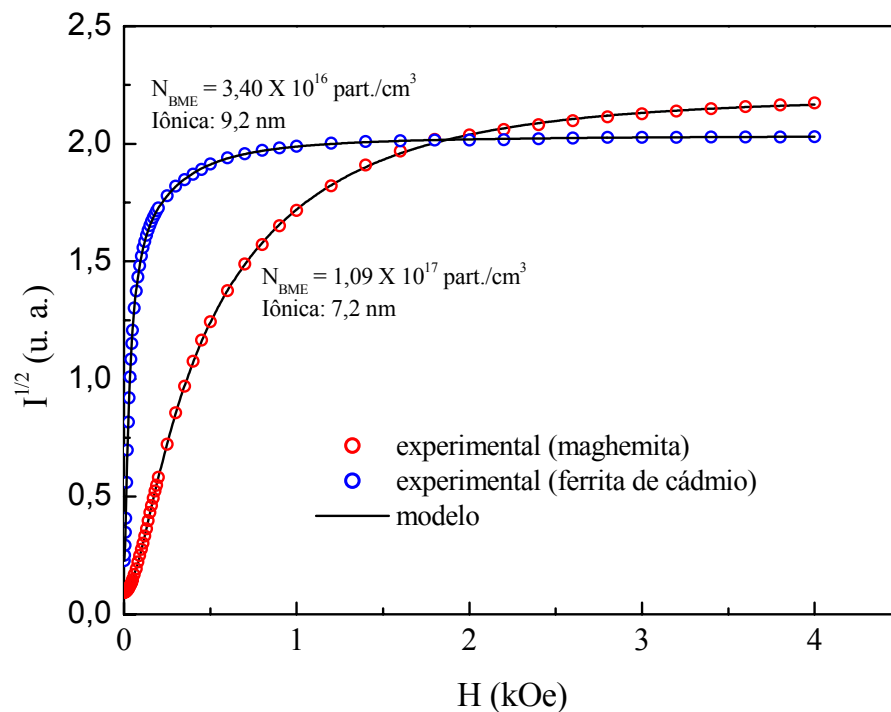
É interessante notar que o fluido à base de ferrita de cádmio apresentou comportamento óptico bem distinto na presença de campo magnético em relação à tradicional maghemita. Comparando Cd92i e Mag72i, nas concentrações  $1,63 \times 10^{17}$  part./cm<sup>3</sup> e  $2,90 \times 10^{17}$  part./cm<sup>3</sup>, respectivamente, nota-se diferentes posições no máximo da intensidade luminosa: a ferrita de cádmio apresenta o máximo em 35 Oe e a maghemita em 900 Oe, aproximadamente (Figura 5.4).

Ainda com relação às amostras, pode-se observar na Figura 5.5 que o sinal cresce rapidamente com o campo para o fluido de ferrita de cádmio, e que os campos de saturação são diferentes. Como pode ser notado em 4 kOe, enquanto o sinal da de cádmio já é constante o da maghemita ainda apresenta variação com a intensificação de  $\vec{H}$ .





**Figura 5.4:** Resultado comparado entre amostra à base de ferrita de cádmio (Cd92i,  $N_{BME} = 1,63 \times 10^{17} \text{ part./cm}^3$ ) e maghemita (Mag72i,  $N_{BME} = 2,90 \times 10^{17} \text{ part./cm}^3$ ).



**Figura 5.5:** Comparação entre o sinal na amostra Cd92i com  $3,40 \times 10^{16} \text{ part./cm}^3$  e Mag72i com  $1,09 \times 10^{17} \text{ part./cm}^3$ .

A análise dos resultados tomou como base a equação 3.18,

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

utilizando os valores de magnetização de saturação retirados da literatura [Yokoyama *et al.*, 1998]:  $M_S = 350$  G para amostra de ferrita de cádmio, e  $M_S = 471$  G para a de maghemita.

Como pode ser notado o sinal de birrefringência é resultado da **soma** das contribuições de partículas isoladas ( $Q = 1$ ) e partículas associadas ( $Q > 1$ ). Gerando um número grande de parâmetros para o ajuste dos resultados. Neste trabalho propõe-se trabalhar com uma **distribuição do número de partículas associadas** ( $P(Q)$ ). E ao invés de somar sobre valores discretos, como proposto por Xu e Ridler (1997), é sugerida a integração sobre os valores possíveis de  $Q$ . Essa consideração permite ao ajuste correr todos os valores significativos do número de partículas agregadas para o sinal de birrefringência, tornando mais precisa a estimativa de aglomerados.

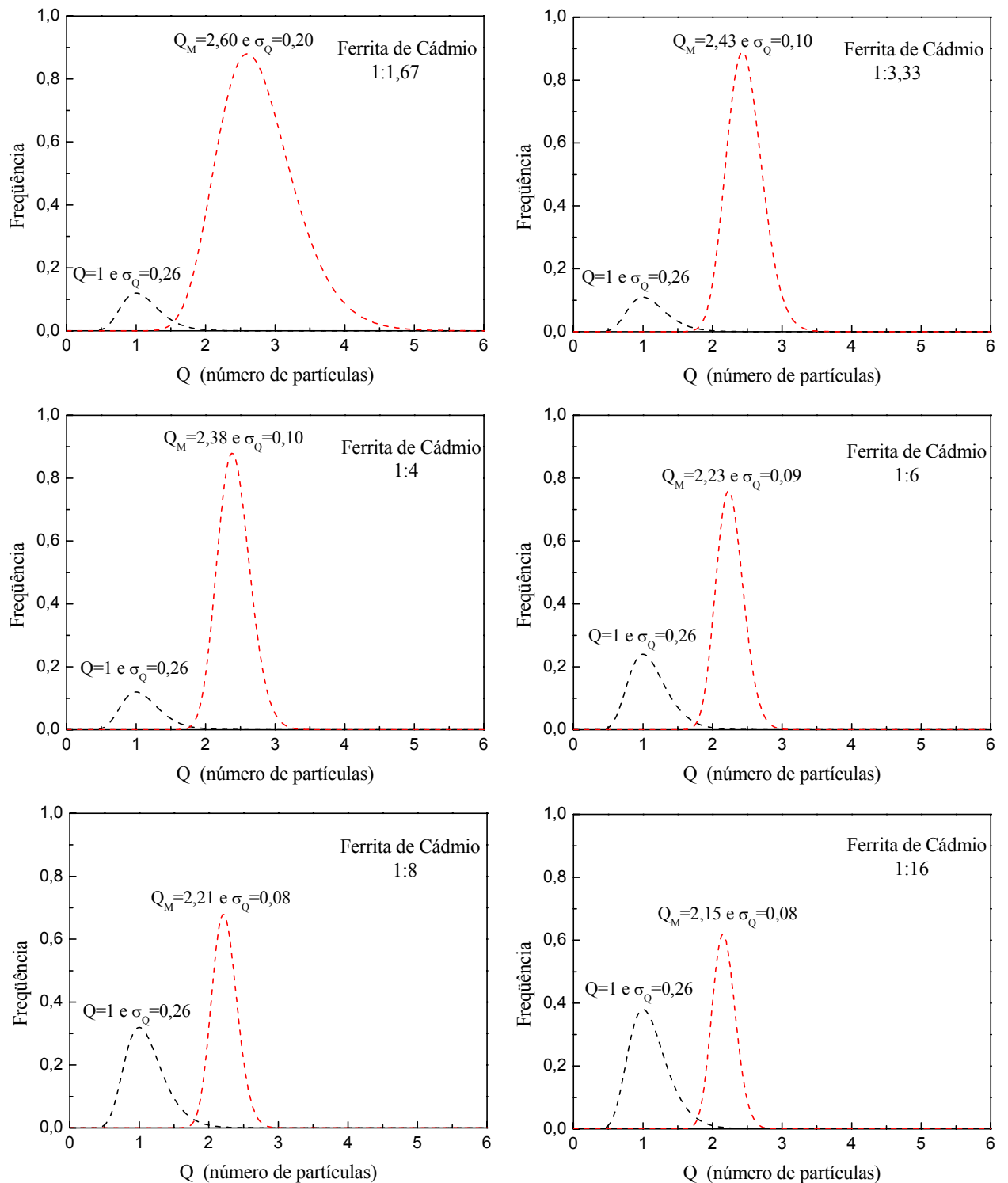
$$\Delta n(H, D_M, \sigma, \bar{H}, \sigma_H, \sigma_Q) = \Delta n_s \iint C_Q \Delta n_Q(H, D) D^3 P(D) P(Q) dD dQ. \quad (5.1)$$

Nesse sentido, é acrescentada a integral sobre  $Q$  à equação 3.18, considerando uma distribuição ( $P(Q)$ ) do tipo log-normal.

$$P(Q) = \left( \frac{\exp(2\sigma_Q^2)}{Q_M \sigma_Q \sqrt{2\pi}} \right) \exp \left[ \frac{-\ln^2\left(\frac{Q}{Q_M}\right)}{2\sigma_Q^2} \right]. \quad (5.2)$$

E o argumento da Langevin passa a ser:

$$\begin{cases} \xi_Q = \frac{\pi M_S D^3 H}{6kT}, \text{ se } Q=1. \\ \xi_Q = \frac{\pi M_S D^3 H Q_M}{6kT} [1 + \beta \phi M_S C_Q F(H)], \text{ se } Q_M > 1. \end{cases} \quad (5.3)$$



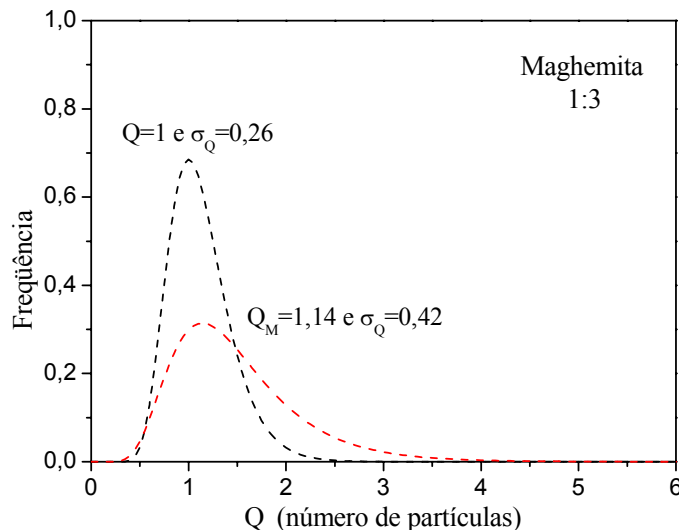
**Figura 5.6:** Comportamento das contribuições de partículas isoladas e agregadas na distribuição de  $Q$  em função da fração volumétrica para amostra de FM de ferrita de cádmio (9,2 nm).

Onde  $Q_M$  é o número médio de partículas no agregado. Em  $Q = 1$  a dispersão foi tomada como a da microscopia eletrônica.

Observa-se na Figura 5.6, a evolução das contribuições de partículas isoladas e aglomeradas em  $P(Q)$  com relação à fração volumétrica para os fluidos de ferrita de cádmio. À medida que a amostra é diluída o valor de  $Q_M$  diminui de 2,60 a 2,15. E a fração de agregados é reduzida de 88% para 62%.

O resultado da análise do fluido de maghemita é semelhante ao de ferrita cádmio, com diminuição do número de agregados e do valor médio de  $Q$ . Para ilustrar a relação partícula-aglomerado nessas amostras a Figura 5.7 mostra a distribuição de  $Q$  em torno de  $Q = 1$ , e  $Q = 1,14$  (amostra com diluição 1:3).

Esses resultados apontam significativo aumento no número de aglomerados com a concentração. As amostras de ferrita de cádmio apresentaram fração de agregados ( $\approx 88\%$ ) maior que a de maghemita ( $\approx 31\%$ ). O que justifica o rápido crescimento do sinal na amostra à base de ferrita de cádmio em função do campo magnético aplicado e a diferença na região de saturação (Figuras 5.4 e 5.5).



**Figura 5.7:** Comportamento das contribuições de partículas isoladas e agregadas, em  $P(Q)$  para amostra de FM de maghemita ( $D_m = 7,20$  nm).

# Capítulo 6

## Conclusões e Perspectivas

Nesse trabalho utilizou-se a técnica de Birrefringência Magnética Estática (BME) com o intuito de estudar amostras concentradas de fluidos magnéticos (FM) iônicos à base de ferrita de cádmio. A fim de comparar os resultados obtidos, uma amostra de maghemita foi, também, investigada. Dos resultados e discussões apresentados conclui-se que:

- A amostra de FM de ferrita de cádmio apresenta significativa transparência comparada a outros fluidos amplamente estudados, como, por exemplo, a maghemita. Apesar da alta fração volumétrica ( $\phi$  cerca de 10%), foi possível observar a birrefringência nesse material e seu comportamento magnetoóptico com a diluição.
- Há o aparecimento de um máximo na intensidade do sinal de luz que atravessa a amostra para concentrações mais elevadas, com comportamento determinado pela diluição e fração de agregados do fluido.
- Para ajustar os resultados experimentais, de acordo com a equação 3.23, foi necessário assumir uma correção no número de partículas fornecido pela absorção atômica.
- Pode-se substituir no modelo teórico da birrefringência a contribuição discreta de  $Q$  (número de partículas no agregado) por uma distribuição contínua do tipo log-normal ( $P(Q)$ ). Essa é uma simplificação na utilização do modelo e aborda de forma mais completa os valores de  $Q$  significativos para o sinal de BME.
- A fração de aglomerados e o valor médio de  $Q$  diminuem com a diluição, como esperado.

Como perspectivas futuras sugerem-se: a investigação de outras amostras, como FM de ferrita de cádmio com outras características (diâmetro e solvente, por exemplo), dentre outras ferritas; análise mais detalhada do modelo teórico considerando a contribuição do coeficiente de transmissão e da possível separação de fase coloidal no fluido, em função do campo aplicado, tendo em vista a concentração da amostra; o estudo da influência de parâmetros como a espessura do porta-amostras e comprimento de onda do *laser*, tomando os devidos cuidados com relação à formação de cadeias e espalhamento da luz; e, finalmente, investigação da sobreposição das curvas de distribuição de partículas isoladas e agregadas.

# Referências bibliográficas

- Bacri J.C., Perzynski R., Salin D., Cabuil V., e Massart R., “**Ionic ferrofluids: a crossing of Chemistry and Physics**”, *J. Magn. Magn. Mater.* **85**, 27 (1990).
- Bacri J.C. e Perzynski R., “Optical properties of magnetic fluids”. Em: Berkovski B. e Bashtovoy V., “**Magnetic Fluids and Applications Handbook**”, Begell House Inc., Nova Iorque (1996).
- Bakuzis A.F., Da Silva M.F., Morais P.C., Olavo L.S.F., e Skeff Neto K., “**Irreversibility of zero-field birefringence in ferrofluids upon temperature reversal**”, *J. Appl. Phys.* **87** (5), 2307 (2000a).
- Bakuzis A.F., Da Silva M.F., Morais P.C., Olavo L.S.F., e Skeff Neto K., “**Zero-field Birefringence in magnetic fluids: Temperature, particle size, and concentration dependence**”, *J. Appl. Phys.* **87** (5), 2497 (2000b).
- Bakuzis A.F., Skeff Neto K., Silva L.P., Azevedo R.B., e Morais P.C., “**Experimental evidence of monomer contribution to the static magnetic birefringence in magnetic fluids**”, *J. Appl. Phys.* **90** (2), 891 (2001).
- Bakuzis A.F., Skeff Neto K., Gravina P.P., Figueiredo L.C., Morais P.C., Silva L.P., Azevedo R.B., e Silva O., “**Magneto – optical properties of a highly transparent cadmium ferrite – based magnetic fluid**”, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2355 (2004).
- Bean C.P., “**Hysteresis loops of mixtures of ferromagnetic micropowders**”, *J. Appl. Phys.* **26** (11), 1381 (1955).
- Berkovski B. e Bashtovoy V., “**Magnetic Fluids and Applications Handbook**”, Begell House Inc., Nova Iorque (1996).
- Bitter F., “**Experiments of the nature of ferromagnetism**”, *Phys. Rev.* **41**, 507 (1932).
- Brown W.F., “**Thermal fluctuations of a single-domain particle**”, *Phys. Rev.* **130** (5), 1677 (1963).

