

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**EFEITO MAGNETOFORÉTICO APLICADO À SEPARAÇÃO
DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS BIOCOMPATÍVEIS**

MARCUS CARRIÃO DOS SANTOS

GOIÂNIA

2011

MARCUS CARRIÃO DOS SANTOS

**EFEITO MAGNETOFORÉTICO APLICADO À SEPARAÇÃO
DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS BIOCOMPATÍVEIS**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Física da Universidade Federal de Goiás
como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Mestre em Física

Orientador: Prof. Dr. Andris Figueiroa Bakuzis

GOIÂNIA

2011

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação na (CIP)
GPT/BC/UFG**

S237e Santos, Marcus Carrião dos.
Efeito magnetoforético aplicado à separação de nanopartículas magnéticas biocompatíveis [manuscrito] / Marcus Carrião dos Santos. - 2011.
85 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Andris Figueiroa Bakuzis.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física, 2011.

Bibliografia.

Inclui lista de figuras e tabelas.

1. Nanopartículas magnéticas 2. Fluidos Magnéticos 3. Magnetoforese I. Título.

CDU: 620.3

“A realidade brasileira supera qualquer ficção.”

Prof. Dr. Fernando Pelegrini

A todos aqueles que chegaram até essas páginas, movidos pela curiosidade e busca pelo conhecimento.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a toda minha família pelo carinho, apoio e suporte em todos os momentos de minha vida.

Ao Prof. Dr. Andris Figueiroa Bakuzis pelos anos de dedicada orientação e pelas oportunidades de aprendizado.

Ao Prof. Dr. Kalil Skeff Neto da Universidade de Brasília pela proposta do experimento magnetoforético.

Ao Prof. Dr. Leandro Socolovsky, da Universidad de Buenos Aires, ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron e à equipe do Laboratório de Microscopia Eletrônica.

Ao Prof. Dr. Ernanni Vieira do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás pela realização das medidas complementares de ressonância magnética eletrônica.

Aos colegas do Grupo de Nanodots Magnéticos e do programa de Pós-graduação.

Aos senhores Juracy Leandro dos Santos Júnior e João Manoel Barbosa Pereira pelo suporte técnico e paciência.

À Prof.^a Dr.^a Patrícia P. C. Sartoratto do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás e seus alunos Thiago de Melo Lima e Michelly P. S. A. Fógia pela instrução na preparação de fluidos magnéticos.

A todos os professores e demais funcionários do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás.

Este trabalho foi financiado pela **CAPES, CNPq e Funape.**

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um experimento magnetoforético (EMF) para estudar o efeito de um gradiente de campo magnético sobre o diâmetro e dispersão de tamanhos de nanopartículas em fluidos magnéticos (FM). Neste experimento, a massa de um ímã permanente é medida por uma balança enquanto varia graças à interação com o FM, colocado alguns centímetros acima. Curvas de variação da massa aparente do ímã foram obtidas em função do tempo e relacionadas às características de alíquotas retiradas da superfície do FM em tempos distintos.

Os fluidos eram constituídos de nanopartículas de magnetita recobertas com fosfato. As amostras foram sintetizadas pelo método de coprecipitação e caracterizadas por difratometria de raios-x, microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) e magnetometria de amostra vibrante (VSM). Foram retiradas alíquotas do EMF em cinco intervalos de tempo distintos. Essas alíquotas também foram caracterizadas por VSM e foram estimados “diâmetros magnéticos” a partir delas. Os diâmetros magnéticos mostraram uma diminuição do tamanho das nanopartículas na superfície da amostra submetida ao EMF para tempos maiores de exposição ao gradiente de campo. Essas mesmas alíquotas foram ainda caracterizadas por HR-TEM e foram construídos histogramas com os tamanhos das nanopartículas. Estudos dos diâmetros médios e modais (obtido pelo ajuste lognormal) confirmaram o comportamento estimado pelos diâmetros magnéticos e mostraram a diminuição do tamanho das nanopartículas em função do tempo. O estudo dos desvios padrão e da largura a meia altura (obtido pelo ajuste lognormal) indicaram uma diminuição da dispersão. O estudo do fator σ (parâmetro do ajuste lognormal) foi inconclusivo, não apresentando variações significativas na faixa de tamanhos estudada.

Os resultados mostraram que o EMF produziu uma variação de 16,02% no diâmetro modal (D_{modal}), 14,63% no diâmetro médio, 30,90% no desvio padrão e 33,33% na largura a meia altura entre a amostra original e a alíquota exposta ao gradiente de campo por 60 horas, para o fluido de maior diâmetro inicial ($D_{\text{modal}} = 9,24 \pm 0,08$ nm e $\sigma = 0,238 \pm 0,009$). Estudos de magnetohipertermia foram realizados a 300kHz para as alíquotas estudadas. Foram encontradas taxa de absorção específicas (SAR) maiores para sistemas com nanopartículas maiores, propriedade muito importante nas aplicações relacionadas ao tratamento de câncer.

Portanto, conclui-se que o experimento magnetoforético pode ser utilizado para selecionar propriedades de fluidos magnéticos, por meio do controle do diâmetro e desvio padrão de tamanhos, para diversas aplicações tecnológicas, ambientais e biomédicas.

ABSTRACT

In this work a magnetophoretic experiment (MPE) was developed to study the effect of a gradient of magnetic field in the diameter and size dispersivity of nanoparticles in a magnetic fluid (MF). In this experiment, the mass of a permanent magnet is measured by a balance which data varied due to the interaction with the magnetic fluid, which is placed a few centimeters above. Curves of variation of apparent mass of the magnet were obtained as function of time and related to the characteristics of fractions taken from the surface of the MF at different times.

The MF consisted of magnetite nanoparticles surface-coated with phosphate. Samples were synthesized by the coprecipitation method and characterization was performed using x-ray diffraction, high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) and vibrating sample magnetometry (VSM). Fractions of the MF were taken during the MPE at five different times. Those fractions were characterized by VSM, from which magnetic diameters were estimated. The magnetic diameters showed a decrease of nanoparticle size in the surface of the MF sample submitted to MPE for longer times of exposure to the field gradient. These same fractions were characterized by HR-TEM and histograms of nanoparticles size distribution were made. Studies of mean and modal (obtained by lognormal fit) diameters had confirmed the behavior indicated by the magnetic diameters showing a decrease of size as function of time. Studies of standard deviation and full width at half maximum (obtained by lognormal fit) had shown a decrease in dispersivity. However, studies of the σ factor were inconclusive, since no significant variations were found for nanoparticles at the experimental size range.

Indeed, the MPE results had shown a variation of 16.02% in modal diameter (D_{modal}), 14.63% in mean diameter, 30.90% in standard deviation e 33.33% in full width at half maximum between the original sample and the part which was exposed to gradient magnetic field by 60 hours, of fluid with largest initial diameter ($D_{\text{modal}} = 9.24 \pm 0.08$ nm and $\sigma = 0.238 \pm 0.009$). In addition magnetohyperthermia experiments at 300 kHz were obtained for each sample. Higher specific absorption rates were found for larger particle sizes, which have important applications for cancer treatment.

Therefore, we concluded that the magnetophoretic experiment can be used to select the magnetic fluids properties, due to diameter and size standard deviation control, for several technological, environmental and biomedical applications.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-1 - Representação esquemática de (A) um fluido surfactado e (B) um fluido iônico.	18
Figura 2-1 - Representação esquemática da configuração dos momentos magnéticos para o ordenamento (A) ferromagnético, (B) antiferromagnético e (C) ferrimagnético.	22
Figura 2-2 - Ilustração das soluções do sistema de equações (2.31) e (2.32) pelo método gráfico.	27
Figura 2-3 - Representação esquemática de uma curva de histerese típica de materiais ferromagnéticos.	29
Figura 2-4 - Ilustração da dependência da magnetização com a temperatura para as sub-redes que compõe os materiais (A) antiferromagnéticos e (B) ferrimagnéticos.	32
Figura 2-5 - Representação esquemática da divisão de um domínio magnético e a conseqüente diminuição da energia magnetostática.	33
Figura 2-6 - Gráfico da energia de anisotropia em função do ângulo entre a magnetização e o eixo de anisotropia na ausência de campo magnético.	35
Figura 2-7 - Gráfico representando o comportamento do Campo Coercitivo em função do diâmetro da partícula.	36
Figura 2-8 - Representação esquemática da estrutura cristalina das ferritas.	38
Figura 2-9 - Gráfico da simulação da taxa de aquecimento em função do raio da nanopartícula para (A) diferentes valores do parâmetro sigma e (B) diferentes valores de campo, segundo o modelo de Rosensweig.	43
Figura 3-1 - Ilustração representando as principais fases do processo de síntese do fluido magnético de magnetita (Fe_3O_4) pelo método de coprecipitação.	47
Figura 3-2 - Representação esquemática das nanopartículas que compõe um fluido magnético iônico surfactado.	47
Figura 4-1 - Diagrama evidenciando a diferença de caminho entre o caminho dos raios-x incidentes em um cristal.	48
Figura 4-2 – (A) Representação esquemática da montagem experimental utilizada no EMF. (B) Ilustração das forças de ação e reação resultantes da interação entre as nanopartículas magnéticas presentes no fluido e o ímã cuja massa é medida pela balança.	50
Figura 4-3 - Foto do aparato experimental desenvolvido para o EMF.	51
Figura 4-4 - Representação esquemática do magnetômetro de amostra vibrante.	52

Figura 4-5- Diagrama esquemático de um microscópio eletrônico de transmissão.	56
Figura 4-6 - Curvas do tipo lognormal plotadas para diferentes valores (A) do fator σ e (B) do diâmetro modal.....	57
Figura 4-7 - Representação esquemática dos componentes de um equipamento de magnetohipertermia.	58
Figura 5-1 - Foto do fluido magnético de magnetita recoberta com fosfato sintetizado pelo método de coprecipitação sob ação de um ímã permanente.....	59
Figura 5-2 - Difratoograma e curva de magnetização de nanopartículas de magnetita com cobertura de fosfato sintetizada com (A e B)10, (C e D) 15, (E e F) 20 e (G e H) 25 minutos de digestão.	60
Figura 5-3 - Difratoograma de raios-x de nanopartículas de magnetita com cobertura de fosfato da amostra “Mistura”.....	61
Figura 5-4 - Caracterização realizada por HR-TEM: histogramas de distribuição (à esquerda) ajustados por lognormais acompanhados de exemplos das micrografias (à direita) obtidas para as amostras (A e B) "10 min", (C e D) "25 min" e (E e F) "Mistura".	62
Figura 5-5 - Curvas de variação de massa aparente do ímã em função do tempo obtidas no EMF para as amostras (A) “10 min”, (B) “25 min” e (C) “Mistura”. As setas indicam os momentos em que as alíquotas foram retiradas.	63
Figura 5-6 - Curvas de magnetização específica em função do campo magnético aplicado para todas as alíquotas das amostras (A) “10 min”, (B) “25 min” e (C) “Mistura”.	64
Figura 5-7 - Curvas de magnetização específica em função do campo magnético aplicado para todas as diluições das amostras (A) “10 min”, (B) “25 min” e (C) “Mistura”.	65
Figura 5-8 - Susceptibilidade em função da fração volumétrica para as diluições (círculos) e alíquotas (triângulos) das amostras (A) “10 min”, (B) “25 min” e (C) “Mistura”. As retas mostram os ajustes lineares para as diluições.....	66
Figura 5-9 - Razão entre o diâmetro magnético em de cada alíquota e o diâmetro da alíquota “0h” em função da variação de massa aparente para as três amostras.	67
Figura 5-10 - Ilustração das grades para microscopia eletrônica de transmissão.....	68
Figura 5-11 - Imagens de HR-TEM de nanopartículas de magnetita recobertas com fosfato das alíquotas “0h”, “12h” e “60h”, respectivamente, para as amostras “10 min” (A, B e C), “25 min” (D, E e F) e “Mistura” (G, H e I).	68

Figura 5-12 - Gráficos de distribuição de tamanho dados pela frequência em função do diâmetro feitos a partir das imagens de HR-TEM e seus ajustes teóricos das alíquotas “0h”, “12h” e “60h”, respectivamente, para as amostras “10 min” (A, B e C), “25 min” (D, E e F) e “Mistura” (G, H e I).	69
Figura 5-13 - (A) Razão entre o diâmetro modal de cada alíquota e o da alíquota “0h” em função da variação de massa aparente das amostras estudadas. (B) Razão entre o parâmetro σ de cada alíquota e o σ da alíquota “0h” em função da variação de massa aparente. (C) Razão entre o diâmetro médio de cada alíquota e o da alíquota “0h” em função da variação de massa aparente. (D) Razão entre o desvio padrão de cada alíquota e o da alíquota “0h” em função da variação de massa aparente. (E) Razão entre a LMA do ajuste lognormal de cada alíquota e a LMA da alíquota “0h” em função da variação de massa aparente.	70
Figura 5-14 – Curvas de variação da temperatura em função do tempo para as alíquotas “0h”, “12h” e “60h” das amostras (A) “10 min”, (B) “25 min” e (C) “Mistura”.	73
Figura 5-15 - Curvas de SAR em função do tempo de exposição ao gradiente de campo magnético do EMF.	74
Figura 5-16 - Curva de SAR em função do diâmetro para todas as amostras reunidas.	75
Figura 5-17 – Gráficos de intensidade do sinal em função do campo magnético aplicado, obtidos por RPE, para as alíquotas estudadas.	75
Figura 5-18 - (A) Ajustes teóricos do SAR em função do diâmetro para diferentes valores de campo (linhas pretas) confrontados com os resultados experimentais obtidos (pontos vermelhos). (B) Detalhe do ajuste para o campo de 900 Oe.	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Diâmetro crítico de alguns materiais.....	34
Tabela 2 - Exemplos de ferritas, suas classificações estruturais e ocupações dos sítio tetraédricos e octaédricos.....	39
Tabela 3 – Diâmetros obtidos por difração de raios-x ($D_{(311)}$), diâmetros obtidos por magnetometria (D_{mag}), diâmetro médio ($D_{médio}$) com seus respectivos desvios padrão (ΔD), diâmetro modal (D_{modal}), fator σ e largura a meia altura (LMA) obtidos pelo ajuste lognormal dos histogramas construídos com imagens de HR-TEM para cada uma das quinze alíquotas estudadas.....	71
Tabela 4 - Valores de massa, fração volumétrica e taxa de aquecimento para cada uma das alíquotas estudadas.....	73
Tabela 5 – Larguras de linha (ΔH), campos de ressonância (H_R) e frequências de ressonância (f_R) obtidos das medidas complementares de ressonância magnética eletrônica, magnetização de saturação (M_S) e constantes de anisotropia (K_{ef}) calculadas a partir desses dados.	76

SUMÁRIO

PREFÁCIO	14
1 INTRODUÇÃO	16
1.1 NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA.....	16
1.2 NANOPARTÍCULAS E FLUIDOS MAGNÉTICOS	17
1.3 MAGNETOFORESE	19
2 CONCEITOS DE MAGNETISMO.....	21
2.1 PARAMAGNETISMO	23
2.2 FERROMAGNETISMO	26
2.3 FERRIMAGNETISMO E ANTIFERROMAGNETISMO.....	30
2.4 MONODOMÍNIOS E SUPERPARAMAGNETISMO	32
2.5 FERRITAS	38
2.6 FLUIDOS MAGNÉTICOS	39
2.7 MAGNETOHIPERTERMIA	41
3 SÍNTESE DE FLUIDOS MAGNÉTICOS	45
3.1 MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO	45
3.2 SÍNTESE DA MAGNETITA.....	46
3.3 CAMADA DE COBERTURA.....	46
4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	48
4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	48
4.2 EXPERIMENTO DE MAGNETOFORESE.....	49
4.3 MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE.....	51
4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO	54
4.5 MAGNETOHIPERTERMIA	58

5	METODOLOGIA, RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO	59
5.2	EMF: ANÁLISE DA VARIAÇÃO DE MASSA APARENTE.....	63
5.3	VSM: ANÁLISE DO DIÂMETRO MAGNÉTICO	64
5.4	HR-TEM: ESTUDO DAS DISTRIBUIÇÕES DE TAMANHO	67
5.5	MH: ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE DISSIPACÃO	72
	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	78
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

PREFÁCIO

Esta dissertação nada mais é que o resultado de dois anos de estudos e pesquisas que realizei sob orientação do Prof. Dr. Andris Bakuzis, no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás. Apesar das dificuldades e imprevistos diversos que ocorreram neste período, acredito que o trabalho tenha alcançado admirável sucesso, como o leitor terá a oportunidade de concluir ao ler esta dissertação. E não me refiro apenas ao sucesso científico aqui relatado, mas também didático e pessoal. Expressar aqui as oportunidades de aprendizado oferecidas a mim e o conhecimento adquirido nesses dois anos representaria um esforço hercúleo. Por isso, mais que o cumprimento de um requisito para obtenção de título, mais que a comunicação de um resultado científico, escrevi este trabalho com o objetivo de ser útil aos bravos que trilharão o caminho que percorri. Procurei aplicar um “pragmatismo didático” e suprimir muitas das discussões que, embora muito importantes para o entendimento geral da área, poderiam desviar o foco do leitor e dificultar o aprendizado.

Em linhas gerais, o texto que compõe esta dissertação está dividido em seis capítulos. O primeiro capítulo dedica-se a situar o leitor acerca da área de pesquisa e dos temas aos quais esse trabalho está relacionado, utilizando-se de eventos históricos e de referências científicas relevantes. O segundo capítulo traz um breve resumo de alguns conceitos de magnetismo essenciais ao entendimento do trabalho, inclusive com o tratamento matemático convencionalmente utilizado para discuti-los. Apesar da ausência ou superficialidade no tratamento de muitos conceitos e definições relacionadas ao magnetismo e ao nanomagnetismo, acredito que este seja um capítulo de grande valor didático. O terceiro capítulo descreve o processo de síntese utilizado na produção dos fluidos magnéticos estudados. O quarto capítulo apresenta as técnicas experimentais utilizadas, sua função no desenvolvimento desta pesquisa e o tratamento dos dados obtidos por meio delas. O quinto capítulo é uma descrição da metodologia utilizada, seus resultados e discussões acerca destes. Optei por reunir as informações das seções de “metodologia” e “resultados e discussão”, tradicionalmente apresentados separadamente, para que o leitor pudesse ter uma noção temporal dos eventos que se sucederam e suas implicações na abordagem utilizada. O sexto capítulo reúne as conclusões obtidas das análises dos resultados, bem como algumas sugestões e perspectivas de trabalhos futuros.

