

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE FÍSICA**

**ESTUDOS DE PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE FLUIDOS E  
NANOCOMPÓSITOS MAGNÉTICOS BIOCOMPATÍVEIS**

TESE  
DE  
DOUTORADO

**LUCIENE BATISTA DA SILVEIRA**

**Brasília, setembro de 2006**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE FÍSICA**

**ESTUDOS DE PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE FLUIDOS E  
NANOCOMPÓSITOS MAGNÉTICOS BIOCOMPATÍVEIS**

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física

**LUCIENE BATISTA DA SILVEIRA**

Orientador: Prof. Dr. **PAULO CÉSAR DE MORAIS**

**Brasília, setembro de 2006.**


**ESTUDOS DE PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE FLUIDOS E  
NANOCOMPÓSITOS MAGNÉTICOS BIOCAMPATÍVEIS**


**Por**

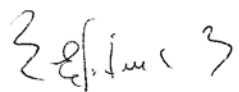
**Luciene Batista da Silveira**


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

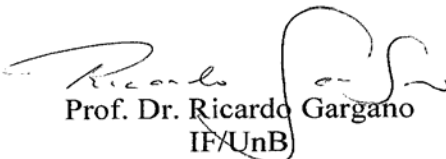
Aprovada por:

  
Prof. Dr. Paulo César de Moraes  
(Orientador) – IF/UnB

  
Prof. Dr. Fernando Pelegrini  
IF/UFG

  
Prof. Dr. Edgar Martinez Marmolejo  
DECEN/UNIR

  
Prof. Dra. Zulmira Guerrero Marques Lacava  
IB/UnB

  
Prof. Dr. Ricardo Gargano  
IF/UnB

Prof. Dr. Tarcísio Marciano da Rocha Filho  
Coordenador de Pós-Graduação  
Instituto de Física

*De tudo, ficaram três coisas:*

*A certeza de que estamos sempre começando;*

*A certeza de que é preciso continuar;*

*A certeza de que seremos interrompidos antes de  
continuar.*

*Portanto, devemos fazer:*

*Da interrupção, um novo caminho;*

*Da queda, um passo novo de dançar;*

*Do medo, uma escada;*

*Do sonho, uma ponte;*

*Da procura, um encontro.*

*Fernando Pessoa*

Aos meus pais Antônio e Carmelinda,  
Aos meus irmãos Cleonice e Francisco,  
e ao Judes.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao professor Paulo César de Moraes pela orientação e discussão no decorrer deste trabalho.

Agradeço a Emília Lima, Patrícia Sartoratto, Bruno Lacava, Antônio Cláudio Tedesco e Juliana Marchetti pelas amostras cedidas.

Agradeço ao professor Fernando Pelegrini, pelas medidas realizadas no Laboratório de Ressonância Magnética do instituto de Física da Universidade Federal de Goiás.

Agradeço aos professores Dr. Aderbal Carlos de Oliveira e Dr. Vijayendra Kumar Garg, pelas medidas realizadas no Laboratório de Ciência dos Materiais.

Agradeço à Prof<sup>ª</sup> Emília pelas medidas de raios-X (IQ-UFG).

Agradeço ao Prof<sup>º</sup> Ricardo Bentes de Azevedo e ao Luciano Paulino da Silva que ambos contribuíram para que as medidas de Microscopia Eletrônica fossem realizadas (IB-UnB).

Agradeço aos professores da pós-graduação pelas informações através dos cursos realizados.

Agradeço ao Judes Gonçalves dos Santos, por ser um companheiro, amigo, compreensivo em momentos muito difíceis que passei na realização deste, além disso, o apoio na realização deste trabalho.

Agradeço aos meus pais, irmãos e Cubi por tudo. Adelina (avó) e Dezideria (tia) pelo carinho. Nara (cunhada) pela amizade, e aos familiares que de certa forma contribuíram.

Agradeço aos amigos Ana Rita Pereira e Anselmo Fortunato Ruiz Rodriguez, pelo apoio e incentivo na realização deste trabalho.

Agradeço a amiga Alessandra Ferreira Albernaz Vilela, pelo incentivo na realização deste trabalho.

Aos colegas da pós-graduação pela amizade e cooperação.

Agradeço ao Noé Fernandes, pela amizade e fornecimento do Nitrogênio Líquido.

Agradeço ao Instituto de Física pelo apoio institucional; à Regina Célia, Genilson e Maria pelo apoio na secretaria e ao Severino Bezerra pelo apoio na copiadora.

## ÍNDICE

DEDICATÓRIA	
AGRADECIMENTOS	
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	xix
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xxi
CAPÍTULO-1 INTRODUÇÃO	1
1.1 HISTÓRICO	1
1.2 TIPOS DE FLUIDOS MAGNÉTICOS	4
1.3 NANOPARTÍCULAS	7
1.4 SÍNTESE	11
1.5 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	13
1.6 SUPERPARAMAGNETISMO	14
1.7 APLICAÇÕES	19
1.8 MATERIAIS INVESTIGADOS	21
CAPÍTULO-2 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS E CARACTERIZAÇÃO BÁSICA	23
2.1 INTRODUÇÃO	23
2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	25
2.2.1 Difração de Raios – X	25
2.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	29
2.2.3 Espectroscopia Mössbauer	33
2.2.4 Espectroscopia Fotoacústica	40
CAPÍTULO-3 SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA DINÂMICA	47
3.1 INTRODUÇÃO	47



	ii	
3.2	CONCEITOS	49
3.3	SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA EM FLUIDOS MAGNÉTICOS	50
3.4	ASPECTOS EXPERIMENTAIS DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA DINÂMICA	52
3.5	MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDADE DINÂMICA	53
3.5.1	Susceptibilidade magnética dinâmica de nanocompósitos contendo nanopartículas de ferrita de cobalto dispersas em matriz de PLA	54
3.5.2	Susceptibilidade magnética dinâmica de FMI de Ferrita de Cobalto	60
3.5.3	Susceptibilidade magnética dinâmica de nanocompósitos contendo nanopartículas de maghemita dispersas em matriz de BSA.	73
CAPÍTULO- 4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA		83
4.1	INTRODUÇÃO	83
4.2	ASPECTOS EXPERIMENTAIS DE RESSONÂNCIA	87
4.3	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA DE FLUIDOS E NANOCOMPÓSITOS MAGNÉTICOS BIOCOMPATÍVEIS	92
4.4	MEDIDAS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA	94
4.4.1	Fluidos Magnéticos Biocompatíveis	94
4.4.2	Nanocompósitos Magnéticos Biocompatíveis	96
CONCLUSÃO		128
PERSPECTIVAS		131
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		132
ANEXO: TRABALHOS PUBLICADOS		142

## RESUMO

Nessa tese foram investigadas as propriedades magnéticas e fotoacústicas de nanopartículas de maghemita dispersas em microesfera de BSA (bovine serum albumine), nanopartículas de ferrita de cobalto dispersas em microesfera de PLA (polylactic acid), nanopartículas de ferrita de cobalto peptizadas na forma de fluido magnético iônico e nanopartículas de magnetita coberta com dextrana e DMSA (dimercaptosuccinic acid) e peptizadas na forma de fluido magnético biocompatível.

Foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e medidas de difração de raios-X para obtenção das micrografias, difratogramas, diâmetros médios e polidispersão das nanopartículas investigadas. Medidas Mössbauer permitiram a caracterização da fase magnética dos nanocompósitos (maghemita em BSA e ferrita de cobalto em PLA). Medidas de fotoacústica foram realizadas e analisadas em termos de três bandas (L, S e C). Medidas de susceptibilidade dinâmica foram realizadas na faixa de frequência de 2 a 80 MHz, em temperatura ambiente e de nitrogênio líquido. Finalmente, a técnica de ressonância magnética foi empregada na investigação das propriedades magnéticas das amostras. As medidas de ressonância magnética foram realizadas em um espectrômetro comercial Bruker ESP-300 operando em banda-X (9,6 GHz), permitindo a investigação das amostras em função da temperatura (100 a 300K) e concentração das nanopartículas. As dependências do campo de ressonância e largura de linha de ressonância com a temperatura foram analisadas usando a aproximação proposta por Moraes e colaboradores [98, 110, 112].

## ABSTRACT

In this thesis the magnetic and photoacoustic properties of maghemite nanoparticles dispersed in BSA (bovine serum albumine) microsphere, cobalt ferrite nanoparticles dispersed in PLA (polylactic acid) microsphere, cobalt ferrite nanoparticles peptized as ionic magnetic fluid and magnetite nanoparticles surface-coated with dextran and DMSA (dimercaptosuccinic acid) and peptized as biocompatible magnetic fluids were investigated.

Transmission electron microscopy and X-ray diffraction measurements were performed in order to obtain the micrographs, diffractograms, average diameter and polydispersity of the investigated nanoparticles. Mössbauer measurements allowed characterization of the nanocomposites magnetic phase (maghemite in BSA and cobalt ferrite in PLA). Photoacoustic measurements were performed and analyzed in terms of three bands (L, S, and C). Dynamic susceptibility measurements were performed in the frequency range of 2 to 80 MHz, at room temperature and liquid nitrogen temperature. Finally, the magnetic resonance technique was employed in the investigation of the magnetic properties of the samples. Magnetic resonance measurements were carried out in a commercial Bruker ESP-300 spectrometer operating in the X-band (9.6 GHz), allowing investigation of the samples as a function of the temperature (100 to 300K) and nanoparticle concentration. The temperature dependence of both resonance field and resonance linewidth were analyzed within the approximation proposed by Morais and coworkers [98, 110, 112].

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1 - Fluido magnético surfactado: as partículas não se aglomeram devido a barreira mecânica formada pelas moléculas do surfactante. 5
- Figura 1.2 - Fluido magnético iônico: as partículas não se aglomeram devido à repulsão eletrostática entre elas. 6
- Figura 1.3 - Fluido magnético híbrido em meio iônico. 7
- Figura 1.4 - Esquema ilustrativo entre duas partículas de um fluido magnético:  $\delta$  é a espessura da cobertura de proteção (camada iônica e/ou molecular),  $L$  é a distância entre as superfícies das partículas e  $Z$  é a distância centro-a-centro. 8
- Figura 1.5 - Ilustração do comportamento da energia em função da distância de separação entre as partículas de um fluido magnético.  $E_R$  é a energia repulsiva (eixo vertical +).  $E_a$  é a energia atrativa (eixo vertical -).  $E_V$  é a energia de Van Der Waals.  $E_D$  é a energia dipolar e  $d$  é a distância de separação (eixo horizontal).  $E_T$  é a energia térmica. 11
- Figura 1.6 - Esquema de preparação de fluido magnético surfactado e iônico [23]. 12
- Figura 1.7 - Estrutura da ferrita do tipo espinélio. 13
- Figura 1.8 - Magnetização (**M**) versus campo magnético aplicado (**H**) representando o comportamento de substâncias paramagnéticas, superparamagnéticas e ferromagnéticas. Onde  $\mu_B = 9,27 \times 10^{-24}$  J/T. 15
- Figura 1.9 - Variação do campo coercivo (**H<sub>c</sub>**) com o diâmetro (**D**) da partícula. Esta representação ilustra as regiões onde a partícula possui monodomínio ( $D < D_{max}$ ) ou multidomínio ( $D > D_{max}$ ). Na região em que  $D < D_c$  a partícula possui comportamento superparamagnético [35]. 16

- Figura 1.10 - Representação (esquema) da barreira de energia  $\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$ , a ser superada pelo momento magnético de uma nanopartícula quando submetida a um campo magnético (Equação 1.10). 17
- Figura 1.11 - Representação do poço de potencial assimétrico  $\Delta E$ . Devido à aplicação de um campo externo (H) a barreira sofre uma deformação ( $\delta E$ ) [39]. 17
- Figura 2.1 Difratoograma de raios-X das nanopartículas de ferrita de cobalto (FMS). 26
- Figura 2.2 - Difratoograma de raios-X das nanopartículas de ferrita de cobalto (FMI). 26
- Figura 2.3 - Difratoograma de raios-X das nanopartículas de maghemita (FMI). 27
- Figura 2.4 - Difratoograma de raios-X das nanopartículas de magnetita-DMSA. 27
- Figura 2.5 - Difratoograma de raios-X das nanopartículas de magnetita-dextrana. 28
- Figura 2.6 - (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das nanopartículas de Ferrita de cobalto (FM iônico). (b) Histograma da polidispersão das nanopartículas obtido por MET. O melhor ajuste é representado pela linha contínua. O ajuste foi encontrado pela distribuição lognormal dada pela equação (2.2). 30
- Figura 2.7 - (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das nanopartículas de magnetita (FM-dextrana). (b) Histograma da polidispersão das nanopartículas de magnetita (FM-dextrana) obtido por MET. O melhor ajuste é representado pela linha contínua. O ajuste foi encontrado pela equação (2.2) [66]. 31
- Figura 2.8 - (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das nanopartículas de magnetita (FM-DMSA). (b) Histograma da polidispersão das nanopartículas de magnetita (FM-DMSA) obtido por microscopia eletrônica transmissão (MET). O melhor ajuste é representado pela linha contínua. O ajuste foi encontrado pela distribuição lognormal dada pela equação (2.2) [66]. 31

- Figura 2.9 (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das nanopartículas de maghemita. (b) Histograma da polidispersão das nanopartículas de maghemita obtido por microscopia eletrônica transmissão (MET). O melhor ajuste é representado pela linha contínua. O ajuste foi encontrado pela distribuição lognormal dada pela equação (2.2). 32
- Figura 2.10 - Diagrama em blocos de um espectrômetro Mössbauer. 35
- Figura 2.11 - Espectrômetro Mössbauer (IF-UnB). 36
- Figura 2.12 Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da ferrita de cobalto em matriz de PLA. 37
- Figura 2.13 - Espectro Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido da ferrita de cobalto em matriz de PLA. 37
- Figura 2.14 - Espectro Mössbauer à temperatura ambiente (300 K) do nanocompósito maghemita em matriz de BSA produzido a partir de FM iônico usando amostra com concentração de  $2,28 \times 10^{17}$  partículas/cm<sup>3</sup> (resumo aceito - ISMANAM2006). 39
- Figura 2.15 - Espectro Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido (77 K) do nanocompósito maghemita em matriz de BSA produzido a partir de FM iônico usando amostra com concentração de  $2,28 \times 10^{17}$  partículas/cm<sup>3</sup> (resumo aceito - ISMANAM2006). 39
- Figura 2.16 - Montagem experimental utilizada para obtenção dos espectros de fotoacústica. 42
- Figura 2.17 - Espectro de fotoacústica de FM-dextrana e FM-DMSA [84]. 43
- Figura 2.18 - Espectro de fotoacústica de nanopartículas de maghemita dispersa em microesferas de BSA (resumo aceito - ISMANAM2006). 44

- Figura 2.19 - Espectro de fotoacústica de três amostras de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ): S1, S2 e S3 [85]. 45
- Figura 3.1 - Diagrama em blocos representando o equipamento para medidas de susceptibilidade dinâmica. 52
- Figura 3.2 - Detalhe do porta-amostras confeccionado em teflon. 53
- Figura 3.3 - Curvas da componente imaginária da susceptibilidade dinâmica em função da frequência, em diferentes campos externos, para nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto dispersas em uma matriz de PLA, à temperatura ambiente (300K) e concentração de  $3,0 \times 10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup>. 56
- Figura 3.4 - Curvas da componente imaginária da susceptibilidade dinâmica em função da frequência, em diferentes campos externos, nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto dispersas em uma matriz de PLA, à temperatura de nitrogênio líquido (77K) e concentração de  $3,0 \times 10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup>. 57
- Figura 3.5 – Componente imaginária da susceptibilidade dinâmica (77 e 300 K), em campos de 0 e 300 gauss, para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto dispersas em matriz de ácido polilático (PLA). 58
- Figura 3.6 - Dependência do pico de susceptibilidade com o campo (linha mais intensa), para 77 e 300 K, para nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto dispersas em microesferas de ácido polilático. A linha sólida representa o ajuste conforme modelo representado pela equação (3.17) [93]. 58
- Figura 3.7 - Curvas da componente imaginária da susceptibilidade dinâmica em função da frequência, em diferentes campos externos, para FMI à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto, à temperatura ambiente (300K) e na concentração de  $1,63 \times 10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup>. 61

Figura 3.8 - Curvas da componente imaginária da susceptibilidade dinâmica em função da frequência, em diferentes campos externos, para FMI à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto, à temperatura de nitrogênio líquido (77K) e na concentração de  $1,63 \times 10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup>.

62

Figura 3.9 - Curvas da componente imaginária da susceptibilidade dinâmica em função da frequência, em diferentes campos externos, para FMI à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto à temperatura ambiente (300K) e na concentração de  $8,15 \times 10^{15}$  partículas/cm<sup>3</sup>.

63

Figura 3.10 - Curvas da componente imaginária da susceptibilidade dinâmica em função da frequência, em diferentes campos externos, para FMI à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto, à temperatura de nitrogênio líquido (77K) e na concentração de  $8,15 \times 10^{15}$  partículas/cm<sup>3</sup>.

64

Figura 3.11 - Curvas da componente imaginária da susceptibilidade dinâmica em função da frequência, em diferentes campos externos, para FMI à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto à temperatura ambiente (300K) e na concentração de  $3,26 \times 10^{15}$  partículas/cm<sup>3</sup>.

65

Figura 3.12 - Curvas da componente imaginária da susceptibilidade dinâmica em função da frequência, em diferentes campos externos, para FMI à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto, à temperatura de nitrogênio líquido (77K) e na concentração de  $3,26 \times 10^{15}$  partículas/cm<sup>3</sup>.

66

Figura 3.13 - Representação da frequência de pico (P1 frequência mais baixa) em função do campo aplicado. Dados obtidos das curvas da componente imaginária da susceptibilidade ( $\chi''$ ) de FMI à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto à



temperatura ambiente (300K), para três diluições de partículas. A linha sólida representa o melhor ajuste, conforme modelo representado pela equação (3.17).

67

Figura 3.14 - Representação da frequência de pico (P2 frequência mais alta) em função do campo aplicado. Dados obtidos das curvas da componente imaginária da susceptibilidade ( $\chi''$ ) de FMI à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto à temperatura ambiente (300K), para três diluições de partículas. A linha sólida representa o melhor ajuste, conforme modelo representado pela equação (3.17).

67

Figura 3.15 - Representação da frequência de pico (P1 frequência mais baixa) em função do campo aplicado. Dados obtidos das curvas da componente imaginária da susceptibilidade ( $\chi''$ ) de FMI à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto à temperatura de nitrogênio líquido (77K), para três diluições de partículas. A linha sólida representa o melhor ajuste, conforme modelo representado pela equação (3.17).

68

Figura 3.16 - Representação da frequência de pico (P2 frequência mais alta) em função do campo aplicado. Dados obtidos das curvas da componente imaginária da susceptibilidade ( $\chi''$ ) de FMI à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto à temperatura de nitrogênio líquido (77K), para três diluições de partículas. A linha sólida representa o melhor ajuste, conforme modelo representado pela equação (3.17).

68

Figura 3.17- Energia de anisotropia magnetocristalina ( $\Delta E$ ) em função da concentração para FMI à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto na temperatura ambiente (300 K) e na temperatura do nitrogênio líquido (77 K).

70

Figura 3.18 - Interação entre o momento magnético da nanopartícula e o campo aplicado ( $\delta E$ ) em função da concentração para FMI à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto à temperatura ambiente (300 K) e à temperatura do nitrogênio líquido (77 K).

71

Figura 3.19- Energia de anisotropia magnetocristalina ( $\Delta E$ ) em função da concentração para FMI à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto, à temperatura ambiente (300 K) e à temperatura do nitrogênio líquido (77 K). 72

Figura 3.20 - Interação entre o momento magnético da nanopartícula e o campo aplicado ( $\delta E$ ) em função da concentração para FMI à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto a temperatura ambiente (300 K) e à temperatura do nitrogênio líquido (77 K). 72

Figura 3.21 - Curvas da componente imaginária da susceptibilidade dinâmica em função da frequência, em diferentes campos externos, para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersa em matriz de BSA, à temperatura ambiente (300K) e na concentração de  $2,28 \times 10^{17}$  partículas/cm<sup>3</sup>. 74

Figura 3.22 - Curvas da componente imaginária da susceptibilidade dinâmica em função da frequência, em diferentes campos externos, para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, à temperatura ambiente (300K) e na concentração de  $1,14 \times 10^{17}$  partículas/cm<sup>3</sup>. 75

Figura 3.23 - Curvas da componente imaginária da susceptibilidade dinâmica em função da frequência, em diferentes campos externos, para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, à temperatura ambiente (300K) e na concentração de  $4,56 \times 10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup>. 76

Figura 3.24 - Curvas da componente imaginária da susceptibilidade dinâmica em função da frequência, em diferentes campos externos, para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, à temperatura ambiente (300K) e na concentração de  $2,28 \times 10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup>. 77

Figura 3.25 - Curvas da componente imaginária da susceptibilidade dinâmica em função da frequência, em diferentes campos externos, para a amostra de nanocompósito à base de

nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, à temperatura ambiente (300K) e na concentração de  $1,14 \times 10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup>. 78

Figura 3.26 - Curvas da componente imaginária da susceptibilidade dinâmica em função da frequência, em um campo externo de 150 gauss, para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, à temperatura ambiente (300K) e para as concentrações indicadas na figura. 79

Figura 3.27 - Representação da frequência de pico em função do campo aplicado. Dados obtidos das curvas da componente imaginária da susceptibilidade ( $\chi''$ ) de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, à temperatura ambiente (300K) e para as cinco concentrações indicadas. A linha sólida representa o melhor ajuste conforme modelo representado pela equação (3.17). 79

Figura 3.28- Energia de anisotropia magnetocristalina ( $\Delta E$ ) em função da concentração para nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, à temperatura ambiente (300 K). 81

Figura 3.29 - Interação entre o momento magnético da nanopartícula e o campo aplicado ( $\delta E$ ) em função da concentração para nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, à temperatura ambiente (300 K). 81

Figura 4.1 - Representação do momento magnético ( $\mu$ ) de um sítio, precessando em torno do campo magnético ( $\mathbf{H}$ ) quando submetido ao campo alternado ( $H_a$ ). 84

Figura 4.2 - Quebra de degenerescência de um estado ( $S=1/2$ ), pelo efeito Zeeman, em dois estados  $E_+$  e  $E_-$ . 85

Figura 4.3 - Diagrama em blocos do Espectrômetro Bruker ESP-300. 88

Figura 4.4 - Foto do Laboratório de Ressonância Magnética. 90

- Figura 4.5 - Curva de absorção de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA. A concentração é de  $2,28 \times 10^{17}$  partículas/cm<sup>3</sup>, temperatura de 300 K e campo central de 3.312 gauss. 91
- Figura 4.6 - Primeira derivada da curva de absorção de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA. A concentração é de  $2,28 \times 10^{17}$  partículas/cm<sup>3</sup>, temperatura de 300 K, largura de linha ( $\Delta H$ ) de 856 gauss, campo de ressonância (Hr) de 3.312 gauss, fator-g igual a 2,035. 91
- Figura 4.7 - Segunda derivada da curva de absorção do espectro característico do nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA. Concentração de  $2,28 \times 10^{17}$  partículas/cm<sup>3</sup>, à temperatura de 300 K. 92
- Figura 4.8 - Espectros típicos de ressonância magnética do fluido magnético FM-dextrana nas diluições 1:2 e 1:100 [108]. 95
- Figura 4.9 - Espectros típicos de ressonância magnética do fluido magnético FM-DMSA nas diluições 1:2 e 1:100 [109]. 95
- Figura 4.10 - Espectros obtidos para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, na concentração de  $2,28 \times 10^{17}$  partículas/cm<sup>3</sup>, em várias temperaturas. 97
- Figura 4.11 - Espectros obtidos para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, na concentração de  $1,14 \times 10^{17}$  partículas/cm<sup>3</sup>, em várias temperaturas. 98
- Figura 4.12 - Espectros obtidos para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, na concentração de  $4,56 \times 10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup>, em várias temperaturas. 99

- Figura 4.13 - Espectros obtidos para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, na concentração de  $2,28 \times 10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup>, em várias temperaturas. 100
- Figura 4.14 - Espectros obtidos para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, na concentração de  $1,14 \times 10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup>, em várias temperaturas. 101
- Figura 4.15 - Espectros característicos de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, nas concentrações indicadas e à temperatura de 300 K. 102
- Figura 4.16 - Espectros obtidos para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, na concentração de  $2,28 \times 10^{17}$  partículas/cm<sup>3</sup> e em função da temperatura. 102
- Figura 4.17 - Espectros obtidos para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, na concentração de  $1,14 \times 10^{17}$  partículas/cm<sup>3</sup> e em função da temperatura. 103
- Figura 4.18 - Espectros obtidos para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, na concentração de  $4,56 \times 10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup> e em função da temperatura. 103
- Figura 4.19 - Espectros obtidos para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, na concentração de  $2,28 \times 10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup> e em função da temperatura. 104
- Figura 4.20 - Espectros obtidos para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, na concentração de  $1,14 \times 10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup> e em função da temperatura. 104

- Figura 4.21 - Campo de ressonância (Hr) do fluido magnético FM-dextrana em função da temperatura (T). 105
- Figura 4.22 - Campo de ressonância (Hr) do fluido magnético FM-DMSA em função da temperatura (T). 105
- Figura 4.23 - Campo de ressonância do nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA em função da temperatura. 106
- Figura 4.24 - Dependência da largura de linha ( $\Delta Hr$ ) com o inverso da temperatura (T) para o fluido magnético FM-dextrana. 107
- Figura 4.25 - Dependência da largura de linha ( $\Delta Hr$ ) com o inverso da temperatura (T) para o fluido magnético FM-DMSA. 107
- Figura 4.26 - Largura de linha de ressonância do nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA em função do inverso da temperatura. 108
- Figura 4.27 - Área normalizada em função da temperatura, para concentrações 1:1, 1:2, 1:10 e 1:100 da amostra de fluido magnético à base de magnetita coberta com dextrana (FM-dextrana). 108
- Figura 4.28 - Área normalizada em função da temperatura, para concentrações 1:1, 1:2, 1:10 e 1:100 da amostra de fluido magnético à base de magnetita coberta com DMSA (FM-DMSA). 109
- Na figura 4.29 – Área normalizada em função da temperatura, para concentrações 1:1, 1:2, 1:5, 1:10 e 1:20 da amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA. 109

- Figura 4.30 - Dependência da largura de linha ( $\Delta H_r$ ) com a temperatura (T) para o fluido magnético FM-dextrana. Dados ajustados pela equação (4.16) [108]. 111
- Figura 4.31 - Dependência da largura de linha ( $\Delta H_r$ ) com a temperatura (T) para o fluido magnético FM-DMSA. Dados ajustados pela equação (4.16) [109]. 112
- Figura 4.32 - Largura de linha de ressonância em função da temperatura, para as concentrações 1:1, 1:2, 1:5, 1:10 e 1:20, para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA. A linha sólida representa o melhor ajuste (resumo aceito – Thin Films 2006). 114
- Figura 4.33 - Energia de anisotropia magnetocristalina ( $\Delta E$ ) em função da concentração para nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA. 115
- Figura 4.34 - Campo de ressonância ( $H_r$ ) do fluido magnético FM-dextrana em função da temperatura (T). Dados ajustados pela equação (4.18) [108]. 116
- Figura 4.35 - Campo de ressonância ( $H_r$ ) do fluido magnético FM-DMSA em função da temperatura (T). Dados ajustados pela equação (4.18) [109]. 117
- Figura 4.36 - Campo de ressonância em função de temperatura, para as concentrações 1:1, 1:2, 1:5, 1:10 e 1:20, para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA. Dados ajustados pela equação (4.18) (resumo aceito – Thin Films 2006). 117
- Figura 4.37 - Campo de ressonância em função da fração volumétrica, para concentrações 1:1, 1:2, 1:10 e 1:100 nas temperaturas de 100 K, 150 K, 200 K, 250 K e 300 K, para a amostra de fluido magnético à base de magnetita coberta com dextrana. 121

- Figura 4.38 - Campo de ressonância em função da fração volumétrica, para medidas realizadas à temperatura ambiente (300 K) para a amostra de fluido magnético à base de magnetita coberta com dextrana. 121
- Figura 4.39 - Campo de ressonância em função da fração volumétrica, para concentrações 1:1, 1:2, 1:10 e 1:100 nas temperaturas de 100 K, 150 K, 200 K, 250 K e 300 K, para a amostra de fluido magnético à base de nanopartículas magnéticas de magnetita cobertas com DMSA. 122
- Figura 4.40 - Campo de ressonância em função da fração volumétrica, para medidas realizadas a temperatura ambiente (300 K) para a amostra de fluido magnético à base de nanopartículas magnéticas de magnetita coberta com DMSA. 122
- Figura 4.41 - Campo de ressonância em função da fração volumétrica para concentrações de 1:1, 1:2, 1:5, 1:10 e 1:20 nas temperaturas de 100 K, 150 K, 200 K, 250 K e 300 K, para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA. 123
- Figura 4.42 - Área normalizada em função da fração volumétrica, para concentrações 1:1, 1:2, 1:10 e 1:100 nas temperaturas de 100 K, 150 K, 200 K, 250 K e 300 K, para a amostra de fluido magnético à base de nanopartículas magnéticas de magnetita cobertas com dextrana. 124
- Figura 4.43 - Área normalizada em função da fração volumétrica, para medidas realizadas a temperatura ambiente (300 K) com a amostra de fluido magnético à base de nanopartículas magnéticas de magnetita cobertas com dextrana. 125
- Figura 4.44 - Área normalizada em função da fração volumétrica, para concentrações 1:1, 1:2, 1:10 e 1:100, nas temperaturas de 100 K, 150 K, 200 K, 250 K e 300 K, para a amostra de fluido magnético à base de nanopartículas magnéticas de magnetita cobertas com DMSA. 125



Figura 4.45 - Área normalizada em função da fração volumétrica, para medidas realizadas a temperatura ambiente (300 K) com a amostra de fluido magnético à base de nanopartículas magnéticas de magnetita cobertas com DMSA. 126

Figura 4.46 - Área normalizada em função da fração volumétrica, para concentrações 1:1, 1:2, 1:5, 1:10 e 1:20, nas temperaturas de 100 K, 150 K, 200 K, 250 K e 300 K, para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA. 126

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1.1 - Tipos de estruturas da ferrita com as suas respectivas fórmulas.	14
Tabela 1.2 – Amostras investigadas com as respectivas técnicas de caracterização.	22
Tabela 2.1 - Diâmetros médios das nanopartículas. Dados de difração de raios-X.	28
Tabela 2.2 – Posição dos picos de difratograma de raios-X comparados com a ficha padrão ASTM.	28
Tabela 2.3 – Diâmetros médios das nanopartículas. Dados de microscopia eletrônica de transmissão (MET).	32
Tabela 2.4 - Parâmetros Mössbauer do nanocompósito magnético biocompatível (ferrita de cobalto em matriz de PLA). T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao $\alpha$ -Fe; QS = desdobramento quadrupolar; $\Gamma$ = largura de linha média; B = campo hiperfino; A(%) = área relativa do espectro.	38
Tabela 2.5 - Parâmetros Mössbauer do nanocompósito magnético biocompatível (maghemita em matriz de BSA). T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao $\alpha$ -Fe; QS = desdobramento quadrupolar; $\Gamma$ = largura de linha média; B = campo hiperfino; A(%) = área relativa do espectro.	40
Tabela 3.1 – Parâmetros da amostra de nanopartículas de ferrita de cobalto dispersas em microesferas de ácido polilático.	59
Tabela 3.2 - Parâmetros da amostra de nanopartículas de ferrita de cobalto dispersas em microesferas de ácido polilático.	60
Tabela 3.3 - Parâmetros A, $\Delta E$ e $\delta E$ para as amostras de FMI de ferrita de cobalto.	69

Tabela 3.4 - Parâmetros $A$ , $\Delta E$ e $\delta E$ para as amostras de nanocompósitos à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA.	80
Tabela 4.1 - Anisotropia efetiva e diâmetro médio para determinadas concentrações das amostras de FM-dextrana e FM-DMSA.	113
Tabela 4.2 - Anisotropia efetiva ( $K_{\text{eff}}$ ), diâmetro médio ( $\langle D \rangle$ ), número de centros magnéticos por partícula ( $n$ ), distância média entre partículas adjacentes ( $r$ ) e energia de anisotropia magnetocristalina ( $\Delta E$ ) para determinadas concentrações das amostras de CM-BSA.	114
Tabela 4.3 - Parâmetros obtidos do ajuste dos dados das amostras de FM-dextrana (figura 3.34), FM-DMSA (figura 3.35) e NCM-BSA (figura 3.36), segundo a equação (4.18).	118
Tabela 4.4 - Valores de frações volumétricas para as amostras de FM-dextrana e FM-DMSA utilizando a equação (4.19).	119
Tabela 4.5 - Valores de frações volumétricas para as amostras de NCM-BSA utilizando a equação 4.19.	120

**LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS**

B – campo hiperfino  
BSA – albumina de soro bovino  
<D> - diâmetro médio  
DMSA – ácido 2,3 dimercaptossuccinico  
EF – espectroscopia fotoacústica  
EM – Espectroscopia Mössbauer  
eV – elétron-volt  
f – frequência  
FM – Fluido magnético  
FMI – Fluido magnético iônico  
 $f_p$  – frequência de pico  
 $H_A$  – campo de anisotropia  
 $H_c$  – Campo coercivo  
 $H_D$  – campo de desmagnetização  
 $H_r$  – campo de ressonância  
IS – deslocamento isomérico  
 $K_B$  – anisotropia do bulk  
 $K_{eff}$  – anisotropia efetiva  
 $K_s$  – anisotropia de superfície  
M - Magnetização  
MET – microscopia eletrônica de transmissão  
NCM – nanocompósito magnético  
n – número de centros magnéticos por partícula  
PLA – ácido polilático  
P(D) – distribuição lognormal  
QS – desdobramento quadrupolar  
r – distância média entre partículas adjacentes  
RM – ressonância magnética  
SDM – susceptibilidade magnética dinâmica

T – Temperatura

u. a. – unidade arbitrária

$\Delta E$  – energia de anisotropia magnetocristalina

$\Delta H$  – Largura de linha

$\delta E$  – energia de interação dos momentos magnéticos e o campo aplicado

$\beta$  - magneton de Bohr

$\gamma$  - razão giromagnética

$\Gamma$  - largura de linha média

$\phi$  - fração volumétrica

$\chi'$  - componente real da susceptibilidade magnética

$\chi''$  - componente imaginária da susceptibilidade magnética

$\sigma$  - desvio padrão

$\mu$  - permeabilidade magnética

$\text{CoFe}_2\text{O}_4$  – ferrita de cobalto

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  – magnetita

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – maghemita

## **CAPÍTULO - 1**

### **INTRODUÇÃO**

Neste capítulo faremos uma breve introdução sobre histórico dos fluidos magnéticos e nanocompósitos discutindo sua síntese e sua estabilidade a partir das interações sobre as nanopartículas. Citaremos algumas aplicações de fluidos magnéticos e nanocompósitos. Faremos uma introdução dos materiais utilizados.

#### **1.1 - HISTÓRICO**

##### **Fluidos Magnéticos**

O estudo de fluidos magnéticos (FM) tem crescido constantemente com o avanço das pesquisas básicas, assim como com os crescentes investimentos em aplicações tecnológicas. Podemos identificar diversos tipos de fluidos magnéticos, como iônicos, surfactados ou híbridos, que são estabilizados sob a ação de várias forças de interação. Esses fluidos podem ser preparados de forma que sejam biocompatíveis, para diversos usos em sistemas biológicos. Com os constantes aperfeiçoamentos, tanto nas técnicas de produção, quanto na caracterização e uso dessas partículas, nota-se que a área de ferrofluidos é um campo em expansão no desenvolvimento científico e tecnológico da Nanociência.

Para se obter um fluido magnético homogêneo e estável é necessário controlar as diferentes interações que atuam entre as partículas e as interações das mesmas com as moléculas do fluido carreador. A estabilidade da suspensão é o resultado de um equilíbrio sutil entre as interações partícula-partícula e as interações das partículas com as moléculas do solvente. O processo pelo qual as pequenas partículas magnéticas são produzidas leva a uma distribuição em tamanhos, que é um fator importante na determinação das propriedades do sistema. Para que uma dispersão coloidal permaneça estável é essencial que as partículas magnéticas sejam quimicamente estáveis e suficientemente pequenas de modo que o movimento Browniano possa se opor à tendência de precipitação ou aglomeração das nanopartículas. O grande desafio de se produzir os fluidos magnéticos está em alcançar a ultra-estabilidade. O processo de preparação é composto basicamente de duas fases: a primeira é a produção das nanopartículas magnéticas e a segunda é a peptização em

suspensão coloidal estável. As primeiras tentativas de se produzir fluidos magnéticos por dispersão de partículas magnéticas em um líquido carreador datam de 1779 [1]. Entretanto, as suspensões não permaneciam estáveis além de algumas horas. No início dos anos 30 [2], produziu-se um colóide para estudos de domínios magnéticos que consistia de uma suspensão de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) em água, contendo partículas com diâmetros da ordem de 1mm. Suspensões contendo nanopartículas (20 nm) foram primeiramente preparadas em 1938 [3]. Vinte anos depois os colóides magnéticos se aproximavam bastante dos fluidos magnéticos atuais [4], mas era necessário criar uma ultra-estabilidade e separar as partículas maiores (usando processos de ultracentrifugação). Nos anos 40, líquidos contendo partículas ferromagnéticas com tamanhos da ordem de micrômetros foram usados como fluidos para embreagens. Nesses fluidos, as partículas moviam-se na presença de um gradiente de campo. Com o tempo, ocorria uma ligação permanente entre as partículas quando se aglomeravam. Esta é uma característica não observada nos fluidos magnéticos atuais que continuam a apresentar características líquidas mesmo quando submetidos a valores elevados de gradientes de campo magnético.

Os primeiros fluidos magnéticos ultra-estáveis foram obtidos em 1965 [5]. Estes fluidos eram semelhantes aos utilizados atualmente e consistiam de partículas finas de ferritas dispersas em um líquido carreador não magnético (querosene). Para evitar a aglomeração as partículas eram recobertas com ácido oléico, uma substância que atuava como agente dispersante. Estes fluidos eram usados para controlar o fluxo de combustíveis na ausência de gravidade. Entre 1965 e 1969, começou-se a produzir fluidos magnéticos em querosene, água, fluorocarbono e ésteres [6]. Importante notar que tais fluidos magnéticos foram produzidos pela suspensão de partículas de ferrita, usando-se processos de moagem, sendo a aglomeração evitada pelo uso de uma cadeia polimérica atuando como agente dispersante.

Na década de 70, iniciaram-se pesquisas no sentido de se preparar fluidos magnéticos a partir de nanopartículas ferrimagnéticas sintetizadas quimicamente, tornando o processo mais rápido, barato e versátil. Em 1973, Khalafalla e Reimers propuseram um método químico de produção de fluidos magnéticos surfactados à base de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [7]. No final da década de 70, Massart propôs um novo método de preparação de fluidos magnéticos iônicos por síntese química [8]. A síntese química era baseada no fato de que nanopartículas podiam ser dispersas em um solvente polar, sem a necessidade de surfactante, produzindo os chamados fluidos magnéticos iônicos. No entanto, houve um problema de estabilidade devido à oxidação, isto é, a magnetita sintética

transformava-se em maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Em 1987, Cabuil et al. [9] forçaram a oxidação da magnetita em maghemita, produzindo fluidos magnéticos iônicos estáveis. No final da década de 80, Tourinho et. al. [10] aplicou o método de Massart na síntese de novos fluidos magnéticos iônicos à base de ferritas de manganês e de cobalto. Desta forma, nas últimas décadas têm-se desenvolvido mais as técnicas de produção [11] e caracterização [12] de FM, acompanhadas pelo surgimento de novas aplicações [13].

## **Nanocompósitos**

Um nanocompósito magnético pode ser formado a partir de uma ou mais fases orgânicas. A possibilidade de se combinar propriedades de compostos inorgânicos em um único material é um desafio antigo. O conceito de materiais híbridos orgânico/inorgânico emergiu muito recentemente, com pesquisas em materiais mais sofisticados. O estudo de nanocompósitos orgânico/inorgânico expandiu este campo de investigações [14].

Os sistemas de nanopartículas vêm suscitando crescente interesse científico e tecnológico [15], principalmente devido às grandes perspectivas de aplicações em sistemas computacionais, sejam na gravação, leitura ou armazenamento de informações.

Os sistemas magnéticos nanoscópicos apresentam uma grande variedade de propriedades físicas interessantes e formam um único conjunto para estudar diversos problemas em física do estado sólido, como o superparamagnetismo [16,17], a cinética de nucleação e o crescimento de grãos [18], e o comportamento de vidro de spin [19,20]. Devido à complexidade inerente da nanoestrutura, é extremamente difícil modelar a resposta à excitação externa. Por isso, apesar dos nanocompósitos virem sendo intensamente estudados nos últimos 50 anos, eles apresentam diversas características que permanecem incompreendidas. Além do interesse puramente acadêmico, com o crescente desenvolvimento da indústria de gravação magnética, aumenta cada vez mais o interesse pelo estudo de sistemas constituídos por compósitos magnéticos nanocristalinos, pois o “bit” de informação em um disco rígido já está atingindo o limite superparamagnético, ou seja, o limite no qual a energia térmica é da ordem da energia de anisotropia magnética [21]. Sendo assim, entender o comportamento de um sistema de partículas magnéticas torna-se um desafio intelectual, mas que pode vir a ter implicações práticas muito importantes.



Compósitos contendo nanopartículas em matriz polimérica têm múltiplas aplicações tecnológicas, dentre elas as biomédicas e de despoluição ambiental.

## 1.2 - TIPOS DE FLUIDOS MAGNÉTICOS

Fluidos magnéticos ou ferrofluidos são suspensões coloidais formadas por unidades primárias – monodomínios magnéticos dispersos em um líquido carreador. As partículas com diâmetro da ordem de nanômetros são formadas por diferentes tipos de ferritas cúbicas que apresentam a expressão geral  $M^{+2}Fe_2O_4$ , onde  $M^{2+}$  é o metal que pode ser, por exemplo, Co, Mn, Zn, Fe ( $Fe_3O_4$  – magnetita), ou então por maghemita ( $\gamma-Fe_2O_3$ ).

Dependendo da forma utilizada para se obter a estabilidade dos FM's, estes podem ser classificados como surfactados, iônicos ou híbridos.

### Surfactado

O termo surfactado vem do inglês surfactant, proveniente das palavras Surface Active Agente – Agente Ativo de Superfície [22]. Nos fluidos magnéticos surfactados, a superfície da nanopartícula é recoberta por uma camada molecular (da ordem de 1 a 3 nm de espessura), apresentando uma terminação polar do tipo – carboxila, hidroxila ou amina [23]. A região polar é hidrofílica, voltada para a nanopartícula, ficando a parte hidrofóbica (apolar) voltada para o solvente, conforme se observa na figura 1.1. Neste caso, deve-se ter um líquido dispersante apolar, como hidrocarbonetos. Essa cadeia que adere à superfície da nanopartícula forma uma barreira mecânica contra aglomeração e proporciona a estabilidade da suspensão [24].

Para que o fluido seja de base aquosa, deve-se obter uma estrutura que torne a parte mais externa da cobertura da nanopartícula polar. Isto pode ser conseguido com a adição de mais uma camada surfactante, na qual a parte apolar da nova camada se liga à apolar da partícula recoberta, formando, desta forma, uma dupla camada com uma terminação polar solúvel em água. Estes fluidos são chamados de surfactantes com dupla camada, e são utilizados em aplicações médicas, sendo normalmente injetados na corrente sanguínea, que tem mais de 90% de água em sua composição.

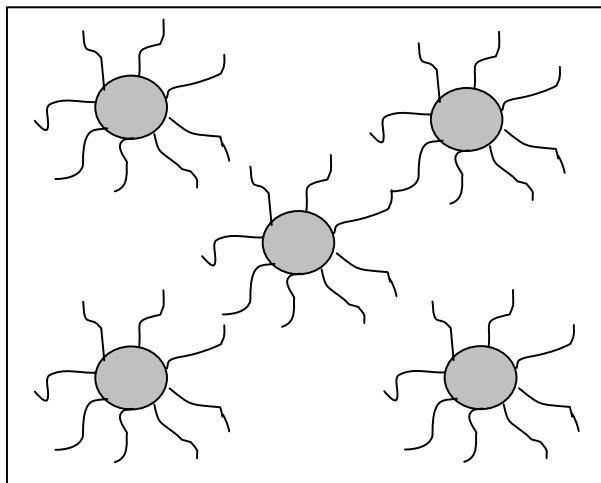


Figura 1.1 - Fluido magnético surfactado: as partículas não se aglomeram devido a barreira mecânica formada pelas moléculas do surfactante.

## **Iônico**

Nos fluidos magnéticos iônicos (FMI) à base de ferritas magnéticas, a densidade superficial de carga elétrica é estabelecida a partir de um equilíbrio do tipo ácido-base. O solvente é tipicamente água e a nanopartícula é carregada com uma densidade superficial de carga, conforme o esquema da figura 1.2. A estabilidade está associada à repulsão eletrostática. Neste caso, a densidade de carga superficial e a força iônica do meio devem ser precisamente controladas de modo que a repulsão compense a atração magnética dipolar que favorece a precipitação das nanopartícula. Nos FMI em meio aquoso com pH baixo, surge uma densidade de cargas positivas devido à transferência de prótons do meio para a superfície da nanopartícula. Analogamente, uma densidade de cargas negativas na superfície da nanopartícula é obtida para solução com valores de pH altos, que resulta da transferência de prótons da superfície da nanopartícula para o meio aquoso, deixando, pois, átomos de oxigênio carregados negativamente na superfície da nanopartícula, conforme o esquema da figura 1.2.

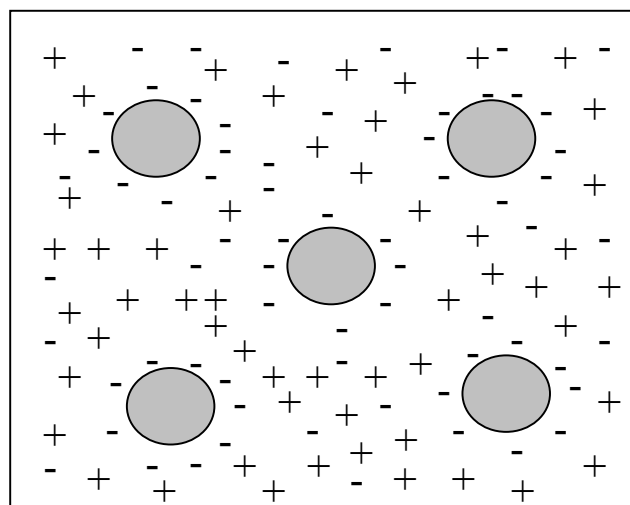


Figura 1.2 - Fluido magnético iônico: as partículas não se aglomeram devido à repulsão eletrostática entre elas.

### Híbridos

Atualmente, já estão sendo sintetizados fluidos magnéticos estabilizados por meio de uma estrutura ao mesmo tempo iônica e surfactada. Estes fluidos são denominados híbridos (figura 1.3). Observa-se que as moléculas são quimiosorvidas (agregadas) na superfície das nanopartículas ao mesmo tempo em que grupos ionizáveis da mesma ficam em contato com o solvente.

A utilização de lipossomas, que constam de um compartimento formado por duas camadas de fosfolipídeos, tem tido um aumento relevante na área biomédica. Quando se introduz partículas magnéticas nos lipossomas obtém-se os magnetolipossomas (MLs), que têm sido muito estudados recentemente [25] e utilizados em aplicações biomédicas.

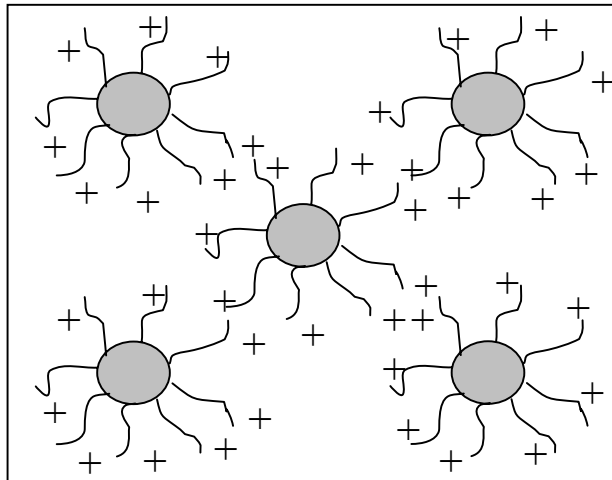


Figura 1.3 - Fluido magnético híbrido em meio iônico.

### 1.3 - NANOPARTÍCULAS

Uma característica fundamental das suspensões coloidais é a tendência natural de aglomeração das nanopartículas. Para se obter a estabilidade, deve-se minimizar a possibilidade de aglomeração. As partículas devem ser pequenas o suficiente para que não haja precipitação, permitindo que o movimento browniano atue como agente dispersante.

São várias as interações em um fluido magnético, podendo ser intrínsecas, como a interação dipolar magnética ou de Van der Waals, ou extrínsecas, como a temperatura e o campo gravitacional. Para uma dada condição, considerando-se apenas as interações intrínsecas, deve haver um equilíbrio entre as forças repulsivas (repulsão estérica ou eletrostática) e as atrativas (dipolar magnética ou de Van der Waals), para que não haja aglomeração entre as nanopartículas magnéticas.

Para fluidos surfactados, a interação estérica tem papel fundamental na estabilidade coloidal, e para fluidos iônicos, a interação eletrostática exerce o mesmo papel. Os parâmetros apresentados na figura 1.4 que mostra duas nanopartículas magnéticas recobertas com uma camada de proteção são de fundamental importância para o cálculo das interações que influenciam na estabilidade do FM.

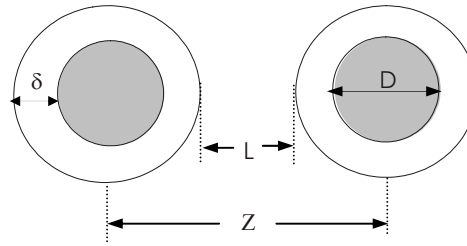


Figura 1.4 – Esquema ilustrativo entre duas partículas de um fluido magnético:  $\delta$  é a espessura da cobertura de proteção (camada iônica e/ou molecular),  $L$  é a distância entre as superfícies das partículas e  $Z$  é a distância centro-a-centro.

### Energia Gravitacional

A influência da energia gravitacional nas partículas é determinada primordialmente pelo tamanho destas e é melhor expressa por meio de sua densidade. A expressão para a energia gravitacional é [26]:

$$E_g = \Delta\rho VgL, \quad (1.1)$$

onde  $\Delta\rho$  é a diferença de densidade entre a nanopartícula e o líquido dispersante,  $g$  é a aceleração da gravidade e  $L$  a elevação no campo gravitacional, isto é, a altura em que o objeto em estudo se encontra. A interação gravitacional é uma das responsáveis pela precipitação ou não das nanopartículas magnéticas no líquido carreador.

A força de agitação térmica atua no sentido de se opor à energia gravitacional, mantendo, então, um equilíbrio isotrópico na solução.

### Energia Térmica

A energia de agitação térmica é da por:

$$E_T = kT, \quad (1.2)$$

onde  $k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ N.m.K}^{-1}$  é a constante de Boltzmann, e  $T$  é a temperatura.

## Energia Dipolar Magnética

A interação entre dois dipolos magnéticos pode ser atrativa ou repulsiva, fator determinado pela sua orientação. A energia de interação é dada por

$$E_D = \frac{1}{4\pi\mu_0} \left\{ \frac{\vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2}{r^3} - 3 \frac{(\vec{m}_1 \cdot \vec{r})(\vec{m}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right\}, \quad (1.3)$$

onde  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética do vácuo,  $\vec{m}$  é o momento de dipolo magnético, e  $\vec{r}$  é a distância entre os núcleos das nanopartículas [27]. E neste caso,

$$\vec{m} = \frac{\mu_0 \pi \vec{M} D^3}{6}, \quad (1.4)$$

onde  $\vec{M}$  é a magnetização espontânea e  $D$  é o diâmetro da nanopartícula.

## Energia de Van der Waals

As forças de Van der Waals surgem espontaneamente por causa da flutuação da energia dipolo-dipolo elétrico. As interações atrativas são do tipo  $1/r^6$  que compõem a força de Van der Waals; o termo de Keesom que surge da interação de dois dipolos permanentes; o termo de Debye, no qual um dipolo permanente de uma molécula induzirá o de outra; e por fim, as interações de London, que surgem da interação entre dipolos induzidos. A expressão para a força de Van der Waals é, segundo Rosensweig [26]:

$$E_V = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2}{x^2 - 4} + \frac{2}{x^2} + \ln \frac{x^2 - 4}{x^2} \right], \quad (1.5)$$

onde  $A = 10^{-19}$  N.m é a constante de Hamaker e  $x = 2L/D + 2$ , sendo  $L$  a distância superfície-superfície, de acordo com figura 1.4 [26].

O coeficiente de Hamaker depende das propriedades dielétricas das partículas no meio, e pode ser descrito como [28]:

$$A = \frac{3}{4}kT \left( \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_s}{\varepsilon_p + \varepsilon_s} \right)^2 + \frac{3hv_c (n_p^2 - n_s^2)^2}{16\sqrt{2}(n_p^2 - n_s^2)^{\frac{2}{3}}}, \quad (1.6)$$

onde  $\varepsilon_p$ ,  $\varepsilon_s$ ,  $h$ ,  $v_c$ ,  $n_p$  e  $n_s$  são, respectivamente, a constante dielétrica da partícula, a constante dielétrica do solvente, a constante de Planck, a frequência característica de adsorção, o índice de refração da partícula e o índice de refração do solvente. Para materiais como a magnetita, o valor de  $A$  é da ordem de  $10^{-19}$  N.m.

### Energia Estérica

Para prevenir a aglomeração das nanopartículas, existe um mecanismo de repulsão que utiliza as longas cadeias moleculares adsorvidas na sua superfície, as quais se agregam, formando uma barreira e realizando um trabalho mecânico de repulsão, tal como uma mola em contato com uma parede. A densidade superficial de energia é dada por:

$$E_E = 2\pi D^2 \xi \left[ 2 - \frac{s}{t} \ln \left( \frac{2+2t}{x} \right) - \frac{s-2}{t} \right] (kT), \quad (1.7)$$

onde a densidade superficial de moléculas adsorvidas na superfície da nanopartícula é descrita pelo parâmetro  $\xi$  (a quantidade de moléculas adsorvidas), com  $t = 2\delta/D$ . Valores típicos do parâmetro  $\xi$  estão entre  $10^{15}$  a  $10^{18}$  ligantes/m<sup>2</sup> [26]. O parâmetro  $s$  representa a separação entre as coberturas das nanopartículas e  $\delta$  é a espessura da cobertura de proteção (camada iônica e/ou molecular).

### Energia Eletrostática

A repulsão eletrostática é descrita por:

$$E_{EL} = \frac{\pi\rho^2 D^4}{4\epsilon z} \exp(-z/\lambda), \quad (1.8)$$

onde  $\lambda = (2 \times 10^3 N e^2 V / \epsilon k T)^{-1/2}$ ,  $N$  é o número de Avogadro,  $e$  a carga elementar,  $k$  a constante de Boltzman e  $T$  é a temperatura. Esta energia representa a repulsão eletrostática entre duas esferas idênticas, com densidade superficial de carga  $\rho$ , em um solvente iônico de constante dielétrica  $\epsilon$  e força iônica  $\kappa = \sum_i n_i Z_i^2$  [29], em que  $n_i$  é a concentração de íons de carga  $Z_i$  dispersos no solvente.

As equações acima permitem obter os parâmetros que determinam a estabilidade do fluido magnético [26].

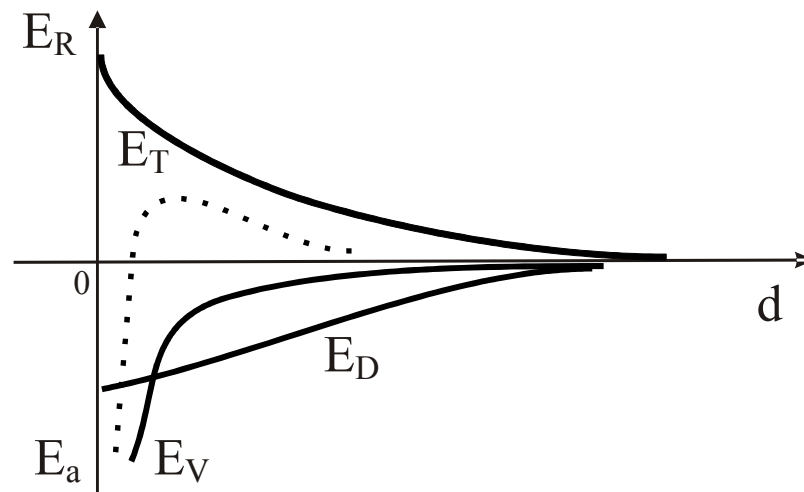


Figura 1.5 – Ilustração do comportamento da energia em função da distância de separação entre as partículas de um fluido magnético.  $E_R$  é a energia repulsiva (eixo vertical +).  $E_a$  é a energia atrativa (eixo vertical -).  $E_V$  é a energia de Van Der Waals.  $E_D$  é a energia dipolar e  $d$  é a distância de separação (eixo horizontal).  $E_T$  é a energia térmica.

Na figura 1.5 está representado o comportamento dos termos de energia que atuam na estabilidade do fluido magnético.

#### 1.4 - SÍNTESE

A figura 1.6 mostra o fluxograma típico usado na produção de fluido magnético por condensação química [30,31]. O processo inicia-se com a dissolução de íons metálicos em meio aquoso, em proporções adequadas. Em seguida, sob condições otimizadas de agitação e temperatura o meio aquoso é alcalinizado por adição de uma base, resultando na formação de um precipitado que



contém as nanopartículas magnéticas. O próximo passo consiste na peptização do precipitado. Neste ponto duas rotas distintas podem ser seguidas, dando origem ao fluido magnético surfactado ou iônico.

No caso do fluido magnético surfactado, o processo de “flushing” é utilizado para extrair as nanopartículas do precipitado por tratamento deste com uma mistura contendo o agente estabilizante e o solvente. Em seguida, a fase magnética (em solvente apolar) é separada magneticamente da fase aquosa que contém os resíduos da co-precipitação alcalina. Finalmente, são executadas as etapas de filtragem seguida do controle da concentração de nanopartículas por adição ou remoção do solvente.

No caso do fluido magnético iônico o processo de peptização é obtido tratando-se primeiramente o precipitado com um agente estabilizador da superfície da nanopartícula. Em seguida, é realizada a separação magnética e posterior solubilização em base (Ex: tetrametil amônia) ou ácido (perclórico) adequado, seguido de adição de água. A ultra-centrifugação pode ser utilizada após o processo de peptização e dissolução no solvente, com a finalidade de remover partículas maiores.

Estes dois tipos de fluidos magnéticos foram utilizados neste trabalho.

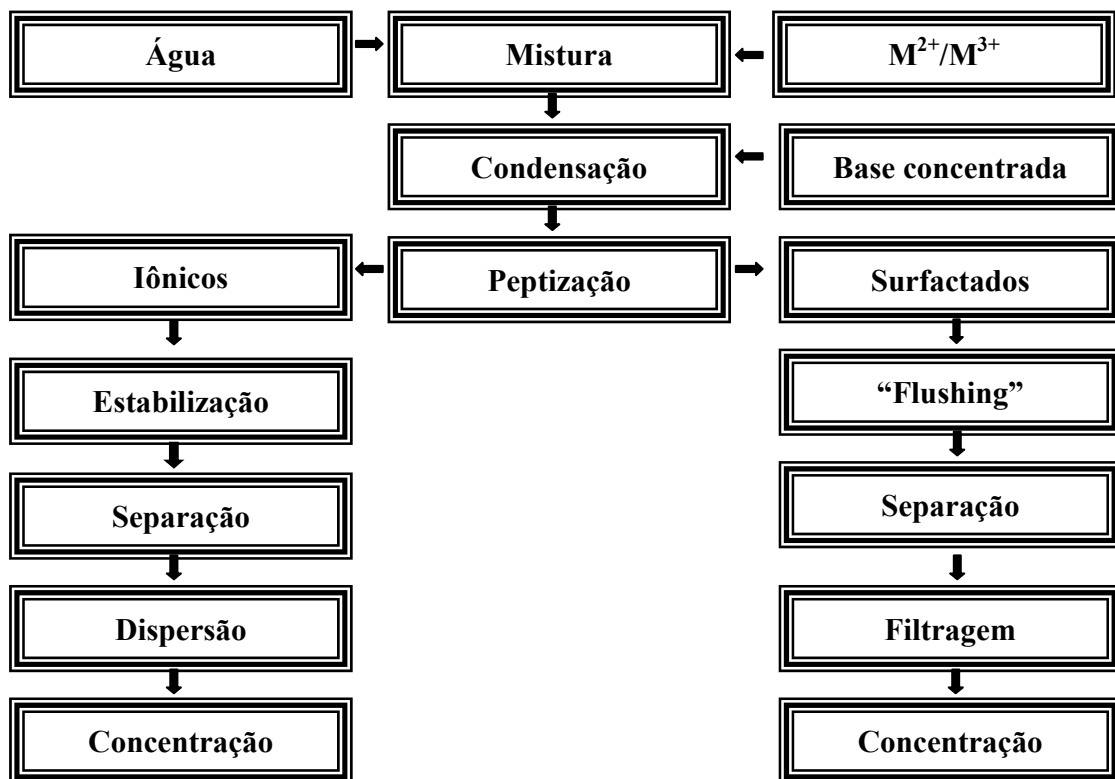


Figura 1.6 - Esquema de preparação de fluido magnético surfactado e iônico [23].

## 1.5 - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

### Ferritas

O método de síntese por co-precipitação química produz ferritas com estrutura cristalina do tipo espinélio (figura 1.7). Essas ferritas são, de modo geral, substâncias ferrimagnéticas. Ou seja, possuem magnetização espontânea resultado da interação entre duas sub-redes ordenadas de forma ferromagnética [32].

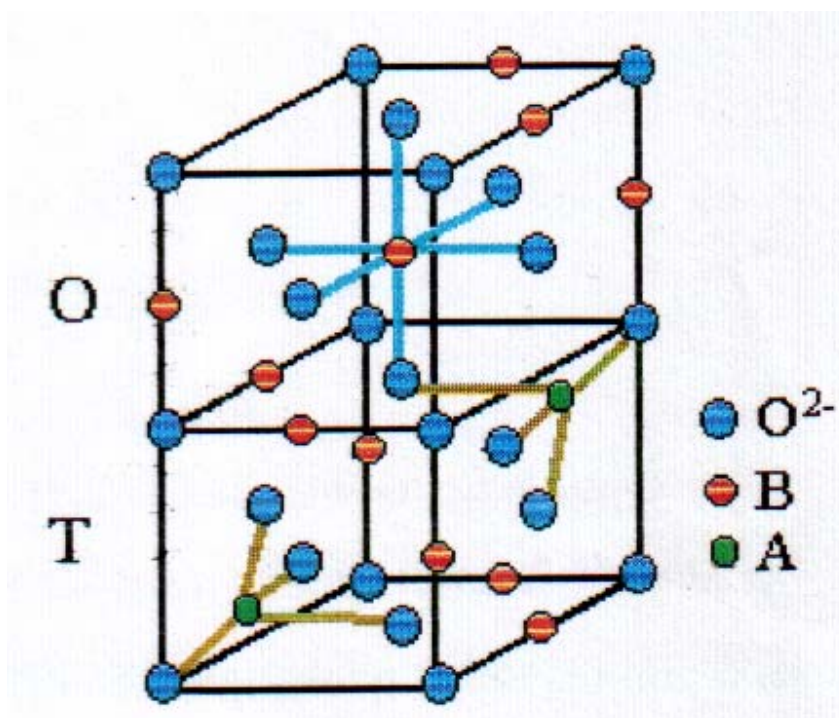


Figura 1.7 - Estrutura da ferrita do tipo espinélio.

Esta estrutura apresenta como características:- 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. Essa estrutura apresenta 64 sítios tetraédricos e 32 sítios octaédricos, dos quais apenas 8 tetraédricos e 16 octaédricos são preenchidos. 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) [33].

Uma fórmula geral para descrever estes sistemas pode ser dada por:

$$(A_{1-i}B_i)_T(A_iB_{1-i})_O O_4 \quad (1.9)$$

onde  $i$  é o parâmetro de inversão e representa a fração de cátions tipo A que ocupam os sítios octaédricos enquanto os designados pela letra B ocupam os sítios octaédricos.

Tabela 1.1 - Tipos de estruturas da ferrita com as suas respectivas fórmulas.

Tipo	$i$	Fórmula
Normal	0	$(A)_T(B)_O O_4$
Inversa	1	$(B)_T(A)_O O_4$

### Magnetita e Maghemita

Magnetita e maghemita são similares em propriedades físicas e estrutura cristalina (tabela 1.1). Ambas exibem ferrimagnetismo, porém a maghemita tem menor magnetização de saturação comparada à magnetita. A diferença em sua resposta magnética é devido à interação entre subredes. A maghemita é estruturalmente composta somente de íons de  $Fe^{3+}$ . Na estrutura cristalina metade dos íons de  $Fe^{3+}$  estão em sítios tetraédricos e a outra metade em sítios octaédricos. A magnetita apresenta íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  numa razão molar de 1:2, onde metade dos íons  $Fe^{3+}$  está em sítios tetraédricos e a outra metade está em sítios octaédricos. Por outro lado, na magnetita os íons  $Fe^{2+}$  estão em sítios octaédricos. A nanopartícula de magnetita é uma ferrita com estrutura cúbica do tipo espinélio inverso. Apesar das partículas apresentarem caráter ferrimagnético, o fluido magnético tem comportamento superparamagnético. A ausência de histerese na curva de magnetização e o campo coercivo nulo são características de materiais superparamagnéticos [34,35].

### 1.6 - SUPERPARAMAGNETISMO

Pequenas partículas magnéticas quando na escala nanométrica e submetidas ao campo magnético, respondem de forma particular. Esta particularidade é devido ao momento magnético total ( $\mu \cong 10^3 \mu_B$ ) que está entre o paramagnético ( $\mu \cong 10 \mu_B$ ) e o ferromagnético ( $\mu \cong 10^4 \mu_B$ ), onde  $\mu_B$  é o magneton de Bohr (figura 1.8).