- Butter K., Bomans P.H.H., Frederik P.M., Vroege G.J., e Philipse A.P., **“Direct observation of dipolar chains in iron ferrofluids by cryogenic electron microscopy”**, *Nature Materials* **2**, 88 (2003).
- Charles S. e Massart R., “Particles suitable for magnetic colloids”. Em: Berkovski B. e Bashtovoy V., **“Magnetic Fluids and Applications Handbook”**, Begell House Inc., Nova Iorque (1996).
- Cullity B. D., **“Introduction to Magnetic Materials”**, Addison – Wesley Publishing Company, Estados Unidos (1972).
- Desai J.N., Naik Y.G., Mehta R.V., e Dave M.J., **“Optical transmission through colloidal solutions of cadmium and nickel ferrites in a magnetic field”**, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **7**, 534 (1969).
- Elmore W. C., **“The magnetization of ferromagnetic colloids”**, *Phys. Rev.* **54**, 1092 (1938).
- Elói M.T.A., Azevedo R.B., Lima E.C.D., Pimenta A.C.M., e Morais P.C., **“Birefringence and transmission electron microscopy of maghemite-based biocompatible magnetic fluids”**, *J. Magn. Magn. Mater.* **289**, 168 (2005).
- Figueiredo L.C., Gravina P.P., Skeff Neto K., Morais P.C., Silva L.P., Azevedo R.B., e Buske N., **“Particle – particle interaction in magnetic fluids: a static magnetic birefringence investigation”**, *J. Appl. Phys.* **93** (10), 8453 (2003).
- Goldberg P., Hasford J., e van Heerden P.J., **“Polarization of light in suspensions of small ferrite particles in a magnetic field”**, *J. Appl. Phys.* **42** (10), 3874 (1971).
- Gravina P.P., Santos J.S., Figueiredo L.C., Skeff Neto K., Da Silva M.F., Buske N., Gansau C., e Morais P.C., **“Biocompatible magnetic fluids: a comparative birefringence investigation”**, *J. Magn. Magn. Mater.* **252**, 393 (2002).
- Gravina P.P., Bakuzis A.F., Skeff Neto K., Azevedo R.B., e Morais P.C., **“Investigation of the pH effect on the stability of biocompatible magnetic fluids using time - dependent birefringence measurements”**, *J. Magn. Magn. Mater.* **289**, 448 (2005).
- Guedes M.H.A., Guedes M.E.A., Morais P.C., Da Silva M.F., Santos T.S., Alves J.P. Alves, Bertelli C.E., Azevedo R.B., e Lacava Z.G.M., **“Proposal of a magnetohypertermia system: preliminary biological tests”**, *J. Magn. Magn. Mater.* **272**, 2406 (2004).



- Halbreich, A., Roger, J., Pons, J.N., da Silva, M.F., e Bacri, J.C., **“The MML Series. Volume 3: Radiolabeled and magnetic Particulates in Medicine and Biology. Chapter 15: Functional Ferrofluids for Biomedical Applications”**, Citus Books, London (2001).
- Hasmonay E., Bee A., Bacri J.C., e Perzynski R., **“pH effect on na ionic ferrofluid: Evidence of a thixotropic magnetic phase”**, *J. Phys. Chem. B* **103**, 6421 (1999).
- Hayes C.F., **“Observation of association in a ferromagnetic colloid”**, *J. Col. Inter. Sci.* **52** (2), 239 (1975).
- Hayes C.F., e Hwang S.R., **“Observation of magnetically induced polarization in a ferrofluid”**, *J. Col. Inter. Sci.* **60** (3), 443 (1977).
- Hecht E., **“Óptica”**, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1991).
- Horng H.E., Hong C.Y., Yang H.C., Jang I.J., Yang S.Y., Wu J.M., Lee S.L., e Kuo F.C., **“Magnetic field dependence of Cotton-Mouton rotation for magnetic fluid films”**, *J. Magn. Magn. Mater.* **201**, 215 (1999).
- Horng H.E., Hong C.Y., Yang S.Y., e Yang H.C., **“Novel properties and applications in magnetic fluids”**, *J. Phys. and Chem. Sol.* **62**, 1749 (2001).
- Horng H.E., Chen C.S., Fang K.L., Yang S.Y., Chieh J.J., Hong C.Y., e Yang H.C., **“Tunable optical switch using magnetic fluids”**, *Appl. Phys. Lett.* **85** (23), 5592 (2004).
- Hunter R.J., **“Foundations of Colloid Science – Volume I”**, Oxford University Press, Nova Iorque (1993).
- Ivanov A.O., **“Phase separation of ionic ferrofluids”**, *Coll. J.* **59** (4), 446 (1997).
- Kalafalla S.E., e Reimers G.W., US Patent 3 764 540 (1973).
- Kalafalla S.E., e Reimers G.W., Ger. Offen. 2 336 398 (1974).
- Kittel C., **“Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles”**, *Phys. Rev.* **70**, 965 (1946).
- Kneller E., “Fine particle theory”. Em: Berkowitz A. E. e Kneller E., **“Magnetism and Metallurgy”**, vol. 1, Academic Press, Nova Iorque (1969).

- Lacava B.M., Azevedo R.B., Silva L.P., Lacava Z.G.M., Skeff Neto K., Buske N., Bakuzis A.F., e Morais P.C., **“Particle sizing of magnetite-based magnetic fluid using atomic force microscopy: A comparative study with electron microscopy and birefringence”**, *Appl. Phys. Lett.* **77** (12), 1876 (2000).
- Liquids Research, [www.liquidsresearch.com](http://www.liquidsresearch.com), acessada em 20 de agosto de 2004.
- Massart R., **“Magnetic fluids and process for obtaining them”**, United States Patent 4 329 241(1982).
- Massart R., Dubois E., Cabuil V., e Hasmonay E., **“Preparation and properties of monodisperse magnetic fluids”**, *J. Magn. Magn. Mater.* **149**, 1 (1995).
- Massart R., “Dispersion of the particles in the base liquid”. Em: Berkovski B. e Bashtovoy V., **“Magnetic Fluids and Applications Handbook”**, Begell House Inc., Nova Iorque (1996).
- Mc Currie R. A., **“Ferromagnetic Materials – Structure and Properties”**, Academic Press, Cambridge (1994).
- Mehta R.V., **“Scattering and polarization of light by magnetic fluids”**, *IEEE Trans. Magn.*, **16** (2), 203 (1980).
- Mehta R.V. e Bhagat D.M., **“Inversion in magneto-optical effects”**, *IEEE Trans. Magn.*, **16** (2), 258 (1980).
- Melo T.F.O., **“Investigação por Espectroscopia Raman da Estrutura Cristalina de Nanopartículas Magnéticas”**, Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília (2004).
- Morais P.C., Skeff Neto K., Gravina P.P., Figueiredo L.C., Da Silva M.F., Lacava Z.G.M., Azevedo R.B., Silva L.P., e De Cuyper M., **“Birefringence and transmission electron microscopy of monolayer and bilayer magnetiliposomes”**, *J. Magn. Magn. Mat.* **252**, 418 (2002a).
- Morais P.C., Skeff Neto K., Bakuzis A.F., Da Silva M.F., e Buske N., **“Birefringence of magnetite-based magnetic fluids: the effect of the surface-coating layer”**, *IEEE Trans. Magn.* **38** (5), 3228 (2002b).
- Morais P.C., Silva O., Gravina P.P., Figueiredo L.C., Lima E.C.D., Silva L.P., Azevedo R.B., e Skeff Neto K., **“Cadmium – ferrite based magnetic fluid: birefringence and transmission electron microscopy investigation”**, *IEEE Trans. Magn.* **39** (5), 2639 (2003).

- Morais P.C., Gravina P.P., Bakuzis A.F., Skeff Neto K., e Lima E.C.D., “**Magneto – optical properties of ionic magnetic fluids: The effect of the nanoparticle surface passivation**”, *Phys. Stat. Sol.(c)* **1** (12), 3575 (2004).
- Moses T., Durall B., e Frankowiak G., “**Magnetic birefringence in a liquid crystal: An experiment for the advanced undergraduate laboratory**”, *Am. J. Phys.* **68** (3), 248 (2000).
- Nussbaum, A., “**Comportamento Eletrônico e Magnético dos Materiais**”, Edgar Blücher, São Paulo (1973).
- Olympus, [www.olympusmicro.com/primes/lightandcolor/birefringenceintro.html](http://www.olympusmicro.com/primes/lightandcolor/birefringenceintro.html), acessada em 12 de Janeiro de 2000.
- Pan Y., Liu X., Du C., e Li Z., “**Na effective correction to the theoretical curve of magnetobirefringence of magnetic fluid**”, *J. Appl. Phys.*, **71** (9), 3937 (1992).
- Papell S.S., “**Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles**”, US Patent 3 215 572 (1965).
- Popplewell J. e Sakhnini L., “**The dependence of the physical and magnetic properties of magnetic fluids on particle size**”, *J. Magn. Magn. Mater.* **149**, 72 (1995).
- Rosensweig R.E., US Patent 3 700 595 (1969).
- Rosensweig R.E., “**Ferrofluids compositions and process of making same**”, US Patent 3 917 538 (1975).
- Rosensweig R.E., “**Ferrohydrodynamics**”, Dover ed., New York (1997).
- Rousan A.A., Yusuf N.A., e El-Ghanem H.M., “**On the concentration dependence of light transmission in magnetic fluids**”, *IEEE Trans. Magn.* **24** (2), 1653 (1988).
- Scholten P.C., “**The origin of magnetic birefringence and dichroism in magnetic fluids**”, *IEEE Trans. Magn.* **MAG-16** (2), 221 (1980).
- Shliomis M.I., “**Magnetic Fluids**”, *Sov. Phys. -Usp.*, **17** (2), 153 (1974).
- Shobaki J., Manasreh D., Yusuf N.A., e Abu-Aljarayesh I., “**A scaling model for the optical anisotropy in magnetic fluids: Dichroism and birefringence**”, *IEEE Trans. Magn.* **32** (6), 5245 (1996).

- Skeff Neto K., Bakuzis A.F., Morais P.C., Pereira A.R., Azevedo R.B., Lacava L.M., e Lacava Z.G.M., “**The influence of aggregates and relative permeability on the magnetic birefringence in ionic magnetic fluids**”, *J. Appl. Phys.* **89** (6), 3362 (2001a).
- Skeff Neto K., Bakuzis A.F., Pereira A.R., e Morais P.C., “**Magnetic aging in magnetic fluids: a static magnetic birefringence investigation**”, *J. Magn. Magn. Mater.* **226-230**, 1893 (2001b).
- Skibin Y.N., Chekanov V.V., Raizer Y.L., “**Birefringence in a ferromagnetic liquid**”, *Sov. Phys. JETP* **45** (3), 496 (1977).
- Taketomi S., Ukita M., Mizukami M., Miyajima H., e Chikazumi S., “**Magneto-optical effects of magnetic fluid**”, *J. Phys. Soc. Jap.* **56** (9), 3362 (1987).
- Waldron, R.D., “**Infrared Spectra of Ferrites**”, *Phys. Rev.* **99**, 1727 (1955).
- Wu K.T., Yao Y.D., e Huang H.K., “**Magnetic and optical studies of magnetic colloidal particles in water and oleic acid**”, *J. Appl. Phys.* **87** (9), 6932 (2000).
- Xu M. e Ridler P.J., “**Linear dichroism and birefringence effects in magnetic fluids**”, *J. Appl. Phys.* **81** (1), 326 (1997).
- Yang S.Y., Chiu Y.P., Jeang B.Y., Horng H.E., Hong C.Y., e Yang C.Y., “**Origin of field-dependent optical transmission of magnetic fluid films**”, *Appl. Phys. Lett.* **79** (15), 2372 (2001).
- Yang S.Y., Chieh J.J., Horng H.E., Hong C.Y., e Yang H.C., “**Origin and applications of magnetically tunable refractive index of magnetic fluid films**”, *Appl. Phys. Lett.* **84** (25), 5204 (2004).
- Yokoyama M., Ohta E., e Sato T., “**Magnetic properties of ultrafine particles and bulk material of cadmium ferrite**”, *J. Magn. Magn. Mater.* **183**, 173 (1998).
- Yusuf N.A., Manasrah D.A., Abdallah M.A., Abu-Safia H., e Abu-Aljarayesh I., “**The temperature dependence of the optical anisotropy in magnetic fluids: birefringence and dichroism**”, *J. Magn. Magn. Mater.* **138**, 173 (1994).
- Yusuf N.A., Shobaki J., Abu-Safia H., e Abu-Aljarayesh I., “**Magneto-dielectric anisotropy in magnetic fluids determined from magneto-optical measurements**”, *J. Magn. Magn. Mater.* **149**, 373 (1995).

**Anexo**

**Trabalhos publicados**

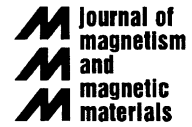


ELSEVIER

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

Journal of Magnetism and Magnetic Materials 289 (2005) 448–451



[www.elsevier.com/locate/jmmm](http://www.elsevier.com/locate/jmmm)

# Investigation of the pH effect on the stability of biocompatible magnetic fluids using time-dependent birefringence measurements

P.P. Gravina<sup>a,\*</sup>, A.F. Bakuzis<sup>a,b</sup>, K. Skeff Neto<sup>a</sup>, R.B. Azevedo<sup>c</sup>, P.C. Morais<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Universidade de Brasília, Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, Brasília 70919-970, Brazil

<sup>b</sup>Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física, 74001-970, Goiânia-GO, Brazil

<sup>c</sup>Universidade de Brasília, Instituto de Ciências Biológicas, Departamento de Genética e Morfologia, Brasília 70919-900, Brazil

Available online 7 December 2004

## Abstract

In this work we used the static magnetic birefringence together with transmissivity measurements to investigate the effect of the pH on the stability of a water-based, citrate-coated, maghemite magnetic fluid as a function of the time. We observed a peak on the SMB measurement due to the high birefringence of the material. The peak position shifted to lower field values as a function of time and decreasing the pH of the sample. The phenomena is explained as a result of agglomerate formation. In addition, the conductivity constant decreases by 6% changing the pH value of the sample from pH = 10 to pH = 7.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 75.50.Mm; 75.50.Tt; 78.20.Ls

Keywords: Magnetic liquids; Fine particle systems; Magneto-optical effects

## 1. Introduction

Magnetic fluids (MFs) have been laboriously studied playing a key role not only on traditional technological applications but also on the biomedical field [1–3]. In this system Brownian motion is responsible to leave the nanoparticles in suspension, whereas other interactions (magnetic and van der Waals forces) favors the formation of agglomerates, which strongly influence the colloidal stability. In order to prevent this to happen one can coat the nanoparticle surface with a surfactant (surface charge density) where the stability of the MF is

achieved through a steric (electrostatic) repulsion mechanism. The colloidal stability is strongly dependent upon temperature, external magnetic field, ionic strength, pH, coating layer, and particle size [4–8]. Furthermore, the exposure of a magnetic fluid sample to any one of these variables as a function of time strongly influences the colloidal stability.

Nowadays there is a particular interest on the use of MFs for biomedical applications, as for instance, as contrast agents in nuclear magnetic resonance, as drug vectors, and also on cell separation process [3]. In order to achieve these goals the nanoparticles must have specific coating layers, and also be stable on aqueous medium under physiological conditions. In addition, depending on the biomedical application, the grafting of the biological molecules might need to be guaranteed

\*Corresponding author. Tel.: +55 61 3072900; fax: +55 61 2723151.

E-mail address: [gravina@unb.br](mailto:gravina@unb.br) (P.P. Gravina).

even under extreme situations. Since biological systems are highly complex and present significant changes in pH from organelle to organelle it is extremely important to investigate how the pH variation affects the stability of a biocompatible magnetic fluid.