Aproveito para chamar a atenção do leitor à nomenclatura utilizada para os materiais com os quais trabalhei nessa pesquisa. Os termos “fluido”, “amostra” e “alíquota”, que serão definidos no quinto capítulo e aparecem durante todo o texto, representam coisas distintas. Os “fluidos” são os produtos das sínteses realizadas no início do projeto. Dois desses “fluidos” foram selecionados e, a partir deles, surgiram três “amostras”: duas compostas pelos fluidos em sua totalidade e uma composta pela mistura. Cada uma dessas “amostras” foi submetida a um experimento no qual parte dessas amostras era retirada em tempos distintos, dando origem as “alíquotas”. Estou certo de que o leitor não terá dificuldades em compreender esta nomenclatura, cujo objetivo foi justamente tornar mais rápida a identificação do objeto de estudo. É importante observar também que tanto o sistema internacional de unidades (SI) quanto o sistema (CGS) são utilizados. O primeiro é mais utilizado no contexto teórico e na forma como são apresentadas a maioria das equações. O segundo aparece mais constantemente nos valores experimentais e resultados de medidas realizadas no laboratório.

Na esperança de que o leitor não tenha maiores dificuldades no entendimento do trabalho e certo de que muitas coisas poderiam ter sido realizadas e escritas de forma diferente, encerro este prefácio expressando minha opinião com relação ao nosso papel, como “pessoas da ciência” na realidade em que vivemos. Todo o tempo que dedicamos ao nosso desenvolvimento intelectual e na “busca pela verdade” acaba nos empurrando em direção a um abismo de arrogância e presunção, como se “donos da verdade” fossemos. Sejam, então, cuidadosos em nossas opiniões e posicionamentos. Prezemos pelo profissionalismo, pela veracidade, pela ética e humildade, reconhecendo que também somos passíveis de erros. Coloquemos nosso tão exercitado intelecto a serviço do nosso próximo, da nossa comunidade e, em um âmbito mais geral, da humanidade. Que busquemos, em todas as nossas atividades, dar bons exemplos e transformar nossas realidades naquilo que tanto almejamos. Sem mais delongas, espero que a leitura desta dissertação seja tão proveitosa para você, quanto escrevê-la o foi para mim.

Marcus Carrião dos Santos
Goiânia, 20 de março de 2011

1 INTRODUÇÃO

1.1 NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA

A nanociência e a nanotecnologia são respectivamente áreas de pesquisa e produção industrial voltadas para materiais e dispositivos com pelo menos uma dimensão da ordem de nanômetros ou bilionésimos de metro (10^{-9} m) [1]. Materiais com uma (nanofios), duas (filmes finos) ou três dimensões nanométricas (nanopartículas e pontos quânticos) podem apresentar características físicas muito diferentes de materiais macroscópicos (chamados “bulk”) com a mesma composição. Por isso, essa área de pesquisa atraiu muita atenção da comunidade científica e acabou por se tornar uma das frentes mais multidisciplinares da ciência moderna, envolvendo físicos, químicos, biólogos, etc. Essa cooperação torna-se necessária já que as razões e principalmente as conseqüências dessas mudanças nas propriedades dos materiais não estão completamente esclarecidas e podem trazer avanços e novos conhecimentos a todos os campos da ciência.

Além de ganharem importância científica, os materiais nanoestruturados foram rapidamente incorporados aos mais diversos setores industriais. O desenvolvimento de dispositivos nanométricos para substituir equipamentos ou simplesmente diminuir suas escalas ganhou imediata e emblemática repercussão na indústria de computadores e dispositivos eletrônicos em geral [2]. Mais que isso, novas aplicações no setor de alimentos, cosméticos, tecidos, entre outros têm surgido de forma cada vez mais freqüente. Todos esses fatos colocam a nanotecnologia entre as áreas de produção que recebem mais investimentos e que se apresentam como as mais promissoras da atualidade, tornando inquestionável a relevância das pesquisas em nanociência por parte de toda a comunidade científica.

As primeiras formas de utilização e manipulação de materiais nanoestruturados não estão precisamente registradas, mas muitos consideram que a forma moderna de nanociência começou em 1959, mais especificamente em uma palestra proferida pelo vencedor do prêmio Nobel em Física, Richard Feynman no encontro da American Physical Society [3]. Nesta palestra, Feynman fez curiosas especulações sobre as possibilidades que seriam alcançadas com a manipulação em escala atômica e desafiou, por assim dizer, os presentes a escrever os volumes da Enciclopédia Britânica na cabeça de um alfinete. Durante muito tempo essas especulações não tiveram muito respaldo

científico já que não se conheciam técnicas que pudessem desvendar as características mais particulares de sistemas tão pequenos. No entanto, a partir dos anos 80, a invenção dos microscópios de varredura por sonda (scanning probe microscope - SPM) permitiu a “visualização” e manipulação de sistemas nanoestruturados, tornando muitas das propostas de Feynman realidade [4]. Hoje a nanociência possui uma enorme quantidade de técnicas capazes de fornecer informações sobre sistemas em escala tão pequena de forma direta e muitas outras técnicas podem ser utilizadas de forma indireta para corroborar com esses resultados.

1.2 NANOPARTÍCULAS E FLUIDOS MAGNÉTICOS

Entre os materiais nanoestruturados que mais se destacam estão as nanopartículas magnéticas, núcleos nanométricos formados por materiais que respondem fortemente a campos magnéticos, envoltos por uma camada estabilizante. Esses sistemas são investigados não apenas pelos novos fenômenos que foram descritos a partir do seu estudo, mas também pela aplicabilidade nos mais diversos ramos da tecnologia. A redução das dimensões dos materiais pode levar a severas mudanças no comportamento destes sob ação de um campo magnético. A influência de fatores como a temperatura ou a organização do sistema como um todo (por exemplo, em cadeias, redes auto-organizadas ou fluidos) podem aumentar consideravelmente, inclusive com a descrição de novos comportamentos como o superparamagnetismo [5], superferromagnetismo [6], etc. Dispositivos ópticos [7], sistemas de gravação [6], aplicações biomédicas [8], marcação celular [9], em técnicas de diagnóstico por imagem [10], vetorização e liberação controlada de fármacos [11] são alguns exemplos de utilização dessas nanopartículas. Para grande parte das aplicações das nanopartículas magnéticas são utilizados fluidos magnéticos: suspensões coloidais de nanopartículas em um líquido carreador.

Os primeiros fluidos magnéticos, que datam do século XVII, foram obtidos pela mistura de partículas de ferro, produzidas a partir do processo de moagem, dispersas em água e apresentavam baixa estabilidade. Até os anos 70 muito se avançou nos processos de obtenção dessas partículas e vários fluidos foram produzidos com essa técnica, em diferentes líquidos carreadores, alcançando diâmetros da ordem de 10 nm. A partir de então, muitas rotas químicas para produção de fluidos magnéticos foram descobertas e desenvolvidas tornando o processo de síntese dessas estruturas mais rápido e confiável

[12]. De forma geral, os fluidos magnéticos atuais podem ser descritos como núcleos magnéticos nanométricos recobertos por algum agente estabilizante (Figura 1-1), que podem ser cadeias funcionais surfactantes (fluido surfactado), íons (fluido iônico) ou ambos (fluido iônico surfactado), dispersos em um líquido carreador polar ou apolar [13]. Essas camadas de cobertura são responsáveis por evitar que as nanopartículas se aglomerem e decantem, o que tornaria a utilização do fluido inviável para muitas de suas aplicações.

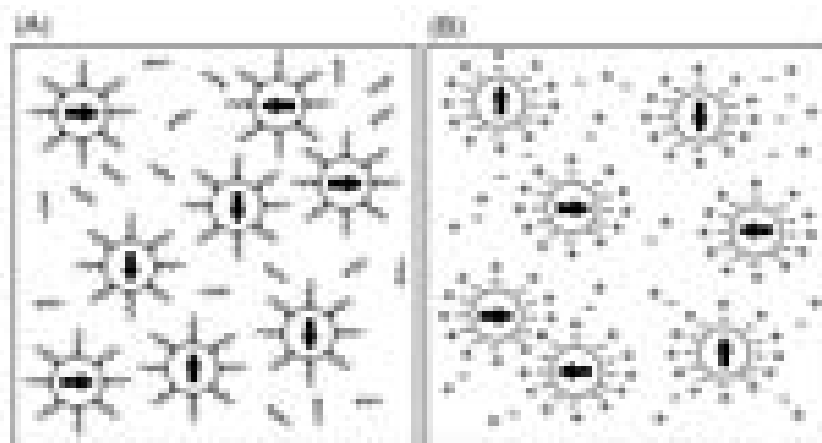


Figura 1-1 - Representação esquemática de (A) um fluido surfactado e (B) um fluido iônico.

Sob determinadas condições (pH fisiológico, camada de cobertura, etc.) um fluido magnético pode tornar-se biocompatível, isto é, pode ser utilizado em organismos vivos sem risco de intoxicação e mantendo suas propriedades e funcionalidades enquanto interage com eles. Essa classe de fluidos biocompatíveis abre uma grande possibilidade de aplicações, uma área que poderia ser chamada de “nanomagnetismo biomédico” [14]. Entre as aplicações biomédicas, este trabalho interessa-se principalmente na hipertermia magnética, ou magnetohipertermia. Este é o fenômeno no qual uma estrutura magnética sofre elevação de temperatura quando sob a ação de um campo magnético oscilante. A aplicação da magnetohipertermia no tratamento de câncer foi proposto na literatura científica em meados do século XX [15] e reapareceu no final do mesmo século, munida das novas tecnologias de síntese e manipulação de materiais nanoestruturados e hoje representa um dos grandes avanços da medicina moderna [14,16,17] e uma das principais motivações dessa pesquisa.

1.3 MAGNETOFORESE

Apesar da estabilidade concedida pelas camadas de cobertura aos fluidos magnéticos, a ação do campo gravitacional ou de gradientes de campo magnético pode produzir variações na concentração de nanopartículas. Do ponto de vista do deslocamento dessas nanopartículas no líquido carreador, é provável que a ação desses campos possa produzir uma estratificação dependente do diâmetro. Para uma esfera de raio r se deslocando com velocidade v em um meio com coeficiente de viscosidade η , a força de resistência é dada pela Lei de Stokes:

$$F_S = -6\pi \eta r v. \quad (1.1)$$

Sob ação do campo gravitacional, em uma situação em que não há aceleração, ou seja, as forças peso, de empuxo e de Stokes se igualam, pode-se obter a velocidade limite da esfera como:

$$v_L = \frac{2(\rho - \rho')gr^2}{9\eta}, \quad (1.2)$$

em que ρ é a densidade da esfera e ρ' é a densidade do fluido. Dessa forma, fica evidente que a velocidade limite das nanopartículas em um fluido depende de seu diâmetro. O mesmo acontece para partículas sob ação do gradiente de campo magnético já que:

$$F_M = \mu \frac{\partial B}{\partial z}, \quad (1.3)$$

onde μ é o momento magnético da nanopartícula e é função do diâmetro. Nesse caso, desprezando a força peso e o empuxo, a velocidade limite poderia ser escrita como:

$$v_L = \frac{2M}{9\eta} \frac{\partial B}{\partial z} r^2. \quad (1.4)$$

Dessa forma, ocorre uma movimentação das nanopartículas por ação de uma força magnética, fenômeno comumente denominado magnetoforese. Este fenômeno tem sido utilizado, por exemplo, como método de separação de células e outros sistemas biológicos [18,19] e no estudo de internalização de nanopartículas em sistemas celulares [20]. Como mostram as equações acima, o deslocamento das nanopartículas em um fluido sob ação de um gradiente de campo magnético pode provocar uma estratificação dependente do diâmetro das nanopartículas. Em se tratando de um fluido magnético repleto de nanopartículas, a dispersão de diâmetros também é importante. Logo o

fenômeno de magnetoforese pode ser utilizado para diferenciar nanopartículas com tamanhos distintos. A manipulação de fluidos magnéticos sob ação de gradiente de campo pode levar ao estreitamento da distribuição de diâmetros, ou seja, à redução da polidispersão.

A eficiência na utilização de nanopartículas magnéticas para todas as finalidades citadas anteriormente depende intimamente das suas propriedades estruturais. Os métodos de obtenção de fluidos magnéticos com diâmetro e dispersão muito baixos são pouco eficientes e relativamente caros. Portanto, qualquer método viável de seleção que permita a “sintonização” de determinada característica das nanopartículas representa um avanço no sentido de aperfeiçoar suas aplicações. Nesse sentido, desenvolveu-se técnicas de separação dos sistemas magnéticos utilizando o efeito magnetoforético [21][22]. De forma alternativa a essas técnicas, **este trabalho ocupa-se em desenvolver um procedimento experimental que permita selecionar propriedades estruturais, mais especificamente diâmetro e dispersão, das nanopartículas presentes em um fluido magnético, fazendo uso do efeito magnetoforético.**

2 CONCEITOS DE MAGNETISMO

As propriedades magnéticas de um material são definidas, em última análise, a partir da sua forma de interagir com um campo magnético. Dos conceitos básicos de eletromagnetismo, sabe-se que cargas elétricas (que são propriedades intrínsecas dos componentes elementares da matéria) em movimento produzem campo magnético. Na escala atômica, em um modelo semi-clássico, o elétron que gira em torno do núcleo confere ao átomo uma propriedade denominada momento de dipolo magnético, representada numericamente pelo produto da área definida pela trajetória da carga e o valor da corrente elétrica equivalente:

$$\vec{\mu} = I\vec{a}. \quad (2.1)$$

A partir do momento magnético de um objeto é possível avaliar sua interação com um campo magnético. No entanto, não existe apenas a contribuição eletrônica para o momento magnético dos átomos, mas também uma contribuição dipolar intrínseca, denominada spin. Com base nesse conhecimento, descreve-se as propriedades magnéticas dos materiais a partir dos momentos magnéticos dos elétrons das camadas semi-preenchidas e para os metais, também dos desemparelhados na banda de condução.

A magnetização de um corpo é a densidade de momentos magnéticos por unidade de volume, dada pela equação:

$$\vec{M} = \frac{d\vec{\mu}}{dv} = n\vec{\mu}, \quad (2.2)$$

onde n é o número de momentos magnéticos por unidade de volume e $\vec{\mu}$ é o valor médio desses momentos. Uma vez definida a magnetização é possível definir a propriedade que mede a resposta de um material a ação do campo. A essa propriedade dá-se o nome de susceptibilidade:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H}, \quad (2.3)$$

onde H representa o módulo do campo equivalente aplicado, dentro do material. A análise do sinal e módulo da susceptibilidade permite uma classificação rápida e prática dos materiais quanto a suas propriedades magnéticas, como será visto mais a frente.

Todos os materiais respondem de alguma forma a presença de um campo magnético. Essa resposta origina-se em uma série de fatores (atômicos, estruturais, geométricos, etc.) e a competição entre diferentes contribuições.

A contribuição diamagnética está presente em todos os materiais e resulta da resposta dos elétrons a presença do campo, como demonstrado pela Lei de Lenz. Materiais em que essa contribuição é mais significativa que as demais caracterizam-se por uma susceptibilidade negativa e pequena em módulo, constante com a temperatura e são chamados de materiais diamagnéticos.

Outra contribuição, chamada paramagnética, está presente em materiais cujos átomos possuem momento magnético não nulo, ou seja, um desbalanceamento no número de elétrons nas camadas atômicas. Essa é uma contribuição de resposta fraca na direção do campo magnético, mas suficientemente grande para superar a contribuição diamagnética. Materiais ditos paramagnéticos apresentam susceptibilidade maior que zero, pequena em módulo e inversamente proporcional a temperatura. Apesar de se magnetizarem na presença de um campo magnético, os materiais paramagnéticos não retêm magnetização quando o campo é retirado.

A contribuição ferromagnética está relacionada a materiais que apresentam momentos magnéticos atômicos fortemente interagentes, capazes de alinhar-se espontaneamente. São materiais que respondem fortemente a campo magnético e apresentam magnetização remanente quando este é retirado. Esse ordenamento desaparece acima de uma temperatura crítica (conhecida como temperatura de Curie). A susceptibilidade dos materiais ferromagnéticos é positiva, linear acima da temperatura de Curie e com módulo dependente do campo aplicado.



Figura 2-1 - Representação esquemática da configuração dos momentos magnéticos para o ordenamento (A) ferromagnético, (B) antiferromagnético e (C) ferrimagnético.

Outras duas classificações podem ser listadas como básicas no estudo de materiais magnéticos: o antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo. No primeiro, assim

como no ferromagnetismo (Figura 2-1A), os momentos magnéticos atômicos interagem fortemente e podem produzir uma organização espontânea. No entanto, os momentos se organizam de forma antiparalela (Figura 2-1B) e a magnetização resultante é nula a campo zero. Em materiais ferrimagnéticos, também existem duas ou mais redes organizadas antiparalelamente, no entanto, os momentos magnéticos dos átomos que compõe cada uma delas são diferentes (Figura 2-1C). Essa diferença resulta em uma magnetização não nula. O entendimento da organização dos materiais ferrimagnéticos é de grande importância, uma vez que representa o comportamento dos materiais utilizados nos experimentos desse trabalho.

2.1 PARAMAGNETISMO

O comportamento dos materiais paramagnéticos é comumente descrito pelo modelo do físico francês Paul Langevin. Como já foi dito, nesses materiais, os momentos atômicos se alinham ao campo aplicado, contudo, na ausência desse campo não há nenhuma interação que promova a manutenção dessa orientação, não permitindo a existência de magnetização remanente ou remanescente.

Seja um sistema de momentos magnéticos cujas projeções na direção de um campo magnético aplicado sejam discretas. A projeção de cada momento pode ser escrita como:

$$\mu_J^z = g\mu_B M_J , \quad (2.4)$$

onde M_J pode assumir os valores $J, J-1, \dots, -(J-1), -J$, sendo J o número quântico de momento angular total, μ_B o magnéton de Bohr, e g o chamado fator de Landé, dado em termos do momento angular de spin S , o momento angular orbital L e o momento angular total J por $g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$.