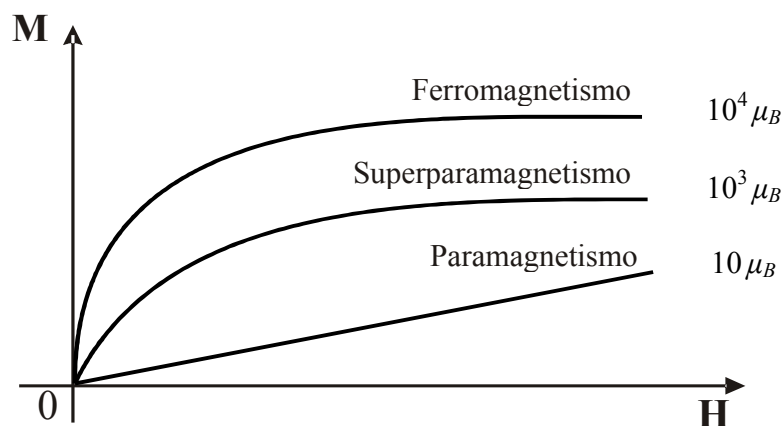


Figura 1.8 – Magnetização (**M**) versus campo magnético aplicado (**H**) representando o comportamento de substâncias paramagnéticas, superparamagnéticas e ferromagnéticas. Onde  $\mu_B = 9,27 \times 10^{-24}$  J/T.

Esse comportamento foi observado por Elmore numa suspensão coloidal de partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [36]. O nome “superparamagnético” foi sugerido por Bean e Livingston [37]. Materiais com características semelhantes foram objeto de estudos por Néel [38]. Outros pesquisadores deram suas contribuições à elucidação de materiais com comportamento superparamagnético. Conforme observações experimentais, os materiais superparamagnéticos possuem comportamento semelhante ao paramagnético.

O comportamento superparamagnético de nanopartículas também refere às partículas com um diâmetro crítico  $D_c$ , assim como existe um diâmetro máximo  $D_m$  que caracteriza a transição entre um monodomínio e um multidomínio magnético. Então, partículas magnéticas com diâmetro  $D < D_c$ , possuem comportamento superparamagnético (figura 1.9). Este raciocínio induz a definir um volume crítico  $V_c$ , dependente da temperatura  $T$  e da anisotropia  $K$ , observando que a uma dada temperatura, se o tempo de relaxação dos momentos magnéticos for menor que o tempo necessário para realizar a medida, a partícula é superparamagnética. Caso contrário a partícula é dita bloqueada.

Assim, para uma partícula uniaxial (de formato aleatório) o volume crítico é  $V_c = \frac{25kT}{K}$  e a temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) depende da barreira de energia  $\Delta E = KV$ , sendo  $T_B = \frac{KV_c}{25k}$  [35].

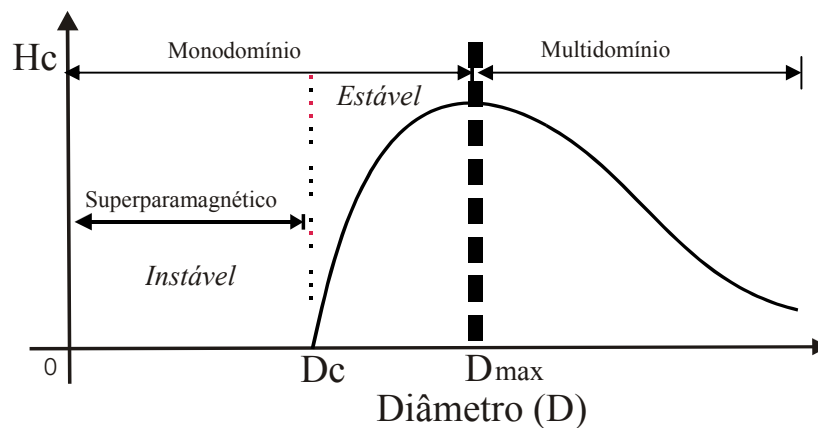


Figura 1.9 – Variação do campo coercivo ( $H_c$ ) com o diâmetro ( $D$ ) da partícula. Esta representação ilustra as regiões onde a partícula possui monodomínio ( $D < D_{max}$ ) ou multidomínio ( $D > D_{max}$ ). Na região em que  $D < D_c$  a partícula possui comportamento superparamagnético [35].

### Barreira de Energia e Coercividade Reduzida

Assumindo que um conjunto de partículas uniaxiais está com seus eixos de fácil magnetização na direção do eixo  $Z$ , inicialmente ocorre uma saturação na magnetização espontânea ( $M_e$ ) no sentido de  $+Z$ . Se um campo  $H$  for aplicado (se não houver campo aplicado o potencial é simétrico e os momentos terão a configuração paralela ou antiparalela em relação ao sentido do campo magnético, figura 1.10) no sentido de  $-Z$ , e se cada partícula estiver com a orientação do momento magnético fazendo um ângulo  $\theta$  com  $+Z$ , a energia total por partícula será então (figura 1.11),

$$E = V(K\sin^2\theta + HM_e \cos\theta) \cdot \quad (1.10)$$

A dependência de  $E$  com o campo  $H$  faz surgir uma barreira de energia de reversão. Essa barreira de energia é a diferença entre o máximo e um mínimo dos valores de  $E$ , portanto,

$$\Delta E = KV \left( 1 - \frac{HM_e}{2K} \right)^2. \quad (1.11)$$

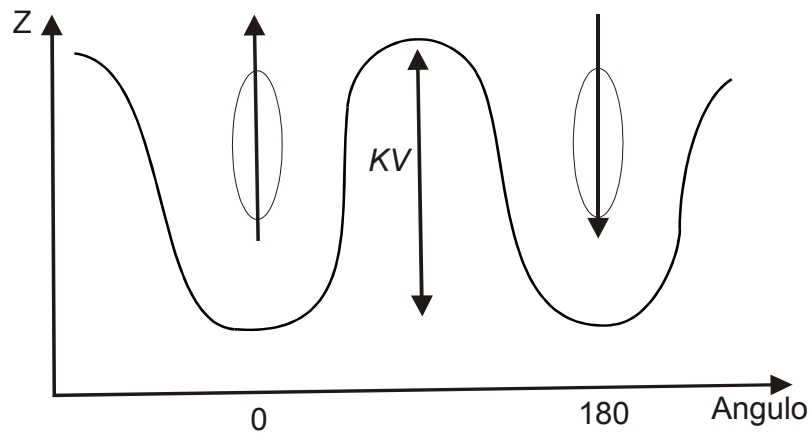


Figura 1.10 – Representação (esquema) da barreira de energia  $\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$ , a ser superada pelo momento magnético de uma nanopartícula quando submetida a um campo magnético (Equação 1.10).

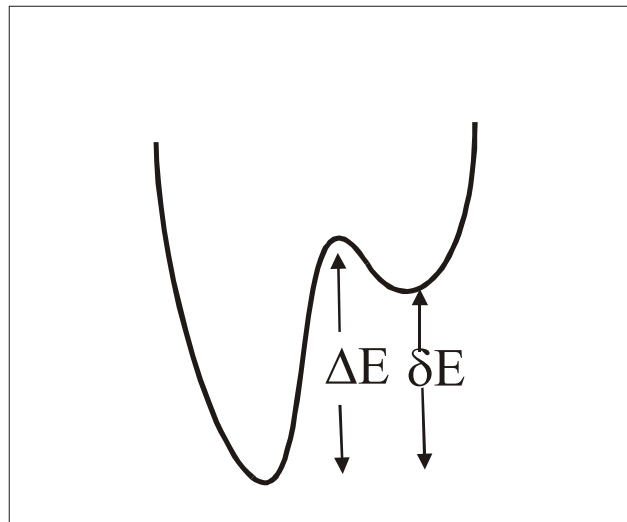


Figura 1.11 - Representação do poço de potencial assimétrico  $\Delta E$ . Devido à aplicação de um campo externo ( $H$ ) a barreira sofre uma deformação ( $\delta E$ ) [39].

Conseqüentemente se o sistema for submetido a um campo magnético externo, a barreira de energia (figura 1.11) reduzirá na proporção um número  $n$  de  $kT$  ativada termicamente. Neste ponto, a coercividade intrínseca  $H_{ci}$  aparece para partículas com diâmetro  $D > D_c$ , podendo ser escrita como [35]:

$$H_{ci} = \frac{2K}{M_e} \left[ 1 - \left( \frac{nkT}{KV} \right)^{1/2} \right], \quad (1.12)$$

e a coercividade reduzida  $h_{ci}$  é dada por:

$$h_{ci} = \frac{H_{ci}}{H_{ci,0}} = 1 - \left( \frac{D_c}{D} \right)^{3/2} = 1 - \left( \frac{T}{T_B} \right)^{3/2}, \quad (1.13)$$

onde  $H_{ci}$  (Equação 1.12) refere-se então a sistemas de partículas com multidomínios magnéticos (estáveis) na transição para monodomínios magnéticos. Já  $h_{ci}$  (equação 1.13) relaciona parâmetros ligados a sistemas instáveis que caracterizam o comportamento superparamagnético do conjunto de partículas [35]. A coercividade desaparece em condições de superparamagnetismo, havendo um ponto limite em termos da temperatura, diâmetro e tempo de relaxação das nanopartículas.

O fluido magnético, de modo geral, possui comportamento superparamagnético dentro das condições observadas, através das técnicas de caracterização, em termos do diâmetro crítico  $D_c$  e da temperatura de bloqueio  $T_B$ . Considerando as características excepcionais dos fluidos magnéticos, nas últimas décadas houve um grande avanço nas aplicações tecnológicas, em particular na indústria em biomedicina. Especificamente, neste trabalho, será abordado o fluido magnético com características para aplicações em meio biológico (biocompatíveis).

## 1.7 - APLICAÇÕES

### 1.7.1 – Fluidos Magnéticos

O interesse tecnológico pelo fluido magnético iniciou-se em 1965, quando se identificou o problema do fluxo de combustível em veículos espaciais da NASA na ausência da gravidade. Outros exemplos de aplicações são:

- Selos rotativos para sistemas a vácuo ou discos rígidos.
- Auto-falantes [40].
- Tintas magnéticas (código de barras).
- Acelerômetros e amortecedores magnéticos.
- Separação de óleo e água através de meios magnéticos, onde processos de extração de petróleo e de controle de desastres ecológicos podem ser beneficiados [41].
- Dispositivos ópticos como moduladores e chaves ópticas que controlam a passagem de luz em função de campo magnético aplicado por um filme de fluido magnético [42].

### 1.7.2 - Fluidos Magnéticos Biocompatíveis

A importância de um material biologicamente compatível, com fortes propriedades magnéticas, é bastante atraente, devido a possibilidades de monitoramento, vetorização e distribuição por tecidos e órgãos de animais e humanos. Com estas características o fluido magnético biocompatível pode ser controlado por diversas técnicas, sugerindo a possibilidade de aplicações na biologia e biomedicina.

Algumas aplicações, distribuídas em duas categorias (*diagnósticos e terapia, e em biotecnologia*), têm sido executadas com fluidos magnéticos aquosos compostos de nanopartículas magnéticas cobertas com moléculas que os apresentem como biocompatíveis [43].

#### **Diagnósticos e Terapia**

- Agente de contraste para imagem por ressonância magnética [44], com nomes comerciais como Combidex (óxidos-dextrana) e Feridex (óxidos-dextrana) [45] estão disponíveis no mercado.



- Nanopartículas de ferritas recobertas com dextrana ligadas à imunoglobulina e ao anticorpo anti-streptocinase para formar o microesferóide de ferrita-dextrana. Este veículo foi incubado com hemoglobina humana [46], com o objetivo de avaliar a possibilidade de desenvolver drogas para diagnóstico e terapia via corrente sanguínea.
- Hipertermia como uma técnica promissora na terapia do câncer [47].
- magnetolipossomas para magnetohipertermia em células tumorais *in vitro* e *in vivo* (camundongos), usando campo de radiofrequência de 118 kHz e na presença de um campo magnético de 384 G (30,6 kA/m) [47].
- Nanopartículas de magnetita, cobertas com ácido dodecanóico e poliálcool etoxilato, e introduzidas via intravenosa em animais, objetivando futura aplicação como possível droga anticâncer [48].
- Magnetotermocitólise (aquecimento localizado dos tumores) na terapia do câncer [49].

### **Bioteconológicas**

- Separação e purificação de células [50].
- Sondas (labels) magnéticas [45].
- Imobilização de enzimas [51,52], anticorpos [53] e oligonucleotídeos [54].
- Colóides aquosos de nanopartículas superparamagnéticas (maghemita) ligadas covalentemente com lectinas e enzimas, para o estudo *in vitro* [55,56].
- Separação imunomagnética de microorganismos patogênicos em microbiologia clínica [45].
- Biofluidos no crescimento de plantas *in vivo* e *in vitro* [57,58].

### **1.7.3 - Nanocompósitos Magnéticos**

Nanocompósitos poliméricos baseados em Nylon-6 e EPDM. Os materiais apresentam características de dissipadores de eletricidade estática e blindagem contra interferência eletromagnética na faixa de 8 a 12 MHz.

Nanocompósitos poliméricos – materiais nanoestruturados fabricados com borracha natural, outros tipos de látex e argilas, com propriedades mecânicas e de barreira a gases muito superiores às de materiais convencionais.

#### **1.7.4 – Nanocompósitos Magnéticos Biocompatíveis**

Compósitos poliméricos nanoestruturados como os associados nas aplicações de carreadores com agentes fotossensibilizantes magnéticos nanoestruturados no tratamento do câncer, na magnetohemodiálise e em despoluição ambiental [59]. Para emprego na área biomédica, os nanocompósitos e os fluidos magnéticos biocompatíveis devem atravessar a barreira endotelial e se acumular especificamente nas células-alvo, sem dano às células normais. Estas características podem ser atingidas por meio do recobrimento das partículas com um material biologicamente ativo, do controle de seus parâmetros físicos, tais como o tamanho da partícula, a susceptibilidade magnética da solução e o conhecimento do seu comportamento no organismo.

### **1.8 - MATERIAIS INVESTIGADOS**

Investigou-se fluido magnético iônico à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto. A investigação de fluidos e nanocompósitos magnéticos biocompatíveis é um dos objetivos deste trabalho. Os fluidos magnéticos biocompatíveis usados são aquosos, à base de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e recobertos com dextrana ou DMSA (ácido meso-2,3-dimercaptosuccínico) [60], já os nanocompósitos usados são à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto dispersas em matriz de PLA e de maghemita dispersa em matriz de BSA. A proposta de utilizar fluidos e nanocompósitos magnéticos biocompatíveis é interessante devido à possibilidade de aplicação em diagnóstico e tratamento de tecidos tumorais.

Considerando os materiais utilizados, pretendemos analisar o comportamento da susceptibilidade magnética (parte real e imaginária), focalizando os processos de relaxação. Medidas de ressonância magnética serão realizadas levando em consideração a influência das interações entre as nanopartículas. Técnicas auxiliares de caracterização, a exemplo da espectroscopia Mössbauer,

espectroscopia fotoacústica, difração de raios-x e microscopia eletrônica de transmissão serão utilizadas neste trabalho. A tabela 1.2 apresenta as amostras investigadas com as respectivas técnicas de caracterização.

Tabela 1.2 – Amostras investigadas com as respectivas técnicas de caracterização.

Amostras	Raios-X	MET	EM	EF	SMD	RM
FMI de ferrita de cobalto	X	X		X	X	
FM de magnetita-dextrana	X	X		X		X
FM de magnetita-DMSA	X	X		X		X
NCM de ferrita de cobalto-PLA	X	X	X	X	X	
NCM de maghemita-BSA	X	X	X	X	X	X

Em resumo apresentamos uma breve introdução sobre histórico dos fluidos magnéticos e nanocompósitos discutindo sua síntese e sua estabilidade a partir das interações sobre as nanopartículas. Foram citadas algumas aplicações de fluidos e nanocompósitos magnéticos. Apresentamos uma introdução dos materiais utilizados com as respectivas técnicas de caracterização (tabela 1.2).

## **CAPÍTULO - 2**

### **PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS E CARACTERIZAÇÃO BÁSICA**

Neste capítulo faremos uma breve introdução da preparação de fluidos e nanocompósitos magnéticos. Utilizaremos técnicas de caracterização básica (difração de raios-X, MET, EM e EF) para investigação das amostras.

#### **2.1 INTRODUÇÃO**

##### **Preparação do Fluido Magnético**

O fluido magnético surfactado de ferrita de cobalto foi preparado sob orientação da Prof<sup>a</sup>. Dra. Emília Lima (IQ-UFG). O fluido magnético iônico de ferrita de cobalto foi preparado sob orientação da Prof<sup>a</sup>. Dra. Patrícia Sartoratto (IQ-UFG). Os fluidos magnéticos surfactados de magnetita cobertos com dextrana e DMSA (ácido dimercaptosuccínico) foram produzidos pela Magnetic Fluids (Berlin) e o fluido magnético iônico de maghemita foi preparado por Bruno Laçava (IQ-UnB).

Preparação das nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto: dissolveu-se 13,52 g  $\text{FeCl}_3$ , 7,28 g de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  e 30 g de  $\text{NaOH}$  em 250 ml de água. Misturou-se as soluções de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  em um béquer de 2 L e adicionou-se  $\text{HNO}_3$ , antes de aquecer. Aqueceu-se as duas soluções (sais e base) separadamente a uma temperatura de aproximadamente  $96^\circ\text{C}$ . Adicionou-se lentamente a solução de  $\text{NaOH}$  com a ajuda de um funil de adição sobre a solução contendo sais de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  em ebulição, deixando a mistura sob agitação por aproximadamente 15 min. Após o término da agitação, retirou-se o sobrenadante e centrifugou-se por aproximadamente 3 min. Em seguida, retirou-se o sobrenadante e lavou-se o precipitado com água destilada para centrifugar novamente. Repetiu-se a centrifugação e a lavagem por mais quatro vezes, obtendo assim finalmente a borra para a preparação do fluido magnético (surfactado e iônico).

**Fluido magnético surfactado:** adicionou-se à borra aproximadamente 1,4 L de água. Em seguida, adicionou-se hidróxido de amônia até pH igual a 8. Caso o pH esteja acima de 8, adicionou-se ácido clorídrico. Colocou-se 200 mL de ácido oléico agitando constantemente. Após total aglutinação retirou-se toda a água com o funil de separação e lavou-se com álcool etílico 3 vezes. Em seguida, a borra pode ser peptizada no solvente adequado (diclorometano).

**Fluido magnético iônico:** fez-se a passivação da superfície das nanopartículas utilizou-se 0,0099 mol de nitrato férrico. O sólido, ferrita de cobalto (0,0396 mol), e o nitrato férrico foram misturados em um béquer contendo 25 ml de água deionizada sob agitação constante e aquecimento a 90 °C durante 30 min. Após este período, ajustou-se o pH para 7 adicionou-se uma solução de hidróxido de sódio, o que resultou na coagulação das nanopartículas. O sólido obtido foi lavado e centrifugado 3 vezes com água e 1 vez com acetona até pH neutro. Após esses procedimentos, a ferrita de cobalto foi peptizada com ácido perclórico 0,25 mol/L, resultando em uma suspensão coloidal estável de ferrita de cobalto.

**Fluido magnético surfactado de magnetita:** As nanopartículas foram preparadas por coprecipitação química dos íons de  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  em um meio alcalino. Após a precipitação as nanopartículas foram cobertas com dois agentes moleculares, isto é, dextrana e DMSA, para produzir amostras de fluido magnético biocompatível estável em salinidade e pH fisiológicos [60].

### **Preparação do Nanocompósito**

Os nanocompósitos usados neste trabalho foram preparados pelos Profs. Dr. Antônio Cláudio Tedesco e Dra. Juliana Marchetti (FFCLRP - USP).

Na preparação do nanocompósito de ferrita de cobalto ( $CoFe_2O_4$ ) em matriz de PLA (ácido polilático), utilizou-se a técnica de evaporação do solvente [61]. As nanopartículas magnéticas foram incorporadas em um modelo polimérico pela mistura de ácido polilático com fluido magnético surfactado de ferrita de cobalto.

Na preparação do nanocompósito de maghemita em matriz de BSA seguiam-se os mesmo procedimentos já utilizados para a obtenção do nanocompósito de ferrita de cobalto em matriz de PLA.

## 2.2 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Convencionamos designar por caracterização básica das amostras aquela realizada por uma ou mais de quatro técnicas, a saber, difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia Mössbauer e espectroscopia fotoacústica. A caracterização básica dos fluidos magnéticos utilizando MET tem por finalidade avaliar a morfologia das nanopartículas: o diâmetro médio e a polidispersão em diâmetro. Através das medidas de raios-X é possível avaliar a estrutura cristalina da nanopartícula e estimar o diâmetro médio.

### 2.2.1 – Difração de Raios – X

A difração de raios-X do material magnético (na forma de pó), removido antes da etapa de peptização, é utilizada para confirmar a estrutura cristalina e para estimar o tamanho médio das nanopartículas magnéticas. A partir do difratograma os picos de difração são comparados com valores da ficha padrão (ASTM) para identificar a estrutura cristalina da nanopartícula. A estimativa do diâmetro médio  $D$  das nanopartículas pode ser obtida pela determinação da largura à meia altura da reflexão mais intensa, usando a relação de Scherrer

$$D = 0,9 \frac{\lambda}{B \cos \theta}, \quad (2.1)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-X,  $\theta$  ângulo de difração e  $B = \sqrt{B_{amostra}^2 - B_{padrão}^2}$  o valor corrigido de largura de linha à meia altura (em relação a uma amostra padrão) [62,63].

As figuras 2.1 a 2.5 apresentam difratogramas de raios-X das nanopartículas investigadas neste trabalho. Utilizando a equação (2.1) foi possível estimar o diâmetro médio  $D$  destas nanopartículas cujos valores estão indicados na tabela 2.1. Os picos correspondentes às reflexões (220), (311) e (400), obtidos experimentalmente, apresentam pequenos desvios (posição e intensidade relativa) em relação aos valores ASTM (ver tabela 2.2).

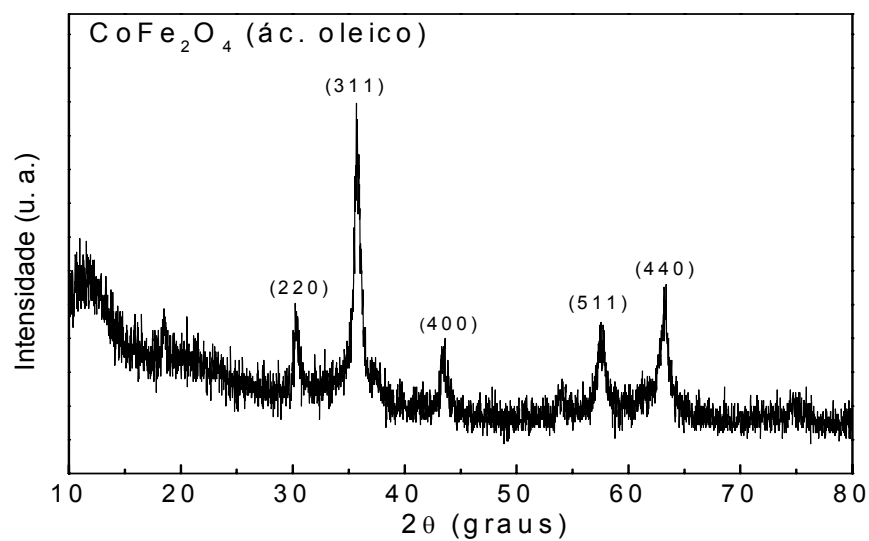


Figura 2.1 - Difratoograma de raios-X das nanopartículas de ferrita de cobalto (FMS).

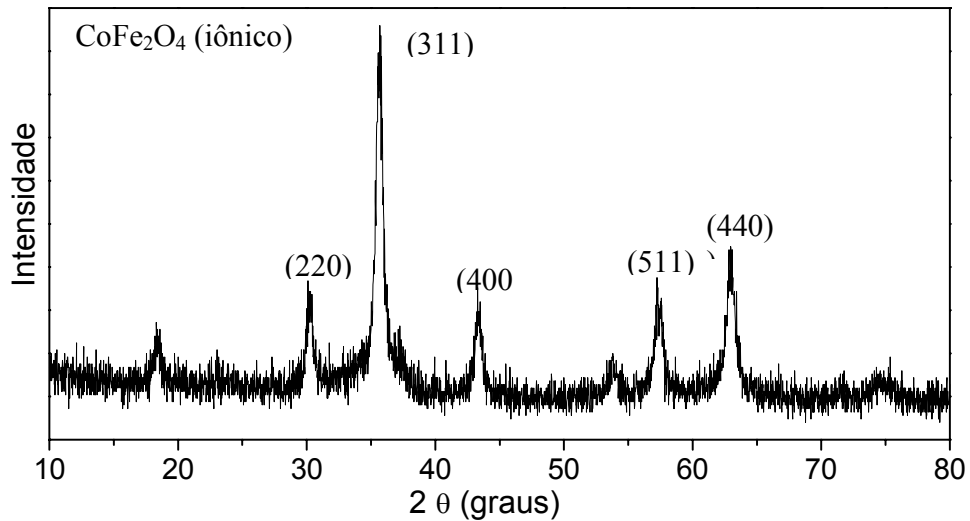


Figura 2.2 - Difratoograma de raios-X das nanopartículas de ferrita de cobalto (FMI).

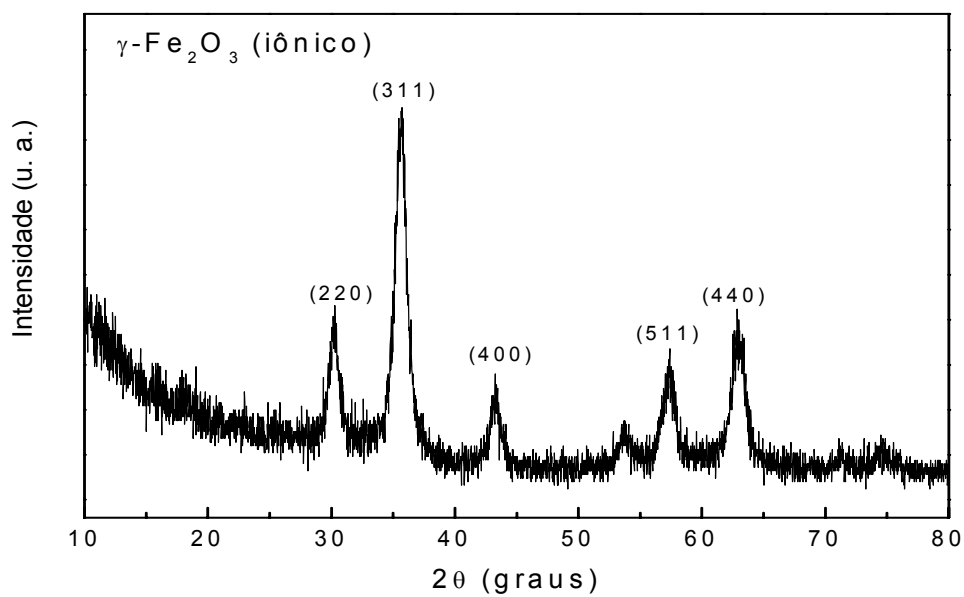


Figura 2.3 - Difratoograma de raios-X das nanopartículas de maghemita (FMI).

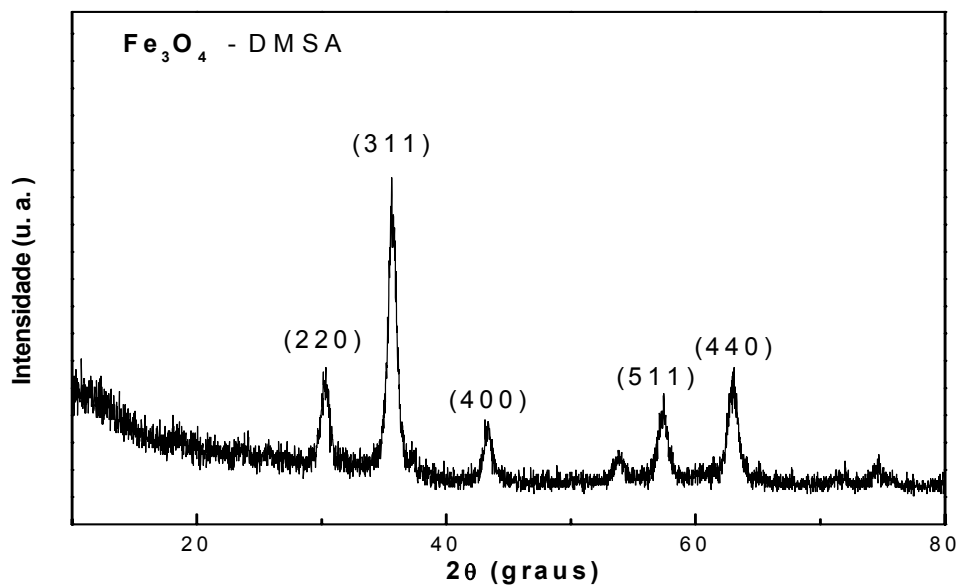


Figura 2.4 - Difratoograma de raios-X das nanopartículas de magnetita-DMSA.



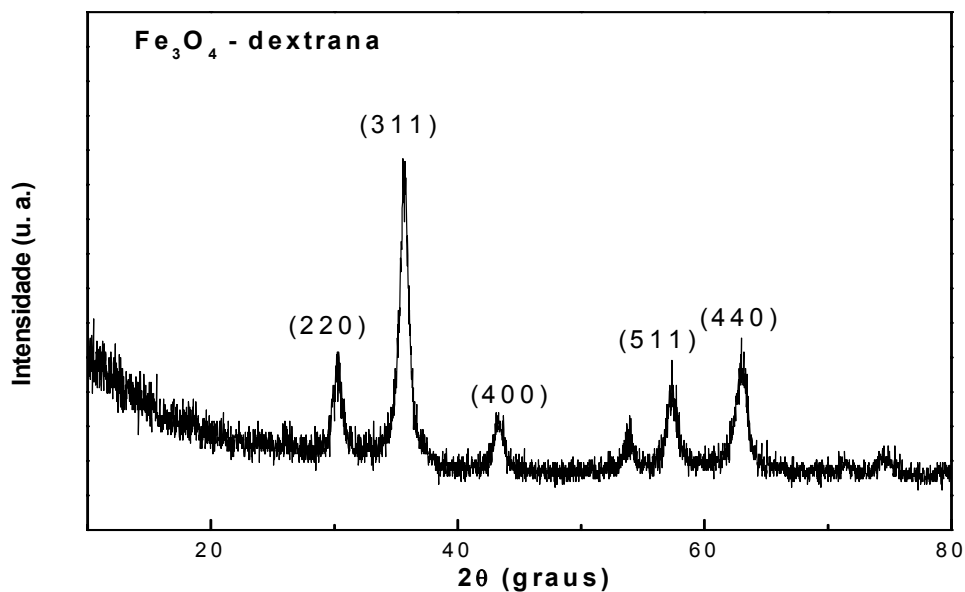


Figura 2.5 - Difratoograma de raios-X das nanopartículas de magnetita-dextrana.

Tabela 2.1 - Diâmetros médios das nanopartículas. Dados de difração de raios-X.

Amostra	<D> (nm)
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (surfactada)	12,3
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (iônico)	13,0
Maghemita	8,4
Magnetita-DMSA	7,3
Magnetita-dextrana	4,9

Tabela 2.2 – Posição dos picos de difratograma de raios-X comparados com a ficha padrão ASTM.

Amostra	ASTM				
	Intensidade	2θ	hkl	Intensidade	2θ
Magnetita	34	30,240	220	30	30,095

<b>dextrana</b>	100	35,563	311	100	35,422
	18	43,239	400	20	43,052
<b>Magnetita DMSA</b>	35	30,280	220	30	30,095
	100	35,639	311	100	35,422
	26	43,108	400	20	43,052
<b>Maghemita</b>	44	30,278	220	30	30,122
	100	35,719	311	100	35,455
	24	43,322	400	20	43,099
<b>Ferrita de cobalto</b>	25	30,208	220	26	30,084
	100	35,685	311	100	35,437
	22	43,323	400	24	43,058

### 2.2.2 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão utiliza um feixe de elétrons produzidos pelo aquecimento de um filamento de tungstênio e acelerados por uma diferença de potencial de 60 a 300 kV, entre catodo e anodo. O comprimento de onda dos elétrons é da ordem de 0,01 nm. Lentes magnéticas direcionam e aumentam consideravelmente o poder de resolução. Essa resolução pode chegar a 500000 vezes, com possibilidade de observar estruturas com dimensões próximas a 0,1nm. A limitação do microscópio eletrônico para sistemas coloidais reside na necessidade de acomodar a amostra em presença de alto vácuo. As amostras devem ser previamente secas, antes de serem analisadas. Esse tratamento pode levar a uma representação alterada da amostra em observação [64].

Medidas de MET representam um método de determinação morfológica, de modo que na caracterização de fluido magnético observa-se uma polidispersão no diâmetro das nanopartículas, na maioria dos casos com forma aproximadamente esférica. A polidispersão do diâmetro  $D$  das nanopartículas é obtida através de uma função do tipo lognormal descrita em função de um desvio padrão  $\sigma$ , dada por [65]:

$$P(D) = \frac{1}{D_0 \sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\ln^2 \frac{D}{D_0}}{2\sigma^2}\right). \quad (2.2)$$

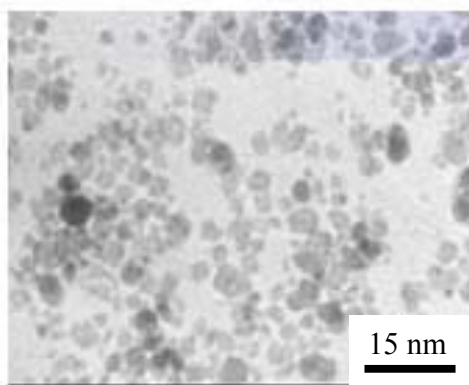
O diâmetro mais provável  $D$  e o diâmetro médio  $\langle D \rangle$  são dados por:

$$D = D_0 \exp(-\sigma^2), \quad (2.3)$$

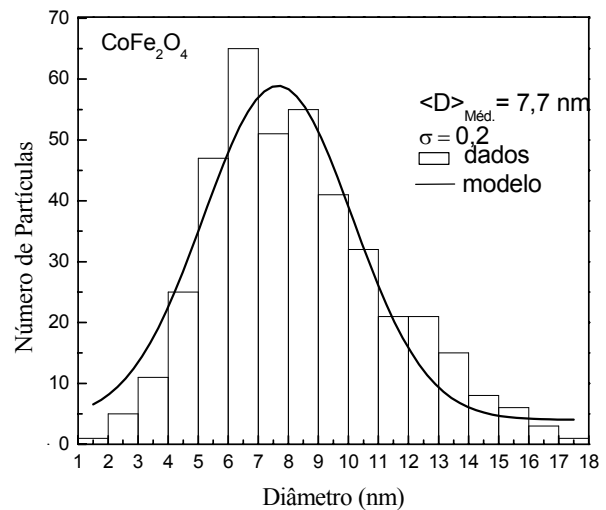
e

$$\langle D \rangle = D_0 \exp\left(\frac{\sigma^2}{2}\right). \quad (2.4)$$

As medidas de microscopia foram realizadas para partículas de ferrita de cobalto, maghemita e magnetita. Foram feitas diluições das amostras de fluidos magnéticos (1:100 e 1:1000). As amostras foram colocadas sobre telas recobertas por Formvar. Após secarem por duas horas as telas foram levadas para análise em um microscópio eletrônico JEOL 100 CXII. As fotomicrografias estão apresentadas nas figuras 2.6a, 2.7a e 2.8a. Os diâmetros das nanopartículas magnéticas ( $n = 500$ ) foram obtidos utilizando-se o programa ImagePro 4.0. A distribuição de nanopartículas foi obtida usando-se a equação 2.2. Conforme histograma das figuras 2.6b, 2.7b, 2.8b e 2.9 os parâmetros das nanopartículas estão relacionados na tabela 2.3.

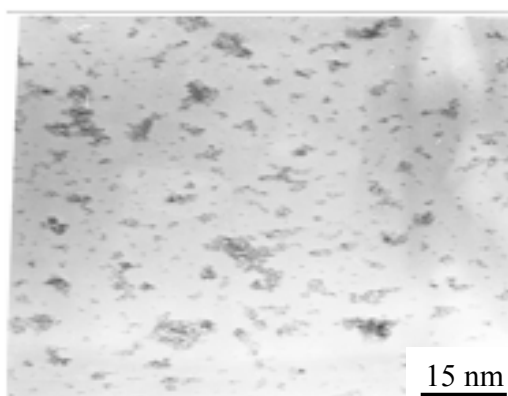


(a)

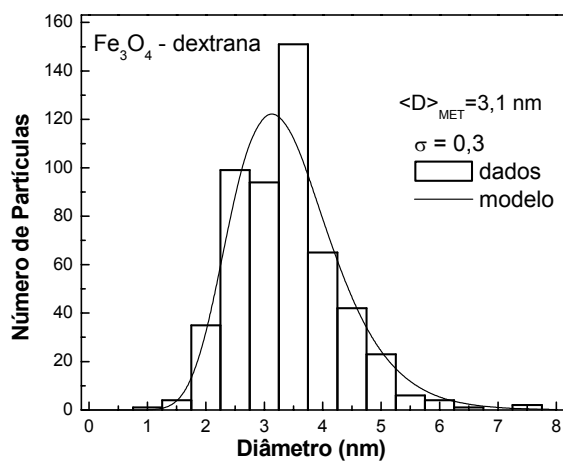


(b)

Figura 2.6 - (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das nanopartículas de ferrita de cobalto (FM iônico). (b) Histograma da polidispersão das nanopartículas obtido por MET. O melhor ajuste é representado pela linha contínua. O ajuste foi encontrado pela distribuição lognormal dada pela equação (2.2).

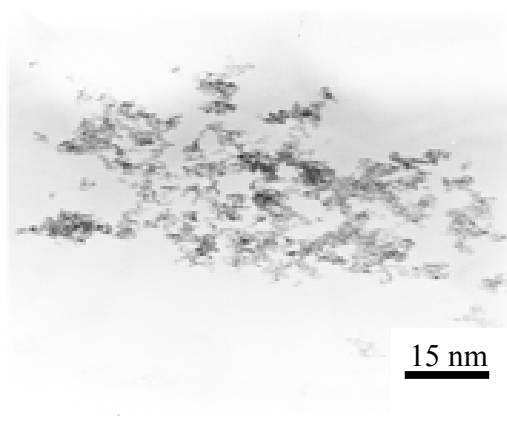


(a)

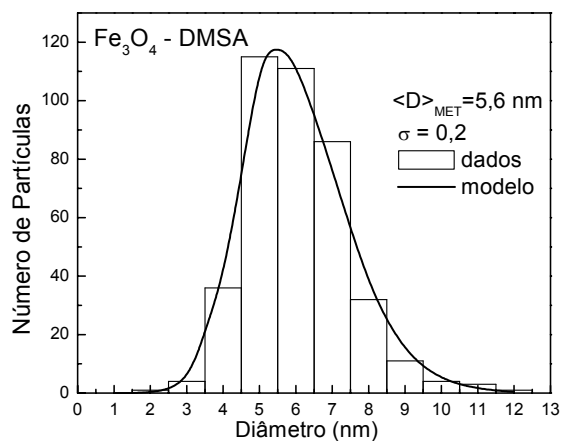


(b)

Figura 2.7 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das nanopartículas de magnetita (FM-dextrana). (b) Histograma da polidispersão das nanopartículas de magnetita (FM-dextrana) obtido por MET. O melhor ajuste é representado pela linha contínua. O ajuste foi encontrado pela equação (2.2) [66].

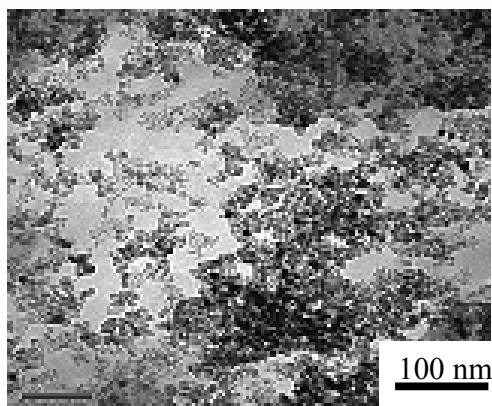


(a)

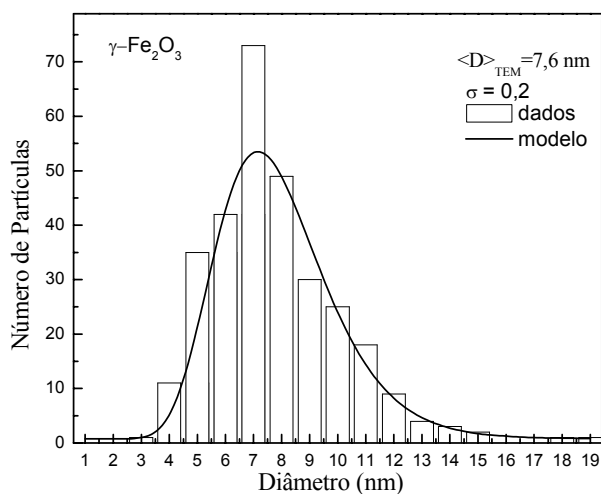


(b)

Figura 2.8 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das nanopartículas de magnetita (FM-DMSA). (b) Histograma da polidispersão das nanopartículas de magnetita (FM-DMSA) obtido por microscopia eletrônica transmissão (MET). O melhor ajuste é representado pela linha contínua. O ajuste foi encontrado pela distribuição lognormal dada pela equação (2.2) [66].



(a)



(b)

Figura 2.9- (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das nanopartículas de maghemita. (b) Histograma da polidispersão das nanopartículas de maghemita obtido por microscopia eletrônica transmissão (MET). O melhor ajuste é representado pela linha contínua. O ajuste foi encontrado pela distribuição lognormal dada pela equação (2.2).

Tabela 2.3 – Diâmetros médios das nanopartículas. Dados de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Amostra	$\langle D \rangle$ (nm)	$\sigma$
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (surfetada)	4,6	0,3
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (iônico)	7,7	0,2
Maghemita	7,6	0,2
FM-dextrana	3,1	0,3
FM-DMSA	5,6	0,2

### 2.2.3 - Espectroscopia Mössbauer

A emissão de raios- $\gamma$  por um núcleo excitado e a posterior absorção por outro núcleo do mesmo tipo, sem recuo de nenhum dos átomos, é a base do efeito Mössbauer [67]. O núcleo precisa estar incorporado a uma matriz sólida, que absorva o momento de recuo, para que o efeito possa acontecer. A emissão (ou absorção) sem recuo não ocorre em líquidos ou gases.

A quantidade de energia de um fóton emitido ou absorvido depende da posição dos níveis de energia nuclear. Esses níveis são alterados pelas interações do núcleo com elétrons e íons que o cercam. A espectroscopia Mössbauer (EM) é usada para medir essas alterações de posições de níveis de energia e daí deduzirem informações sobre as vizinhanças dos núcleos dos átomos na rede.

As alterações dos níveis de energia do núcleo atômico provocado pela vizinhança decorrem das interações do núcleo com campos elétricos e magnéticos, o que provoca modificações no espectro Mössbauer. Estas interações são: a interação monopolar elétrica, a interação quadrupolar elétrica e a interação dipolar magnética.

A **interação monopolar elétrica** é causada pela interação coulombiana da carga elétrica nuclear com os elétrons que têm uma probabilidade finita de se localizar na região do núcleo. Esta interação dá origem a um deslocamento de espectro Mössbauer chamado de desvio isomérico (isomer shift). O movimento térmico do núcleo emissor e/ou absorvedor é um outro efeito que dá origem a um desvio isomérico. Este efeito é conhecido como deslocamento Doppler de segunda ordem.

A **interação quadrupolar elétrica** é relacionada à quebra de degenerescência dos níveis nucleares com spin maior que  $\frac{1}{2}$ . Quando o núcleo tem simetria esférica (spin 0 ou  $\frac{1}{2}$ ) o momento quadrupolar é igual a zero. Quando é maior que  $\frac{1}{2}$  existe uma distribuição não uniforme de carga no núcleo, gerando um momento de quadrupolo diferente de zero. A interação quadrupolar elétrica provoca um desdobramento dos níveis de energia nuclear.

A **interação dipolar magnética ou efeito Zeeman** é consequência da interação entre o momento magnético do núcleo e o campo magnético presente nele, decorrente de diversas fontes (campo aplicado, campo desmagnetizante, campo de Lorentz, campo dipolar devido às partículas vizinhas e campo hiperfino). Provoca um desdobramento hiperfino do espectro em certo número de linhas, dependendo do spin nuclear.

A literatura apresenta diversos trabalhos que relacionam o campo magnético hiperfino com o número de primeiros vizinhos. Stearns [68] publicou um trabalho pioneiro do uso da EM para relacionar o campo hiperfino e o deslocamento isomérico com o número de primeiros vizinhos do Fe nas ligas FeSi com várias estequiometrias. Huffman e Fisher [69] usaram a EM para mostrar a variação do momento magnético e campo efetivo em função do número de primeiros vizinhos do átomo de Fe nas ligas Fe-Al. Satula et al. [70] determinaram o campo magnético hiperfino, o deslocamento isomérico e o momento magnético como função do número de vizinhos do átomo de Fe na liga  $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Al}$ .

O momento magnético do núcleo precessiona em torno de um campo magnético efetivo ( $H$ ) com a frequência de Larmor. Para que o núcleo interaja com o campo é preciso que seu spin nuclear efetue pelo menos uma precessão completa durante o tempo de vida do nível excitado [71]. Nas partículas pequenas a energia magnética é da mesma ordem de grandeza da energia térmica, mesmo abaixo da temperatura ambiente. Sendo assim, o vetor magnetização flutua com uma frequência que depende fortemente da temperatura  $T$  e do volume  $V$  da nanopartícula. O tempo de relaxação magnética, para nanopartículas, é dado por [71]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{kT}\right), \quad (2.5)$$

onde  $\tau_0 \approx 10^{-9}$  s e  $K$  é a constante de anisotropia magnetocristalina.

A percepção do comportamento magnético das nanopartículas depende do tempo de medida da técnica experimental com relação ao tempo de relaxação. Na espectroscopia Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ , o tempo de medida, é da ordem de  $10^{-8} - 10^{-9}$  s. Este tempo é aproximadamente igual ao período de Larmor que é o tempo de precessão do momento magnético do núcleo no campo magnético hiperfino. Sendo assim, para  $\tau_m \ll \tau$  observa-se um espectro magnético (seis linhas) e para  $\tau_m \gg \tau$  observa-se um espectro paramagnético (com uma ou duas linhas). No intervalo intermediário,  $\tau_m \sim \tau$ , tem-se um espectro com linhas alargadas [72]. Linhas alargadas de absorção aparecem, também, quando a amostra apresenta diferentes números de primeiros vizinhos de Fe na estrutura, ou quando estes vizinhos estão posicionados de maneira desordenada. Tem-se, então, uma distribuição de campos hiperfinos no espectro Mössbauer.

A aplicabilidade do efeito Mössbauer reside no fato de que o núcleo Mössbauer pode ser utilizado como uma sonda sensível à influência da vizinhança. Esta capacidade é devida à existência da interação magnética entre o momento de dipolo magnético do núcleo e o spin dos elétrons

circunvizinhos, à interação elétrica entre o núcleo e campos eletrostáticos originados das cargas elétricas que o circundam e à interação entre os elétrons e a distribuição de carga nuclear.

Através da espectroscopia Mössbauer obtém informações sobre os íons de ferro: o estado de valência, a distribuição dos íons na estrutura cristalina e o valor do campo magnético interno.

O espectrômetro Mössbauer é constituído dos seguintes componentes:

- a) Fonte para emissão de raios gama (emissor)
- b) Transdutor de velocidade
- c) Detector de raios gama
- d) Sistema para armazenamento de dados da transmissão do feixe de raios- $\gamma$ .

Na figura 2.10 apresentamos o diagrama em blocos para o sistema de medidas Mössbauer.

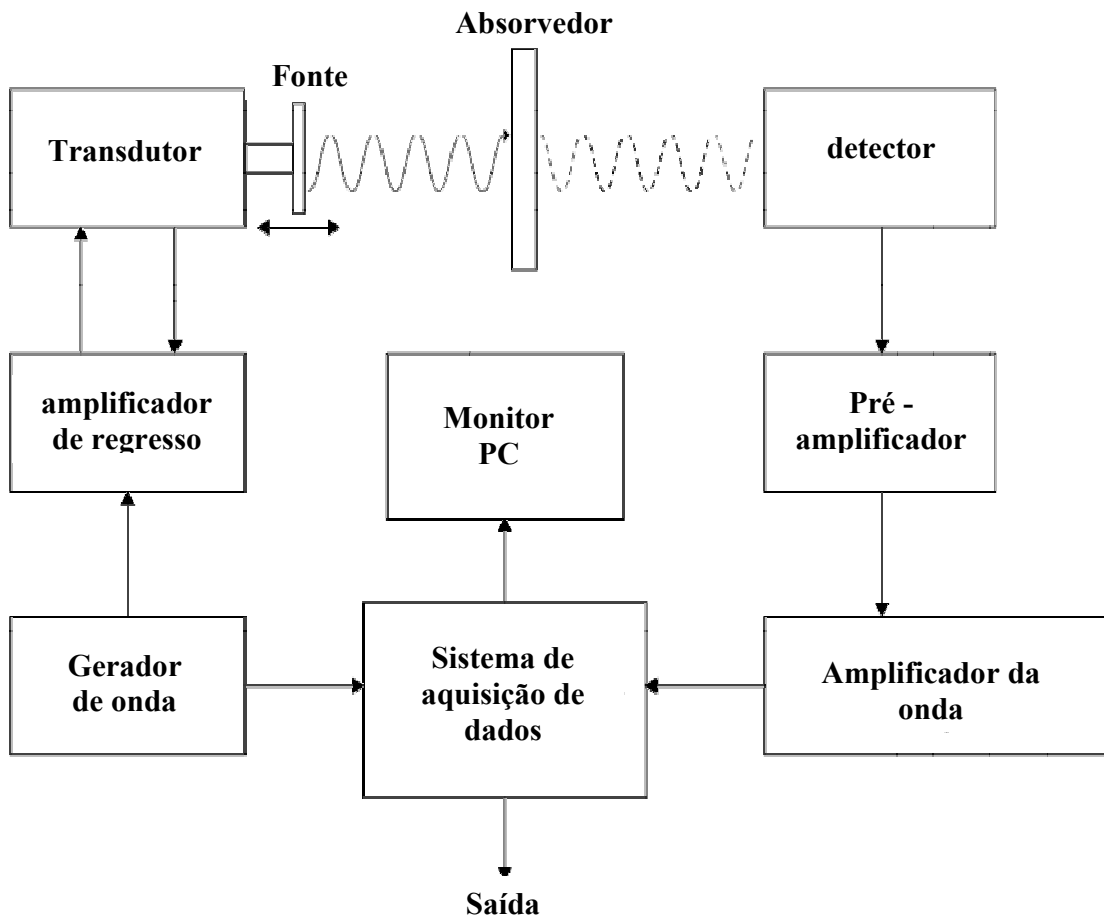


Figura 2.10 - Diagrama em blocos de um espectrômetro Mössbauer.



Para a realização deste trabalho foi utilizado um transdutor WEISS, de fabricação alemã, operando em modo de aceleração constante, onde o gerador de função comanda tanto o movimento da fonte como o avanço de canais. Os dados são coletados em um computador. Na figura 2.11 podemos observar o equipamento Mössbauer que usamos para fazer as medidas à temperatura ambiente. Para fazer as medidas na temperatura do nitrogênio líquido, utilizou-se um criostato Oxford acoplado a um controlador de temperatura. Como fonte de radiação foi utilizada uma fonte de  $\text{Co}^{57}$  de 50 mCi em matriz de Ródio.

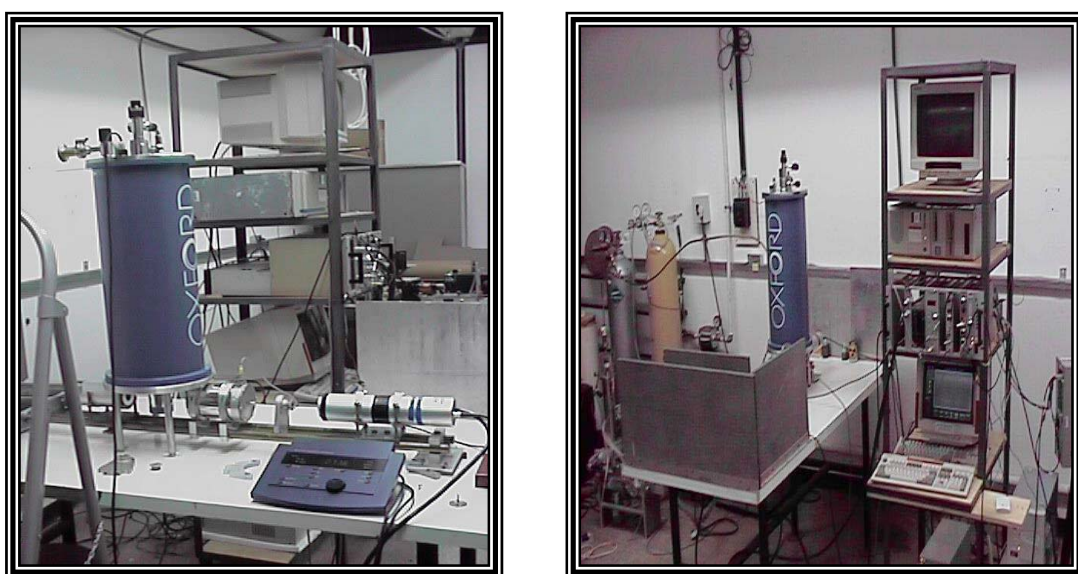


Figura 2.11 - Espectrômetro Mössbauer (IF-UnB).

A figura 2.12 apresenta o espectro Mössbauer da amostra de ferrita de cobalto dispersa em matriz de PLA, na temperatura ambiente. O espectro Mössbauer foi ajustado com um doubleto e um sexteto Mössbauer usando o programa de ajuste Moss Winn. A figura 2.13 apresenta o espectro Mössbauer na temperatura de nitrogênio líquido. Os valores de campo interno, deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar são típicos para a ferrita de cobalto [73]. A tabela 2.4 apresenta os parâmetros obtidos dos espectros Mössbauer para as amostras de ferrita de cobalto em matriz de PLA (ácido polilático). O campo interno aumenta com a diminuição da temperatura, sendo típico de partículas superparamagnéticas. O doubleto que surge no espectro Mössbauer indica que as nanopartículas de ferrita de cobalto estão na fase superparamagnética.

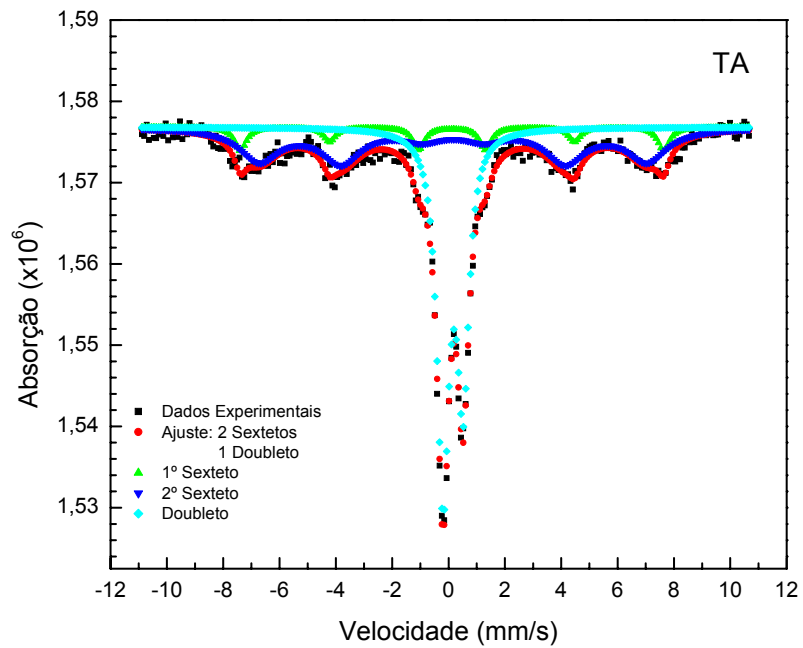


Figura 2.12 - Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da ferrita de cobalto em matriz de PLA.

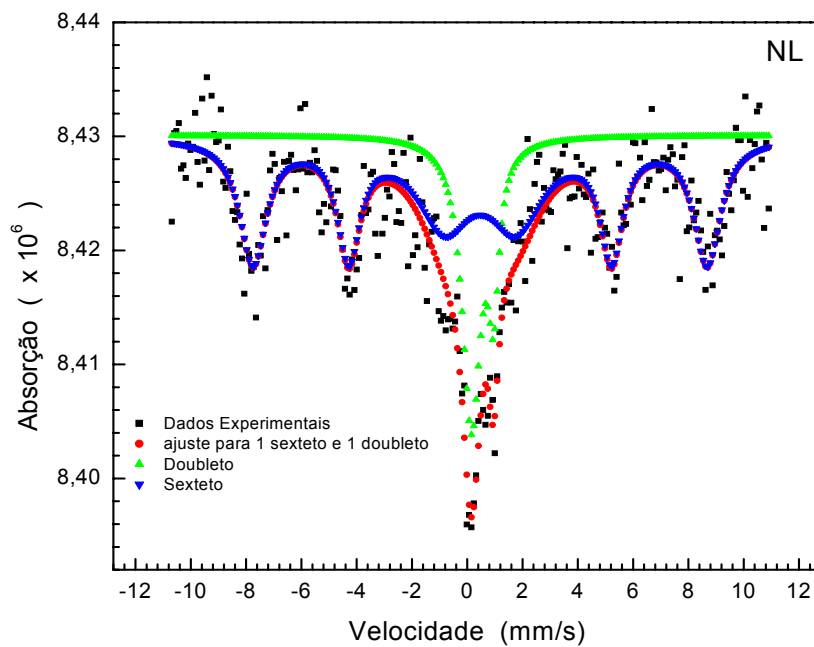


Figura 2.13 - Espectro Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido da ferrita de cobalto em matriz de PLA.

Tabela 2.4 - Parâmetros Mössbauer do nanocompósito magnético biocompatível (ferrita de cobalto em matriz de PLA). T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha$ -Fe; QS = desdobramento quadrupolar;  $\Gamma$  = largura de linha média; B = campo hiperfino; A(%) = área relativa do espectro.

Amostra	T(K)	Sítio	IS mm/s)	QS(mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	B(K Oe)	A (%)
NCM	300	1 sexteto	0,13		0,50	467	9,5
	300	2 sexteto	0,16		1,72	428	41,7
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - PLA	300	1 dubleto	0,16	0,72	0,50		48,8
	77	1 dubleto	0,56	0,80	0,82		24,7
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>a</sup>	77	1 sexteto	0,47		1,18	510	75,3
	300	1 sexteto				424	
	77	1 sexteto				489	
	300	1 dubleto	0,32	0,70			
	77	1 dubleto	0,47	0,71			

<sup>a</sup> referência [73].

### Resultados de espectroscopia Mössbauer – Amostra de maghemita em matriz de BSA

Investigou-se nanopartículas de maghemita em matriz de BSA na concentração de 1:1 ( $2,28 \times 10^{17}$  partículas/cm<sup>3</sup>). As figuras 2.14 e 2.15 apresentam resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer. A figura 2.14 apresenta o espectro Mössbauer na temperatura ambiente com concentração de  $2,28 \times 10^{17}$  partículas/cm<sup>3</sup>, onde se observa um sexteto e um dubleto com campo magnético interno correspondente ao sítio (A) Fe<sup>3+</sup>. A figura 2.15 apresenta o espectro Mössbauer na temperatura de nitrogênio líquido com concentração de  $2,28 \times 10^{17}$  partículas/cm<sup>3</sup>; observa-se um sexteto tendo íons de ferro nos sítios tetraédrico (A) e octaédrico (B), respectivamente. Pode-se observar pelos espectros das figuras 2.14 e 2.15 que com a diminuição da temperatura evidencia-se a fase superparamagnética à temperatura ambiente.

Os espectros Mössbauer foram ajustados usando o programa de ajuste Mosswin. Os valores de campo hiperfino, deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar, largura de linha dos resultados experimentais e os valores encontrados na literatura para o Bulk  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estão indicados

na tabela 2.5. Observa-se que os valores experimentais e os encontrados na literatura [74,75] são comparáveis evidenciando a estrutura da maghemita.

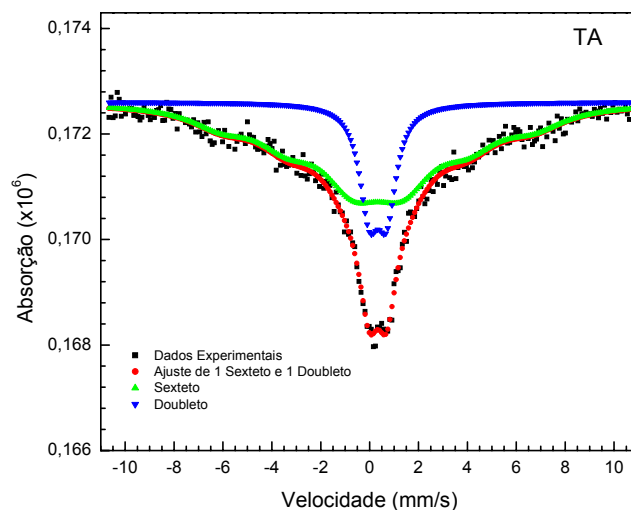


Figura 2.14 - Espectro Mössbauer à temperatura ambiente (300 K) do nanocompósito maghemita em matriz de BSA produzido a partir de FM iônico usando amostra com concentração de  $2,28 \times 10^{17}$  partículas/cm<sup>3</sup> (resumo aceito - ISMANAM2006).

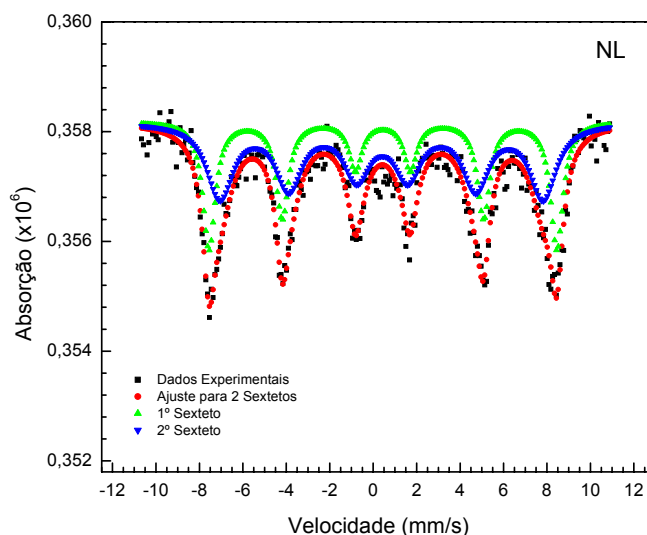


Figura 2.15 - Espectro Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido (77 K) do nanocompósito maghemita em matriz de BSA produzido a partir de FM iônico usando amostra com concentração de  $2,28 \times 10^{17}$  partículas/cm<sup>3</sup> (resumo aceito - ISMANAM2006).

Tabela 2.5 - Parâmetros Mössbauer do nanocompósito magnético biocompatível (maghemita em matriz de BSA). T = temperatura; IS = deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha$ -Fe; QS = desdobramento quadrupolar;  $\Gamma$  = largura de linha média; B = campo hiperfino; A(%) = área relativa do espectro.

Amostra	T(K)	Sítio	IS mm/s)	QS(mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	B (K Oe)	A (%)
NCM $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - BSA	300	1 singleto	0,333		3,082	396	78,1
		1 dubleto	0,341	0,715	0,963		21,9
	77	1 sexteto	0,451		0,703	498	40,5
		1 sexteto	0,403	- 0,069	1,467	462	59,5
Bulk $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	298		0,35 <sup>a</sup>	0		496 <sup>b</sup>	

<sup>a</sup> referência [74] e <sup>b</sup> referência [75].

#### 2.2.4 - Espectroscopia Fotoacústica

Foi Alexandre Ghram Bell [76], por volta de 1880, o primeiro a observar que um feixe de luz interrompido periodicamente ao incidir sob um sólido colocado no interior de uma célula fechada produzia um som audível. Esse fenômeno foi chamado de “Efeito Fotoacústico”. Nesta época Lord Rayleigh [76], Mercadier [76] e Preece [76] trabalharam no sentido de dar hipóteses explicativas para o efeito fotoacústico.

Cinquenta anos mais tarde o efeito fotoacústico renasceu na Rússia, quando Viengerov [76] desenvolveu o chamado “espectrofone” para analisar misturas de concentrações gasosas. Com o advento do laser na produção de radiação coerente monocromática e a partir do desenvolvimento de microfones sensíveis, o efeito fotoacústico começou a ser aplicado.

Em 1971 Kreuzer [77] utilizou o método fototérmico também chamado fotoacústico para detectar traços poluentes em gases. No entanto, a aplicação em sólidos só aconteceu a partir de 1973 quando Parker [78] mostrou que as vibrações mecânicas produzidas na amostra são desprezíveis quando comparadas com o efeito térmico.

Rosencwaig e Gersho [79] desenvolveram um modelo teórico unidimensional para explicar o efeito fototérmico em sólidos, assumindo que o sinal acústico é gerado apenas pelo fluxo de calor da amostra para o gás com o qual está em contato. Desde então o efeito fotoacústico tem sido a base de uma técnica de estudo de propriedades térmicas, elásticas, estudo de reações químicas, processos radiativos e não radiativos, cálculo de eficiência quântica, ressonância magnética, estudos de superfície, camadas e microscopia. Sua aplicabilidade se estende a materiais biológicos, orgânicos e inorgânicos.

A técnica consiste em focalizar sob a célula fotoacústica uma radiação modulada em intensidade. Se algum fóton incidente é absorvido pela amostra, ocorrerá uma excitação de seus níveis de energia e uma subsequente deexcitação, com a geração de calor através do mecanismo de transferência de energia. O calor gerado então se difundirá até a superfície da amostra de maneira periódica e será conduzido para o gás, que irá se contrair e se expandir periodicamente com o calor, produzindo assim ondas de pressão transmitidas até o microfone. O efeito pode envolver vários processos como, por exemplo, processos fluorescentes, fotoquímicos e fotoelétricos.

Microscopicamente, quando a radiação interage com as moléculas do material, a excitação ocorre nas seguintes regiões: raios-X (camada K, L), visível, ultravioleta, infravermelho próximo (elétrons de valência), infravermelho (níveis vibracionais), infravermelho longínquo e microondas (níveis vibracionais). O efeito fotoacústico corresponde à parte da energia absorvida que não é transmitida.

#### **Algumas vantagens da espectroscopia fotoacústica são:**

- Permite obter espectros para qualquer tipo de material sólido, semi-sólido, seja este cristalino, pó ou amorfo.
- Somente a luz absorvida é convertida em som.
- Necessita apenas alguns miligramas de amostra, não sendo necessário submetê-la a nenhum tratamento.
- Possibilita obter o espectro de amostras opticamente opacas.
- Possibilita estudar as propriedades ópticas e térmicas dos materiais.
- Obtém a informação tanto pela intensidade quanto pela fase do sinal.