## 2. Methods

In this work we studied the time-dependence influence of pH variation in a water-based, citrate-coated, maghemite magnetic fluid by the static magnetic birefringence (SMB) and transmissivity measurements (TR). The samples were diluted from the stock sample (pH = 8.4) down to the same particle concentration but at different final pH values (pH = 10 and pH = 7).  $\text{NH}_4(\text{OH})_{(\text{aq})}$  and  $\text{HClO}_{4(\text{aq})}$  were appropriately used to vary the pH value. The mean particle size (10.2 nm) and the size-dispersity (0.21) of the sample were obtained from transmission electron microscopy micrographs using a Jeol 100XII system. The TEM data (histogram) were curve-fitted using a lognormal distribution function. Particle volume fraction ( $\phi$ ) was obtained by combining atomic absorption and the electron microscopy data, so  $\phi = N\pi/6 \int D^3 P(D) dD$ , where  $N$  is the number of particles per unit volume and  $P(D)$  the particle diameter distribution. The experimental setup consists of a chopped laser beam ( $\lambda = 632$  nm) crossing perpendicularly the sample cell before illumination of the photodetector. The sample cell consists of a quartz-made flat sample holder attached to a double goniometer-like device that allows full angular rotation of both polarizer and analyzer. The sample cell was mounted in the gap of the electromagnet so that the laser beam and the external magnetic field are perpendicular to one another. The effective sample thickness ( $L$ ) was kept at 1 mm and the axes of the polarizer and analyzer were set parallel to the magnetic field direction during the optical transmission measurements, while in the SMB measurements both polarizer and analyzer were set perpendicular to each other. The measurements were performed at room temperature. Experimental data were obtained at the same day the sample was prepared and 5 months later for both samples, pH = 10 and pH = 7. The transmitted optical intensity ( $I_{\text{exp}}$ ) obtained from the SMB experimental setup is given by  $I_{\text{exp}} \propto I_{\text{exp}}^0 \sin^2(\pi L/\lambda \Delta n)$ , with  $\Delta n$  the magnetic birefringence of the sample. Note that at  $\pi L \Delta n/\lambda \ll 1$  the birefringence is proportional to the square root of the intensity signal. Magnetic birefringence in magnetic fluids is described by  $\Delta n = \int B \phi L_2(\xi) P(D) dD$ , with  $B = (\pi/12n_0)(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})$ ,  $n_0$  the refraction index of the carrier liquid,  $\chi_{\parallel}(\chi_{\perp})$  the effective electric susceptibility of the magnetic nanoparticle parallel (perpendicular) to the anisotropy axis,  $L_2(\xi) = 1 - (3/\xi)L(\xi)$  the second Langevin function, with  $L(\xi) = \coth(\xi) - 1/\xi$  and  $\xi =$

$\mu_0 m H/kT$ ,  $\mu_0$  the vacuum permeability,  $m$  the magnetic moment of the particle,  $H$  the applied magnetic field,  $k$  the Boltzmann constant, and  $T$  the absolute temperature [9].

## 3. Results and discussion

Fig. 1 shows the intensity signal ( $I_{\text{exp}}$ ) of the magnetic fluid sample with pH = 10 as a function of the applied magnetic field. Note the linear-log plot. Squares represent the experimental data taken on the day that the sample was prepared, while triangles represent data obtained after 5 months. We observed a peak on the intensity field dependence associated to the high magnetic birefringence of the sample as explained elsewhere [10]. The data from the first day showed a peak around 450 Oe, while after 5 months the peak shifted to 350 Oe. We also observed that the maximum intensity signal had decreased as a function of time. Both samples, pH = 10 and pH = 7, were coincident on the first day, i.e., showing not only the same intensity field dependence but also the same peak position. After 5 months a similar behavior was found for the sample with pH = 7, namely, a peak shift to lower field values as well as a decrease in the intensity signal.

Fig. 2 shows the field dependence of the intensity signal for the magnetic fluid samples with pH = 10 and pH = 7 after 5 months. Notice that the maximum intensity value is lower for the pH = 7 MF sample. Also a larger shift in the peak position (from 450 Oe at the first day to 250 Oe after 5 months for the pH = 7 sample) with respect to the pH = 10 sample was

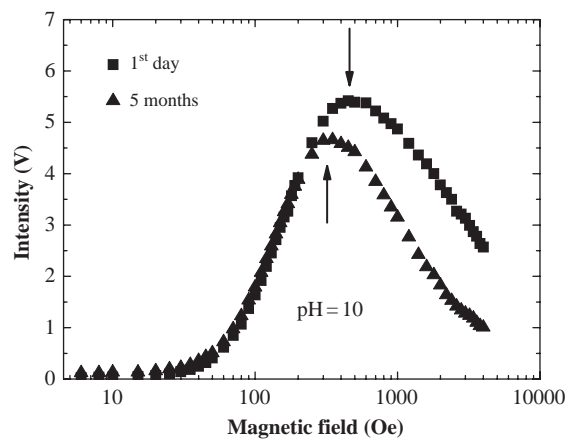


Fig. 1. Transmitted light intensity as a function of the magnetic field for the citrate-coated magnetic fluid with pH = 10 obtained from the SMB experimental setup. Squares represent SMB data on the first day that the sample was prepared, while triangles represent SMB data of the same sample after 5 months.

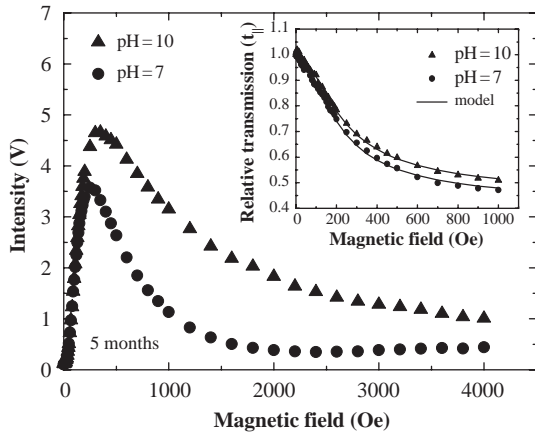


Fig. 2. Transmitted light intensity as a function of the magnetic field for both samples after 5 months. Triangles represent SMB data of the sample with pH = 10, while circles represent SMB data from the sample with pH = 7. The inset shows transmissivity data of extraordinary rays (electric field parallel to the magnetic field) for both samples. The solid line represents the best fit of the data according to the model discussed in the text.

observed. We notice that comparison between the samples using only the analysis of the SMB data had not allowed us to completely understand the phenomena. Therefore we decided to make TR measurements. In general the transmissivity of a sample has contributions due to absorption and scattering cross sections. The scattering contribution is important when the system presents large agglomerates. Considering only the absorption term one can obtain for the transmissivity of extraordinary rays (electric field parallel to the magnetic field)  $Tr_{||} = \exp\{-8\pi^2\phi(L\sigma/\lambda w)/[1 + \langle N \rangle(\epsilon - 1)]^2\}$ , with  $\lambda$ ,  $w$ ,  $\langle N \rangle$ ,  $\epsilon$ , and  $\sigma$ , respectively, the laser wavelength, the laser frequency, the mean depolarization factor in the direction parallel to the magnetic field, the relative dielectric constant of the nanoparticle with respect to the solvent, and the electrical conductivity of the nanoparticle or agglomerate [11]. Using the orientation model the conductivity is written as  $\sigma_{ori}(T, H) = \sigma_{0o}(T) + \sigma_{1o}(T)L_2(\xi)$ , where  $\sigma_{0o}$  and  $\sigma_{1o}$  are constants that depend on the coated nanoparticle material [12,13]. Therefore the relative transmission is proportional to  $e^{-AL_2(\xi)}$  with  $A$  a constant that depends on the coated nanoparticle conductivity constant and the depolarization factor. Note that in the experiment  $\phi = 0.38\%$  for both samples. The inset of Fig. 2 shows the relative transmission as function of the applied magnetic field for both samples after 5 months. Triangles represent data from the MF sample with pH = 10, whereas circles correspond to the MF sample with pH = 7. One can observe that the transmissivity of the pH = 7 MF sample decreases faster than the pH = 10 MF sample,

but also does not approach the same relative transmission saturation value. The solid line is the best fit of the experimental data considering the orientation model. From the fitting of the MF with pH = 7 (pH = 10) we obtained  $A = 0.91$  ( $A = 0.83$ ) and  $m/kT = 0.01384 \text{ G}^{-1}$  ( $m/kT = 0.01390 \text{ G}^{-1}$ ). The ratio between the  $m/kT$  parameter value obtained from the fitting procedure and the value expected for an isolated nanoparticle, where we used the bulk magnetization value of the material ( $M_S = 471 \text{ G}$ ), allowed us to obtain the mean aggregate size. For the pH = 10 MF we obtained an average agglomerate size of 2.2, while for the pH = 7 we obtained 2.4.

Note that  $A^{pH=7}/A^{pH=10} = (\sigma_{1o}^{pH=7}/\sigma_{1o}^{pH=10})/[1 + N^{pH=10}(\epsilon - 1)]/[1 + N^{pH=7}(\epsilon - 1)]^2$ . Therefore considering the agglomerate as an ellipsoid of revolution, one can use the depolarization factors for the agglomerates which, together with the ratio  $A^{pH=7}/A^{pH=10}$  from the fitting procedure allowed us to obtain for the conductivity constants  $\sigma_{1o}^{pH=7}/\sigma_{1o}^{pH=10} = 0.94$ . The difference between those parameters reflect the smaller charge density of the citrate-coated nanoparticle at a lower pH condition [5]. In addition, we can also understand the shift on the field peak position as a result of particle agglomeration. Note that the maximum intensity position occurs when  $\pi L\Delta n/\lambda = \pi/2$ . As a consequence the two maximum field positions can be easily related, through  $(\chi_{||} - \chi_{\perp})^{pH=7}L_2(\xi^{pH=7}) = (\chi_{||} - \chi_{\perp})^{pH=10}L_2(\xi^{pH=10})$ . Indeed using the maximum field values for 5 months together with the mean agglomerate size of the samples at different pH values one can obtain  $(\chi_{||} - \chi_{\perp})^{pH=7}/(\chi_{||} - \chi_{\perp})^{pH=10} = 1.23$ , which is consistent with different agglomerate sizes. Finally, the reason why both intensity curves are the same in the first day might reflect the dynamic nature of the coating process, i.e., the coating layer needs some time to approach the equilibrium configuration. In conclusion, we have investigated the time-dependence effect of pH variation in a citrate-coated maghemite water-based magnetic fluid using static magnetic birefringence and transmissivity measurements. Our results indicate the formation of larger agglomerates and a smaller conductivity constant the lower the pH value.

## Acknowledgements

This work was supported by the Brazilian agencies CNPq and FINATEC.

## References

- [1] R.E. Rosensweig, Ferrohydrodynamics, Cambridge University Press, Cambridge, 1985.



- [2] B.M. Berkovsky, V.K. Medvedev, M.S. Krakov, *Magnetic Fluids: Engineering Applications*, Oxford University Press, New York, 1993.
- [3] J.W.M. Bulte, R.A. Brooks, in: U. Hafelli, W. Schutt, J. Teller, M. Zborowski (Eds.), *Scientific and Clinical Applications on Magnetic Carriers*, Plenum Press, New York, 1997, p. 527.
- [4] R. Massart, E. Dubois, V. Cabuil, E. Hasmonay, *J. Magn. Magn. Mater.* 149 (1995) 1.
- [5] J.C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, R. Massart, *J. Magn. Magn. Mater.* 85 (1990) 27.
- [6] P.C. Morais, F. Qu, *J. Magn. Magn. Mater.* 252 (2002) 117.
- [7] F. Qu, P.C. Morais, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 7385.
- [8] K. Skeff Neto, A.F. Bakuzis, A.R. Pereira, P.C. Morais, *J. Magn. Magn. Mater.* 226–230 (2001) 1893.
- [9] P.C. Scholten, *IEEE Trans. Magn.* 16 (1980) 221.
- [10] A.F. Bakuzis, K. Skeff Neto, P.P. Gravina, L.C. Figueiredo, P.C. Morais, L.P. Silva, R.B. Azevedo, O. Silva, E.C.D. Lima, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 2355.
- [11] S. Taketomi, M. Ukita, M. Mizukami, H. Miyajima, S. Chikazumi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 56 (1987) 3362.
- [12] M. Ozaki, K. Nakata, E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* 131 (1989) 233.
- [13] A.F. Bakuzis, P.P. Gravina, K. Skeff Neto, R.B. Azevedo, P.C. Morais, to be submitted.

## Magneto-optical properties of a highly transparent cadmium ferrite-based magnetic fluid

A. F. Bakuzis, K. Skeff Neto, P. P. Gravina, L. C. Figueiredo, and P. C. Morais<sup>a)</sup>  
*Universidade de Brasília, Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, 70919-970, Brasília-DF, Brazil*

L. P. Silva and R. B. Azevedo  
*Universidade de Brasília, Instituto de Ciências Biológicas, Departamento de Genética e Morfologia, 70910-900, Brasília-DF, Brazil*

O. Silva  
*Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física, 74001-970, Goiânia-GO, Brazil*

(Received 17 November 2003; accepted 29 January 2004)

The magneto-optical properties of a highly stable ionic magnetic fluid sample containing CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles were investigated using static magnetic birefringence, zero-field optical transmissivity, and transmission electron microscopy. From our measurements we found that the transmittivity and the birefringence of the CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-based sample is several times greater than a typical magnetic fluid sample ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based), giving this magnetic material great potential for magneto-optics applications. We also found that the birefringence can be increased by several orders of magnitude, allowing full manipulation of the observed negative differential transmitted optical intensity feature.

© 2004 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1690497]

Nanometer-based materials have a wide range of applicability, spanning from cancer diagnosis and therapy<sup>1</sup> to quantum computation.<sup>2</sup> In particular, there is much interest in using nanostructured magnetic materials for optical applications, as for instance in optical switches, optical isolators, optical fiber sensors, and optical modulators.<sup>3-7</sup> Magnetic fluids (MFs), which consist of magnetic nanoparticles dressed with a surface molecular layer and dispersed in a liquid carrier as stable colloids, represent a promising class of materials for optical devices.<sup>3-6</sup> Investigations of magneto-optical properties of MFs, such as birefringence, magnetochromatics, field-dependent transmission, and magnetically modulated refractive index have been reported in the literature. Optical applications of MFs, however, are limited to relatively lower particle concentrations, due to optical transparency factors. In this study we report on the investigation of the static magnetic birefringence (SMB) and the optical transmissivity (TR) of an ionic magnetic fluid containing cadmium ferrite (CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles dispersed in low-*pH* aqueous medium. In order to have a comparative analysis of the unusual optical properties of the CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-based MF sample, we also report on the investigation of the optical properties of a typical aqueous MF sample, namely, a sample containing surface-coated maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles. The two samples were chosen to have similar average nanoparticle sizes and size dispersions. We found that the material is over one order of magnitude more transparent than the typical  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based MF sample, making the former a promising candidate for magneto-optical applications. In addition, using the SMB experimental setup (polarizer and analyzer perpendicular to each other), we observed a strong, low-field peak on the

intensity of the transmitted light. We assign the observation of that peak to the anomalously high value of the sample's birefringence. Combination of both properties, the high optical transparency in the visible wavelength range, and the negative differential intensity of the transmitted light at low fields, would be extremely useful in the design of high performance optical components.

The CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-based ionic MF sample was prepared following the standard three-step procedure described in the literature.<sup>8</sup> In the first step, the nanoparticles were synthesized by coprecipitating Cd(II) and Fe(III) in alkaline medium. In the second step, passivation of the nanoparticle surface is performed by Fe(III) enrichment, after treatment with ferric nitrate at boiling temperature. In the third step, peptization of the nanoparticle as stable ionic MF was obtained by controlling the surface charge density while reducing the ionic strength of the aqueous medium. Perchloric acid was used to set the low *pH* of the final product. The surface-coated  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based MF sample was prepared according to the procedure described in Ref. 9. Particle size polydispersity of both samples was obtained from the transmission electron microscopy (TEM) micrographs using a JEOL JEM-1010 electron microscope. A drop of the MF sample containing about 10<sup>12</sup> particle/cm<sup>3</sup> was deposited on the sample holder (a 300 mesh copper grid covered with formvar) and dried at room temperature, in ambient air, before the TEM pictures were taken. The inset of Fig. 1 shows the particle size histogram for the CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles obtained from about 1000 counts using the TEM images. The experimental data were curve fitted using a lognormal distribution function that allowed us to obtain the average particle diameter and diameter dispersion of the CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sample is equal to  $\langle D \rangle = 9.2$  nm (10.2 nm) and  $\sigma = 0.26$  (0.21), respectively. The particle volume fraction ( $\phi$ ) of the samples were obtained from both atomic absorption and TEM data using  $\phi$

<sup>a)</sup>Author to whom correspondence should be addressed; electronic mail: pcmor@unb.br

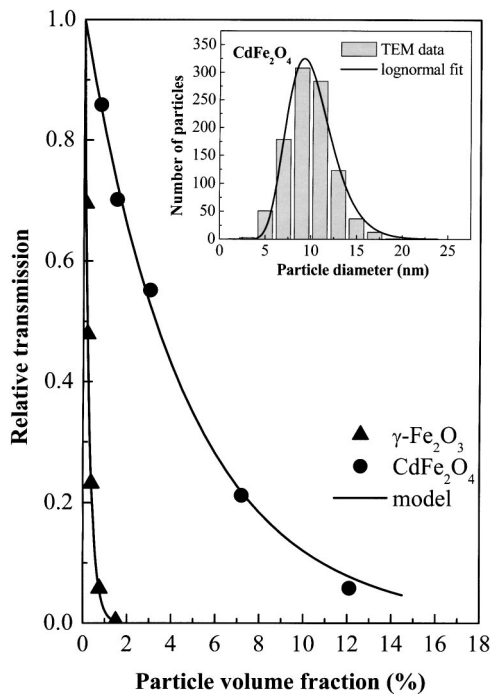


FIG. 1. Relative transmission vs particle volume fraction. Circles (triangles) represent the transmission data for the  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$  ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) magnetic fluid sample, while the solid line is the best fit according to the model. The inset shows the particle size distribution of the  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles obtained from the TEM images. The full line represents the best fit of the particle diameter histogram with a log-normal distribution function.