Uma vez que a energia associada a interação do campo com o momento magnético dado pela energia Zeeman, a média canônica sobre todos os momentos magnéticos à uma dada temperatura T pode ser escrita como:

$$\langle \mu_J^z \rangle_T = \frac{\sum_{M_J} \mu_J^z \exp(-(-\mu_J^z B)/K_B T)}{\sum_{M_J} \exp(-(-\mu_J^z B)/K_B T)} = g \mu_B \frac{\sum_{M_J} M_J \exp(g \mu_B B M_J / K_B T)}{\sum_{M_J} \exp(g \mu_B B M_J / K_B T)}, \quad (2.5)$$

onde K_B é a constante de Boltzman. Fazendo

$$v = \sum_{M_J} \exp(x M_J / J), \quad (2.6)$$

definindo $x = \frac{g \mu_B J B}{K_B T}$, tem-se que

$$\langle \mu_J^z \rangle_T = g \mu_B \frac{\sum_{M_J} M_J \exp(g \mu_B B M_J / K_B T)}{\sum_{M_J} \exp(g \mu_B B M_J / K_B T)} = g \mu_B J \frac{dv/dx}{v}. \quad (2.7)$$

Calculando a soma definida por v , definido $z = \exp(x/J)$:

$$v = \sum_{M_J=-J}^J z^{M_J} = z^{-J} (1 + z + z^2 + \dots + z^{2J}). \quad (2.8)$$

Pode-se identificar v como uma progressão geométrica, onde M_J varia de $-J$ a $+J$. A soma de uma progressão geométrica é dada por

$$S_n = a_0 + a_0 x + a_0 x^2 + \dots + a_0 x^{n-1} = \frac{a_0 (x^n - 1)}{x - 1}. \quad (2.9)$$

Portanto

$$v = \frac{z^{-J} (z^{2J+1} - 1)}{z - 1} = \frac{z^{J+1} - z^{-J}}{z - 1} = \frac{z^{\left(J+\frac{1}{2}\right) \frac{1}{2}} - z^{\left(-J-\frac{1}{2}\right) \frac{1}{2}}}{z^{\frac{1}{2}} z^{\frac{1}{2}} - z^{-\frac{1}{2}} z^{\frac{1}{2}}} = \frac{z^{\left(J+\frac{1}{2}\right)} - z^{-\left(J+\frac{1}{2}\right)}}{z^{\frac{1}{2}} - z^{-\frac{1}{2}}}, \quad (2.10)$$

$$z^{J+\frac{1}{2}} = \left(\exp\left(\frac{x}{J}\right) \right)^{J+\frac{1}{2}} = \exp\left(x + \frac{x}{2J}\right), \quad (2.11)$$

$$v = \frac{\exp\left[(1+1/2J)x\right] - \exp\left[-(1+1/2J)x\right]}{\exp(x/2J) - \exp(-x/2J)}, \quad (2.12)$$

$$v = \frac{\sinh(1+1/2J)x}{\sinh(x/2J)}. \quad (2.13)$$

Então,

$$\begin{aligned} \frac{dv}{dx} = & \frac{\sinh(x/2J)(1+1/2J)\cosh[(1+1/2J)x]}{[\sinh(x/2J)]^2} - \\ & - \frac{\sinh[(1+1/2J)x](1/2J)\cosh(x/2J)}{[\sinh(x/2J)]^2}. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Substituindo na equação (2.7):

$$\begin{aligned} \langle \mu_J^z \rangle_T = & g\mu_B J \left[\frac{(1+1/2J)\cosh[(1+1/2J)x]}{\sinh[(1+1/2J)x]} - \frac{(1/2J)\cosh(x/2J)}{\sinh(x/2J)} \right] = \\ = & g\mu_B J \left[\left(1 + \frac{1}{2J}\right) \coth \left[\left(1 + \frac{1}{2J}\right)x \right] - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{x}{2J} \right) \right], \end{aligned} \quad (2.15)$$

onde define-se a função de Brillouin:

$$B_J(x) = \left[\left(1 + \frac{1}{2J}\right) \coth \left[\left(1 + \frac{1}{2J}\right)x \right] - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{x}{2J} \right) \right]. \quad (2.16)$$

Finalmente,

$$\langle \mu_J^z \rangle_T = g\mu_B J B_J(x). \quad (2.17)$$

A susceptibilidade paramagnética pode ser obtida, considerando x pequeno, ou seja, fazendo a seguinte aproximação:

$$\coth(x) = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + \dots \quad (2.18)$$

Substituindo os dois primeiros termos da expansão na função de Brillouin (2.16):

$$B_J(x) \approx \left(1 + \frac{1}{2J}\right) \left\{ \left[\frac{1}{(1+1/2J)x} + \frac{(1+1/2J)x}{3} \right] \right\} - \frac{1}{2J} \left[\frac{2J}{x} + \frac{x}{6J} \right] = \frac{(J+1)}{3J} x. \quad (2.19)$$

Substituindo em (2.17) e multiplicando por n (número de átomos por unidade de volume) obtém-se a magnetização:

$$M = n \langle \mu_J^z \rangle_T \approx ng\mu_B J \frac{(J+1)}{3J} x = ng\mu_B J \frac{g\mu_B J B_J(x)}{K_B T} \frac{(J+1)}{3J}. \quad (2.20)$$

Aplicando à equação (2.3) e lembrando que $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$:

$$\chi = \frac{\mu_0 n g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3K_B T} = \frac{C}{T} . \quad (2.21)$$

A relação (2.21) é conhecida como lei de Curie. C é a constante de Curie dada por:

$$C = \frac{\mu_0 n g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3K_B} . \quad (2.22)$$

2.2 FERROMAGNETISMO

No ano de 1907, Pierre Weiss propôs um modelo para explicar o comportamento ferromagnético [23]. Ele sugeriu a existência de um “campo molecular”, produzido pela interação entre os átomos vizinhos e, portanto, proporcional a magnetização do material. Pode-se expressar esse campo na forma:

$$\vec{B}_m = \lambda \vec{M} , \quad (2.23)$$

onde λ é chamado de constante ou coeficiente de campo molecular. Dessa forma, este campo atua sobre o momento magnético juntamente com o campo externo aplicado. É importante ressaltar que a teoria de Weiss não se ocupa de investigar a origem desse campo molecular, que hoje, com os conhecimentos trazidos pela mecânica quântica, pode ser creditada a interação de troca entre os elétrons dos materiais ferromagnéticos.

Uma definição estatística de magnetização é:

$$M = n \langle \mu_J^z \rangle_T , \quad (2.24)$$

em que n é o número de átomos por unidade de volume. Assim, o campo molecular pode ser escrito como

$$\vec{B}_m = \lambda n \langle \mu_J^z \rangle_T \hat{k} . \quad (2.25)$$

Como na seção 2.1 a média dos momentos magnéticos pode ser escrita como:

$$\langle \mu_J^z \rangle_T = g \mu_B J B_J(x') , \quad (2.26)$$

onde x' é o equivalente x do caso paramagnético, porém acrescido do campo molecular:

$$x' = g\mu_B J \frac{(B + \lambda n \langle \mu_J^z \rangle_T)}{K_B T} . \quad (2.27)$$

Portanto,

$$\langle \mu_J^z \rangle_T = g\mu_B J B_J \left(g\mu_B J \frac{(B + \lambda n \langle \mu_J^z \rangle_T)}{K_B T} \right) . \quad (2.28)$$

Assumindo que inicialmente $B = 0$:

$$x' = \frac{g\mu_B J \lambda n \langle \mu_J^z \rangle_T}{K_B T} , \quad (2.29)$$

$$\langle \mu_J^z \rangle_T = g\mu_B J B_J \left(\frac{g\mu_B J \lambda n \langle \mu_J^z \rangle_T}{K_B T} \right) . \quad (2.30)$$

Escrevendo $\langle \mu_J^z \rangle_T$ em termos de x' , tem-se:

$$\langle \mu_J^z \rangle_T = \frac{x' K_B T}{g\mu_B J \lambda n} , \quad (2.31)$$

$$\langle \mu_J^z \rangle_T = g\mu_B J B_J (x') . \quad (2.32)$$

De posse dessas equações é possível, por meio de métodos gráficos, obter os valores de x' e $\langle \mu_J^z \rangle_T$ através da intersecção do gráfico da reta (2.31) e da função de Brillouin (2.32), como mostra a Figura 2-2.

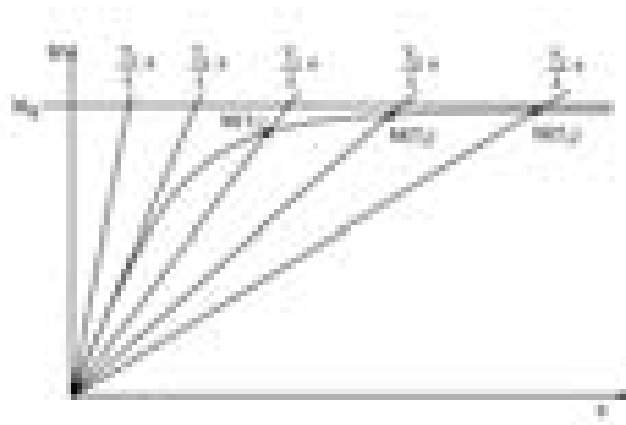


Figura 2-2 - Ilustração das soluções do sistema de equações (2.31) e (2.32) pelo método gráfico.

No gráfico da Figura 2-2, as retas representam a equação (2.31) para um conjunto de temperaturas e a curva que tangencia a magnetização de saturação M_S ,

representa a equação (2.32). As temperaturas T_1 , T_2 e T_3 estão abaixo de T_C e nesses casos há uma solução além da trivial. Para temperaturas acima de T_C , como T_0 , há apenas a solução trivial. A temperatura na qual a inclinação da reta coincide com a inclinação da parte inicial da função de Brillouin corresponde à temperatura de Curie (T_C), pois é a temperatura na qual a magnetização se torna igual a zero.

Pode-se encontrar T_C igualando (2.31) com (2.32) para x' pequeno, substituindo $B_J(x')$ da expansão (2.19):

$$g\mu_B J \frac{(J+1)}{3J} x' = \frac{x' K_B T_C}{g\mu_B J \lambda n} \Rightarrow T_C = \frac{g^2 \mu_B^2 n \lambda J(J+1)}{3K_B}. \quad (2.33)$$

Quando a temperatura se aproxima da temperatura de Curie, a magnetização tende a zero, permitindo o uso da aproximação (2.19) na determinação da susceptibilidade ferromagnética. Assim sendo, aplicando-se um campo externo B .

$$M = n \langle \mu_J^z \rangle_T = ng\mu_B JB_J(x') \approx -\frac{1}{3} ng\mu_B (J+1) x'. \quad (2.34)$$

Substituindo x' :

$$M \approx ng^2 \mu_B^2 J(J+1) \frac{B + \lambda n \langle \mu_J^z \rangle_T}{3K_B T}, \quad (2.35)$$

ou ainda,

$$M = \frac{CB/\mu_0}{T - C\lambda/\mu_0}, \quad (2.36)$$

com

$$C = \frac{\mu_0 ng^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3K_B}. \quad (2.37)$$

Portanto, a susceptibilidade é dada pela lei de Curie-Weiss:

$$\chi = \mu_0 \frac{\partial M}{\partial B} = \frac{C}{T - C\lambda/\mu_0} = \frac{C}{T - \theta_p}, \quad (2.38)$$

definindo

$$\theta_p = \frac{C\lambda}{\mu_0} = \frac{g^2 \mu_B^2 n \lambda J(J+1)}{3K_B}. \quad (2.39)$$

Para as aproximações realizadas (teoria de Campo Médio), pode-se identificar que θ_p é a temperatura de Curie. Portanto, acima dessa temperatura a susceptibilidade dos materiais ferromagnéticos passa a ter um comportamento semelhante a dos materiais paramagnéticos.

O estudo da variação de magnetização de um material em função do campo aplicado fornece uma curva de magnetização ou curva de histerese, que é comumente utilizada para caracterizar os materiais magnéticos. A Figura 2-3 mostra o esquema de uma curva de histerese comumente encontrada para materiais ferromagnéticos. Ao se aplicar um campo magnético, a magnetização varia de zero (origem do eixo de coordenadas) até um valor máximo conhecido como magnetização de saturação (M_S). Ao se reduzir o campo, a interação entre os spins do material faz com que surja um efeito de “atraso” (em grego *hysteresis*) na resposta ao campo. Quando o campo atinge novamente o valor zero, o material ainda apresenta uma magnetização remanente (M_R). Para que a magnetização volte a assumir o valor mínimo é necessária a aplicação de um campo magnético no sentido contrário e módulo H_C , chamado campo coercitivo. Existem modelos teóricos que descrevem as curvas de histerese, o mais simples e conhecido deles é o modelo de Stoner-Wohlfarth [24], que trabalha com a minimização da densidade de energia para simular o comportamento dos materiais.

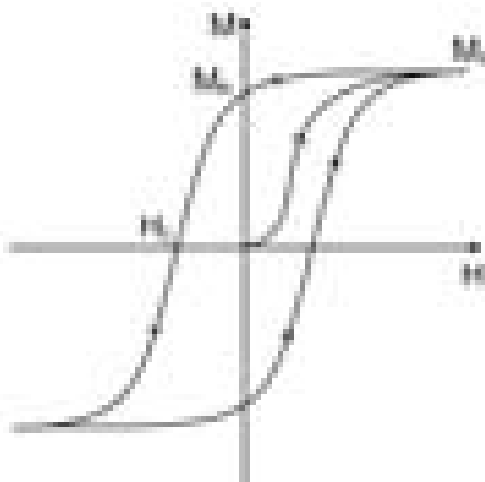


Figura 2-3 - Representação esquemática de uma curva de histerese típica de materiais ferromagnéticos.

2.3 FERRIMAGNETISMO E ANTIFERROMAGNETISMO

O tratamento utilizado na modelagem do ferromagnetismo pode ser adaptado ao estudo dos materiais ferri e antiferromagnéticos, comportamentos descritos pelo pesquisador francês, laureado com o prêmio Nobel em Física de 1970, Louis Néel. Esses dois sistemas podem ser descritos como duas sub-redes ferromagnéticas alinhadas antiparalelamente entre si. Então a magnetização pode ser escrita como:

$$\vec{M} = \vec{M}_A + \vec{M}_B . \quad (2.40)$$

O campo molecular sentido pelos íons da sub-rede A na presença de campo magnético externo $\vec{B}$ é dado por

$$\vec{B}_m^A = \vec{B} + \lambda_{AB} \vec{M}_B + \lambda_{AA} \vec{M}_A , \quad (2.41)$$

onde λ_{AB} e λ_{AA} são, respectivamente, a constante de campo molecular para interação entre os íons do sítio A com os do sítio B e a constante de campo molecular para interação entre os íons do sítio A. λ_{AB} representa o termo de interação entre os primeiros vizinhos, pois os átomos no sítio A possuem como primeiros vizinhos os átomos do sítio B, e λ_{AA} representa interação entre segundos vizinhos, onde após os átomos do sítio B, existem novamente átomos do sítio A, ou seja, há uma alternância entre a posição dos átomos do sítio A e os do sítio B.

Analogamente para os íons da sub-rede B:

$$\vec{B}_m^B = \vec{B} + \lambda_{BB} \vec{M}_B + \lambda_{BA} \vec{M}_A . \quad (2.42)$$

Seguindo os mesmos passos executados no estudo dos materiais ferromagnéticos para cada sub-rede separadamente, é possível obter:

$$\langle \mu_J^z \rangle_T^A = g \mu_B J_A B_J \left(\frac{g \mu_B J_A (B + \lambda_{AB} M_B + \lambda_{AA} M_A)}{K_B T} \right) = g \mu_B J_A B_J (x_A) \quad (2.43)$$

e

$$\langle \mu_J^z \rangle_T^B = g \mu_B J_B B_J \left(\frac{g \mu_B J_B (B + \lambda_{BB} M_B + \lambda_{BA} M_A)}{K_B T} \right) = g \mu_B J_B B_J (x_B) . \quad (2.44)$$

Seja n o número de íons por unidade de volume no material, somando os das duas sub-redes. Se p é a fração de íons na sub-rede A então a fração de íons na sub-rede B é $(1-p)$. Fazendo $B=0$ para que x_A e x_B sejam pequenos, tem-se:

$$M_A = pn \langle \mu_J^z \rangle_T^A \approx png^2 \mu_B^2 J_A (J_A + 1) \frac{(\lambda_{AB} M_B + \lambda_{AA} M_A)}{3K_B T} \quad (2.45)$$

e

$$M_B = (1-p)n \langle \mu_J^z \rangle_T^B \approx (1-p) png^2 \mu_B^2 J_B (J_B + 1) \frac{(\lambda_{BB} M_B + \lambda_{BA} M_A)}{3K_B T} . \quad (2.46)$$

Considerando uma possível simetria $\lambda_{AB} = \lambda_{BA} = -\lambda'$, as constantes de Curie para cada sub-rede são

$$C_A = \frac{\mu_0 png^2 \mu_B^2 J_A (J_A + 1)}{3K_B} \quad (2.47)$$

e

$$C_B = \frac{\mu_0 (1-p) ng^2 \mu_B^2 J_B (J_B + 1)}{3K_B} . \quad (2.48)$$

Portanto

$$M_A = \frac{C_A}{T \mu_0} (\lambda_{AA} M_A - \lambda' M_B) \quad (2.49)$$

e

$$M_B = \frac{C_B}{T \mu_0} (-\lambda' M_A + \lambda_{BB} M_B) . \quad (2.50)$$

Essas equações descrevem a magnetização das sub-redes que compõe os materiais ferri ou antiferromagnéticos. Para avançar além desse ponto é necessário fazer algumas considerações quanto à relação entre as magnetizações, os momentos angulares e das constantes de campo molecular. Essas equações permitem ainda retornar ao caso ferromagnético fazendo $M_A = 0$ ou $M_B = 0$, isto é, eliminando uma das redes e fazendo $\lambda_{AB} = \lambda_{BA} = 0$. Para o antiferromagnetismo: $M_A = -M_B$, $J_A = J_B = J$, $\lambda_{AA} = \lambda_{BB} = \lambda$, $\lambda_{AB} = \lambda_{BA} = \lambda'$ e $p = 1/2$.

Para a sub-rede A:

$$M_A = ng^2 \mu_B^2 J(J+1) \frac{(\lambda - \lambda')}{6K_B T} M_A . \quad (2.51)$$

Pode-se determinar, portanto, a temperatura de ordenamento dos materiais antiferromagnéticos, denominada Temperatura de Néel:

$$T_N^A = ng^2 \mu_B^2 J(J+1) \frac{(\lambda - \lambda')}{6K_B} . \quad (2.52)$$

Para a sub-rede B:

$$M_B = ng^2 \mu_B^2 J(J+1) \frac{(\lambda - \lambda')}{6K_B T} M_B , \quad (2.53)$$

$$T_N^B = ng^2 \mu_B^2 J(J+1) \frac{(\lambda - \lambda')}{6K_B} . \quad (2.54)$$

A Figura 2-4A mostra o comportamento da magnetização em função da temperatura para cada sub-rede em um material antiferromagnético. Acima da temperatura de Néel, os materiais antiferromagnéticos comportam-se como paramagnéticos, uma vez que não há ordenamento. Abaixo dessa temperatura, os momentos magnéticos se orientam, mas a magnetização resultante é nula, já que a contribuição das sub-redes se cancela. A Figura 2-4B mostra o comportamento da magnetização em função da temperatura para um material ferrimagnético.

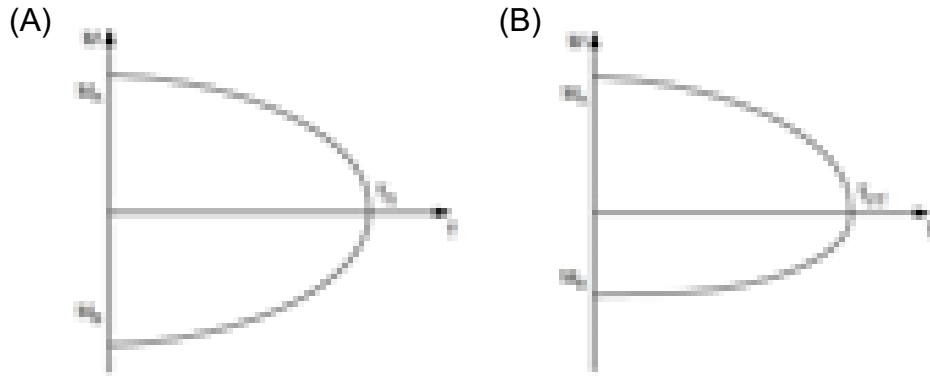


Figura 2-4 - Ilustração da dependência da magnetização com a temperatura para as sub-redes que compõe os materiais (A) antiferromagnéticos e (B) ferrimagnéticos.