- Aplica-se a uma larga faixa do espectro eletromagnético (visível, UV, IV, raios-X, microondas) sem a necessidade de trocar o detector.

A montagem experimental utilizada para a obtenção dos espectros de absorção fotoacústica está esquematizada na figura 2.19. Na espectroscopia fotoacústica a amostra a ser analisada é colocada no interior de uma célula fechada de volume constante a pressão atmosférica. No caso de gases e líquidos todo o volume da célula será preenchido. No caso de sólidos a amostra preenche apenas parte da célula, sendo o restante do volume preenchido com gás não absorvedor como o ar. Na montagem utilizada neste trabalho a fonte de luz consiste de uma lâmpada de arco de xenônio de 150 watts. A luz gerada pela lâmpada passa por um modulador (chopper). Uma fotocélula no “chopper” fornece ao amplificador lock-in o sinal de referência de modulação em relação ao qual é estabelecida a fase do sinal. A luz é então difratada pela rede de difração de 1200 linhas em um monocromador de varredura (modelo 1680 Spex), onde uma faixa de comprimentos de onda é selecionada (250 a 1000 nm), apresentando uma resolução de 1 nm. Os espectros são obtidos automaticamente através de um microcomputador que controla toda instrumentação. Os espectros fotoacústicos foram obtidos para o comprimento de onda variando de 0,3 a 1,0  $\mu\text{m}$ .

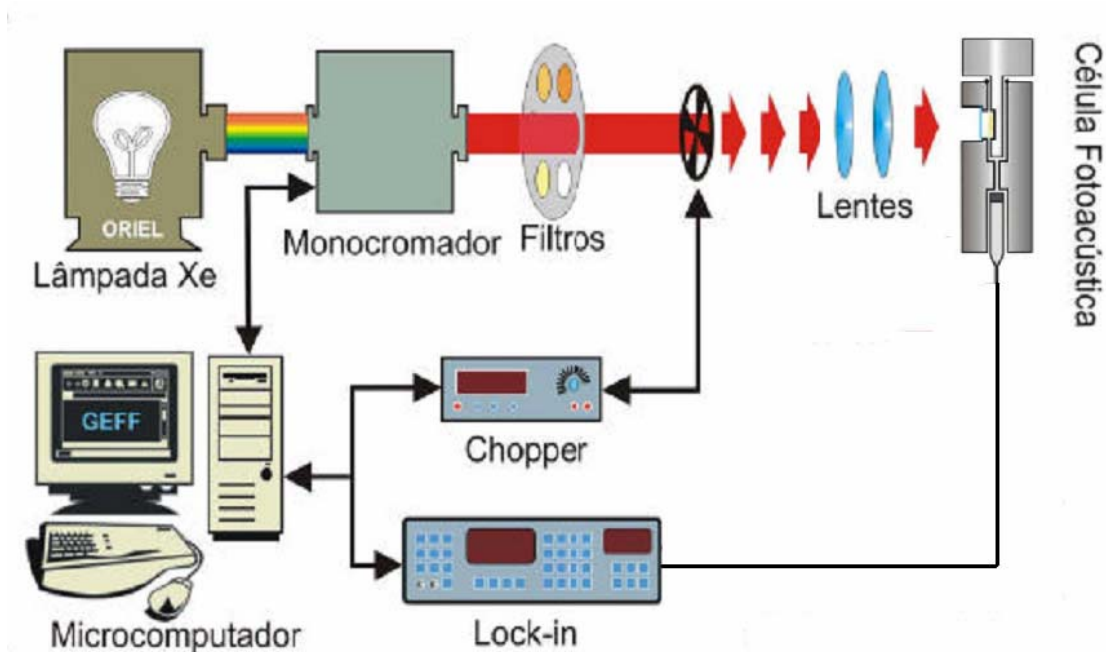


Figura 2.16 - Montagem experimental utilizada para obtenção dos espectros de fotoacústica.

## Resultados Experimentais

Foram investigadas amostras de FMB-dextrana, FMB-DMSA, nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto em matriz de PLA e nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita em matriz de BSA. As amostras investigadas têm sinais fotoacústicos observados nos comprimentos de onda variando de 0,3 a 1  $\mu\text{m}$  como apresentados nas figuras 2.17, 2.18 e 2.19.

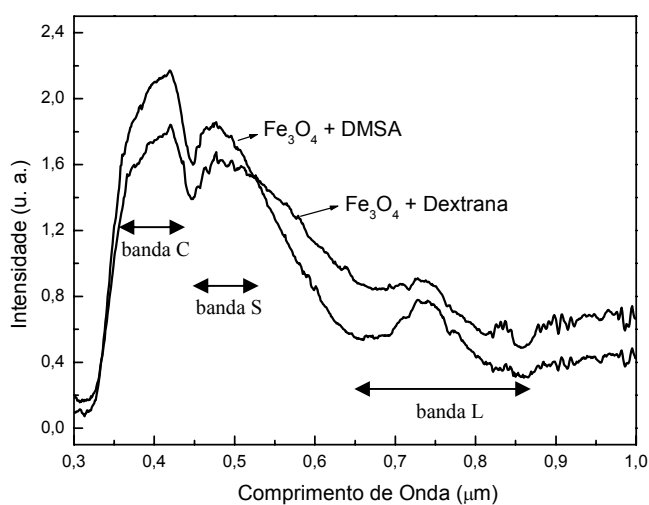


Figura 2.17 - Espectro de fotoacústica de FM-dextrana e FM-DMSA [84].

A figura 2.17 mostra os espectros de absorção de fotoacústica dos fluidos FM-dextrana e FM-DMSA, nas concentrações  $4,8 \times 10^{17}$  e  $4,9 \times 10^{17}$  partículas/ $\text{cm}^3$ , respectivamente. Observam-se três bandas distintas, banda C, banda S e banda L. A banda C representa a absorção óptica da nanopartícula, ligada ao efeito do confinamento quântico de carga e descarga nos semicondutores, conforme “gap” de energia. A banda S mostra a interação da camada de cobertura com a superfície metálica da nanopartícula e a intensidade do sinal fotoacústico indica o grau do “grafting” (densidade superficial de moléculas adsorvidas na superfície da nanopartícula) da cobertura. Já a banda L indica a estabilidade da camada de cobertura através de seus grupos moleculares.

No caso do sinal fotoacústico das amostras de FM-dextrana e FM-DMSA, a banda C tem seu pico em torno de 0,38  $\mu\text{m}$  para o gap de energia sendo mais intenso para FM-DMSA. A banda S tem pico em torno 0,5  $\mu\text{m}$  e tem maior “grafting” para FM-dextrana por apresentar menor sinal devido as



transições d-d nos grupos moleculares hidroxilas. Já a banda L mostra maior estabilidade da camada para FM-DMSA por ter menor intensidade, com pico em torno de 0,74  $\mu\text{m}$ , devido aos grupos moleculares carboxílicos.

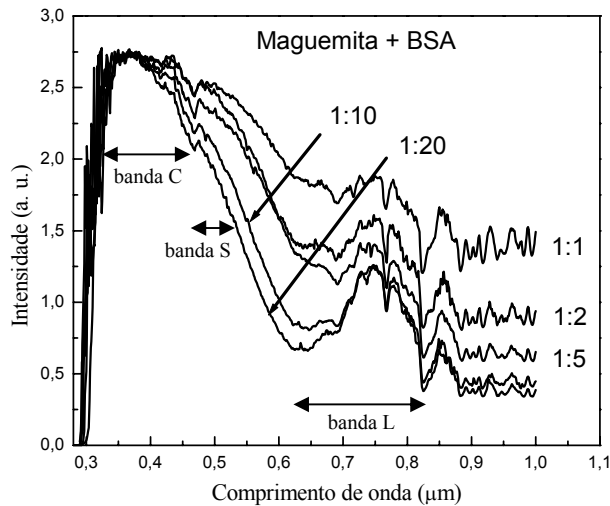


Figura 2.18 - Espectro de fotoacústica de nanopartículas de maghemita dispersa em microesferas de BSA (resumo aceito - ISMANAM2006).

A figura 2.18 mostra os espectros de absorção de fotoacústica do nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita em matriz de BSA com as concentrações de 1:1 ( $2,28 \times 10^{17}$  partículas/ $\text{cm}^3$ ), 1:2 ( $1,14 \times 10^{17}$  partículas/ $\text{cm}^3$ ), 1:5 ( $4,56 \times 10^{16}$  partículas/ $\text{cm}^3$ ), 1:10 ( $2,28 \times 10^{16}$  partículas/ $\text{cm}^3$ ) e 1:20 ( $1,14 \times 10^{16}$  partículas/ $\text{cm}^3$ ). Observam-se três bandas distintas, banda C, banda S e banda L.

O sinal fotoacústico da amostra de maghemita dispersa em matriz de BSA, a banda C tem seu pico em torno de 0,36  $\mu\text{m}$  para o gap de energia, apresentando sendo a mesma intensidade independentemente da concentração. A banda S tem pico em torno 0,48  $\mu\text{m}$ , observa-se que o “grafting” aumenta com a diluição da amostra e tem maior “grafting” para a concentração de 1:20 ( $1,14 \times 10^{16}$  partícula/ $\text{cm}^3$ ) por apresentar menor sinal. A banda L mostra maior estabilidade da camada para a concentração de 1:20 ( $1,14 \times 10^{16}$  partículas/ $\text{cm}^3$ ) por ter menor intensidade com pico em torno de 0,76  $\mu\text{m}$ . Observa-se que aumenta a estabilidade da camada com a diluição da amostra.

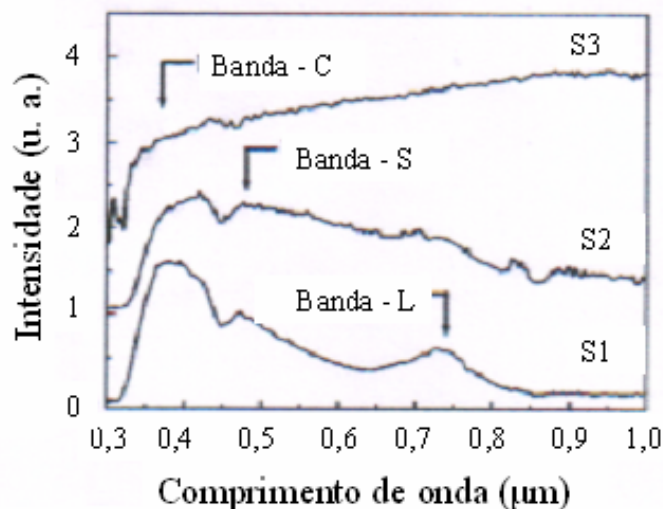


Figura 2.19 - Espectro de fotoacústica de três amostras de ferritas de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ): S1, S2 e S3 [85].

A figura 2.19 mostra os espectros de absorção fotoacústica das amostras S1, S2 e S3. A S1 foi obtida por precipitação de nanopartículas de ferrita de cobalto com um fluido magnético iônico estabilizado com pH3, conforme processo descrito em [86]); a amostra S2, contendo nanopartículas de ferrita de cobalto dispersas em matriz de PLA, e foi preparada por técnica de evaporação do solvente [87] e da amostra S3 foi preparada por nanopartículas de ferrita de cobalto aquecida até 120 °C, por várias horas, removendo a água. Observara-se três bandas distintas, banda C, banda S e banda L.

No caso do sinal fotoacústico das amostras S1, S2 e S3, a banda C tem seu pico em torno de 0,37  $\mu\text{m}$ , apresentando uma banda larga para a amostra S1 e S2 e sendo contínua na amostra S3, apresentando o gap de energia mais intenso para amostra S3, embora sem pico definido. A banda S tem pico em torno 0,5  $\mu\text{m}$ , observando-se o maior “grafting” para a amostra S1 por apresentar menor sinal. A banda L mostra maior estabilidade da camada para a amostra S1 por apresentar menor intensidade com o pico em torno de 0,73  $\mu\text{m}$ . A amostra S3 apresentou absorção contínua também nas regiões da banda S e da banda L.

Neste capítulo descrevemos a preparação dos fluidos e nanocompósitos magnéticos investigados. As medidas de difração de raios-X confirmam a fase cristalina e estima o diâmetro

meio das amostras investigadas. As medidas de microscopia eletrônica de transmissão nos fornecem informações sobre a morfologia, diâmetro médio e a dispersão em diâmetro das nanopartículas. Observou-se discrepância nos valores encontrados para os diâmetros médios, pois utilizou-se amostras distintas. Sendo a técnica de MET a mais confiável, pois mede o diâmetro físico das nanopartículas. As medidas de EM confirmam a fase magnética do nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto dispersa em matriz de PLA e nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersa em matriz de BSA. As medidas EF foram analisadas em termos da intensidade do sinal evidenciando as bandas C, banda S e banda L tanto para os fluidos e nanocompósitos magnéticos.

## CAPÍTULO - 3

### SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA DINÂMICA

Neste capítulo analisaremos as curvas da componente imaginária da susceptibilidade magnética dinâmica em termos da frequência para investigar o comportamento da frequência de pico em função do campo para obter informações das energias (anisotropia magnetocristalina e interação entre os momento magnético da partícula e o campo externo aplicado) e analisa-las em função da concentração, para as amostras de nanocompósitos à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto dispersas em matriz de PLA, FMI à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto e nanocompósitos à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA.

#### 3.1 - INTRODUÇÃO

A investigação das propriedades magnéticas dos materiais é uma etapa indispensável para a sua completa caracterização. Além disso, o estudo sistemático da resposta magnética de uma amostra permite investigar suas características básicas, sejam elas intrínsecas ou decorrentes do processamento físico-químico durante as diferentes etapas de sua preparação. Também é de grande utilidade prática quantificar a resposta magnética de um material, de modo que se possa avaliar seu potencial para eventuais aplicações. Dentre as propriedades magnéticas mensuráveis destacam-se a magnetização ( $M$ ) e a suscetibilidade magnética ( $\chi$ ).

Os fenômenos magnéticos podem ser expressos por duas grandezas: o vetor indução magnética  $\vec{B}$  e o vetor intensidade de campo magnético  $\vec{H}$ . Enquanto  $\vec{H}$  está relacionado com a corrente que cria o campo (corrente de condução),  $\vec{B}$  depende tanto da corrente de condução quanto da magnetização do meio, ou seja, das correntes de Ampère. Assim, a indução magnética ( $\vec{B}$ ) é a resposta a um campo magnético externo ( $\vec{H}$ ) aplicado a um material magnético.

O comportamento dos materiais magnéticos em um campo magnético externo é determinado pela origem dos dipolos magnéticos e pela natureza da interação entre eles. Os dipolos magnéticos têm origem no momento angular orbital ( $\vec{L}$ ) e no momento de spin dos elétrons ( $\vec{S}$ ) nos íons ou átomos que formam a matéria. Portanto, é dependente da distribuição eletrônica dos átomos e moléculas. A grandeza macroscópica que representa o estado magnético de um material é a magnetização por unidade de volume, de modo que a resposta da matéria a um campo magnético aplicado ( $\vec{H}$ ) é caracterizada pelo comportamento da magnetização ( $\vec{M}$ ) e da susceptibilidade magnética ( $\chi$ ). A susceptibilidade será linear para meios homogêneos e isotrópicos, caso contrário será um tensor não diagonal.

A susceptibilidade magnética ( $\chi$ ) mede o grau de resposta dos momentos magnéticos de um material na presença de um campo magnético. Esta grandeza física relaciona a dispersão e absorção de energia dos momentos magnéticos no material quando submetido a campos magnéticos.

Podemos classificar as diversas fases magnéticas de acordo com a origem microscópica de sua magnetização e suas interações internas. Os principais tipos de fases magnéticas, conforme a susceptibilidade, é a diamagnética se a susceptibilidade for negativa e da ordem de  $10^{-5}$ , paramagnética se a susceptibilidade for positiva com valores variando entre  $10^{-5}$  e  $10^{-3}$  e ferromagnética ou ferrimagnética se a susceptibilidade for maior que  $10^{-3}$ . Portanto, a caracterização de materiais pode ser feita pela susceptibilidade magnética ( $\chi$ ), sendo uma das mais importantes grandezas físicas que podemos determinar experimentalmente. Em particular, sua determinação pode revelar características tais como a ocorrência de transições de fase, ou a existência de estados com ordenamento magnético, com ou sem magnetização resultante.

A caracterização de fluidos magnéticos através da técnica de susceptibilidade magnética tem sido utilizada por vários pesquisadores devido à grande quantidade de informações que é possível obter dos resultados. Podemos ter informação sobre o comportamento da relaxação (Browniano e Néel), da frequência de absorção de energia, do diâmetro da nanopartícula e do diâmetro hidrodinâmico. No caso dos fluidos magnéticos biocompatíveis a frequência de pico da parte imaginária corresponde à frequência que pode ser utilizada para aplicações em magnetotermocitólise e hipertermia.

### 3.2 - CONCEITOS

A partir da discussão feita na seção anterior a intensidade de campo magnético, a indução magnética e a magnetização estão relacionados por

$$B = \mu_o(H + M), \quad (3.1)$$

onde  $B = \mu_o H$  e  $M = \chi H$ , de modo que a combinação destas equações permite escrever a relação  $\mu = \mu_o(1 + \chi)$ . A última relação mostra que a permeabilidade magnética ( $\mu$ ) é um tensor juntamente com a susceptibilidade magnética ( $\chi$ ) se o meio for anisotrópico. Estas grandezas são escalares para meios isotrópicos ou lineares. Portanto, a permeabilidade magnética pode ser expressa de forma mais adequada como uma dependência do campo magnético:

$$\mu(H) = \frac{\partial B}{\partial H}. \quad (3.2)$$

De forma semelhante a susceptibilidade magnética pode ser escrita como:

$$\chi(H) = \frac{\partial M}{\partial H}. \quad (3.3)$$

Considerando o caso de um campo magnético DC ( $H_o$ ) e um campo alternado AC ( $h$ ) sobreposto ao DC, descrito por [84]:

$$H(t) = H_o + h_o \cos \omega t, \quad (3.4)$$

a magnetização pode, então, ser representada por:

$$M(t) = M_o + m_o \cos(\omega t - \phi) \quad (3.5)$$

ou

$$M(t) = M_0 + m_0(\cos \omega t \cos \phi + \text{sen } \omega t \text{ sen } \phi), \quad (3.6)$$

onde  $M_0$  é o valor da magnetização para um campo DC ( $H_0$ ) e  $\phi$  representa o atraso de  $\vec{M}$  em relação a  $\vec{H}$ . Tais equações estão escritas na forma escalar pois os campos  $H_0$  e  $h$  são considerados paralelos. É conveniente usar a notação complexa, tal que:

$$h(t) = h_0 e^{-j\omega t}, \quad (3.7)$$

e

$$M = M_0 + \frac{m_0}{h_0} e^{-j\phi} h. \quad (3.8)$$

Considerando a equação (3.8), a susceptibilidade magnética diferencial é escrita como:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{\partial M}{\partial h} = \frac{m_0}{h_0} e^{-j\phi}. \quad (3.9)$$

Conseqüentemente, a susceptibilidade complexa é dada pela equação (3.10), mostrando que a teoria desenvolvida por Debye para avaliar uma dispersão dielétrica anômala de fluido dipolar também pode ser usada para avaliar fluidos magnéticos:

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - j\chi''(\omega). \quad (3.10)$$

A parte real  $\chi'(\omega)$  representa a dispersão de energia no sistema e a parte imaginária  $\chi''(\omega)$  é proporcional à absorção de energia magnética.

### 3.3 - SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA EM FLUIDOS MAGNÉTICOS

A susceptibilidade em fluidos magnéticos retrata a resposta ao campo magnético com respeito à dispersão e absorção de energia. Geralmente, a susceptibilidade diminui à medida que decresce o tamanho da partícula, o mesmo ocorrendo com a magnetização do sistema [85].

Considerando um fluido magnético com uma polidispersão em tamanho de nanopartículas submetido ao campo magnético  $H$ , a energia do sistema resultará da população de momentos magnéticos alinhados com o campo e contrários ao campo magnético. Ao retirarmos o campo magnético o momento magnético da nanopartícula terá basicamente dois mecanismos de relaxação: a relaxação Browniana e a relaxação de Néel. Tais processos de relaxação dependem da relação entre a energia térmica e a energia de anisotropia, com dois casos limites:

(1)  $KV/K_B T \gg 1$ : Neste caso, temos a possibilidade de relaxação Browniana (rotação extrínseca), pois o momento magnético da partícula está bloqueado na direção do eixo de fácil magnetização. A relaxação ocorre devido à rotação das nanopartículas. O tempo de relaxação tem origem hidrodinâmica sendo dado por [86]:

$$\tau_B = \frac{3V_H \eta}{kT}, \quad (3.11)$$

onde  $V_H$  é o volume hidrodinâmico da partícula,  $\eta$  a viscosidade do líquido carreador,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta. No caso onde o fluido magnético é congelado este mecanismo desaparece.

(2)  $KV/kT \ll 1$ : Neste caso, temos a possibilidade de relaxação Néel (rotação intrínseca). O momento magnético não está preso ao eixo de fácil magnetização e, portanto, gira em relação ao mesmo, sendo dependente de parâmetros tais como volume ( $V$ ), constante de anisotropia magnética ( $K$ ) e temperatura ( $T$ ). A energia térmica pode ser suficientemente grande para induzir flutuações da magnetização da partícula dentro de um tempo  $\tau_N$ , tempo de relaxação de Néel, dado por [38]:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{kT}\right), \quad (3.12)$$

onde  $\tau_0$  é uma constante com valor típico de  $10^{-9}$  segundos para nanopartículas isoladas.

Em geral, ambos os mecanismos contribuem para a relaxação, com um tempo de relaxação efetivo dado por [38]:

$$\tau_{eff} = \frac{\tau_N \tau_B}{\tau_N + \tau_B}. \quad (3.13)$$



O processo de relaxação é determinado pelo menor tempo característico. Se  $\tau_N \gg \tau_B$ , então  $\tau_{eff} = \tau_B$ . Se  $\tau_N \ll \tau_B$ , então  $\tau_{eff} = \tau_N$ . O valor crítico do volume da partícula ocorre quando  $\tau_B = \tau_N$ . Os tempos de relaxação ( $\tau_N$ ,  $\tau_B$ ) podem ser obtidos a partir do máximo da componente imaginária da susceptibilidade magnética [ $\chi(\omega)$ ] do fluido magnético [87].

### 3.4 - ASPECTOS EXPERIMENTAIS DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA DINÂMICA

O aparato experimental utilizado está esquematizado no diagrama em blocos da figura 3.1. Utilizamos um eletromagneto de 9 polegadas, fabricado pela Newport Instruments, refrigerado a água e alimentado por uma fonte de corrente Tectrol, modelo TCA 75 A/ 40 V. O oscilador ROBISON [88,89] opera na faixa de 2 a 80 MHz. Outros acessórios incluídos na montagem são: osciloscópio modelo HP 551 234; freqüencímetro modelo HP 5679; gaussímetro modelo Oxford O-3367; voltímetro modelo HP P – 789 235 e motor de passo V – 37.

As medidas de susceptibilidade dinâmica realizadas no Laboratório de Ciências dos Materiais, do Instituto de Física da Universidade de Brasília, foram elaboradas com haste de 60 cm e fio de cobre de 0,20 mm.

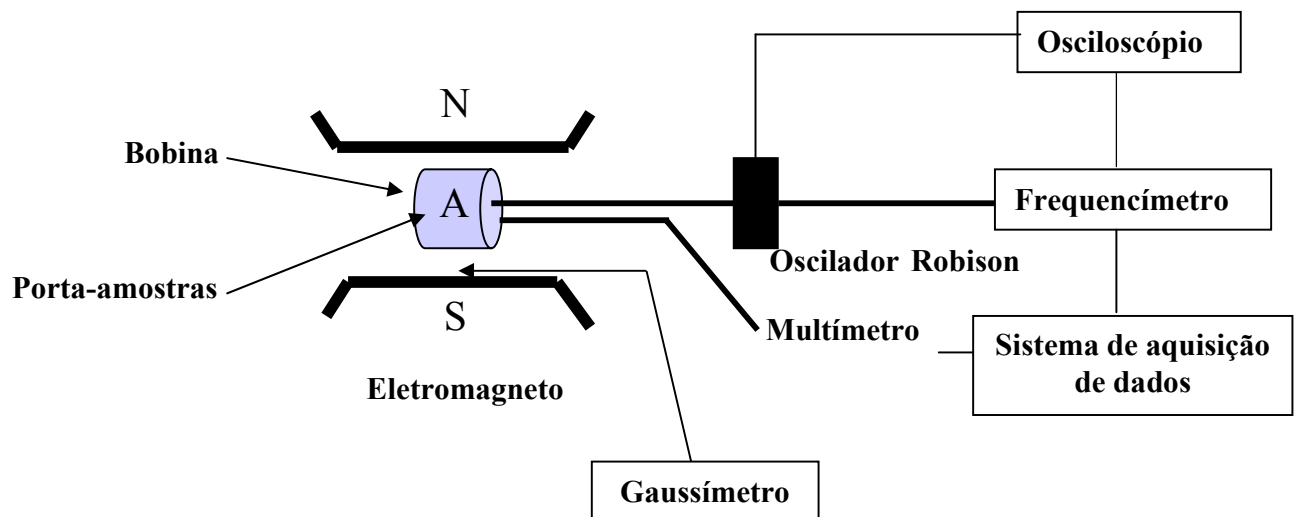


Figura 3.1 – Diagrama em blocos representando o equipamento para medidas de susceptibilidade dinâmica.

## Porta-amostras

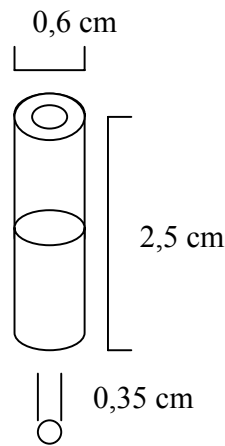


Figura 3.2 – Detalhe do porta-amostras confeccionado em teflon.

O porta-amostras foi confeccionada em teflon (ver figura 3.2). O motivo desta escolha é que esse material tem comportamento diamagnético, não alterando mensuravelmente a indutância da bobina. Outro cuidado tomado com o porta-amostras foi com a espessura de sua parede. Essa deve ser muito fina, para que o fator de preenchimento seja próximo do máximo. A bobina usada nos experimentos foi confeccionada para ter um fator de preenchimento de  $\zeta = 0,65$ .

### 3.5 – MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDADE DINÂMICA

As medidas de susceptibilidade magnética dinâmica são usadas para obtenção de curvas de absorção e dispersão [90]. Os valores experimentais das componentes real ( $\chi'$ ) e imaginária ( $\chi''$ ) da susceptibilidade são obtidos, respectivamente a partir de [90]:

$$\chi' = 2 \frac{f_0 - f}{\xi f_0} \quad (3.14)$$

e

$$\chi'' = \frac{V - V_0}{\xi}, \quad (3.15)$$

onde  $f_0$  é a frequência obtida com o porta-amostras vazio,  $f$  é a frequência com o porta-amostras cheio,  $\xi$  é o fator de preenchimento da bobina ( $\xi < 1$ ),  $V - V_0$  é a diferença de potencial pico-a-pico medida no osciloscópio. A susceptibilidade magnética é dada por:

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) . \quad (3.16)$$

As medidas foram realizadas usando o sistema descrito na seção 3.4. A componente real da susceptibilidade dinâmica ( $\chi'$ ) foi obtida fixando o campo externo, com o porta-amostras vazio. Quando a amostra é introduzida no porta-amostras, há uma variação no fluxo magnético dentro da bobina, acarretando numa variação da frequência do oscilador devido à variação ocorrida em sua indutância, que será proporcional a  $\chi'$  [eq. (3.14)]. Nessa operação pode-se medir também a variação na intensidade (pico-a-pico) do sinal do oscilador e obter, assim, a grandeza  $\chi''$  [eq. (3.15)]. Isto foi realizado tanto em temperatura ambiente (300 K) como em nitrogênio líquido (77 K), para as amostras de compósitos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  -PLA e FMI- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . As medidas a baixas temperaturas permitem observar o comportamento da curva de susceptibilidade magnética na ausência de um possível movimento mecânico das partículas. Para as amostras do compósito magnético, contendo nanopartículas de maghemita dispersas em microesferas de albumina (BSA), foram realizadas somente medidas à temperatura ambiente (300 K).

As medidas foram realizadas sob campos de 0, 150, 300, 450, 600, 750, 900, 1000, 2000, 3000 e 4000 gauss. Vários testes na faixa de frequência de 2 a 80 MHz foram necessários para a obtenção da faixa de frequência de trabalho ( $\sim 10$  a 40 MHz).

### **3.5.1 – Susceptibilidade magnética dinâmica de nanocompósitos contendo nanopartículas de ferrita de cobalto dispersas em matriz de PLA**

A figura 3.3 apresenta resultados obtidos com amostras de nanopartículas de ferrita de cobalto dispersas em microesferas de ácido polilático (PLA), à temperatura de 300 K, enquanto a figura 3.4 mostra as medidas para 77 K.

Nas figuras 3.3 e 3.4 as curvas de susceptibilidade magnética (componente imaginária) apresentam dois picos relevantes, próximos de 22 e 34 MHz. O primeiro pico, em torno de 22 MHz, apresenta uma absorção mais intensa enquanto o segundo pico apresenta uma absorção menos

intensa, para todas as curvas obtidas. No entanto, para a temperatura de 300 K, observamos um pico intermediário próximo de 30 MHz. Este pico intermediário praticamente desaparece na temperatura de 77 K (ver figura 3.4). Este mesmo comportamento pode ser observado em amostras de fluido magnético biocompatível contendo nanopartículas de magnetita com cobertura de dextrana (FM-dextrana) [91] e nanopartículas de magnetita dispersas em copolímero de estireno-divinilbenzeno sulfonado e mesoporoso [92].

Podemos observar na figura 3.5 que a frequência de pico desloca ligeiramente com o aumento do campo externo, tanto na temperatura ambiente quanto na temperatura de nitrogênio líquido.

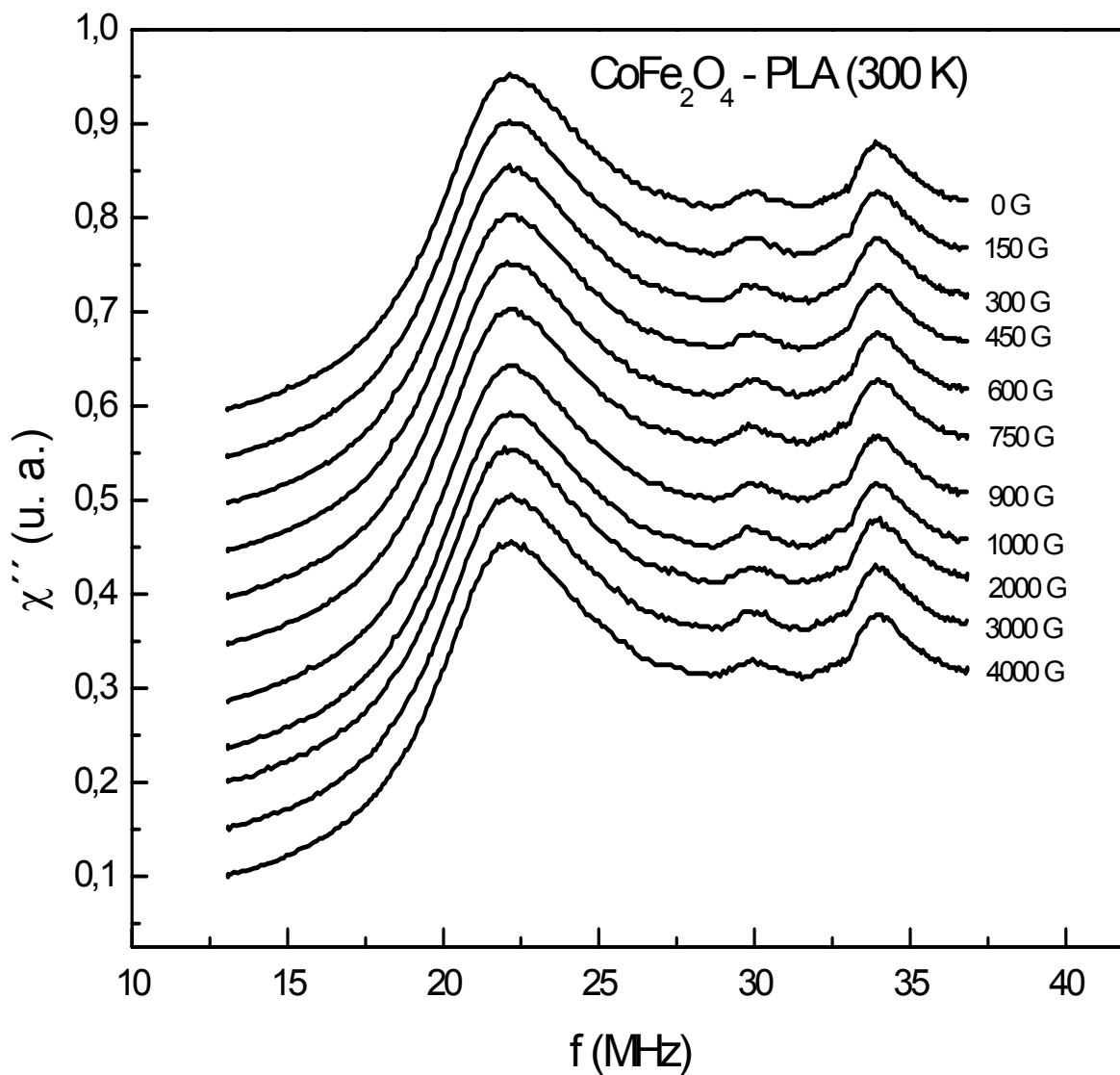


Figura 3.3 - Curvas da componente imaginária da susceptibilidade dinâmica em função da frequência, em diferentes campos externos, para nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto dispersas em uma matriz de PLA, à temperatura ambiente (300K) e concentração de  $3,0 \times 10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup>.

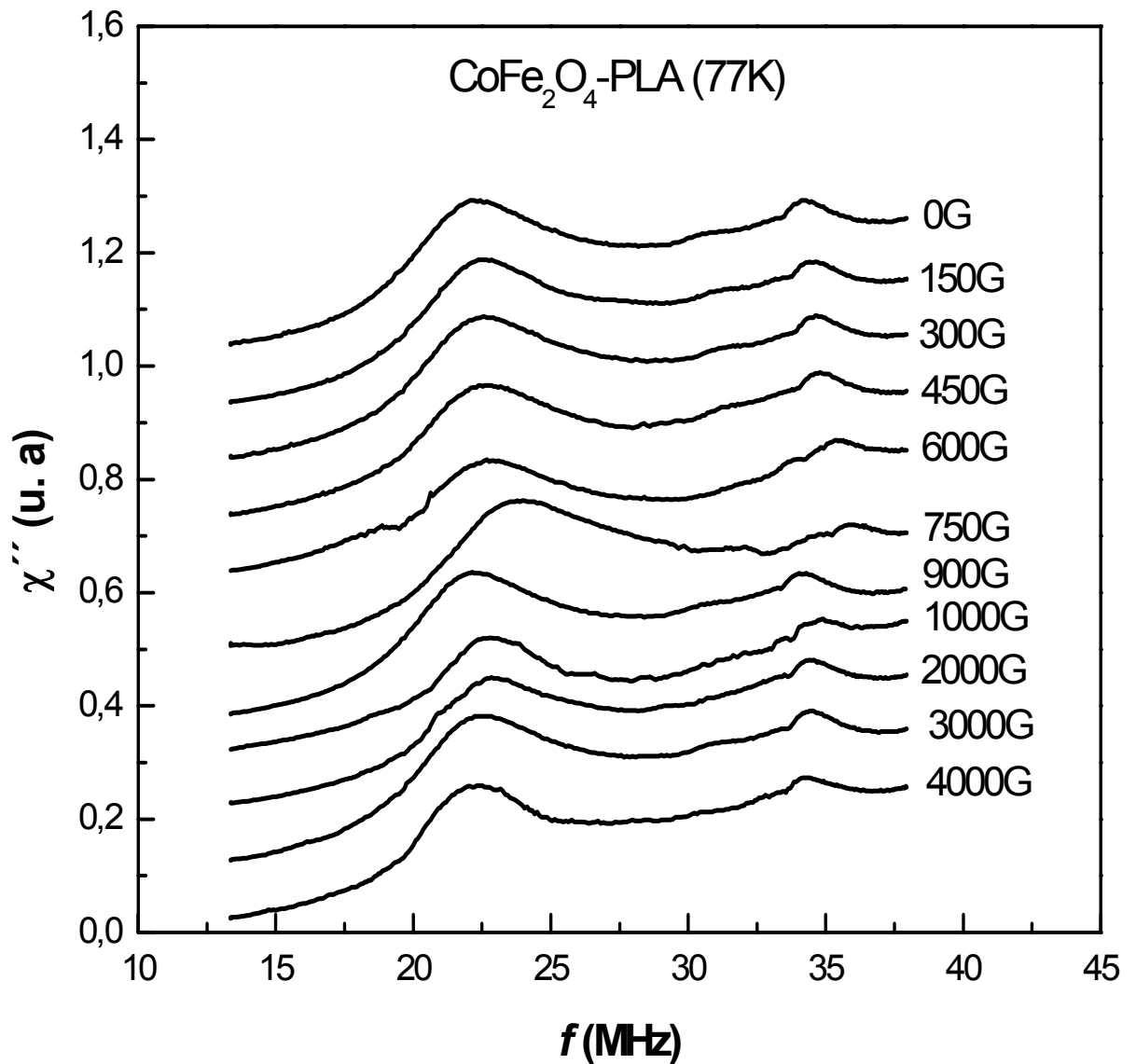


Figura 3.4 - Curvas da componente imaginária da susceptibilidade dinâmica em função da frequência, em diferentes campos externos, nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto dispersas em uma matriz de PLA, à temperatura de nitrogênio líquido (77K) e concentração de  $3,0 \times 10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup>.

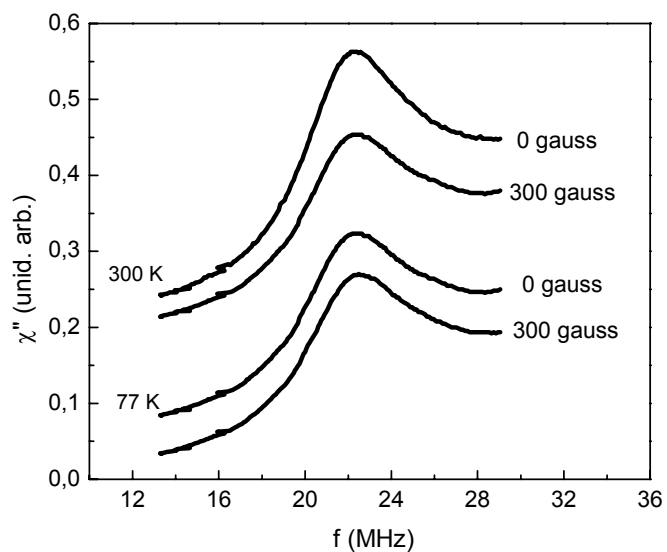


Figura 3.5 – Componente imaginária da susceptibilidade dinâmica (77 e 300 K), em campos de 0 e 300 gauss, para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto dispersas em matriz de ácido polilático (PLA).

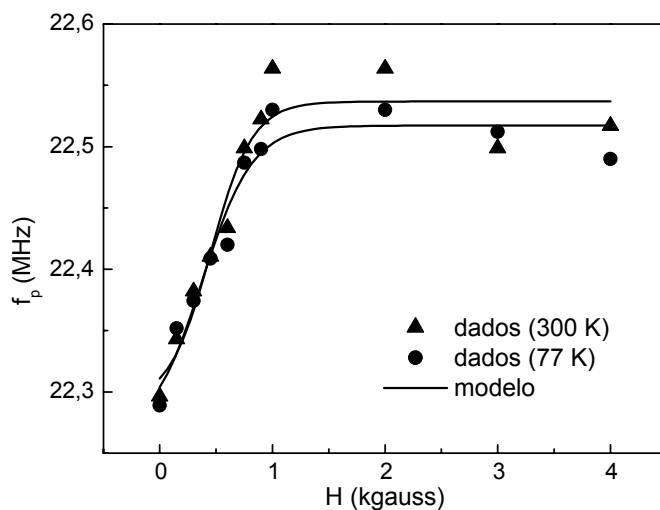


Figura 3.6 - Dependência do pico de susceptibilidade com o campo (linha mais intensa), para 77 e 300 K, para nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto dispersas em microesferas de ácido polilático. A linha sólida representa o ajuste conforme modelo representado pela equação (3.17) [93].

O comportamento da posição do pico de absorção para a linha mais intensa (em torno de 22 MHz), em função do campo DC aplicado, está representado na figura 3.6. A linha sólida na figura 3.6 apresenta o melhor ajuste dos dados experimentais usando a expressão [94]

$$F_p(H) = \int A \exp(-KV/kT) \tanh(\delta E/2kT) P(V) dV, \quad (3.17)$$

onde  $A$  é uma constante,  $KV$  ( $\Delta E$ ) é a energia de anisotropia magnetocristalina,  $\delta E$  representa a interação entre o momento magnético da nanopartícula e o campo aplicado e  $P(V)$  é a distribuição lognormal.

A tabela 3.1 mostra os resultados dos ajustes dos dados apresentados na figura 3.6, obtidos usando a equação (3.17). Observe que ocorrem variações no diâmetro e na constante de anisotropia magnética, tanto para o nanocompósito a 300 K quanto para o nanocompósito a 77 K.

A medida do diâmetro obtido por MET (4,6 nm com desvio de 0,3 nm) é próxima dos valores obtidos por susceptibilidade dinâmica (ver tabela 3.1). Observa-se que a anisotropia magnetocristalina decresce com a diminuição da temperatura (tabela 3.1). Os valores à temperatura ambiente concordam com os valores para anisotropia das nanopartículas de ferrita de cobalto encontrados na literatura ( $4,2 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ ) [35].

A tabela 3.2 apresenta os parâmetros  $A$  (constante),  $\Delta E$  (energia de anisotropia magnetocristalina) e  $\delta E$  (interação entre o momento magnético da nanopartícula e o campo aplicado) obtidos dos ajustes da figura 3.6, usando o modelo representado pela equação (3.17). O parâmetro  $A$  é apenas um fator de escala. Observa-se que o parâmetro  $\Delta E > \delta E$  está de acordo com a teoria descrita na seção 1.6.

Tabela 3.1 – Parâmetros da amostra de nanopartículas de ferrita de cobalto dispersas em microesferas de ácido polilático.

Temperatura	$K_{eff} (\times 10^5 \text{ J/m}^3)$	$\langle D \rangle$ (nm)	$\sigma$ (nm)	$K_{eff} (\times 10^5 \text{ J/m}^3)$ [35]
300 K	3,4	3,9	0,30	4,2
77 K	1,1	3,0	0,33	-



Tabela 3.2 - Parâmetros da amostra de nanopartículas de ferrita de cobalto dispersas em microesferas de ácido polilático.

Temperatura (K)	Concentração (partícula/cm <sup>3</sup> )	$A$ (MHz)	$\delta E$ (eV)	$\Delta E$ (eV)
300	$3,0 \times 10^{16}$	$2,10 \pm 0,01$	$0,576 \pm 0,001$	$1,164 \pm 0,001$
77	$3,0 \times 10^{16}$	$1,68 \pm 0,01$	$0,575 \pm 0,001$	$1,164 \pm 0,001$

### 3.5.2 – Susceptibilidade magnética dinâmica de FMI de ferrita de cobalto

Foram realizadas medidas da susceptibilidade magnética dinâmica de amostras de fluido magnético iônico (FMI) à base de nanopartículas de ferrita de cobalto para três concentrações 1:1 ( $1,63 \times 10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup>), 1:2 ( $8,15 \times 10^{15}$  partículas/cm<sup>3</sup>) e 1:5 ( $3,26 \times 10^{15}$  partículas/cm<sup>3</sup>). As figuras 3.7, 3.9 e 3.11 apresentam resultados obtidos à temperatura de 300 K. As figuras 3.8, 3.10 e 3.12 apresentam as mesmas medidas para 77 K.

Nas figuras de 3.7 a 3.12, as curvas de susceptibilidade magnética (componente imaginária) apresentam dois picos próximos de 22 e 34 MHz. O primeiro pico apresenta uma absorção mais intensa que o segundo pico, para todas as curvas obtidas. Observamos que os picos diminuem para as medidas na temperatura de 77 K. Este mesmo comportamento foi observado em amostras de fluido magnético biocompatível contendo nanopartículas de magnetita cobertas por ácido 2,3-dimercaptosuccínico (FM-DMSA) [91].

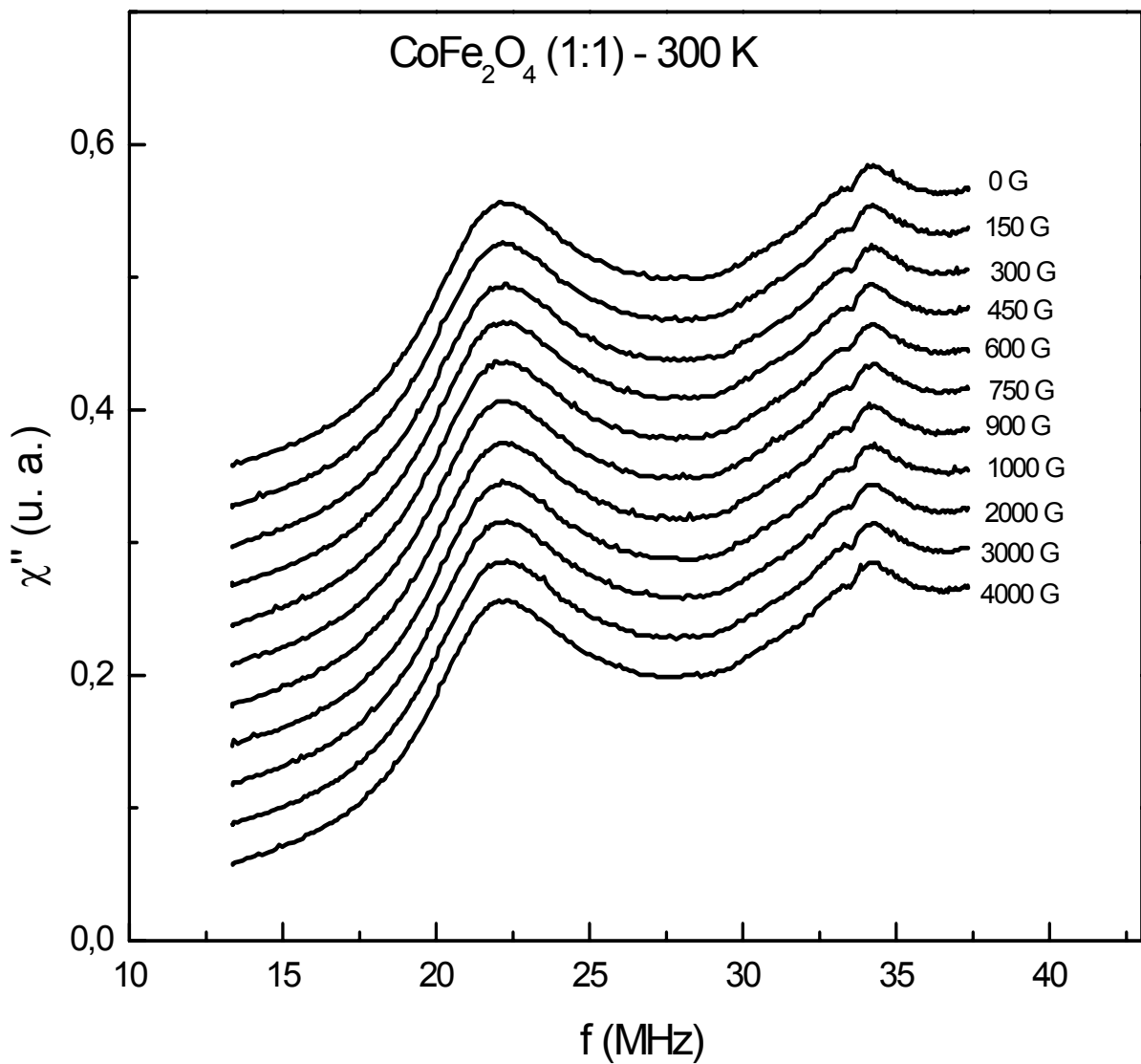


Figura 3.7 - Curvas da componente imaginária da susceptibilidade dinâmica em função da frequência, em diferentes campos externos, para FMI à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto, à temperatura ambiente (300K) e na concentração de  $1,63 \times 10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup>.

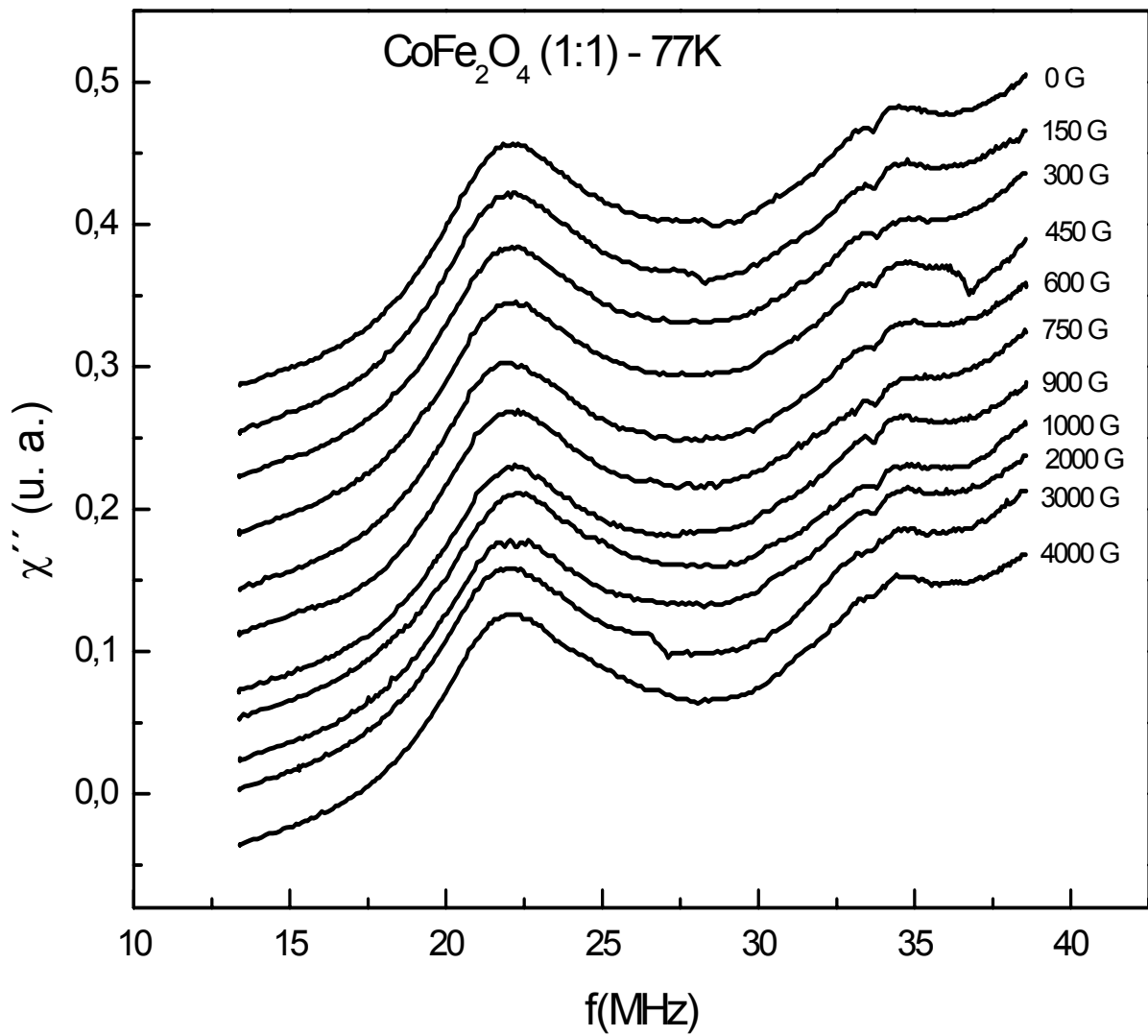


Figura 3.8 - Curvas da componente imaginária da susceptibilidade dinâmica em função da frequência, em diferentes campos externos, para FMI à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto, à temperatura de nitrogênio líquido (77K) e na concentração de  $1,63 \times 10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup>.

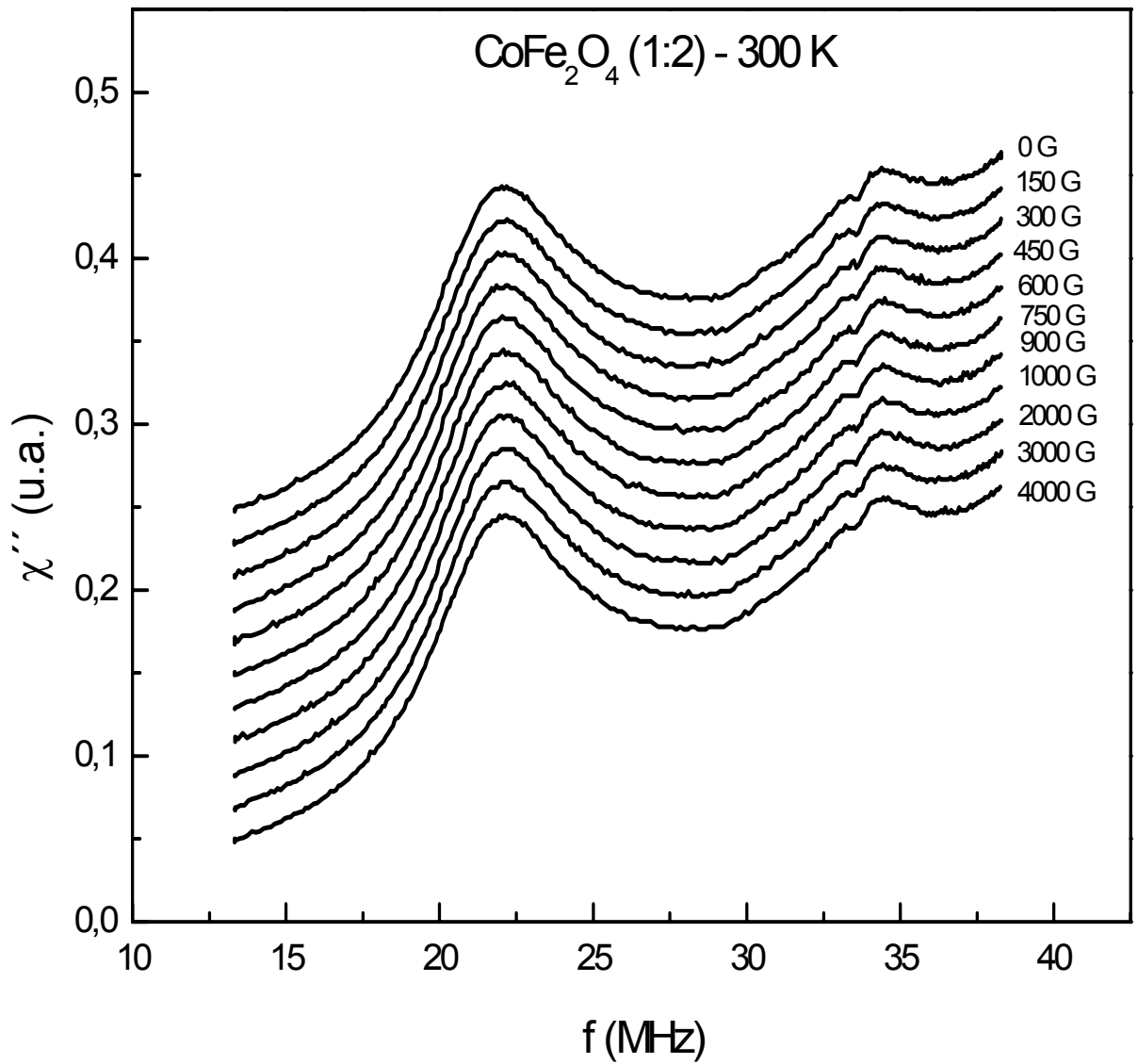


Figura 3.9 - Curvas da componente imaginária da susceptibilidade dinâmica em função da frequência, em diferentes campos externos, para FMI à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto à temperatura ambiente (300K) e na concentração de  $8,15 \times 10^{15}$  partículas/cm<sup>3</sup>.

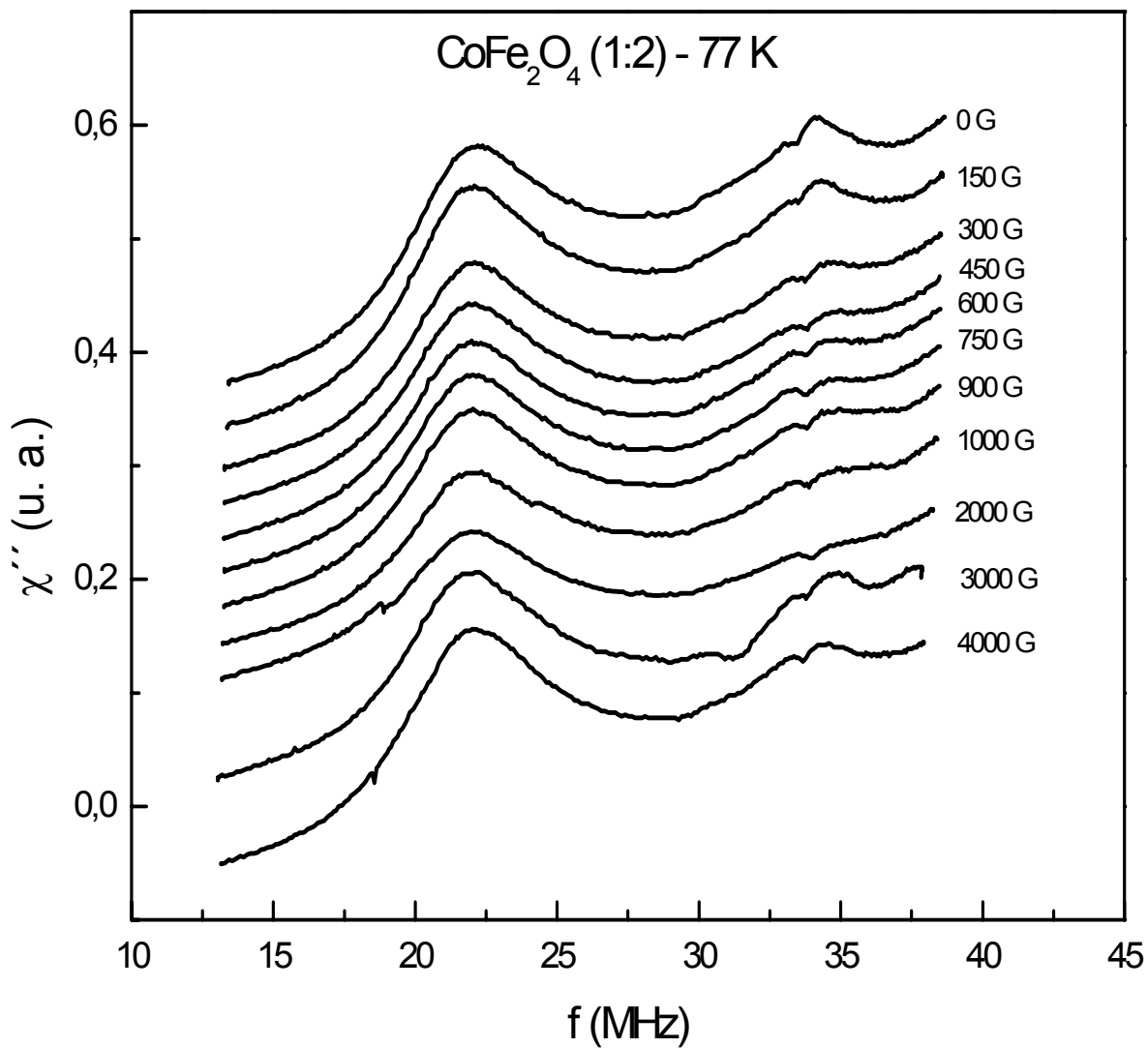


Figura 3.10 - Curvas da componente imaginária da susceptibilidade dinâmica em função da frequência, em diferentes campos externos, para FMI à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto, à temperatura de nitrogênio líquido (77K) e na concentração de  $8,15 \times 10^{15}$  partículas/cm<sup>3</sup>.

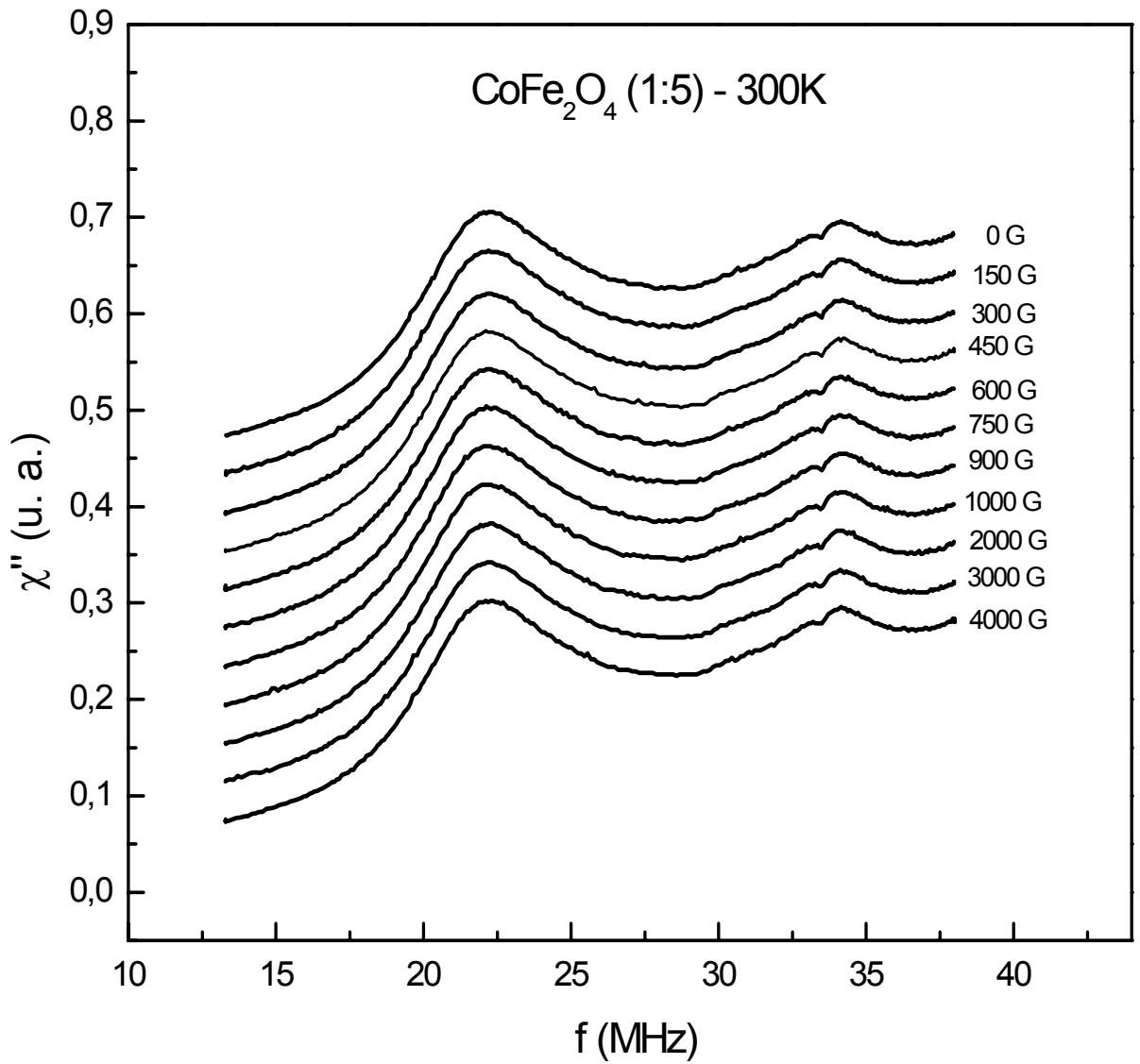


Figura 3.11 - Curvas da componente imaginária da susceptibilidade dinâmica em função da frequência, em diferentes campos externos, para FMI à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto à temperatura ambiente (300K) e na concentração de  $3,26 \times 10^{15}$  partículas/cm<sup>3</sup>.

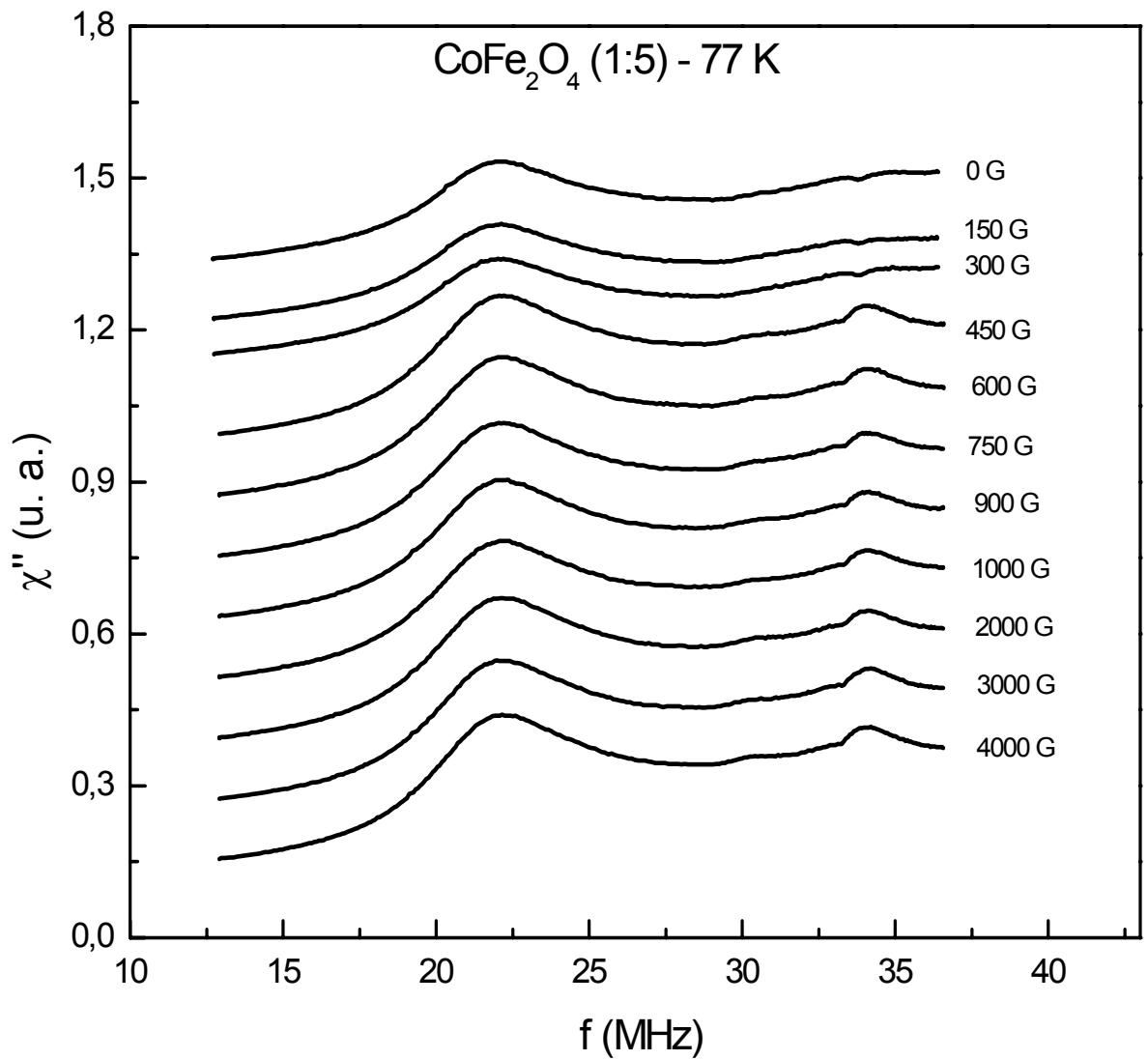


Figura 3.12 - Curvas da componente imaginária da susceptibilidade dinâmica em função da frequência, em diferentes campos externos, para FMI à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto, à temperatura de nitrogênio líquido (77K) e na concentração de  $3,26 \times 10^{15}$  partículas/cm<sup>3</sup>.