$=(\pi/6)N\langle D^3 \rangle$ , where  $N$  is the number of particles per unit volume,  $\langle D^3 \rangle = \int D^3 P(D) dD$ , and  $P(D)$  the particle size distribution obtained from the TEM images.

Magnetic birefringence (Cotton-Mouton or Faraday effects) in MF samples has been investigated for over two decades.<sup>10–14</sup> In the Cotton-Mouton effect, the SMB is measured with the applied magnetic field parallel to the plane of the MF sample and perpendicular to the laser beam whereas in the Faraday effect both the applied magnetic field and the laser beam are parallel. We investigated the Cotton-Mouton effect in this study. The origin of the phenomena is attributed to the rotation, under applied magnetic field, of isometric isolated nanoparticles, preexisting agglomerates (dimers, trimers, etc.), and/or field-induced agglomerates.<sup>10–14</sup> The room-temperature SMB data were obtained using the traditional lock-in detection technique. The experimental setup consists of a chopped laser beam (632 nm) crossing perpendicularly the sample cell before illumination of the photodetector. The sample cell consists of a quartz-made flat sample holder attached to a double goniometer-like device that allows full angular rotation of both polarizer and analyzer. The sample cell is mounted in the gap of an electromagnet so that the laser beam and the external magnetic field are perpendicular to one another. The effective sample thickness is 1 mm and the axes of the polarizer and analyzer are set perpendicular (parallel) to each other during SMB (TR) measurements.

The transmissivity (TR) of the MF samples was investigated in a wide particle volume fraction range at zero magnetic field. The  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$  ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) MF samples were diluted from the stock samples using perchloric acid (ammonium hydroxide) at pH 3.5 (8.4) and the zero-field

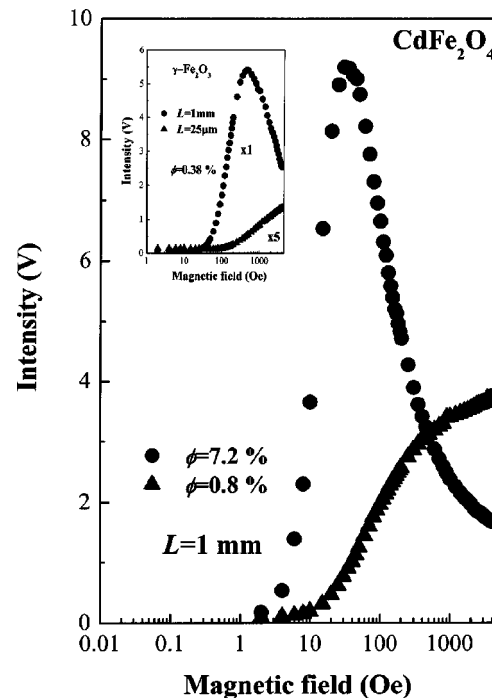


FIG. 2. Transmitted light intensity vs field for the  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ -based magnetic fluid sample. Circles represent the sample with particle volume fraction ( $\phi$ ) of 7.2%, whereas triangles represent data from sample with  $\phi=0.8\%$ . The inset shows the intensity vs applied field for the  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -based sample with  $\phi=0.38\%$ . Circles (triangles) represent data for a sample thickness of 1 mm (25  $\mu\text{m}$ ). The intensity values for the lower sample thickness are multiplied by 5.

transmissivity measured. Figure 1 shows the relative optical transmission ( $I/I_0$ ) as a function of the particle volume fraction. As expected, data in Fig. 1 show that the higher the particle concentration the lower the transmission of light through the medium. Circles (triangles) represent the  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$  ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) MF data whereas the solid line is the best fit of the experimental data using the exponential decay,  $I = I_0 e^{-\gamma\phi}$ . Note that  $\gamma = 6\alpha L / \pi \langle D^3 \rangle$ , where  $\alpha$  is the total particle cross section and  $L$  the sample thickness. From the fitting of the TR data we obtained  $\gamma_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3} / \gamma_{\text{CdFe}_2\text{O}_4} = 17 \pm 2$ , which means that the  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ -based MF sample is more transparent than the  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -based MF sample due to the lower particle cross section ( $\alpha_{\text{CdFe}_2\text{O}_4} \cong 0.05\alpha_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}$ ) at the 632 nm wavelength.

Magnetic birefringence ( $\Delta n$ ) in MFs is usually described by  $\Delta n = \int B \phi L_2(\xi) P(D) dD$ , where  $B = (\pi/12n_0) \times (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})$ ,  $n_0$  is the refraction index of the carrier liquid,  $\chi_{\parallel}$  ( $\chi_{\perp}$ ) is the effective dielectric susceptibility of the magnetic nanoparticle parallel (perpendicular) to the anisotropy axis,  $L_2(\xi) = 1 - (3/\xi)L_1(\xi)$  is the second Langevin function, with  $L_1(\xi) = \coth(\xi) - (1/\xi)$  and  $\xi = (\mu_0 m H / kT)$ ,  $\mu_0$  is the vacuum permeability,  $m$  is the magnetic moment of the particle,  $H$  is the applied magnetic field,  $k$  is the Boltzmann constant, and  $T$  is the absolute temperature.<sup>11</sup> Because of the enhanced optical transparency of the  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ -based MF sample we were able to investigate the SMB at very high nanoparticle concentration. The transmitted optical intensity ( $I_{\text{exp}}$ ) obtained from the SMB experimental setup is given by  $I_{\text{exp}} \propto I_0^0 \sin^2(\pi L \Delta n / \lambda)$ .<sup>15</sup> Note that at  $\pi L \Delta n / \lambda \ll 1$  the birefringence is proportional to the square root of the intensity signal. Figure 2 shows the field dependence of the intensity

signal ( $I_{\text{exp}}$ ) of the  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ -based MF. The data do not go through zero in the zero-field limit. Such behavior had already been discussed in the literature and has been assigned to a nematic-like order induced by preexisting agglomerates.<sup>12</sup> Circles (triangles) in Fig. 2 represent data from samples with particle volume fraction of 7.2% (0.8%). The data taken from the lowest concentration (0.8%) revealed the usual field dependence of intensity, whereas the data taken from the highest concentration (7.2%) showed a completely different picture. Concerning the birefringence data in Fig. 2,  $I_{\text{exp}}$  versus  $H$  shows an intense and relatively sharp peak in the low-field end. This peak was associated with the high birefringence value and the functional dependence of  $I_{\text{exp}}$  upon  $\sin^2(\pi L \Delta n / \lambda)$ . However, the low field-peak observed in Fig. 2 is not particular to the  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ -based MF sample. It may come from different sources, such as high particle volume fraction, agglomerates formation, or even because of large sample thicknesses. We also observed the low-field peak (see inset of Fig. 2) in the  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -based MF sample presenting a low surface grafting coefficient (number of molecules adsorbed on the surface per unit area). We intentionally reduced the nanoparticle's grafting coefficient of the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -based MF sample, in order to induce nanoparticle agglomeration and therefore to be able to observe the low-field peak in the intensity versus field curve. The inset of Fig. 2 shows the intensity data as a function of the applied field for the  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -based MF samples with particle volume fraction of 0.38% and different sample thickness. Circles (triangles) represent the sample measured with thickness  $L=1$  mm ( $L=25$   $\mu\text{m}$ ). The  $I_{\text{exp}}$  for  $L=25$   $\mu\text{m}$  was multiplied by a factor of 5. As expected, the peak disappeared decreasing the sample thickness. We observed a peak at 32 Oe for the  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ -based MF ( $\phi=7.2\%$ ), whereas for the  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -based MF we found the peak at 480 Oe ( $\phi=0.38\%$ ). As the low-field peak always occurs when  $\pi L \Delta n / \lambda = \pi/2$  one can show that  $B_{\text{CdFe}_2\text{O}_4} / B_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3} = N_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3} \int D^3 L_2(\xi_{\text{max}}^{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}) P_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}(D) dD / N_{\text{CdFe}_2\text{O}_4} \int D^3 L_2(\xi_{\text{max}}^{\text{CdFe}_2\text{O}_4}) P_{\text{CdFe}_2\text{O}_4}(D) dD$ . Then, using  $M_S^{\text{CdFe}_2\text{O}_4} = 350$  G and  $M_S^{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3} = 417$  G,<sup>16</sup> one can obtain from the data analysis that  $(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})_{\text{CdFe}_2\text{O}_4, \phi=7.2\%} / (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3, \phi=0.38\%} = 2.4$ , which explains the difference on the peak positions of the two samples investigated.

In conclusion, we have investigated the magneto-optical properties (birefringence and transmittivity) of a highly

stable  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ -based ionic magnetic fluid. The magneto-optical properties of a typical magnetic fluid sample (maghemite based) were used to draw conclusions about the unusual properties we found in the cadmium ferrite-based sample. We found that the  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ -based sample is much more transparent ( $\gamma_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3} / \gamma_{\text{CdFe}_2\text{O}_4} = 17 \pm 2$ ) and more birefringent [ $(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})_{\text{CdFe}_2\text{O}_4, \phi=7.2\%} / (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3, \phi=0.38\%} = 2.4$ ] than the typical maghemite-based sample. Combination of these two optical characteristics leads to the onset of a sharp, low-field peak on the intensity of the transmitted light. Finally, the observed negative differential characteristic in the intensity versus field curve can be tailored in a wide range by tuning the sample thickness, particle volume fraction, or grafting/surface charge density.

The authors would like to acknowledge financial support from the Brazilian Agency CNPq. One of the authors (K.S.N.) has been financially supported by the Brazilian Agency FINATEC (Fundação de Empreendimentos Científicos e Tecnológicos, Brasília-DF).

<sup>1</sup> U. Hafelli, W. Schutt, J. Teller, and M. Zborowski, *Scientific and Clinical Applications on Magnetic Carriers* (Plenum, New York, 1997).

<sup>2</sup> D. Loss and D. P. DiVincenzo, *Phys. Rev. A* **57**, 120 (1998).

<sup>3</sup> H. E. Horng, C. Y. Hong, S. Y. Yang, and H. C. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2434 (2003).

<sup>4</sup> S. Y. Yang, Y. F. Chen, H. E. Horng, C. Y. Hong, W. S. Tse, and H. C. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4931 (2002).

<sup>5</sup> H. E. Horng, S. Y. Yang, S. L. Lee, C. Y. Hong, and H. C. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 350 (2001).

<sup>6</sup> H. E. Horng, C. Y. Hong, S. L. Lee, C. H. Ho, S. Y. Yang, and H. C. Yang, *J. Appl. Phys.* **88**, 5904 (2003).

<sup>7</sup> H. Guerrero, G. Rosa, M. P. Morales, F. del Monte, E. M. Moreno, D. Levy, R. Pérez del Real, T. Belenguer, and C. J. Serna, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2698 (1997).

<sup>8</sup> P. C. Morais, V. K. Garg, A. C. Oliveira, L. P. Silva, R. B. Azevedo, A. M. L. Silva, and E. C. D. Lima, *J. Magn. Magn. Mater.* **225**, 37 (2001).

<sup>9</sup> T. Goetze, C. Gansau, N. Buske, M. Roeder, P. Gornert, and M. Bahr, *J. Magn. Magn. Mater.* **252**, 399 (2002).

<sup>10</sup> Yu. N. Skibin, V. V. Chekanov, and Yu. L. Raikher, *Sov. Phys. JETP* **45**, 496 (1977).

<sup>11</sup> P. C. Scholten, *IEEE Trans. Magn.* **16**, 221 (1980).

<sup>12</sup> A. F. Bakuzis, M. F. da Silva, P. C. Morais, L. S. F. Olavo, and K. Skeff Neto, *J. Appl. Phys.* **87**, 2497 (2000).

<sup>13</sup> B. M. Lacava, R. B. Azevedo, L. P. Silva, Z. G. M. Lacava, K. Skeff Neto, N. Buske, A. F. Bakuzis, and P. C. Morais, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1876 (2000).

<sup>14</sup> K. Skeff-Neto, A. F. Bakuzis, P. C. Morais, A. R. Pereira, R. B. Azevedo, L. M. Lacava, and Z. G. M. Lacava, *J. Appl. Phys.* **89**, 3362 (2001).

<sup>15</sup> B. Berkovski and V. Bashtovoy, *Magnetic Fluids and Applications Handbook* (UNESCO, New York, 1996).

<sup>16</sup> M. Yokoyama, E. Ohta, T. Sato, and T. Sato, *J. Magn. Magn. Mater.* **183**, 173 (1998).

## Magneto-optical properties of ionic magnetic fluids: The effect of the nanoparticle surface passivation

P.C. Morais<sup>\*1</sup>, P.P. Gravina<sup>1</sup>, A.F. Bakuzis<sup>1</sup>, K. Skeff Neto<sup>1</sup>, and E.C.D. Lima<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidade de Brasília, Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, 70919-970, Brasília-DF, Brazil

<sup>2</sup> Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química, 74001-970, Goiânia-GO, Brazil

Received 27 June 2004, accepted 14 October 2004

Published online 20 December 2004

PACS 75.50.Mm, 78.20.Ls, 81.65.Rv

In this study the influence of the empirical passivation process of cobalt ferrite nanoparticles upon magneto-optical properties of magnetic fluid samples is investigated. The protective character of this process was evaluated for nanoparticles peptized in two perchloric acid concentrations (0.25M and 0.75M). In addition samples aged to different times (20 and 110 days) were also investigated. The results show that all samples present an increment in the number of particle aggregates due to passivation and aging time.

© 2004 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

**1 Introduction** Magnetic fluids (MFs) are stable colloids consisting of nanometer-sized magnetic particles suspended in either an aqueous-based or a non-aqueous-based carrier liquid. The MF stability is achieved by combining the Brownian motion with repulsive interactions (electrostatic and steric) to work against attractive interactions (magnetic dipolar and van der Waals). Particle agglomeration is avoided by adding to the nanoparticle a surface charge density (ionic magnetic fluids) or a surfactant molecular layer (surfacted magnetic fluids). Despite the colloidal stability provided by the surface charge density, preparation of iron oxide-based ionic MFs usually requires a nanoparticles surface passivation step before peptization in low pH values [1–3]. As a matter of fact, the nanoparticle surface passivation process has been used as an empirical procedure in the ionic MF preparation routine. The surface passivation has been very effective in preventing the magnetic nanoparticles from corrosion in low-pH media, the latter required to provide high nanoparticles surface charge density profiles. Nevertheless, the effects of the nanoparticle surface passivation process upon the magneto-optical properties of ionic MFs have not been addressed. In this study we have prepared cobalt ferrite-based ionic magnetic fluids with and without passivation of the suspended magnetic nanoparticles. In addition, passivated nanoparticles were peptized in different pH values. Finally, we have used static magnetic birefringence (SMB) to investigate the magneto-optical properties of these MF samples 20 and 110 days after peptization of the magnetic nanoparticles.

**2 Experimental and discussion** Cobalt ferrite nanoparticles were synthesized by co-precipitating Co(II) and Fe(III) ions in alkaline medium, following the standard chemical routine described elsewhere [3]. Part of the as precipitated sample was submitted to passivation by treatment with concentrated ferric nitrate solution at boiling temperature. Passivated and non-passivated (as produced) precursors samples were both peptized in perchloric acid solutions. The passivated cobalt ferrite precipitate was peptized in two different conditions; using a 0.25 or a 0.75 M perchloric acid solution. The non-passivate precipitate, however, was peptized using a 0.75 M perchloric acid solution. According to the nanoparticle surface treatment, perchloric acid concentration used, and MF sample age the samples were named S1P20 (peptized in 0.25 M perchloric acid solution, passivated nanoparticles, and 20 days old MF sample), S2P20

\* Corresponding author: e-mail: pcmor@unb.br, Phone/Fax: +55-61-2736655/2723151

(peptized in 0.75 M perchloric acid solution, passivated nanoparticles, 20 days old MF sample), S2N20 (peptized in 0.75 M perchloric acid solution, non-passivated nanoparticles, 20 days old MF sample), S1P110 (peptized in 0.25 M perchloric acid solution, passivated nanoparticles, and 110 days old MF sample), S2P110 (peptized in 0.75 M perchloric acid solution, passivated nanoparticles, and 110 days old MF sample), and S2N110 (peptized in 0.75 M perchloric acid solution, non-passivated nanoparticles, and 110 days old MF sample).