2.4 MONODOMÍNIOS E SUPERPARAMAGNETISMO

Domínios magnéticos são regiões nas quais os spins de um material encontram-se orientados na mesma direção. Essa organização reflete a superposição de dois mecanismos de interação existentes nos materiais que apresentam orientação espontânea: a interação dipolar e a interação de troca. Dentro desses domínios, ou seja, a curta distância, a interação de troca prevalece e os spins se orientam paralelamente uns

aos outros. Quando os domínios tornam-se suficientemente grandes há uma tendência de se orientarem de forma a minimizar a energia dipolar. Essa organização é responsável pelo fato de encontrarmos amostras ferromagnéticas, por exemplo, um pedaço de ferro, abaixo da temperatura de Curie, mas ainda assim sem magnetização aparente. Isso acontece porque, ao organizarem-se para reduzir a energia magnetostática (Figura 2-5), as magnetizações dos domínios anulam-se mutuamente.

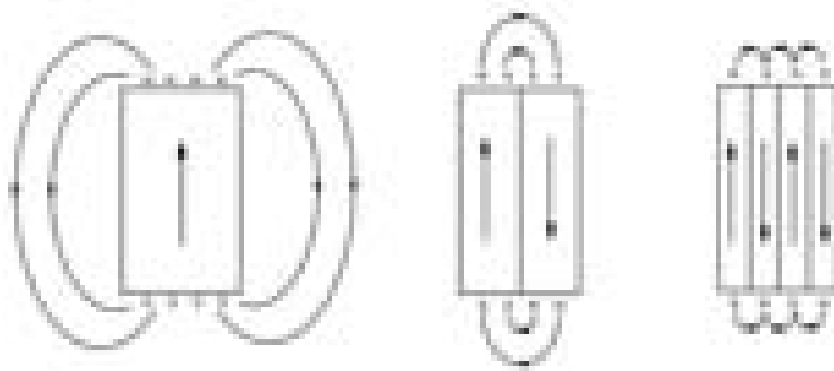


Figura 2-5 - Representação esquemática da divisão de um domínio magnético e a conseqüente diminuição da energia magnetostática.

Os domínios magnéticos são delimitados por regiões onde há mudança gradual da orientação dos spins, chamadas paredes de domínio, classificadas como paredes de Bloch ou paredes de Néel, conforme a posição relativa entre o plano de rotação dos spin e o plano das paredes. Quando se aplica um campo magnético externo ao material, podem ocorrer dois processos: os spins que compõe os domínios podem alinhar-se ao campo e pode haver um deslocamento das paredes de domínio, isto é, um crescimento dos domínios que já se encontram na direção do campo.

Os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos podem ser constituídos de muitos domínios magnéticos, chamados multidomínios. No entanto, esses materiais podem ser reduzidos ao ponto em que há apenas um domínio magnético, ou monodomínio. O diâmetro crítico, para que haja essa mudança pode ser calculado pela equação [25]:

$$D_c = \frac{72\sqrt{AK_{ef}}}{\mu_0 M_s^2}, \quad (2.55)$$

em que A é uma constante relacionada à integral de troca, K_{ef} é a constante de anisotropia efetiva do material (que pode reunir contribuições magnetostática, magnetoelástica, etc. [23]) e M_s é a magnetização de saturação. A Tabela 1 mostra o

diâmetro crítico de alguns materiais [25], inclusive para a magnetita (Fe_3O_4), material que compõe as nanopartículas presentes nas amostras utilizadas nesse trabalho.

Material	D_C (nm)
$\alpha\text{-Fe}$	9,7
Ni	22,6
Co	55,5
Fe_3O_4	12,4
CrO_2	180
MnBi	480
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	210
SmCo_5	1170
FePt	340

Tabela 1 - Diâmetro crítico de alguns materiais.

Na condição de monodomínio, a partícula pode ser suficientemente pequena a ponto de a flutuação térmica afetar significativamente sua direção de orientação. Isso acontece porque a energia térmica fornecida ao sistema é comparável a barreira estabelecida pela energia de anisotropia da partícula:

$$E = K_{ef} V \sin^2 \theta, \quad (2.56)$$

onde V é o volume da partícula e θ é o ângulo entre a magnetização e o eixo de anisotropia. Essa barreira anisotrópica está relacionada a um conjunto de fatores estruturais e geométricos do material e definem seu eixo de fácil magnetização, ou seja, aquele que exige campos menos intensos para orientar a partícula. Quando essa mudança de orientação do momento magnético da partícula (relaxação) ocorre em tempos menores que os necessários para determinar a orientação, diz-se que a partícula encontra-se no regime superparamagnético (Figura 2-6). Nesse regime, o material não apresenta magnetização remanente ou campo coercitivo, que caracterizam os materiais ferro e ferrimagnéticos. Entretanto, este regime não caracteriza um estado termodinâmico, mas sim um estado dinâmico. Comportam-se, portanto, de forma semelhante à paramagnetos, respondendo linearmente a campo magnético até atingirem a saturação.

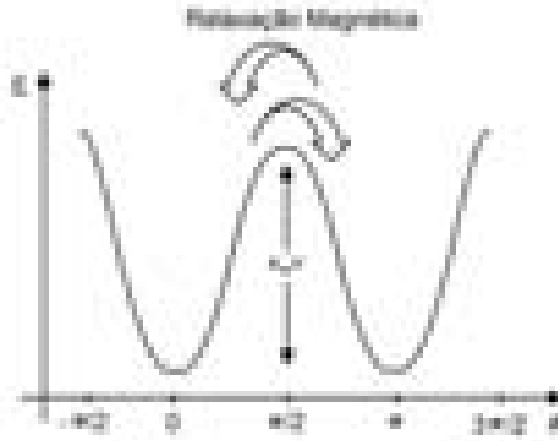


Figura 2-6 - Gráfico da energia de anisotropia em função do ângulo entre a magnetização e o eixo de anisotropia na ausência de campo magnético.

O processo de relaxação a que os sistemas estão submetidos é conhecido por relaxação de Néel-Brown [26, 27]. O tempo de transição da orientação por esse processo é dado por:

$$\tau_N = \frac{1}{f_0} \exp\left(\frac{K_{ef} V}{K_B T}\right), \quad (2.57)$$

onde f_0 é um fator de frequência da ordem de 10^9 Hz. Partindo dessa equação, é possível definir um volume superparamagnético, ou ainda, um diâmetro superparamagnético (D_{SP}) a partir do qual os materiais apresentam-se no regime superparamagnético. Esse diâmetro que delimita o regime superparamagnético dos materiais depende não apenas de suas propriedades, mas do tempo de medida em questão. Para técnicas de magnetometria padrão, como a magnetometria de amostra vibrante utilizada nesse trabalho, o volume superparamagnético é dado por:

$$V_{SP} \approx \frac{25 K_B T}{K_{ef}}. \quad (2.58)$$

Para as amostras de magnetita utilizadas nesta pesquisa, o volume superparamagnético é da ordem de $5,2 \times 10^{-24} \text{ m}^3$, o que implica em um diâmetro superparamagnético de aproximadamente $17,3 \times 10^{-9} \text{ m}$ ou 17,3 nm, considerando a constante de anisotropia do “bulk” igual a 20 kJ/m³.

A Figura 2-7 mostra um gráfico da variação do campo coercitivo em função do diâmetro da partícula em que estão identificadas as regiões de mono e multidomínio e regiões em que aparece o regime superparamagnético.

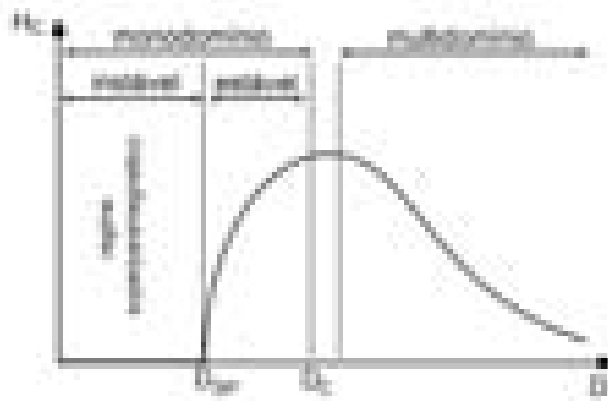


Figura 2-7 - Gráfico representando o comportamento do Campo Coercitivo em função do diâmetro da partícula.

A semelhança do comportamento superparamagnético com o paramagnetismo permite a adaptação da teoria desenvolvida na seção 2.1. Diferentemente do tratamento matemático anterior, as projeções dos momentos magnéticos na direção do campo serão consideradas contínuas. Isso porque, no regime superparamagnético, o momento magnético da partícula toda atua como um “super” momento magnético atômico [28], ou seja, todos os spins atômicos atuam de forma conjunta (coerentemente), tornando o número de projeções muito grande, tendendo a infinito. Neste caso:

$$\mu_z = \vec{\mu} \cdot \vec{k} = m \cos(\theta') , \quad (2.59)$$

onde o ângulo θ' entre o momento magnético e o campo magnético pode assumir qualquer valor entre 0 e π .

Considerando que todas as orientações do momento magnético de uma nanopartícula em relação a um campo magnético aplicado $\vec{B}$ são igualmente prováveis, a probabilidade $p(\theta)d\theta$ deste momento se encontrar em um ângulo entre θ e $\theta + d\theta$ é igual a razão entre a área de um anel infinitesimal de raio $\sin \theta$ e espessura $d\theta$ e a área da superfície de uma esfera de raio unitário. Portanto

$$p(\theta)d\theta = \frac{2\pi \sin \theta}{4\pi(1)^2} d\theta = \frac{\sin \theta}{2} d\theta . \quad (2.60)$$

Entretanto, na presença de um campo magnético, o momento magnético tende a alinhar-se, minimizando a energia Zeeman. Portanto os ângulos deixam de ser equiprováveis. Para refletir esse fato, acrescenta-se o fator de Boltzmann na função $p(\theta)$. Logo:

$$p(\theta)d\theta \propto \exp(-E/K_B T) \frac{\sin \theta}{2} d\theta, \quad (2.61)$$

onde a proporcionalidade indica que $p(\theta)d\theta$ deve ser normalizada sobre todos os espaços de configurações em θ possíveis e E é a energia de interação do momento com o campo magnético.

O valor esperado para o momento de dipolo magnético do sistema de N partículas é dado por

$$\langle \mu_z \rangle_T = \frac{\int_0^\pi \mu \cos(\theta) p(\theta) d\theta}{\int_0^\pi p(\theta) d\theta} = \frac{\int_0^\pi \mu \cos(\theta) \exp(\mu B \cos \theta / K_B T) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp(\mu B \cos \theta / K_B T) \sin \theta d\theta}. \quad (2.62)$$

Fazendo uma mudança de variáveis apropriada:

$$\langle \mu_z \rangle_T = \frac{\mu}{x} \frac{\int_x^{-x} u e^u du}{-\int_x^{-x} e^u du}. \quad (2.63)$$

Integrando e identificando as funções hiperbólicas:

$$\langle \mu_z \rangle_T = \frac{\mu}{x} \left(\frac{x \cosh x - \sinh x}{\sinh x} \right) = \mu \left(\coth x - \frac{1}{x} \right). \quad (2.64)$$

onde $x = \mu B / K_B T$. Definindo a função de Langevin de primeira ordem $L(x)$:

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x}, \quad (2.65)$$

encontra-se o momento magnético médio para o modelo superparamagnético:

$$\langle \mu_z \rangle_T = \mu L(x). \quad (2.66)$$

No tratamento de fluidos magnéticos é importante ressaltar que existem diferenças entre a magnetização das nanopartículas e a magnetização do fluido. Para escrevermos a equação da magnetização M_{fluido} de um fluido vamos multiplicar os dois lados da igualdade na equação (2.66) por N/V_{fluido} , onde N é o número de nanopartículas no fluido e V_{fluido} é o volume do fluido:

$$\frac{N \langle \mu_z \rangle_T}{V_{\text{fluido}}} = M_{\text{fluido}} = \frac{N}{V_{\text{fluido}}} \mu L(x) . \quad (2.67)$$

Multiplicando e dividindo o lado direito da equação pelo volume da nanopartícula V_p , temos

$$M_{\text{fluido}} = \left(\frac{NV_p}{V_{\text{fluido}}} \right) \frac{\mu}{V_p} L(x) = \phi M_p L(x), \quad (2.68)$$

onde $M_p = \mu/V_p$ é a magnetização da nanopartícula e $\phi = NV_p/V_{\text{fluido}}$ é a fração volumétrica de nanopartícula no fluido.

2.5 FERRITAS

As ferritas [29] são óxidos ferrimagnéticos de ferro e outros metais, de grande interesse tecnológico pelas propriedades magnéticas, elétricas e ópticas. O grupo mais importante desses materiais apresenta estrutura cristalina do tipo espinélio, cuja fórmula geral pode ser escrita como $(A)[B]_2O_4$. Na célula unitária dessa estrutura existem 8 moléculas com a fórmula citada, totalizando 56 íons. A estrutura é constituída por uma rede cúbica de face centrada formada pelos íons de oxigênio, interposta a duas redes de sítios ditos tetraédricos e octaédricos. Os sítios tetraédricos são ocupados pelos cátions (A) e estão localizados no centro dos tetraedros cujos vértices são os íons oxigênio (Figura 2-8). Os sítios octaédricos, ou sítios [B], são circundados por um octaedro formado de íons oxigênio.

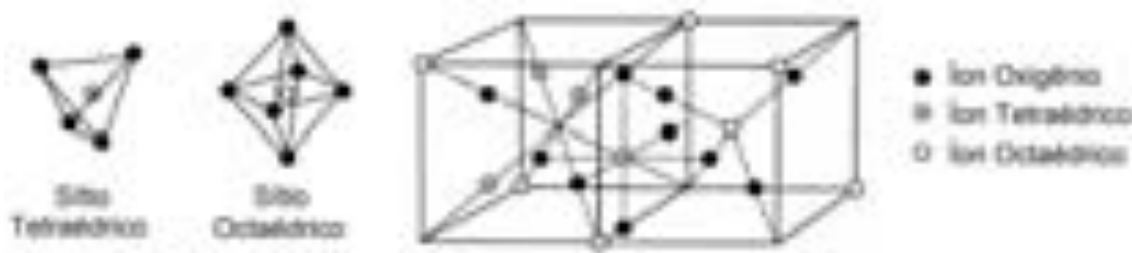


Figura 2-8 - Representação esquemática da estrutura cristalina das ferritas.

As ferritas podem sofrer um grau de inversão na sua estrutura, isto é, variar a distribuição de cátions nos sítios disponíveis. Uma ferrita é classificada como espinélio normal quando os cátions bivalentes ocupam 8 sítios tetraédricos (dos 64 disponíveis) e os cátions trivalentes ocupam 16 sítios octaédricos (dos 32 disponíveis), dando origem a

uma célula unitária de fórmula $(X^{+2}_8)[Y^{+3}_{16}]O_{32}$. Um exemplo desse tipo de estrutura é a ferrita de zinco ($ZnO.Fe_2O_3$). Na estrutura espinélio inverso, os 8 sítios tetraédricos são ocupados por cátions trivalentes e 16 sítios octaédricos são divididos entre 8 cátions bivalentes e 8 cátions trivalentes, cuja célula unitária é do tipo $(Y^{+3}_8)[Y^{+3}_8 X^{+2}_8]O_{32}$. Um exemplo de espinélio inverso é a ferrita de cobalto ($CoO.Fe_2O_3$). Quando os cátions bivalentes ocupam tanto sítios tetraédricos quanto octaédricos, como provavelmente nas nanopartículas de magnetita usadas nesse trabalho, diz-se que a ferrita é do tipo espinélio misto. A Tabela 2 mostra alguns exemplos de ferritas e suas classificações para amostras “bulk”.

Fórmula Geral	Tipo	Sítio Tetraédrico	Sítio Octaédrico
$ZnO.Fe_2O_3$	Normal	Zn^{2+}	$Fe^{2+} Fe^{3+}$
$CuO.Fe_2O_3$	Inversa	Fe^{3+}	$Cu^{2+} Fe^{3+}$
$NiO.Fe_2O_3$	Inversa	Fe^{3+}	$Ni^{2+} Fe^{3+}$
$CoO.Fe_2O_3$	Inversa	Fe^{3+}	$Co^{2+} Fe^{3+}$
$MnO.Fe_2O_3$	Mista	$Mn^{2+} Fe^{3+}$	$Mn^{2+} Fe^{3+}$
$MgO.Fe_2O_3$	Mista	$Mg^{2+} Fe^{3+}$	$Mg^{2+} Fe^{3+}$

Tabela 2 - Exemplos de ferritas, suas classificações estruturais e ocupações dos sítio tetraédricos e octaédricos.

2.6 FLUIDOS MAGNÉTICOS

Como apresentado, os fluidos magnéticos são suspensões coloidais de nanopartículas magnéticas em um líquido carreador. São sistemas bastante complexos e suas propriedades dependem de uma grande variedade de fatores. Uma das características mais importantes dessas dispersões é a estabilidade, intimamente relacionada às interações partícula-partícula e das partículas com as moléculas e íons presentes no líquido carreador.

Graças ao reduzido tamanho e massa das nanopartículas, a agitação térmica do líquido carreador é suficiente para evitar sua precipitação pela ação gravitacional. No entanto, as interações dipolar magnética e de Van der Waals tendem a aglomerar as nanopartículas, provocando sua sedimentação. O termo de energia da interação dipolar pode ser escrito como:

$$U_{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} [\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j - 3(\vec{\mu}_i \cdot \hat{r})(\vec{\mu}_j \cdot \hat{r})]. \quad (2.69)$$

A energia associada à interação de Van der Waals [13,30] é dada por

$$U_{vdw} = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{2R^2}{C^2 - (2R)^2} + \frac{2R^2}{C^2} + \ln \frac{C^2 - (2R)^2}{C^2} \right\}, \quad (2.70)$$

onde C é a distância centro a centro entre as nanopartículas, R é o raio médio das nanopartículas e A é a constante de Hamaker

$$A = \frac{3}{4} K_B T \left(\frac{\varepsilon_p - \varepsilon_s}{\varepsilon_p + \varepsilon_s} \right)^2 + \frac{3h\nu_c (n_p^2 - n_s^2)}{16\sqrt{2} (n_p^2 + n_s^2)^{2/3}}, \quad (2.71)$$

onde K_B é a constante de Boltzman, T a temperatura e $\varepsilon_p, \varepsilon_s, h, \nu_c, n_p$ e n_s são a constante dielétrica da partícula, a constante dielétrica do solvente, a constante de Planck, a frequência característica de absorção de radiação eletromagnética pelo material, o índice de refração da partícula e o índice de refração do solvente, respectivamente.