A dependência da posição dos picos de absorção com a aplicação do campo externo DC, para diferentes diluições, está representada nas figuras 3.13 a 3.16.

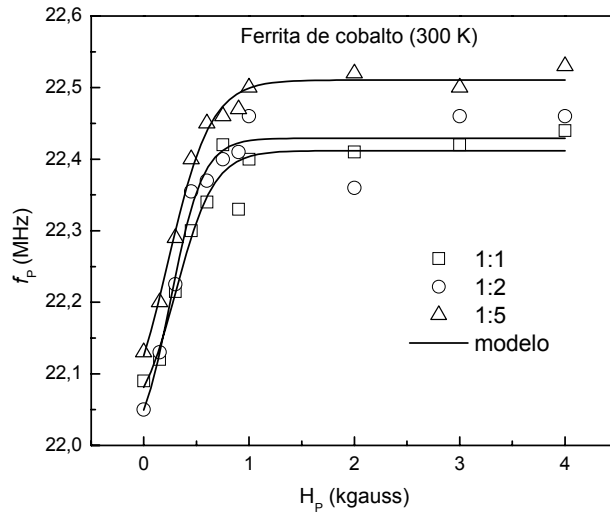


Figura 3.13 - Representação da frequência de pico (P1 frequência mais baixa) em função do campo aplicado. Dados obtidos das curvas da componente imaginária da susceptibilidade ( $\chi''$ ) de FMI à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto à temperatura ambiente (300K), para três diluições de partículas. A linha sólida representa o melhor ajuste, conforme modelo representado pela equação (3.17).

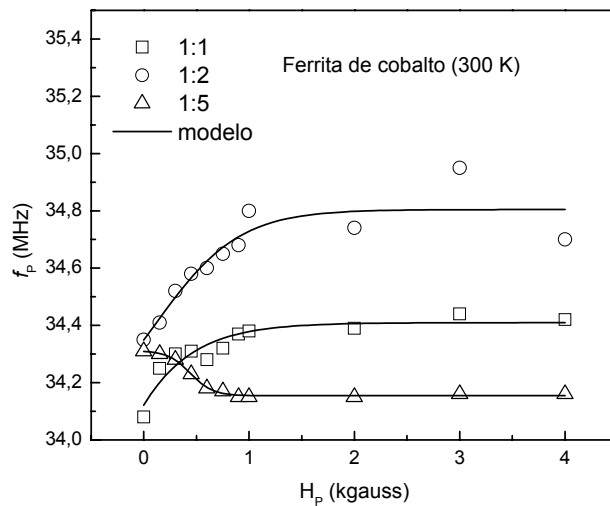


Figura 3.14 - Representação da frequência de pico (P2 frequência mais alta) em função do campo aplicado. Dados obtidos das curvas da componente imaginária da susceptibilidade ( $\chi''$ ) de FMI à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto à temperatura ambiente (300K), para três diluições de partículas. A linha sólida representa o melhor ajuste, conforme modelo representado pela equação (3.17).



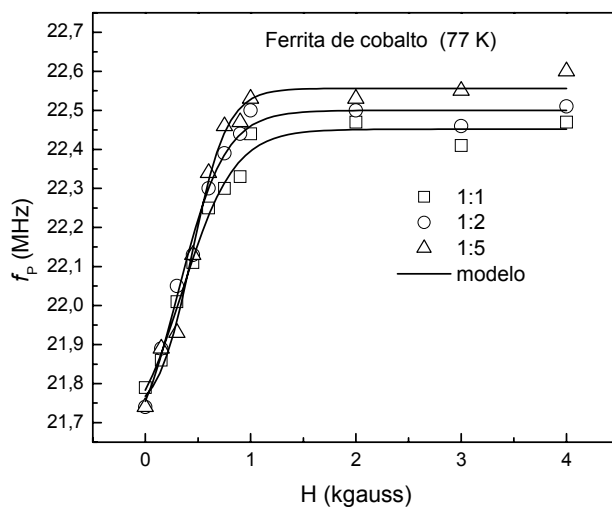


Figura 3.15 - Representação da frequência de pico (P1 frequência mais baixa) em função do campo aplicado. Dados obtidos das curvas da componente imaginária da susceptibilidade ( $\chi''$ ) de FMI à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto à temperatura de nitrogênio líquido (77K), para três diluições de partículas. A linha sólida representa o melhor ajuste, conforme modelo representado pela equação (3.17).

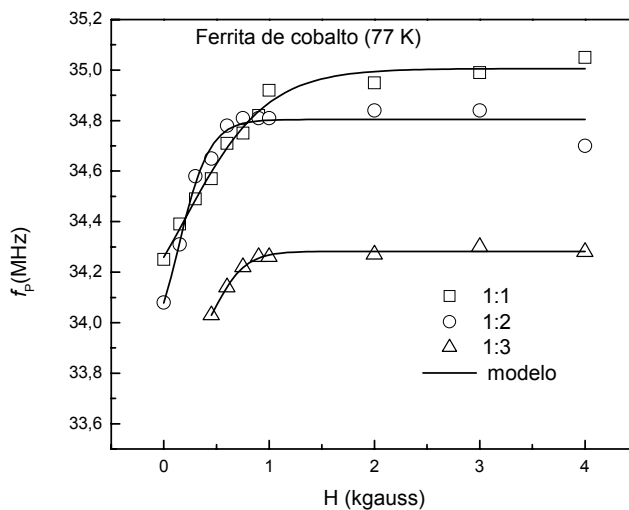


Figura 3.16 - Representação da frequência de pico (P2 frequência mais alta) em função do campo aplicado. Dados obtidos das curvas da componente imaginária da susceptibilidade ( $\chi''$ ) de FMI à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto à temperatura de nitrogênio líquido (77K), para três diluições de partículas. A linha sólida representa o melhor ajuste, conforme modelo representado pela equação (3.17).

A tabela 3.3 apresenta os parâmetros  $A$  (constante),  $\Delta E$  (energia de anisotropia magnetocristalina) e  $\delta E$  (interação entre o momento magnético da nanopartícula e o campo aplicado) obtidos do ajustes das figuras 3.13 a 3.16, usando o modelo representado pela equação (3.17). Pode-se verificar pelos dados obtidos que  $\Delta E > \delta E$  está de acordo com a teoria descrita na seção 1.6.

Tabela 3.3 - Parâmetros  $A$ ,  $\Delta E$  e  $\delta E$  para as amostras de FMI de ferrita de cobalto.

Temperatura (K)	Pico	Diluição	Concentração (partícula/cm <sup>3</sup> )	$A$ (MHz)	$\delta E$ (eV)	$\Delta E$ (eV)
300	P1	1:1	$1,63 \times 10^{16}$	$1,672 \pm 0,05$	$0,569 \pm 0,001$	$1,158 \pm 0,017$
		1:2	$8,15 \times 10^{15}$	$1,671 \pm 0,06$	$0,568 \pm 0,001$	$1,159 \pm 0,017$
		1:5	$3,26 \times 10^{15}$	$1,121 \pm 0,040$	$0,568 \pm 0,001$	$1,163 \pm 0,010$
	P2	1:1	$1,63 \times 10^{16}$	$2,709 \pm 0,030$	$0,769 \pm 0,001$	$1,778 \pm 0,012$
		1:2	$8,15 \times 10^{15}$	$3,309 \pm 0,030$	$0,878 \pm 0,001$	$1,798 \pm 0,002$
		1:5	$3,26 \times 10^{15}$	$4,229 \pm 0,080$	$0,886 \pm 0,006$	$1,765 \pm 0,003$
77	P1	1:1	$1,63 \times 10^{16}$	$1,413 \pm 0,050$	$0,559 \pm 0,001$	$1,160 \pm 0,0019$
		1:2	$8,15 \times 10^{15}$	$1,405 \pm 0,050$	$0,557 \pm 0,001$	$1,163 \pm 0,0008$
		1:5	$3,26 \times 10^{15}$	$2,711 \pm 0,070$	$0,561 \pm 0,002$	$1,166 \pm 0,0008$
	P2	1:1	$1,63 \times 10^{16}$	$0,504 \pm 0,001$	$0,874 \pm 0,001$	$1,809 \pm 0,0013$
		1:2	$8,15 \times 10^{15}$	$0,938 \pm 0,001$	$0,873 \pm 0,001$	$1,797 \pm 0,0011$
		1:5	$3,26 \times 10^{15}$	$2,995 \pm 0,001$	$0,873 \pm 0,001$	$1,771 \pm 0,0005$

No caso do fluido magnético iônico de ferrita de cobalto, os dados mostrados na tabela 3.3 para o P1, tanto para temperatura ambiente (300 K) como para a temperatura do nitrogênio líquido (77 K), revelam que a anisotropia magnetocristalina diminui com o aumento da concentração. Esta tendência está representada na figura 3.17. Além disso, pode-se observar pelos dados da tabela 3.3 que houve um aumento da energia de anisotropia magnetocristalina com a diminuição da temperatura. Já os valores da energia de interação entre o momento magnético da nanopartícula e o campo externo aplicado ( $\delta E$ ) permanecem praticamente independente da concentração, tanto para temperatura ambiente como para nitrogênio líquido. Este resultado sugere que a interação do momento magnético com o campo aplicado não se altera com a concentração de partículas na amostra do FMI. Verifica-se também que  $\delta E$  diminui sistematicamente com a diminuição da temperatura, conforme apresentado na figura 3.18. Estes resultados podem estar associados com a interação partícula-partícula.

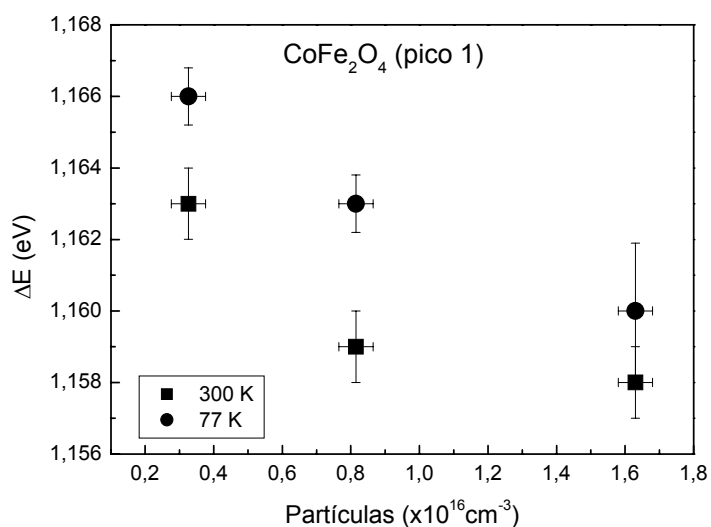


Figura 3.17- Energia de anisotropia magnetocristalina ( $\Delta E$ ) em função da concentração para FMI à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto na temperatura ambiente (300 K) e na temperatura do nitrogênio líquido (77 K).

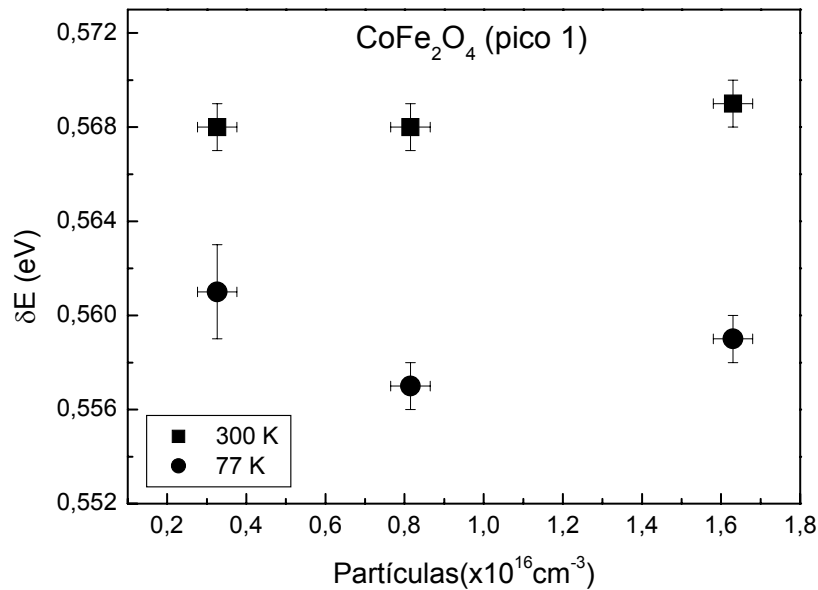


Figura 3.18 - Interação entre o momento magnético da nanopartícula e o campo aplicado ( $\delta E$ ) em função da concentração para FMI à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto à temperatura ambiente (300 K) e à temperatura do nitrogênio líquido (77 K).

A figura 3.19 apresenta a energia de anisotropia magnetocristalina ( $\Delta E$ ) em função da concentração, obtida a partir do ajuste dos dados para o pico 2 (frequência mais alta). Observa-se que para a temperatura de nitrogênio líquido a energia  $\Delta E$  cresce com a concentração. Entretanto, na temperatura ambiente verifica-se um crescimento de  $\Delta E$  até a concentração de  $8,15 \times 10^{15}$  partículas/cm<sup>3</sup>, com subsequente decréscimo.

A figura 3.20 apresenta  $\delta E$  em função da concentração. Os valores de  $\delta E$  permanecem constantes à temperatura de nitrogênio líquido, enquanto que à temperatura ambiente observa-se uma diminuição de  $\delta E$  com a concentração, com uma variação de 0,117 eV para o intervalo investigado.

Nos resultados apresentados nas figuras 3.17 a 3.20 observa-se que a energia de anisotropia magnetocristalina é maior que a interação entre o momento magnético da nanopartícula e o campo aplicado. Estes resultados estão de acordo com a teoria descrita na seção 1.6, sendo que as variações observadas em relação à temperatura podem estar associadas à interação partícula-partícula.

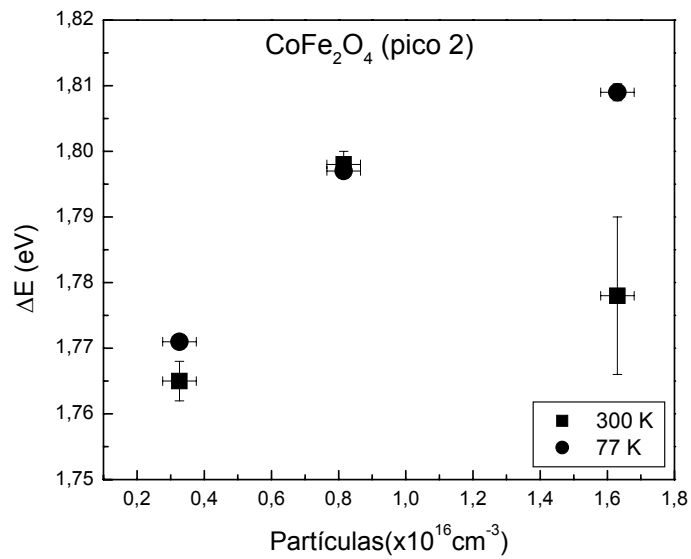


Figura 3.19- Energia de anisotropia magnetocristalina ( $\Delta E$ ) em função da concentração para FMI à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto, à temperatura ambiente (300 K) e à temperatura do nitrogênio líquido (77 K).

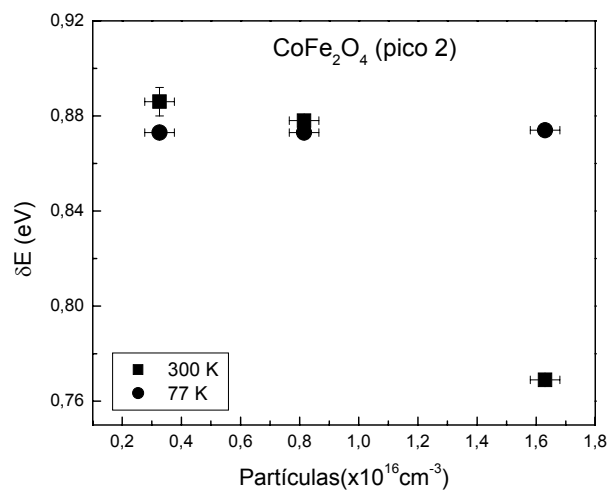


Figura 3.20 - Interação entre o momento magnético da nanopartícula e o campo aplicado ( $\delta E$ ) em função da concentração para FMI à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto a temperatura ambiente (300 K) e à temperatura do nitrogênio líquido (77 K).

### 3.5.3 – Susceptibilidade magnética dinâmica de nanocompósitos contendo nanopartículas de maghemita dispersas em matriz de BSA

Foram realizadas medidas susceptibilidade magnética dinâmica de amostras de nanocompósito magnético biocompatível contendo nanopartículas de maghemita dispersas em albumina (BSA), para cinco concentrações: 1:1 ( $2,28 \times 10^{17}$  partículas/cm<sup>3</sup>), 1:2 ( $1,14 \times 10^{17}$  partículas/cm<sup>3</sup>), 1:5 ( $4,56 \times 10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup>), 1:10 ( $2,28 \times 10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup>) e 1:20 ( $1,14 \times 10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup>). As figuras 3.21 a 3.25 apresentam resultados obtidos para temperatura ambiente (300 K), variando o campo externo de 0 a 4000 gauss.

Nas figuras de 3.21 a 3.25 as curvas de susceptibilidade magnética (componente imaginária) apresentam apenas um pico próximo de 21 MHz. A figura 3.26 apresenta o comportamento da componente imaginária da susceptibilidade em função da frequência, para um campo externo fixo de 150 gauss, à temperatura ambiente (300K), para as cinco concentrações (1:1, 1:2, 1:5, 1:10 e 1:20).

A tabela 3.4 apresenta os parâmetros  $A$  (constante),  $\Delta E$  (energia de anisotropia magnetocristalina) e  $\delta E$  (interação entre o momento magnético da nanopartícula e o campo aplicado) obtidos do ajuste da figura 3.27, usando o modelo representado pela equação (3.17). Pode-se verificar pelos dados obtidos que  $\Delta E > \delta E$ , de acordo com a teoria descrita na seção 1.6. Além disso, observa-se que o parâmetro  $\Delta E$  aumenta discretamente com a diluição. Verificamos que a frequência de pico aumenta rapidamente até um campo de 1000 gauss. Entre 1000 e 4000 gauss a frequência de pico se torna praticamente constante, sendo este o comportamento observado em todas as amostras investigadas neste trabalho. Este comportamento está descrito na literatura, para as amostras de FMB-dextrana [91], FMB-DMSA [91] e nanopartículas de magnetita dispersas em copolímero de estireno-divinilbenzeno sulfonado e mesoporoso [92].

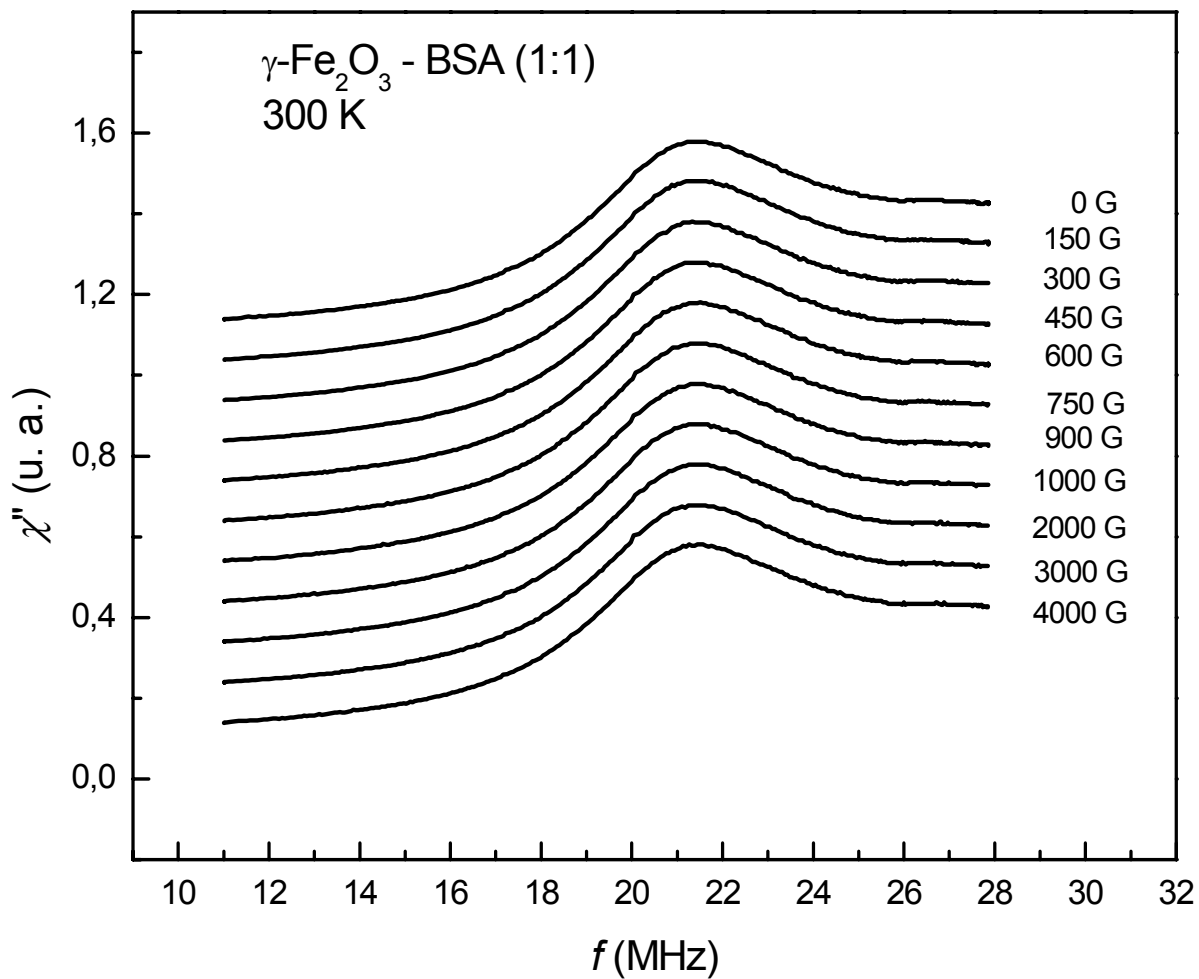


Figura 3.21 - Curvas da componente imaginária da susceptibilidade dinâmica em função da frequência, em diferentes campos externos, para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersa em matriz de BSA, à temperatura ambiente (300K) e na concentração de  $2,28 \times 10^{17}$  partículas/cm<sup>3</sup>.

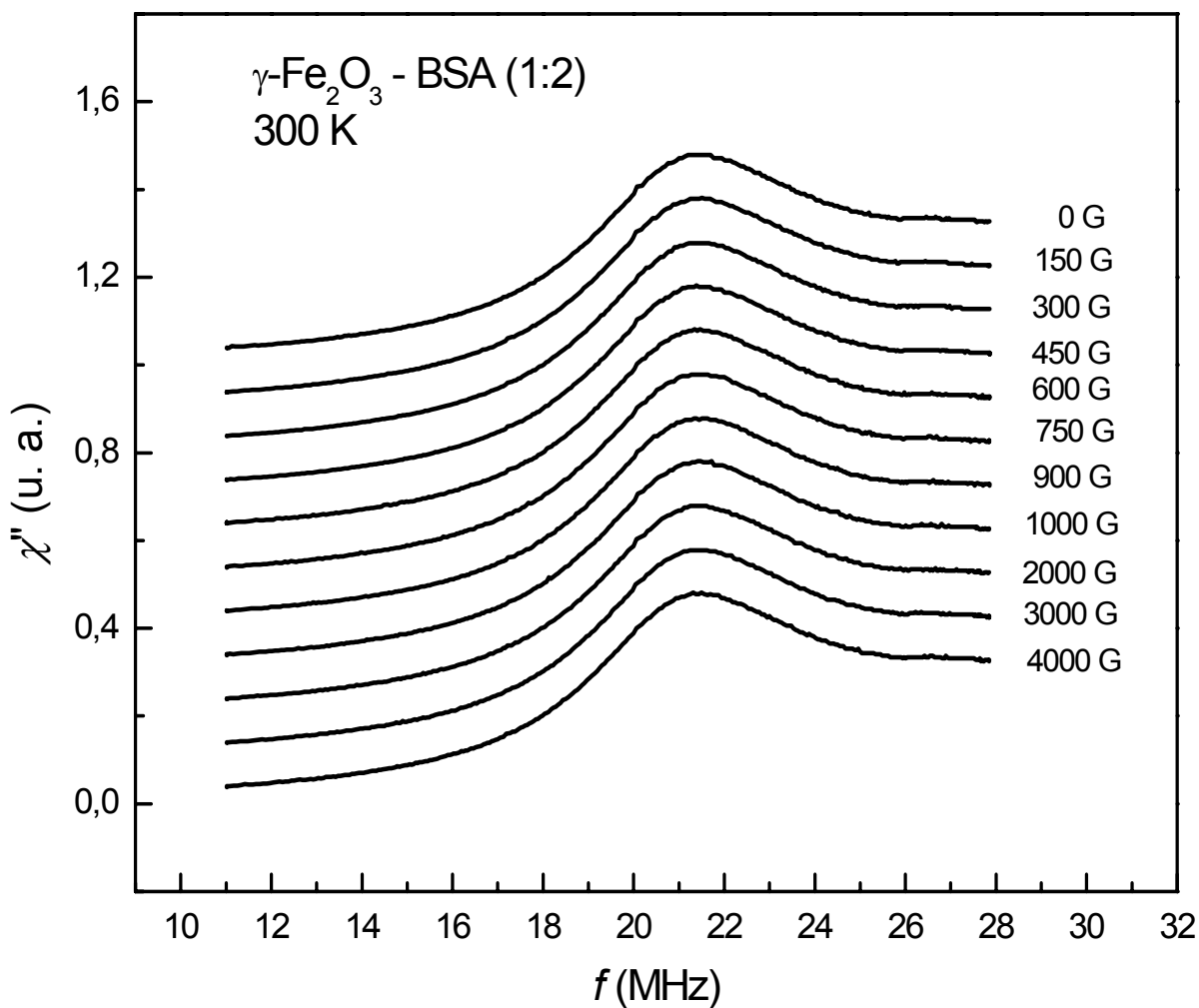


Figura 3.22 - Curvas da componente imaginária da susceptibilidade dinâmica em função da frequência, em diferentes campos externos, para a amostra de nanocompósito à base nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, à temperatura ambiente (300K) e na concentração de  $1,14 \times 10^{17}$  partículas/cm<sup>3</sup>.



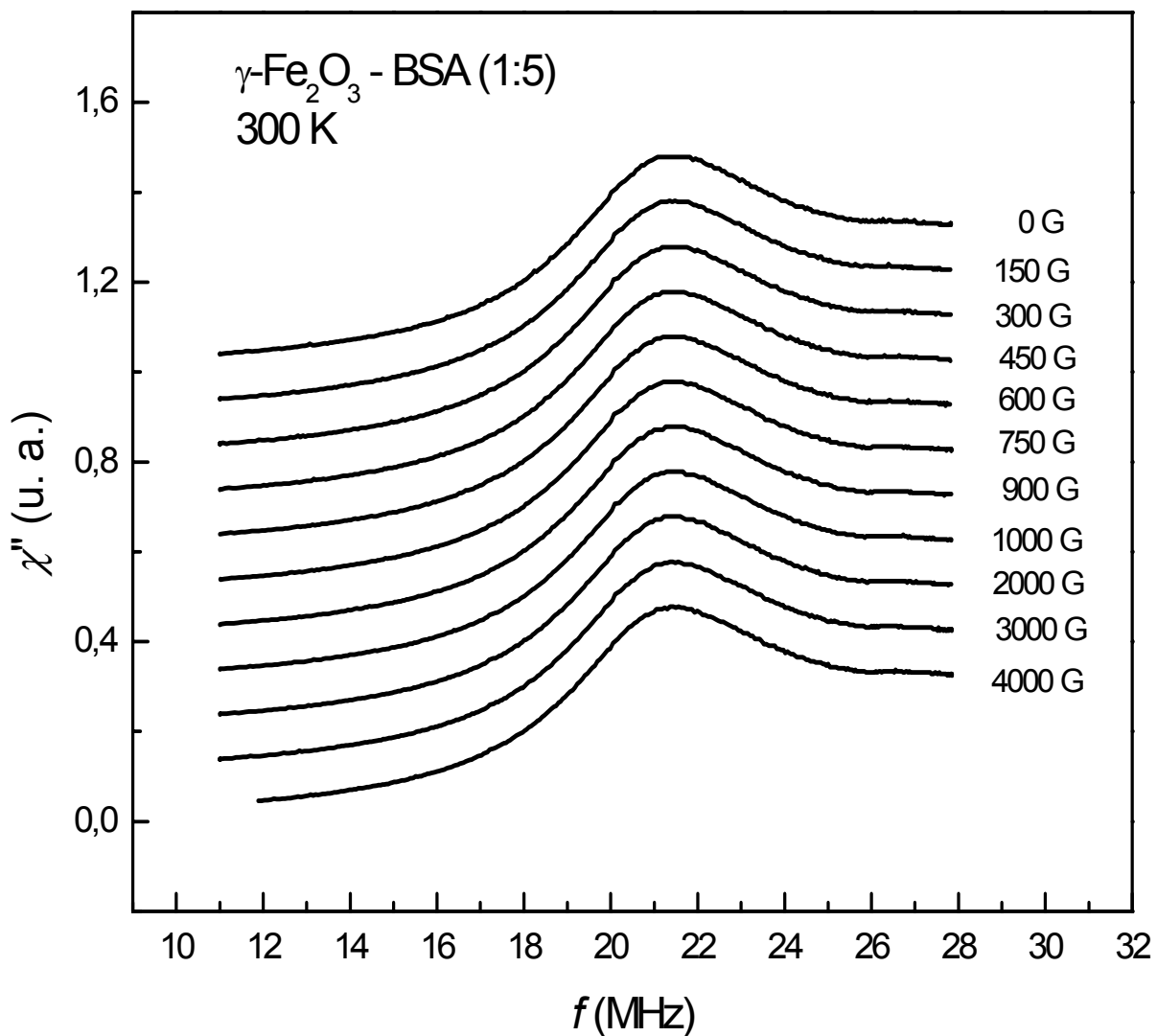


Figura 3.23 - Curvas da componente imaginária da susceptibilidade dinâmica em função da frequência, em diferentes campos externos, para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, à temperatura ambiente (300K) e na concentração de  $4,56 \times 10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup>.

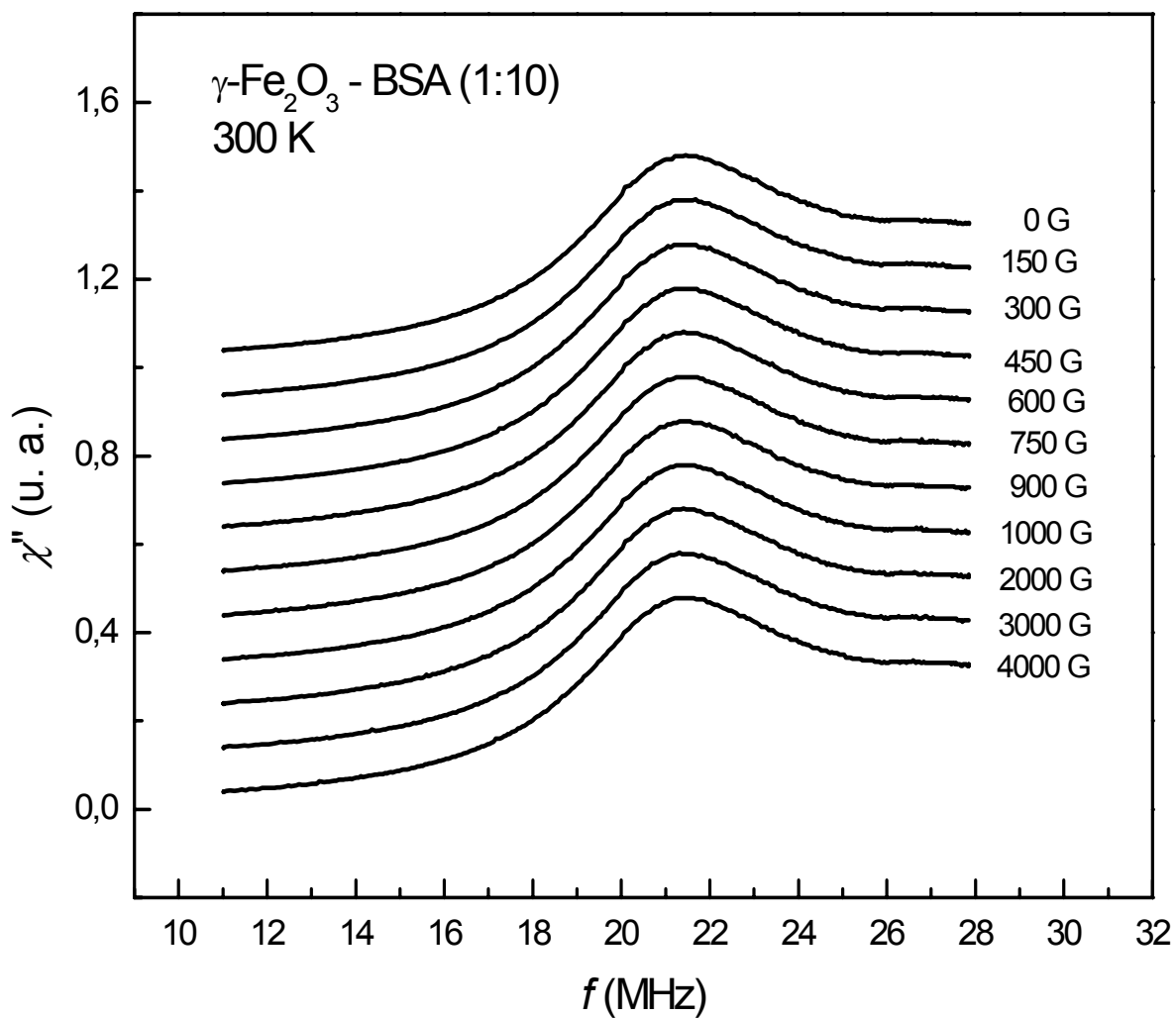


Figura 3.24 - Curvas da componente imaginária da susceptibilidade dinâmica em função da frequência, em diferentes campos externos, para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, à temperatura ambiente (300K) e na concentração de  $2,28 \times 10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup>.

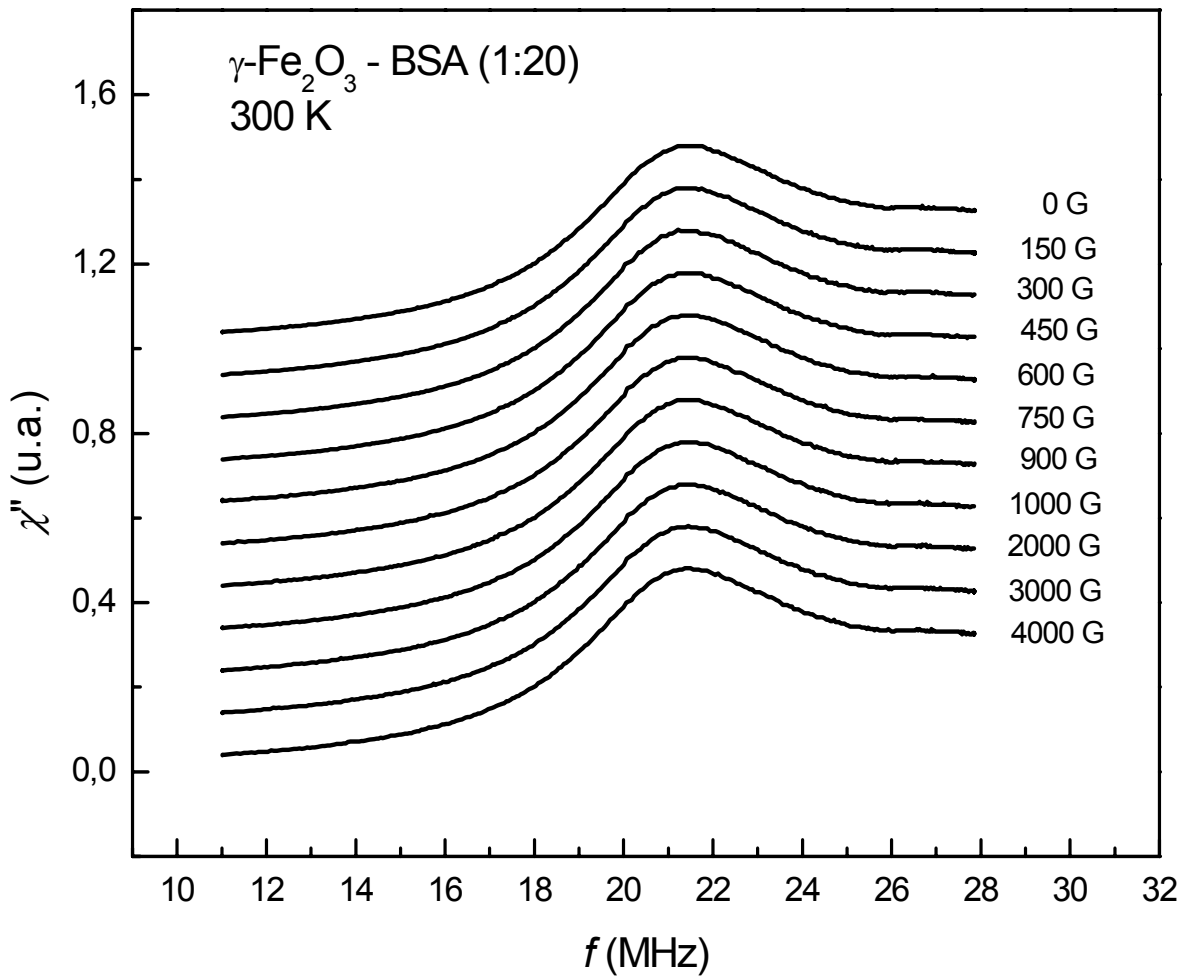


Figura 3.25 - Curvas da componente imaginária da susceptibilidade dinâmica em função da frequência, em diferentes campos externos, para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, à temperatura ambiente (300K) e na concentração de  $1,14 \times 10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup>.

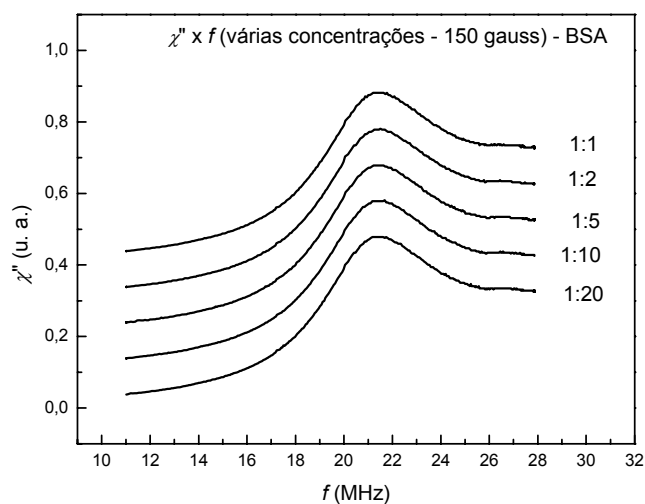


Figura 3.26 - Curvas da componente imaginária da susceptibilidade dinâmica em função da frequência, em um campo externo de 150 gauss, para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, à temperatura ambiente (300K) e para as concentrações indicadas na figura.

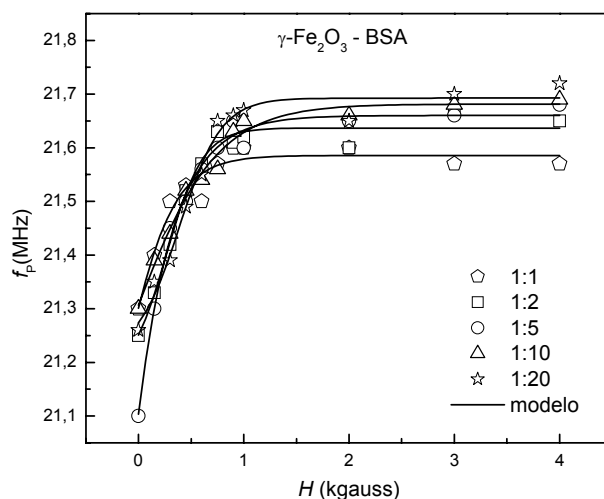


Figura 3.27 - Representação da frequência de pico em função do campo aplicado. Dados obtidos das curvas da componente imaginária da susceptibilidade ( $\chi''$ ) de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, à temperatura ambiente (300K) e para as cinco concentrações indicadas. A linha sólida representa o melhor ajuste conforme modelo representado pela equação (3.17).

Tabela 3.4 - Parâmetros  $A$ ,  $\Delta E$  e  $\delta E$  para as amostras de nanocompósitos à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA.

Temperatura (K)	Diluição	Concentração (partícula/cm <sup>3</sup> )	$A$ (MHz)	$\delta E$ (eV)	$\Delta E$ (eV)
300	1:1	$2,28 \times 10^{17}$	$1,101 \pm 0,01$	$0,510 \pm 0,001$	$1,115 \pm 0,002$
	1:2	$1,14 \times 10^{17}$	$2,691 \pm 0,09$	$0,549 \pm 0,001$	$1,117 \pm 0,002$
	1:5	$4,56 \times 10^{16}$	$1,380 \pm 0,05$	$0,547 \pm 0,001$	$1,119 \pm 0,000$
	1:10	$2,28 \times 10^{16}$	$3,630 \pm 0,01$	$0,694 \pm 0,001$	$1,121 \pm 0,001$
	1:20	$1,14 \times 10^{16}$	$1,870 \pm 0,03$	$0,552 \pm 0,001$	$1,122 \pm 0,002$

A figura 3.28 apresenta a energia de anisotropia magnetocristalina em função da concentração, para nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, à temperatura ambiente. Observa-se que a energia decresce com a concentração de nanopartículas, à temperatura ambiente.

A figura 3.29 apresenta a energia de interação entre o momento magnético da nanopartícula e o campo aplicado, em função da concentração. Observa-se uma diminuição de  $\delta E$ , com uma variação de 0,184 eV.

Nos resultados apresentados nas figuras 3.28 e 3.29 verifica-se que a energia de anisotropia magnetocristalina é maior que a interação entre o momento magnético da nanopartícula e o campo aplicado. Este resultado está de acordo com a teoria descrita na seção 1.6.

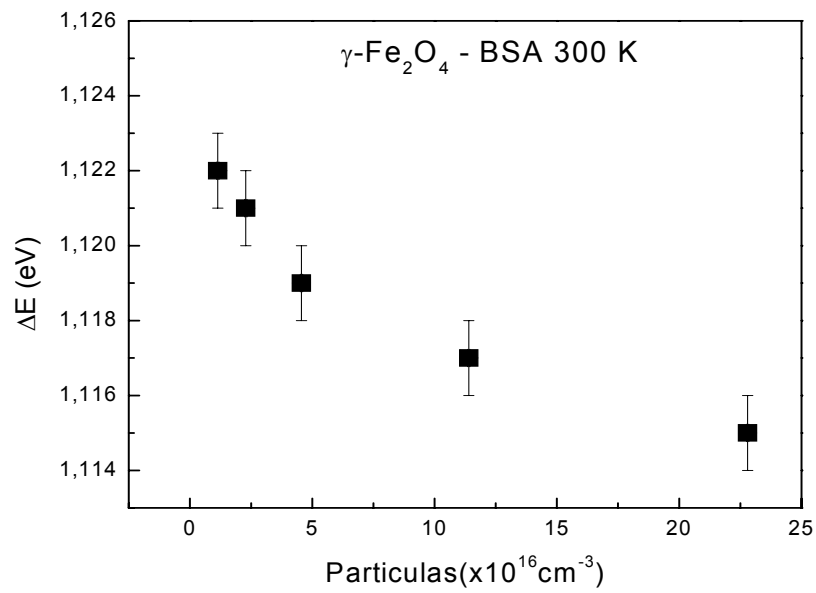


Figura 3.28- Energia de anisotropia magnetocristalina ( $\Delta E$ ) em função da concentração para nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, à temperatura ambiente (300 K).

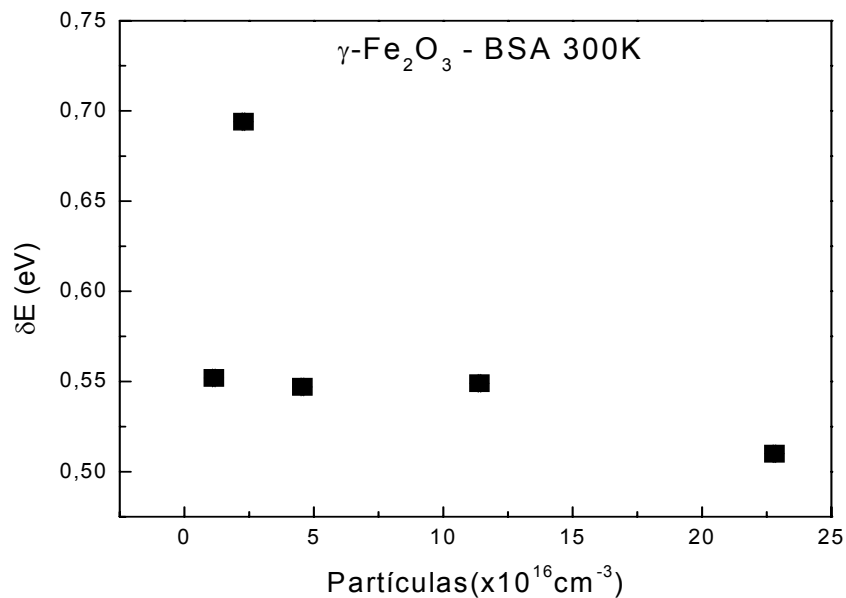


Figura 3.29 - Interação entre o momento magnético da nanopartícula e o campo aplicado ( $\delta E$ ) em função da concentração para nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, à temperatura ambiente (300 K).

Em resumo, as curvas da componente imaginária em função da frequência e a campo fixo apresentam três picos na temperatura ambiente para nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto dispersas em matriz de PLA, dois picos para o FMI à base de nanopartículas magnética de ferrita de cobalto e um pico para nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA. Os picos sofrem pequenos deslocamentos para frequências mais elevadas com o aumento do campo magnético fixo. As medidas em temperatura ambiente mostram que a frequência de pico em função do campo magnético segue o modelo proposto por Rodriguez [95]. As curvas de absorção na temperatura de nitrogênio líquido mostram uma redução nos picos. A análise da dependência de frequência de pico com o campo aplicado permite determinar os valores de energia de anisotropia magnetocristalina e a energia de interação dos momentos magnéticos das nanopartículas e o campo aplicado. Diferenças observadas na análise de cada pico em termos da energia em função da concentração podem estar associadas as interações partícula-partícula.

## CAPÍTULO - 4

### RESSONÂNCIA MAGNÉTICA

Neste capítulo consideramos os principais aspectos experimentais da técnica de ressonância magnética, descrevendo os parâmetros medidos e os resultados experimentais para fluidos magnéticos biocompatíveis (FM-dextrana e FM-DMSA) e nanocompósito biocompatível à base de nanopartículas magnéticas de magnetita dispersas em matriz de BSA.

#### 4.1 - INTRODUÇÃO

Ressonância magnética é um fenômeno observado em sistemas que possuem momento magnético eletrônico ou nuclear. O momento magnético total do sítio precessa em torno da direção do campo magnético estático aplicado. O sistema de spins, eletrônico ou nuclear, absorve ressonantemente energia de microondas ou radiofrequência, respectivamente, quando a frequência for idêntica à frequência de precessão do sistema de spins. Pode-se imaginar que o vetor que representa o spin total do sistema seja quantizado, com níveis de energia separados pelo efeito Zeeman. A regra de seleção ( $\Delta m_s = \pm 1$ ) permite transições apenas entre níveis adjacentes.

O fenômeno da ressonância magnética é característico de sistemas com spins acoplados que tendem a se alinhar paralelamente. Este fenômeno pode ser descrito tanto pela visão semiclássica do movimento natural de um spin num campo magnético (figura 4.1), quanto pela teoria quântica das transições de spins entre dois estados de energia. Pela abordagem semiclássica, para um sítio com momento magnético  $\vec{\mu}$  submetido a um campo magnético  $\vec{H}$ , o torque sobre o momento magnético é dado por:

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{H}, \quad (4.1)$$



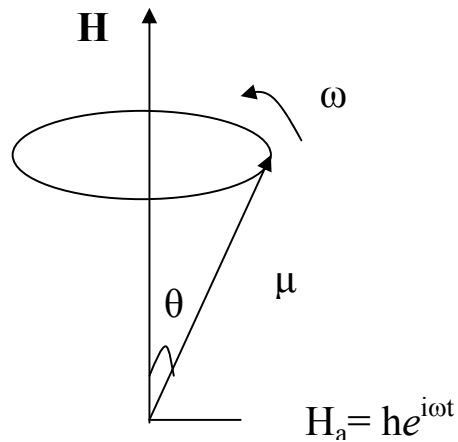


Figura 4.1 - Representação do momento magnético ( $\mu$ ) de um sítio, precessando em torno do campo magnético ( $\mathbf{H}$ ) quando submetido ao campo alternado ( $H_a$ ).

onde o momento magnético pode estar associado ao momento angular e à constante giromagnética:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{L}. \quad (4.2)$$

Assim, o torque deve ser representado por:

$$\tau = \gamma \vec{L} \times \vec{H} \quad (4.3)$$

Portanto, a equação de movimento em termos da magnetização é:

$$\frac{d\vec{M}_i}{dt} = \gamma (\vec{H} \times \vec{M})_i, \quad (4.4)$$

cujas soluções são a precessão de Larmor

$$\omega = \gamma H_{ef}, \quad (4.5)$$

onde  $\omega$  é a frequência de ressonância e  $H_{ef}$  é o campo efetivo.

Se o sistema magnético for submetido a um campo alternado ( $H_a = h e^{i\omega t}$ ), perpendicular ao campo externo ( $\vec{H}$ ) (ver figura 4.1), observa-se um aumento na precessão angular devido à componente do torque decorrente da interação entre o campo alternado e o momento magnético. Este fenômeno sugere meios para separar os efeitos correspondentes a momentos diferentes.

A energia de interação entre o momento magnético ( $\vec{\mu}$ ) do sítio e o campo magnético externo ( $\vec{H}$ ) é expressa pelo termo Zeeman:

$$H_{Zeeman} = g\beta\vec{H}\cdot\vec{S}, \quad (4.6)$$

onde  $g$  é o fator-g de Landé,  $\beta$  é o magneton de Bohr e  $\vec{S}$  o momento magnético do sítio.

### Condição de Ressonância

Em uma experiência de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) ou ressonância ferromagnética mede-se, basicamente, a absorção de micro-ondas pelos centros paramagnéticos ou ferromagnéticos presentes na amostra, em função da intensidade do campo magnético aplicado. Isto ocorre porque a energia de micro-ondas ( $h\nu$ ) causa transições entre os níveis de energia do sistema de spins da amostra.

Por razões técnicas, como dimensões de guias de ondas e cavidades ressonantes, durante a experiência a frequência  $\nu$  de micro-ondas é mantida constante e a condição de ressonância é obtida variando-se a intensidade do campo magnético estático aplicado. A posição da linha de ressonância no espectro indica então o valor do campo magnético aplicado para o qual a absorção de energia pela amostra é máxima.

Uma transição entre dois níveis de energia do sistema de spins é induzida pela perturbação dependente do tempo, em forma do campo magnético oscilante de micro-ondas. Em um sistema de dois níveis a diferença de energia entre dois estados distintos está esquematizada na figura 4.2.

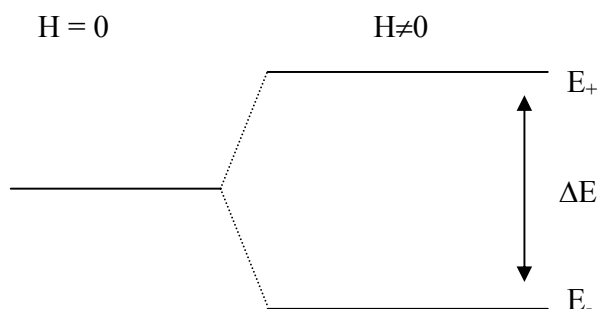


Figura 4.2 - Quebra de degenerescência de um estado ( $S=1/2$ ), pelo efeito Zeeman, em dois estados  $E_+$  e  $E_-$ .

A absorção ressonante de energia ocorrerá quando a energia  $h\nu$  dos fótons associados for igual à diferença de energia entre dois níveis de energia, isto é, quando:

$$h\nu = \Delta E = g\beta H_{ef}, \quad (4.7)$$

onde  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência de micro-ondas,  $\Delta E$  é a diferença de energia entre os dois níveis,  $\beta$  é o magneton de Bohr,  $g$  é o fator-g e  $H_{ef}$  é o campo magnético efetivo. Além dos campos externos aplicados (campo estático e campo de micro-ondas), o campo efetivo ( $H_{ef}$ ) contém também os campos locais intrínsecos da amostra.

Há, portanto, duas maneiras de atingir a condição de ressonância: manter o campo  $H$  fixo e variar a frequência  $\nu$  ou manter a frequência  $\nu$  fixa e variar o campo  $H$ . A segunda condição é a mais utilizada experimentalmente e foi usada neste trabalho. No caso de ressonância nuclear trabalha-se na região de radiofrequências (MHz), excitando os spins nucleares, enquanto que para ressonância paramagnética ou ferromagnética a faixa de frequência é a de microondas (GHz), excitando os spins eletrônicos.

A Hamiltoniana do sistema estudado é em geral a combinação de um conjunto de contribuições [95]:

$$H = H_{EI} + H_{AC} + H_{SO} + H_{ZE} + H_{SS} + H_{IH} + H_{ZN} + H_{QP}, \quad (4.8)$$

onde cada contribuição à Hamiltoniana difere na ordem de grandeza da energia:  $H_{EI}$  é a energia eletrônica de um íon livre (1,2 - 12,4 eV);  $H_{AC}$  é a energia de anisotropia cristalina (0,1 - 1,2 eV);  $H_{SO}$  é a interação spin-órbita ( $1,2 \times 10^{-3}$  - 0,1 eV);  $H_{ZE}$  é a interação Zeeman eletrônica (0 -  $1,2 \times 10^{-4}$  eV);  $H_{SS}$  é a interação spin-spin (0 -  $1,2 \times 10^{-4}$  eV);  $H_{IH}$  é a interação hiperfina (0 -  $1,2 \times 10^{-6}$  eV);  $H_{ZN}$  é a interação Zeeman Nuclear (0 -  $1,2 \times 10^{-7}$  eV) e  $H_{QP}$  é a interação quadrupolar (0 -  $1,2 \times 10^{-6}$  eV). Os termos do Hamiltoniano são considerados ou não conforme a relevância para o sistema estudado.

O fator-g, ou fator de desdobramento espectroscópico, reflete a intensidade do acoplamento spin-órbita no sistema de spins. Seu valor depende das características da amostra estudada; numa situação com momento angular nulo, isto é, para elétrons livres, o fator-g é igual a 2,00232. Quando um íon está no interior de um sólido ou líquido, entretanto, o campo elétrico criado pelos vizinhos

ligantes geralmente altera o movimento orbital dos elétrons, acarretando uma variação no valor do fator-g. As variações devido à interação spin-órbita indicam uma propriedade característica do íon no sistema considerado. No caso mais geral, o fator-g é dado pela fórmula de Landé [96]:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (4.9)$$

onde  $J$  é o momento angular total,  $S$  é o momento angular de spin e  $L$  é o momento angular orbital.

#### 4.2 - ASPECTOS EXPERIMENTAIS DA RESSONÂNCIA

Numa experiência de ressonância ferromagnética a amostra é exposta, em uma cavidade ressonante, ao campo de microondas na presença de um campo magnético estático. Superposto ao campo estático externo aplica-se um campo magnético de modulação de 100 kHz. A condição de ressonância é usualmente satisfeita mantendo-se a frequência de microondas constante e variando-se a intensidade do campo magnético estático sobre a amostra. Durante o experimento mede-se basicamente a absorção de microondas pelos centros magnéticos presentes na amostra em função do campo magnético aplicado. O valor do campo magnético para o qual a absorção da energia é máxima é o campo de ressonância ( $H_r$ ). O campo de ressonância define a posição da linha no espectro de ressonância.

As mudanças observadas no espectro de ressonância refletem a absorção de energia por um sistema contendo sítios magnéticos, devido à variação da temperatura da amostra, orientação da amostra em relação ao campo magnético externo aplicado (variação angular), concentração e natureza dos sítios (centros) magnéticos presentes na amostra. O espectro de ressonância é analisado através da forma da linha, intensidade da linha, posição da linha (campo de ressonância), largura da linha e multiplicidade da linha. A área sob a curva de absorção de energia (figura 4.5) é proporcional à concentração de centros magnéticos na amostra.

As medidas realizadas neste trabalho foram obtidos usando um espectrômetro BRUKER ESP-300 do Laboratório de Ressonância Magnética, do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás. Os espectros foram obtidos usando uma fonte de microondas (Klystron) operando na faixa de frequência de 9 a 10 GHz (banda-X). O espectrômetro possui um sistema de fluxo de nitrogênio que permite variar a temperatura da amostra de 77 K a 800 K.

A figura 4.3 apresenta o diagrama de blocos do espectrômetro de ressonância magnética constituído de um eletromagneto, uma fonte de radiação de micro-ondas e um sistema de detecção da absorção de radiação pela amostra.

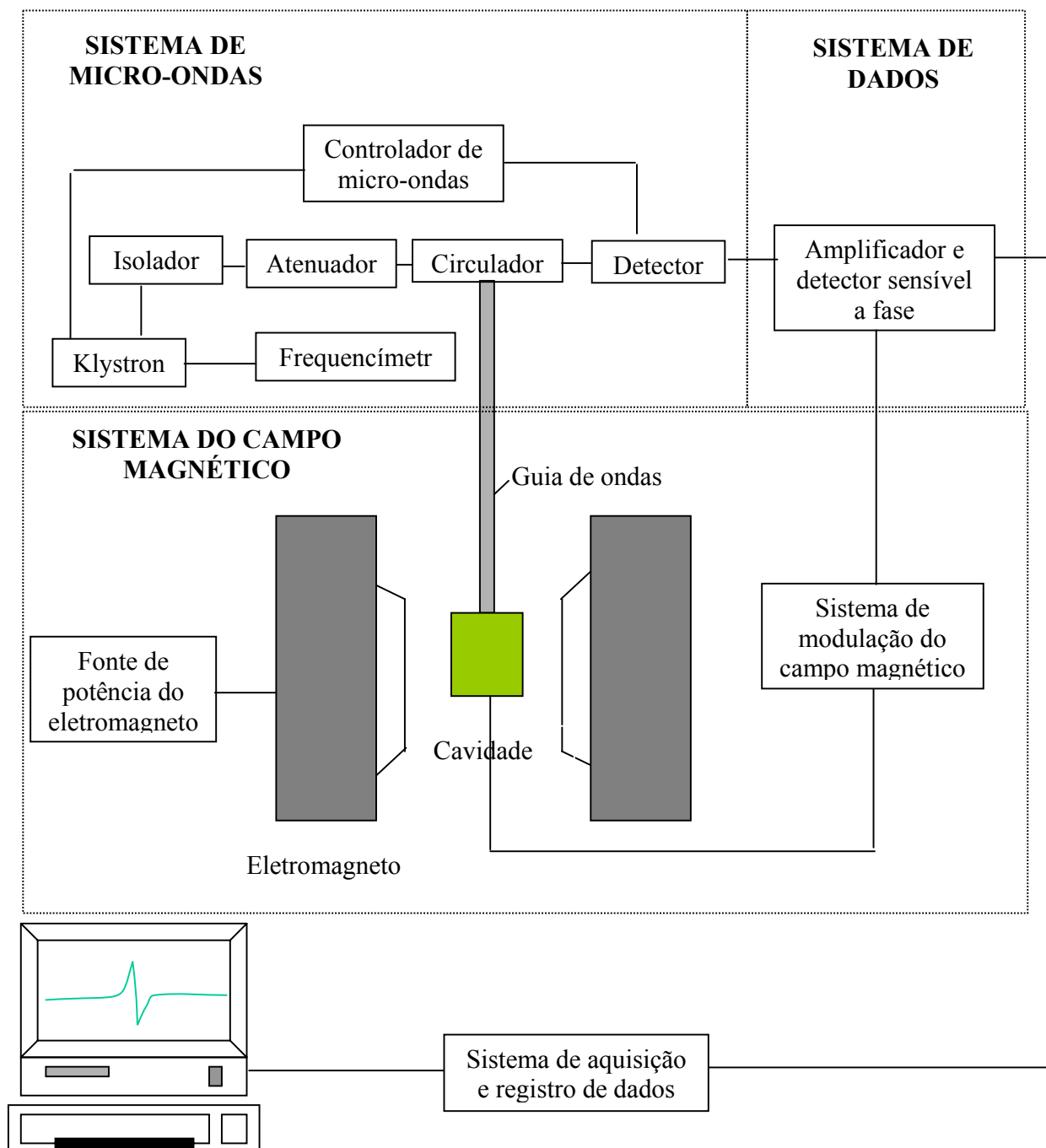


Figura 4.3 - Diagrama em blocos do Espectrômetro Bruker ESP-300.

## **Sistema de Campo Magnético**

O sistema de campo magnético é constituído por um eletromagneto que produz o campo magnético aplicado  $H$  uniforme sobre a cavidade ressonante, na qual está colocada a amostra, e por um sistema de varredura que permite uma variação linear do campo, medido e controlado por uma ponta Hall. O eletromagneto do espectrômetro Bruker ESP-300 gera campos de até 20.000 Oe. A orientação da amostra em relação ao campo estático pode ser controlada com um goniômetro ou simplesmente com a rotação do eletromagneto. A temperatura da amostra pode ser controlada com o sistema de fluxo de nitrogênio.

O campo magnético oscilante de micro-ondas, aplicado perpendicularmente ao campo estático,  $H$ , interage com o material ferromagnético induzindo o movimento de precessão dos spins, implicando em absorção de energia. Como a frequência de precessão varia com o aumento do campo magnético externo, observa-se uma forte absorção de energia do campo de micro-ondas para o campo que faz a frequência angular de precessão coincidir com a frequência angular da radiação aplicada (condição de ressonância).

## **Sistema de Micro-Ondas**

O sistema de micro-ondas é constituído por uma válvula geradora de micro-ondas (Klystron), um circulador que separa a energia emitida pela Klystron da energia refletida pela cavidade ressonante, um cristal retificador ou diodo, um circuito de controle automático de frequência (circuito AFC) e um atenuador que ajusta o nível da potência de micro-ondas incidente na amostra. A transmissão do feixe de micro-ondas é feita por guias de ondas que conduzem o fluxo de micro-ondas para a cavidade ressonante. Na cavidade ressonante a energia de micro-ondas é armazenada em ondas estacionárias, de tal forma que sobre a amostra o campo elétrico de micro-ondas é mínimo e o campo magnético é máximo. O espectrômetro Bruker ESP-300 utilizado pode operar com pontes de micro-ondas de 9,6 (banda-X) e 34,0 (Banda-Q) GHz. Medidas de frequência de micro-ondas foram feitas com um freqüencímetro HP-5350B (banda-X), e valores típicos de potência de micro-ondas usados foram 2,0 mW e 5,0 mW.

## Sistema de Modulação e Detecção

O sistema de modulação e detecção modula o sinal de absorção com frequência de até 100 KHz, detecta o sinal em fase para melhorar a relação sinal/ruído, e converte-o em sinal DC (primeira e segunda derivadas do sinal de absorção) que é enviado a um sistema de registro e análise/manipulação. Valores típicos de intensidade e frequência de campos de modulação usados foram 5,0 Oe e 100 KHz, respectivamente. Convém ressaltar que o uso de frequências elevadas de modulação é compatível com o reduzido volume de material ferromagnético das amostras investigadas (áreas da ordem de 4,0 mm<sup>2</sup> e espessuras da ordem de 500 nm). No espectrômetro Bruker ESP-300, as bobinas são acopladas às próprias cavidades ressonantes (Banda-X). Além do campo estático a amostra é submetida, portanto, a dois campos oscilantes, o de micro-ondas e o de modulação. A figura 4.4 mostra foto do Laboratório de Ressonância Magnética (IF-UFG) com detalhe do equipamento utilizado.

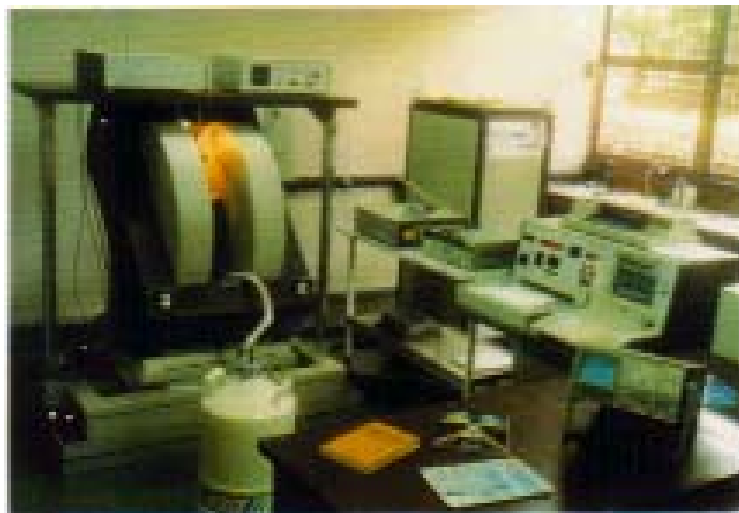


Figura 4.4 - Foto do Laboratório de Ressonância Magnética.