The particle polydispersity profiles (average diameter and diameter dispersion) of the samples produced in this study were obtained using particle size histograms obtained from the transmission electron microscopy (TEM) micrographs. The particle size histograms were curve-fitted using the log-normal distribution function [4]:

$$P(D) = \frac{\exp\left[-0.5\sigma^{-2}\ln^2\left(\frac{D}{D_M}\right)\right]}{D_M\sigma\sqrt{2\pi}\exp\left[2\sigma^2\right]}, \quad (1)$$

where  $D$  is particle diameter,  $\sigma$  is the diameter dispersion, and  $D_M$  is the average diameter. The particle size parameters obtained from the TEM data are shown in Table 1.

**Table 1** Average diameter and diameter dispersion obtained from TEM micrographs of samples S1P20, S2P20, and the precursors (passivated and non-passivated precipitates).

Sample	$D_M$ (nm)	$\sigma$
S1P20	$7.22 \pm 0.20$	$0.38 \pm 0.02$
S2P20	$6.58 \pm 0.20$	$0.40 \pm 0.02$
passivated precipitate	$7.39 \pm 0.05$	$0.34 \pm 0.01$
non-passivated precipitate	$7.61 \pm 0.05$	$0.28 \pm 0.01$

Note from Table 1 that the passivation process slightly reduces the average particle diameter while increasing the size dispersion. Note also from Table 1 that there is a significant reduction on the average particle diameter when the nanoparticles are peptized in perchloric acid solutions. In addition, note that the higher the perchloric acid concentration the greater the average size reduction. Peptization also increases the size dispersion, as quoted in Table 1.

The static magnetic birefringence technique has been used for over three decades as a standard characterization technique for MF samples. Important information provided by the SMB data is nanoparticle aggregation, particle size polydispersity, field dependence of magnetic susceptibility, and the relative concentration of monomers, dimers, trimers, and higher magnetic structures [5–7]. In this study the field dependence of the SMB signal is used to draw conclusions about the differences and similarities of ionic magnetic fluids based on cobalt ferrite nanoparticles submitted or not to surface passivation, peptized under different pH values, and aged to 20 or 110 days after peptization.

The SMB experimental setup consists of a chopped laser beam ( $\lambda = 632$  nm) crossing perpendicularly the sample cell before illumination of the photodetector. The sample cell consists of a quartz-made flat sample holder attached to a double goniometer-like device that allows full angular rotation of both polarizer and analyzer. The sample cell was mounted in the gap of the electromagnet so that the laser beam and the external magnetic field are perpendicular to one another. The effective sample thickness ( $L$ ) was kept at 1 mm and the axes of the polarizer and analyzer were set perpendicular to each other [7]. The measurements were performed at room temperature. The model used to fit the SMB data is an extension of the model proposed by Xu and Ridler [6] that takes into account the magnetic permeability dependence of the field, and the presence of chain-like structures [7]. Besides considering the distribution function  $P(D)$  plus the cobalt ferrite bulk saturation magnetization ( $M_s = 450$  Oe), one can evaluate the birefringence signal ( $\Delta\bar{n}$ ) as:

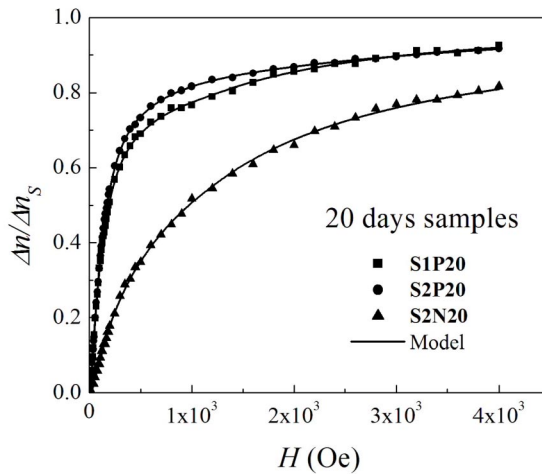
$$\Delta\bar{n}(H; D_M, \sigma_M, \bar{H}_Q, \sigma_Q) = K \frac{\int_0^\infty \left[ \sum_Q C_Q \Delta n_Q(H, D) \right] D^3 P(D) dD}{\int_0^\infty D^3 P(D) dD}, \quad (2)$$



with  $\Delta n_Q(H, D) = \left[ 1 - \frac{3}{\xi_Q} \coth(\xi_Q) + \frac{3}{\xi_Q^2} \right]$ . The integral in Eq. (2) is carried out over  $P(D)$ , whereas the summation takes into account the particle aggregation with  $C_Q$  (fraction of the magnetic structure containing  $Q$  single units) constrained by  $\sum_{Q=1}^Q C_Q = 1$ .

The SMB data were best fitted assuming monomers and dimers only (two types of dimers: A and B). Note that  $\xi_{MM} = (\pi/6)M_s D^3 H/kT$  accounts for monomers ( $Q = 1$ ) whereas  $\xi_{DM} = Q\xi_{MM}[1 + \beta C_{DM} F_{DM}(H)]$  describes the dimer contribution ( $Q = 2$ ).  $M_s$ ,  $k$ ,  $T$ , and  $\beta$  are the saturation magnetization, the Boltzmann constant, the absolute temperature, and a constant, respectively. The relative permeability ( $\mu_{rel}$ ) is given by  $\mu_{rel} = 1 + \beta C_Q F_Q(H)$ , where  $F_Q(H)$  is described by a log-normal distribution function defined through a mean field ( $\bar{H}_Q$ ) and a standard deviation ( $\sigma_Q$ ). In Eq. (2)  $K$  is a constant related to the refractive index of the suspending medium, the sample particle concentration ( $2.5 \times 10^{15}$  particle/cm<sup>3</sup>), and the average optical anisotropy factor of the monomer. The SMB fitting procedure was performed as follows: samples with polydispersity profile obtained from the TEM data (S1P20 and S2P20) were analyzed using the values of  $D_M$  and  $\sigma$  from TEM as fixed parameters. The precursor polydispersity profile parameters ( $D_M$  and  $\sigma$  from TEM) were used as starting parameters to fit the SMB data for the remaining samples (S1P110, S2P110, S2N20, and S2N110).

The normalized birefringence signal obtained from the ionic MF samples of the same age (20 days), but submitted to different chemical treatments is shown in Fig. 1. Note from Fig. 1 that passivated MF samples present birefringence saturation at lower fields when compared to non-passivated MF samples. This finding suggests a higher concentration of particle aggregation, as confirmed by the parameters obtained from the model used to fit the SMB data. Similar analyzes were performed for all MF samples aged to 110 days after peptization, with the corresponding parameters summarized in Table 2.

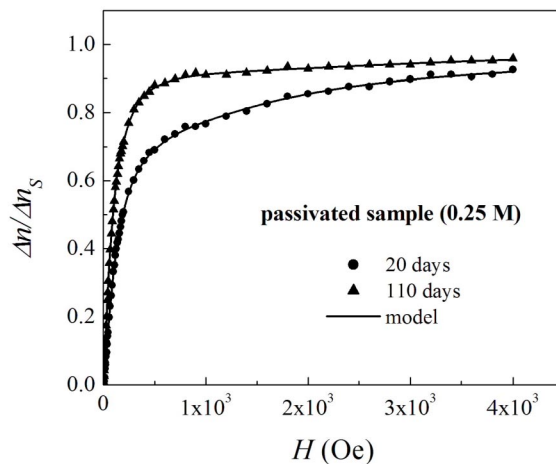


**Fig. 1** Normalized birefringence signal versus applied field for samples aged to 20 days. Symbols are experimental data whereas solid lines represent the best curve fitting using Eq. (2).

The aging effect is clearly shown in Fig. 2, with the birefringence signal saturating at lower fields for the 110-days MF sample compared to 20-days MF sample. The parameters summarized in Table 2 show an increment in the dimer fraction upon sample aging. Note that  $C_I + C_{2A} + C_{2B} = 1$ .

**Table 2** Average parameters obtained from the fitting of the SMB data using Eq. (2), for all samples investigated in this study.

Sample	$D_M$ (nm)	$\sigma$	$C_{2A}$ (%)	$C_{2B}$ (%)
S1P20	7.2	0.38	7.49	39.61
S2P20	6.5	0.39	4.94	66.23
S2N20	6.6	0.30	2.79	9.60
S1P110	7.2	0.41	12.68	87.32
S2P110	6.2	0.32	8.45	91.55
S2N110	6.6	0.30	6.49	52.08



**Fig. 2** Normalized birefringence signal versus applied field for samples aged to 20 and 110 days. Symbols are experimental data whereas solid lines represent the best curve fitting using Eq. (2).

**3 Conclusion** We conclude from this study that the passivation process works preventing corrosion and dissolution of the magnetic nanoparticles peptized as low-pH ionic magnetic fluid samples. However, the passivation protection capacity is limited and depends upon the acid concentration used in the peptization process.

**Acknowledgements** Financial support for this study was provided by the Brazilian agencies CNPq and FINETEC.

## References

- [1] R. Massart, IEEE Trans. Magn. **17**, 1247 (1981).
- [2] F.A. Tourinho, R. Franck, and R. Massart, J. Mater. Sci. **25**, 3249 (1990).
- [3] P.C. Morais, V.K. Garg, A.C. Oliveira, L.P. Silva, R.B. Azevedo, A.M.L. Silva, and E.C.D. Lima, J. Magn. Mater. **225**, 37 (2001).
- [4] L.M. Lacava, R.B. Azevedo, L.P. Silva, Z.G.M. Lacava, K. Skeff Neto, N. Buske, A.F. Bakuzis, and P.C. Morais, Appl. Phys. Lett. **77**, 1876 (2000).
- [5] P.C. Scholten, IEEE Trans. Magn. **16**, 221(1980).
- [6] M. Xu and P.J. Ridler, J. Appl. Phys. **82**, 326 (1997).
- [7] K. Skeff Neto, A.F. Bakuzis, P.C. Morais, A.R. Pereira, R.B. Azevedo, L.M. Lacava, and Z.G. Lacava, J. Appl. Phys. **89**, 3362 (2001).



# Particle–particle interaction in magnetic fluids: A static magnetic birefringence investigation

L. C. Figueiredo, P. P. Gravina, K. Skeff Neto, and P. C. Morais<sup>a)</sup>  
*Universidade de Brasília, Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, 70919-970,  
Brasília-DF, Brazil*

L. P. Silva and R. B. Azevedo  
*Universidade de Brasília, Instituto de Ciências Biológicas, Departamento de Genética e Morfologia,  
70910-900, Brasília-DF, Brazil*

M. Wagener  
*Fraunhofer-Institute for Manufacturing and Advanced Materials (IFAM), Wiener Str. 12,  
D-28359 Bremen, Germany*

N. Buske  
*Berlin Heart AG, Wiesenweg 10, D-12247, Germany*

(Presented on 15 November 2002)

Static magnetic birefringence (SMB) is used to investigate particle–particle interaction in iron-nitride-based MF samples. Particularly interesting are the SMB data at fields below 1 kG, where particle interaction plays a key role. The SMB data were curve fitted using the contribution of particle agglomerates plus the field dependence of the magnetic susceptibility associated with agglomerates. In addition to the peak susceptibility of the chainlike structures, the fitting procedure allows determination of the fraction of both isolated (8%) and chainlike (92%) particles. The mean particle diameter (12.3 nm) and the diameter dispersity (0.14) obtained from the transmission electron microscopy data are used to support the fitting of the SMB data. © 2003 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1555851]

## INTRODUCTION

Magnetic fluids<sup>1</sup> (MF's) are highly stable colloids containing magnetic nanoparticles dispersed in inorganic<sup>2</sup> or organic<sup>3</sup> solvents. Though a ferrite-based magnetic nanoparticle is the material used in the preparation of ordinary MF's, iron-nitride-based MF's have attracted a lot of attention as an excellent system to investigate the “liquid–gas” coexistence as well as the existence of a “ferromagnetic liquid phase.”<sup>4</sup> The stability of a MF is achieved through a combination of particle thermal motion and particle–particle repulsion, both working against van der Waals and magnetic dipole interactions that tend to stick particles together.<sup>5</sup> One approach for the production of stable MF's is to coat the particle surface with surfactants, once steric repulsion sets in when two particles approach each other. Magnetic fluids have many applications as a consequence of their reversible response to an applied magnetic field.<sup>6</sup> However, reversible response is highly dependent upon the sample characteristics plus the magnetic treatment.<sup>7</sup> It is well known that the application of an external magnetic field promotes orientation of pre-existing agglomerates or/and induces particle–chain formation.<sup>8</sup> Therefore, the induced magnetic texture and the time evolution of the magnetic texture of an MF sample have both fundamental and practical interest.

Different techniques, as for instance, high-resolution microscopy,<sup>9</sup> x-ray diffraction,<sup>10</sup> magnetization,<sup>11</sup> and static

magnetic birefringence,<sup>12</sup> allow size characterization of magnetic structures in MF samples. The particle size polydispersity profile is one of the most important characteristics of nanosized-based magnetic materials, for many magnetic properties are found to be size dependent. Though static magnetic birefringence (SMB) measurements have been traditionally used to probe the particle size polydispersity in MF samples, only recently have the low-field regime data (below 1 kG) and its influence upon the mean particle diameter ( $D$ ) and diameter dispersity ( $\sigma$ ) determination been understood.<sup>13</sup> In this study, we show that inclusion of chainlike formation (dimer, trimer, and longer magnetic structures) and the field dependence of the magnetic susceptibility account for details of the SMB data in iron-nitride-based MF's. Such an approach allows, for instance, the use of the particle size polydispersity profile obtained from the transmission electron microscopy (TEM) data to investigate magnetic chainlike structures in MF's and its influence upon the static birefringence signal.

## EXPERIMENT

Synthesis of iron-nitride-based nanoparticles has been performed by thermolysis of iron pentacarbonyl. The synthesized nanoparticles can be peptized in a petroleum-based medium to produce stable MF samples. In short, the nanoparticle synthesis was performed in a dry nitrogen cleansed 500 cm<sup>3</sup> flask with the reaction medium stirring at 400 min<sup>-1</sup>. The 0.5 l flask was filled with 60 g of petroleum (195 °C b.p.) and 10 g of polyisobutylene succinimid (1300 m.w.).

<sup>a)</sup> Author to whom correspondence should be addressed; electronic mail: pcmor@unb.br

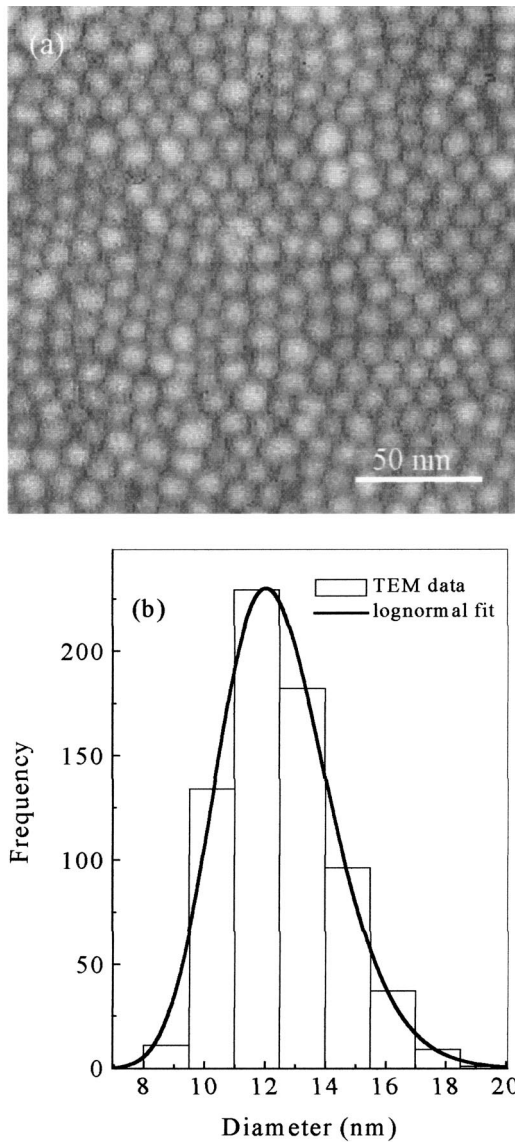


FIG. 1. (a) Typical TEM picture obtained from the iron-nitride nanoparticles and (b) the particle size histogram obtained from the TEM data.