Para evitar a aglomeração, faz-se uso de camadas de cobertura na superfície das nanopartículas. Essas camadas podem ser compostas por moléculas adsorvidas à superfície, que conferem ao fluido uma interação denominada repulsão estérica ou de contato [31], cuja relação de energia pode ser escrita como:

$$\frac{U_{re}}{kT} = \frac{\pi D^2 G}{2} \left[2 - \frac{l+2}{t} \ln \left(\frac{1+t}{1+l/2} \right) - \frac{l}{t} \right], \quad (2.72)$$

para $x \leq 2\delta$ e 0 para $x > 2\delta$ (δ é a espessura da camada de cobertura). Sendo $l = 2x/D$, $t = 2\delta/D$ e G é um parâmetro denominado “grafting”, que descreve a densidade superficial de moléculas adsorvidas na superfície da nanopartícula [13].

Pode-se ainda forçar o surgimento de íons na superfície das nanopartículas, gerando uma repulsão eletrostática entre as mesmas. Essa interação é descrita pela equação [32]:

$$\frac{U_{el}}{kT} = \frac{16\pi \varepsilon kTD^2}{e^2} \tanh^2 \left(\frac{e\psi_0}{4kT} \right) \frac{\exp(-\kappa_D(r-D))}{r}, \quad (2.73)$$

onde $e, \kappa_D, \psi_0, \varepsilon$ são, respectivamente, a carga do contra-íon da dupla camada elétrica, o inverso do raio de Debye, o potencial elétrico na superfície da partícula (chamado de potencial zeta ou potencial de Stern) e a permissividade elétrica do meio.

2.7 MAGNETOHIPERTERMIA

Quando se aplica um campo magnético alternado a um fluido magnético, as nanopartículas sofrem processos de relaxação e dissipam energia, provocando aumento da temperatura [33]. Um desses processos, a relaxação de Néel Brown, está relacionado à mudança do sentido de orientação da magnetização das nanopartículas, na direção do eixo de anisotropia e já foi apresentado na seção 2.4. Outro processo de relaxação está associado a movimento das nanopartículas no fluido, para alinhar-se ao campo aplicado. O tempo característico desse processo, chamado de relaxação de Brown [34], é dado por:

$$\tau_B = \frac{3\eta V_H}{K_B T}, \quad (2.74)$$

em que η é a viscosidade do fluido e V_H é o volume hidrodinâmico da nanopartícula, que pode ser escrito como

$$V_H = \left(1 + \frac{\delta}{R}\right)^3 \frac{4\pi R^3}{3}. \quad (2.75)$$

Para descrever o efeito da magnetohipertermia, precisa-se conhecer a potência dissipada pelos processos de relaxação citados. Partindo da primeira lei da termodinâmica, aplicada a um processo adiabático em um sistema magnético:

$$dU = H dB. \quad (2.76)$$

Substituindo $B = \mu_0(H + M)$ na equação acima e realizando uma integração por partes, obtém-se:

$$\Delta U = -\mu_0 \oint M dH. \quad (2.77)$$

Considerando a aplicação de um campo dependente do tempo

$$H(t) = H_0 \cos \omega t = \text{Re}[H_0 e^{i\omega t}], \quad (2.78)$$

pode-se escrever a magnetização:

$$M(t) = \text{Re}[\chi H_0 e^{i\omega t}] = H_0 (\chi' \cos \omega t + \chi'' \sin \omega t). \quad (2.79)$$

Nessa equação χ' e χ'' são as componentes real e imaginária, respectivamente, da susceptibilidade complexa do fluido magnético. A equação (2.77) torna-se:

$$\Delta U = \mu_0 H_0^2 \chi'' \int_0^{2\pi/\omega} \omega \sin^2(\omega t) dt. \quad (2.80)$$

Integrando e multiplicando o resultado pela frequência, obtém-se a expressão da potência por unidade de volume:

$$P = f \Delta U = \mu_0 \pi \chi'' f H_0. \quad (2.81)$$

Para encontrar uma equação para a componente imaginária da susceptibilidade magnética, recorre-se a equação de relaxação de Shliomis [35]:

$$\frac{\partial M(t)}{\partial t} = \frac{1}{\tau} (M_0(t) - M(t)), \quad (2.82)$$

em que τ é o tempo de relaxação $M_0(t) = \chi_0 H_0 \cos \omega t = \text{Re}[\chi_0 H_0 e^{i\omega t}]$ é a magnetização de equilíbrio no campo aplicado e χ_0 é a susceptibilidade de equilíbrio. Substituindo a representação complexa de M_0 e $M(t)$ na equação (2.82), encontra-se:

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 + i\omega\tau}, \quad (2.83)$$

cujas componentes são:

$$\chi' = \frac{\chi_0}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (2.84)$$

$$\chi'' = \frac{\omega\tau\chi_0}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (2.85)$$

Com base na equação acima, pode-se reescrever a equação (2.81) na forma:

$$P = \pi\mu_0\chi_0 H_0^2 f \frac{2\pi f\tau}{1 + (2\pi f\tau)^2}. \quad (2.86)$$

Considerando os dois processos de relaxação apresentados, escreve-se:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_B}. \quad (2.87)$$

Para um sistema polidisperso, que respeita uma distribuição do tipo

$$g(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma R}} \exp\left[-\frac{(\ln R / R_0)}{2\sigma^2}\right], \quad (2.88)$$

a potência deve ser calculada como:

$$\bar{P} = \int_0^{\infty} P g(R) dR . \quad (2.89)$$

É importante ressaltar que os cálculos mostrados acima fornecem uma “densidade volumétrica de potência”, isto é, para se obter o valor da potência real (cuja unidade é J/s, ou seja, W) é necessário ainda multiplicar pelo volume de material magnético presente na amostra. Por isso, no contexto específico do estudo de magnetohipertermia, é mais comum o estudo em termos da potência dissipada específica (“specific loss power” - SLP) ou taxa de absorção específica (“specific absorption rate” - SAR). Pode-se obter esta grandeza, pela equação:

$$SAR = \frac{\bar{P}}{\rho} = c \frac{M}{m} \frac{\Delta T}{\Delta t} , \quad (2.90)$$

em que ρ é a densidade do material magnético, c é o calor específico da amostra, m é a massa de material magnético presente na amostra e M é a massa total da amostra (neste caso, material magnético somado ao líquido carreador). Na maioria dos casos, apesar da presença das nanopartículas magnéticas, compostas por diferentes materiais, o calor específico desses colóides pode ser aproximado para o valor do líquido carreador, no caso desse trabalho, a água ($c = 4,19 \text{ J/gK}$).

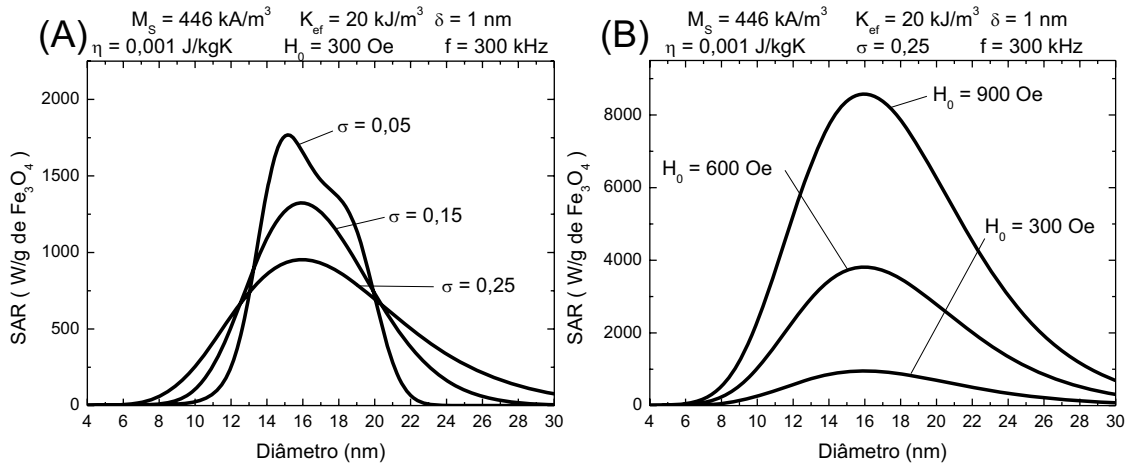


Figura 2-9 - Gráfico da simulação da taxa de aquecimento em função do raio da nanopartícula para (A) diferentes valores do parâmetro sigma e (B) diferentes valores de campo, segundo o modelo de Rosensweig.

A Figura 2-9A mostra o SAR em função do diâmetro modal para parâmetros típicos de sistemas de magnetita (alguns dos valores correspondem ao “bulk”) com diferentes valores de σ . Observa-se que existe uma faixa de diâmetro em que a

dissipação é máxima. Nessa faixa, sistemas menos polidispersos sofrem maior aquecimento. No entanto, fora dessa faixa, as curvas se cruzam e sistemas com dispersão maior podem ser mais eficientes na dissipação de energia. A Figura 2-9B mostra o SAR em função do diâmetro modal para diferentes valores de campo. Obviamente, quanto maior o módulo do campo alternado aplicado mais intensa é a potência dissipada.

3 SÍNTESE DE FLUIDOS MAGNÉTICOS

3.1 MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO

Atualmente são conhecidos diversos métodos distintos para síntese de ferritas em tamanhos nanométricos como a moagem mecânica [36], combustão [37], método sol-gel [38] entre outros. No entanto, para este trabalho, os fluidos utilizados foram sintetizados pelo método de coprecipitação [39], largamente conhecido e utilizado para a preparação de pós em vários sistemas. Esse processo pode resultar em nanopartículas em um largo espectro de diâmetros (5 nm a 180 nm) [40]. O método consiste na mistura de sais inorgânicos em ambiente aquoso seguido de precipitação com hidróxido. O método de coprecipitação apresenta vantagens como temperaturas de reação baixas, estreita distribuição de tamanho de partículas em relação a métodos alternativos e equipamentos de baixo custo para produção.

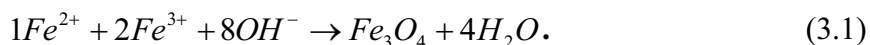
O processo de coprecipitação à temperatura ambiente resulta na formação de sólidos, cristalinos ou amorfos, cujas propriedades magnéticas dependem fortemente das condições nas quais foram formados. O controle de variáveis como o pH da solução de precipitação, tipo de íon, concentração dos metais, ordem de adição de reagentes, temperatura de precipitação, velocidade e tempo de agitação entre outras é muito importante, uma vez que estas variáveis afetam de forma significativa a homogeneidade, o tamanho e o comportamento magnético das partículas resultantes.

Pode-se descrever o método de coprecipitação em dois processos: a nucleação (formação dos centros de cristalização) e o crescimento das partículas [41]. A relação entre a duração dessas duas etapas determina a dispersão e tamanho médio das nanopartículas. Se a etapa de nucleação for predominante sobre a subsequente, o resultado é um grande número de partículas com diâmetros pequenos. Em geral esses são os sistemas que apresentam menor polidispersão. Se a etapa de crescimento predomina, formam-se menos partículas, mas com diâmetro maior e provável maior polidispersão. O controle do diâmetro médio das nanopartículas, portanto da relação entre a duração dessas etapas, pode ser associado diretamente à velocidade de agitação da solução durante a precipitação. Além disso, a cristalinidade dessas nanopartículas

pode ser afetada pelo controle da temperatura, parâmetro que não foi alterado durante realização desse estudo.

3.2 SÍNTESE DA MAGNETITA

A reação de formação da magnetita obedece à seguinte equação:



Seguindo a estequiometria dessa reação são calculadas as massas de reagentes a serem utilizados na síntese, cujo esquema é mostrado na Figura 3-1. Os íons Fe^{2+} são fornecidos por 3,7275 g de cloreto ferroso tetrahidratado ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$), reagente com 99% de pureza comercializado pela Cromoline (lote 25528/09), dissolvidos em 50 ml de água destilada. Os íons Fe^{3+} por sua vez, são fornecidos por 10,1362 g de cloreto férrico hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), reagente com 97% de pureza comercializado pela Vetec (lote 0904650), dissolvidos em 50 ml de água destilada. Ambas as soluções são colocadas em um béquer e misturadas. Depois de transferidas para um balão, a solução de sais de ferro é então gotejada em 100 ml de solução 1,5 mol/l de $NaOH$ (98% de pureza, procedente da Cromoline, lote 24274/09) sob agitação controlada e durante um determinado tempo de digestão, que levará a formação de um precipitado preto (magnetita). Os dois parâmetros previamente destacados, velocidade e tempo de agitação, são os mais determinantes na definição do diâmetro médio e na polidispersão das nanopartículas.

Foram preparados quatro fluidos magnéticos seguindo a descrição acima, variando seus tempos de agitação (também chamado de tempo de digestão): 10, 15, 20 e 25 minutos. Esse procedimento visava produzir nanopartículas com diferentes diâmetros médios. Passado o período de agitação, provocou-se a precipitação do material magnético, por ação magnética (o que também poderia ser feito via centrifugação) e lavada até que atingisse pH neutro. Depois dessa etapa o fluido está pronto para receber a camada de cobertura.

3.3 CAMADA DE COBERTURA

Para recobrir os fluidos produzidos, foi escolhida a molécula do tripolifosfato ($P_3O_{10}^{5-}$), tratada convencionalmente apenas por “fosfato”, utilizada por suas

propriedades de biocompatibilidade. Foram utilizados 25 ml de uma solução 0,15 mol/l de trifosfato de sódio ($Na_5P_3O_{10}$), reagente da Cromoline, com 88,86% de pureza, lote 27498/10. Antes de adicionar essa solução ao fluido é preciso ajustar o pH deste para aproximadamente 3,5 utilizando uma solução de HCl . Depois disso, sob agitação, adiciona-se a solução de fosfato. Pode-se observar mudanças na aparência, mais especificamente no brilho do fluido e do seu pH, que se aproxima de 8. O fluido foi deixado em agitação por aproximadamente uma hora e depois posto em tombamento por mais 24 horas. O objetivo dessas etapas é homogeneizar a distribuição dos grupos estabilizantes e facilitar sua adsorção à superfície das nanopartículas. Logo depois dessa etapa o fluido passou por diálise, onde o excesso de íons foi retirado. O resultado dos processos descritos nesse capítulo é um fluido magnético de magnetita recoberta com tripolifosfato (iônico surfactado), estável e em pH fisiológico. Um esquema da condição das nanopartículas presentes no fluido pode ser vista na Figura 3-2.



Figura 3-1 - Ilustração representando as principais fases do processo de síntese do fluido magnético de magnetita (Fe_3O_4) pelo método de coprecipitação.

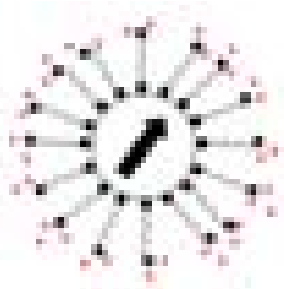


Figura 3-2 - Representação esquemática das nanopartículas que compõe um fluido magnético iônico surfactado.

4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

O fenômeno de difração de raios-x por estruturas cristalinas é conhecido desde o início do século XX e sua existência foi proposta em 1912 pelo físico alemão Max von Laue [42], laureado com o prêmio Nobel de Física em 1914. Ele racionalizou que se os cristais fossem constituídos de átomos regularmente espaçados que pudessem agir como centros espalhadores de raios-x, descobertos 17 anos antes por Wilhelm Röntgen (que recebeu o primeiro Nobel de Física, em 1901, por tal descoberta), e se estes últimos fossem ondas eletromagnéticas com comprimentos de ondas da ordem dessa distância interatômica, seria possível realizar difração de raios-x em cristais. Uma série de experimentos foi realizada nos anos que se seguiram e a hipótese de von Laue foi confirmada. Esses experimentos provaram de forma simultânea tanto a natureza ondulatória dos raios-x quanto à periodicidade dos arranjos atômicos nos cristais. Com o passar dos anos, a difração de raios-x ganhou considerável importância na Química e no estudo de materiais e muitas técnicas e arranjos experimentais foram desenvolvidos para estudar sistemas tanto mono quanto policristalinos.

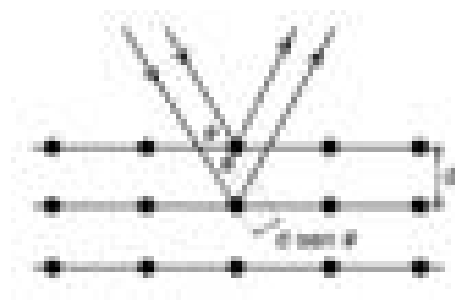


Figura 4-1 - Diagrama evidenciando a diferença de caminho entre o caminho dos raios-x incidentes em um cristal.

Na difratometria de raios-x (DRX) de pó, utilizada nesse trabalho, um feixe de raios-x é produzido pela colisão de elétrons acelerados com uma placa metálica e incide em uma amostra pulverizada. O feixe interage com os planos atômicos da amostra e os raios-x são difratados, interferindo entre si, resultando em picos de incidência para determinados ângulos, graças à diferença de caminho causada por essa interação, como

mostra a Figura 4-1. A formação de interferências construtivas, para uma radiação de comprimento de onda λ , obedece à lei de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda . \quad (4.1)$$

Neste trabalho, a técnica de DRX foi utilizada com dois propósitos: verificar a “qualidade” das nanopartículas presentes nos fluidos sintetizados e estimar, a partir da determinação do tamanho do cristalito, o “diâmetro de raios-x” ($D_{(311)}$) dessas nanopartículas. O primeiro propósito pode ser alcançado fazendo-se a análise direta do difratograma, por meio da comparação dos picos obtidos com o banco de dados para que se identifiquem as fases presentes na amostra, no nosso caso, magnetita. Também pode-se avaliar cristalinidade do material analisando-se a forma e largura dos picos obtidos. No entanto, como a excelência no método de síntese não é objetivo deste trabalho, bastou a identificação da magnetita como fase majoritária. O segundo propósito pode ser alcançado fazendo uso da relação de Scherrer [43], que fornece o tamanho médio do cristalito da fase, a partir da largura a meia altura do pico mais intenso. Esta relação é dada por:

$$D_{RX} = \frac{0,93\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (4.2)$$

onde λ é o comprimento de onda dos raios-x utilizados, θ é o ângulo de difração e β é definido como $\beta = \sqrt{B^2 - B_{Sil}^2}$, sendo B a largura a meia altura do pico mais intenso em radianos e B_{Sil} a largura a meia altura do pico mais intenso do silício, utilizado como padrão.