A figura 4.5 ilustra a linha de absorção e a figura 4.6 a primeira derivada da curva de absorção para um espectro típico. Para a apresentação do espectro obtemos a primeira derivada da absorção, pois a amplitude do sinal detectado, que tem a mesma frequência da modulação, é aproximadamente proporcional à inclinação da tangente à linha de absorção no ponto central do intervalo de oscilação do campo. Os parâmetros diretamente relacionados com o espectro são o campo de ressonância  $H_r$ , a largura de linha  $\Delta H$  e a intensidade do sinal, dada pela área sob a curva,

ou aproximadamente  $I = y_{max}(\Delta H)^2$ , conforme mostrado na figura 4.6. Esses parâmetros podem então ser estudados em função de características ou tratamentos específicos da amostra, em função de variação de temperatura da amostra, em função da orientação do campo aplicado em relação aos eixos de simetria da amostra, ou mesmo em função da potência de micro-ondas, ou da amplitude e frequência do campo de modulação. A figura 4.7 apresenta a segunda derivada do espectro que observa-se, é aproximadamente simétrico. Essa simetria revela que há somente uma linha na formação do espectro.

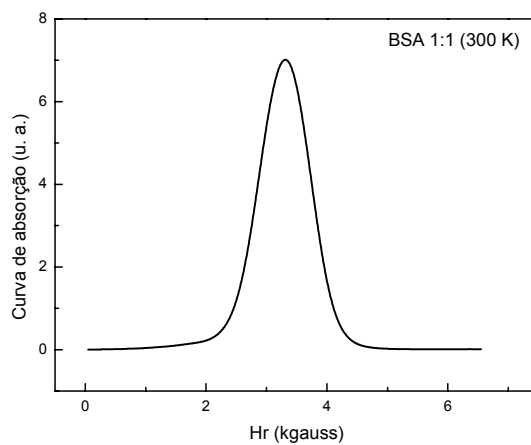


Figura 4.5 - Curva de absorção de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA. A concentração é de  $2,28 \times 10^{17}$  partículas/cm<sup>3</sup>, temperatura de 300 K e campo central de 3.312 gauss.

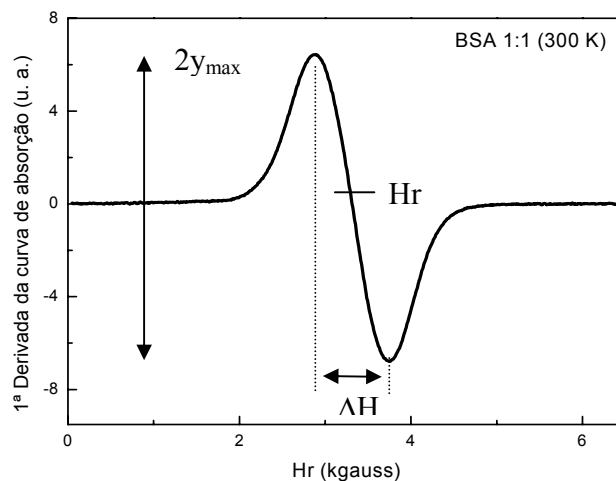


Figura 4.6 - Primeira derivada da curva de absorção de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA. A concentração é de  $2,28 \times 10^{17}$  partículas/cm<sup>3</sup>, temperatura de 300 K, largura de linha ( $\Delta H$ ) de 856 gauss, campo de ressonância ( $H_r$ ) de 3.312 gauss, fator-g igual a 2,035.



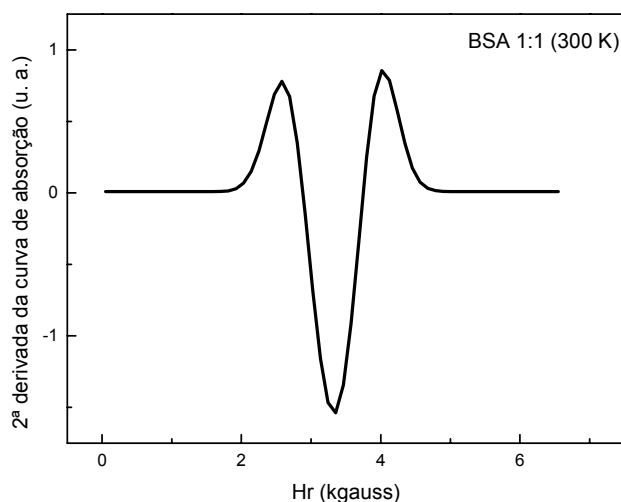


Figura 4.7 - Segunda derivada da curva de absorção do espectro característico do nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA. Concentração de  $2,28 \times 10^{17}$  partículas/cm<sup>3</sup>, à temperatura de 300 K.

### Precisão das Medidas

Valores de campo de ressonância e largura de linha foram medidos com precisão de 0,1 gauss. A leitura do ângulo, no caso da variação angular do campo magnético externo, possui um erro inferior a  $0,5^\circ$ . No caso da frequência de micro-ondas, verificam-se variações da ordem de  $\pm 1$  KHz durante a aquisição de um espectro. O sistema de fluxo de nitrogênio permite medir a temperatura da amostra com precisão de  $\pm 0,1$  K.

### 4.3 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA DE FLUIDOS E NANOCOMPÓSITOS MAGNÉTICOS BIOCOMPATÍVEIS

A técnica de ressonância magnética tem sido usada com sucesso no estudo e na investigação de diferentes aspectos dos fluidos e nanocompósitos magnéticos biocompatíveis. Os primeiros trabalhos de sistemas magnéticos nanoparticulados foram realizados usando ressonância magnética para nanopartículas imersas em uma matriz não magnética [97,98]. Efeitos de carga e descarga magnética nas superfícies das partículas [99] e da relaxação Browniana [100] também tem sido investigados.

Os primeiros trabalhos em fluidos magnéticos usando ressonância magnética foram feitos por Sharma e Waldner em 1977 [101] em fluidos magnéticos surfactados à base de nanopartículas de magnetita. Os espectros obtidos mostraram um sinal alargado, atribuído por eles às partículas grandes no estado ferrimagnético e um sinal superposto, bem mais estreito, associado às partículas menores no estado superparamagnético.

Tronconi e colaboradores, em 1993 [102], apresentaram um trabalho de ressonância magnética em fluidos magnéticos iônicos à base de ferrita de manganês, os quais também foram estudados por Morais e colaboradores [99]. Tronconi e colaboradores [102] investigaram a variação da largura de linha do espectro de ressonância em função da distância centro-a-centro das nanopartículas, mostrando que a variação da distância era resultado da diluição de uma amostra concentrada. O modelo proposto por Morais e colaboradores [98] foi usado para explicar os resultados experimentais em fluidos magnéticos iônicos [102]. O modelo considera os centros magnéticos (nanopartículas de ferrita) arranjados numa rede tipo corpo centrado (BCC), dispersos em uma matriz não-magnética e possuindo spin eletrônico efetivo  $S \gg 1$ . Consideram-se somente as interações Zeeman e interação dipolar. Foi utilizado o método dos momentos de Van Vleck (1948), que considera a interação dipolar como a principal fonte de alargamento da linha de ressonância.

Os fluidos magnéticos biocompatíveis também têm sido estudados por ressonância magnética. Um dos primeiros trabalhos foi realizado por Da Silva e colaboradores 1997 [103]. Neste trabalho, analisaram-se as alterações das propriedades magnéticas das partículas conforme a introdução de moléculas biocompatíveis complexadas na superfície das nanopartículas magnéticas. Fluido magnético à base de nanopartículas de magnetita cobertas com dextrana foi estudado [104], quanto à sua biodisposição no sangue de camundongos Swiss após administração endovenosa. Em outro trabalho similar a ressonância magnética foi usada para analisar a cinética de disposição/absorção das nanopartículas no sangue, no fígado e no baço de camundongos [105]. A biodistribuição de fluido magnético à base de nanopartículas de magnetita cobertas com DMSA foi estudada [106] no baço, cérebro, coração, fígado, pâncreas, pulmão, rim e também sangue de camundongos Swiss. Amostras de tecido de cada órgão foram coletadas e analisadas por ressonância magnética, revelando uma meia vida de permanência no sangue aproximadamente 5 minutos e grande concentração de nanopartículas no pulmão.

## 4.4 - MEDIDAS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA

As medidas de ressonância magnética dos fluidos e nanocompósitos magnéticos biocompatíveis deste trabalho foram realizadas no laboratório de Ressonância Magnética do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás.

### 4.4.1 - Fluidos Magnéticos Biocompatíveis

Nas medidas de ressonância foram investigadas a variação da largura de linha e do campo de ressonância em função da temperatura e da concentração das nanopartículas magnéticas.

Foram realizadas medidas em banda-X (~9,421 GHz) com amostras de fluido magnético à base de magnetita coberta com dextrana para as concentrações de  $4,8 \times 10^{16}$ ,  $2,4 \times 10^{16}$ ,  $9,6 \times 10^{15}$ ,  $4,8 \times 10^{15}$  e  $4,8 \times 10^{14}$  partículas/cm<sup>3</sup> e coberta com DMSA nas concentrações de  $4,9 \times 10^{16}$ ,  $2,4 \times 10^{16}$ ,  $9,8 \times 10^{15}$ ,  $4,9 \times 10^{15}$  e  $4,9 \times 10^{14}$  partículas/cm<sup>3</sup>.

Durante as medidas devem-se tomar alguns cuidados, tais como: quantidade de amostra, pois o volume pode alterar sensivelmente as medidas, e potência de micro-ondas, uma vez que potências altas podem levar à saturação do sinal de ressonância [107]. As figuras 4.8 e 4.9 mostram alguns espectros típicos de ressonância magnética (primeira derivada da curva de absorção) das amostras de fluido magnético surfactado à base de magnetita-dextrana e magnetita-DMSA, respectivamente, para temperaturas variando entre 100 K e 240 K e concentrações 1:2 e 1:100. A varredura foi realizada sempre no mesmo intervalo de campo magnético (49 a 6.950 gauss) e a quantidade de amostra utilizada para as medidas dos dois materiais foi de 5 µL. Os espectros obtidos para os fluidos são razoavelmente descritos por uma única linha de ressonância, que fornece uma medida direta do campo de ressonância (Hr), da largura de linha pico a pico ( $\Delta H$ ) e da intensidade do sinal. Podemos observar destes resultados que o campo de ressonância aumenta com a temperatura e apresenta o mesmo comportamento para todas as concentrações. Verifica-se também um aumento significativo do campo de ressonância da amostra mais diluída (1:100) em relação à amostra mais concentrada (1:2). Estes resultados concordam com os dados relatados na literatura [24].

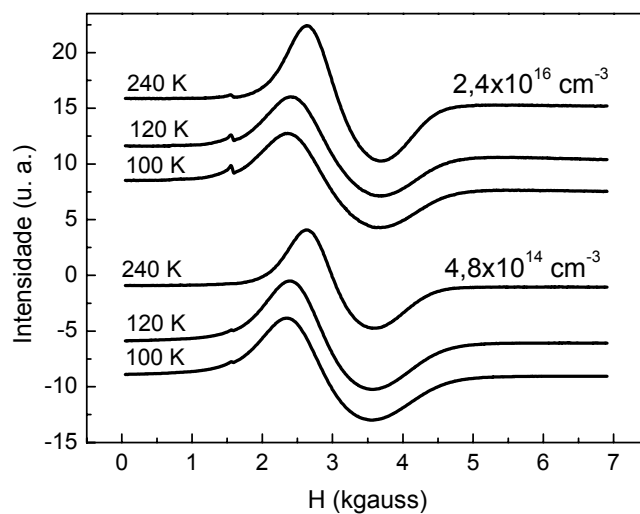


Figura 4.8 - Espectros típicos de ressonância magnética do fluido magnético FM-dextrana nas diluições 1:2 e 1:100 [108].

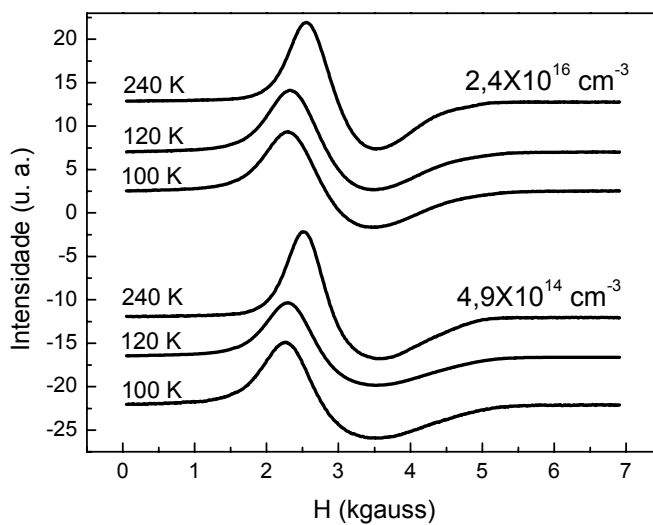


Figura 4.9 - Espectros típicos de ressonância magnética do fluido magnético FM-DMSA nas diluições 1:2 e 1:100 [109].

#### 4.4.2 - Nanocompósitos Magnéticos Biocompatíveis

Nas medidas de ressonância do nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA foram investigadas a variação da largura de linha e campo de ressonância em função da temperatura e da concentração das nanopartículas magnéticas usadas na preparação dos nanocompósitos.

Foram realizadas medidas em banda-X ( $\sim 9,421$  GHz), em nanocompósitos à base nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, para as concentrações de  $2,28 \times 10^{17}$ ;  $1,14 \times 10^{17}$ ;  $4,56 \times 10^{16}$ ;  $2,28 \times 10^{16}$  e  $1,14 \times 10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup>.

As figuras 4.10, 4.11, 4.12, 4.13 e 4.14 apresentam espectros típicos de ressonância magnética (primeira derivada da curva de absorção) das amostras de nanocompósitos à base nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, para temperaturas variando entre 100 K e 300 K. A varredura foi realizada sempre no mesmo intervalo de campo magnético (49 a 6.500 gauss) e a temperatura variando de 10 em 10 K. Os espectros obtidos para os nanocompósitos são razoavelmente descritos por uma única linha de ressonância, que fornece uma medida direta do campo de ressonância ( $H_r$ ), largura de linha pico-a-pico ( $\Delta H$ ) e intensidade do sinal. Podemos observar destes resultados que o campo de ressonância aumenta com a temperatura e apresenta o mesmo comportamento para todas as concentrações. As medidas realizadas com os nanocompósitos são comparáveis com as medidas dos fluidos magnéticos (FM-dextrana e FM-DMSA), desprezando a parte de descongelamento do fluido.

Na figura 4.15 verifica-se que o campo de ressonância apresenta pouca variação com a concentração de nanopartículas imersas na matriz hospedeira, à temperatura ambiente. As figuras 4.16 a 4.20 apresentam, cada uma, três espectros de ressonância nas temperaturas de 100, 200 e 300 K. Podemos observar a variação do campo de ressonância com a temperatura. Na figura 4.20 observamos no espectro à temperatura ambiente (300 K) o surgimento de uma segunda linha, na região central da linha dominante, que não foi investigada. Estes espectros foram obtidos a um campo de modulação com frequência de 100 kHz e potência de microondas de 2 mW.

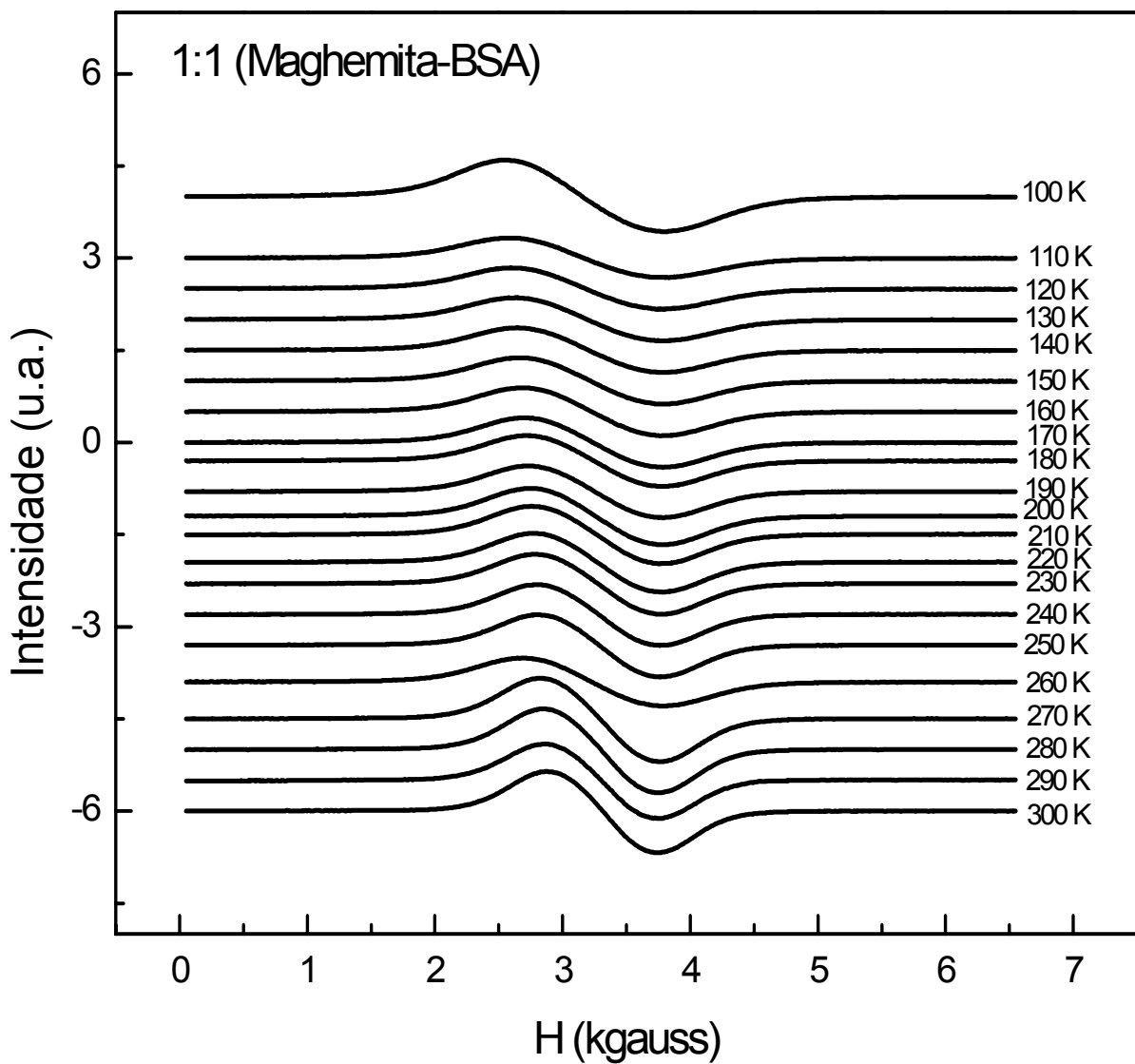


Figura 4.10 - Espectros obtidos para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, na concentração de  $2,28 \times 10^{17}$  partículas/cm<sup>3</sup>, em várias temperaturas.

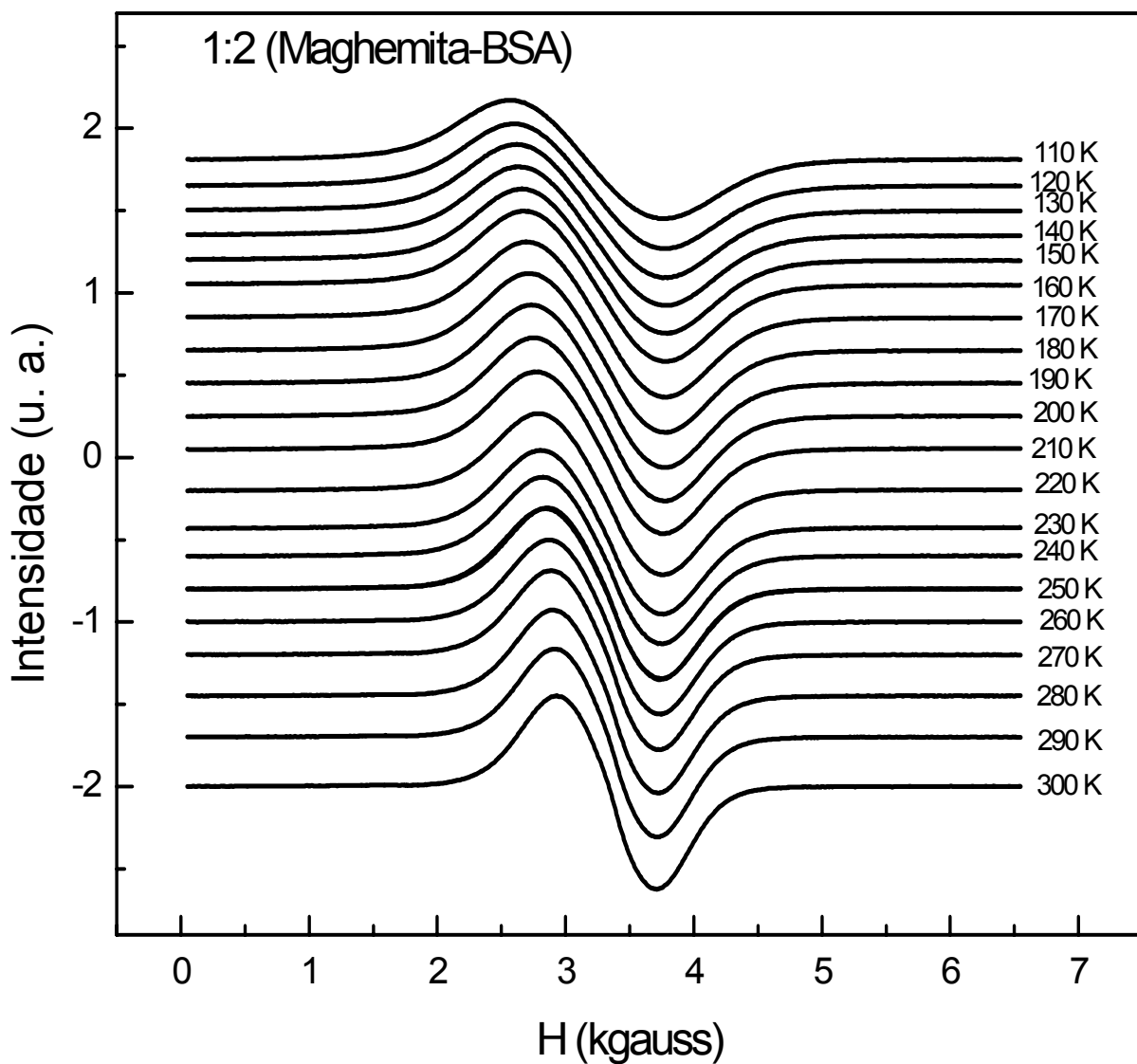


Figura 4.11 - Espectros obtidos para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, na concentração de  $1,14 \times 10^{17}$  partículas/cm<sup>3</sup>, em várias temperaturas.

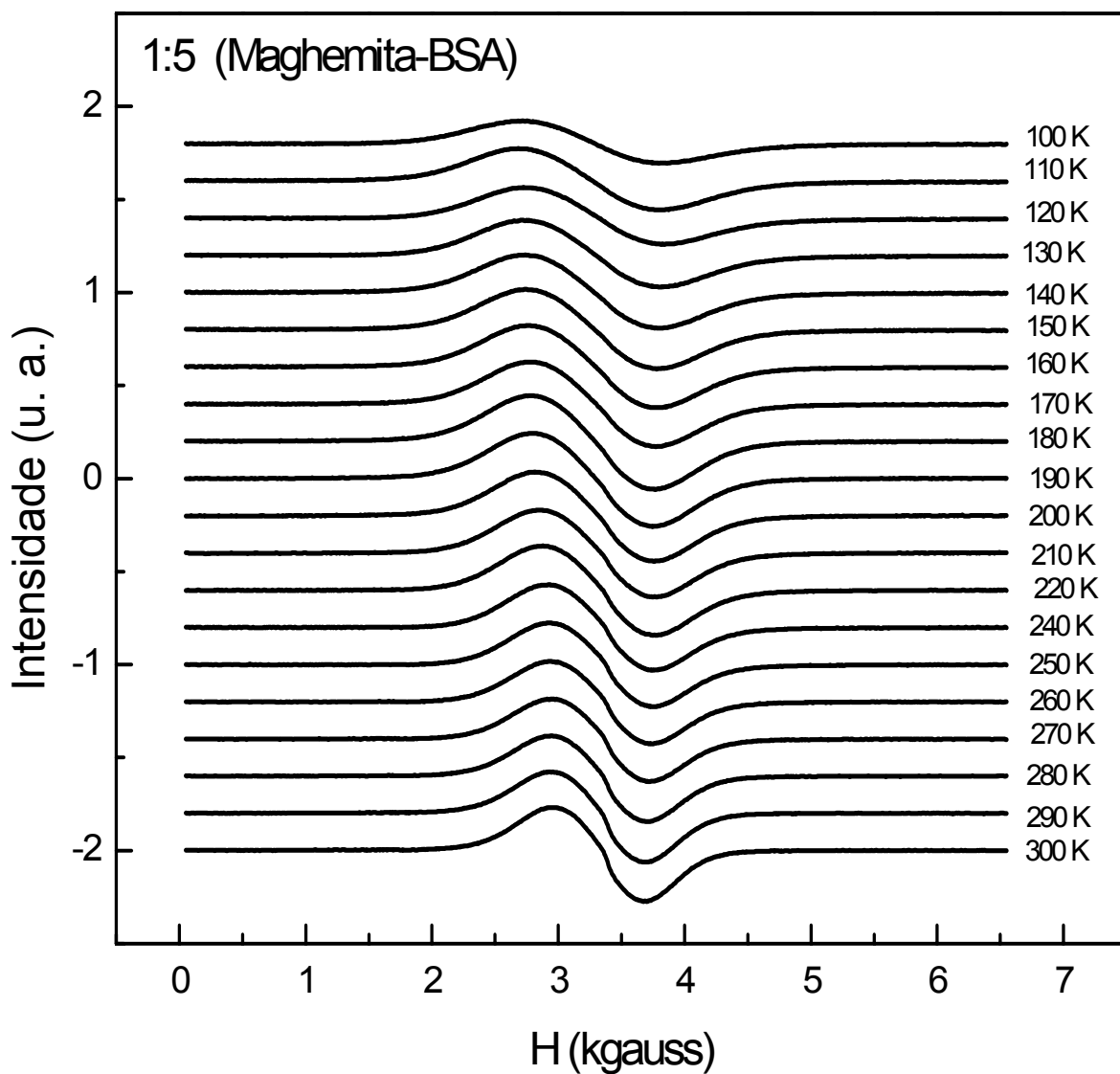


Figura 4.12 - Espectros obtidos para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, na concentração de  $4,56 \times 10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup>, em várias temperaturas.



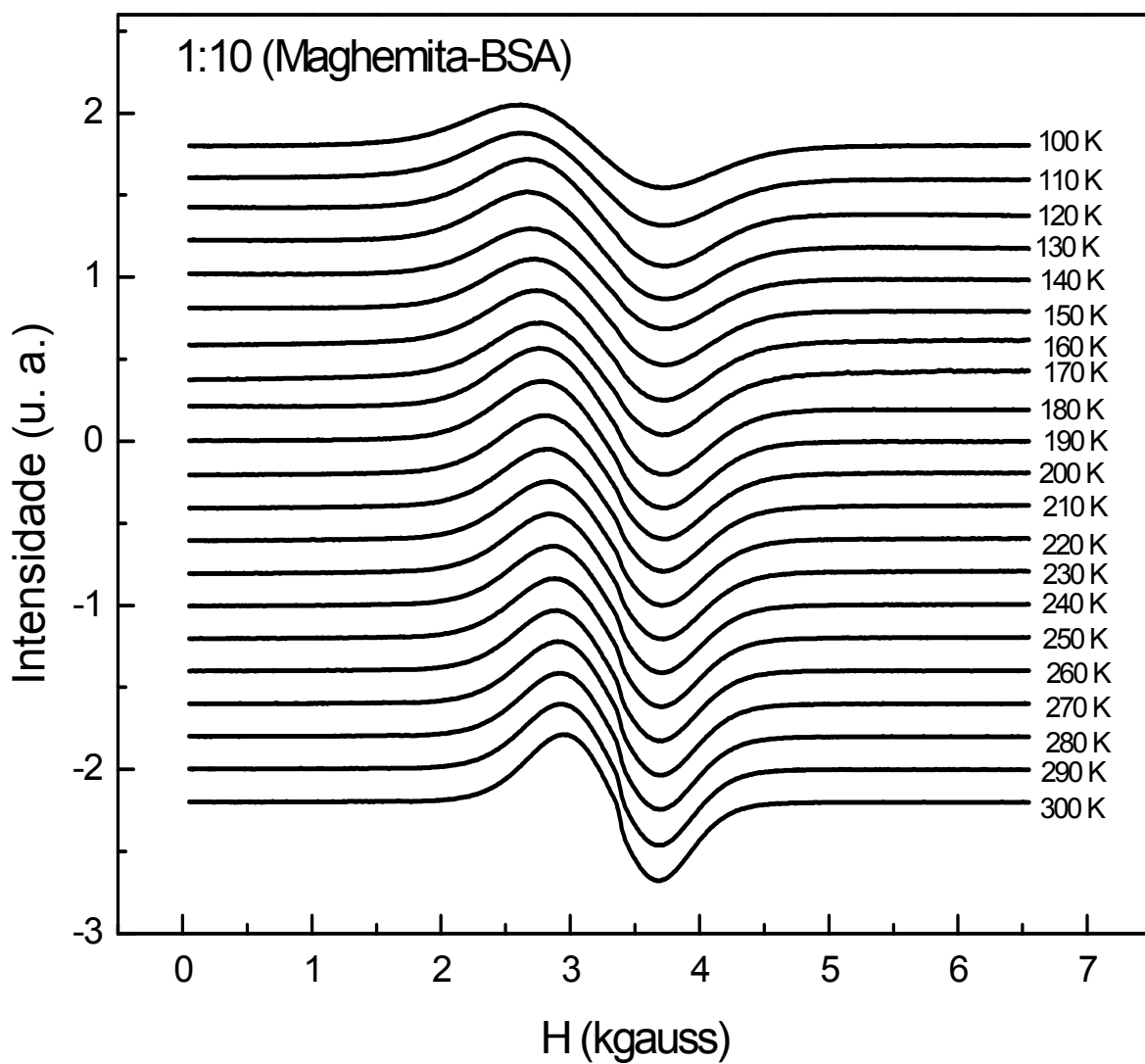


Figura 4.13 - Espectros obtidos para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, na concentração de  $2,28 \times 10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup>, em várias temperaturas.

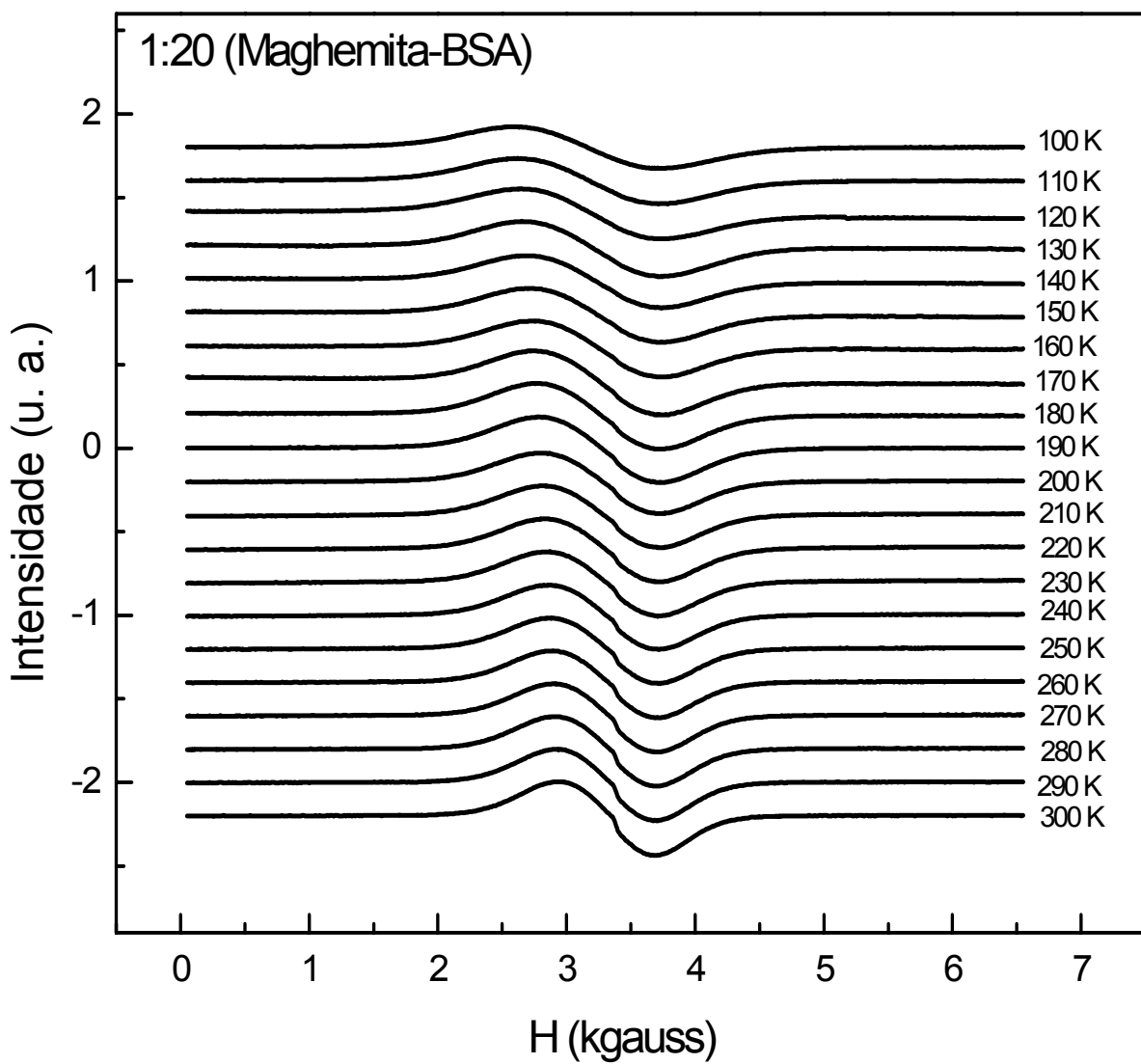


Figura 4.14 - Espectros obtidos para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, na concentração de  $1,14 \times 10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup>, em várias temperaturas.

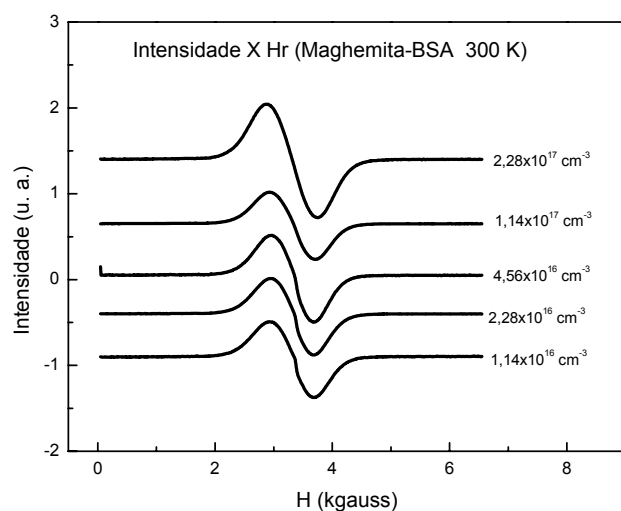


Figura 4.15 - Espectros característicos de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, nas concentrações indicadas e à temperatura de 300 K.

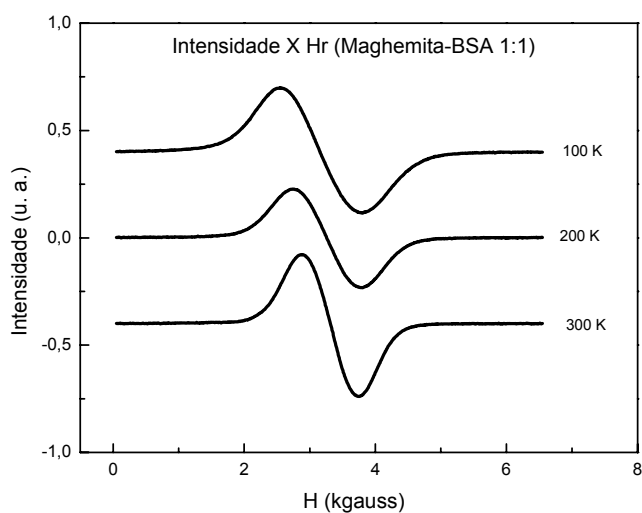


Figura 4.16 - Espectros obtidos para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, na concentração de  $2,28 \times 10^{17}$  partículas/cm<sup>3</sup> e em função da temperatura.

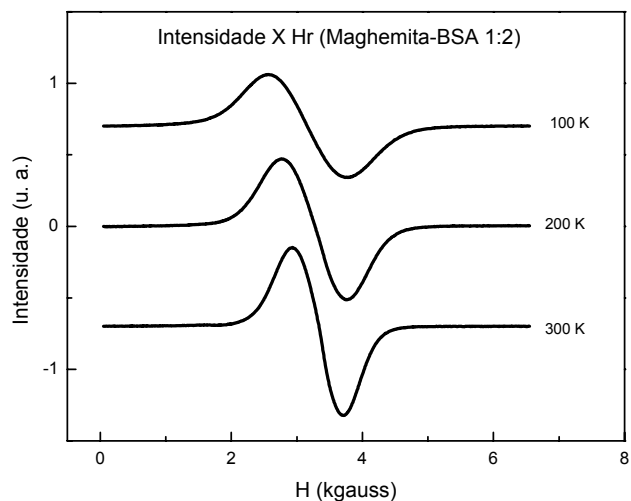


Figura 4.17 - Espectros obtidos para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, na concentração de  $1,14 \times 10^{17}$  partículas/cm<sup>3</sup> e em função da temperatura.

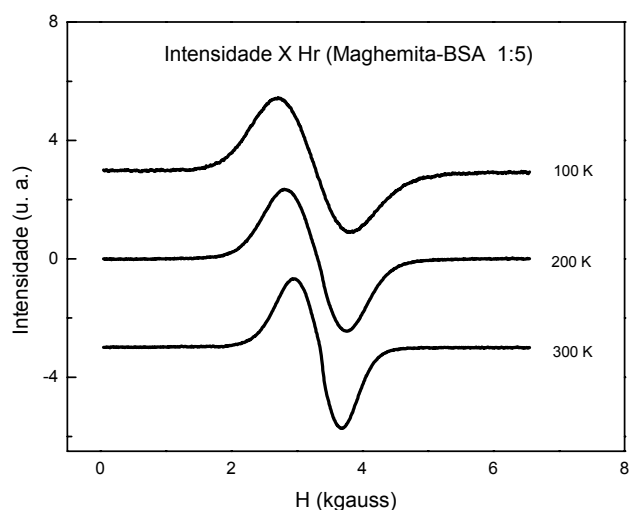


Figura 4.18 - Espectros obtidos para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, na concentração de  $4,56 \times 10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup> e em função da temperatura.

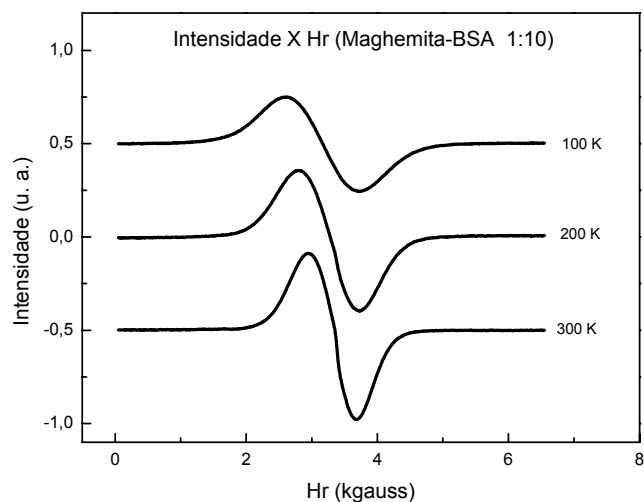


Figura 4.19 - Espectros obtidos para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, na concentração de  $2,28 \times 10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup> e em função da temperatura.

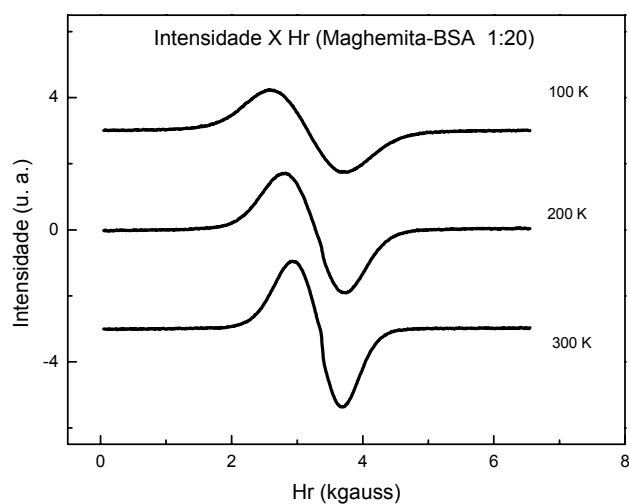


Figura 4.20 - Espectros obtidos para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, na concentração de  $1,14 \times 10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup> e em função da temperatura.

As figuras 4.21 a 4.23 mostram os resultados do campo de ressonância magnética em função da temperatura para fluidos (FM-dextrana e FM-DMSA) e nanocompósitos à base nanopartículas

magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA. Verificamos que, em todas as amostras, o campo de ressonância aumentou com a temperatura.

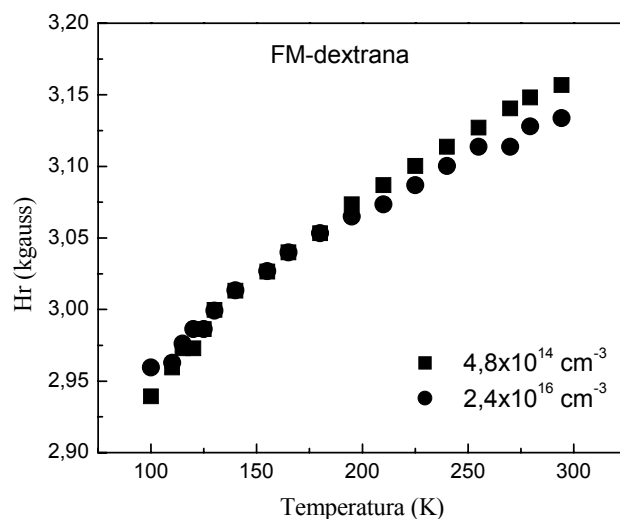


Figura 4.21 - Campo de ressonância ( $H_r$ ) do fluido magnético FM-dextrana em função da temperatura (T).

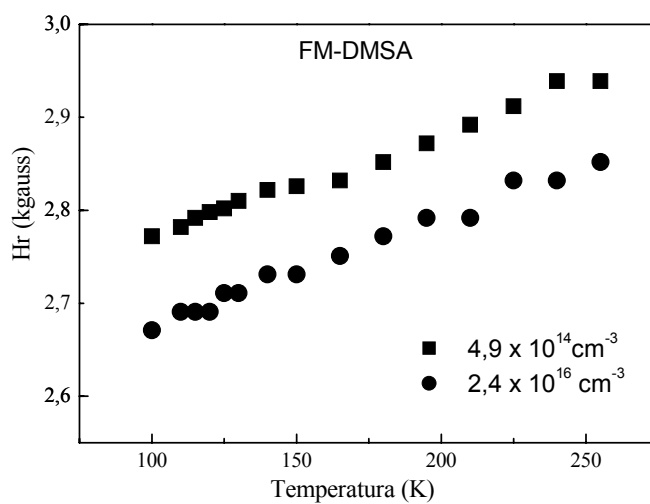


Figura 4.22 - Campo de ressonância ( $H_r$ ) do fluido magnético FM-DMSA em função da temperatura (T).

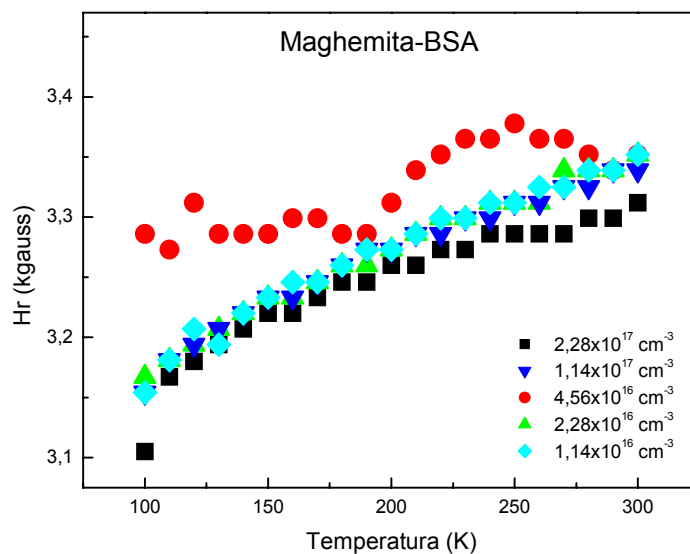


Figura 4.23 - Campo de ressonância do nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA em função da temperatura.

Os dados obtidos (figura 4.24 a 4.26) mostram o comportamento da largura de linha de ressonância em função da temperatura. Podemos verificar que a largura de linha aumenta com o aumento do inverso da temperatura.

As figuras 4.27 a 4.29 mostram que a área sob a curva de absorção, associada a cada concentração, decresce com a temperatura. Como a área é um indicativo de número de sítios magnéticos ressonantes presentes na amostra, os dados indicam que o número de sítios magnéticos decresce com o aumento da temperatura. Entretanto, a área sob a curva de absorção varia com a concentração de partículas, de modo que os efeitos observados com a variação da temperatura revelam propriedades intrínsecas da amostra.

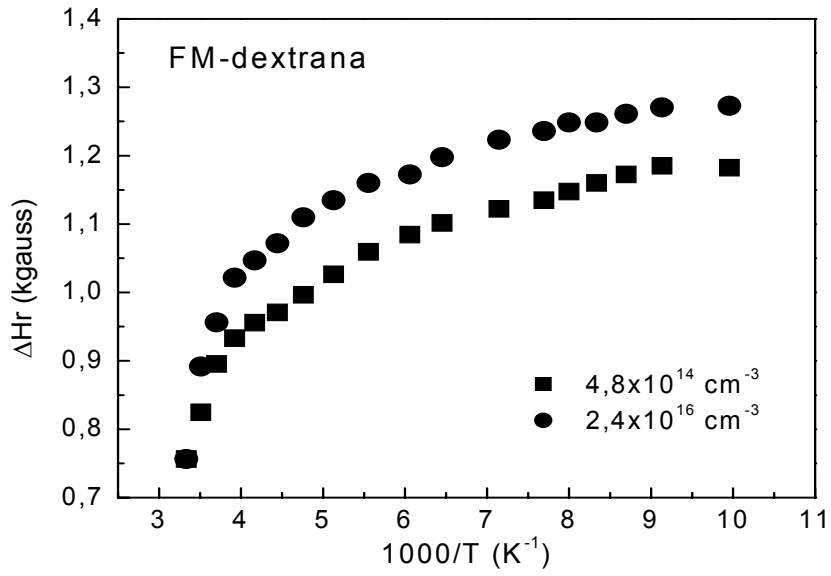


Figura 4.24 - Dependência da largura de linha ( $\Delta H_r$ ) com o inverso da temperatura ( $T$ ) para o fluido magnético FM-dextrana.

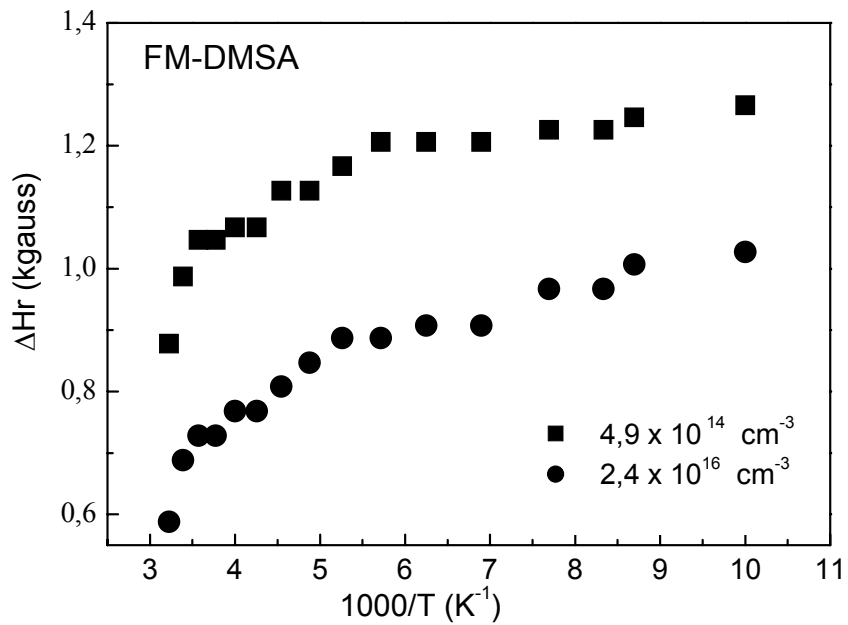


Figura 4.25 - Dependência da largura de linha ( $\Delta H_r$ ) com o inverso da temperatura ( $T$ ) para o fluido magnético FM-DMSA.



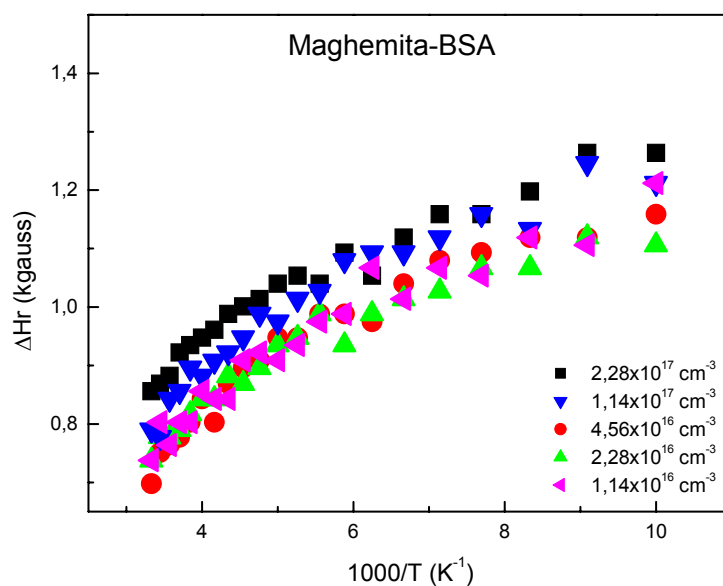


Figura 4.26 - Largura de linha de ressonância do nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA em função do inverso da temperatura.

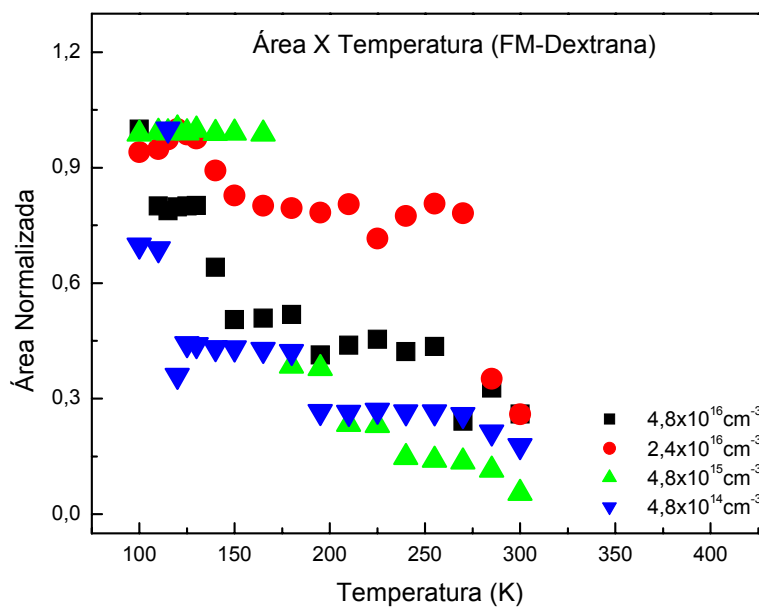


Figura 4.27 - Área normalizada em função da temperatura, para concentrações 1:1, 1:2, 1:10 e 1:100 da amostra de fluido magnético à base de magnetita coberta com dextrana (FM-dextrana).

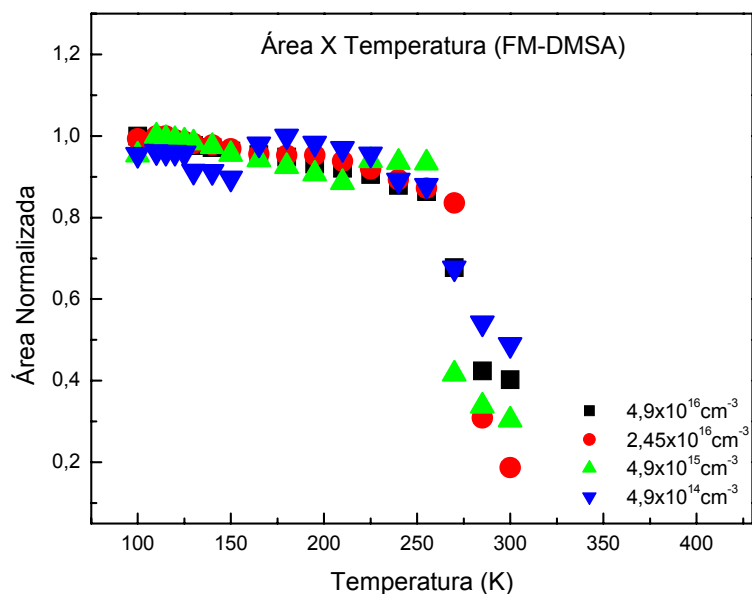
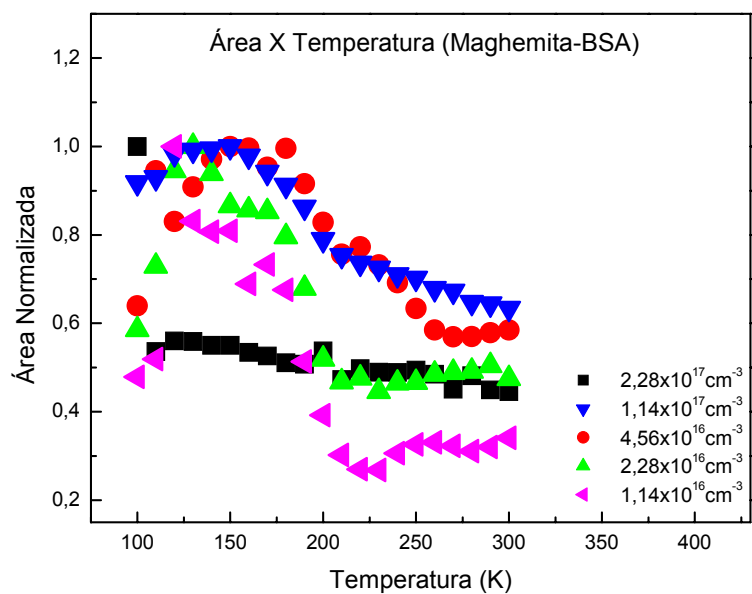


Figura 4.28 - Área normalizada em função da temperatura, para concentrações 1:1, 1:2, 1:10 e 1:100 da amostra de fluido magnético à base de magnetita coberta com DMSA (FM-DMSA).



Na figura 4.29 – Área normalizada em função da temperatura, para concentrações 1:1, 1:2 1:5, 1:10 e 1:20 da amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA.

## Análise dos resultados de largura de linha em função da temperatura

O comportamento da largura de linha em função da temperatura tem sido avaliado na literatura com ênfase nos termos que contribuem para a barreira de energia de anisotropia  $\Delta E$ . O modelo utilizado por Moraes e colaboradores [99,110] tem sido aplicado na análise dos resultados de ressonância em fluidos magnéticos iônicos [110], fluidos magnéticos surfactados [111], nanocompósitos magnéticos [112] e fluidos magnéticos biocompatíveis [113].

O modelo considera que a nanopartícula magnética é aproximadamente esférica, imersa em uma matriz dielétrica, estável, com vários termos contribuindo para a energia  $\Delta E$ . Consideram-se a interação do momento magnético das partículas com o campo magnético externo, o termo de energia magnetocristalina das partículas e a interação dipolar magnética entre as partículas da amostra. Utilizando o método de Van Vleck [114] é possível escrever a equação para a largura de linha de ressonância em função da temperatura [108]:

$$\Delta Hr = \frac{A}{r^3} \tanh\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right), \quad (4.15)$$

onde  $A=5g\beta S n$  e  $\Delta E=(B + C/r^3 + D/r + E/r^6)$  [100]. No termo de energia  $\Delta E$  temos  $B=(KV + \gamma\mu H)/2kT$ ,  $C=(\delta\mu^2/2kT)$ ,  $D=(\theta\sigma^2/2kT)$  e  $E=(\varepsilon/2kT)$ . O termo  $B$  é formado pela energia de anisotropia magnetocristalina ( $KV$ ) e a energia magnética ( $\gamma\mu H$ ). O termo  $C$  refere-se à interação dipolar magnética, o termo  $D$  à interação coulombiana e o termo  $E$  à interação dipolar elétrica. Aqui  $\sigma$  é a densidade superficial de carga. As constantes de acoplamento são  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$  e  $\varepsilon$ .

Conforme a equação 4.15 a variação da largura de linha de ressonância depende da temperatura ( $T$ ) e da distância média ( $r$ ) entre partículas adjacentes. No caso de fluidos magnéticos biocompatíveis, constituídos de nanopartículas dispersas em meio aquoso estável, os termos  $D$  (interação Coulombiana) e  $E$  (interação dipolar elétrica) podem ser omitidos. Assim, a equação 4.15 pode ser reescrita como [108]:

$$\Delta Hr = F \tanh Gt, \quad (4.16)$$

onde  $F = \frac{5g\mu\beta Sn}{r^3}$ ;  $t = \frac{1000}{T}$  e  $G = \frac{\left(KV + \gamma\mu H + \frac{\delta\mu^2}{r^3}\right)}{2.10^3 k}$ . Segundo Pereira [115], os termos  $F$  e  $G$  incluem a dependência da variação da largura de linha efetiva com a concentração de partículas. O parâmetro  $F$  está associado à distância de separação entre as partículas ( $r$ ), que varia com a concentração de partículas. O parâmetro  $G$  está relacionado com a barreira de energia  $\Delta E$ , onde estão incluídos os termos da energia magnetocristalina, interação Zeeman e interações dipolares magnéticas. O termo associado ao movimento Browniano foi desprezado por se tratar de medidas a baixas temperaturas.

Os dados das figuras 4.24, 4.25 e 4.26 foram ajustados pela equação 4.16 como representado nas figuras 4.30, 4.31 e 4.32.

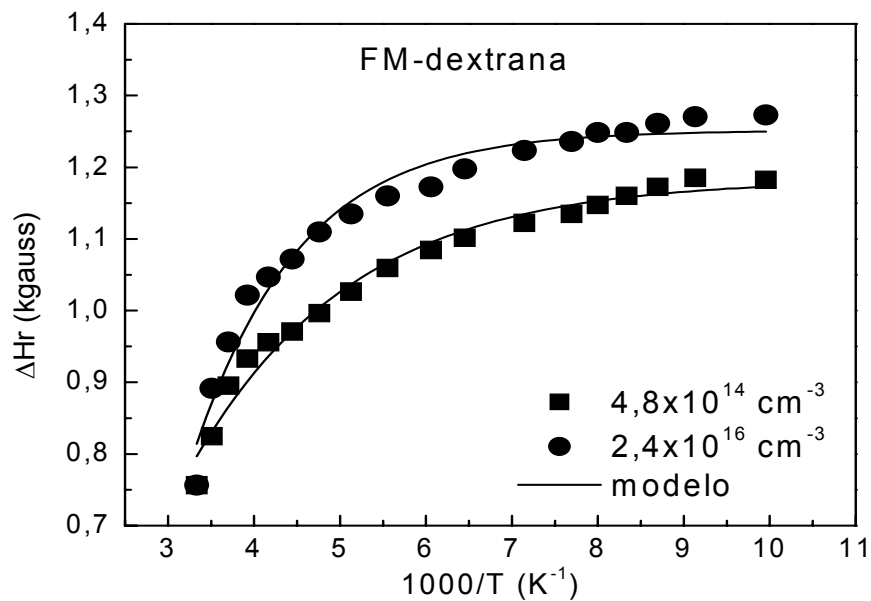


Figura 4.30 - Dependência da largura de linha ( $\Delta H_r$ ) com a temperatura ( $T$ ) para o fluido magnético FM-dextrana. Dados ajustados pela equação (4.16) [108].

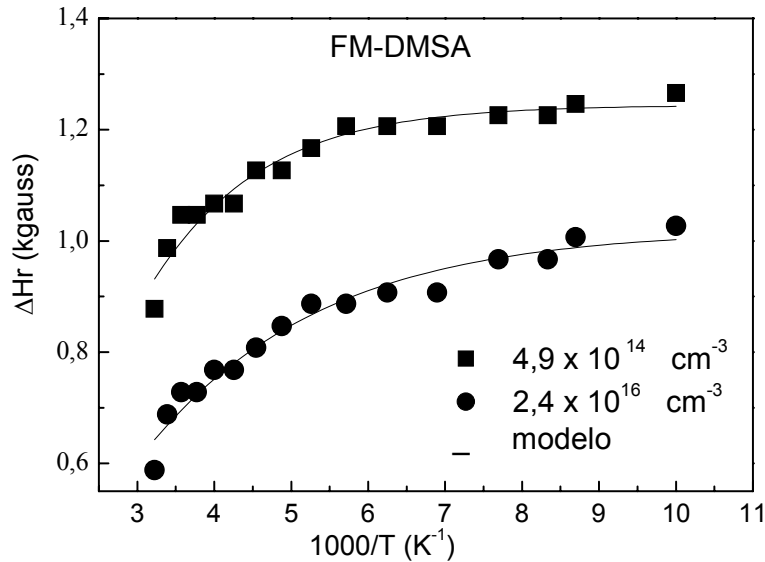


Figura 4.31 - Dependência da largura de linha ( $\Delta H_r$ ) com a temperatura ( $T$ ) para o fluido magnético FM-DMSA. Dados ajustados pela equação (4.16) [109].

O alargamento da linha de ressonância magnética depende da temperatura e da barreira de energia ( $\Delta E$ ) através da qual o momento magnético da partícula sofre relaxação. A relaxação que ocorre associada à nanopartícula é do tipo Néel, que é termicamente assistida e relacionada com a energia de anisotropia magnetocristalina ( $\Delta E = K_{eff}V$ ). Entretanto, para amostras relativamente concentradas, há ainda a interação dipolo-dipolo entre partículas adjacentes ( $\mu^2/r^3$ ) e, na presença de um campo magnético externo, há a interação entre o momento magnético da partícula e o campo externo ( $\mu H_{ext}$ ). Ainda, para medidas a baixas temperaturas ou a temperaturas onde o fluido magnético está congelado, a contribuição para a barreira de energia não está relacionada com o termo Browniano. Portanto, a barreira de energia pode ser escrita como  $\Delta E = K_{eff}V + \mu H_{ext} + \delta \mu^2/R^3$ , onde  $\delta$  é um coeficiente de acoplamento [91].

Com os valores dos parâmetros obtidos a partir dos ajustes da largura de linha vs  $1000/T$ , para as amostras de fluido magnético surfactado de magnetita recoberta com dextrana e DMSA segundo a equação (4.16) e considerando a anisotropia magnetocristalina efetiva da magnetita ( $K_{eff} = 1,9 \times 10^5$  erg/cm<sup>3</sup>), estima-se o diâmetro médio das nanopartículas em 10,6 nm (1:2) e 9,4 nm

(1:100) para FM-dextrana e 9,4 nm (1:2), 9,3 nm (1:100) para FM-DMSA. Tomando a razão dos diâmetros (1:2/1:100) encontramos 1,17 (diâmetro 1:2 é maior 17%) para FM-dextrana e 1,05 (diâmetro 1:2 é maior 5%) para FM-DMSA. Estes resultados indicam aglomeração de partículas nas amostras mais concentradas. Esta informação é extremamente importante na análise do espectro de ressonância obtido de tecido biológico após injeção de fluidos magnéticos biocompatíveis em animais. Na tabela 4.1 estão os resultados obtidos para anisotropia efetiva e diâmetro das nanopartículas nos fluidos magnéticos investigados (FM-dextrana e FM-DMSA).

Tabela 4.1 - Anisotropia efetiva e diâmetro médio para determinadas concentrações das amostras de FM-dextrana e FM-DMSA.

Amostra	Concentração (partículas/cm <sup>3</sup> )	$K_{eff}$ ( $\times 10^5$ erg/cm <sup>3</sup> )	$\langle D \rangle$ (nm)
FM de magnetita- dextrana	$4,8 \times 10^{14}$	2,09	9,4
	$2,4 \times 10^{16}$	1,62	10,6
FM de magnetita - DMSA	$4,9 \times 10^{14}$	1,16	9,3
	$2,4 \times 10^{16}$	1,20	9,4

Com os valores dos parâmetros obtidos a partir dos ajustes da largura de linha vs  $1000/T$ , para as amostras de nanocompósito magnético de maghemita dispersa em matriz de BSA segundo a equação (4.16) e considerando a anisotropia magnetocristalina efetiva da maghemita ( $K_{eff} = 8,13 \times 10^5$  erg/cm<sup>3</sup>), estima-se o diâmetro médio das nanopartículas. A diferença percentual do diâmetro médio entre a concentração 1:1 e 1:20 é de 26%. Comparando estes resultados com os obtidos por raios-X e MET eles estão em dimensões comparáveis. Estes resultados indicam aglomeração de partícula nas amostras mais concentradas. Esta informação é extremamente importante na análise do espectro de ressonância obtido de tecido biológico após injeção de nanocompósitos magnéticos biocompatíveis em animais. Na tabela 4.2 estão os resultados obtidos para anisotropia efetiva ( $K_{eff}$ ), diâmetro médio( $\langle D \rangle$ ), número de centros magnéticos por partícula ( $n$ ), distância média entre partículas adjacentes ( $r$ ) e energia de anisotropia magnetocristalina ( $\Delta E$ ) das nanopartículas do nanocompósito magnético de maghemita dispersa em matriz de BSA. Observa-se que o número de centros magnéticos aumenta com a diluição da amostra e este comportamento é oposto ao encontrado em fluidos magnéticos (diminuem com a diluição). Verifica-se que a barreira de energia aumenta com a diminuição da concentração, e que a quantidade de

centros magnéticos da matriz influenciou a diminuição da anisotropia. Este comportamento pode ser observado na figura 4.33.