Ammonia gas was rinsed through the reaction medium at 400 cm<sup>3</sup>/min while freshly distilled iron pentacarbonyl was added drop by drop. The reaction temperature was increased to 90 °C and held there for about 1 h. During this first hour, running time nonmagnetic intermediate nanoparticles were produced. The reaction medium was then heated to 180 °C and maintained there for one extra hour, after which a stable black magnetic colloidal suspension was obtained. The TEM system used to characterize the iron-nitride nanoparticle was the JEOL 100CXII system. An MF sample containing  $5 \times 10^{14}$  particle/cm<sup>3</sup> was investigated at room temperature using SMB measurements. The SMB experimental setup consists of a chopped laser beam (632 nm) crossing perpendicularly the sample cell before illumination of the photodetector takes place. The sample cell consists of a double goniometer-like device that allows full angular rotation of both polarizer and analyzer and it is mounted in the gap of an electromagnetic in such a way that the laser beam and the external magnetic field are perpendicular to one another.<sup>13</sup>

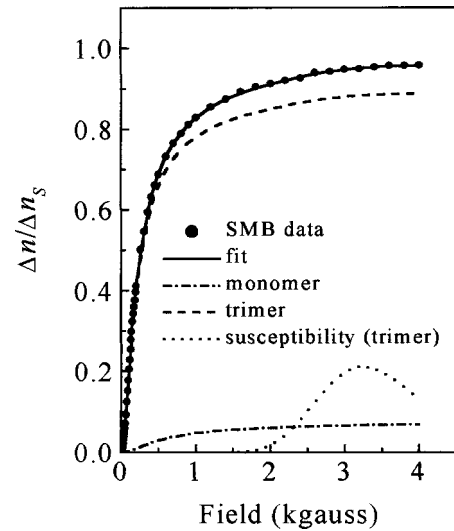


FIG. 2. Field dependence of the normalized static magnetic birefringence. The solid line going through the full circles represents the best fit of the data according to the model described by Eq. (1).

## DISCUSSION

Figure 1(a) shows a detail of the TEM picture of the iron-nitride nanoparticles, from where the particle size polydispersity was taken. Figure 1(b) shows the particle size histogram obtained from the TEM data. The solid line in Fig. 1(b) represents the best fit of the particle size histogram using the lognormal distribution function  $P(D) = A \times \exp[-\ln^2(D/D_m)/2\sigma^2]$ ,<sup>14</sup> with  $A = \exp(-2\sigma^2)/D_m\sigma(2\pi)^{1/2}$ ,  $D_m = 12.3 \pm 0.1$  nm, and  $\sigma = 0.14 \pm 0.01$ .

The full circles in Fig. 2 represent the field ( $H$ ) dependence of the normalized birefringence data ( $\Delta\bar{n} = \Delta n/\Delta n_s$ ), whereas the solid line going through the points represents the best fit according to the model proposed in Ref. 13. In the description of  $\Delta\bar{n}$ , the model includes the field dependence of the magnetic permeability of chainlike magnetic structures (dimers, trimers, etc.) and the distribution function [ $P(D)$ ]:

$$\Delta\bar{n}(H) = B \frac{\int_0^\infty [\sum_Q C_Q \Delta n_Q(H, D)] D^3 P(D) dD}{\int_0^\infty D^3 P(D) dD}, \quad (1)$$

with  $\Delta n_Q(H, D) = 1 - (3/\xi_Q) \coth(\xi_Q) + (3/\xi_Q^2)$ . The integrals in Eq. (1) are carried out over  $P(D)$ , whereas the summation takes into account the particle agglomeration with  $C_Q$  (fraction of magnetic structure  $Q$ ) constrained by  $\sum_{Q=1}^Q C_Q = 1$ . The SMB curve shown in Fig. 2 was best fitted assuming the presence of monomers ( $Q=1$ ) and trimers ( $Q=3$ ).  $\xi_1 = (\pi/6) M_s D^3 H/kT$  accounts for monomer whereas  $\xi_3 = Q \xi_1 [1 + \beta C_3 F_3(H; H_3, \sigma_3)]$  describes the trimer contribution.  $1 + \beta C_Q F_Q(H; H_Q, \sigma_Q)$  is related to the rotational magnetic permeability and  $F_Q(H; H_Q, \sigma_Q)$  is the lognormal distribution function associated to chainlike structures ( $Q > 1$ ), defined by the mean field ( $H_Q$ ) and by the standard deviation ( $\sigma_Q$ ).<sup>15</sup>  $M_s$ ,  $k$ ,  $T$ , and  $\beta$  are the magnetite saturation magnetization, the Boltzmann constant, the absolute temperature, and a constant, respectively. In Eq. (1),  $B$  is a constant related to the refractive index of the suspending medium, the number of particles, and the average optical anisotropy factor of the monomer. Notice the excellent

agreement between the experimental data and the fitting. The monomer (8%) and trimer (92%) contributions to the SMB signal are represented by the dashed–dotted line and dashed line, respectively (see Fig. 2). The field dependence of the magnetic susceptibility related to the trimer fraction, as obtained from the fitting of the SMB data, is represented by the dotted line in Fig. 2. Note the typical susceptibility bell-shaped curve ( $H_3=3241$  G) associated with ferrite-based materials, as described in literature.<sup>16</sup>

## CONCLUSION

In conclusion, a hydrocarbon-based MF sample containing iron-nitride magnetic nanoparticles ( $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ) was investigated using room-temperature static magnetic birefringence measurements. The high- and the low-field magnetic birefringence data are well explained as long as both the field dependence of the magnetic susceptibility and trimer formation are included in the birefringence model picture. The sample polydispersity parameters obtained from the TEM micrographs have been used to fit the static magnetic birefringence data. Finally, the unusual high concentration of trimer instead of dimer, even in a relatively diluted magnetic fluid sample, may shine some light upon the existence of a ferromagnetic liquid phase reported for iron-nitride-based magnetic fluids. Such an unusual behavior deserves more investigation to be understood on a simple physical basis.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the financial support of the Brazilian agencies FINATEC, CTPETRO, and CNPq.

- <sup>1</sup>M. I. Shliomis and Y. L. Raikher, *IEEE Trans. Magn.* **16**, 237 (1980).
- <sup>2</sup>P. C. Morais, V. K. Garg, A. C. Oliveira, L. P. Silva, R. B. Azevedo, A. M. L. Silva, and E. C. D. Lima, *J. Magn. Magn. Mater.* **225**, 37 (2001).
- <sup>3</sup>R. E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics* (Cambridge University Press, New York, 1985).
- <sup>4</sup>H. Mamiya, I. Nakatani, and T. Furubayashi, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 6106 (2000).
- <sup>5</sup>N. Buske, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **95**, 175 (1994).
- <sup>6</sup>B. M. Berkovsky, V. F. Medvedev, and M. S. Krakov, *Magnetic Fluids—Engineering Applications* (Oxford University Press, Oxford, 1993).
- <sup>7</sup>K. Skeff Neto, A. F. Bakuzis, and P. C. Morais, *J. Magn. Magn. Mater.* **226**, 1893 (2001).
- <sup>8</sup>Y. T. Pan, C. W. Du, X. D. Liu, Z. F. Li, and R. Birngruber, *J. Appl. Phys.* **73**, 6142 (1993).
- <sup>9</sup>B. M. Lacava, R. B. Azevedo, L. P. Silva, Z. G. M. Lacava, K. Skeff Neto, N. Buske, A. F. Bakuzis, and P. C. Morais, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1876 (2000).
- <sup>10</sup>P. C. Morais, E. C. D. Lima, D. Rabelo, A. C. Reis, and F. Pelegrini, *IEEE Trans. Magn.* **36**, 3038 (2000).
- <sup>11</sup>P. C. Morais, B. M. Lacava, A. F. Bakuzis, L. M. Lacava, L. P. Silva, R. B. Azevedo, Z. G. M. Lacava, N. Buske, W. C. Nunes, and M. A. Novak, *J. Magn. Magn. Mater.* **226**, 1899 (2001).
- <sup>12</sup>S. R. Wilson, P. J. Ridler, and B. R. Jennings, *J. Phys. D* **29**, 885 (1996).
- <sup>13</sup>K. Skeff Neto, A. F. Bakuzis, P. C. Morais, A. R. Pereira, R. B. Azevedo, L. M. Lacava, and Z. G. M. Lacava, *J. Appl. Phys.* **89**, 3362 (2001).
- <sup>14</sup>B. Payet, D. Vincent, L. Delaunay, and G. Noyel, *J. Magn. Magn. Mater.* **186**, 168 (1998).
- <sup>15</sup>C. Papisoi Jr., *J. Magn. Magn. Mater.* **195**, 708 (1999).
- <sup>16</sup>A. S. Boxer, J. F. Ollom, and R. F. Rauchmiller, *Handbook of Microwave Ferrite Materials* (Academic, New York, 1965).

# Cadmium–Ferrite-Based Magnetic Fluid: Birefringence and Transmission Electron Microscopy Investigation

P. C. Morais, *Member, IEEE*, O. Silva, P. P. Gravina, L. C. Figueiredo, E. C. D. Lima, L. P. Silva, R. B. Azevedo, and K. Skeff Neto

**Abstract**—In this paper, a new hydrocarbon-based magnetic fluid containing  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles was investigated using static magnetic birefringence (SMB) and transmission electron microscopy. Inclusion of the dependence of the birefringence signal upon both the magnetic permeability and the formation of chain-like structures yields excellent agreement between the SMB data and the model used to fit them.

**Index Terms**—Birefringence, cadmium ferrite, chain-like structures, magnetic fluid (MF), permeability.

## I. INTRODUCTION

MAGNETIC fluids (MFs) [1] are stable colloidal suspensions composed of magnetic nanoparticles dispersed in inorganic [2] or organic [3] liquid carriers. Cubic ferrites, with the general formula  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ , etc), are the most frequently used magnetic nanoparticles in MF preparation. One approach for the production of stable MF samples is to coat the nanoparticle surface with surfactants, once steric repulsion sets in when two particles approach each other [4]. Colloidal stability in ionic MFs, however, depends upon the equilibrium between particle thermal motion, surface charge density, and dipolar interaction. Magnetic fluids have a wide variety of technological applications as a consequence of their reversible response to applied magnetic fields [5]. In particular, the use of MFs in optical modulators requires a combination of two main properties; high values of birefringence at saturation and optical transparency at high particle concentration. Though the first requirement has been achieved by a large variety of MF samples the second point has not been yet successfully accomplished. Therefore, the search for new material that meets such specifications has not only impact upon fundamental aspects of material science but also important consequences from the technological point of view.

Manuscript received December 30, 2002. This work was supported in part by the Brazilian agencies CNPq and FINATEC.

P. C. Morais, P. P. Gravina, L. C. Figueiredo, and K. S. Neto are with Universidade de Brasília, Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, 70919-970 Brasília-DF, Brazil (e-mail: pcmor@unb.br).

O. Silva is with Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física, 74001-970 Goiânia-GO, Brazil.

E. C. D. Lima is with Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química, 74001-970 Goiânia-GO, Brazil.

L. P. Silva and R. B. Azevedo are with Universidade de Brasília, Instituto de Ciências Biológicas, Departamento de Genética e Morfologia, 70910-900 Brasília-DF, Brazil.

Digital Object Identifier 10.1109/TMAG.2003.815537

Static magnetic birefringence (SMB) [6] and transmission electron microscopy (TEM) [7] are traditional techniques used to characterize MFs. Most of the physical properties of MFs are highly dependent upon the particle size polydispersity profile, which is conveniently and directly obtained by TEM. SMB provides very useful information regarding important aspects of MF samples, for instance birefringence at saturation, particle-chain formation, and magnetic susceptibility [8]. An extremely important connection between the two techniques (SMB and TEM) is the particle size dependence of the birefringence signal [7]. More important, however, is the knowledge of the mesoscopic structure (particle-chain formation) of MFs under the action of applied magnetic fields. This is accomplished by using the particle size polydispersity profile, obtained from the TEM data, as initial input to fit the SMB data.

In this paper, a new hydrocarbon-based MF sample containing cadmium ferrite ( $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ ) nanoparticles surface-coated with oleic acid is investigated using SMB and TEM. In contrast to all MF samples based on spinel ferrite nanoparticles this new MF sample (pale red in color) is relatively transparent at particle concentration in the range of  $10^{16}$  to  $10^{17}$  particle/ $\text{cm}^3$ . From eye inspection the 1 mm-thick film of the  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ -based MF sample at  $1 \times 10^{17}$  particle/ $\text{cm}^3$  is much more transparent than the 1-mm-thick film (similar particle size distribution, same coating layer, and same carrying fluid) of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -based MF sample. Further, the saturation birefringence is at least one order of magnitude higher than any other MF sample analyzed in our laboratory. These two points are extremely interesting, making the cadmium ferrite-based MF an exceptional candidate for applications in optical devices. Finally, it should be stressed that inclusion of field-induced particle-chain formation and the field-dependence of the magnetic permeability account for details (e.g., the rate at which the birefringence signal rises as a function of the magnetic field, in the low-field regime) of the SMB data of the surface-coated MF sample in hydrocarbon carrier media and allow determination of the magnetic structures (agglomerates) in the sample under investigation [9].

## II. EXPERIMENTAL DATA AND DISCUSSION

Standard chemical condensation reaction was used to synthesize  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles [2]. The obtained nanoparticles were further treated with oleic acid and peptized in

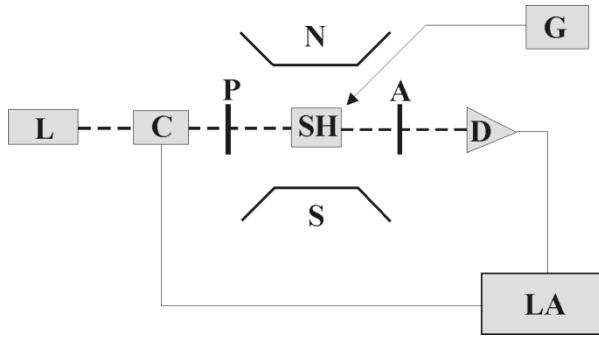


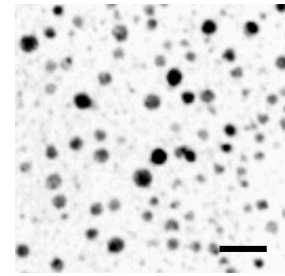
Fig. 1. Schematic representation of the SMB experimental set up (L: laser, C: chopper, P: polarizer, A: analyzer, SH: sample holder, D: detector, G: gaussmeter, LA: lock-in amplifier, and N/S: electromagnet).

cyclohexane to produce the MF sample containing about  $1.7 \times 10^{17}$  particle/cm<sup>3</sup>. The stock sample was diluted with cyclohexane down to  $1 \times 10^{17}$  particle/cm<sup>3</sup>, in order to perform the SMB measurements. The SMB experimental set up consists of a chopped laser beam (632 nm) crossing perpendicularly the sample cell (1-mm-thick optical path) before illumination of the photodetector takes place. The sample cell consists of a double goniometer-like device that allows full angular rotation of both polarizer and analyzer and it is mounted in the gap of an electromagnet in such a way that the laser beam and the external magnetic field are perpendicular to one another [8]. A schematic representation of the SMB experimental set up is shown in Fig. 1. The TEM micrographs were recorded using a commercial Jeol 100CXII system. A drop of the MF sample containing about  $10^{12}$  particle/cm<sup>3</sup> was deposited on the sample holder (a 300 mesh copper grid covered with formvar) and dried at room temperature in ambient air before the TEM pictures were taken.