Utilizou-se um difratômetro modelo SHIMADZU XDR-6000, da Central Analítica do Instituto de Química da UFG, que utiliza radiação Cu- $K_{\alpha 1}$ de comprimento de onda 1,5406 Å, a 40,0 kV e 30,0 mA numa varredura de 10° a 80° em passos de 0,02° e duração de 3 s.

4.2 EXPERIMENTO DE MAGNETOFORESE

Como dito anteriormente o objetivo desse trabalho é desenvolver uma metodologia de seleção de nanopartículas baseada no fenômeno de magnetoforese. Para tal fim foi proposto, pelo Prof. Dr. Kalil Skeff Neto do Instituto de Física da Universidade de Brasília, um experimento de magnetoforese, doravante chamado de EMF. Nesse experimento, um ímã permanente de massa 7,4961 g foi colocado sobre um

suporte de massa 46,6924 g em uma balança de precisão, suficientemente distante para que não houvesse interferência no funcionamento da balança, como mostra a Figura 4-2A. Sobre uma sustentação, logo acima do ímã, mas sem tocá-lo, foi colocado um frasco contendo 4 ml de um fluido magnético estável. É importante enfatizar que o frasco contendo o fluido magnético encontra-se sobre um suporte e que ele não está em contato com o ímã e, portanto, sua massa não está sendo medida pela balança. O que se observa com o passar do tempo, é uma variação negativa da massa aparente do ímã, indicada pela balança.

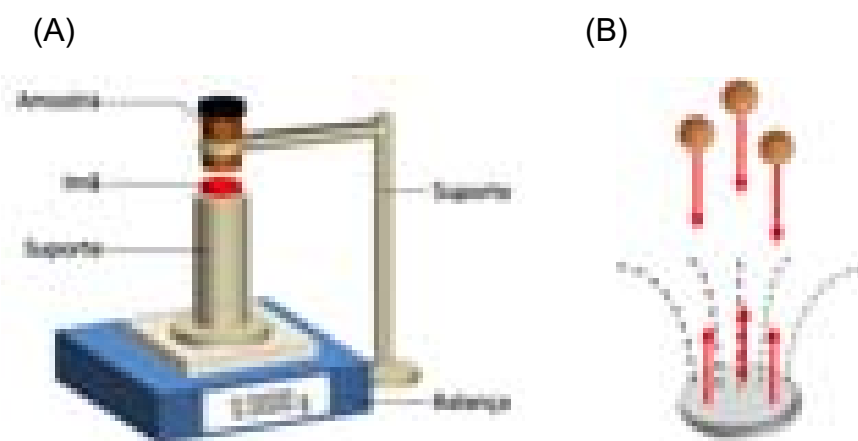


Figura 4-2 – (A) Representação esquemática da montagem experimental utilizada no EMF. (B) Ilustração das forças de ação e reação resultantes da interação entre as nanopartículas magnéticas presentes no fluido e o ímã cuja massa é medida pela balança.

Supõe-se imediatamente que o gradiente de campo magnético do ímã provocou a movimentação das nanopartículas, pelo fenômeno de magnetoforese, modificando a força de reação que atua sobre o ímã, diminuindo sua massa aparente (Figura 4-2B). Logo, a variação da massa aparente do ímã é uma consequência direta da dependência com a distância da interação dipolar que existe entre o ímã e as nanopartículas presentes no fluido. Enquanto se aproximam do ímã por ação do gradiente de campo, a interação dipolar entre as nanopartículas e o ímã aumenta, puxando-o para cima, diminuindo a massa aparente aferida pela balança. Uma vez em movimento, as nanopartículas estão sujeitas a diferentes velocidades, dependendo do seu diâmetro, como já foi discutido na seção 1.3, criando a estratificação que deseja-se observar.

Foi construído, portanto, um equipamento, utilizando uma balança modelo Ohaus Adventurer, uma sustentação de alumínio para o ímã, uma sustentação com peças em PVC e acrílico para o frasco de fluido magnético (Figura 4-3). A fim de automatizar

a coleta de dados, a balança foi conectada a um computador via porta serial e um software para realizar tal tarefa foi desenvolvido, pelo aluno João Manoel Barbosa Pereira, do IF/UFG.



Figura 4-3 - Foto do aparato experimental desenvolvido para o EMF.

Uma vez obtida a curva de variação da massa aparente do ímã em função do tempo é necessário relacioná-la as características do fluido magnético presente no frasco. Portanto, estabeleceu-se como protocolo do experimento a retirada periódica de alíquotas do fluido. Essas alíquotas, uma vez caracterizadas, fornecerão quais são e como variaram as propriedades no fluido ao longo de sua exposição ao gradiente de campo. Relacionando essas propriedades a curva de variação de massa, pode-se definir o procedimento de separação de nanopartículas que é o objetivo final deste trabalho.

Cada alíquota era composta por 100 μl , retirados da superfície da amostra em questão, com uma pipeta. Estabeleceu-se como padrão esse pequeno volume por duas razões: para que a altura da coluna de amostra no frasco que estava sobre o ímã não se alterasse significativamente depois da retirada de cada alíquota (o que alteraria a interação entre as nanopartículas e ímã) e para garantir que as nanopartículas captadas em cada alíquota estivessem aproximadamente sob as mesmas condições com relação ao campo. Alíquotas com volumes muito grandes, poderiam reunir nanopartículas que já haviam sido segregadas, mas que não estavam suficientemente separadas.

4.3 MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE

As técnicas de obtenção do valor de magnetização dos materiais baseiam-se fundamentalmente em três métodos: medição de forças ou deslocamentos provocados

por gradientes de campo, medidas de propriedades físicas dependentes dessa grandeza (efeito Hall, magnetorresistência, etc.) ou por indução [44]. A magnetometria de amostra vibrante, desenvolvida pelo físico estadunidense Simon Foner em 1955, utiliza-se desse último método para extrair a curva de magnetização em função do campo aplicado dos sistemas estudados [45]. Esta é uma das técnicas de magnetometria mais utilizadas na atualidade, não apenas por seu bom desempenho, mas também pelo relativo baixo custo e simplicidade de funcionamento.

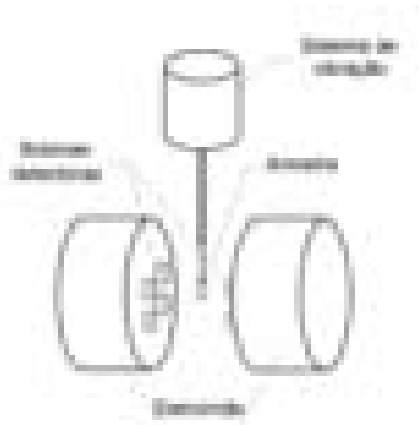


Figura 4-4 - Representação esquemática do magnetômetro de amostra vibrante.

Em uma medida de magnetometria de amostra vibrante (VSM), a amostra é colocada sob ação de um campo magnético uniforme controlado, gerado por um par de eletroímãs, como mostra o esquema da Figura 4-4. Variando-se a corrente nos eletroímãs é possível estudar a resposta desse material ao campo aplicado. Para produzir o sinal a ser medido, faz-se vibrar a amostra, perpendicularmente ao campo aplicado. O material magnetizado induz uma corrente em um conjunto de bobinas detectoras, posicionadas em torno da amostra. A voltagem produzida nas bobinas por uma amostra com momento magnético μ , vibrando com frequência f e amplitude A é dada pela equação:

$$V = 2\pi \mu G f A \cos(2\pi f t), \quad (4.3)$$

onde G é uma função dependente da geometria das bobinas de detecção.

Para o estudo aqui descrito, a VSM tem duas funções: caracterizar os sistemas magnéticos estudados por meio de suas curvas de magnetização em função do campo e, a partir dos dados obtidos, estimar um “diâmetro magnético” para as nanopartículas presentes nesses sistemas. A primeira dessas funções tem caráter de controle das condições experimentais e confirmação de comportamentos esperados. A segunda

função está intimamente relacionada ao objetivo principal do trabalho, o estudo da segregação de nanopartículas. Nesse trabalho, foi utilizado um equipamento da ADE Magnetics, modelo EV9 System do Laboratório de Magnetometria e Magnetotransporte do Instituto de Física da UFG, cujo campo máximo é de 20 kOe.

Como explicado na seção anterior, as alíquotas a serem estudadas são retiradas da região mais próxima da superfície da amostra colocada no EMF. Sabe-se que as técnicas de segregação como um todo (centrifugação, ação gravitacional, ação magnética, etc.) produz uma variação da concentração do fluido ao longo do recipiente. Por isso, espera-se que as alíquotas retiradas em tempos diferentes tenham diferentes concentrações de nanopartículas. Uma vez que o sinal magnético obtido pela VSM é proporcional ao material magnético presente na amostra, é esperado que o valor máximo do sinal também caia. De forma mais específica, podemos fazer o estudo dessa variação de sinal em relação à concentração, analisando o comportamento da susceptibilidade da amostra em função da fração volumétrica. A susceptibilidade das amostras pode ser obtida por meio do ajuste linear da região inicial da curva de magnetização fornecida pela VSM. Para descrever qual é a dependência da susceptibilidade com a fração volumétrica, retorna-se a relação (2.68). Para regiões de baixo campo, onde x é pequeno, a função de Langevin pode ser aproximada pela expansão em série de Taylor:

$$L(x) = \frac{x}{3} + \dots \quad (4.4)$$

Considerando a definição de momento magnético dado pela equação (2.2), pode-se escrever $\mu = M_s V$, e substituir x :

$$M_{\text{fluido}} = \phi M_p \frac{\mu B}{3K_B T} = \phi M_p \left(M_p \frac{\pi}{6} d^3 \right) \frac{\mu_0 H}{3K_B T} = \frac{\pi \mu_0 M_p^2 d^3 \phi H}{18K_B T}. \quad (4.5)$$

Pela definição de susceptibilidade mostrada na equação (2.3):

$$\chi = \frac{\pi \mu_0 M_p^2 d^3}{18K_B T} \phi. \quad (4.6)$$

Isso mostra que, para um sistema superparamagnético, a dependência da susceptibilidade com a fração volumétrica é linear. É importante ressaltar que este comportamento é válido para sistemas não-interagentes e que, no caso de fluidos, pode-se alcançar este regime para baixas concentrações de nanopartículas. No entanto, se as alíquotas retiradas do EMF possuem propriedades físicas diferentes, mais

especificamente diâmetros médios diferentes, sua susceptibilidade em função da fração volumétrica deve apresentar uma fuga da linearidade.

Com base nessa teoria, é possível ainda estimar o diâmetro cúbico médio das nanopartículas por meio da comparação com amostras diluídas. A raiz cúbica dessa grandeza doravante será chamada de “diâmetro magnético”,. Sejam duas amostras A e B provenientes de uma mesma amostra-mãe e que diferem entre si apenas no diâmetro. Ressalta-se que essa suposição não leva em conta as possíveis mudanças da magnetização de saturação das nanopartículas com o diâmetro. A relação (4.6) pode ser reescrita para cada uma dessas amostras como:

$$\chi_A = C d_A^3 \phi_A, \quad (4.7)$$

$$\chi_B = C d_B^3 \phi_B, \quad (4.8)$$

onde C é uma constante comum as duas amostras. Se A e B têm a mesma fração volumétrica, é possível fazer o seguinte desenvolvimento:

$$\frac{\chi_A}{\chi_B} = \frac{C d_A^3 \phi}{C d_B^3 \phi} = \frac{d_A^3}{d_B^3}. \quad (4.9)$$

Logo, conhecendo a susceptibilidade de duas amostras “irmãs” e o diâmetro de uma delas é possível encontrar o valor do diâmetro da segunda. No caso experimental proposto, o diâmetro a ser encontrado é referente as alíquotas retiradas do EMF (cuja suscetibilidade é conhecida das medidas de VSM) e a amostra conhecida é preparada a partir da diluição de uma amostra idêntica a amostra que foi colocada no EMF. O diâmetro dessa última é obtido por meio do ajuste linear do gráfico de susceptibilidade em função da fração volumétrica, utilizando a equação (4.6). Já a fração volumétrica é obtida da comparação entre a magnetização de saturação do fluido e do pó, o que é equivalente a usar a equação (2.68) quando a função de Langevin atinge a saturação e, portanto, a unidade. O desenvolvimento descrito acima representa uma forma indireta e dependente apenas de medidas magnéticas de se determinar o tamanho das nanopartículas presentes nos fluidos.

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO

A microscopia eletrônica de transmissão [46] foi desenvolvida na Alemanha entre os anos de 1927 e 1931, na Technische Universität Berlin. Essa técnica se baseia

no conceito de “onda de matéria” introduzido pelo físico francês Louis de Broglie, que creditava propriedades ondulatórias as partículas. Essas ondas, de comprimento de onda milhares de vezes menores que o comprimento de onda da luz visível, seriam capazes de prover uma resolução muito maior a dispositivos de investigação. Com base nessas suposições, o grupo de pesquisadores liderado por Max Knoll e no qual se destacou Ernst Ruska, laureado com o prêmio Nobel de 1986, desenvolveu um dispositivo de funcionamento semelhante ao microscópio óptico, mas que se utiliza de elétrons acelerados para formar as imagens dos objetos de estudo.

O estudo dos materiais na escala atômica por meio da técnica de microscopia óptica não é possível, uma vez que o comprimento de onda da luz visível é da ordem de centenas de nanômetros e o tamanho dos átomos é da ordem de décimos de nanômetros. No entanto, o comprimento de onda de elétrons acelerados pode chegar a algumas unidades de picômetros (milésimos de nanômetros). Isso permite que um feixe de elétrons transmitido através de uma amostra muito fina, interaja com o material, formando uma imagem que pode ser manipulada (aumentada ou focada) pelo uso de um sistema de lentes magnéticas apropriadas. Quando o feixe de elétrons atinge a amostra, as interações produzem um conjunto de “sinais energéticos” que podem ser captados e interpretados para se conhecer a amostra. Elétrons espalhados elasticamente, inelasticamente, raios-x, elétrons Auger e mesmo luz visível são alguns desses sinais. No modo de operação conhecido como “campo claro”, apenas os elétrons transmitidos diretamente contribuem para a formação da imagem e o contraste depende fundamentalmente do tipo de átomo que compõe o material e sua espessura.

O processo de formação de imagens em um microscópio eletrônico de transmissão é formado por basicamente três etapas: emissão da radiação, interação com a amostra e focalização e formação da imagem em um anteparo ou sistema de gravação (Figura 4-5). Existem dois tipos de fontes de radiação: as termiônicas, nas quais um filamento comumente de tungstênio ou hexaboreto de lantânio (LaB_6) é aquecido e emite elétrons; e as de emissão por campo (“field-emission”), nas quais os elétrons são emitidos por tunelamento de uma ponta metálica estimulados pela ação de campo elétricos muito intensos. Em ambos os casos, os elétrons são acelerados na direção de uma coluna de vácuo (comumente com pressões entre 10^{-4} e 10^{-7} Pa), munida de lentes eletromagnéticas e direcionam o feixe para a amostra. A voltagem utilizada no processo de aceleração determina a resolução do aparelho e varia entre 100kV para equipamentos convencionais até 300 kV para os ditos de “alta resolução”. Depois de interagir com

esta, o feixe é colimado e focalizado novamente na direção do anteparo, filme fotográfico ou câmera. A operação de um microscópio eletrônico de transmissão consiste basicamente em reduzir as aberrações existentes nos conjuntos de lentes (condensadora e objetiva) que podem ter natureza cromática, esférica e principalmente astigmática. Uma vez alinhado, basta localizar as regiões de interesse e captar as imagens desejadas.

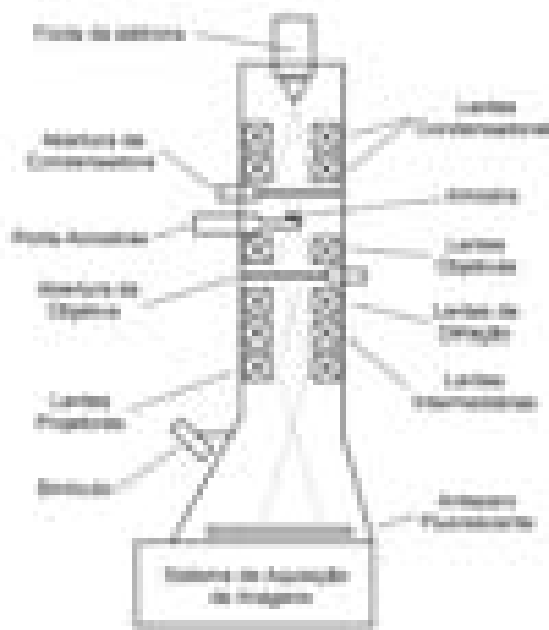


Figura 4-5- Diagrama esquemático de um microscópio eletrônico de transmissão.

Na realização deste trabalho, foi utilizada a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM), disponível no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. O equipamento utilizado, modelo JEOL-3010, possui filamento de LaB_6 , voltagem de aceleração 300 kV e resolução pontual de 1,7 Å. Está equipado com uma câmera CCD para aquisição de imagens com resolução de 1024x1024 pixels. Foram obtidas imagens em “campo claro” das nanopartículas magnéticas estudadas com o objetivo de se construir histogramas de tamanho para cada alíquota, permitindo uma análise estatística da variação das propriedades das amostras durante a exposição ao gradiente de campo do EMF.

A partir dos N diâmetros D_i obtidos nas micrografias calculou-se o diâmetro médio ($D_{\text{médio}}$), dado por

$$D_{\text{médio}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N D_i , \quad (4.10)$$

e o desvio padrão (ΔD) dos mesmos

$$\Delta D = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N |D_i - D_{\text{médio}}|^2} . \quad (4.11)$$

Utilizou-se o critério de Sturges [47] para construir histogramas de tamanhos da nanopartículas. Segundo esse critério, o conjunto de N medidas deve ser distribuído em K grupos, representados no histograma como colunas, sendo que:

$$K = 1 + 3,222 \log_{10}(N) . \quad (4.12)$$

A largura de cada coluna é então definida como a diferença entre os valores do maior e o menor elemento da contagem, dividido pelo inteiro superior mais próximo de K . Construídos os histogramas, estes foram também ajustados pela distribuição lognormal

$$g(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma D}} \exp \left[\frac{-(\ln D / D_{\text{modal}})^2}{2\sigma^2} \right], \quad (4.13)$$

análoga a equação (2.88), de onde foram extraídos o diâmetro modal (D_{modal}) e o parâmetro σ . Embora este último parâmetro seja freqüentemente relacionado a dispersão dos sistemas ajustados por distribuições lognormais, é necessário observar que seu valor está relacionada ao valor do diâmetro modal. Dessa forma, não é possível estabelecer relação direta da diminuição da dispersão e de σ para estes sistemas. Um exemplo desse comportamento pode ser visto nas simulações computacionais mostradas abaixo.