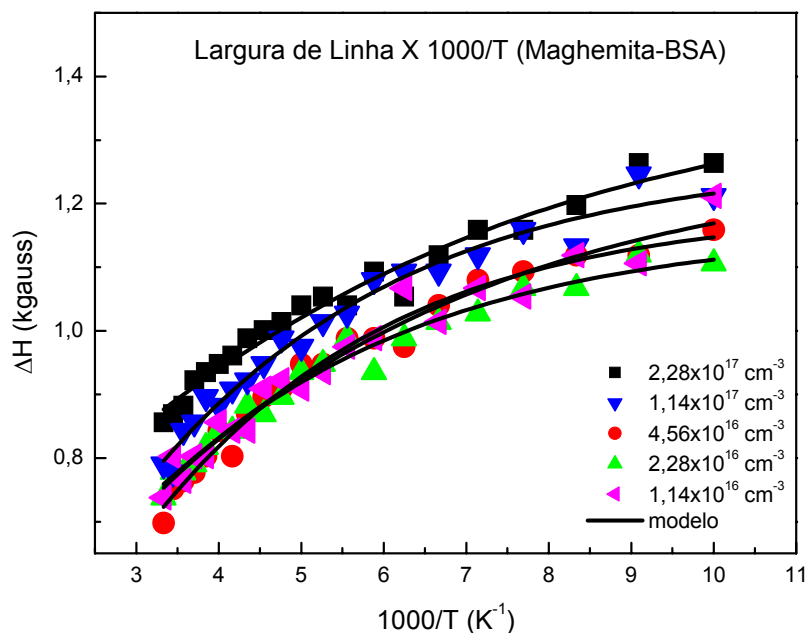


Figura 4.32 - Largura de linha de ressonância em função da temperatura, para as concentrações 1:1, 1:2, 1:5, 1:10 e 1:20, para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA. A linha sólida representa o melhor ajuste (resumo aceito – Thin Films 2006).

Tabela 4.2 - Anisotropia efetiva ( $K_{\text{eff}}$ ), diâmetro médio ( $\langle D \rangle$ ), número de centros magnéticos por partícula ( $n$ ), distância média entre partículas adjacentes ( $r$ ) e energia de anisotropia magnetocristalina ( $\Delta E$ ) para determinadas concentrações das amostras de CM-BSA.

Amostra	Concentração (partícula/cm <sup>3</sup> )	$K_{\text{eff}}$ ( $\times 10^5$ erg/cm <sup>3</sup> )	$\langle D \rangle$ (nm)	$n$	$r$ ( $\times 10^{-7}$ m)	$\Delta E$ (eV)
CM de Maghemita - BSA	$2,28 \times 10^{17}$	4,3	5,59	3.120	4,3	0,246
	$1,14 \times 10^{17}$	4,0	5,63	3.461	4,7	0,233
	$4,56 \times 10^{16}$	3,7	6,40	3.945	5,4	0,317
	$2,28 \times 10^{16}$	3,4	7,00	4.322	5,9	0,382
	$1,14 \times 10^{16}$	3,3	7,60	4.647	6,4	0,474

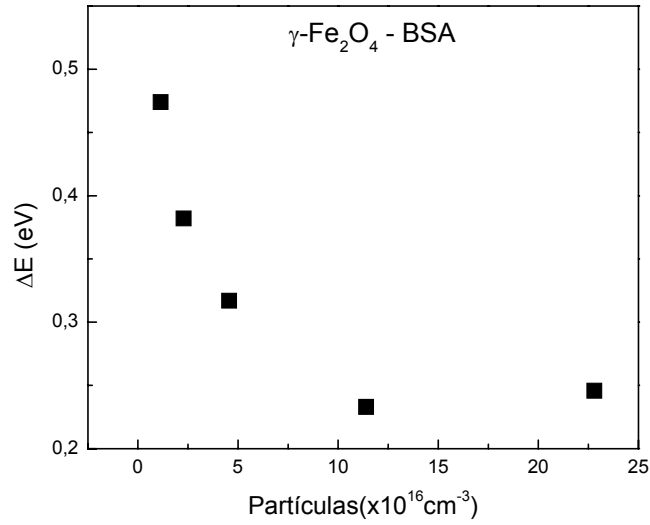


Figura 4.33 - Energia de anisotropia magnetocristalina ( $\Delta E$ ) em função da concentração para nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA.

### Análise dos dados de ressonância em função da temperatura

As medidas do campo de ressonância em função da temperatura são analisados pela seguinte expressão [112,113]

$$H_R = \left( \frac{\omega}{\gamma} - H_D - H_A \right), \quad (4.17)$$

onde  $\omega$  é a frequência angular de ressonância,  $\gamma$  é a razão giromagnética,  $H_D$  é o campo de desmagnetização e  $H_A (= 2K_{eff}/M_S)$  é o campo de anisotropia. A anisotropia efetiva  $K_{eff}$  é escrita como a soma de  $K_B$  (anisotropia do bulk) mais  $K_S$  (anisotropia de superfície) que são as componentes da anisotropia magnetocristalina da nanopartícula ( $K_{eff} = K_B + K_S$ ). A componente superficial é dada por  $K_S = (6/D)k_S$ , onde  $D$  é o diâmetro da nanopartícula e  $k_S$  é a anisotropia de superfície. Em geral,  $K_{eff}$  e  $M_S$  (magnetização de saturação) são dependentes da temperatura.



Na literatura [91] discutem-se duas regiões distintas para o comportamento do campo de ressonância de fluidos magnéticos em função da temperatura; uma região abaixo da temperatura de descongelamento e outra região acima dessa temperatura. As medidas do campo de ressonância em função da temperatura realizadas no composto (Maghemita-BSA), entre 100 e 300 K, mostram ausência de descontinuidade com o aumento da temperatura. A anisotropia efetiva pode ser representada por uma relação empírica dada por  $K_{eff} = K_0 + k_{eff}T$ , onde  $K_0$  é uma constante e o coeficiente  $k_{eff}$  está relacionado com a variação de temperatura, expresso em  $\text{erg}/\text{cm}^3\text{K}$ . Portanto, para os dados obtidos nesse trabalho, na faixa de temperatura de 100 a 300 K, o campo de ressonância é dado pela relação empírica [91]:

$$H_R = \left( \frac{\omega_R}{\gamma} - \frac{2K_0}{M_S} - \frac{4\pi}{3}M_S \right) + \frac{2k_{ef}}{M_S}T . \quad (4.18)$$

Temos que,  $H_R = B + AT$ , onde  $A = 2k_{eff}/M_S$  e  $B = (\omega/\gamma - 2K_0/M_S - H_D)$ . Os valores de  $A$  e  $B$  são obtidos dos ajustes dos dados das figuras 4.34 a 4.36.

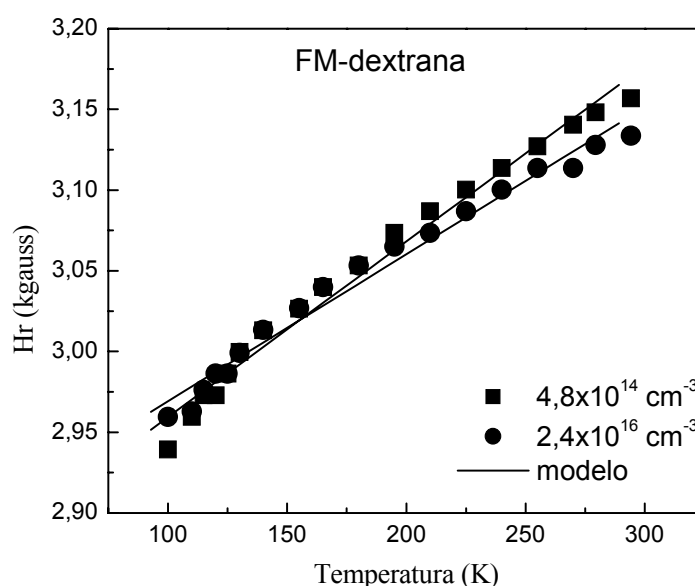


Figura 4.34 - Campo de ressonância ( $H_r$ ) do fluido magnético FM-dextrana em função da temperatura ( $T$ ). Dados ajustados pela equação (4.18) [108].

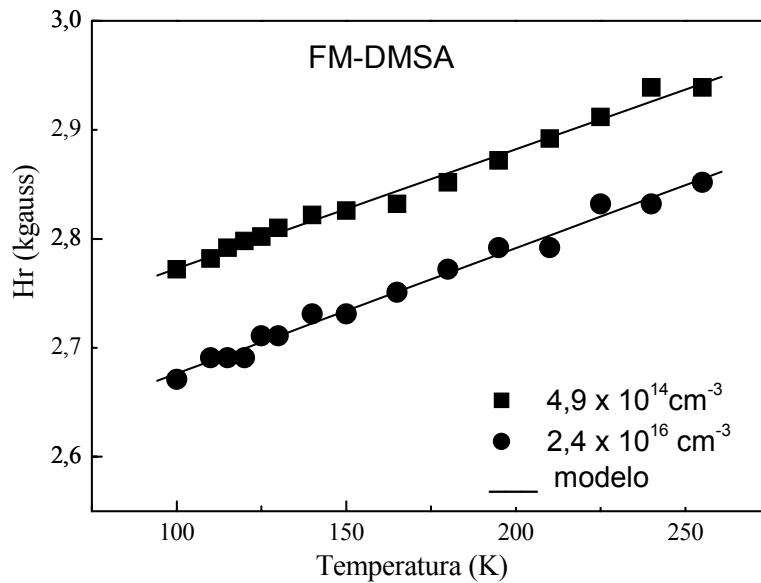


Figura 4.35 - Campo de ressonância ( $H_r$ ) do fluido magnético FM-DMSA em função da temperatura ( $T$ ). Dados ajustados pela equação (4.18) [109].

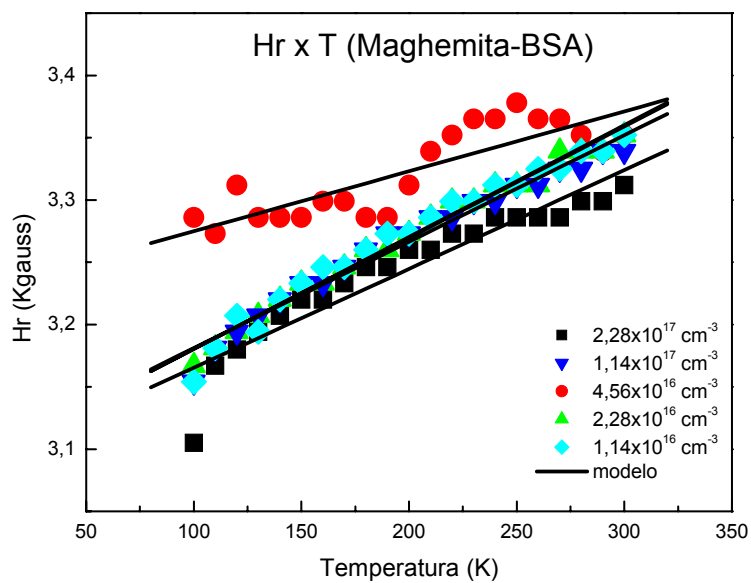


Figura 4.36 - Campo de ressonância em função de temperatura, para as concentrações 1:1, 1:2, 1:5, 1:10 e 1:20, para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA. Dados ajustados pela equação (4.18) (resumo aceito – Thin Films 2006).

Tabela 4.3 - Parâmetros obtidos do ajuste dos dados das amostras de FM-dextrana (figura 3.34), FM-DMSA (figura 3.35) e NCM-BSA (figura 3.36), segundo a equação (4.18).

Amostra	Concentração (partícula/cm <sup>3</sup> )	<i>A</i> (Gauss/K)	<i>B</i> (gauss)
FM de Magnetita-dextrana	2,4x10 <sup>16</sup>	0,953 ± 0,04	2.952 ± 6
	4,8x10 <sup>14</sup>	1,112 ± 0,03	2.930 ± 4
FM de Magnetita-DMSA	2,45x10 <sup>16</sup>	1,154 ± 0,05	2.650 ± 7
	4,9x10 <sup>14</sup>	1,103 ± 0,03	2.740 ± 4
NCM de Maghemita-BSA	2,28x10 <sup>17</sup>	0,793 ± 0,06	3.086 ± 13
	1,14x10 <sup>17</sup>	0,855 ± 0,03	3.095 ± 7
	4,56x10 <sup>16</sup>	0,881 ± 0,07	3.227 ± 14
	2,28x10 <sup>16</sup>	0,894 ± 0,03	3.091 ± 5
	1,14x10 <sup>16</sup>	0,898 ± 0,03	3.091 ± 7

A tabela 4.3 apresenta os parâmetros *A* e *B* para a amostra de FMB-dextrana, FM-DMSA e nanocompósitos à base nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, nas concentrações indicadas, conforme o ajuste dos dados representados nas figuras 4.34 a 4.36. Com a diminuição da concentração o parâmetro *A* cresce, sugerindo que o valor da anisotropia de superfície da nanopartícula aumenta com a concentração. Observa-se que o parâmetro *A* está associado ao diâmetro da nanopartícula, à constante de anisotropia de superfície ( $k_s$ ) e à magnetização de saturação ( $M_s$ ). Já o parâmetro *B* está associado a razão entre a frequência de ressonância ( $\omega$ ) e a razão giromagnética ( $\gamma$ ), o campo de desmagnetização ( $H_D$ ) e o campo de anisotropia ( $H_A$ ).

#### **Análise do campo de ressonância em função da fração volumétrica**

Para estudar o comportamento do campo de ressonância em função da concentração, utilizamos amostras de FM-dextrana, FM-DMSA e nanocompósitos à base nanopartículas

magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA. O cálculo da fração volumétrica ( $\phi$ ) é obtido usando a equação:

$$\phi = N \frac{\pi}{6} \int D^3 P(D) dD, \quad (4.19)$$

onde  $P(D)$  é a lei de distribuição dada pela equação 2.2, utilizando o diâmetro médio de partículas e polidispersão obtidos pela MET. A tabela (4.4) mostra a concentração e a fração volumétrica para as amostras de FM-dextrana e FM-DMSA. A tabela 4.5 mostra a concentração e a fração volumétrica para nanocompósitos à base nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA

Tabela 4.4 - Valores de frações volumétricas para as amostras de FM-dextrana e FM-DMSA utilizando a equação (4.19).

Diluição	FM - dextrana		FM - DMSA	
	Concentração (partícula/cm <sup>3</sup> )	Fração Volumétrica ( $\phi$ )	Concentração (partícula/cm <sup>3</sup> )	Fração Volumétrica ( $\phi$ )
1:1	4,80x10 <sup>16</sup>	2,5000	4,90x10 <sup>16</sup>	2,6500
3:4	3,60x10 <sup>16</sup>	1,8700	3,67x10 <sup>16</sup>	1,9900
1:2	2,40x10 <sup>16</sup>	1,2500	2,45x10 <sup>16</sup>	1,3500
1:4	1,20x10 <sup>16</sup>	0,6250	1,22x10 <sup>16</sup>	0,6600
1:5	9,60x10 <sup>15</sup>	0,5000	9,80x10 <sup>15</sup>	0,5300
1:6	8,00x10 <sup>15</sup>	0,4160	8,17x10 <sup>15</sup>	0,4400
1:8	6,00x10 <sup>15</sup>	0,3120	6,12x10 <sup>15</sup>	0,3300
1:10	4,80x10 <sup>15</sup>	0,2500	4,90x10 <sup>15</sup>	0,2600
1:15	3,20x10 <sup>15</sup>	0,1660	3,27x10 <sup>15</sup>	0,1770
1:20	2,40x10 <sup>15</sup>	0,1250	2,45x10 <sup>15</sup>	0,1300
1:30	1,60x10 <sup>15</sup>	0,0830	1,63x10 <sup>15</sup>	0,0880
1:60	8,00x10 <sup>14</sup>	0,0420	8,17x10 <sup>14</sup>	0,0440
1:100	4,80x10 <sup>14</sup>	0,0250	4,90x10 <sup>14</sup>	0,0260
1:150	3,20x10 <sup>14</sup>	0,0170	3,27x10 <sup>14</sup>	0,0177
1:200	2,40x10 <sup>14</sup>	0,0120	2,45x10 <sup>14</sup>	0,0133
1:300	1,60x10 <sup>14</sup>	0,0080	1,63x10 <sup>14</sup>	0,0088
1:600	8,00x10 <sup>13</sup>	0,0040	8,17x10 <sup>13</sup>	0,0044
1:1000	4,80x10 <sup>13</sup>	0,0025	4,90x10 <sup>13</sup>	0,0026
1:1500	3,20x10 <sup>13</sup>	0,0017	3,27x10 <sup>13</sup>	0,0018
1:2000	2,40x10 <sup>13</sup>	0,0012	2,45x10 <sup>13</sup>	0,0013

Tabela 4.5 - Valores de frações volumétricas para as amostras de NCM-BSA utilizando a equação 4.19.

Diluição	NCM - BSA	
	Concentração (partículas/cm <sup>3</sup> )	Fração Volumétrica ( $\phi$ )
1:1	$2,28 \times 10^{17}$	0,370
1:2	$1,14 \times 10^{17}$	0,180
1:5	$4,56 \times 10^{16}$	0,070
1:10	$2,28 \times 10^{16}$	0,037
1:20	$1,14 \times 10^{16}$	0,018

As figuras 4.37 e 4.39 mostram o campo de ressonância em função da fração volumétrica para FM-dextrana, para concentrações  $4,8 \times 10^{16}$ ,  $2,4 \times 10^{16}$ ,  $4,8 \times 10^{15}$  e  $4,8 \times 10^{14}$  partículas/cm<sup>3</sup> e FM-DMSA para as concentrações de  $4,9 \times 10^{16}$ ,  $2,5 \times 10^{16}$ ,  $4,9 \times 10^{15}$  e  $4,9 \times 10^{14}$  partículas/cm<sup>3</sup>, para as temperaturas de 100 K, 150 K, 200 K, 250 K e 300 K. Podemos observar que o campo de ressonância aumenta com o aumento de temperatura, salvo pela faixa de descontinuidade para o fluido (~ 270 K) onde verificamos o comportamento inverso para ambas as amostras.

As figuras 4.38 e 4.40 apresentam o campo de ressonância em função da fração volumétrica para FM-dextrana e FM-DMSA, para medidas realizadas a temperatura ambiente (300 K). Observe que ambas as amostras apresentam o mesmo comportamento. O campo de ressonância decresce rapidamente até a fração volumétrica de  $8,00 \times 10^{15}$  partículas/cm<sup>3</sup> para o FM-dextrana e  $8,17 \times 10^{15}$  partículas/cm<sup>3</sup> para o FM-DMSA. Após estas concentrações o campo de ressonância cresce com uma taxa menor.

A figura 4.41 mostra o campo de ressonância em função da fração volumétrica para o nanocompósitos à base nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, para as concentrações  $2,28 \times 10^{17}$ ,  $1,14 \times 10^{17}$ ,  $4,56 \times 10^{16}$ ,  $2,28 \times 10^{16}$  e  $1,14 \times 10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup>, e temperaturas de 100 K, 150 K, 200 K, 250 K e 300 K. Podemos observar que o campo de ressonância aumenta com o aumento da temperatura, e com a identificação da presença de um máximo na concentração em torno de  $4,56 \times 10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup>.

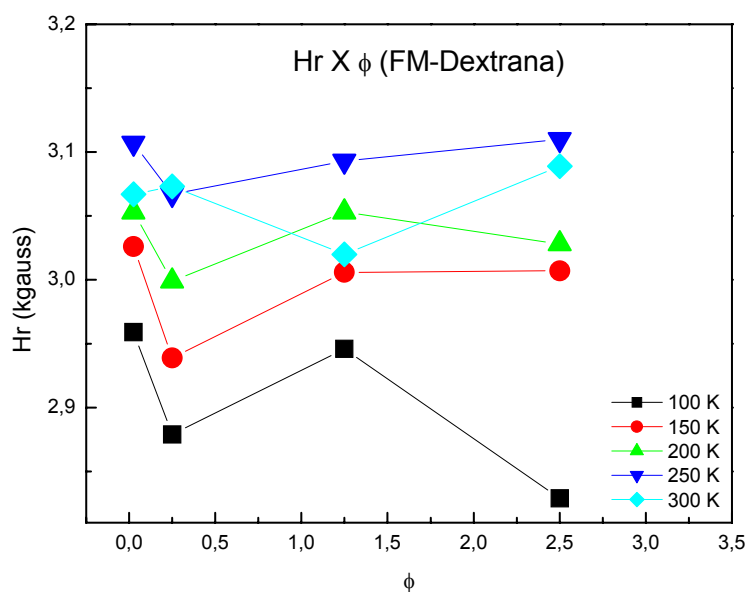


Figura 4.37 - Campo de ressonância em função da fração volumétrica, para concentrações 1:1, 1:2, 1:10 e 1:100 nas temperaturas de 100 K, 150 K, 200 K, 250 K e 300 K, para a amostra de fluido magnético à base de magnetita coberta com dextrana.

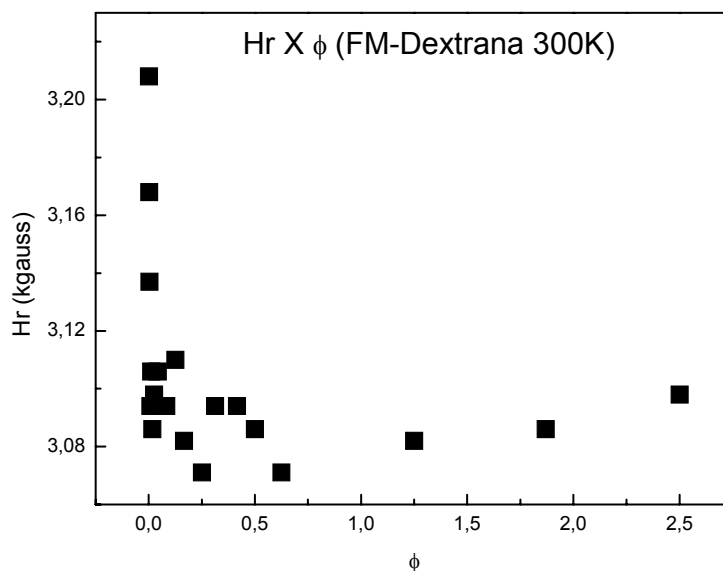


Figura 4.38 - Campo de ressonância em função da fração volumétrica, para medidas realizadas à temperatura ambiente (300 K) para a amostra de fluido magnético à base de magnetita coberta com dextrana.

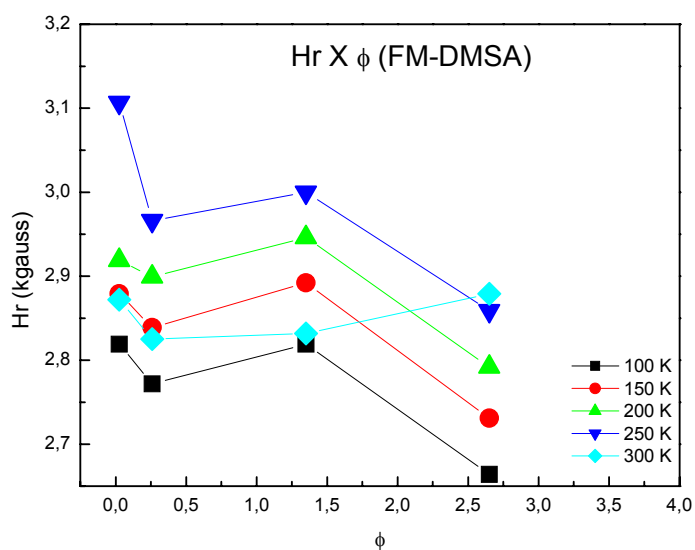


Figura 4.39 - Campo de ressonância em função da fração volumétrica, para concentrações 1:1, 1:2, 1:10 e 1:100 nas temperaturas de 100 K, 150 K, 200 K, 250 K e 300 K, para a amostra de fluido magnético à base de nanopartículas magnéticas de magnetita cobertas com DMSA.

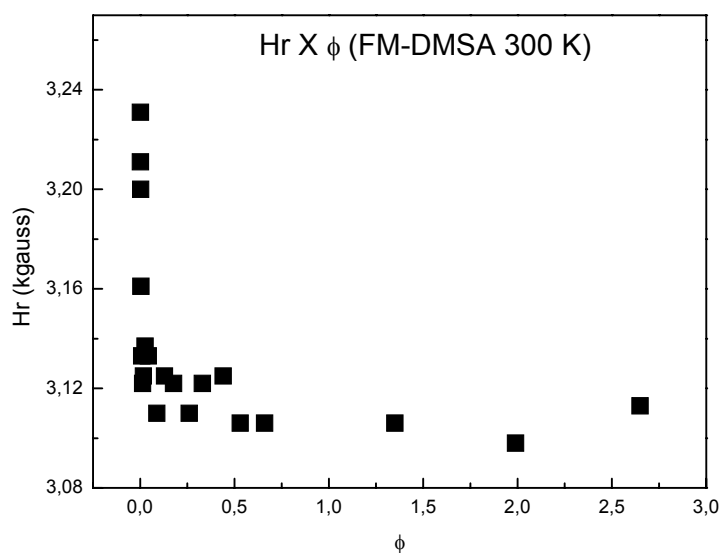


Figura 4.40 - Campo de ressonância em função da fração volumétrica, para medidas realizadas a temperatura ambiente (300 K) para a amostra de fluido magnético à base de nanopartículas magnéticas de magnetita coberta com DMSA.

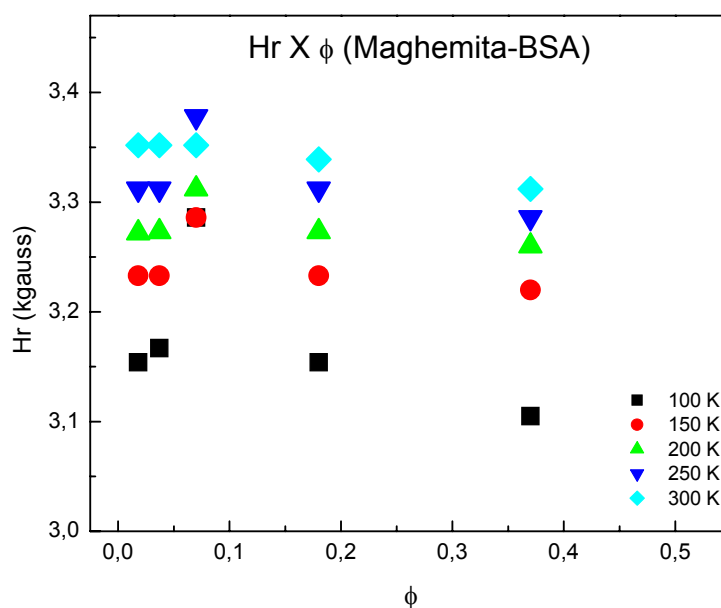


Figura 4.41 - Campo de ressonância em função da fração volumétrica para concentrações de 1:1, 1:2, 1:5, 1:10 e 1:20 nas temperaturas de 100 K, 150 K, 200 K, 250 K e 300 K, para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA.

#### Análise da área normalizada em função da fração volumétrica

As figuras 4.42 e 4.44 mostram, respectivamente, a área normalizada em função da fração volumétrica para FM-dextrana, para concentrações  $4,8 \times 10^{16}$ ,  $2,4 \times 10^{16}$ ,  $4,8 \times 10^{15}$  e  $4,8 \times 10^{14}$  partículas/cm<sup>3</sup> e FM-DMSA para as concentrações de  $4,9 \times 10^{16}$ ,  $2,5 \times 10^{16}$ ,  $4,9 \times 10^{15}$  e  $4,9 \times 10^{14}$  partículas/cm<sup>3</sup>. Para as temperaturas de 100 K, 150 K, 200 K, 250 K e 300 K, podemos observar o decréscimo da área com a diluição das amostras. Além disso, a área diminui com o aumento da temperatura.

As figuras 4.43 e 4.45 apresentam, respectivamente, a área normalizada em função da fração volumétrica para FM-dextrana e FM-DMSA, para medidas realizadas a temperatura ambiente (300 K). Verificamos em ambas as amostras o mesmo comportamento. A área normalizada cresce rapidamente até a concentração de  $9,6 \times 10^{15}$  partículas/cm<sup>3</sup> para o FM-dextrana e  $9,8 \times 10^{15}$  partículas/cm<sup>3</sup> para o FM-DMSA. Após estas concentrações, cresce com uma taxa menor. O



comportamento crescente da área normalizada com a concentração pode estar associado à presença de aglomerados. Para concentrações correspondentes a valores menores da fração volumétrica, a população de aglomerados se reduz mais rapidamente com a diluição.

A figura 4.46 mostra a área normalizada em função da fração volumétrica para o nanocompósitos à base nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, para as concentrações  $2,28 \times 10^{17}$ ,  $1,14 \times 10^{17}$ ,  $4,56 \times 10^{16}$ ,  $2,28 \times 10^{16}$  e  $1,14 \times 10^{16}$  partículas/cm<sup>3</sup>, nas temperaturas de 100 K, 150 K, 200 K, 250 K e 300 K. Observa-se um decréscimo da área com a diluição das amostras. Pode-se observar que a área normalizada permanece praticamente constante em relação a variação com a temperatura diferenciando assim do fluido magnético (FM-dextrana e FM-DMSA).

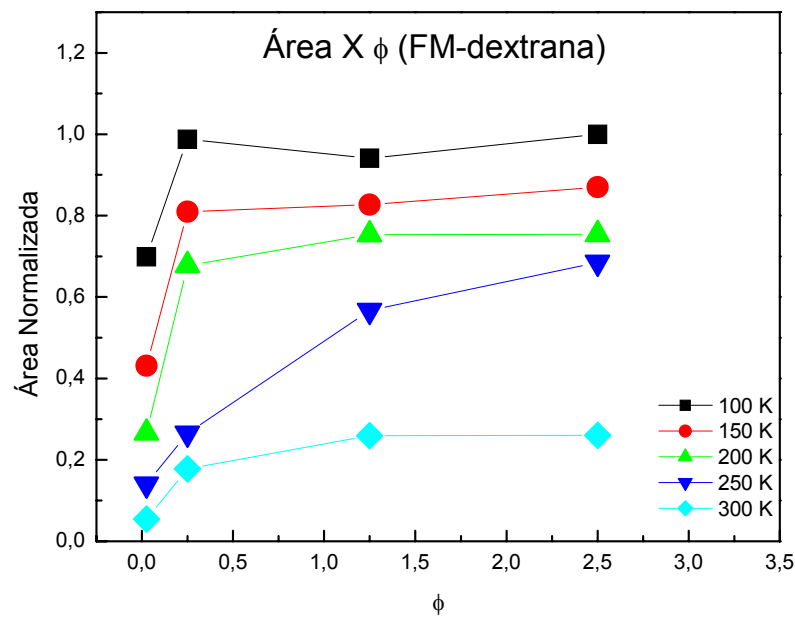


Figura 4.42 - Área normalizada em função da fração volumétrica, para concentrações 1:1, 1:2, 1:10 e 1:100 nas temperaturas de 100 K, 150 K, 200 K, 250 K e 300 K, para a amostra de fluido magnético à base de nanopartículas magnéticas de magnetita cobertas com dextrana.

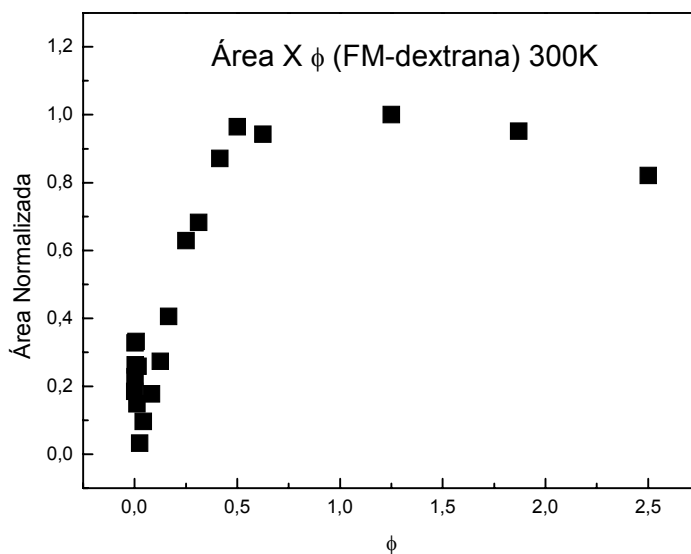


Figura 4.43 - Área normalizada em função da fração volumétrica, para medidas realizadas a temperatura ambiente (300 K) com a amostra de fluido magnético à base de nanopartículas magnéticas de magnetita cobertas com dextrana.

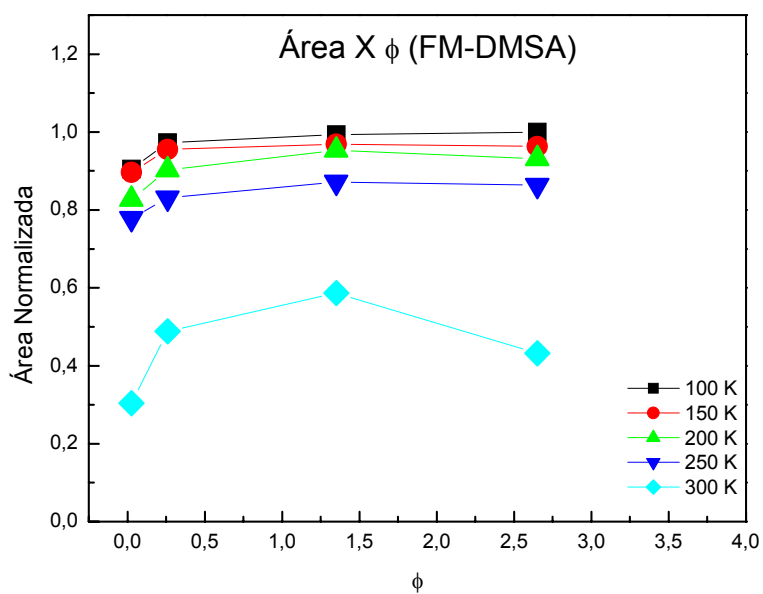


Figura 4.44 - Área normalizada em função da fração volumétrica, para concentrações 1:1, 1:2, 1:10 e 1:100, nas temperaturas de 100 K, 150 K, 200 K, 250 K e 300 K, para a amostra de fluido magnético à base de nanopartículas magnéticas de magnetita cobertas com DMSA.

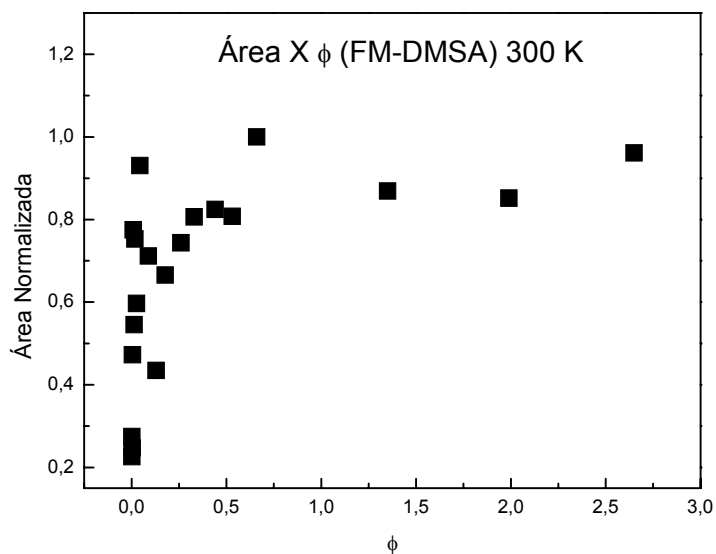


Figura 4.45 - Área normalizada em função da fração volumétrica, para medidas realizadas a temperatura ambiente (300 K) com a amostra de fluido magnético à base de nanopartículas magnéticas de magnetita cobertas com DMSA.

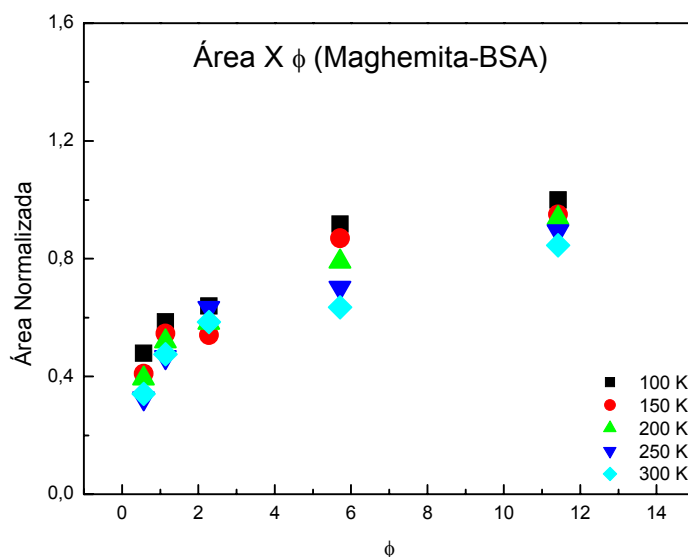


Figura 4.46 - Área normalizada em função da fração volumétrica, para concentrações 1:1, 1:2, 1:5, 1:10 e 1:20, nas temperaturas de 100 K, 150 K, 200 K, 250 K e 300 K, para a amostra de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA.

Os resultados das medidas de ressonância magnética para as amostras de FM-dextrana, FM-DMSA e NCM-BSA evidenciam que:

- 1) os espectros dos fluidos magnéticos e nanocompósito analisados, à temperatura variando de 100 a 300 K, são compostos de uma única linha;
- 2) o comportamento do campo de ressonância com a temperatura é crescente para as amostras investigada, exceto na faixa de 250 e 300 K para os FM onde observa-se uma descontinuidade devido ao descongelamento;
- 3) A largura de linha ressonante diminui com o aumento da temperatura;
- 4) A área normalizada em função da temperatura decresce com o aumento da temperatura podendo estar relacionado com a redução dos centros magnéticos;
- 5) A análise das amostras variando a temperatura verificou-se que o campo de ressonância em função da fração volumétrica aumenta com o aumento da temperatura exceto para os FM na temperatura ambiente, estando relacionados com o descongelamento das amostras. Medidas variando a concentração a temperatura ambiente verificou-se que o campo de ressonância diminui com a concentração.

## CONCLUSÕES

### Difração de Raios-X

Os dados de difração de raios-X confirmaram a presença de nanopartículas de ferrita de cobalto, maghemita e magnetita nas amostras investigadas.

Os diâmetros médios encontrados pela difração de raios-X foram: magnetita-dextrana 4,9 nm; magnetita-DMSA 7,3 nm; maghemita (FMI) 8,4 nm;  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (FMI) 13 nm e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (FMS) 12,3 nm.

As medidas de difração de raios-X permitiram observar que as estruturas cristalinas das nanopartículas estudadas são comparáveis com os valores da ficha padrão da ASTM.

### Microscopia Eletrônica de Transmissão

Os diâmetros médios e as dispersões em diâmetros obtidos pela MET foram: magnetita-dextrana ( $3,1 \pm 0,26$ ) nm; magnetita-DMSA ( $5,6 \pm 0,22$ ) nm; maghemita (FMI) ( $7,6 \pm 0,22$ ) nm e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (FMI) ( $7,65 \pm 0,19$ ) nm.

A técnica de MET é a mais confiável para medir o diâmetro médio da partícula, pois mede o diâmetro físico enquanto a difração de raios-X determina o diâmetro médio estrutural das nanopartículas.

### Espectroscopia Mössbauer

As medidas Mössbauer confirmaram a presença de nanopartículas de ferrita de cobalto e maghemita.

Para as medidas de nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto dispersas em matriz de PLA, observa-se as fases superparamagnéticas (dubleto) e fases ferrimagnéticas (sexteto), tanto na temperatura ambiente quanto em nitrogênio líquido. Estas fases são determinadas por diferentes configurações de primeiros vizinhos do Fe e pela razão  $KV/kT$ . Isto é característico de estrutura de ferrita de cobalto.

Para as medidas de nanocompósito à base de maghemita dispersa em matriz de BSA observou-se para concentração 1:1 um sexteto e um dubleto na temperatura ambiente e um sexteto para as medidas em nitrogênio líquido. Ou seja, com a diminuição da temperatura evidenciou-se a presença da fase superparamagnética na temperatura ambiente.

### **Espectroscopia Fotoacústica**

Nas amostras investigadas observou-se sinais fotoacústicos nos comprimentos de onda variando de 0,3 a 1  $\mu\text{m}$ . Identificaram-se três bandas distintas, banda C, banda S e banda L. Na banda C as amostras de FM-DMSA e nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em microesferas de BSA apresentaram um pico mais intenso em torno de 0,37  $\mu\text{m}$ . Na banda S observou-se pico intenso em torno de 0,5  $\mu\text{m}$  e maior “grafting” para as amostras de FM-dextrana, nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em microesferas de BSA (1:20) e S1 por apresentarem menor sinal. Já a banda L mostra maior estabilidade da camada para FM-DMSA, nanocompósito à base de nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em microesferas de BSA (1:20) e S1 por apresentarem menor intensidade com pico em torno de 0,74  $\mu\text{m}$ , 0,76  $\mu\text{m}$  e 0,73  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

Verifica-se que a amostra S3 apresenta características semicondutoras absorvendo continuamente na região da banda S e banda L devido ao processo de aquecimento a que foi submetida.

### **Suceptibilidade Magnética Dinâmica**

As medidas de susceptibilidade magnética dinâmica da amostra nanocompósitos à base nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto dispersas em matriz de PLA o apresentaram três picos à temperatura ambiente e a presença de dois picos à temperatura de nitrogênio líquido.

O pico mais intenso, ocorrendo em frequências menores, sofre deslocamento para frequências maiores com o aumento do campo magnético, apresentando saturação em torno de 750 gauss.

O segundo pico (menos intenso), ocorrendo em frequências intermediárias, desloca para frequências menores com o aumento do campo magnético.

O terceiro pico, com intensidade intermediária e ocorrendo em frequências maiores não apresenta comportamento bem definido.

O comportamento da frequência do pico mais intenso em função do campo magnético aplicado das amostras investigadas pode ser explicado pelo modelo proposto por Rodriguez e colaboradores [95], permitindo avaliar o comportamento das nanopartículas em termos do diâmetro, da magnetização de saturação, da anisotropia magnetocristalina e da barreira de energia.

As medidas de susceptibilidade magnética dinâmica da amostra de nanocompósitos à base nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA, para as concentrações (1:1, 1:2, 1:5, 1:10 e 1:20), apresentaram apenas um pico intenso para frequência em torno de 21 MHz.

### **Ressonância Magnética**

Os espectros de ressonância para os fluidos FM-dextrana e FM-DMSA e nanocompósito magnético à base de nanopartículas magnéticas de maghemita imersas em microesferas de BSA, mostraram comportamento similares com a variação de concentração e de temperatura (100 a 300 K), sendo constituídos de uma única linha.

O campo de ressonância para os fluidos FM-dextrana, FM-DMSA e nanocompósitos à base nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA aumenta com o aumento da temperatura entre 100 K e 300 K.

A largura de linha de ressonância para os fluidos FM-dextrana, FM-DMSA e nanocompósito de nanocompósitos à base nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA reduz com o aumento da temperatura entre 100 K e 300 K.

Observa-se para as amostras de FM-dextrana, FM-DMSA e nanocompósitos à base nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA um decréscimo da área com a diluição das amostras.

Observa-se que a área normalizada para nanocompósitos à base nanopartículas magnéticas de maghemita dispersas em matriz de BSA permanece praticamente constante em relação à variação com a temperatura, diferenciando assim dos fluidos magnéticos (FM-dextrana e FM-DMSA).

## PERSPECTIVAS

Utilizar as técnicas empregadas nesse trabalho para estudar outros fluidos magnéticos e nanocompósitos magnéticos biocompatíveis.

Analisar medidas de susceptibilidade magnética em função do tempo de envelhecimento das amostras de fluidos e nanocompósitos magnéticos biocompatíveis na presença de campo magnético ou não, para verificar a estabilidade do material.

Analisar medidas de ressonância magnética em função do tempo de envelhecimento das amostras de fluidos e nanocompósitos magnéticas biocompatíveis, para verificar a estabilidade do material.

Investigar o comportamento da frequência de pico em função da concentração de partículas e conseqüentemente calcular as barreiras de energias.

Investigar amostras biocompatíveis em outras temperaturas (variando de 4,2 a 300 K) utilizando espectroscopia Mössbauer.

Criar modelo para explicar o comportamento da área sob os espectros de ressonância em função da temperatura e concentração de partículas.

Criar modelo para explicar o comportamento do campo de ressonância em função da concentração de partículas.

Criar modelo para explicar o comportamento de  $\Delta E$  e  $\delta E$  em função da concentração de partículas.

Investigar a natureza do sinal de ressonância magnética na região  $g = 2$  aparente na estrutura de alguns espectros (Fig. 4.12 a 4.15).

Investigar material coletado após aplicação biológica.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CHARLES, S. W. and POPPLEWELL, J., WOHPARTH, E. P. (Ed.), *Ferromagnetic materials*, North-Holland Publishing company; Amsterdam, 2, 512 (1982).
- [2] BITTER, F., Phys. Rev., **4**, 507 (1932).
- [3] ELMORE, W. C., Phys. Rev., **54**, 309 (1938).
- [4] CRAIK, D. J., GRIFFITHS, P. M.; Britian Journal of Applied Physics, **9**, 276 (1958).
- [5] PAPELL, S. S., U. S. Patent 3 215 572, (1965).
- [6] ROSENSWEING, R. E., US Patent 3 700 595 (1969).
- [7] KALAFALLA, S. E., REIMERS, G. W., US Patent 3 764 540 (1973).
- [8] MASSART, R., U.S. Patent 4 329 241, (1982).
- [9] CABUIL, V., Thèse, Université Pierre et Marie Curie, França, (1987).
- [10] TOURINHO, F. A.; Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris, França (1988).
- [11] SONG, Q., ZHANG, A. J., J. Am. Chem. Soc. **126**, 6164 (2004).
- [12] MORAIS, P. C., DA SILVA, S. W., SOLER, M. A. G., SOUSA, M. H., TOURINHO, R. A., J. Magn. Magn. Mater, **201**, 105 (1999).
- [13] PANKHURST, Q. A., CONNOLLY, J., JONES, S. K., DOBSON, J., J. Phys. D: Appl. Phys., **36**, R167 (2003).

- [14] GEHR, R. J., FISCHER, G. L., BOYD, R. W., SIPE, J. E., Phys. Rev. A **53**, 2792 (1996).
- [15] BERKOWITZ, A. E., LAHUT, J. S., JACOB, I. S., LEVINSON, L. M., FORESTER, D. W., Phys. Rev. Lett. **34**, 594 (1975).
- [16] MORUP, S., TRONC, E., Phys. Rev. Lett. **72**, 3278 (1994).
- [17] CHIEN, C. L., NATO ASI Series B, Plenum Press, New York, **259**, 4772 (1991).
- [18] LOPEZ, F. J., HELMONT, R., GARCIA-PALACIOS J. L., J. Magn. Magn. Mater. **187**, 221 (1998).
- [19] DORMANN, J. L., CHERKAOUI, R., SPINU, L., NOGUÉS, M., LUCARI, F., D'ORAZIO, F., FIORANI, D., GARCIA, D., TRONC, E., JOLIVET, J. P., J. Magn. Magn. Mater. **187**, L139 (1998).
- [20] CHILDRESS, J. R., CHIEN, C. L., Phys. Rev. B **43**, 8089 (1991).
- [21] KNOBEL, M., Ciência Hoje **27**, 32 (2000).
- [22] HUNTER, R. J., *Introduction to Modern Colloid Science*, Oxford University Press, New York, (1994).
- [23] MORAIS, P. C., III Escola Brasileira de Magnetismo Jorge André Swieca, RS, (2001).
- [24] PEREIRA, A. R., Tese de doutorado IF-UnB (2000).
- [25] SOLER, M. A. G., DA SILVA, S. W., MELO, T. F. O., DE CUYPER, M., MORAIS, P. C., J. Magn. Magn. Mat., **252**, 415 (2002).
- [26] ROSENSWEIG, R. E., *Ferrohydrodynamics*, Cambridge Univ. Press, New York (1985).

- [27] BERKOSVKI, B., *Magnetic Fluids and Applications Handbook* – Begell house – (1996).
- [28] ISRAELACHVILI, J., *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London (1992).
- [29] BOCKRIS, J. O. M., KHAN, S. U. M., Plenum Press, New York (1993).
- [30] GUNTHER, D., BUSKE, N., DE Patent 4 325 386 (1993).
- [31] MORAIS, P. C., GARG, V. K., OLIVEIRA, A. C., SILVA, L. P., AZEVEDO, R. B., SILVA, A. M. L., LIMA, E. C. D., *J. Magn. Magn. Mater.* **225**, 37 (2001).
- [32] Mc CURRIE, R. A., *Ferromagnetic Materials*, Academic Press, Cambridge (1994).
- [33] CHIKAZUMI, S., *Physics of Magnetism*, Willey, New York (1964).
- [34] BEAN, C. P., *J. Appl. Phys.* **26**, 1381 (1955).
- [35] CULLITY, B. D., *Introduction to Magnetic Material*, Addison – Wesley Publishing Company, Estados Unidos (1972).
- [36] ELMORE, W. C., *Phys. Rev.* **54**, 309 (1938).
- [37] BEAN, C. P., LIVINGSTON, J. D., *J. Appl. Phys.* **30**, 120S (1955).
- [38] NÉEL, L., *Comp. Rend.*, **228**, 664 (1949); *Ann. Geophys.*, **5**, 99 (1949).
- [39] MORAIS, P. C., LARA, M. C. F. L., NETO, K. S., *Phi. Mag. Lett.* **55**, 181 (1984).
- [40] LIQUIDS RESEARCH LIMITED. *Suppliers of magnetic fluids to research and industry.* Disponível em, <http://liquidsresearch.co.uk/products/ferro.asp>>. Acesso (2004).

- [41] CUNHA, F. R., SOBRAL, Y. D., *Physica A*, **343**, 36 (2004).
- [42] YANG, S. Y., CHILE, J. J., HORNG, H. E., HONG, C. Y., YANG, H. C., *Appl. Phys. Lett.* **84**, 5204 (2004).
- [43] SAFARIKOVA, M., SAFARIK, I., *Monatshefte Fur Chemie*, **133**, 737 (2002).
- [44] COROIU, I., *J. Magn. Magn. Mater.* **201**, 449 (1999).
- [45] SAFARIKOVA, M., SAFARIK, I., *Monatshefte Fur Chemie*, **133**, 737 (2002).
- [46] AUTENSHLYUS, A. I., BRUSENTOV, N. A., LOCKSHIN, A., *J. Magn. Magn. Mater.* **122**, 360 (1987).
- [47] SHINKAI, M., YANASE, M., SUZUKI, M., HONDA, H., WAKABAYASHI, JUN Y., KOBAYASHI, T., *J. Magn. Magn. Mater.* **194**, 176 (1999).
- [48] FREITAS, M. L. L., SILVA, L. P., AZEVEDO, R. B., GARCIA, V. A. P., GRISOLIA, C. K., LUCCI, C. M., MORAIS, P. C., DA SILVA, M. F., BUSKE, N., CURI, R., LACAVA, Z. G. M., *J. Magn. Magn. Mater.* **252**, 396 (2002).
- [49] GORDON, R. T., HINES, J. R., GORDON, D., *Med. Hypotheses* **5**, 83 (1979).
- [50] FAHLVEK, A. K., KLAVENESS, J., STARK, D. D., *J. Magn. Reson. Imaging* **3**, 187 (1993).
- [51] KONERACKA, M., KOPCANSKY, P., ANTALIK, M., TIMKO, M., RAMCHAND, C. N., LOBO, D., MEHTA, R. V., UPADHYAY, R. V., *J. Magn. Magn. Mater.* **201**, 431 (1999).
- [52] MATSUNAGA, T., KAMIYA, S., *Appl. Microb. Biotech.* **26**, 238 (1987).

- [53] MATSUNAGA, T., KAWASAKI, M., YU, X., SUJIMURA, N., NAKAMURA, N., *Anal. Chem.* **68**, 3551 (1996).
- [54] NAKAMURA, N., BURGUES, J. G., YAGIUDA, K., KUDO, S., SAKAGUCHI, T., MATSUNAGA, T., *Anal. Chem.* **68**, 3551 (1996).
- [55] SESTIER, C., DA SILVA, M. F., SABOLOVIC, D., ROGER, J., PONS, N. J., *Electrophoresis*, **19**, 1220 (1998).
- [56] HALBREICH, A., ROGER, J., PONS, J. N., GELDWERTH, D., DA SILVA, M. F., ROUDIER, M., BACRI, J. C., SESTIER, C., FERTIL, B., SABOLOVIC, D., AMRI, A., in; Häfeli U, Schütt W, Teller J, Sborowski M, (eds) *Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers*. Plenum, New York London, 399 (1997).
- [57] SALA, F., *J. Magn. Magn. Mater.* **201**, 442 (1999).
- [58] BUTNARU, G., TERTEAC, D., POTENCZ, I., *J. Mag. Magn. Mater.* **201**, 435 (1984).
- [59] REDE NACIONAL DE NANOBIOTECNOLOGIA. *Linha de pesquisa*. Disponível em <http://www.nanobiotec.iqm.unicamp.br/>. Acesso (2006).
- [60] BUSKE, N., SONNTAG, H., GOTZE, T., *Colloids and Surfaces*, **12**, 195 (1984).
- [61] JULIENNE, M. C. V., ALONSO, M. J., AMOZA, J. L. G., BENOIT, J. P., *Drug Development Industrial Pharmacy*, **18**, 1063 (1992).
- [62] CULLITY, B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, London, 284 (1978).
- [63] WARREN, B. E., *X-Ray Diffraction*, Dover Publications, New York (1990).

- [64] HUNTER, R. J., *Foundations of Colloid Science*, Oxford Science Publications, Oxford 1, (1986).
- [65] MORAIS, P. C., LACAVA, B. M., BAKUZIS, A. F., LACAVA, L. M., AZEVEDO, R. B., SILVA, L. P., LACAVA, Z. G. M., BUSKE, N., NUNES, W. C., NOVAK, M. A., J. Magn. Mater. **226**, 1899 (2001).
- [66] SANTOS, J. G., SILVEIRA, L. B., OLIVEIRA, A. C., MORAIS, P. C., IEEE Trans. Magn., **40**, 3030 (2004).
- [67] MÖSSBAUER, R. L., Hiperfine Interactions, **126**, 1 (2000).
- [68] STEARNS, M. B., Phys. Rev., **129**, 1136 (1963).
- [69] HUFFMAN, G. P., J. Appl. Phys., **38**, 735 (1967).
- [70] SATULA, D. et al., JMMM, **151**, 211 (1995).
- [71] RECHENBERG, H., *Introdução à Espectroscopia Mössbauer*, Notas de Curso, IFUSP (1995).
- [72] MORUP, S., Hyperfine Interactions, **60**, 959 (1990).
- [73] MORAIS, P. C., GARG, V. K., OLIVEIRA, A. C., SILVA, L. P., AZEVEDO, R. B., SILVA, A. M. L., LIMA, E. C. D., J. Magn. Mater. **225**, 37 (2001).
- [74] MORUP, S., TOPSOE, H., J. Appl. Phys. **11**, 63 (1976).
- [75] KELLY, H. V., FOLEN, V. J., HASS, M., SCHREINER, W. N., BEARD, G. B., Phys. Rev. **122**, 1447 (1961).

- [76] LIMA, G. A. R., Dissertação de Mestrado – IF- Universidade Estadual de Campinas (1987).
- [77] KREUZER, L. B., J. Appl. Phys. **42**, 2934 (1971).
- [78] PARKER, J. G., Appl. Opt. **12**, 2974 (1973).
- [79] ROSENCWAIG, A., GERSHO, A., J. Appl. Phys. **47**, 64 (1976).
- [80] SANTOS, J. G., SILVEIRA, L. B., OLIVEIRA, A. C., MORAIS, P. C., J. Phys. IV France **125**, 27 (2005).
- [81] MORAIS, P. C., SILVEIRA, L. B., SANTOS, J. G., OLIVEIRA, A. C. TRONCONI, A. L., SANTOS, R. L., LIMA, E. C. D., MARCHETTI, J. M., TEDESCO, A. C., IEEE Trans. Magn., **41**, 10 (2005).
- [82] CHIANG, Y. M., BIRNIE III, D., KINGERY, W. D., Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering (John Wiley, New York, 101 (1997).
- [83] JULIENNE, M. C., ALONSO, M. J., AMAZONA, J. L. G., BENOIT, J. P., Drug Dev. Ind. Pharm., **18**, 1063 (1992).
- [84] MORRISH, A. H., *The Physical Principles of Magnetism*, Jonh Wiley & Sons, Inc, New York, U. S. A., (1965).
- [85] KITTEL, C., *Introdução à Física do Estado Sólido*, Guanabara Dois Rio de Janeiro, (1978).
- [86] FRANKEL, J., *The Kinetic Theory of liquids*, Dover, New York (1955).
- [87] FANNIN, P. C., CHARLES, S. W.; J. Appl. Phys., **22**, 187 (1989).
- [88] ROBINSON, F. N. H., J. Phys. E: Sci. Instrum. **15**, 814 (1982)

- [89] ROBINSON, F. N. H., J. Phys. E: Sci. Instrum. **20**, 502 (1987)
- [90] RODRIGUEZ, A. F. R., OLIVEIRA, A. C., MORAIS, P. C., J. Appl. Phys., **93**, 10 (2003).
- [91] SANTOS, J. G., Tese de doutorado – IF-UnB (2004).
- [92] RODRIGUEZ, A. F. R., Tese de doutorado – IF-UnB (2003).
- [93] SILVEIRA, L. B., SANTOS, J. G., OLIVEIRA, A. C., TEDESCO, A. C., MARCHETTI, J. M., LIMA, E. C. D., MORAIS, P. C., J. Magn. Magn. Mater. **272**, e1195 (2004)
- [94] RODRIGUEZ, A. F. R., OLIVEIRA, A. C., MORAIS, P. C., RABELO, D., LIMA, E. C. D., J. Appl. Phys., **93**, 6963 (2003).
- [95] NEUBACHER, H., LOHMANN, W., *Biophysics*. Edited by Walter Hoppe; Wolfgang Lohmann; Hubert Markl and Hubert Ziegler. Springer – Verlag Berlin Heidelberg 2<sup>nd</sup> Edition, 179 (1982).
- [96] EISBERG, R., RESNICK, R., *Física quântica de átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*, Campus – Rio de Janeiro (1994).
- [97] DORMANN, J. L., GIBART, P., SURAN, G., AND SELLA, C., Physica B & C. **86**, 1431 (1977).
- [98] MORAIS, P. C., LARA, M. C. F. L., NETO, K. S., Phi. Mag. Lett. **55**, 181 (1987).
- [99] MORAIS, P. C., TOURINHO, F. A., GONÇALVES, G. R. R., TRONCONI, A. L., J. Magn. Magn. Mater. **149**, 19 (1995).
- [100] MORAIS, P. C., TRONCONI, A. L., TOURINHO, F. A., PELEGRINI, F., Solid State Commun. **101**, 693 (1997).



- [101] SHARMA, V. K., AND WALDNER, F., J. Appl. Phys. **48**, 4298 (1977).
- [102] TRONCONI, A. L., MORAIS, P. C., PELEGRINI, F., AND TOURINHO F. A., J. Magn. Mater. **122**, 90 (1993).
- [103] DA SILVA, M.F., GENDRON, F., BACRI, J. C., ROGER, J., PONS, J. N., ROBINEAU, M., SABOLOVIC, D., HALDREICH, A., Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers. Plenum, New York, 171 (1997).
- [104] LACAVA, M. L., LACAVA, G. M., DA SILVA, M. F., SILVA, O., CHAVES, S. B., AZEVEDO, R. B., PELEGRINI, F., GANSAU, C., BUSKE, N., SABOLOVIC, D., MORAIS P. C., Biophys. J. **80**, 2483 (2001).
- [105] LACAVA, L. M., LACAVA, Z. G. M., AZEVEDO, R. B., SILVA, O., CHAVES, S. B., PELEGRINI, F., GANSAU, C., BUSKE, N., DA SILVA, M. F., MORAIS, P.C., J. Magn. Mater. **252**, 367 (2002).
- [106] CHAVES, S. B., LACAVA, M. L., LACAVA, Z. G. M., SILVA, O., PELEGRINI, F., BUSKE, N., GANSAU, C., MORAIS P. C., IEEE Trans. Magn. **38**, (2002).
- [107] WERTZ, J. E., BOLTON, J. R., *Eletron spin resonance*, Chapman and Hall, New York (1986).
- [108] SILVEIRA, L. B., SANTOS, J. G., PELEGRINI, F., GANSAU, C., BUSKE, N., MORAIS, P. C., IEEE Trans. Magn., **39**, 2642 (2003).
- [109] SANTOS J. G., SILVEIRA, L. B., GANSAU, C., BUSKE, N., MORAIS, P. C., J. Magn. Mater. **272**, 2330 (2004).
- [110] MORAIS, P. C., LARA, M. C. F. L., TRONCONI, A. L., TOURINHO, F. A., PERREIRA, A. R., PELEGRINI, F., J. Appl. Phys. **79**, 7931 (1996).

- [111] HRIANCA, I., MALAESCU, I., CLAICI, F., MARIN, C. N., *J. Magn. Magn. Mater.* **201**, 126 (1999).
- [112] MORAIS, P. C., LIMA, E. C. D., RABELO, D., REIS, A. C., PELEGRINI, F., *IEEE Trans. Magn.* **36**, 3038 (2000).
- [113] LACAVA, B.M., AZEVEDO, R. B., SILVA, L. P., LACAVA, Z. G. M., SKEFF NETO, K., BUSKE, N., BAKUZIS, A.F., MORAIS, P.C., *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1876 (2000).
- [114] VAN VLECK J. H., *Phys. Rev.* **74**, 1168 (1948).
- [115] PEREIRA, A. R., *Dissertação de Mestrado – IF-UFG* (1995).

ANEXO

TRABALHOS PUBLICADOS

# Use of the Photoacoustic Spectroscopy for Surface Characterization of Nanometer-Sized Cobalt-Ferrite Particles

P. C. Morais<sup>1</sup>, *Member, IEEE*, L. B. Silveira<sup>1</sup>, J. G. Santos<sup>1</sup>, A. C. Oliveira<sup>1</sup>, A. L. Tronconi<sup>1</sup>, R. L. Santos<sup>2</sup>, E. C. D. Lima<sup>2</sup>, J. M. Marchetti<sup>3</sup>, and A. C. Tedesco<sup>4</sup>

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

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

<sup>3</sup>Departamento de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto-SP 14040-903, Brazil

<sup>4</sup>FFCLRP-USP, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto-SP 14040-903, Brazil

**Photoacoustic spectroscopy was used in the investigation of cobalt ferrite nanosized particles (about 5 nm in diameter) surface-uncoated or surface-coated with different species. The surface-coated nanoparticles display well defined photoacoustic features in the wavelength region typical of d-d transitions of the transition element ions. Removal of the surface-coating layer by thermal treatment strongly quenches the photoacoustic feature, probably due to the randomization of the surface metal-ion site symmetry.**

*Index Terms*—Magnetic fluid, nanocomposite, nanosized particle, photoacoustic spectroscopy.

## I. INTRODUCTION

THE wide range of applications of ferrite-based magnetic nanoparticles, as for instance in providing the solid magnetic phase for production of magnetic fluids [1], magnetoliposomes [2], and magnetic nanocomposites [3], requires more detailed investigation of their properties. In particular, the properties related to the magnetic nanoparticles surface, including the surface coating layer and the interaction of it with the surrounding medium, have attracted much attention in recent years. Though photoacoustic spectroscopy (PAS) has been used as a material characterization technique for over three decades [4], PAS has been only recently used in the investigation of magnetic nanoparticles peptized as magnetic fluids [5]–[7]. Despite the simplicity of the photoacoustic spectroscopy the experimental data taken from the magnetic fluid samples had revealed important details concerning the core nanoparticle properties, the surface nanoparticle structure, and the nanoparticle coating layer characteristics [5]–[7]. The photoacoustic features observed have been described in terms of three distinct bands, namely L, S, and C [5]. Band-L, around 0.7  $\mu\text{m}$ , has been associated to the nanoparticle surface coating layer. Therefore, band-L can be used to probe the chemical group the molecular coating species use to bind at the nanoparticle surface, indicating the surface grafting coefficient of the coating species [7]. Band-S, typically around 0.5  $\mu\text{m}$ , is related to the modified metal-polyoxy-hydroxy surface layer built up at the nanoparticle surface during the chemical synthesis, which is particularly enriched by hydroxyl groups. In case of metal oxide-based nanoparticles band-S can be quantitatively used to obtain the surface grafting coefficient associated to the surface-stabilizing polyoxy-hydroxy layer [7]. Finally, band-C, observed in the low-wavelength side of the spectra (0.3 to

0.4  $\mu\text{m}$ ), is discussed in terms of the core size-dependence of the optical absorption [6]. Here, shifts in the band-C wavelength position are associated to the quantum confinement effect whereas multiplicity in the photoacoustic feature may indicate the energy level structure inside the quantum dot structure [6]. In addition, the wavelength dependence of the photoacoustic (PA) signal in the band-C region may indicate the dimensionality of the nanosized structure [8]. In the present study we report on the photoacoustic spectra of cobalt-ferrite nanoparticles with core sizes around 5 nm in average diameter, surface-uncoated and surface-coated with different molecular species. Different from previous studies focused on the investigation of the PAS features of magnetic fluid samples [6]–[9] this study reports on a comparative PAS investigation of a magnetic fluid sample (S1), a nanocomposite sample (S2) prepared using the magnetic fluid sample (S1) dispersed in a biodegradable polymeric template, and a nanopowder sample (S3) obtained by heating up the magnetic fluid sample (S1) at 120 °C. Therefore, the present study extends the interpretation of the PAS features observed in nanosized particles far beyond the studies already performed on magnetic fluids.

## II. SAMPLE PREPARATION

The cobalt-ferrite nanoparticles, with average diameter around 5 nm in diameter, were synthesized by chemical co-precipitation of aqueous iron(III) and cobalt(II) in alkaline medium, as described in the literature [9]. The as precipitated nanoparticle was used to produce three distinct materials (samples S1, S2, and S3). Sample S1 was obtained by the peptization of the as produced  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles as an ionic magnetic fluid stabilized at pH3, following the procedure described elsewhere [9]. Sample S2 contains the  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticle dispersed in biodegradable submicrometer-sized polylactic acid (PLA) spheres, the latter prepared by the solvent evaporation technique [10]. The magnetic nanoparticle was incorporated into the PLA-based spheres by mixing D,

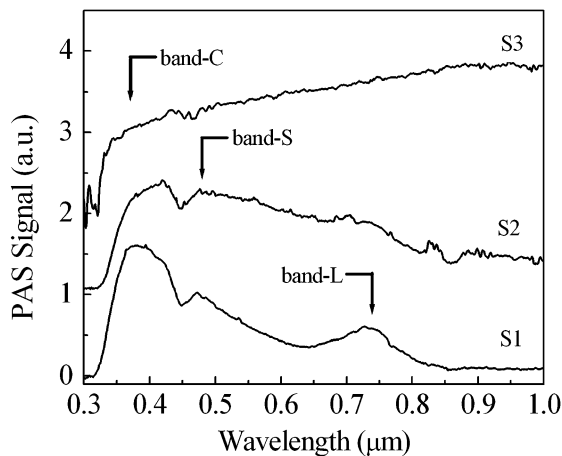


Fig. 1. PA spectra of the three  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  samples: S1, S2, and S3.