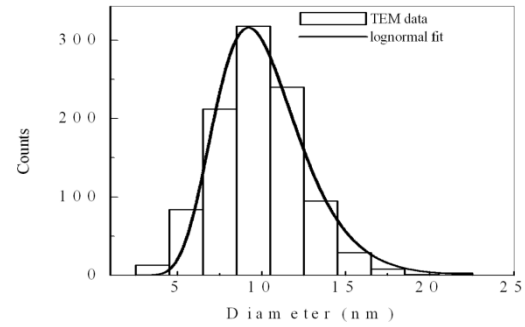
Fig. 2(a) shows a representative TEM picture of the CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles whereas Fig. 2(b) shows the particle size histogram obtained from the TEM data. The solid line in Fig. 2(b) is the best fit of the particle size histogram using the lognormal distribution function  $P(D) = A \exp[-\ln^2(D/D_m)/2\sigma^2]$ . The normalization factor is  $A = \exp(-2\sigma^2)/D_m\sigma(2\pi)^{1/2}$  with  $D_m = 9.2$  nm and  $\sigma = 0.29$ . Square symbols in Fig. 3 represent the normalized birefringence data ( $\Delta\bar{n} = \Delta n/\Delta n_s$ ), whereas the solid line represents the best fit according to (1). In the description of  $\Delta\bar{n}$ , the model includes the field dependence of the magnetic permeability of chain-like structures and the lognormal distribution function ( $P(D)$ ) [8]

$$\Delta\bar{n}(H) = B \frac{\int_0^\infty \left[ \sum_Q C_Q \Delta n_Q(H, D) \right] D^3 P(D) dD}{\int_0^\infty D^3 P(D) dD} \quad (1)$$

with  $\Delta n_Q(H, D) = 1 - (3/\xi_Q) \coth(\xi_Q) + (3/\xi_Q^2)$ . The integral in (1) is carried out over  $P(D)$  whereas the summation takes into account the particle-chain formation with  $C_Q$  (fraction of the structure containing  $Q$  nanoparticles) constrained by  $\sum_{Q=1}^N C_Q = 1$ . The SMB curve shown in Fig. 3 was best fitted for shorter chain-like structures ( $Q = 2$ ) and longer chain-like structures ( $Q = 4$ ), though  $Q$  run up to



(a)



(b)

Fig. 2. (a) Representative TEM micrograph of the CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. The solid bar is 40-nm long. (b) Particle size histogram obtained from the TEM micrograph. Solid line represents the best curve fitting according to the lognormal function  $P(D)$ .

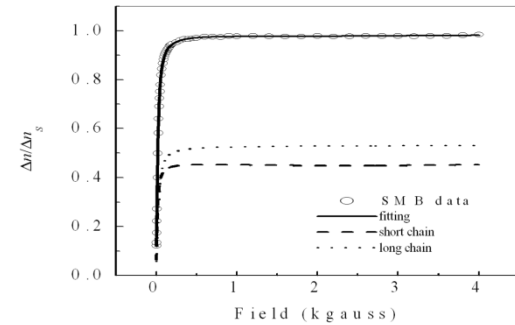


Fig. 3. Normalized static birefringence versus applied field. Open symbols represent the experimental data whereas solid line represents the best fit according to (1). The dotted and dashed lines represent the contribution of dimers and tetramers, respectively.

$N = 6$ .  $\xi_Q = Q\xi_1[1 + \beta C_Q F_Q(H; H_Q, \sigma_Q)]$  accounts for chain-like structures, where  $\xi_1 = (\pi/6)M_s D^3 H/kT$ . Note that  $[1 + \beta C_Q F_Q(H; H_Q, \sigma_Q)]$  is related to the rotational magnetic permeability and  $F_Q(H; H_Q, \sigma_Q)$  is the lognormal distribution function associated to chain-like structures ( $Q > 1$ ), defined by the mean field ( $H_Q$ ) and by the standard deviation ( $\sigma_Q$ ) [8].  $M_s$  is the saturation magnetization,  $D$  is the particle diameter,  $k$  is the Boltzmann constant,  $T$  is the absolute temperature, and  $\beta$  is a constant. In (1),  $B$  is a constant related to the refractive index of the suspending medium, the number of particles, and the average optical anisotropy factor of the monomer.

Notice in Fig. 3 the excellent agreement between the experimental data and the fitting. Contributions to the SMB signal due to tetramers (90.4%) and dimers (9.6%) are represented by the dashed and dotted lines, respectively. The fitting procedure used to analyze the birefringence data took into account the contribution due to monomers, dimers, trimers, tetramers, pentamers,

and hexamers. We found from the fitting procedure the coefficients  $C_1$ ,  $C_3$ ,  $C_5$ , and  $C_6$  nearly equal to zero. Note that the values of  $D_m = 9.2$  nm (the particle diameter related to the lognormal distribution peak-value) and  $\sigma = 0.29$  (standard deviation), obtained from the fitting of the TEM data, were used as input values to fit the SMB data. In the SMB fitting procedure  $D_m$  and  $\sigma$  are allowed to vary. Nevertheless, we found little discrepancies between the  $D_m$  and  $\sigma$  values obtained from the fitting of the TEM and SMB data. This could be an indication of a negligible contribution of a nonmagnetic layer at the nanoparticle surface.

The presence of dimers ( $C_2 = 9.6\%$ ) and tetramers ( $C_4 = 90.4\%$ ) only, as indicated by the analysis of the SMB data using (1), deserves a further comment. First, we should mention that the picture of fanning-coupled dimers has been successfully used to explain zero-field birefringence in magnetic fluid samples [10]. It is possible that the sample we analyzed in this study presents dimers at zero-field. Further, due to the high nanoparticle concentration ( $1 \times 10^{17}$  particle/cm<sup>3</sup>) it is possible that dimers do occur at high concentration. Therefore, upon magnetic field application, dimers may couple together to built mostly tetramers. Experiments are presently being carried out to investigate these points and will be discussed in a forthcoming publication.

### III. CONCLUSION

The hydrocarbon-based magnetic fluid sample containing CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-coated magnetic nanoparticles was investigated at room temperature using SMB measurements. The birefringence curve is well explained as long as the particle size polydispersity parameters, field-dependence of the magnetic permeability, and chain-like formation are included in the birefringence model picture, as described in (1). Once these aspects are included, excellent agreement between the SMB data and the model described by (1) is obtained. However, differently from previous investigations [7]–[9] no relevant contribution due to monomers ( $Q = 1$ ) was observed from the fitting of the static magnetic birefringence data shown in Fig. 3.

The SMB data is dominated by chains of magnetic nanoparticles, including dimers and tetramers. Finally, compared to all magnetic fluid samples analyzed in our group the birefringence value at saturation we found in the cadmium-ferrite-based magnetic fluid sample is at least one order of magnitude higher. The huge aspect ratio of tetramers (about four) combined with both the high tetramer fraction we found from the SMB fitting procedure (90.4%) and the nanoparticle concentration around  $10^{17}$  particle/cm<sup>3</sup> may support the abnormally high value of the saturation birefringence we found. In addition, cadmium-ferrite-based magnetic fluid samples containing particle concentration in the  $10^{17}$  cm<sup>-3</sup>-range is relatively transparent to visible light. Therefore, combination of these two properties, namely, high birefringence values at saturation and optical transparency make this sample a promising candidate for optical applications.

### REFERENCES

- [1] M. I. Shliomis and Y. L. Raikher, "Experimental investigations of magnetic fluids," *IEEE Trans. Magn.*, vol. MAG-16, pp. 237–250, Mar. 1980.
- [2] P. C. Morais *et al.*, "Synthesis and characterization of cobalt ferrite-based ionic ferrofluids: A nanoparticle size control approach," *J. Magn. Mater.*, vol. 225, pp. 37–40, 2001.
- [3] R. Müller, R. Hiergeist, H. Steinmetz, N. Ayoub, M. Fujisaki, and W. Schüppel, "Barium hexaferrite ferrofluids – Preparation and physical properties," *J. Magn. Mater.*, vol. 201, pp. 34–37, 1999.
- [4] N. Buske, "Application of magnetite sols in environmental technology," *Progr. Colloid Polym. Sci.*, vol. 95, pp. 175–180, 1994.
- [5] B. M. Berkovsky, V. F. Medvedev, and M. S. Krakov, *Magnetic Fluids-Engineering Applications*. Oxford, U.K.: Oxford Univ. Press, 1993.
- [6] S. R. Wilson, P. J. Ridler, and B. R. Jennings, "Magnetic birefringence particle size distribution," *J. Phys. D*, vol. 29, pp. 885–888, 1996.
- [7] B. M. Lacava *et al.*, "Particle sizing of magnetite-based magnetic fluid using atomic force microscopy: A comparative study with electron microscopy and birefringence," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, pp. 1876–1878, 2000.
- [8] K. S. Neto *et al.*, "The influence of aggregates and relative permeability on the magnetic birefringence in ionic magnetic fluids," *J. Appl. Phys.*, vol. 89, pp. 3362–3369, 2001.
- [9] A. R. Pereira *et al.*, "Magnetic birefringence in copper and zinc ferrite-based ionic magnetic fluids," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 37, pp. 2657–2659, July 2001.
- [10] A. F. Bakuzis *et al.*, "Zero-field birefringence in magnetic fluids: Temperature, particle size and concentration dependence," *J. Appl. Phys.*, vol. 87, pp. 2497–2502, 2000.





ELSEVIER

Journal of Magnetism and Magnetic Materials 252 (2002) 393–395

**J**ournal of  
**M**agnetism  
**and**  
**M**agnetic  
**materials**

www.elsevier.com/locate/jmmm

## Biocompatible magnetic fluids: a comparative birefringence investigation

P.P. Gravina<sup>a</sup>, J.S. Santos<sup>a</sup>, L.C. Figueiredo<sup>a</sup>, K. Skeff Neto<sup>a,b</sup>, M.F. Da Silva<sup>a</sup>,  
N. Buske<sup>c</sup>, C. Gansau<sup>c</sup>, P.C. Morais<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Universidade de Brasília, Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, 70919-970 Brasília-DF, Brazil

<sup>b</sup> FINATEC, 70910-900 Brasília-DF, Brazil

<sup>c</sup> Berlin Heart AG, Wiesenweg 10, D-12247 Berlin, Germany

### Abstract

The static magnetic birefringence (SMB) of magnetite-based magnetic fluids coated with dextran and dimercaptosuccinic acid was investigated using the recent model proposed by Skeff Neto et al. (J. Appl. Phys. 89 (2001) 3362). The SMB data of samples presenting particle concentration around  $1.2 \times 10^{16}$  particle/cm<sup>3</sup> were successfully described. The particle size distribution obtained from the fit of the SMB data was discussed in comparison with the data obtained from transmission electron microscopy.

© 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

*Keywords:* Birefringence; Domains; Micromagnetism; Magnetic fluids; Magnetite; Permeability

In biocompatible magnetic fluids (BMFs) electrostatic plus steric repulsion may work together against colloidal instability. The most striking aspect of BMFs is the possibility that colloidal stability may be achieved at physiological pH and salinity. Adding non-toxicity to these features (pH and salinity), one has the basic ingredients of BMFs [1,2]. Biological specificity may be brought into BMFs, once a wide variety of bioactive molecules can be used to perform an extra coating on top of the first coating layer (pre-coating) of the magnetic nanoparticle [3]. Separation and purification of cells [4], drug delivery systems [5], contrast agents for magnetic resonance imaging [6], and hyperthermia of biological tissues applied to tumor therapy [7] are just a few examples of the many possibilities of applications of BMFs in biology and medical diagnosis and therapy. In hyperthermia, for instance, one seeks to achieve the highest magnetic response due to an applied modulation field, which in turn depends upon the magnetic susceptibility and magnetic moment of the existing magnetic structure.

Zero-field birefringence [8,9] as well as static magnetic birefringence (SMB) have been proved to be excellent tools in the investigation of the relative frequency of distinct magnetic structures in magnetic fluids. As long as the description of the SMB signal includes agglomerates and the particle size polydispersity, the field dependence of the magnetic susceptibility and the relative frequencies of monomer, dimer, trimer, and higher magnetic structures are obtained [10].

Magnetite nanoparticles used in this study were obtained by chemical co-precipitation of Fe (II) and Fe (III) ions in alkaline medium. After precipitation, the magnetite nanoparticle was surface-coated with two molecular agents, namely, dextran and dimercaptosuccinic acid (DMSA), respectively samples A and B, to produce stable BMF samples at physiological pH and salinity. BMF samples containing about  $1.2 \times 10^{16}$  particle/cm<sup>3</sup> were used to perform the SMB measurements. Room temperature SMB data were obtained through the usual lock-in detection technique. The experimental setup consists of a chopped laser beam (632 nm) crossing perpendicularly the sample cell before illuminating the photodetector. The sample cell consists of a double goniometer-like device that allows full

\*Corresponding author. Fax: +55-61-273655.

E-mail address: pcmor@unb.br (P.C. Morais).

angular rotation of both polarizer and analyzer and it is mounted in the gap of an electromagnet in such a way that the laser beam and the external magnetic field are perpendicular to one another [11].

Figs. 1(a) and (b) show the SMB data of samples A and B, respectively. Symbols represent experimental data while solid lines represent the best fit according to the model proposed in Ref. [10]. The model used to fit the SMB data is an extension of the model proposed by Xu and Ridler [12]. The extension of the Xu and Ridler model includes the field dependence of the magnetic permeability of the chainlike magnetic structures (dimers for instance). Shortly, the SMB signal ( $\Delta\bar{n}$ ) description includes the diameter ( $D$ ) lognormal distribution function,  $P(D)$ , plus the magnetization associated to monomer and dimer, i.e.:

$$\Delta\bar{n}(H; \bar{D}_B, \sigma_B, \bar{H}_Q, \sigma_Q) = A \frac{\int_0^\infty \left[ \sum_Q C_Q \Delta n_Q(H, D) D^3 P(D) dD \right]}{\int_0^\infty D^3 P(D) dD} \quad (1)$$

with

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

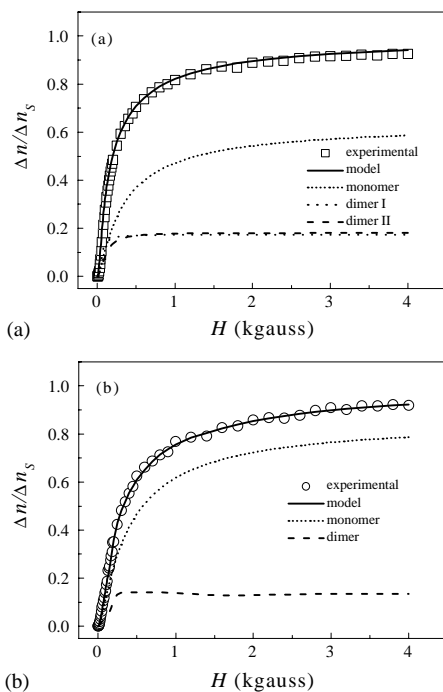


Fig. 1. Field dependence of the normalized SMB of (a) sample A and (b) sample B. Symbols are experimental data while solid lines are the best fit using Eq. (1). Broken lines represent the contributions from monomers and dimers.

The integral in Eq. (1) is carried out over  $P(D)$ , defined through a mean particle diameter ( $\bar{D}_B$ ) and a standard deviation ( $\sigma_B$ ), while the summation takes into account the particle aggregation with  $C_Q$  (fraction of magnetic structure  $Q$ ) constrained by  $\sum_{Q=1}^{\infty} C_Q = 1$ .

The SMB data shown in Figs. 1(a) and (b) were best fitted assuming the presence of *monomers* (MM) and *dimers* (DM).  $\xi_{MM} = (\pi/6)M_s D^3 H/kT$  accounts for monomer ( $Q = 1$ ), while  $\xi_{DM} = Q\xi_{MM}[1 + \beta C_{DM} F_{DM}(H)]$  describes the dimer contribution ( $Q = 2$ ).  $M_s$ ,  $k$ ,  $T$ , and  $\beta$  are the saturation magnetization, the Boltzmann constant, the absolute temperature, and a constant, respectively. Note that the relative permeability ( $\mu_{rel}$ ) is given by  $\mu_{rel} = 1 + \beta C_Q F_Q(H)$ , where  $F_Q(H)$  is the lognormal distribution function defined by a mean field ( $\bar{H}_Q$ ) and a standard deviation ( $\sigma_Q$ ) [13]. In Eq. (1)  $A$  is a constant related to the refractive index of the suspending medium, the number of particles, and the average optical anisotropy factor of the monomer.

Table 1 summarizes the main parameters obtained from the fit of the experimental data. Four aspects related to the data shown in Table 1 will be highlighted in what follows. First, the particle size polydispersity parameters obtained from the fitting of the SMB data ( $\bar{D}_B = 9.4(9.4)$  nm and  $\sigma_B = 0.29(0.27)$ ) are slightly different from the parameters obtained from the transmission electron microscopy (TEM) data ( $\bar{D}_T = 9.4$  nm and  $\sigma_T = 0.32$ ), as reported in Ref. [11]. The narrowing of the standard deviation  $\sigma_B = 0.29(0.27)$  compared to  $\sigma_T = 0.32$  has been attributed to the presence of small particles that do not make any contribution to the SMB signal [11]. Second, sample A has about 27% less monomers than sample B, though the core magnetite is the same. The difference would be explained based on the particle–particle interaction through the coating layer. While the dextran coating BMF (sample A) allows particle–particle interaction via hydrogen bonding, the DMSA coating BMF (sample B) may not. In other words, dimer formation is expected to be much more favorable in sample A than in sample B, as shown from the fitting of the SMB data (see Table 1).