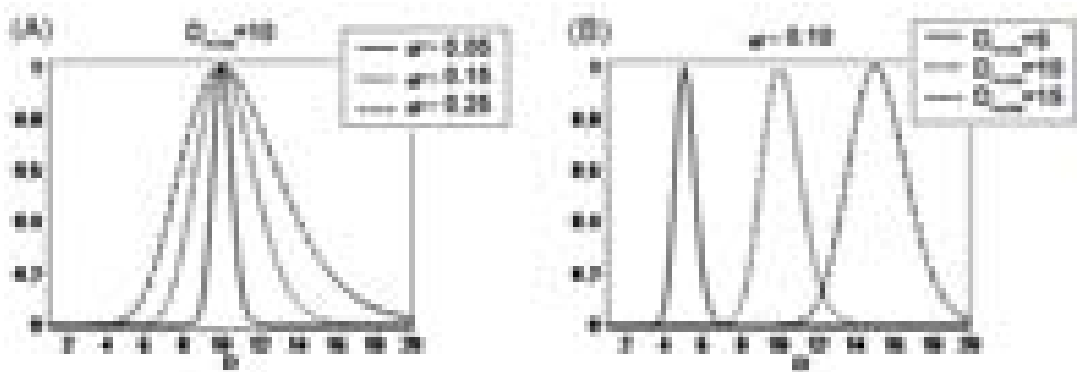


Figura 4-6 - Curvas do tipo lognormal plotadas para diferentes valores (A) do fator σ e (B) do diâmetro modal.

Na Figura 4-6A, em que todas os ajustes possuem o mesmo diâmetro modal, a relação entre σ e a largura da distribuição é evidente. No entanto, como mostra a Figura

4-6B, quando os diâmetros modais são diferentes, curvas com o mesmo σ podem apresentar larguras distintas. Por essa razão, optou-se por analisar a dispersão nas curvas lognormais ajustadas, também por meio de suas larguras a meia altura (LMA). Esse parâmetro foi obtido por meio da diferença entre os dois valores de diâmetro (um a direita e outro a esquerda do pico) cuja frequência vale a metade do valor máximo.

4.5 MAGNETOHIPERTERMIA

Para produzir aquecimento suficiente para as aplicações biológicas citadas nos sistemas magnéticos estudados é necessário aplicar campos magnéticos oscilantes com frequências da ordem de centenas de kilohertz. A obtenção de campos suficientemente intensos e com altas frequências representa um desafio de engenharia e eletrônica. De forma simples, os componentes de um equipamento de magnetohipertermia convencional podem ser descritos como uma fonte de corrente/tensão que faz percorrer uma corrente elétrica oscilante em uma bobina, dentro da qual se localiza a amostra, cuja temperatura é monitorada por pirômetro óptico (Figura 4-7).

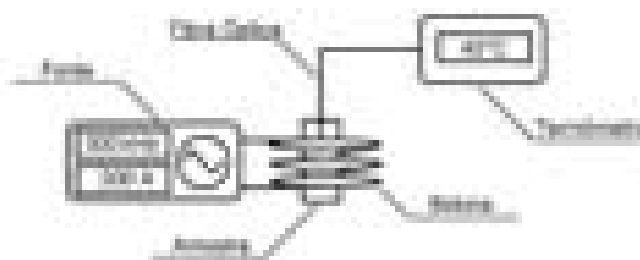


Figura 4-7 - Representação esquemática dos componentes de um equipamento de magnetohipertermia.

Neste trabalho, a magnetohipertermia (MH) foi utilizada para comprovar possíveis alterações nas características estruturais dos sistemas estudados, que sabidamente interferem no fenômeno de aquecimento, como discutido na seção 2.7. Além disso, com esta técnica foi possível avaliar a relevância das variações produzidas nas aplicações que motivaram este estudo. As amostras estudadas foram submetidas a um campo magnético oscilante de 307 ± 3 kHz, produzido por uma corrente de 200,2 A que percorria uma bobina cilíndrica com aproximadamente 4 cm de diâmetro externo, 2,5 cm de diâmetro interno, 3,5 cm de comprimento e composta por 8 espiras.

5 METODOLOGIA, RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO



Figura 5-1 - Foto do fluido magnético de magnetita recoberta com fosfato sintetizado pelo método de coprecipitação sob ação de um ímã permanente.

A primeira parte do trabalho consistiu em sintetizar fluidos magnéticos de magnetita pelo método de coprecipitação, variando o tempo de digestão para que se obtivesse nanopartículas de diferentes diâmetros em cada um deles. Os quatro fluidos sintetizados receberam nomes de acordo com o tempo de agitação a que foram submetidos: “10 min”, “15 min”, “20 min” e “25 min”. Ao final do processo de síntese e recobrimento, foram obtidos fluidos que apresentavam resposta a campo magnético cuja aparência é mostrada pela Figura 5-1.

Um volume suficientemente grande desses fluidos foi separado e secado em uma estufa à aproximadamente 75°C por cerca de 24 horas. As amostras secas foram então maceradas em um almofariz de ágata até que se obtivesse um pó fino e homogêneo. Foram realizadas medidas de DRX desses pós em um porta-amostras antirreflectivo de carbono. A Figura 5-2 mostra os difratogramas e os diâmetros calculados a partir da equação de Scherrer e a curva de magnetização obtida a partir da técnica de VSM do pó dos fluidos sintetizados. Confrontando esses resultados com o banco de dados do software do difretômetro, obtivemos a confirmação do sucesso na síntese da magnetita embora alguns dos fluidos apresentassem ainda sinais de outras estruturas cristalinas como, por exemplo, *NaCl*, subproduto da reação de formação da magnetita que não foram totalmente eliminados na etapa de diálise.

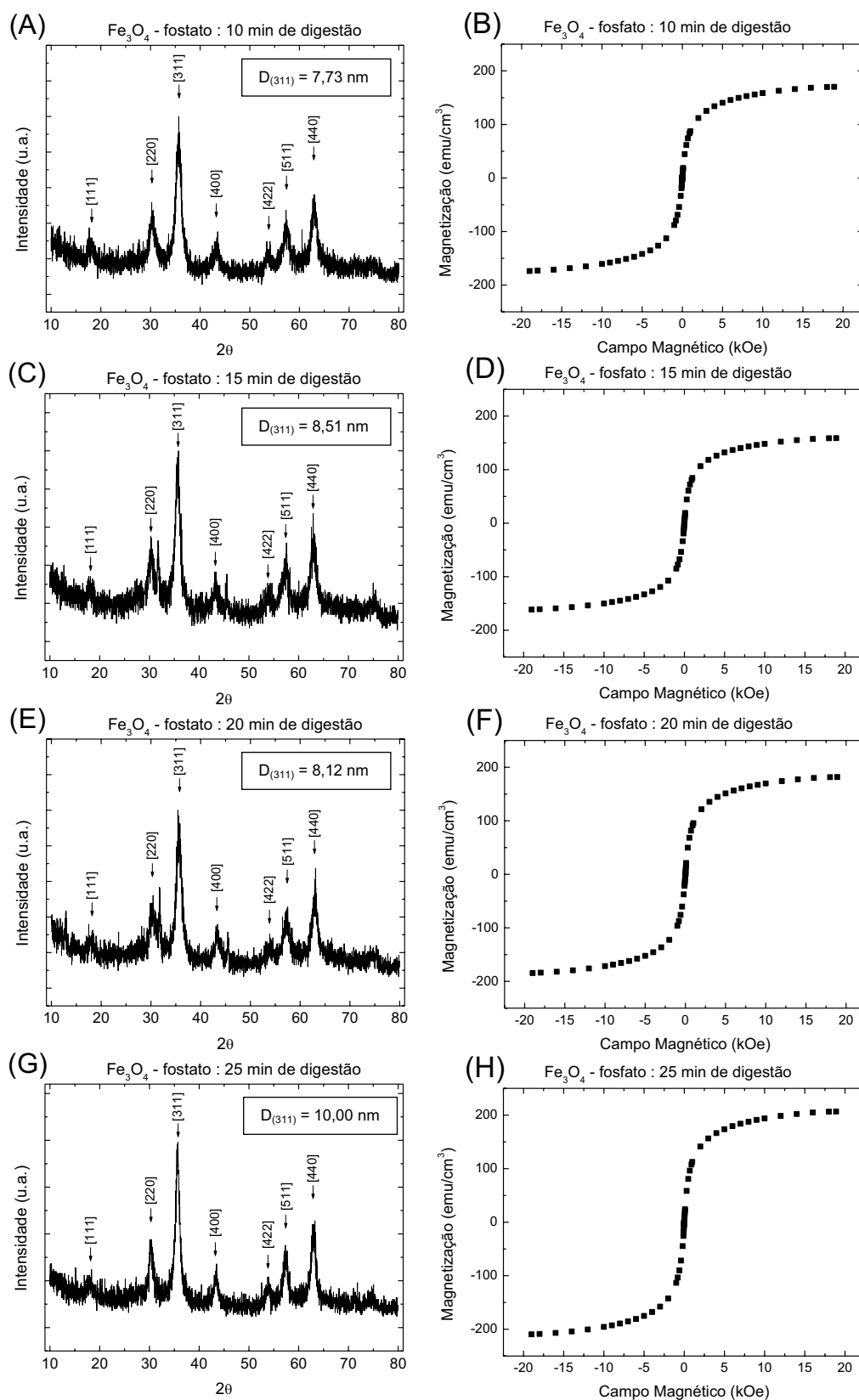


Figura 5-2 - Difratoograma e curva de magnetização de nanopartículas de magnetita com cobertura de fosfato sintetizada com (A e B) 10, (C e D) 15, (E e F) 20 e (G e H) 25 minutos de digestão.

Esperava-se, pelo conhecimento que se tem do método de síntese, que os tamanhos dos cristalitos crescessem com o aumento do tempo de digestão [48] e esse foi o comportamento observado nos fluidos sintetizados. Foram então selecionados dois fluidos para compor o conjunto de amostras dos estudos seguintes: os digeridos por dez e vinte e cinco minutos, propositalmente aqueles que apresentavam menor e maior “diâmetro de raios-x”, respectivamente. Foram identificadas três amostras: a primeira composta exclusivamente pelo fluido “10 min”; a segunda composta exclusivamente pelo fluido “25 min”; e a terceira composta em metade de seu volume pelo fluido “10 min” e na outra metade pelo fluido “25 min”, doravante denominada amostra “Mistura”. Esta última foi então caracterizada por DRX e o resultado é mostrado na Figura 5-3A. Como esperado, o diâmetro de raios-x da amostra “Mistura” encontra-se entre os valores encontrados para as amostras “10 min” e “25 min”. Seguindo o procedimento já descrito na obtenção dos difratogramas, obtiveram-se os pós das três amostras, que foram caracterizados pela técnica de VSM, cujos resultados são mostrados na Figura 5-3B. Novamente, como esperado, o valor da magnetização de saturação da amostra “Mistura” encontra-se entre os valores de “10 min” e “25 min”.

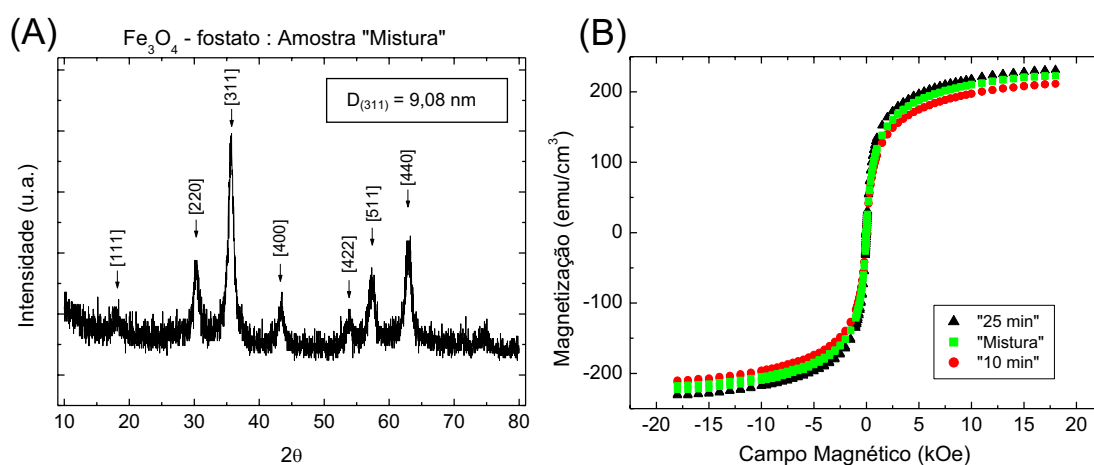


Figura 5-3 - Difratograma de raios-x de nanopartículas de magnetita com cobertura de fosfato da amostra “Mistura”.

As amostras selecionadas foram mais tarde caracterizadas por HR-TEM e os resultados obtidos (colocados aqui apenas para facilitar o entendimento de suas propriedades básicas) são mostrados na Figura 5-4.

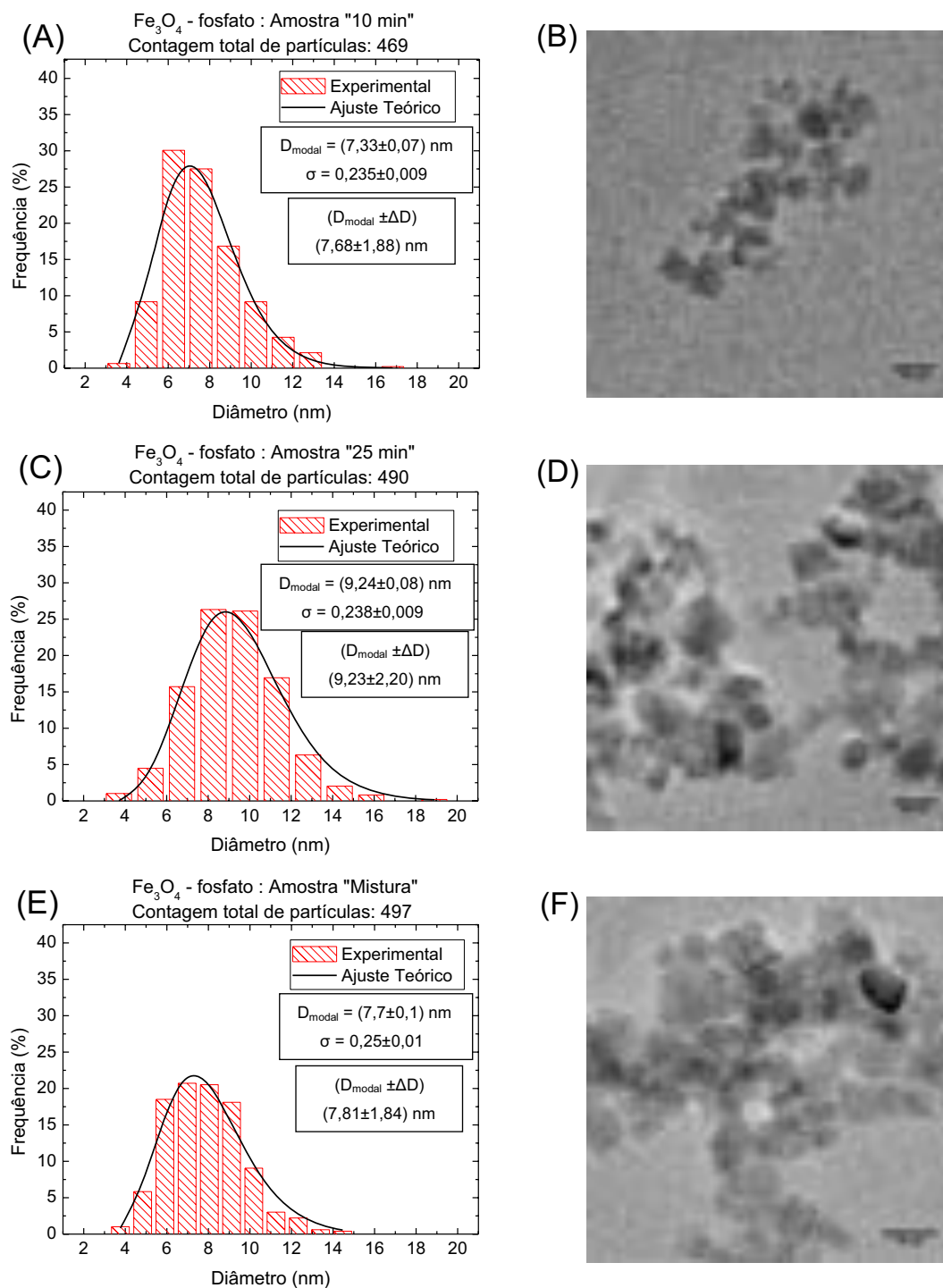


Figura 5-4 - Caracterização realizada por HR-TEM: histogramas de distribuição (à esquerda) ajustados por lognormais acompanhados de exemplos das micrografias (à direita) obtidas para as amostras (A e B) "10 min", (C e D) "25 min" e (E e F) "Mistura".

5.2 EMF: ANÁLISE DA VARIAÇÃO DE MASSA APARENTE

Aproximadamente 4 ml de cada uma das três amostras selecionadas foram submetidas ao EMF. Experimentos prévios mostraram que para esta quantidade de fluido de magnetita, a estabilidade da massa aparente era obtida em torno de sessenta horas de experimento. A fim de verificar alteração das propriedades de interesse da amostra de acordo com o tempo de exposição ao gradiente de campo, alíquotas foram retiradas em diferentes horários. Especificamente, cada uma das amostras forneceu alíquotas de 6 horas, 12 horas, 24 horas e 60 horas de exposição ao gradiente de campo, além é claro da “amostra-mãe” que não foi exposta a esta ação, ou seja, foi exposta por 0 horas.