L-lactide with the cobalt ferrite-based magnetic fluid, before the polymerization process took place. Sample S3 was the as produced cobalt ferrite nanoparticle heated at  $120^\circ\text{C}$ , for several hours, in order to remove surface water and thus quenching the photoacoustic band-S features. Preliminary characterization of the as produced nanoparticle was performed by X-ray measurements, which provide information concerning the phase obtained and the average particle size. In addition, the particle size distribution profile was obtained from the transmission electron microscopy micrographs, by fitting the particle size histogram using a log-normal distribution function as described in the literature [11].

### III. EXPERIMENTAL DATA AND ANALYSIS

Following the standard experimental setup [12] samples S1, S2, and S3 were enclosed in a sealed, high-performance photoacoustic cell at atmospheric pressure, coupled to a sensitive microphone. The light from a 150 W Xe lamp was dispersed by a 0.22-m double monochromator (Spex model 1680) and used as the variable wavelength light source. The light was chopped at a frequency of a few hertz, to improve the signal-to-noise ratio. For the three samples investigated, several photoacoustic features were observed in the wavelength range of 0.3 to  $1\ \mu\text{m}$ , as shown in Fig. 1.

The first interesting aspect related to Fig. 1 is the PA signal difference in the band-L region. Sample S1 shows a strong PA signal in the typical band-L region, i.e., around  $0.73\ \mu\text{m}$ . Sample S2, however, shows a relatively weak band-L structure, apparently split into two sub-bands; a first broad component centered around  $0.73\ \mu\text{m}$  and a sharper component centered around  $0.83\ \mu\text{m}$ . The similarity between Sample S1 and Sample S2, as far as the chemical group linking at the nanoparticles surface is concerned, is the presence of the hydroxyl in both cases. Therefore, the hydroxyl group is more likely to be related to the PA signal around  $0.73\ \mu\text{m}$ . Regarding Sample S2, the PA signal observed around  $0.83\ \mu\text{m}$  is more likely to be related to the carboxyl group from the PLA coating. This clearly indicates a chemical interaction (nanoparticle surface site coordination) between the nanoparticle surface and the chemical functional groups of the polymeric template. Sample S3, however, shows no visible photoacoustic feature in the band-L region. This is explained by the

heating process, at  $120^\circ\text{C}$  for several hours, Sample S3 was submitted to. We found similar observations in the band-S region concerning the intensity of the PA signal of samples S1, S2, and S3 (see Fig. 1). In other words, the PA structures, typical of band-S and band-L, are completely ruled out from the PA spectrum of Sample S3. Again, this is explained by the removal of the molecular species linked to the nanoparticles surface after the heating treatment performed to produce Sample S3. The band-C, however, corresponding to the optical absorption of the semiconductor magnetic nanoparticle (quantum dot) and well characterized in all three samples investigated, shows a systematic broadening as one goes from Sample S1 through Sample S3. Note that fine structures in band-C have been discussed in terms of energy levels in the quantum-confined structure [6].

In addition to the description of bands L and S, respectively in terms of the nanoparticle molecular coating layer and the modified metal-polyoxy-hydroxy surface layer [5]–[7], absorption in these two wavelength regions is typical of d-d transitions of transition element ions. Therefore, the photoacoustic band-L feature is expected to probe modifications of the nanoparticle surface molecular layer and/or changes of the metal ion symmetry. With this picture in mind the data shown in Fig. 1 is easily understandable. Changes on the band-L profile from Sample S1 to Sample S2 may reflect not only the molecular coating layer change but also the metal ion symmetry change. Splitting of the band-L in Sample S2 may be due to a metal ion symmetry change or else due to the binding of the PLA polar functional groups (hydroxyl and carboxyl) to different surface metal ions ( $\text{Fe}^{3+}$  and/or  $\text{Co}^{2+}$ ). Except for the intensity, the band-S observed in samples S1 and S2 is quite similar. The intensity reduction of band-S in Sample S2 with respect to Sample S1 is due to the reduction of the hydroxyl-group surface grafting. The PLA surface binding occurs by partially replacing the hydroxyl-groups from the nanoparticle surface. Furthermore, removal of most of the attached chemical species from the nanoparticle surface of Sample S3, due to the thermal treatment, explains the quenching of the PA signal related to bands L and S. The strong (flat) background observed in the PA spectrum of Sample S3, from about  $0.5$  to  $1.0\ \mu\text{m}$ , could be due to a mixture of several  $\text{Fe}^{3+}$ -related and  $\text{Co}^{2+}$ -related surface species [13]. Finally, the optical absorption band-edge (band-C) associated to the nanometer-sized  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  particles in all three samples investigated fall in the expected range. A broadening of the absorption band-edge, however, is more pronounced in the thermal treated nanoparticles (Sample S3). Note that, for wavelengths in the band-C region, the PA signal rises more abruptly in Sample S1 and Sample S2 as compared to Sample S3. Recently, such a PA signal versus wavelength change has been discussed in terms of a transition from a zero-dimensional (0D) like structure to a three-dimensional (3-D) like one. This is because the PA signal scales with the density of states near the semiconductor band-edge [8]. The energy dependence of the 0D-density of states is a peak-like function whereas the 3-D-density of states is a square root-like function [14]. Usually, the 0D-like structure changes to a 3-D-like one as the particle size increases. Here, we understand the data shown in Fig. 1 by arguing that the effective crystalline particle size increases as a result of the

heating treatment. This is because upon the heating treatment the core crystalline size expands due to the crystallization of the amorphous nanoparticle surface layer. Therefore, Sample S3 may have an effective crystalline size bigger than the typical size of the optically excited electron-hole pair, as discussed elsewhere [8].

#### IV. CONCLUSION

In conclusion, this study shows that photoacoustic spectroscopy has been successfully used to investigate cobalt ferrite nanoparticles whose surface is terminated with different molecular species. Our findings show that the photoacoustic signal can be used to investigate changes on the optical absorption in wavelengths typical of d-d transitions of transition element ions and the influence of changing the surface molecular coating species. This observation shows that photoacoustic spectroscopy can be used to monitor the interaction between nanosized materials and host templates they are dispersed into. The nanoparticle thermal treatment we employed here strongly quenched the PA signal in the range of the d-d transitions, probably due to a severe randomization process of the surface metal-ion site symmetry. Finally, the wavelength dependence of the PA signal indicates that the thermal treatment may expand the effective crystalline core size of the nanoparticles, as long as one assumes that near the band-edge the density of states scales with the PA signal.

#### ACKNOWLEDGMENT

This work was supported in part by the Brazilian agencies CNPq, FINEP, and FINATEC.

#### REFERENCES

- [1] T. Goetze, C. Gansau, N. Buske, M. Roeder, P. Gornert, and M. Bahr, "Biocompatible core/shell nanoparticles," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 152, pp. 399–402, 2002.
- [2] M. De Cuyper, M. Hodenius, Z. G. M. Lacava, R. B. Azevedo, M. F. Da Silva, P. C. Morais, and M. H. A. Santana, "Attachment of water-soluble proteins to the surface of (magnetizable) phospholipid colloids via NeutrAvidin-derivatized phospholipids," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 245, pp. 274–280, 2002.
- [3] D. Rabelo, V. J. Silva, E. F. C. Alcântara, L. C. Faria, G. A. V. Martins, V. K. Garg, A. C. Oliveira, and P. C. Morais, "Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> adsorption on 2-vinylpyridine-divinylbenzene copolymers and acrylonitrile-methylmethacrylate-divinylbenzene terpolymers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 89, pp. 3905–3912, 2003.
- [4] A. Rosencwaig, "Photoacoustic spectroscopy of biological materials," *Science*, vol. 181, pp. 657–658, 1973.
- [5] A. C. Oliveira, A. L. Tronconi, N. Buske, and P. C. Morais, "Photoacoustic spectroscopy of magnetic fluids," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 252, pp. 56–58, 2002.
- [6] P. C. Morais, A. C. Oliveira, A. L. Tronconi, C. Gansau, T. Goetze, and N. Buske, "Photoacoustic spectroscopy: A promising technique to investigate magnetic fluids," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 39, no. 4, pp. 2654–2656, Jul. 2003.
- [7] A. L. Tronconi, A. C. Oliveira, E. C. D. Lima, and P. C. Morais, "Photoacoustic spectroscopy of cobalt ferrite-based magnetic fluids," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 272–276, pp. 2335–2336, 2004.
- [8] P. C. Morais, A. C. Oliveira, A. L. Tronconi, R. L. Santos, and E. C. D. Lima, "Investigation of the size-effect in cobalt-ferrite nanoparticles using photoacoustic spectroscopy," *J. Phys. IV*, vol. 125, pp. 505–508, 2005, to be published.
- [9] P. C. Morais, V. K. Garg, A. C. Oliveira, L. P. Silva, R. B. Azevedo, A. M. L. Silva, and E. C. D. Lima, "Synthesis and characterization of size-controlled cobalt ferrite-based ionic ferrofluids," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 225, pp. 37–40, 2001.
- [10] M. C. Julienne, M. J. Alonso, J. L. G. Amoza, and J. P. Benoit, "Preparation of poly (D, L-lactide glycolide) nanoparticles of controlled particle-size distribution-application of experimental-designs," *Drug Dev. Ind. Pharm.*, vol. 18, pp. 1063–1077, 1992.
- [11] B. Payet, D. Vincent, L. Delaunay, and G. Noyel, "Influence of particle size distribution on the initial susceptibility of magnetic fluids in the brown relaxation range," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 186, pp. 168–174, 1998.
- [12] A. Rosencwaig and A. Gersho, "Photoacoustic effect with solids—Theoretical treatment," *Science*, vol. 190, pp. 556–557, 1975.
- [13] Y. S. Chung, H. Lee, H. D. Jeong, Y. K. Kim, H. G. Lee, H. S. Kim, and S. Kim, "Enhanced catalytic activity of air-calcined fluorination catalyst," *J. Catal.*, vol. 175, pp. 220–225, 1998.
- [14] Y. Arakawa and H. Sakaki, "Multidimensional quantum well laser and temperature-dependence of its threshold current," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 40, pp. 939–941, 1982.

Manuscript received January 31, 2005.



ELSEVIER

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

SCIENCE @ DIRECT®

Journal of Magnetism and Magnetic Materials 289 (2005) 174–176



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

# Magnetic investigation of zero-field-cooled dextran-coated magnetite-based magnetic fluid

P.C. Morais<sup>a,\*</sup>, J.G. Santos<sup>a</sup>, L.B. Silveira<sup>a</sup>, W.C. Nunes<sup>b</sup>,  
J.P. Sinnecker<sup>b</sup>, M.A. Novak<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Universidade de Brasília, Instituto de Física, Física Aplicada, C.P. 004455, Campus Universitario, Brasília-DF 70919-970, Brazil

<sup>b</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Física, 21945-970, Rio de Janeiro-RJ, Brazil

Available online 7 December 2004

## Abstract

In this study, we investigate the temperature dependence of the zero-field-cooled magnetization of a quasi-monodisperse dextran-coated magnetite-based magnetic fluid. The well-defined maximum in the magnetization versus temperature curve and its downshift with the applied external field is explained by a simple model considering thermally activated dynamics of the nanoparticles magnetic moment and the temperature dependence of the saturation magnetization.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 75.50.Mm; 75.60.Ej; 75.50.Tt

Keywords: Magnetic fluid; Magnetization; Fine-particle system

The magnetic behavior of field-cooled and zero-field-cooled (ZFC) magnetic fluids (MFs) has attracted the attention of the scientific community for over a decade [1–12]. Though most of the experimental data available in the literature are related to magnetization measurements of systems consisting of magnetic nanoparticles uniformly dispersed in a carrier liquid [1–8], magnetic resonance investigations [9–12] have also made contributions to clarify fundamental aspects. In order to perform magnetic investigations, the MF sample is cooled down to a frozen state at low temperatures under applied-field or zero-field condition. The most prominent aspect of the experimental data is the onset of a

well-defined maximum in the magnetization ( $M$ ) versus temperature ( $T$ ) curve of ZFC MF samples [1–8].

According to Luo et al. [1] the ZFC peak temperature depends essentially upon both the nanoparticle concentration and the steady magnetic field applied during the magnetization measurements. The ZFC peak temperature shifts to higher temperatures as the nanoparticle concentration increases. Furthermore, the ZFC peak temperature shifts to lower temperatures as the applied field increases above about 100 Oe. For applied fields below about 100 Oe, however, the peak temperature shifts to higher temperatures. In addition to the above-described observations, related to frozen MF samples, there are similar magnetization versus temperature data (ZFC peak in the  $M \times T$  curve) reported for magnetic nanoparticle-based systems, either as powder samples [13,14] or supported in a solid template [15–17]. The physical picture commonly used to describe this

\*Corresponding author. Tel.: +55 61 273 6655;  
fax: +55 61 272 3151.

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

behavior takes into account the particle–particle interaction, including the anisotropy effect within a mean-field description [16]. Nevertheless, alternative approaches, which do not require particle–particle interaction, have been used to explain the ZFC peak in MF samples [3,6,8]. Within the single-particle approximation used by Morais et al. [8] a well-defined maximum in the  $M \times T$  curve is mainly due to the temperature dependence of the reorientation of the magnetic moment associated to the magnetic nanoparticle plus the temperature dependence of the saturation magnetization. In this work, we use this simple model to describe the ZFC magnetization curves of a water-based MF sample containing magnetite nanoparticles surface-coated with dextran. The MF sample used in this study was synthesized according to the standard procedure described in the literature [18]. Transmission electron microscopy micrographs were used to determine the size distribution of the obtained nanoparticles. The size distribution function has the usual log-normal shape with mean particle diameter of  $3.1 \pm 0.1$  nm and diameter dispersion of  $0.26 \pm 0.01$ . The MF sample used in the experiments contained about  $5 \times 10^{16}$  particle/cm<sup>3</sup>. The magnetization measurements were performed using a commercial Quantum Design PPMS model 6000 extraction magnetometer. Symbols in Fig. 1 show the temperature dependence of the ZFC magnetization under three different applied fields (200, 500 and 1000 Oe). The  $M \times T$  curves were obtained by cooling the MF sample from room temperature down to 2 K under zero external fields. Then, a steady magnetic field (200, 500 and 1000 Oe) was applied to the sample and the magnetization measurements were performed while the temperature was increased to 250 K, using the same constant temperature sweep rate.

The model used to fit the experimental data shown in Fig. 1 has been successfully applied to explain the ZFC

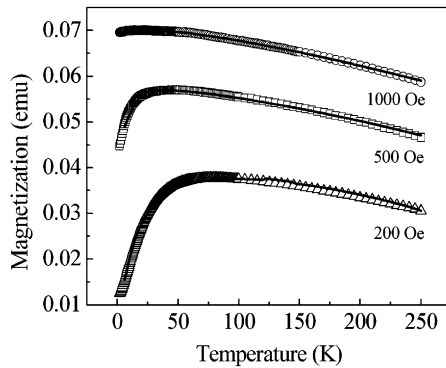


Fig. 1. Temperature dependence of the ZFC magnetization of MF samples (symbols) under different external field values (200, 500 and 1000 Oe). The solid lines represent the best fit to the model described in this study.

magnetization curves of ionic MFs [8]. In contrast to the ionic MFs, however, the  $M \times T$  curves presented here show broader peaks. In spite of this peculiarity, we succeeded in using the same model to fit the data presented in this study. The model starts with the calculation of the magnetization of an ensemble of  $N$  uniformly dispersed, randomly oriented and identical magnetic nanoparticles bearing the same magnetic moment ( $m$ ) in a frozen carrier fluid. Due to the very narrow particle size distribution function (diameter dispersion equals to 0.26) the nanoparticle polydispersity was not included in the calculation. Within this picture, magnetic moment reversal occurs by thermal activation and particle–particle interaction was neglected. The frozen ensemble was then submitted to an external steady field of 200, 500 and 1000 Oe, and the angular distribution of the magnetic moment of the particles with respect to both the external field ( $H$ ) and the easy axis (e.a.) direction was taken into account in the calculation of the magnetization:

$$M(T) = \sum_i m_i \cos(\theta_i - \phi_i),$$

where  $m_i$  is the magnetic moment associated to the  $i$ th nanoparticle.  $\theta_i$  and  $\phi_i$  are the angles between the external field ( $H$ ) and the magnetic moment ( $m_i$ ) and the e.a. direction, respectively. Assuming a monodisperse nanoparticle distribution with all particles bearing a magnetic moment  $m$ , the magnetization reads:

$$M(T) = Nm \langle \cos(\theta - \phi) \rangle,$$

where  $\langle \rangle$  means statistical average. In order to calculate  $\langle \cos(\theta - \phi) \rangle$  we start writing the free energy ( $E$ ) of a nanoparticle in terms of both the anisotropy and the Zeeman component as  $E(\theta, \phi) = KV \sin^2 \phi - mH \cos(\theta - \phi)$ , where  $K$  and  $V$  are the magnetic anisotropy and the nanoparticle volume, respectively. From the free energy minimum condition the relationship between  $\theta$  and  $\phi$  reads:

$$\theta = \phi + \arcsin[(KV/mH) \sin(2\phi)].$$

The  $\langle \cos(\theta - \phi) \rangle$  term is calculated by

$$\langle \cos(\theta - \phi) \rangle = \frac{\int \cos(\theta - \phi) \sin \phi \exp(-E/kT) d\phi}{\int \sin \phi \exp(-E/kT) d\phi}.$$

Finally, the sample magnetization ( $M_S = Nm$ ) is expressed as  $M_S = M_0(1 - T/T_0)^\beta$  [19].

Solid lines in Fig. 1 represent the best curve fitting of the  $M \times T$  data according to the model described above. Values of important parameters, as for instance the ratio  $A = m_0 H/k$ ,  $T_0$ , and  $\beta$  obtained from the fitting procedure are shown in Table 1. The first aspect concerning the fitted values is the expected linear



Table 1

Parameters obtained from the fit of the  $M \times T$  data according to the model described in this work

$H$ (Oe)	$A$ (K)	$T_0$ (K)	$\beta$
200	$125 \pm 2$	$365 \pm 4$	$0.31 \pm 0.01$
500	$139 \pm 1$	$465 \pm 3$	$0.31 \pm 0.01$
1000	$180 \pm 1$	$600 \pm 1$	$0.37 \pm 0.01$

dependence of the parameter  $A$  with the applied field ( $H$ ). The obtained angular coefficient of  $A$  versus  $H$  was  $(70 \pm 9)$  K/kOe. The second interesting aspect related to the values reported in Table 1 is the linear dependence of  $T_0$  with  $H$ . We found for the angular coefficient of  $T_0$  versus  $H$  the value of  $(268.9 \pm 0.9)$  K/kOe, whereas the value found for the intercept constant was  $(330.9 \pm 0.6)$  K. Finally, it is interesting to point out that the fitted exponent  $\beta$  was close to the usual  $\frac{1}{3}$  value for fields below 1 kOe. At 1 kOe, however,  $\beta$  shifted to a value higher than the  $\frac{1}{3}$  mark.

In conclusion, the temperature dependence of the ZFC magnetization of dextran-coated magnetite-based MF samples has been investigated in this study. Neither particle–particle interaction (low particle concentration) nor the particle size polydispersity profile, the latter typical of MF samples, is included in the model used to explain the experimental data. The model does include the thermal fluctuation of the nanoparticle magnetic moment (small particle sizes and/or low effective anisotropy values), the interaction between the magnetic moment and the applied external field, and the temperature dependence of the sample magnetization through a well-know expression. The good fitting of the data using the model presented here indicates that dipolar interaction among neighboring nanoparticles may play a marginal role in determining the most relevant aspects of the experimental data, i.e. the maximum in the  $M \times T$  curve and the field dependence of this maximum.

The authors acknowledge the financial support of the Brazilian agencies CNPq, FINEP, FINATEC, and Instituto de Nanociências/MCT.

## References

- [1] W. Luo, S.R. Nagel, T.F. Rosenbaum, R.E. Rosensweig, Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 2721.
- [2] J. Tejada, X.X. Zhang, Ll. Balcells, J. Appl. Phys. 73 (1993) 6709.
- [3] C. Johansson, M. Hanson, P.V. Hendriksen, S. Morup, J. Magn. Magn. Mater. 122 (1993) 125.
- [4] B. Jeyadevan, K. Nakatsuka, J. Magn. Magn. Mater. 149 (1995) 60.
- [5] J. Tejada, R.F. Ziolo, X.X. Zhang, Chem. Mater. 8 (1996) 1784.
- [6] M.F. Hansen, F. Bodker, S. Morup, C. Djurberg, P. Svedlindh, J. Magn. Magn. Mater. 177–181 (1998) 928.
- [7] D. Eberbeck, H. Ahlers, J. Magn. Magn. Mater. 192 (1999) 148.
- [8] P.C. Morais, C.B. Teixeira, K. Skeff Neto, R.B. Azevedo, Z.G.M. Lacava, L.M. Lacava, Solid State Commun. 114 (2000) 59.
- [9] J.F. Saenger, K. Skeff Neto, P.C. Morais, M.H. Sousa, F.A. Tourinho, J. Magn. Res. 134 (1998) 180.
- [10] A.F. Bakuzis, P.C. Morais, F. Pelegrini, J. Appl. Phys. 85 (1999) 7480.
- [11] L.B. Silveira, J.G. Santos, F. Pelegrini, C. Gansau, N. Buske, P.C. Morais, IEEE Trans. Magn. 39 (2003) 2642.
- [12] R.V. Upadhyay, K. Parekh, R.V. Mehta, Phys. Rev. B 68 (2003) 224434.
- [13] M. Yokoyama, E. Ohta, T. Sato, T. Sato, J. Magn. Magn. Mater. 183 (1998) 173.
- [14] B. Martinez, X. Obradors, Ll. Balcells, A. Rouanet, C. Monty, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 181.
- [15] R. Sappey, E. Vincent, N. Hadacek, F. Chaput, J.P. Boilot, D. Zins, Phys. Rev. B 56 (1997) 14551.
- [16] C. Papusoi Jr., J. Magn. Magn. Mater. 195 (1999) 708.
- [17] E. del Barco, J. Asenjo, X.X. Zhang, R. Pieczynski, A. Julia, J. Tejada, R.F. Ziolo, Chem. Mater. 13 (2001) 1487.
- [18] T. Goetze, C. Gansau, N. Buske, M. Roeder, P. Gornert, M. Bahr, J. Magn. Magn. Mater. 152 (2002) 399.
- [19] P.C. Morais, K. Skeff Neto, J. Appl. Phys. 58 (1985) 4336.

# Susceptibility investigation of the nanoparticle coating-layer effect on the particle interaction in biocompatible magnetic fluids

P.C. Morais<sup>a,\*</sup>, J.G. Santos<sup>a</sup>, L.B. Silveira<sup>a</sup>, C. Gansau<sup>b</sup>, N. Buske<sup>b</sup>,  
W.C. Nunes<sup>c</sup>, J.P. Sinnecker<sup>c</sup>

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

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

<sup>c</sup>*Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Física, Rio de Janeiro-RJ 21941-972, Brazil*

## Abstract

AC susceptibility was used to investigate the effect of the surface-coating layer in two biocompatible, magnetite-based, magnetic fluid samples. Dextran and dimercaptosuccinic acid (DMSA) were the surface coating species. The temperature and frequency dependence of the peak susceptibility was discussed using the Vogel–Fulcher relation, from which the typical energy barrier (temperature correction) values of  $1340 \pm 20$  K ( $70 \pm 3$  K) and  $1230 \pm 30$  K ( $86 \pm 5$  K) were obtained for the dextran- and DMSA-coated nanoparticles, respectively.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 75.50.Mm; 75.30.Cr

Keywords: Biocompatible magnetic fluids; Susceptibility; Relaxation; Particle interaction

Magnetite nanoparticles, surface-coated with dextran or dimercaptosuccinic acid (DMSA), have been successfully used to produce biocompatible magnetic fluids (BMF's) [1]. Evidence of distinct particle–particle interaction due to differences in the surface-coating layer has been supported by magnetic resonance (MR) measurements [2]. In this study, the temperature and the frequency dependence of the AC susceptibility were used to investigate particle–particle interaction in dextran- and DMSA-coated magnetite nanoparticles dispersed as BMF's. The observed results suggest one dominant relaxation mechanism at intermediate temperatures (between 150 and 200 K) that can be explained by a Vogel–Fulcher law [3].

The two BMF samples used in this study are based on  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles (about 9 nm in average diameter) obtained by standard coprecipitation of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$

aqueous ions in alkaline medium, following the surface-coating step [4]. The AC susceptibility measurements were performed using a Quantum Design PPMS model 6000 operating with AC amplitudes of 2 Oe. The MF samples containing  $5 \times 10^{16}$  particle/cm<sup>3</sup> (about 2% volume fraction) were frozen from room temperature down to 2 K, under zero external DC field. The AC susceptibility was measured in a frequency range of 10 Hz–10 kHz, while heating the sample from 2 K up to room temperature at zero DC applied field.

Fig. 1 shows a typical temperature (and frequency) dependence of the imaginary ( $\chi''$ ) component of the AC susceptibility of the dextran-coated BMF sample. The DMSA-coated BMF sample shows similar results. One main peak can be observed in the AC susceptibility curves (real and imaginary components) in the two BMF samples, indicating a single, intermediate-temperature (between 150 and 200 K), relaxation process. Similar susceptibility peaks have been reported at lower temperatures [3] as well as at higher temperatures [5]. In both samples the AC susceptibility peak positions

\*Corresponding author. Tel.: + 55-61-2736655; fax: + 55-61-2723151.

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

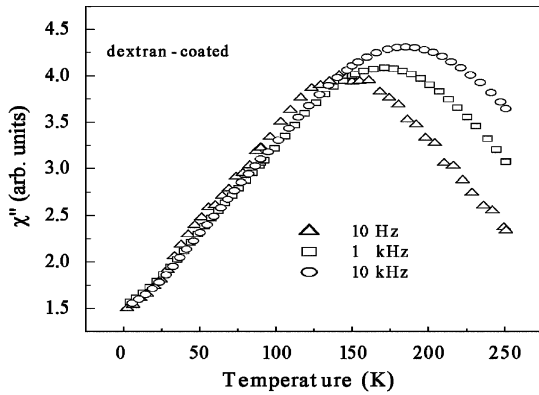


Fig. 1. Typical imaginary part of the AC susceptibility related to the dextran-coated magnetite-based BMF sample.

depend upon the AC measuring frequency, as shown in Fig. 1. Attempts to describe the AC susceptibility peak data using an Arrhenius plot resulted in values of  $\tau_0$  (about  $3 \times 10^{-14}$  and  $1 \times 10^{-14}$  s for dextran- and DMSA-coated samples, respectively) which are orders of magnitude off the characteristic  $10^{-9}$  s value for isolated nanoparticles. Therefore, based on the assumption of a cooperative-like particle interaction [3], as indicated by recent MR measurements [2], the analysis of the AC susceptibility measurements has been carried out using the Vogel–Fulcher equation, i.e.,  $T \ln(\tau/\tau_0) = KV/k + T_0 \ln(\tau/\tau_0)$ , where  $\tau_0$  is the characteristic relaxation time,  $T_0$  is a temperature-correction related to the interaction between the nanoparticles,  $KV$  is the magnetocrystalline energy barrier,  $T$  is the absolute temperature, and  $k$  is the Boltzmann constant.

Fig. 2 is the plot of  $T \ln(\tau/\tau_0)$  versus  $\ln(\tau/\tau_0)$ , from which  $KV/k$  as well as  $T_0$  can be obtained. Open and solid symbols in Fig. 2 are the experimental data whereas the solid lines represent the best fit of the data using  $\tau_0 = 10^{-9}$  s and the Vogel–Fulcher equation. The fitted values we found for both parameters  $KV/k$  ( $1340 \pm 20$  K for dextran- and  $1230 \pm 30$  K for DMSA-coated) and  $T_0$  ( $70 \pm 3$  K for dextran- and  $86 \pm 5$  K for DMSA-coated) indicate that DMSA-coated nanoparticles do interact more strongly than the dextran-coated ones, in agreement with the analysis of the magnetic resonance data of the two samples [2]. The stronger interaction observed in the DMSA-coated MF sample, probably driven by the interaction between the surface-coating layers (van der Waals plus hydrogen bonding), might help shine some light in the huge biological difference reported for the two investigated samples [1,6]. DMSA-coated magnetite nanoparticles, intravenously injected in mice, are quickly and preferentially retained in the lung [1] whereas the dextran-coated

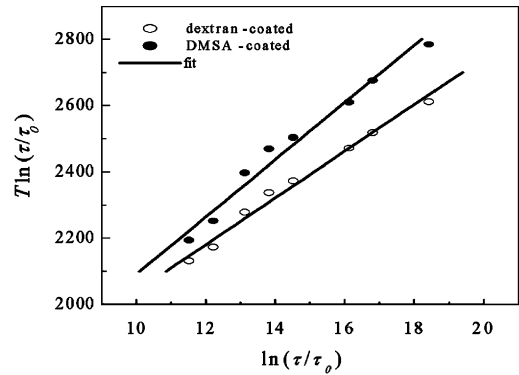


Fig. 2. Vogel–Fulcher plot for the AC susceptibility peak measured in the dextran-coated BMF sample (open circle) and in the DMSA-coated BMF sample (full circle). The solid lines are the best fit of the data according to the Vogel–Fulcher equation.

magnetite nanoparticles, once intravenously injected in mice, are slowly retained in the liver and spleen [6].

In summary, this work provides very useful information regarding the use of the AC susceptibility measurements for BMF characterization. We found that, once dispersed as stable magnetic colloids at particle concentrations typically used in the biological tests ( $5 \times 10^{16}$  particle/cm<sup>3</sup>), DMSA-coated magnetite nanoparticles do interact more strongly than dextran-coated magnetite nanoparticles. This is a result that is in good agreement with the magnetic resonance investigation performed with the same MF samples.

#### Acknowledgements

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

#### References

- [1] S.B. Chaves, L.M. Lacava, Z.G.M. Lacava, O. Silva, F. Pelegrini, N. Buske, C. Gansau, P.C. Morais, R.B. Azevedo, *IEEE Trans. Magn.* 38 (2002) 3231.
- [2] J.G. Santos, N. Buske, C. Gansau, P.C. Morais, *Eur. Cells Mater.* 3 (S2) (2002) 196.
- [3] S. Taketomi, *Phys. Rev. E* 57 (1998) 3073.
- [4] T. Goetze, C. Gansau, N. Buske, M. Roeder, P. Görnert, M. Bahr, *J. Magn. Magn. Mater.* 252 (2002) 399.
- [5] M.I. Shliomis, A.F. Pshenichnikov, K.I. Morozov, I.Yu. Shurubor, *J. Magn. Magn. Mater.* 85 (1990) 40.
- [6] L.M. Lacava, Z.G.M. Lacava, R.B. Azevedo, S.B. Chaves, V.A.P. Garcia, O. Silva, F. Pelegrini, N. Buske, C. Gansau, M.F. Da Silva, P.C. Morais, *J. Magn. Magn. Mater.* 252 (2002) 367.

# Magnetite-based biocompatible magnetic fluid: temperature and concentration investigation using magnetic resonance

J.G. Santos<sup>a,\*</sup>, L.B. Silveira<sup>a</sup>, C. Gansau<sup>b</sup>, N. Buske<sup>b</sup>, P.C. Morais<sup>a,1</sup>

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

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

## Abstract

In this study magnetic resonance was used to investigate biocompatible magnetic fluids based on dimercaptosuccini acid-coated magnetite nanoparticles. Samples with different nanoparticle concentrations ( $4.8 \times 10^{14}$  and  $2.4 \times 10^{16}$  particle/cm<sup>3</sup>) were investigated from 100 to 300 K. The temperature dependence of the resonance linewidth and resonance field revealed average particle diameter very much close to the value obtained from the transmission electron microscopy data.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 75.50.Mm; 76.50.+g

Keywords: Biocompatible magnetic fluid; DMSA-coated magnetite nanoparticle; Magnetic resonance; Particle agglomeration

Magnetic resonance (MR) has been successfully used to investigate different aspects of magnetic fluids (MFs) [1]. Investigation of the resonance line structure has provided important information regarding formation and disruption of agglomerates in MF samples [2]. In particular, investigation of nanoparticle agglomeration, probed by MR experiments, is extremely important for the understanding of the biological processes involving in vivo [3] as well as in vitro [4] studies. In this study, a biocompatible magnetic fluid (BMF) sample based on magnetite nanoparticles, surface-coated with dimercaptosuccinic acid (DMSA) [5], was investigated using X-band MR measurements. The resonance line width broadening ( $\Delta H_R$ ) and the resonance field ( $H_R$ ) were investigated as a function of temperature ( $T$ ), in the temperature range of 100–300 K, at nanoparticle concentrations (sample A at  $4.8 \times 10^{14}$  particle/cm<sup>3</sup> and sample B at  $2.4 \times 10^{16}$  particle/cm<sup>3</sup>) that falls

within the range observed in the biological tests ( $10^{14}$ – $10^{16}$  particle/cm<sup>3</sup>).

The temperature dependence of the resonance line width broadening ( $\Delta H_R$ ) follows the typical behavior of magnetic nanoparticles dispersed in a non-magnetic matrix [6], i.e.,  $\Delta H_{RB} = \Delta H_{R0} \tanh(\Delta E/2kT)$ , where  $\Delta E = K_{\text{EFF}} V = (\pi/6) K_{\text{EFF}} D^3$ .  $K_{\text{EFF}}$  is the effective magnetocrystalline anisotropy density,  $D$  is the nanoparticle diameter,  $k$  is the Boltzmann constant, and  $T$  is the absolute temperature. The description of  $\Delta H_{R0} = 5g\beta Snd^{-3}$  includes the  $g$ -factor ( $g$ ), the Bohr magneton ( $\beta$ ), the spin associated with each magnetic center inside the nanoparticle ( $S$ ), the number of magnetic centers per particle ( $n$ ), and the particle–particle distance ( $d$ ). Solid lines in Fig. 1 represent the best curve fitting according to  $\Delta H_{RB}(D, T) = \Delta H_{R0} \tanh(\Delta E/2kT)$  averaged out by the lognormal particle-diameter distribution function  $P(D) = A \exp[-\ln^2(D/D_m)/2\sigma^2]$ , with the pre-factor described by  $A = \exp(-2\sigma^2)/D_m\sigma(2\pi)^{1/2}$ . The average particle diameters obtained from the fitting of the  $\Delta H_{RB}$  data are 9.5 and 9.2 nm for samples A and B, respectively. These values can be compared with the particle diameter (9.4 nm) obtained from transmission electron microscopy (TEM) data.

\*Corresponding author.

E-mail addresses: [judes@fis.unb.br](mailto:judes@fis.unb.br) (J.G. Santos), [pcmor@unb.br](mailto:pcmor@unb.br) (P.C. Morais).

<sup>1</sup>Also correspond to. Tel.: +55-61-2736655; fax: +55-61-2723151

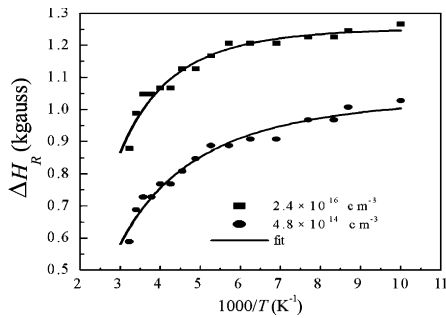


Fig. 1. Temperature dependence of the resonance line width of samples A (●) and B (■). Symbols represent the experimental data, whereas the solid lines represent the best curve fitting according to  $\int \Delta H_{RB}(D, T)P(D)dD$ .

To explain the temperature dependence of the resonance field (see Fig. 2), the resonance frequency is written as  $\omega_R = \gamma H_{\text{EFF}}$ , where  $\gamma$  is the gyromagnetic ratio and  $H_{\text{EFF}}$  is the effective magnetic field described in terms of the external sweeping field ( $H_E$ ), the demagnetizing field ( $H_D$ ), and the anisotropy field ( $H_A$ ). At the resonance condition  $H_E$  matches  $H_R = \omega_R/\gamma - H_D - H_A$ . The temperature dependence of  $H_R$  is mainly associated to  $H_A = 2K_{\text{EFF}}/M_S$ , where  $M_S$  is the saturation magnetization. In magnetic nanoparticles the effective anisotropy energy density has both bulk ( $K_B$ ) and surface ( $K_S$ ) components, i.e.,  $K_{\text{EFF}} = K_B + K_S$ . The surface component is  $K_S = (6/D)k_S$ , where  $D$  is the nanoparticle diameter and  $k_S$  is the surface anisotropy [7]. However, considering that our data were taken far below the Curie point for bulk magnetite (850 K),  $M_S$  could be taken as approximately flat (470 G) in the temperature range of our experiment. Therefore, the temperature dependence of the anisotropy field would follow mainly the temperature dependence of  $K_{\text{EFF}}$ . In other words,  $K_{\text{EFF}} = K_0 + k_{\text{EFF}}T$ , where  $K_0$  is a constant and  $k_{\text{EFF}}$  is a size-dependent coefficient. Straight lines in Fig. 2 represent the best fit of the data using the empirical relation  $H_R(D, T) = b + (a/D)T$  averaged out by  $P(D)$ , using the TEM data ( $D_m = 9.4$  nm and  $\sigma = 0.33$ ). Note that  $a/D = 2k_{\text{EFF}}/M_S$  is the slope and  $b = (\omega_R/\gamma - 2K_0/M_S - H_D)$  is the intercept constant. Comparing the empirical relation  $K_{\text{EFF}} = K_0 + k_{\text{EFF}}T$  with  $K_{\text{EFF}} = K_B + K_S$  one identifies  $K_0$  with  $K_B$  and  $k_{\text{EFF}}T$  with  $(6/D)k_S$ . From the fitted values of  $a = 12.8 \pm 0.1$  and  $13.5 \pm 0.1$  G nm/K for samples A and B, respectively, the particle diameter ratio (A over B) is  $1.05 \pm 0.01$ . Therefore, from the  $H_R$  versus  $T$  data, the average particle diameter in sample-A is about  $5 \pm 1\%$  larger than the average particle diameter in sample B.

In conclusion, the temperature dependence of the resonance line width and resonance field was investigated in BMF samples containing  $4.8 \times 10^{14}$  and  $2.4 \times$

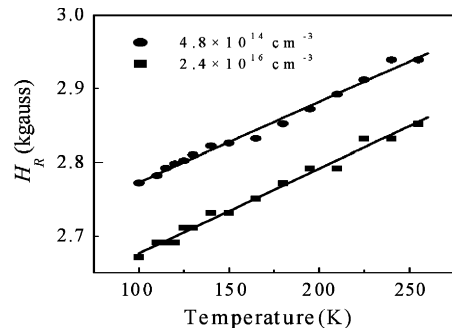


Fig. 2. Temperature dependence of the resonance field of samples A (●) and B (■). Symbols represent the experimental data, whereas the solid lines represent the best curve fitting according to  $\int H_R(D, T)P(D)dD$ .

$10^{16}$  particle/cm<sup>3</sup>. The larger average particle diameter ( $5 \pm 1\%$ ), obtained from the fitting of the temperature dependence of the resonance field, indicate that particle agglomeration occurs in the case of sample A. This information is extremely important in the analysis of the magnetic resonance spectra obtained from biological tissues after injection of biocompatible magnetic fluids in animals [8], once the resonance field scales with nanoparticle agglomeration and injection in animals is performed after dilution of the BMF sample.

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

## References

- [1] P.C. Morais, M.C.F.L. Lara, A.L. Tronconi, F.A. Tourinho, A.R. Pereira, F. Pelegrini, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 7931.
- [2] G.R.R. Gonçalves, A.R. Pereira, A.F. Bakuzis, K. Skeff Neto, F. Pelegrini, P.C. Morais, *J. Magn. Magn. Mater.* 226–230 (2001) 1896.
- [3] L.M. Lacava, Z.G.M. Lacava, M.F. Da Silva, O. Silva, S.B. Chaves, R.B. Azevedo, F. Pelegrini, C. Gansau, N. Buske, D. Sabolovic, P.C. Morais, *Biophys. J.* 80 (2001) 2483.
- [4] C. Wilhelm, F. Gazeau, J.C. Bacri, *Eur. Biophys. J.* 31 (2002) 118.
- [5] T. Goetze, C. Gansau, N. Buske, M. Roeder, P. Görnert, M. Bahr, *J. Magn. Magn. Mater.* 252 (2002) 399.
- [6] P.C. Morais, M.C.L. Lara, K. Skeff Neto, *Philos. Mag. Lett.* 55 (1987) 181.
- [7] F. Bodker, S. Morup, S. Linderoth, *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 282.
- [8] S.B. Chaves, L.M. Lacava, Z.G.M. Lacava, O. Silva, F. Pelegrini, N. Buske, C. Gansau, P.C. Morais, R.B. Azevedo, *IEEE Trans. Magn.* 38 (2002) 3231.

# Susceptibility of cobalt ferrite nanoparticles dispersed in poly(lactic acid) microspheres

L.B. Silveira<sup>a</sup>, J.G. Santos<sup>a</sup>, A.C. Oliveira<sup>a</sup>, A.C. Tedesco<sup>b</sup>, J.M. Marchetti<sup>c</sup>,  
E.C.D. Lima<sup>d</sup>, P.C. Morais<sup>a,\*</sup>

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

<sup>b</sup> Universidade de São Paulo, FFCLRP-USP, Ribeirão Preto-SP 14040-901, Brazil

<sup>c</sup> Universidade de São Paulo, Departamento de Ciências Farmacêuticas, Ribeirão Preto-SP 14040-903, Brazil

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

## Abstract

In this study dynamic susceptibility (DS) was used to investigate cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles dispersed in poly(lactic acid)-based microsized spheres. The peak position of the imaginary component of the DS curve was analyzed as a function of the polarizing external field, using a picture of an asymmetric double-well potential for the relaxation of the magnetization associated to the magnetic nanoparticle.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 75.30.Cr; 81.05.Qk

Keywords: Dynamic susceptibility; Cobalt ferrite nanoparticle; Poly(lactic acid) template

Micrometer and sub-micrometer-sized poly(lactic acid) (PLA) sphere is one of the most successful biodegradable polymer template used for biomedical purposes. Applications span from controlled delivery system of insulin [1] to support for nerve cells [2]. Introduction of magnetic nanoparticles into PLA-based templates, in a controllable way, opens up new perspectives for the development of magnetic biodegradable drug-carrier systems. For instance, it is possible to use both DC-fields to concentrate the magnetic composite in a specific site and AC-fields to increase the local temperature a few degrees centigrade. Therefore, as far as the efficiency of these physical processes is concerned, susceptibility characterization is extremely important. This study reports on dynamical susceptibility (DS) investigation of a composite system consisting of cobalt ferrite nanoparticles dispersed in micrometer-sized PLA spheres. The field ( $H$ ) dependence of the peak frequency ( $f_p$ ) of the imaginary component ( $\chi''$ ) of the DS curve is

described using the picture of a superparamagnetic particle in an asymmetrical double-well potential [3].

Preparation of the PLA-based composite containing cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles was carried out using the solvent evaporation technique [4]. The magnetic nanoparticles were incorporated in the polymeric template by mixing D,L-lactide with oleic acid-coated cobalt ferrite-based magnetic fluid. The scanning electron microscopy (SEM) analysis of the composite sample revealed non-aggregated spherical objects with 0.99  $\mu\text{m}$  of average diameter.

The DS measurements were performed using a Robinson oscillator [5] operating in the megahertz region (10–30 MHz). The DS data (real and imaginary components) were taken at different external fields (0–4 kG). Fig. 1 shows typical DS imaginary components of the composite sample at 77 K (0 and 300 G) and 300 K (0 and 300 G). The imaginary component of the DS curve was curve fitted for one peak in the frequency range of our investigation. Regarding the field dependence of the DS peak position symbols in Fig. 2 represent the frequency peak shift ( $\Delta f_p$ ) obtained at 77 K (●) and 300 K (■), respectively.

\*Corresponding author. Tel.: +55-61-2736655; fax: +55-61-2723151.

E-mail address: [luciene@fis.unb.br](mailto:luciene@fis.unb.br) (P.C. Morais).



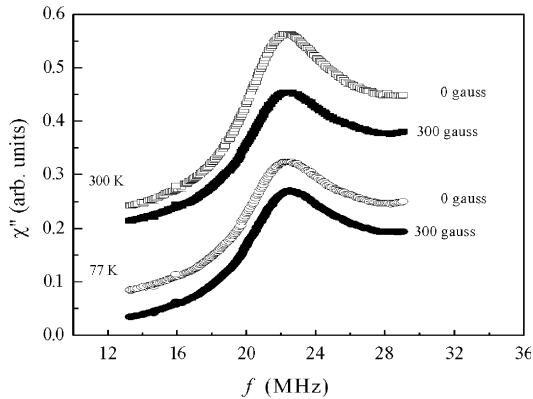


Fig. 1. Typical imaginary component of the susceptibility (77 and 300 K) at different polarizing fields.

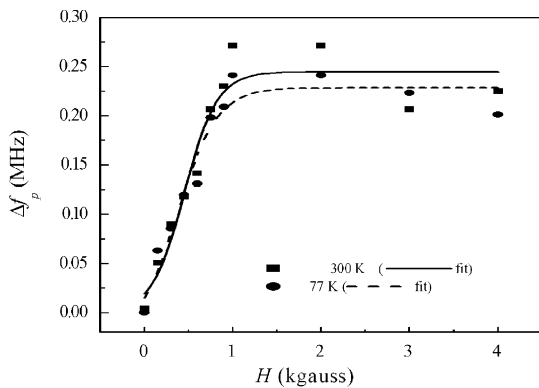


Fig. 2. Field dependence of the DS peak shift at 77 and 300 K.

The DS associated to the nanoparticle system follows the Debye form,  $\chi(\omega) = \chi_0(1 - i\omega\tau)^{-1}$ , with the typical Néel relaxation time,  $\tau = \tau_0 \exp(v/kT)$ . However, application of an external field sets in an asymmetrical double-well potential, within which the relaxation time is described through  $\tau = \tau_0 \exp(v/kT) \operatorname{sech}(E/2kT)$ , where  $v$  and  $E$  are the barrier energy height and the asymmetry parameter, respectively. Therefore, the imaginary component of the susceptibility curve peaks at frequencies given by  $f(V, E) = f_0 \exp(-v/kT) \cosh(E/2kT)$ . Whereas  $v$  describes the magnetocrystalline anisotropy ( $KV$ ),  $E$  is due to the interaction between the nanoparticle magnetic moment ( $\mu$ ) and the applied field ( $H$ ), i.e.,  $E = \mu H$ . Regarding the polydispersity in particle volume ( $V$ ), the barrier height ( $v$ ) and the asymmetry parameter ( $E$ ) need to be described using distribution functions. The lognormal distribution function,  $P(V)$ , has been widely used to describe size polydispersity [6], whereas a non-flat

distribution function,  $G(E) = \operatorname{sech}^3(E/2kT)$ , has been recently introduced to describe the asymmetry parameter [7]. Then, the field dependence of the peak frequency is described by  $f_p(H) = \int A \exp(-KV/k \tanh(E/2kTP(V)) dV$ . Solid lines in Fig. 2 represent the best fit of the data using the expression for  $f_p(H)$ . Particle size distribution parameters (3.9 nm for the average diameter and 0.33 the standard deviation) obtained from the fitting of the DS data are in very good agreement with data obtained from the transmission electron microscopy (4.6 nm for the average diameter and 0.30 the standard deviation). Likewise, the anisotropy values we found from the DS analysis were  $1.1 \times 10^5$  and  $3.4 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ , at 77 and 300 K, respectively. The room-temperature value is in good agreement with the value reported for the anisotropy of cobalt ferrite nanoparticles ( $4.2 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ ) [8]. Note that the functional dependence of  $G(E)$  is very much close to the Boltzmann distribution. The width of  $G(E)$  at half-height is about 0.4 and 0.1 kG at 300 and 77 K, respectively.

In summary, the cobalt ferrite PLA-based composite sample was investigated using DS measurements. The field dependence of the susceptibility peak allows estimation of the particle size polydispersity profile (3.9 nm for the average diameter and 0.33 the standard deviation) and magnetocrystalline anisotropy ( $1.1 \times 10^5$  and  $3.4 \times 10^5 \text{ J/m}^3$  at 77 and 300 K, respectively). Indeed, the field dependence of the peak susceptibility has been successfully described via a Néel-like relaxation mechanism of the magnetization in an asymmetric double-well potential.

## Acknowledgements

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

## References

- [1] J. Slager, A.J. Domb, *Biomaterials* 23 (2002) 4389.
- [2] H. Tsuji, et al., *Nucl. Instrum. Methods B* 191 (2002) 815.
- [3] P.C. Morais, et al., *J. Appl. Phys.* 55 (1984) 3744.
- [4] M.C. Julienne, et al., *Drug Dev. Ind. Pharm.* 18 (1992) 1063.
- [5] F.N.H. Robinson, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 20 (1987) 502.
- [6] B.M. Lacava, et al., *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 1876.
- [7] A.F.R. Rodriguez, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 252 (2002) 77.
- [8] R.E. Vandenberghe, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 15–18 (1980) 1117.

## Dynamic susceptibility investigation of biocompatible magnetic fluids: The surface coating effect

P. C. Morais,<sup>a)</sup> J. G. Santos, L. B. Silveira, and A. C. Oliveira

*Universidade de Brasília, Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, 70919-970, Brasília-Distrito Federal, Brazil*

(Presented on 9 November 2004; published online 17 May 2005)

In this study room-temperature dynamic susceptibility measurements were used to investigate magnetite nanoparticles surface-coated with dextran and dimercaptosuccinic acid, both dispersed as biocompatible magnetic fluids. Multicomponent susceptibility curves were associated with the presence of monomers and dimers in the sample. Transmission electron microscopy data have been used to support the analysis carried out with the susceptibility data. The field dependence of the peak position of the imaginary component of the dynamical susceptibility was analyzed within the picture of an asymmetric double-well potential for the relaxation of the magnetic moment associated with the magnetite nanoparticle. The nanoparticle size dependence of the susceptibility peak position was taken into account in the data analysis. Nanoparticle-size parameters obtained from the analysis of the susceptibility data of the two samples (3.7 and 6.1 nm) are in very good agreement with the values obtained from the fitting of the electron microscopy data (3.1 and 5.6 nm). © 2005 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1853152]

In recent years the design and synthesis of biocompatible magnetic fluids have attracted intense interest, with special emphasis on their applications in biomedicine.<sup>1</sup> Biocompatible magnetic fluids (BMFs) are especially designed material structures consisting of a core magnetic nanoparticle surface-coated with biocompatible molecules and dispersed in physiological medium as an ultrastable colloid.<sup>2</sup> The core nanoparticle is usually a metal-oxide, especially cubic ferrites, which is conveniently synthesized using chemical coprecipitation reactions.<sup>3</sup> The present study reports on the magnetic investigation of dimercaptosuccinic acid (DMSA) and dextran-coated magnetite nanoparticles peptized as BMFs. Dynamical susceptibility (DS) measurements were used to draw conclusions regarding the response of the surface-coated magnetite nanoparticles upon the application of a radio-frequency field superimposed to a steady magnetic field. Here, special emphasis is on the field ( $H$ ) dependence of the peak frequency ( $f_p$ ), due to their influence on the magnetohyperthermia therapy.<sup>4–6</sup> Magnetohyperthermia is realized upon the application of external, low amplitude, ac magnetic field to the target tissue, which is previously labeled with magnetic nanoparticles. The efficiency of the on-site heat dissipation, due to the interaction of the ac field with the magnetic moment, is maximized at the peak frequency ( $f_p$ ). The present study describes how an external steady field ( $H$ ) modulates the system's magnetic response. Discussion of the DS data of both samples will be focused on the features observed in the imaginary component of the susceptibility curves. The parameters obtained from the fitting of the field dependence of the peak frequency will be compared with the standard magnetite parameters and the size

dispersity obtained from the transmission electron microscopy (TEM) data.

The two biocompatible magnetic fluids used in this study (based on dextran- and DMSA-coated magnetite) contained about  $5 \times 10^{16}$  particle/cm<sup>3</sup>. After precipitation in alkaline medium, fresh magnetite nanoparticles were surface-coated to produce stable BMF samples at physiological condition (pH7 and 0.9% sodium chloride). Typical BMF sample preparation routine can be found in Ref. 7.

The TEM micrographs were obtained using a Jeol-1011 system whereas the DS measurements were performed using a home-made Robinson oscillator operating in the megahertz region (10–40 MHz). Susceptibility measurements (real and imaginary components) were recorded at room temperature under different external steady fields (0–4 kG). Figure 1 shows typical imaginary components of the DS of both samples (dextran and DMSA coated) recorded at  $H = 0.6$  kG. At room temperature and in the frequency range of our investigation, the susceptibility imaginary component of DMSA-coated and dextran-coated BMFs were curve fitted using two and three gaussian-shaped curves (fitting not shown), respectively.

Regarding the field dependence of the DS peak positions (see Fig. 1), the symbols in Fig. 2 represent the data (peak frequency versus applied steady magnetic field) obtained from the dextran-coated sample (circles) and from the DMSA-coated sample (squares). The  $f_p$  vs  $H$  data shown in Fig. 2 correspond to the lowest-frequency susceptibility peak (left-hand-side feature). The vertical error bars in Fig. 2 are on the order of the symbol (circles and squares) sizes.

The particle size histograms, obtained from the TEM micrographs, are shown in Fig. 3 for the dextran- (left panel) and for the DMSA-coated sample (right panel). The solid lines in Fig. 3 represent the best curve fitting of the experimental data using the log-normal distribution function.<sup>8</sup>

<sup>a)</sup>Author to whom correspondence should be addressed; FAX: (+55) 61-2723151/61-2736655; electronic mail: pcmor@unb.br



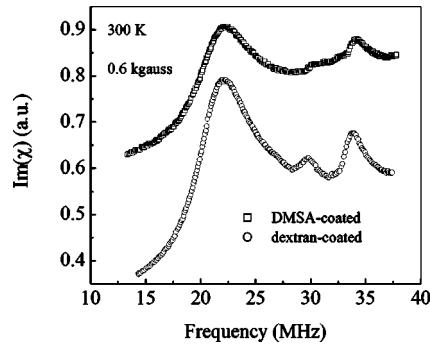


FIG. 1. Typical room-temperature imaginary component of the susceptibility of the dextran-coated sample (circles) and the DMSA-coated sample (squares), under an external steady field of 0.6 kG.

The first aspect regarding the room-temperature susceptibility data shown in Fig. 1 is the multi-peak structure related to both BMF samples. The same BMF samples have been frozen down to 77 K, under zero-field condition, in order to perform the DS measurements. The low-temperature susceptibility data of the zero-field-frozen BMF samples allowed identification of only one peak in the imaginary component of the susceptibility curves. This single peak (imaginary component of the susceptibility curve) observed in both BMF samples at 77 K is more likely related to the lowest-frequency susceptibility peak (left-hand-side feature) observed at room temperature. We argue that at room temperature and under zero external field most of the magnetic units in suspension in the magnetic fluid samples are composed of isolated nanoparticles. By freezing the samples under zero-field condition the isolated nanoparticles will be trapped in the solid matrix. However, application of an external field, even weak fields, induces particle-particle coupling in nanoparticle-based arrays. In support of this picture, monomers and dimers have been identified through static magnetic birefringence measurements<sup>9–11</sup> and magnetic-resonance experiments.<sup>12</sup> Furthermore, two types of dimer structures have been identified, namely, coherent and fanning, being the fanning configuration more likely than the coherent one.<sup>9,10</sup> Fanning and coherent modes represent the lowest energy configurations of a dimer structure; the fanning showing lower total energy (Zeeman plus magnetostatic) than the coherent one.<sup>9</sup> It has been observed that the magnetic permeability of the fanning configuration peaks at higher fields than the coherent configuration.<sup>11</sup> Therefore, based on the birefringence and resonance experiments, the structures observed in the right-hand side (higher-frequency values) of the susceptibility curves shown in Fig. 1 can be associated with dimers. Indeed, concerning the peaks observed in Fig. 1, the highest-frequency peak (more intense than the middle-frequency peak) is likely related to the fanning configuration whereas the middle-frequency peak is likely related to the coherent configuration.

The dynamical susceptibility associated with the nanoparticle system follows the usual Debye form,  $\chi(\omega) = \chi_0(1 - i\omega\tau)^{-1}$ , with the Néel relaxation described by  $\tau = \tau_0 \exp(\nu/kT)$ , where  $\tau_0$  is the relaxation time of the nanoparticle's magnetic moment (typically  $10^{-9}$  s) and  $\nu = KV$  ( $K$  is the magnetocrystalline anisotropy and  $V$  the nanoparticle

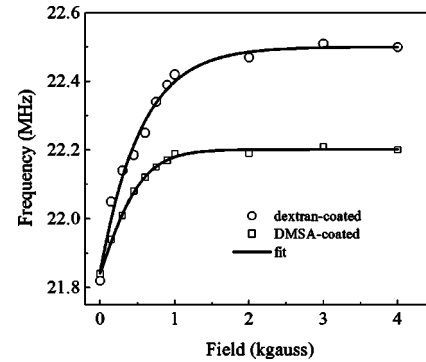


FIG. 2. Field dependence of the dynamical susceptibility peak taken from the imaginary component and associated with the dextran-coated sample (circles) and the DMSA-coated sample (squares). The solid lines represent the best fit using Eq. (2).

volume). However, particle-particle interaction as well as application of an external field deforms the symmetrical double-well potential. Under the asymmetrical double-well potential the relaxation of the magnetic moment is described by  $\tau = \tau_0 \exp(\nu/kT) \text{sech}(E/2kT)$ , where  $\nu$  and  $E$  are the energy barrier height and the asymmetry parameter, respectively. Therefore, in our experiments, the imaginary component of the susceptibility curve peaks at frequencies given by  $f(V, E) = f_0 \exp(-\nu/kT) \cosh(E/2kT)$ . Whereas  $\nu$  describes the magnetocrystalline anisotropy ( $KV$ ),  $E$  is due to the interaction between the nanoparticle magnetic moment ( $m$ ) and the applied field ( $H$ ). Note that we are not including particle-particle interaction in our model picture, due to the average particle-particle distance (about 30 nm) compared to the typical particle diameter (3.1 and 5.6 nm). Regarding the polydispersity in particle volume ( $V$ ), the energy barrier height ( $\nu$ ) and the asymmetry parameter ( $E$ ) need to be described using distribution functions. The log-normal distribution function,  $P(V)$ , has been widely used to describe size polydispersity,<sup>8</sup> whereas a flat distribution function,  $G(E)$ , has been used to describe the asymmetry parameter.<sup>13</sup> Then, the field dependence of the peak frequency ( $f_p$ ) reads

$$f_p(H) = \int \int f(V, E) P(V) G(E) dE dV. \quad (1)$$

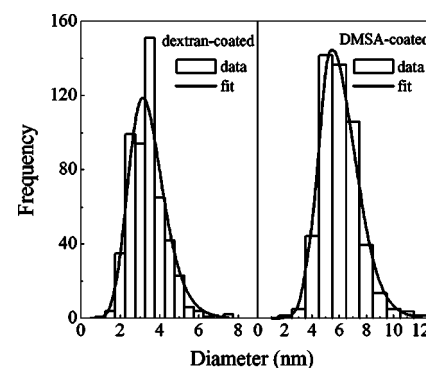


FIG. 3. Particle size histograms of the dextran-coated sample (left panel) and the DMSA-coated sample (right panel). The solid lines represent the best curve fitting of the data using the log-normal distribution function.

The nonflat distribution function  $G(E) = \text{sech}^\beta(E/2kT)$ , with  $\beta=3$ , however, has been introduced as an excellent alternative for fitting the field dependence of the DS peak frequency.<sup>14</sup> Using the nonflat description Eq. (1) is reduced to

$$f_p(H) = \int A \exp(-KV/kT) \tanh(E/2kT) P(V) dV. \quad (2)$$

The solid lines in Fig. 2 represent the best fit of the experimental data according to Eq. (2). In contrast, the use of a flat  $G(E)$  function replaces, in Eq. (2), the asymptotic  $\tanh(E/2kT)$  by the divergent  $\sinh(E/2kT)$ , not accounting for the saturation behavior observed in Fig. 2. At this point two aspects of the nonflat distribution function,  $G(E)$ , should be emphasized. First, from the mathematical point of view Eq. (2) is exactly obtained from Eq. (1), as long as  $G(E) = \text{sech}^3(E/2kT)$ . Second, from the physical point of view the nonflat distribution function,  $G(E)$ , deviates very little from the Boltzmann distribution function. In other words, the good agreement between the data and the model proposed in the present study, which uses the nonflat distribution function, indicates that the asymmetry parameter ( $E$ ) may follow a classical distribution function. Though empirical, the present approach represents a step forward as compared to the use of a flat distribution function.

The parameters obtained from the fitting of the DS data (solid lines in Fig. 2) are in excellent agreement with the data provided by the TEM micrographs. The log-normal fit shown in Fig. 3 for the dextran-coated (DMSA-coated) sample gives  $3.1 \pm 0.3$  nm ( $5.6 \pm 0.2$  nm) and  $0.26 \pm 0.02$  ( $0.22 \pm 0.01$ ) for the mean particle diameter and diameter dispersion, respectively. The particle polydispersity parameters obtained from the fitting of the TEM data were used as initial values (guess values) in the fitting procedure (least-squares fit) of the DS data using Eq. (2). The fitting of the DS data (solid lines) shown in Fig. 2 was performed with  $3.7 \pm 0.5$  nm ( $6.1 \pm 0.5$  nm) and  $0.27 \pm 0.04$  ( $0.25 \pm 0.03$ ) for the mean particle diameter and diameter dispersion of the dextran-coated (DMSA-coated) sample, respectively. Furthermore, the average anisotropy values we found from the DS analysis of the dextran-coated and DMSA-coated samples were  $(1.2 \pm 0.4) \times 10^4$  and  $(1.6 \pm 0.3) \times 10^4$  J/m<sup>3</sup>, respectively. Considering the uncertainties, the anisotropy values we found are in excellent agreement with the value reported for the anisotropy of bulk magnetite ( $1.9 \times 10^4$  J/m<sup>3</sup>).<sup>15</sup> Finally, the average magnetization obtained from the DS analysis of both samples was  $110 \pm 8$  emu/g. Though upshifted from the saturation magnetization value reported in the literature<sup>16</sup> (84 emu/g for magnetite) the fitted value still falls in the expected range. The observed difference in saturation magnetization, i.e., the value reported in the literature versus the value found from the susceptibility data may indicate the presence of a nonmagnetic surface layer in the magnetite nanoparticles. Similar investigation, namely, the field dependence of the imaginary peak susceptibility, has been reported in the literature with no model picture supporting quantitative explanation for the data.<sup>17</sup> Note that measurements available from the literature present data recorded in the range of 0 to about 1 kG. In such a low-end side of magnetic

fields a linear dependence of the peak frequency shift has been observed,<sup>17</sup> similar to the data reported in this study.

In conclusion, magnetite-based biocompatible magnetic fluid samples were investigated using room-temperature dynamical susceptibility measurements. The multipeak component observed in the susceptibility curves can be explained in terms of the presence of monomers and dimers (fanning and coherent) in the magnetic fluid samples; the dimers induced by a weak magnetic field due to the Robinson oscillator superimposed to the external steady field. We found, in addition, that the fanning configuration of the dimer is more likely to occur than the coherent one, indicating that the DMSA-coated magnetite nanoparticles built up essentially the fanning dimer whereas the dextran-coated magnetite nanoparticles form both fanning and coherent dimers. Considering the uncertainty related to the polydispersity parameters obtained from both dynamical susceptibility and transmission electron microscopy data, the present investigation highlights the capability of the susceptibility measurements in assessing the mean size and size dispersion of magnetic nanoparticles in magnetic fluid samples. In addition, the field dependence of the main susceptibility peak allows estimation of the saturation magnetization ( $110 \pm 8$  emu/g) and magnetocrystalline anisotropy ( $1.2 \pm 0.4 \times 10^4$  and  $1.6 \pm 0.3 \times 10^4$  J/m<sup>3</sup>) values associated with molecular-coated magnetite nanoparticles. Indeed, the field dependence of the main susceptibility peak has been described via a relaxation picture of the magnetic moment of an isolated nanoparticle in an asymmetric double-well potential.

## ACKNOWLEDGMENTS

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

<sup>1</sup>C. C. Berry and A. S. G. Curtis, *J. Phys. D* **36**, R198 (2003).

<sup>2</sup>T. Goetze, C. Gansau, N. Buske, M. Roeder, P. Gornert, and M. Bahr, *J. Magn. Magn. Mater.* **252**, 399 (2002).

<sup>3</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>4</sup>A. Jordan *et al.*, *Int. J. Hyperthermia* **13**, 587 (1997).

<sup>5</sup>C. W. Jung, J. M. Rogers, and E. V. Groman, *J. Magn. Magn. Mater.* **194**, 210 (1999).

<sup>6</sup>M. H. A. Guedes *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276**, 2406 (2004).

<sup>7</sup>Y. S. Kang, S. Risbud, J. F. Rabolt, and P. Stroeve, *Chem. Mater.* **8**, 2209 (1996).

<sup>8</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>9</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>10</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>11</sup>P. C. Morais, K. Skeff Neto, A. F. Bakuzis, M. F. da Silva, and N. Buske, *IEEE Trans. Magn.* **38**, 3228 (2002).

<sup>12</sup>P. C. Morais, G. R. R. Gonçalves, A. F. Bakuzis, K. Skeff Neto, and F. Pelegrini, *J. Magn. Magn. Mater.* **225**, 84 (2001).

<sup>13</sup>P. C. Morais, A. L. Tronconi, and K. Skeff Neto, *J. Appl. Phys.* **55**, 3744 (1984).

<sup>14</sup>A. F. R. Rodriguez, A. C. Oliveira, P. C. Morais, D. Rabelo, and E. C. D. Lima, *J. Appl. Phys.* **93**, 6963 (2003).

<sup>15</sup>K. P. Belov, *Phys. Usp.* **36**, 380 (1993).

<sup>16</sup>R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications* (Wiley, New York, 2000), p. 125.

<sup>17</sup>P. C. Fannin, S. W. Charles, and T. Relihan, *J. Magn. Magn. Mater.* **162**, 319 (1996).