Table 1

Some of the most relevant parameters obtained from the fit of the SMB data according to the model described by Eq. (1)

	Sample A	Sample B
$\bar{D}_B$ (nm)	9.4	9.4
$\sigma_B$	0.29	0.27
$C_1$	0.63	0.86
$C_2^I$	0.18	—
$C_2^{II}$	0.19	0.14
$\bar{H}_2^I$ (G)	277	—
$\bar{H}_2^{II}$ (G)	670	475



Thus, the occurrence of two types of dimers (fanning and coherent) in sample A against just one type of dimer in sample B is straightforward. Finally, the relative permeability ( $\mu_{rel}$ ) associated to samples A and B peak at quite different values. While permeability in sample A peaks at two extreme values (277 and 670 G), permeability in sample B peaks at an intermediate value (475 G). Location of the permeability peak would be important in the design of magnetohyperthermia systems, once heat-generation could be enhanced for field modulation around permeability peaks.

In summary, the model presented in this study to analyze the SMB data, including the field dependence of the magnetic permeability, the particle size polydispersity, and the presence of monomers/dimers, was successfully used to explain the data obtained from BMF samples.

This work was partially supported by the Brazilian agencies FAP-DF, CNPq, FINATEC, and CAPES.

## References

- [1] Z.G.M. Lacava, R.B. Azevedo, L.M. Lacava, E.V. Martins, V.A.P. Garcia, C.A. Rébola, A.P.C. Lemos, M.H. Sousa, F.A. Tourinho, P.C. Morais, M.F. Da Silva, *J. Magn. Magn. Mater.* 194 (1999) 90.
- [2] Z.G.M. Lacava, R.B. Azevedo, E.V. Martins, L.M. Lacava, M.L.L. Freitas, V.A.P. Garcia, C.A. Rébola, A.P.C. Lemos, M.H. Sousa, F.A. Tourinho, M.F. Da Silva, P.C. Morais, *J. Magn. Magn. Mater.* 201 (1999) 431.
- [3] A. Halbreich, J. Roger, J.N. Pons, M.F. Da Silva, E. Hasmonay, M. Roudier, M. Boynard, C. Sestier, A. Amri, D. Geldweth, B. Fertil, J.C. Bacri, D. Sabolovic, in: W. Schutt, J. Teller, U. Häfeli, M. Zborowski (Eds.), *Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers*, Plenum Press, New York, 1997, p. 399.
- [4] P. Hermetin, R. Doenges, V. Franssen, C. Bieva, F.J.V. Bruggen, *Bioconjugate Chem.* 1 (1990) 411.
- [5] A. Kuznetsov, V.I. Filippov, O.A. Kuznetsov, V.G. Gerlivanov, E.K. Dobrinsky, S.I. Malashin, *J. Magn. Magn. Mater.* 194 (1999) 22.
- [6] C.W. Jung, J.M. Rogers, E.V. Groman, *J. Magn. Magn. Mater.* 194 (1999) 210.
- [7] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fhlingm, H. Felix, *J. Magn. Magn. Mater.* 201 (1999) 413.
- [8] A.F. Bakuzis, M.F. da Silva, P.C. Morais, K. Skeff Neto, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 2307.
- [9] A.F. Bakuzis, M.F. da Silva, P.C. Morais, L.S.F. Olavo, K. Skeff Neto, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 2497.
- [10] K. Skeff Neto, A.F. Bakuzis, P.C. Morais, A.R. Pereira, R.B. Azevedo, L.M. Lacava, Z.G.M. Lacava, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 3362.
- [11] B.M. Lacava, R.B. Azevedo, L.P. Silva, Z.G.M. Lacava, K. Skeff Neto, N. Buske, A.F. Bakuzis, P.C. Morais, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 1876.
- [12] M. Xu, P.J. Ridler, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 326.
- [13] C. Papusoi Jr., *J. Magn. Magn. Mater.* 195 (1999) 708.



## Birefringence and transmission electron microscopy of monolayer and bilayer magnetoliposomes

P.C. Morais<sup>a,\*</sup>, K. Skeff Neto<sup>a,b</sup>, P.P. Gravina<sup>a</sup>, L.C. Figueiredo<sup>a</sup>, M.F. Da Silva<sup>a</sup>, Z.G.M. Lacava<sup>c</sup>, R.B. Azevedo<sup>c</sup>, L.P. Silva<sup>c</sup>, M. De Cuyper<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, Universidade de Brasília, 70919-970 Brasília-DF, Brazil

<sup>b</sup>FINATEC, 70910-900 Brasília-DF, Brazil

<sup>c</sup>Universidade de Brasília, Instituto de Ciências Biológicas, 70910-900 Brasília-DF, Brazil

<sup>d</sup>Interdisciplinary Research Centre, Katholieke Universiteit Leuven, Campus Kortrijk, B-8500 Kortrijk, Belgium

### Abstract

In this study, static magnetic birefringence (SMB) and transmission electron microscopy (TEM) were used to investigate magnetite-based monolayer and bilayer magnetoliposomes (MLs). The SMB data were analyzed using the recent model proposed by Skeff Neto et al. (J. Appl. Phys. 89 (2001) 3362). The SMB data indicate that monolayer-based MLs internalize magnetic nanoparticles as dimers while bilayer-based MLs internalize both isolated nanoparticles and dimers. The higher content of dimers inside monolayer MLs has been confirmed by TEM data.

© 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Birefringence; Domains; Magnetoliposome; Permeability; Transmission electron microscopy

The huge interest in producing biocompatible-coated solid material surfaces has lead, for instance, to the synthesis of magnetoliposomes (MLs) [1]. Briefly, MLs are physiologically stable structures consisting of a biocompatible vesicle filled with nanosized magnetic particles. Innovative applications of these structures deal with, for instance, oral drug-delivery systems [2] and magnetic resonance imaging markers for cancer diagnosis [3]. In this study, static magnetic birefringence (SMB) measurements, combined with transmission electron microscopy (TEM) data, is proposed as a promising strategy in the investigation of MLs.

Preparation of MLs used in this investigation starts with the synthesis of a laurate-coated magnetite-based magnetic fluid (MF) sample. In the second step the magnetite-coated MF sample was incubated with preformed phospholipid vesicles, while in the third step the resulting biocolloid was submitted

to a dialysis process. During this phase, the laurate molecules were changed for phospholipids. Depending on the amount of vesicles added, MLs surrounded by either a monolayer (ML1) or bilayer (ML2) are formed [4,5]. The actual concentration ( $C$ ) of ML1 and ML2 was  $4 \times 10^{15}$  and  $3 \times 10^{15}$  particles/cm<sup>3</sup>, respectively. As a control, MF samples at the same concentration ( $4 \times 10^{15}$  and  $3 \times 10^{15}$  particle/cm<sup>3</sup>) were also investigated. All SMB measurements were done at room temperature [6].

Figs. 1(a) and (b) show the SMB data of samples ML1 and ML2, respectively. Symbols represent experimental data while solid lines represent the best fit according to the model proposed in Ref. [7]. For comparison, MF1 and MF2 samples were also investigated and treated in the same way (not shown). The model used to fit the SMB data is an extension of the model proposed by Xu and Ridler [8] and deals with the field dependence of the magnetic permeability of chainlike magnetic structures (dimers for instance). In short, the SMB signal ( $\Delta\bar{n}$ ) description includes the lognormal distribution function,  $P(D)$  plus the magnetization associated to monomer and

\*Corresponding author. Fax: +55-61-273655.

E-mail address: aderb@unb.br (P.C. Morais).

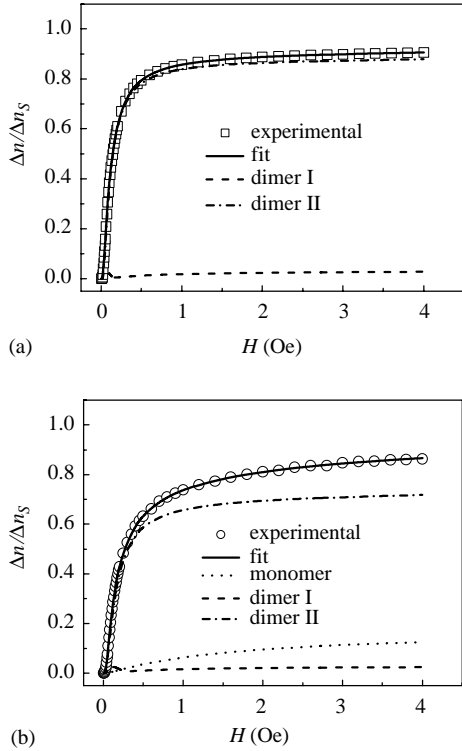


Fig. 1. Field dependence of the normalized SMB of (a) sample ML1 and (b) sample ML2. Symbols are experimental data while solid lines are the best fit using Eq. (1). Broken lines represent the contributions from monomers and dimers.

agglomerates:

$$\Delta\bar{n}(H; \bar{D}_B, \sigma_B, \bar{H}_Q, \sigma_Q) = A \frac{\int_0^\infty \left[ \sum_Q C_Q \Delta n_Q(H, D) \right] D^3 P(D) dD}{\int_0^\infty D^3 P(D) dD} \quad (1)$$

with

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

The integral in Eq. (1) is carried out over  $P(D)$ , defined through the mean particle diameter ( $\bar{D}_B$ ) and the standard deviation ( $\sigma_B$ ), while the summation takes into account the particle agglomeration with  $C_Q$  (fraction of magnetic structure  $Q$ ) constrained by  $\sum_{Q=1}^Q C_Q = 1$ . Note that the influence of chainlike structures (dimers and trimers for instance) in the low-field side of  $\Delta\bar{n}$  versus  $H$  curve is to make it steeper.

The SMB data shown in Figs. 1(a) and (b) were best fitted assuming the presence of *monomers* (MM) and *dimers* (DM).  $\xi_{MM} = (\pi/6)M_s D^3 H/kT$  accounts for monomer ( $Q = 1$ ), while  $\xi_{DM} = Q\xi_{MM}[1 +$

$\beta C_{DM} F_{DM}(H)]$  describes the dimer contribution ( $Q = 2$ ), where  $M_s$ ,  $k$ ,  $T$ , and  $\beta$  are the magnetite saturation magnetization, the Boltzmann constant, and a constant, respectively. Notice that  $[1 + \beta C_Q F_Q(H; \bar{H}_Q, \sigma_Q)]$  is a function related to the rotational magnetic permeability ( $\mu_Q^r$ ), where  $F_Q(H; \bar{H}_Q, \sigma_Q)$  is the lognormal distribution function defined by the mean field ( $\bar{H}_Q$ ) and by the standard deviation ( $\sigma_Q$ ) [9]. At this point we should mention that a rotational permeability ( $\mu_Q^r$ ) as well as a rotational susceptibility ( $\chi_Q^r$ ) may be associated to a linear chain of monodomain magnetic nanoparticles consisting of  $Q$  single units, as discussed in more detail in Ref. [7].

Figs. 2(a) and (b) show the particle size histograms obtained from samples ML1 and ML2, respectively. The data (vertical bars) were obtained using TEM micrographs and curve fitted (solid lines) using the lognormal function

$$P(D) = \frac{\exp(-2\sigma_T^2)}{\bar{D}_T \sigma_T \sqrt{2\pi}} \exp\{-\ln^2(D/\bar{D}_T)/2\sigma_T^2\}$$

[10], with a mean particle diameter,  $\bar{D}_T$ , of 12.1 and 7.6 nm for ML1 and ML2, respectively. Standard

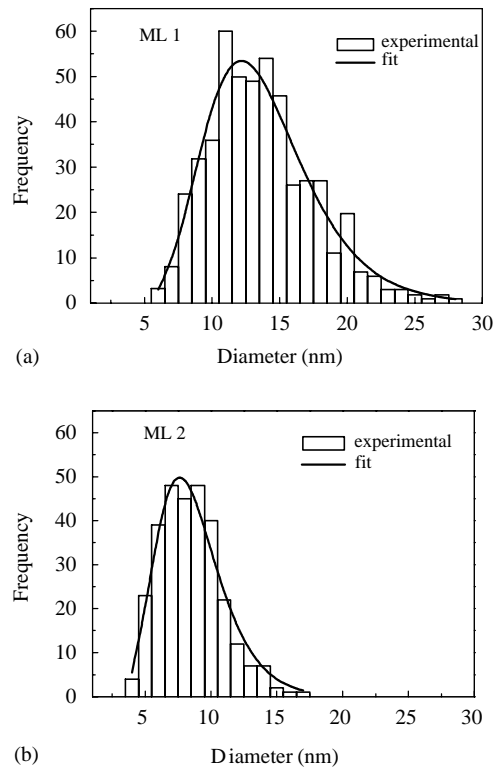


Fig. 2. Particle size histograms obtained from the TEM data from (a) sample ML1 and (b) sample ML2. Solid lines represent the best fit of the data according to Eq. (1).

Table 1

Some of the most relevant parameters obtained from the fit of the SMB data according to the model described by Eq. (1)

	ML1	ML2	MF1	MF2
$C$ ( $\times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ )	4	3	4	3
$\bar{D}_B$ (nm)	5.3	6.1	5.1	5.3
$\sigma_B$	0.32	0.28	0.34	0.32
$C_1$	—	0.17	0.08	0.29
$C_2^I$	0.03	0.03	0.03	0.02
$C_2^{II}$	0.97	0.80	0.89	0.69
$\bar{H}_2^I$ (Oe)	56	88	80	82
$\bar{H}_2^{II}$ (Oe)	398	321	499	505

deviations,  $\sigma_T$ , of 0.29 and 0.30 were obtained for ML1 and ML2, respectively. TEM analysis of the MF sample (not shown) allowed determination of the mean particle diameter (5.3 nm) and the standard deviation (0.32).

Four aspects related to Table 1 will be highlighted in what follows. First, except for sample ML2 the particle size polydispersity parameters obtained from the fitting of the SMB data are in excellent agreement with the parameters obtained from the TEM data. Second, sample ML1 presents only dimers inside the liposome units, while sample ML2 presents dimers (83%) plus monomers (17%). Third, dimer II (fanning) occurs at a much higher concentration as dimer I (coherent) [11]. Finally, the rotational permeability ( $\mu_Q^r$ ) associated to dimer II in both ML samples peak at lower field values as compared to the MF samples.

In summary, in this work, MLs are for the first time investigated using SMB measurements. Comparison of

the particle size profile obtained from SMB and TEM highlight the capability of birefringence measurements in assessing the mean size and size dispersion of magnetic structures inside MLs. In addition, a careful localization of the permeability peak would be extremely important in the design of hyperthermia systems, once heat-generation could be enhanced for field modulation around permeability peaks.

Financial support for this study was provided by the Brazilian agencies FAP-DF, CNPq, FINATEC, and CAPES and the Flemish *Fonds voor Wetenschappelijk Onderzoek*.

## References

- [1] M. De Cuyper, M. Joniau, *Eur. Biophys. J.* 15 (1988) 311.
- [2] H. Chen, R. Langer, *Pharmacol. Res.* 14 (1997) 537.
- [3] S. Pauser, R. Reszka, S. Wagner, K.-J. Wolf, H.-J. Buhr, G. Berger, *Anti-Cancer Drug Des.* 12 (1997) 125.
- [4] G.W. Reimers, S.E. Khalafalla, US patent 3843540, 1974.
- [5] M. De Cuyper, M. Joniau, *Langmuir* 7 (1991) 647.
- [6] B.M. Lacava, R.B. Azevedo, L.P. Silva, Z.G.M. Lacava, K. Skeff Neto, N. Buske, A.F. Bakuzis, P.C. Morais, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 1876.
- [7] K. Skeff Neto, A.F. Bakuzis, P.C. Morais, A.R. Pereira, R.B. Azevedo, L.M. Lacava, Z.G.M. Lacava, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 3362.
- [8] M. Xu, P.J. Ridler, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 326.
- [9] C. Papusoi Jr., *J. Magn. Magn. Mater.* 195 (1999) 708.
- [10] B. Payet, D. Vincent, L. Delaunay, G. Noyel, *J. Magn. Magn. Mater.* 186 (1998) 168.
- [11] A.F. Bakuzis, M.F. Da Silva, P.C. Morais, L.S.F. Olavo, K. Skeff Neto, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 2497.