# Magnetic Resonance Study of Zero-Field-Frozen Magnetite-Based Biocompatible Magnetic Fluid

L. B. Silveira, J. G. Santos, F. Pelegrini, C. Gansau, N. Buske, and P. C. Morais, *Member, IEEE*

**Abstract**—In this paper, magnetic resonance was used to investigate biocompatible magnetic fluid samples based on dextran-coated magnetite nanoparticles (9.4-nm average diameter). Samples containing different particle concentration ( $4.8 \times 10^{14}$  and  $2.4 \times 10^{16}$  particle/cm<sup>3</sup>) were investigated in the temperature range of 100–300 K. Analysis of the temperature dependence of the resonance linewidth ( $\Delta H_R$ ) revealed larger average particle diameter (about 13% larger) in the concentrated sample, indicating particle agglomeration. Larger particle diameter (about 17% larger) was also revealed from the analysis of the temperature dependence of the resonance field ( $H_R$ ).

**Index Terms**—Biocompatible magnetic fluid, Dextran-coated magnetite nanoparticle, magnetic fluid, magnetic resonance (MR).

## I. INTRODUCTION

OVER the last decade, magnetic resonance (MR) has emerged as a powerful experimental technique to investigate different aspects of magnetic fluids (MFs) [1]–[6]. Aqueous- [1] and hydrocarbon-based [2] MFs have been systematically studied using X-band experiments. More recently, however, the technique is attracting increasing interest as an analytical tool for monitoring *in vivo* [3] as well as *in vitro* [4] experiments using biocompatible magnetic nanostructures. Clearance of magnetic nanoparticles from the blood stream [5] and biodistribution of magnetic nanoparticles in different organs [6], after intravenous administration of biocompatible magnetic fluids (BMFs) in animals, are recent examples of the potentialities of the MR measurements. Despite the effort already devoted in developing MR as a key tool in the investigation of nanosized magnetic materials, intentionally introduced in animals, much work still needs to be done to improve the understanding of the signature of different biological processes from the MR spectra. One example is the huge accumulation of DMSA-coated magnetite nanoparticles in the mice's lungs during *in vivo* biological tests [3]. In order to contribute to bridge this gap, a dextran-coated, magnetite-based BMF sample was systematically investigated as a function of temperature and particle concentration (diluted and concentrated samples), using a commercial Bruker ESP300 spectrometer tuned around 9.418 GHz.

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

L. B. Silveira, J. G. Santos, and P. C. Morais are with Universidade de Brasília, Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, 70919-970 Brasília-DF, Brazil (e-mail: pcmor@unb.br).

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

C. Gansau and N. Buske are with Berlin Heart AG, D-12247 Berlin, Germany. Digital Object Identifier 10.1109/TMAG.2003.815539

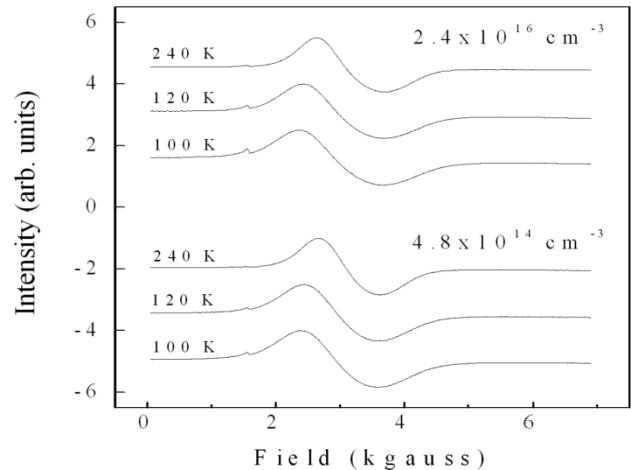


Fig. 1. Typical MR spectra recorded from samples A and B, at different temperatures.

## II. EXPERIMENTAL DATA AND DISCUSSION

The magnetic fluid sample preparation followed the standard procedure described in the literature [7], [8]. Briefly, 9.4-nm diameter (average value from transmission electron microscopy) magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles were first synthesized through chemical co-precipitation of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{+3}$  ions in alkaline aqueous medium, then surface-coated with dextran and finally suspended in aqueous solution as stable BMF samples at pH7 and salinity of 0.9% NaCl. MR spectra were recorded in the temperature range of 100–300 K for samples containing  $4.8 \times 10^{14}$  (sample A) and  $2.4 \times 10^{16}$  (sample B) particle/cm<sup>3</sup>. Note that the typical nanoparticle concentration used in the *in vivo* biological studies runs from  $10^{14}$  to  $10^{16}$  particle/cm<sup>3</sup>. In order to perform the MR experiment, the MF samples were cooled down to 100 K, under zero applied fields. The temperature was then increased from 100 to 300 K while recording the MR spectra.

Fig. 1 shows typical MR spectra of both samples, at different temperatures. Note that the spectra in Fig. 1 represent the first derivative of the resonance absorption curve. All the resonance spectra were curve fitted using one single Gaussian-shaped line, though a slight asymmetry has been observed in the second derivative of the resonance absorption curve. The temperature dependence of both the resonance linewidth ( $\Delta H_R$ ) and the resonance field ( $H_R$ ) were measured. The data shown in Figs. 2 and 3 were obtained from the two MF samples investigated (samples A and B). At this point we should observe the systematic increasing of the resonance linewidth as the particle concentration increases, in the whole range of temperature (see Fig. 2). In contrast, the resonance field ( $H_R$ ) is much less sensitive to

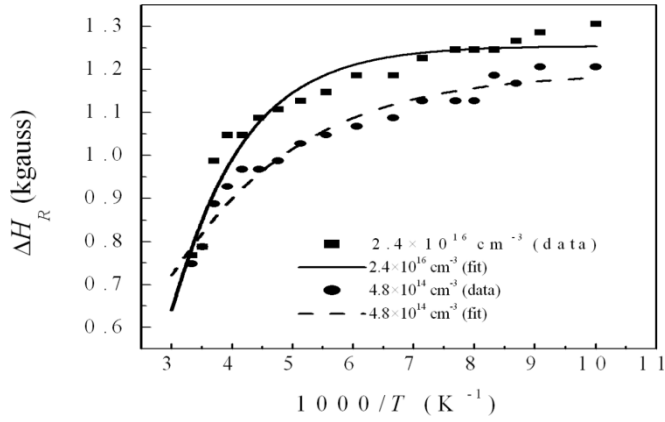


Fig. 2. Temperature dependence of the resonance linewidth of samples A (●) and B (■). Symbols represent experimental data whereas solid and dashed lines are the best curve fitting according to (1).

the particle concentration (see Fig. 3), though a slight resonance field downshift is observed at higher temperatures as the particle concentration increases.

The temperature dependence of the resonance linewidth ( $\Delta H_R$ ) follows the typical behavior of magnetic nanoparticles dispersed in a nonmagnetic template (see points in Fig. 2). Within this picture, the resonance linewidth broadening has been described by [9]

$$\Delta H_{RB} = \Delta H_{R0} \tanh(\Delta E/2k_B T) \quad (1)$$

where  $\Delta E = K_{\text{EFF}}V$  and  $k_B$  is the Boltzmann constant.

The description of  $\Delta H_{R0} = 5g\beta Sn/d^3$  in (1) includes the g-factor ( $g$ ), the Bohr magneton ( $\beta$ ), the spin associated with each magnetic center inside the nanoparticle ( $S$ ), the number of magnetic centers per particle ( $n$ ), and the particle-particle distance ( $d$ ). Solid and dashed lines in Fig. 2 represent the best curve fitting according to (1). From the fitted values of  $K_{\text{EFF}}V/2 \times 10^4 k_B$  (0.30 K for sample A and 0.43 K for sample B) and considering the effective magnetocrystalline anisotropy density of bulk magnetite  $K_{\text{EFF}} = 1.9 \times 10^5$  erg/cm<sup>3</sup>, the average particle diameter estimated from the MR data are 9.4–10.6 nm for samples A and B, respectively. These values can be compared with the particle diameter (9.4 nm) obtained from the transmission electron microscopy (TEM) data. The value obtained from MR using sample A (9.4 nm) matches the value obtained from TEM. However, the value obtained using sample B (10.6 nm) is about 13% larger than the value obtained from the TEM data (9.4 nm). As will be evident from the analysis of the  $H_R$  versus  $T$  data (see Fig. 3), particle agglomeration, due to higher particle concentration in sample B ( $2.4 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>), may account for the increase in the average diameter as obtained from the MR data.

To explain the temperature dependence of the resonance field (see points in Fig. 3), the resonance frequency  $\omega_R$ , i.e., the Larmor precession frequency of the nanoparticle magnetic moment in the presence of an effective magnetic field ( $H_{\text{EFF}}$ ) is written as  $\omega_R = \gamma H_{\text{EFF}}$ , where  $\gamma$  is the gyromagnetic ratio. The effective magnetic field may be well described as a result of three main components, namely, the external sweeping field ( $H_E$ ), the demagnetizing field ( $H_D$ ), and the anisotropy field

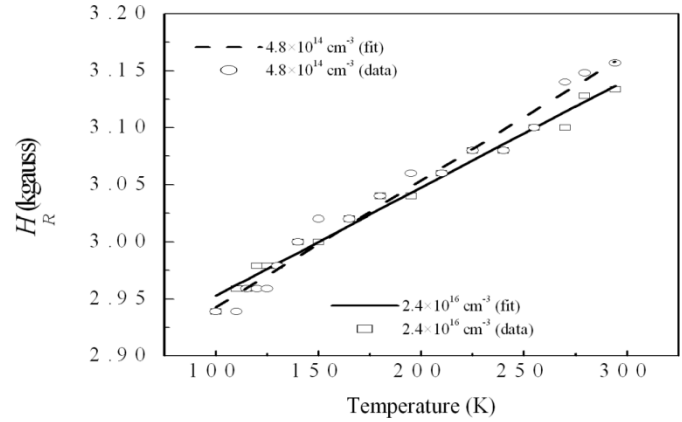


Fig. 3. Temperature dependence of the resonance field of samples A (○) and B (□). Symbols represent experimental data whereas solid and dashed lines are the best curve fitting according to (2).

( $H_A$ ). At the resonance condition  $H_E$  matches the resonance field  $H_R$ . The resonance field is given by [10]

$$H_R = \omega_R/\gamma - H_D - H_A. \quad (2)$$

The temperature dependence of the resonance field in (2) is mainly associated to the last term on the right-hand side ( $H_A$ ), through its dependence upon the effective magnetocrystalline anisotropy density ( $K_{\text{EFF}}$ ). The anisotropy field in spherical magnetite nanoparticles is given by  $H_A = 2K_{\text{EFF}}/M_S$ , where  $M_S$  is the saturation magnetization. In magnetic nanoparticles the effective anisotropy energy density has both bulk ( $K_B$ ) and surface ( $K_S$ ) components, i.e.,  $K_{\text{EFF}} = K_B + K_S$ . The surface component is related to the surface-to-volume ratio  $K_S = (6/D)k_S$ , where  $D$  is the nanoparticle diameter and  $k_S$  is the surface anisotropy [11]. In general,  $K_{\text{EFF}}$  and  $M_S$  are both temperature dependent. However, considering that our data were taken far below the Curie point for bulk magnetite (850 K),  $M_S$  could be taken as approximately flat (470 Gauss). Therefore, the temperature dependence of the anisotropy field would follow mainly the temperature dependence of the effective magnetic anisotropy. Similar to previous results [12], points in Fig. 3 show a linear relationship between  $H_R$  and  $T$ . In other words, the effective magnetic anisotropy would be empirically represented by  $K_{\text{EFF}} = K_0 + k_{\text{EFF}}T$ .  $K_0$  is a constant and  $k_{\text{EFF}}$  is a size-dependent coefficient, expressed in units of erg/cm<sup>3</sup> × K. Straight lines in Fig. 3 represent the best fit of the data using the empirical relation  $H_R = B + AT$ , where  $A = 2k_{\text{EFF}}/M_S$  is the slope and  $B = (\omega_R/\gamma - 2K_0/M_S - H_D)$  the intercept constant. Comparing the empirical relation  $K_{\text{EFF}} = K_0 + k_{\text{EFF}}T$  with  $K_{\text{EFF}} = K_B + K_S$  one identifies  $K_0$  with  $K_B$  and  $k_{\text{EFF}}T$  with  $(6/D)k_S$ . At this point we argue that  $k_{\text{EFF}}$  is directly proportional to  $(6/D)$ . From the fitted values of  $A = 2k_{\text{EFF}}/M_S$  (1.11 Gauss/K for sample A and 0.95 Gauss/K for sample B) the particle diameter ratio (sample B over sample A) is 1.17. Therefore, from the  $H_R$  versus  $T$  data, the average particle diameter in sample B is about 17% larger than the average particle diameter in sample A. The fitted values of the intercept constant  $B$  ( $2832 \pm 8$  Gauss for sample A and  $2858 \pm 6$  Gauss for sample B), however, are the same for both samples within the experimental error.

### III. CONCLUSION

The temperature dependence of the resonance linewidth and resonance field was investigated in biocompatible magnetic fluid samples containing different particle concentrations ( $4.8 \times 10^{14}$  and  $2.4 \times 10^{16}$  particle/cm<sup>3</sup>). The resonance data fit nicely with the picture of dispersed magnetite nanoparticles in a nonmagnetic matrix, as described in [9]. The average particle diameter, obtained from the fitting of the data, indicate that particle agglomeration occurs in the case of the concentrated sample. In contrast, the average particle diameter obtained from the fit of the diluted sample is in excellent agreement with the particle diameter obtained from the transmission electron microscopy data. Finally, it was observed that the resonance linewidth is more sensitive to particle concentration changes than the resonance field. This information is extremely important in the analysis of MR spectra obtained from biological tissues after injection of biocompatible magnetic fluids in animals, once linewidth broadening scales with nanoparticle agglomeration.

### REFERENCES

- [1] A. L. Tronconi, P. C. Morais, F. Pelegrini, and F. A. Tourinho, "Electron paramagnetic resonance study of ionic water-based manganese ferrite ferrofluids," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 122, pp. 90–92, 1993.
- [2] P. C. Morais, G. R. R. Gonçalves, K. Skeff Neto, F. Pelegrini, and N. Buske, "Study of particle-particle interaction in magnetic fluids using magnetic resonance," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 38, pp. 3225–3227, Sept. 2002.
- [3] S. B. Chaves, L. M. Lacava, Z. G. M. Lacava, O. Silva, F. Pelegrini, N. Buske, C. Gansau, P. C. Morais, and R. B. Azevedo, "Light microscopy and magnetic resonance characterization of a DMSA-coated magnetic fluid in mice," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 38, pp. 3231–3233, Sept. 2002.
- [4] C. Wilhelm, F. Gazeau, and J. C. Bacri, "Magnetophoresis and ferromagnetic resonance of magnetically labeled cells," *Eur. Biophys. J.*, vol. 31, pp. 118–125, 2002.
- [5] L. M. Lacava, Z. G. M. Lacava, M. F. Da Silva, O. Silva, S. B. Chaves, R. B. Azevedo, F. Pelegrini, C. Gansau, N. Buske, D. Sabolovic, and P. C. Morais, "Magnetic resonance of a dextran-coated magnetic fluid intravenously administered in mice," *Biophys. J.*, vol. 80, pp. 2483–2486, 2001.
- [6] L. M. Lacava, Z. G. M. Lacava, R. B. Azevedo, S. B. Chaves, V. A. P. Garcia, O. Silva, F. Pelegrini, N. Buske, C. Gansau, M. F. Da Silva, and P. C. Morais, "Use of magnetic resonance to study biodistribution of dextran-coated magnetic fluid intravenously administered in mice," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 252, pp. 367–369, 2002.
- [7] T. Goetze, C. Gansau, N. Buske, M. Roeder, P. Gönert, and M. Bahr, "Biocompatible magnetic core/shell nanoparticles," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 252, pp. 399–402, 2002.
- [8] C. Gansau, N. Buske, C. Gross, and W. Weitschies, "Novel biocompatible magnetic fluids," *Eur. Cells Mater.*, vol. 3, pp. 158–159, 2002.
- [9] P. C. Morais, M. C. L. Lara, and K. Skeff Neto, "Electron spin resonance in superparamagnetic particles dispersed in a nonmagnetic matrix," *Phil. Mag. Lett.*, vol. 55, pp. 181–183, 1987.
- [10] P. C. Morais, E. C. D. Lima, D. Rabelo, A. C. Reis, and F. Pelegrini, "Magnetic resonance of magnetite nanoparticles dispersed in mesoporous copolymer matrix," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 36, pp. 3038–3040, Sept. 2000.
- [11] F. Bodker, S. Morup, and S. Linderoth, "Surface effects in metallic iron nanoparticles," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, pp. 282–285, 1994.
- [12] G. R. R. Gonçalves, A. R. Pereira, A. F. Bakuzis, K. Skeff Neto, F. Pelegrini, and P. C. Morais, "Magnetic resonance of zinc- and copper-ferrite ionic magnetic fluids: Temperature effects," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 226–230, pp. 1896–1898, 2001.

# Dynamic Susceptibility Investigation of Magnetite-Based Biocompatible Magnetic Fluids

J. G. Santos, L. B. Silveira, A. C. Oliveira, and P. C. Morais, *Member, IEEE*

**Abstract**—In this study, dynamic susceptibility was used to investigate magnetite nanoparticles surface-coated with dextran and dimercaptosuccinic acid and dispersed as biocompatible magnetic fluids. Transmission electron microscopy data have been used to support the analysis carried out with the susceptibility data. The field dependence of the peak position of the imaginary component of the dynamical susceptibility was analyzed within the picture of an asymmetric double well potential for the relaxation of the magnetic moment associated to the magnetite nanoparticle. The size-dependence of the magnetic susceptibility was taken into account in the data analysis. Nanoparticle-size parameters obtained from the analysis of the susceptibility data of the two samples (3.7 and 6.1 nm) are in very good agreement with the values obtained from the fitting of the electron microscopy data (3.1 and 5.6 nm).

**Index Terms**—Biocompatible magnetic fluid, dynamic susceptibility, magnetite nanoparticle.

## I. INTRODUCTION

IN RECENT years, the design and synthesis of surface-coated biocompatible magnetic nanoparticles have attracted intense interest, with special emphasis on their applications in biomedicine [1]. Among others, magnetic metal-oxide nanoparticles have been conveniently synthesized using chemical coprecipitation reactions either in aqueous solution [2] or in polymeric template [3]. Magnetic nanoparticles, surface-coated with molecular layers or dispersed in polymeric templates, have been successfully used in a wide variety of technologies, as for instance in cell sorting devices [4]. This paper reports on magnetic investigation of dimercaptosuccinic acid (DMSA) and dextran-coated magnetite-based biocompatible magnetic fluids (BMFs) using dynamical susceptibility (DS) measurements. Here, special emphasis is on the field ( $H$ ) dependence of the peak frequency ( $f_p$ ), due to their influence on the magnetohyperthermia therapy [5]. Discussion of the DS data of both samples will be focused on the parameters obtained from the fitting of the field dependence of the peak frequency in comparison with the standard magnetite parameters and the size dispersity obtained from the transmission electron microscopy (TEM) data.

## II. EXPERIMENTAL DATA AND DISCUSSION

The two biocompatible magnetic fluids used in this study are based on magnetite nanoparticles surface-coated with dextran

Manuscript received October 14, 2003. This work was supported in part by the Brazilian agencies CNPq, FINEP/CTPETRO, and FINATEC.

The authors are with the University of Brasília, Institute of Physics, Applied Physics, 70919-970 Brasília-DF, Brazil (e-mail: judes@fis.unb.br; luciene@fis.unb.br; aderbal@unb.br; pcmor@unb.br).

Digital Object Identifier 10.1109/TMAG.2004.829309

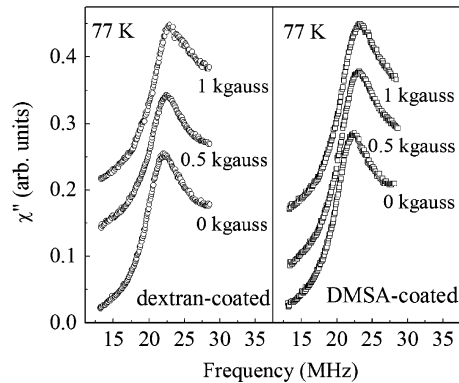


Fig. 1. Imaginary components of the susceptibility of (left panel) the dextran-coated sample and (right panel) the DMSA-coated sample.

and DMSA. The samples used in our experiments contain about  $5 \times 10^{16}$  particles/cm<sup>3</sup>. After precipitation in alkaline medium, magnetite nanoparticles were surface-coated to produce stable BMF samples at physiological pH and salinity. Typical sample preparation routine can be found in [6].

The TEM micrographs were recorded using a Jeol-1011 system whereas the DS measurements were performed using a home-made Robinson oscillator operating in the megahertz region (10–30 MHz). The samples were frozen in the absence of external field and the temperature was lowered down to 77 K. The zero-field-frozen procedure was realized in order to avoid, as much as possible, particle aggregation. Susceptibility data (real and imaginary components) were taken at different external fields (0–4 kG). Fig. 1 shows typical imaginary components of the DS of both samples (dextran-coated and DMSA-coated) recorded at different steady fields (0, 0.5, and 1 kG). The imaginary component of the DS curve was curve fitted for one peak in the frequency range of our investigation. Regarding the field dependence of the DS peak position full symbols in Fig. 2 represent the data obtained from the dextran-coated sample (solid circle) and from the DMSA-coated sample (solid square), respectively. The particle size histograms, obtained from the TEM micrographs, are shown in Fig. 3 for the dextran-coated sample (left panel) and for the DMSA-coated sample (right panel). Solid lines in Fig. 3 represent the best curve fitting of the experimental data using the lognormal distribution function [7].

The dynamical susceptibility associated to the nanoparticle system follows the usual Debye form,  $\chi(\omega) = \chi_0(1 - i\omega\tau)^{-1}$ , with the Néel relaxation,  $\tau = \tau_0 \exp(\nu/kT)$ , where  $\tau_0$  is the typical relaxation time of the nanoparticle's magnetic moment, of the order of  $10^{-9}$  s. However, application of



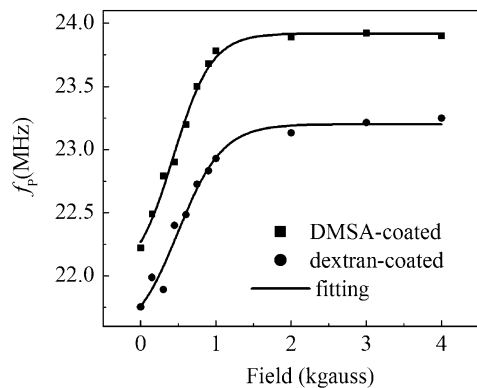


Fig. 2. Field dependence of the dynamical susceptibility peak taken from the imaginary component associated to the dextran-coated sample (solid circle) and the DMSA-coated sample (solid square). Solid lines represent the best fit using (2).

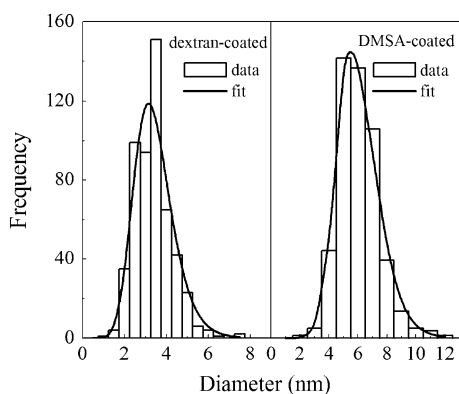


Fig. 3. Particle size histograms of the dextran-coated sample (left panel) and the DMSA-coated sample (right panel). Solid lines represent the best curve fitting of the data using the lognormal distribution function.

an external field deforms the symmetrical double well potential. Particle aggregation is also expected to deform the symmetrical double well potential. Under the asymmetrical double well potential the relaxation of the magnetic moment is described by  $\tau = \tau_0 \exp(\nu/kT) \text{sech}(E/2kT)$ , where  $\nu$  and  $E$  are the energy barrier height and the asymmetry parameter, respectively. Therefore, in our experiments, the imaginary component of the susceptibility curve peaks at frequencies given by  $f(V, E) = f_0 \exp(-\nu/kT) \cosh(E/2kT)$ . Whereas  $\nu$  describes the magnetocrystalline anisotropy ( $KV$ ),  $E$  is due to the interaction between the nanoparticle magnetic moment ( $m$ ) and the applied field ( $H$ ). Regarding the polydispersity in particle volume ( $V$ ), the energy barrier height ( $\nu$ ) and the asymmetry parameter ( $E$ ) need to be described using distribution functions. The lognormal distribution function  $P(V)$  has been widely used to describe size polydispersity [7], while a flat distribution function,  $G(E)$ , has been used to describe the asymmetry parameter [8]. Then, the field dependence of the peak frequency ( $f_p$ ) reads

$$f_P(H) = \iint f(V, E) P(V) G(E) dE dV. \quad (1)$$

The nonflat distribution  $G(E) = \text{sech}^\beta(E/2kT)$ , with  $\beta = 3$ , however, has been proved to be an excellent choice for fitting

the field-dependence of the DS peak frequency [9]. Using the nonflat description (1) is reduced to

$$f_P(H) = \int A \exp(-KV/kT) \tanh(E/2kT) P(V) dV. \quad (2)$$

Solid lines in Fig. 2 represent the best fit of the experimental data according to (2). In contrast, the use of a flat  $G(E)$  function replaces, in (2), the asymptotic  $\tanh(E/2kT)$  by the divergent  $\sinh(E/2kT)$ , not accounting for the saturation behavior observed in Fig. 2. At this point, two aspects of the nonflat distribution function,  $G(E)$ , should be emphasized. First, from the mathematical point of view (2) is exactly obtained from (1), as long as  $G(E) = \text{sech}^3(E/2kT)$ . Second, from the physical point of view the nonflat distribution function,  $G(E)$ , deviates very little from the Boltzmann distribution function, under the condition of our experiments. In other words, the good agreement between the data and the model proposed in the present study, which uses the nonflat distribution function, indicates that the asymmetry parameter ( $E$ ) may follow a classical distribution function. Though empirical, the present approach represents a step forward as compared to the use of a flat distribution function.

Parameters obtained from the fitting of the DS data (solid lines in Fig. 2) are in excellent agreement with data provided by the TEM micrographs. The lognormal fit shown in Fig. 3 for the dextran-coated (DMSA-coated) sample gives  $3.1 \pm 0.3$  nm ( $5.6 \pm 0.2$  nm) and  $0.26 \pm 0.02$  ( $0.22 \pm 0.01$ ) for the mean particle diameter and diameter dispersion, respectively. The particle polydispersity parameters obtained from the fitting of the TEM data were used as initial values (guess values) in the fitting procedure (least squares fit) of the DS data using (2). The fitting of the DS data (solid lines) shown in Fig. 2 were performed with  $3.7 \pm 0.5$  nm ( $6.1 \pm 0.5$  nm) and  $0.27 \pm 0.04$  ( $0.25 \pm 0.03$ ) for the mean particle diameter and diameter dispersion of the dextran-coated (DMSA-coated) sample, respectively. Further, the average anisotropy value we found from the DS analysis of the dextran-coated and DMSA-coated samples were  $(1.2 \pm 0.4) \times 10^4$  and  $(1.6 \pm 0.3) \times 10^4$  J/m<sup>3</sup>, respectively. Considering the uncertainties, the anisotropy values we found are in excellent agreement with the value reported for the anisotropy of bulk magnetite ( $1.9 \times 10^4$  J/m<sup>3</sup>) [10]. Finally, the average magnetization obtained from the DS analysis of both samples was  $110 \pm 8$  emu/g. Though upshifted from the saturation magnetization value reported in the literature (84 emu/g for magnetite nanoparticles), the fitted value still fall in the expected range. The observed difference in saturation magnetization, i.e., the value reported in the literature versus the value found from the susceptibility data may indicate the presence of a nonmagnetic surface layer in the magnetite nanoparticles. Note that similar investigation, namely, the field-dependence of the imaginary peak susceptibility, has been reported in the literature with no model picture supporting quantitative explanation for the data [11]. Interesting to note that measurements available from the literature present data recorded in the range of 0 to about 1 kG. In such a low-end side of magnetic fields a linear dependence of the peak frequency shift has been observed [11], similar to the data reported in this study. More detailed investigations of such

magnetic structures, using different magnetic nanoparticles immersed in polymeric templates as well as dispersed as magnetic fluids having different molecular-coating layers, are presently in progress and will be published in the near future.

### III. CONCLUSION

Magnetite-based biocompatible magnetic fluid samples, zero-field-frozen at 77 K, were investigated using dynamical susceptibility measurements. Considering the uncertainty related to the polydispersity parameters obtained from both dynamical susceptibility and transmission electron microscopy data, the present investigation highlights the capability of the susceptibility measurements in assessing the mean size and size dispersion of magnetic nanoparticles in magnetic fluid samples. In addition, the field dependence of the susceptibility peak allows estimation of the saturation magnetization ( $110 \pm 8$  emu/g) and magnetocrystalline anisotropy ( $1.2 \pm 0.4 \times 10^4$  and  $1.6 \pm 0.3 \times 10^4$  J/m<sup>3</sup>) values associated to magnetite nanoparticles. Indeed, the field dependence of the peak susceptibility has been described via a relaxation picture of the magnetic moment in an asymmetric double-well potential.

### REFERENCES

- [1] C. C. Berry and A. S. G. Curtis, "Functionalization of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine," *J. Phys. D, Appl. Phys.*, vol. 36, pp. R198–R206, 2003.
- [2] P. C. Morais, V. K. Garg, A. C. Oliveira, L. P. Silva, R. B. Azevedo, A. M. L. Silva, and E. C. D. Lima, "Synthesis and characterization of size-controlled cobalt-ferrite-based ionic ferrofluids," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 225, pp. 37–40, 2001.
- [3] D. Rabelo, E. C. D. Lima, A. C. Reis, W. C. Nunes, M. A. Novak, V. K. Garg, A. C. Oliveira, and P. C. Morais, "Preparation of magnetite nanoparticles in mesoporous copolymer template," *Nano. Lett.*, vol. 1, pp. 105–108, 2001.
- [4] L. R. Moore, M. Zborowki, L. Sun, and J. J. Chalmers, "Lymphocyte fractionation using immunomagnetic colloid and a dipole magnet flow cell sorter," *J. Biochem. Biophys. Meth.*, vol. 37, pp. 11–33, 1998.
- [5] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fahling, J. Krause, W. Wlodarczyk, B. Sander, T. Vogl, and R. Felix, "Effects of magnetic fluid hyperthermia (MFH) on C3H mammary carcinoma in vivo," *Int. J. Hyperthermia*, vol. 13, pp. 587–605, 1997.
- [6] T. Goetze, C. Gansau, N. Buske, M. Roeder, P. Gornert, and M. Bahr, "Biocompatible core/shell nanoparticles," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 252, pp. 399–402, 2002.
- [7] B. Payet, D. Vincent, L. Delaunay, and G. Noyel, "Influence of particle size distribution on the initial susceptibility of magnetic fluids in the Brown relaxation range," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 186, pp. 168–174, 1998.
- [8] P. C. Morais, A. L. Tronconi, and K. S. Neto, "Electron paramagnetic resonance linewidth of superparamagnetic particles," *J. Appl. Phys.*, vol. 55, pp. 3744–3746, 1984.
- [9] A. F. R. Rodriguez, A. C. Oliveira, P. C. Morais, D. Rabelo, and E. C. D. Lima, "Study of magnetic susceptibility of magnetite nanoparticles," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, pp. 6963–6965, 2003.
- [10] K. P. Belov, "Electronic processes in magnetite (magnetite mysteries)," *Sov. Phys. Usp.*, vol. 36, pp. 380–388, 1993.
- [11] P. C. Fannin, S. W. Charles, and T. Relihan, "A study of the effect of an external magnetic field on the resonant frequency of magnetic fluids," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 162, pp. 319–326, 1996.



## Use of the photoacoustic spectroscopy in the investigation of biocompatible magnetic fluids

J.G. Santos, L.B. Silveira, A.C. Oliveira and P.C. Morais

*Universidade de Brasília, Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, 70919-970, Brasília-DF, Brazil*

**Abstract.** In this study photoacoustic (PA) spectroscopy was used to investigate biocompatible magnetic fluids (BMFs). The observed spectral features, in the 0.3 to 1.0  $\mu\text{m}$  wavelength region, are discussed in terms of three distinct bands (L, S, and C). Band-L, in the spectral range of 0.65 to 0.86  $\mu\text{m}$ , is related to the characteristic coating layer of the magnetic nanoparticle. Band-S, occurring around 0.50  $\mu\text{m}$ , is related to the metal-polyoxy-hydroxy surface layer built up at the surface during the nanoparticle synthesis. Band-C (0.36 to 0.43  $\mu\text{m}$ ) is associated to the optical absorption of the semiconductor magnetic nanoparticle. Features in band-L and band-S are discussed in terms of surface grafting coefficient of the dextran and DMSA surface-coating agents. Distinct  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles (average diameters of 3.1 and 5.6 nm) are used as core materials and display the nanoparticle size effect.

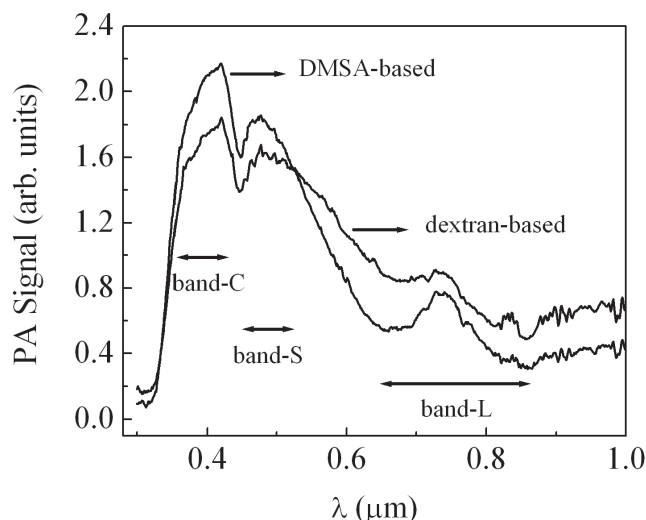
### 1. INTRODUCTION

In recent years the design and synthesis of biocompatible magnetic fluids (BMFs) has attracted intense interest, with special emphasis on their applications in cell sorting, contrast agents for magnetic resonance imaging, and diagnosis and cancer therapy, among others [1]. In this study we report on the room-temperature investigation of dextran and DMSA-coated (Dimercaptosuccinic acid-coated) magnetite-based BMFs using Photoacoustic Spectroscopy (PAS). Our investigation of the two BMF samples using PAS is supported by transmission electron microscopy (TEM) data. Several techniques, such as magnetic resonance [2,3] and Raman spectroscopy [4,5] have been recently used in the investigation of the magnetic fluid properties. However, the increasing range of applications of BMFs requires more detailed investigation of their properties, especially those related to the molecular surface layer around the magnetic nanoparticle. PAS is a well-established, surface-based experimental technique [6], with a wide range of applications in material science. Nevertheless, only recently PAS has been used in the investigation of MF samples [7,8]. The features in the photoacoustic (PA) spectra of the two BMF samples deposited as thin liquid films on top of inert substrates will be used to draw conclusion about the suspend magnetic nanoparticles and the corresponding surface coating layer.

### 2. EXPERIMENTAL DATA

Similarly to the standard procedure described in the literature [9] two preparations containing dextran-coated and DMSA-coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles, with mean diameter values (core sizes) of 3.1 and 5.6 nm, respectively, were used to produce stable BMF samples. The particle size histograms of the magnetite nanoparticles used to produce the two BMF samples were obtained from the TEM micrographs recorded from a Jeol-1011 system. The BMF samples, containing about  $5 \times 10^{16}$  particle/ $\text{cm}^3$ , were stabilized around pH7 and salinity of 0.9% NaCl. The PA spectra were recorded

from the two BMF samples prepared as a thin film on top of a polished quartz substrate. Following the standard experimental setup the BMF samples were enclosed in a sealed, high-performance, PA cell at atmospheric pressure, coupled to a sensitive microphone. The light from a 150 watts Xe lamp was dispersed by a 0.22 m double monochromator (Spex model 1680) and used as the variable wavelength light source. The light was chopped at a frequency of a few hertz, to improve the signal-to-noise ratio. For the two samples investigated, several PA features were observed in the wavelength range of 0.3 to 1  $\mu\text{m}$ , as shown in Fig. 1.



**Figure 1.** Photoacoustic spectra of the two BMF samples (dextran-coated and DMSA-coated) based on  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles, in the 0.3-1.0  $\mu\text{m}$  range.

### 3. DISCUSSION

The particle size data, obtained from TEM, were fitted using the lognormal distribution function, as described in the literature [10]. The fitted average diameter of the magnetite nanoparticles for the dextran-coated and DMSA-coated BMF samples were  $3.1 \pm 0.3$  nm and  $5.6 \pm 0.2$  nm, respectively. As previously discussed [7,8] the data shown in Fig. 1 can be analyzed in terms of three distinct bands (band-C, band-S, and band-L), in the wavelength range of our investigation (0.3 to 1.0  $\mu\text{m}$ ). An intense band (band-C) was observed in the range of 0.36 to 0.43  $\mu\text{m}$  in the two BMF samples. A less intense structure (band-S) was observed around 0.50  $\mu\text{m}$ , which is about the same intensity for both BMF samples. Finally, in the 0.65 to 0.86  $\mu\text{m}$  region a complex structure (band-L), very much similar in the two BMF samples investigated (dextran-coated and DMSA-coated), was observed.

Differences and similarities of the features occurring in bands L, S, and C will be discussed as follows. Except for the relative intensities band-L shows about the same features in all surface-coated magnetite-based MF samples we have investigated so far, including samples coated with organic molecules as different as oleic acid, citric acid, and oleoylsarcosine (data not shown). We argue that such similarities have to do with the common functional group (carboxyl-group) used to bind the organic-based molecules at the nanoparticle surface. Therefore, band-L is related to the characteristics of the BMF stabilizing coating layer. Differences observed in the band-L, as far as the PA signal intensity is concerned, has been interpreted as differences in the surface grafting coefficient associated to the particular molecular coating agent used. Analysis of the PA spectra in Fig. 1 shows that the band-L features around 0.74  $\mu\text{m}$  are more intense (peak-to-valley ratio) in the DMSA-based

BMF sample containing 5.6 nm Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles than in the dextran-coated BMF sample containing 3.1 nm Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. This finding indicates that the DMSA-coating process was more efficient for the 5.6 nm nanoparticles than the dextran-coating was for the 3.1 nm nanoparticles. Band-S, on the other hand, has been related to the metal-poly-oxy-hydroxy surface layer built up at the ferrite-based nanoparticle surface, which is particularly enriched by hydroxyl groups [11]. The strong peak around 0.5 μm, observed in ionic MF samples [12], indicates the expected high surface hydroxyl group grafting coefficient. The lower surface-grafting coefficient associated to hydroxyl groups in surface-coated MF samples are in very good agreement with the relative reduction of the PA signal intensity of the main feature in band-S. In particular, the absence of the main PA peak around 0.5 μm in the oleoylsarcosine-coated magnetite-based MF sample indicates the relative highest grafting coefficient of oleoylsarcosine in comparison to other surface-coated MF samples (data not shown). In support to the relative intensities observed in the band-L region, analysis of the PA spectra in Fig. 1 reveal the corresponding reduction of the band-S signal (relative intensities) of the DMSA-coated BMF sample in comparison to the dextran-coated BMF sample. As it should be expected, the grafting coefficient associated to the coating layer (band-L) increases as the grafting coefficient associated to the hydroxyl-related layer (band-S) reduces. At this point it is important to mention that the features observed in both band-L and band-S are more likely related to d-d transitions between T<sub>1g</sub> ↔ A<sub>2g</sub> (band-S) and T<sub>2g</sub> ↔ A<sub>2g</sub> (band-L) levels.

Whereas band-L and band-S have been respectively ascribed to the stabilizing coating layer and the nanoparticle surface layer, band-C is related to the absorption of the incident light by the core nanoparticle. At this point we should mention that the PA signal scales with the optical absorption coefficient and, under low optical excitation intensities, the PA signal scales linearly with the optical absorption coefficient. Further, the optical absorption edge of most bulk ferrite-based crystals is in the range of 0.3 to 0.4 μm [13]. At this point it is important to mention that a semiconductor quantum dot model has been successfully used to explain the charge-discharge mechanism as well as the stability of aqueous colloids based on ferrite nanoparticles [14]. Therefore, the main feature of band-C in the PA spectra shown in Fig. 1, particularly the sharp drop of the PA signal at decreasing wavelength, is a signature of the optical processes near the semiconductor absorption edge. It should be observed from Fig. 1 that band-C peaks at wavelength slightly shorter for the dextran-coated BMF sample than for the DMSA-coated BMF sample. Such result reflects the slightly higher energy absorption edge for the dextran-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. Such energy upshift of band-C in the dextran-coated BMF sample in comparison with the DMSA-coated BMF sample can be explained by the increasing of the effective band-gap due to the stronger quantum confinement in the dextran-coated magnetite nanoparticles, as a result of the smaller particle size (3.1 nm diameter).

#### 4. CONCLUSION

In conclusion, the photoacoustic (PA) spectroscopy has been successfully used to investigate dextran-coated and DMSA-coated magnetite-based biocompatible magnetic fluid samples containing nanoparticles with distinct core sizes (3.1 nm and 5.6 nm in diameter). The photoacoustic spectra were used to draw conclusions about the degree of the molecular surface-coating using dextran or DMSA. The PA signal intensity in the band-L region reveals that the 5.6 nm magnetite nanoparticles is more effectively coated with DMSA molecules than the 3.1 nm magnetite nanoparticles is surface-coated with dextran. The PA signal in the band-S region supports the efficiency of the magnetite surface-coating with DMSA. Finally, the difference in the photoacoustic signal observed in the band-C region indicates the stronger quantum confinement effect in the 3.1 nm nanoparticles compared to the 5.6 nm nanoparticles.

#### Acknowledgments

The authors acknowledge the Brazilian agencies FINATEC and CNPq for the financial support.

**References**

- [1] Berry C.C. and Curtis A.S.G., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** (2003) R198-R206.
- [2] Tronconi A.L., Morais P.C., Pelegrini F. and Tourinho F.A., *J. Magn. Magn. Mater.* **122** (1993) 90-92.
- [3] Parekh K., Upadhyay R.V., Mehta R.V. and Srinivas D., *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 2799-2804.
- [4] Morais P.C., da Silva S.W., Soler M.A.G., Sousa M.H. and Tourinho F.A., *J. Magn. Magn. Mater.* **201** (1999) 105-109.
- [5] Weber J.E., Goni A.R., Pusiol D.J., Thomsen C., *Phys. Rev. E* **66** (2002) 021407.
- [6] Rosencwaig A. and Gersho A., *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 64-69.
- [7] Oliveira A.C., Tronconi A.L., Buske N. and Morais P.C., *J. Magn. Magn. Mater.* **252** (2002) 56-58.
- [8] Tronconi A.L., Oliveira A.C., Lima E.C.D. and Morais P.C., *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276** (2004) 2335-2336.
- [9] Goetze T., Gansau C., Buske N., Roeder M., Görnert P. and Bahr M., *J. Magn. Magn. Mater.* **252** (2002) 399-402.
- [10] Lacava B.M., Azevedo R.B., Silva L.P., Lacava Z.G.M., Skeff Neto K., Buske N., Bakuzis A.F. and Morais P.C., *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 1876-1878.
- [11] Morais P.C., da Silva S.W., Soler M.A.G. and Buske N., *Biomol. Eng.* **17** (2001) 41-49.
- [12] Morais P.C., Tronconi A.L. and Oliveira A.C., *Eur. Cells and Mater.* **3** (S2) (2002) 19-21.
- [13] Chiang Y.-M., Birnie III D. and Kingery W.D., *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering* (John Wiley, New York, 1997) pp. 101-184.
- [14] Fanyao Q. and Morais P.C., *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 5232-5236.

The effect of the particle concentration in biocompatible magnetic fluids: A dynamical susceptibility investigation

P.C. Morais\*, J.G. Santos, L.B. Silveira, A.C. Oliveira

Universidade de Brasília, Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, 70919-970, Brasília-DF, Brazil

Abstract

Room-temperature measurements of the susceptibility imaginary component of magnetic nanoparticles in biocompatible magnetic fluids have been carried out in this study. We investigated the susceptibility peak position of surface-coated magnetic nanoparticles as a function of the particle concentration in the range of  $10^{14}$  to  $10^{16}$  particle/cm<sup>3</sup>. Magnetite nanoparticles were surface-coated with dextran and dimercaptosuccinic acid before peptization as biocompatible magnetic fluids. Analyzes of the susceptibility imaginary curves, in the limit of zero external fields, include both the particle size polydispersity profile and particle-particle interaction.

Keywords: biocompatible magnetic fluids, magnetic measurements, dynamical susceptibility

\*Corresponding author: Fax/Phone: (+55) 61-2723151/(+55) 61-2736655, E-mail: [pcmor@unb.br](mailto:pcmor@unb.br) (P.C. Morais)

## 1. Introduction

In recent years the design and synthesis of biocompatible magnetic fluids has attracted intense interest, with special emphasis on their applications in biomedicine [1,2]. This study reports on magnetic investigation of dextran-coated and dimercaptosuccinic acid (DMSA)-coated magnetite-based biocompatible magnetic fluids using initial dynamical susceptibility (DS) measurements. Here, special emphasis is devoted to the concentration dependence of the susceptibility peak frequency (imaginary component), in the limit of zero external fields. The susceptibility peak frequency behaviour is a key aspect for magnetohyperthermia with application in cancer therapy [3].

## 2. Experimental results and discussion

The biocompatible magnetic fluid (BMF) samples were prepared according to the standard procedure described in the literature [4]. The stock samples were diluted to produce five diluted samples with particle concentration in the range of  $10^{14}$  to  $10^{16}$  particle/cm<sup>3</sup>. The transmission electron microscopy (TEM) micrographs of the surface-coated magnetite nanoparticles samples were recorded using a Jeol-1010 system. The particle size histograms obtained from the TEM data were curve-fitted using the lognormal distribution function. The average particle diameter (diameter dispersion) obtained from the TEM data were 3.1 nm (0.26) and 5.6 nm (0.22) for the dextran-coated and DMSA-coated magnetite nanoparticles, respectively.

The room-temperature DS measurements (real and imaginary components), in the limit of zero external fields (initial susceptibility), were carried out using a home-made Robinson oscillator operating in the megahertz region (14 to 38 MHz). Such experimental setup has been successfully used to investigate magnetic nanoparticles dispersed in polymeric-based composites [5,6]. The description of the imaginary component ( $\chi''$ ) of the zero-field DS curve is based on the model discussed by El-Hilo et al. [7]. The model allows one to include the particle-particle interaction via the effect of the particle concentration upon the imaginary susceptibility component. Shortly, the initial susceptibility curve description is provided by:

$$\chi'' = A \int_0^{V_b} g(\omega, T) V f(V) dV + B \int_{V_b}^{\infty} g(\omega, T) f(V) dV + C \int_0^{\infty} g(\omega, T) V^3 f(V) dV \quad , \quad (1)$$

with  $g(\omega, T) = \omega\tau_0 \exp(\beta KV) / [1 + \omega\tau_0 \exp(\beta KV)]$ .  $A$ ,  $B$  and  $C$  are parameters obtained from the fitting of the frequency-dependence of the zero-field DS curves. The first two integral in Eq. (1) account for non-interacting nanoparticles as follows. The first integral describes the contribution due to the superparamagnetic particles whereas the second integral accounts for the blocked nanoparticles. The third integral on the right-hand side of Eq. (1) represents the contribution to the initial susceptibility due to dipolar interaction. The particle volume polydispersity profile of the samples is accounted for by the lognormal distribution function  $f(V)$  whereas  $g(\omega, T)$  describes the Debye approximation with  $\beta = 1/kT$ .

The relaxation of the nanoparticle magnetic moment for uniaxial anisotropy is given by [5]:

$$f = f_0 \exp(-\Delta E/kT) \quad , \quad (2)$$

where  $\Delta E = KV + \alpha\mu^2c$  is the height of the energy barrier. The first term in  $\Delta E$  describes the effective anisotropy energy whereas the second term in  $\Delta E$  describes the dipolar interaction energy. The dipolar coupling constant, particle magnetic moment, and particle concentration are described by  $\alpha$ ,  $\mu = M_S V$ , and  $c$ , respectively.

Figs. 1 and 2 show the imaginary components (zero-field data) of the susceptibility (DS) of dextran- and DMSA-coated magnetite nanoparticles dispersed as MF samples, respectively. The nanoparticle concentration for both samples was varied in the range of  $10^{14}$  to  $10^{16}$  particle/cm<sup>3</sup>. Note from Figs. 1 and 2 the presence of three well-defined DS peaks around 22 MHz, 31 MHz, and 35 MHz named P1, P2, and P3, respectively. In addition, note that all the DS peaks show a tendency to shift to higher frequencies upon dilution (top to bottom) of the MF sample.

Symbols in Figs. 3, 4, and 5 represent the DS peak positions P1, P2, and P3 as a function of the nanoparticle concentration, respectively. Using Eq. (1) the peak positions were obtained by fitting the three structures observed in the imaginary components of the DS susceptibility curves shown in Figs. 1 and 2.

Solid lines in Figs. 3, 4, and 5 represent the best fit of the data according to Eq. (2). Note from Figs. 3 through 5 that the data related to the dextran-coated ( $\blacktriangle$ ) nanoparticles are always running below the data related to the DMSA-coated ( $\bullet$ ) nanoparticles. According to Eq. (2) this finding indicates a

difference in the effective anisotropy energy ( $KV$ ) between the two samples. As the average particle diameter of magnetite surface-coated with dextran (3.1 nm) is smaller than the average particle diameter of the DMSA-coated magnetite (5.6 nm) the effective anisotropy constants of the two samples are quite different. From the fitting of our data we found the values of  $4.6 \times 10^5 \text{ J/m}^3$  and  $7.8 \times 10^4 \text{ J/m}^3$  for the effective anisotropy constant of the dextran-coated and DMSA-coated magnetite nanoparticles. Such difference in the effective anisotropy values could be due to both the difference in the surface-coating species and different contributions due to surface anisotropy. The anisotropy constant of bulk magnetite is about  $1.9 \times 10^4 \text{ J/m}^3$  [9].

### 3. Conclusion

In summary, dynamic susceptibility measurements were used to investigate magnetite-based biocompatible magnetic fluid samples. Two distinct surface-coating molecular species were used to produce the magnetic fluid samples, namely dextran and dimercaptosuccinic acid. Three well-resolved peaks were identified in the susceptibility imaginary curves. The peak positions were investigated as a function of the particle concentration in the range of  $10^{14}$  to  $10^{16}$  particle/cm<sup>3</sup>. The susceptibility imaginary component analyzes took into account the superparamagnetic particles, the blocked particles, particle-particle interaction, and the particle size polydispersity profile. Our investigation shows a huge difference between the effective anisotropy constants of the two samples. We found the values of  $4.6 \times 10^5 \text{ J/m}^3$  and  $7.8 \times 10^4 \text{ J/m}^3$  for the effective anisotropy constant of the dextran-coated and DMSA-coated magnetite nanoparticles, respectively. These values are different from one another and from the bulk value ( $1.9 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ ). Such difference in the effective anisotropy values could be due to both the difference in the surface-coating species and different contributions due to surface anisotropy.

### Acknowledgments

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



## References

- [1] C.C. Berry, A.S.G. Curtis, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (2003) R198-R206
- [2] M.H.A. Guedes, M.E.A. Guedes, P.C. Morais, M.F. da Silva, T.S. Santos, J.P. Alves Jr., C.E. Bertelli, R.B. Azevedo, Z.G.M. Lacava, *J. Magn. Magn. Mater.* 272-276 (2004) 2406-2407.
- [3] M.H.A. Guedes, N. Sadeghiani, D.L.G. Peixoto, J.P. Coelho, L.S. Barbosa, R.B. Azevedo, S. Kückelhaus, M.F. Da Silva, P.C. Morais, Z.G.M. Lacava, *J. Magn. Magn. Mater.* 293 (2005) 283-286.
- [4] T. Goetze, C. Gansau, N. Buske, M. Roeder, P. Gornert, M. Bahr, *J. Magn. Magn. Mater.* 152 (2002) 399-402.
- [5] A.F.R. Rodriguez, A.C. Oliveira, P.C. Morais, D. Rabelo, E.C.D. Lima, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 6963-6965.
- [6] L.B. Silveira, J.G. Santos, A.C. Oliveira, A.C. Tedesco, J.M. Marchetti, E.C.D. Lima, P.C. Morais, *J. Magn. Magn. Mater.* 272-276 (2004) 1195-1196.
- [7] M. El-Hilo, K. O'Grady, R.W. Chantrell, *J. Magn. Magn. Mater.* 114 (1992) 295-306.
- [8] L. Néel, *C.R. Acad. Sci.* 228 (1949) 664-666.
- [9] B. Payet, D. Vincent, L. Delaunay, G. Noyel, *J. Magn. Magn. Mater.* 186 (1998) 168-174.

## Figure captions

Fig. 1. Zero-field imaginary components of the dynamical susceptibility. Curves labelled a, b, c, d, and e correspond to the dextran-coated MF samples containing  $4.8 \times 10^{16}$ ;  $2.4 \times 10^{16}$ ;  $9.6 \times 10^{15}$ ,  $4.8 \times 10^{15}$ , and  $4.8 \times 10^{14}$  particle/cm<sup>3</sup>, respectively.

Fig. 2. Zero-field imaginary components of the dynamical susceptibility. Curves labelled a, b, c, d, and e correspond to the DMSA-coated MF samples containing  $4.9 \times 10^{16}$ ;  $2.4 \times 10^{16}$ ;  $9.6 \times 10^{15}$ ,  $4.9 \times 10^{15}$ , and  $4.9 \times 10^{14}$  particle/cm<sup>3</sup>, respectively.

Fig. 3. Peak frequency (P1) versus nanoparticle concentration. Symbols represent the best fitted values of the P1 peak position for the dextran-coated (▲) and DMSA-coated (●) samples. Solid lines represent the best fitting of the data using Eq. (2).

Fig. 4. Peak frequency (P2) versus nanoparticle concentration. Symbols represent the best fitted values of the P2 peak position for the dextran-coated (▲) and DMSA-coated (●) samples. Solid lines represent the best fitting of the data using Eq. (2).

Fig. 5. Peak frequency (P3) versus nanoparticle concentration. Symbols represent the best fitted values of the P3 peak position for the dextran-coated (▲) and DMSA-coated (●) samples. Solid lines represent the best fitting of the data using Eq. (2).

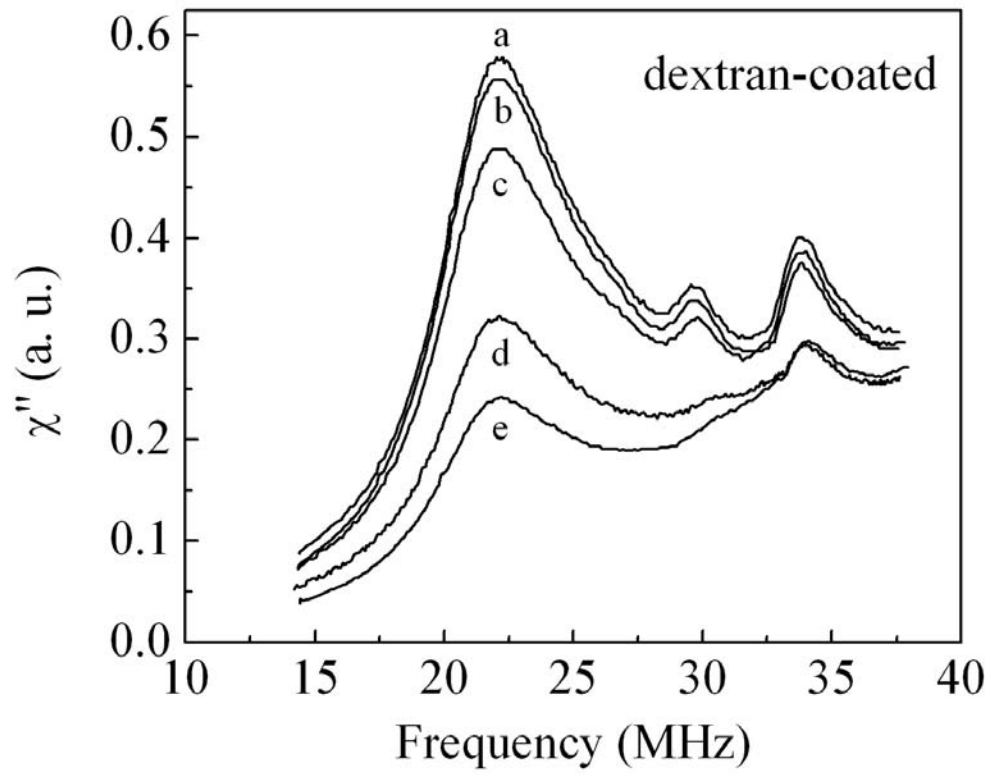


Fig. 1.

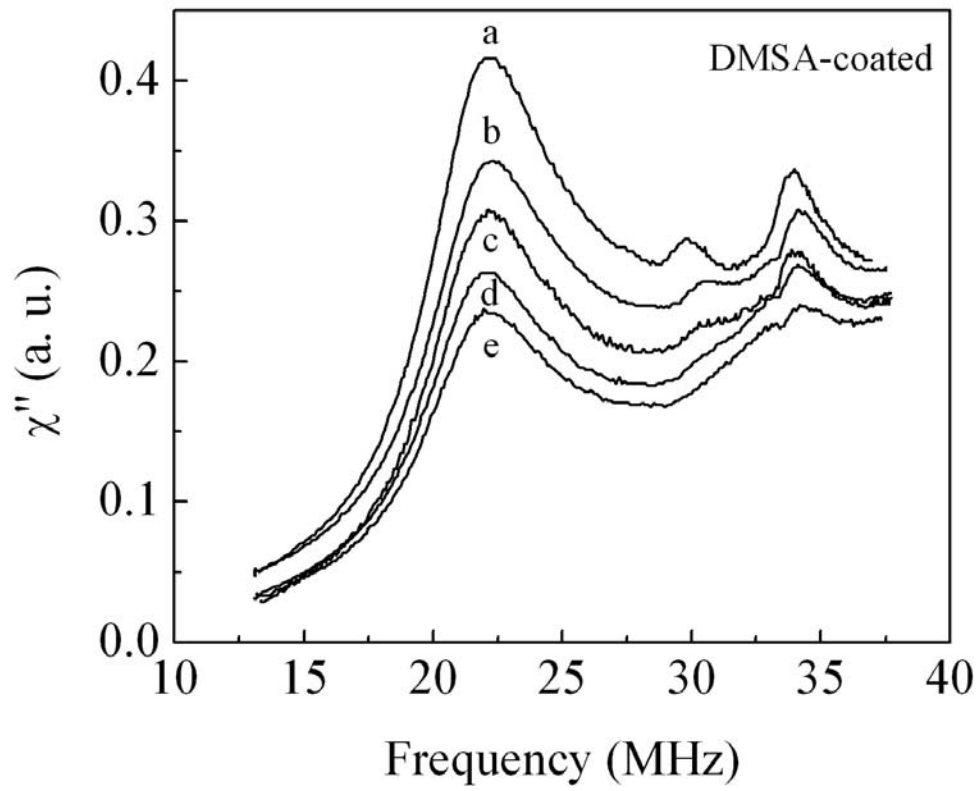


Fig. 2.

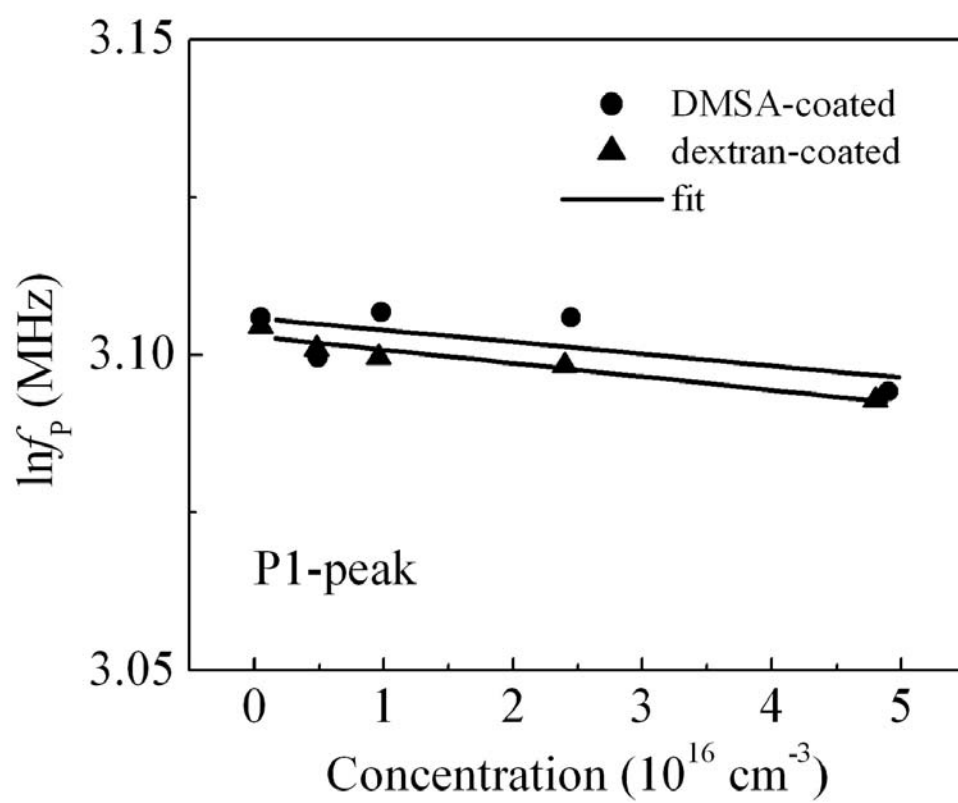


Fig. 3.

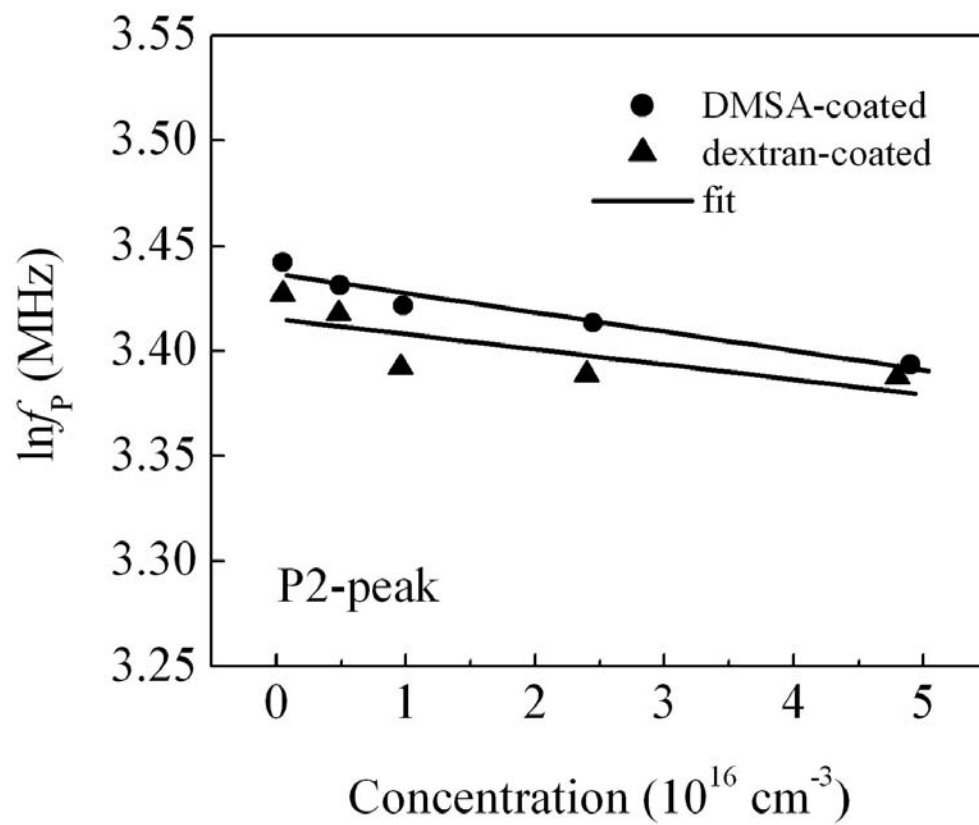


Fig. 4.

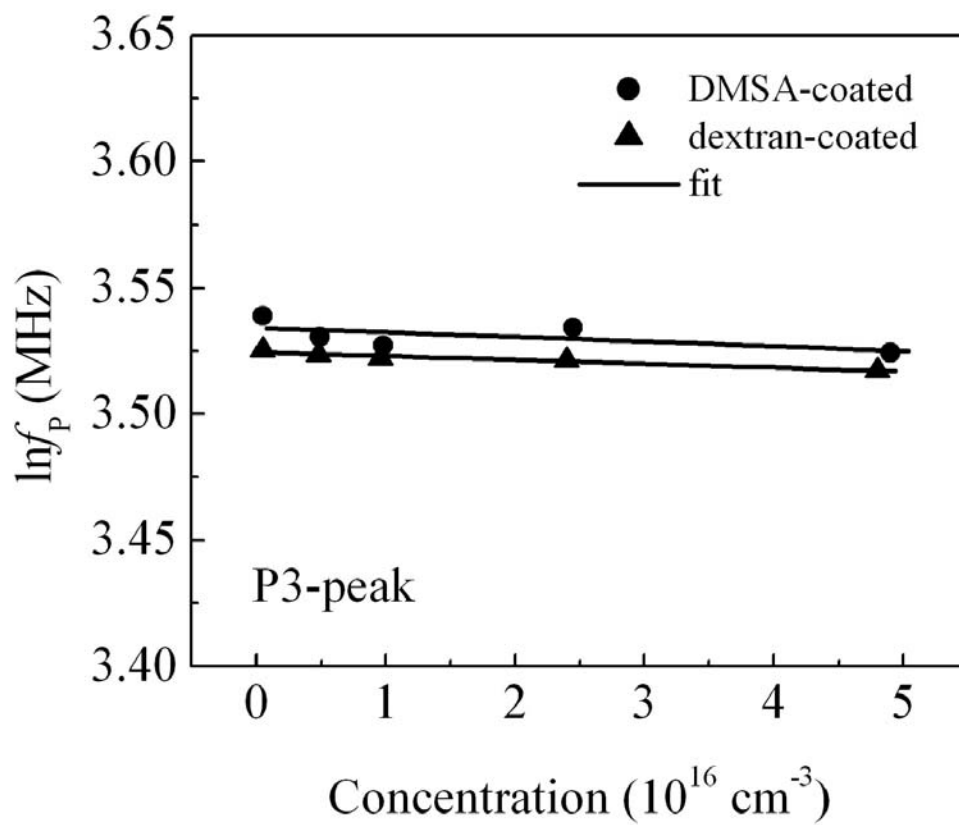


Fig. 5.