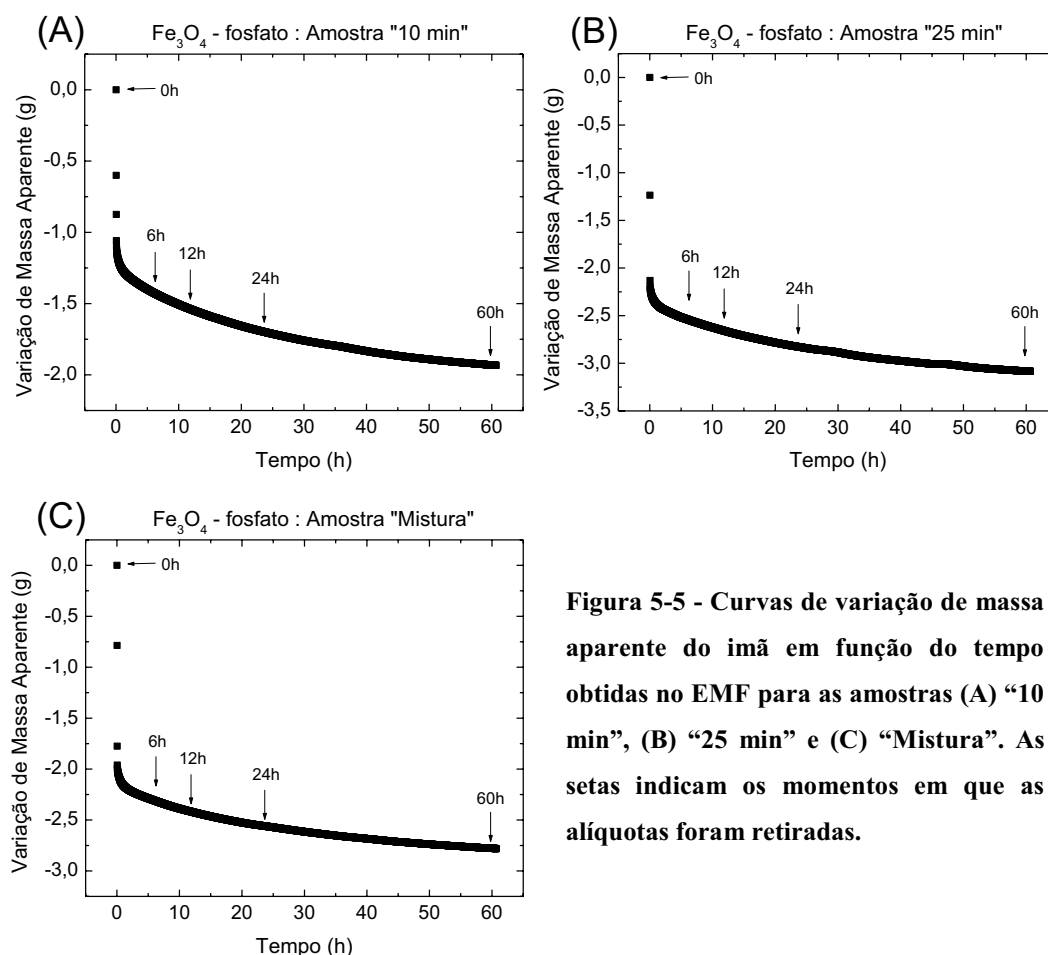


Figura 5-5 - Curvas de variação de massa aparente do imã em função do tempo obtidas no EMF para as amostras (A) “10 min”, (B) “25 min” e (C) “Mistura”. As setas indicam os momentos em que as alíquotas foram retiradas.

A Figura 5-5 mostra as curvas de variação aparente de massa em função do tempo para as três amostras. As setas indicam os momentos em que foram retiradas as alíquotas utilizadas nos procedimentos posteriores. Esses resultados mostram, como esperava-se, que a ação do gradiente de campo sobre as nanopartículas interfere na

interação destas com o próprio ímã, provocando uma diminuição da massa indicada pela balança, até atingir um estado estacionário. Observa-se que o valor máximo de variação de massa ocorre justamente para a amostra “25 min”, que possui maior diâmetro médio e que deve apresentar uma resposta mais sensível ao efeito magnetoforético.

5.3 VSM: ANÁLISE DO DIÂMETRO MAGNÉTICO

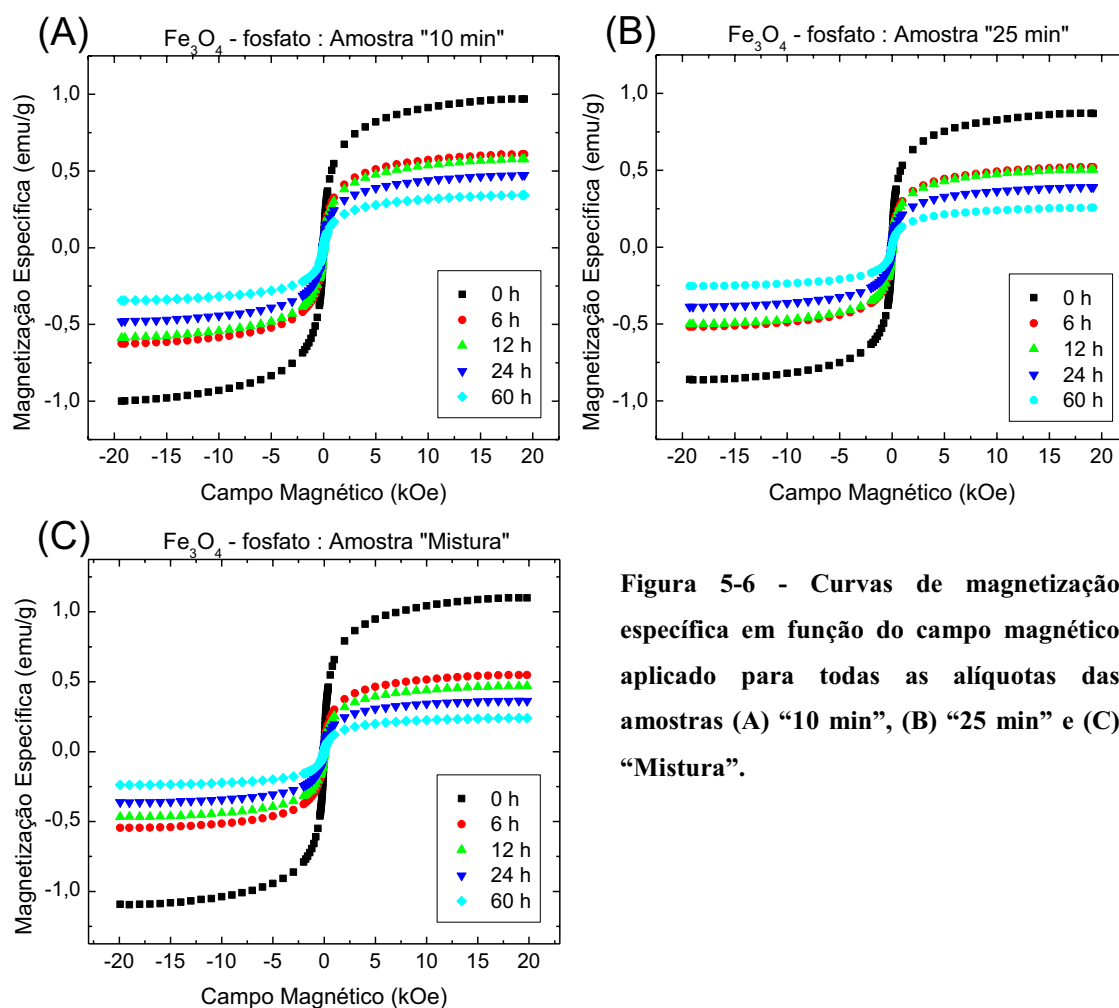


Figura 5-6 - Curvas de magnetização específica em função do campo magnético aplicado para todas as alíquotas das amostras (A) “10 min”, (B) “25 min” e (C) “Mistura”.

Deste momento em diante, cada uma das três amostras deu origem à cinco alíquotas: “0h”, “6h”, “12h”, “24h” e “60h”. Quantidades dessas alíquotas, com massas da ordem de 0,05g, foram então caracterizadas por VSM, como mostra a Figura 5-6. Segundo estes resultados de magnetometria, as nanopartículas das amostras apresentam um comportamento superparamagnético à temperatura ambiente, sendo então a dependência da magnetização em função do campo magnético descrita por uma função de Langevin. Fica evidente que a magnetização de saturação diminui com o aumento do

tempo de exposição ao gradiente de campo. Isso acontece porque tanto a ação desse gradiente quanto a do campo gravitacional produz uma variação de concentração de nanopartículas, também dependente do tempo. No entanto, a confirmação de mudanças nas propriedades estruturais médias das nanopartículas presentes nas alíquotas em função do tempo não pode ser feita em uma simples observação desses resultados. Por isso, utilizou-se o procedimento já descrito na seção 4.3 para comparação da susceptibilidade das alíquotas.

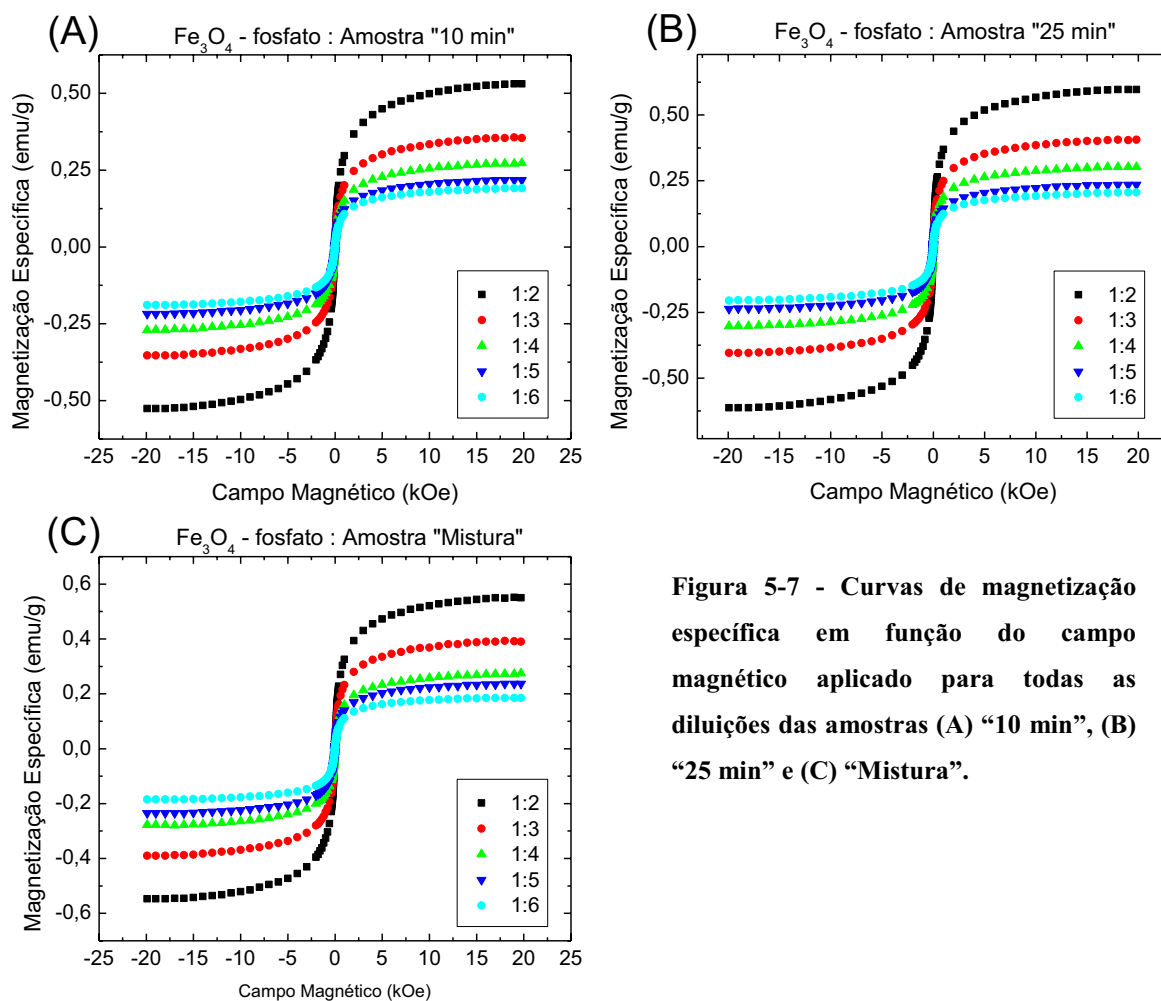


Figura 5-7 - Curvas de magnetização específica em função do campo magnético aplicado para todas as diluições das amostras (A) “10 min”, (B) “25 min” e (C) “Mistura”.

Foram preparadas seis diluições a partir das três amostras. As “amostras-mãe”, correspondentes as alíquotas “0h”, podem ser identificadas como as diluições “1:1”, isto é, uma parte de amostra para uma de solução. Diluiu-se ainda uma parte de amostra para duas de solução, identificada como “1:2”; uma parte de amostra para três de solução, identificada como “1:3”; e assim sucessivamente até a diluição identificada como “1:6”. Essas diluições foram também caracterizadas por VSM e os resultados são mostrados na Figura 5-7. Neste caso, como não houve nenhum tipo de tratamento nas amostras além

da diluição, espera-se que as nanopartículas componentes desses sistemas tenham as mesmas características estruturais. Dessa forma, toda alteração verificada nas curvas de magnetização são decorrentes da mudança de concentração. Com essas curvas, obteve-se a fração volumétrica e a susceptibilidade das amostras, como explicado na seção 4.3.

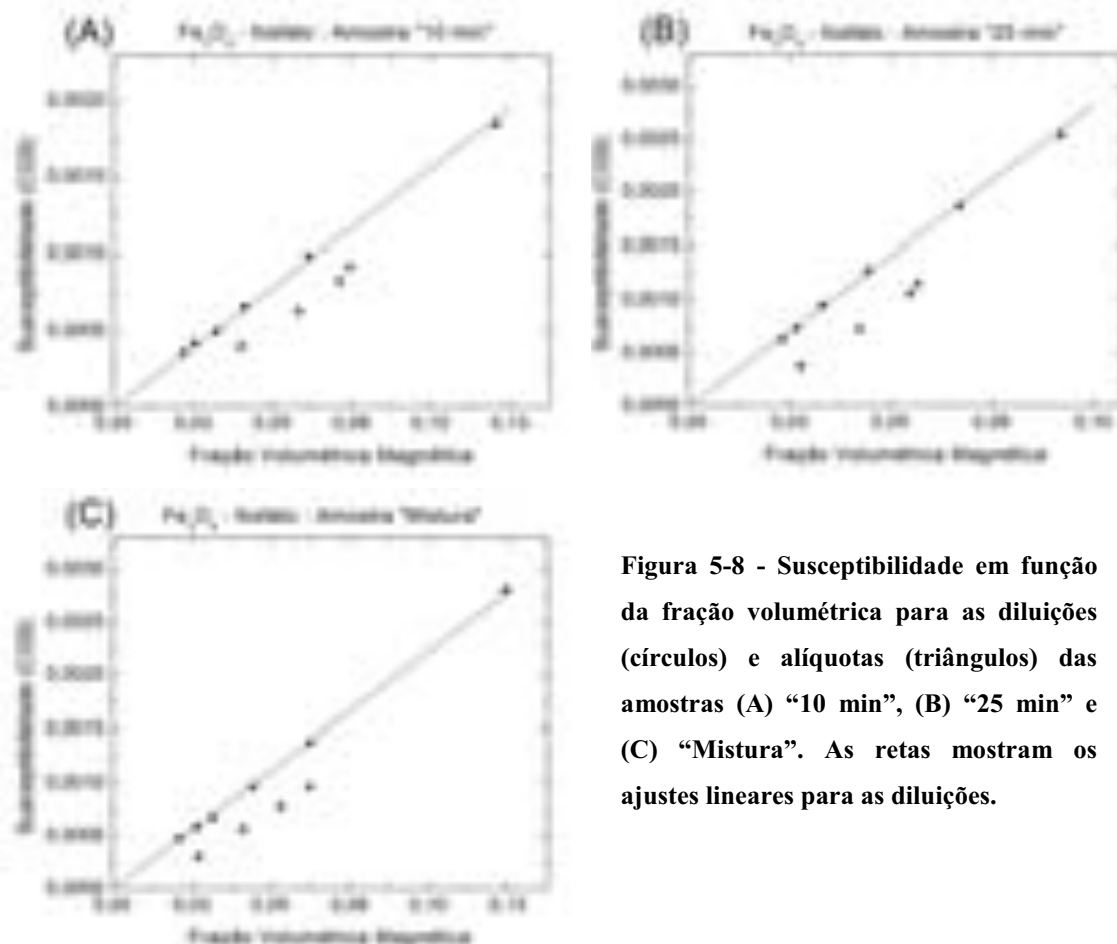


Figura 5-8 - Susceptibilidade em função da fração volumétrica para as diluições (círculos) e alíquotas (triângulos) das amostras (A) “10 min”, (B) “25 min” e (C) “Mistura”. As retas mostram os ajustes lineares para as diluições.

A Figura 5-8 mostra a susceptibilidade (obtida com o ajuste linear da curva de magnetização para baixo campo) em função da fração volumétrica das diluições e das alíquotas para cada uma das amostras (obtidas por meio da razão das magnetizações de saturação de cada diluição e alíquota em relação a magnetização de saturação do pó, encontradas com o ajuste linear das curvas de magnetização na saturação). Como previsto pelo modelo superparamagnético, a susceptibilidade das diluições é linear com a fração volumétrica. Já as alíquotas, apresentam fuga do comportamento linear. Esse resultado indica que as alíquotas sofreram mais que uma simples mudança de concentração durante o EMF. Seguindo o procedimento apresentado na seção 4.3, é possível estimar os diâmetros magnéticos. Relacionando os diâmetros magnéticos

calculados das alíquotas com a variação de massa aparente no momento em que foram tiradas do EMF, podemos construir o gráfico mostrado na Figura 5-9.

O gráfico da Figura 5-9 mostra a dependência do diâmetro das nanopartículas retiradas do EMF com a variação de massa indicada pelo mesmo experimento, logo, representa parte significativa do objetivo desse trabalho. Este gráfico indica, dentro das suposições do modelo em que está embasado, que houve seleção de diâmetros médios menores para as nanopartículas na superfície da amostra durante a realização do EMF e pode-se, portanto, relacionar essas alterações à variação de massa aparente.

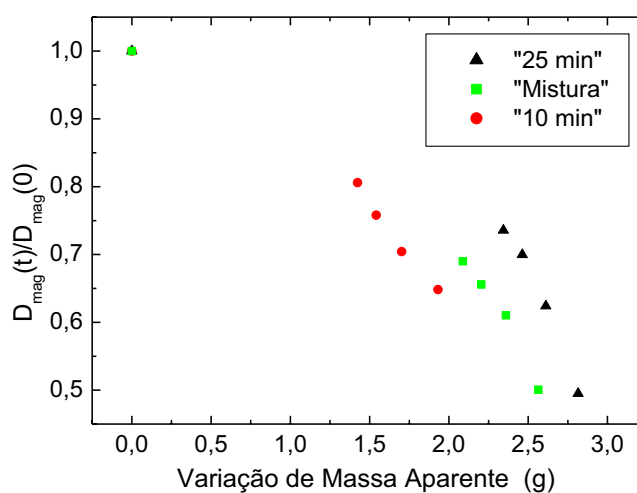


Figura 5-9 - Razão entre o diâmetro magnético em de cada alíquota e o diâmetro da alíquota “0h” em função da variação de massa aparente para as três amostras.

5.4 HR-TEM: ESTUDO DAS DISTRIBUIÇÕES DE TAMANHO

O grande número de alíquotas a serem caracterizadas por HR-TEM, resultou em um grave problema de disponibilidade do equipamento que, como já foi apresentado, está localizado em um laboratório multiusuário. Por isso, apenas três das cinco alíquotas de cada amostra pôde ser micrografada. Para cobrir diferentes estágios da possível separação magnética, foram selecionadas as alíquotas de “0h”, “12h” e “60h” de cada amostra. Uma gota de cada alíquota foi retirada, diluída e depositada sobre grades de microscopia apropriadas. Essas grades são estruturas de cobre recobertas por um filme ultrafino de carbono (Figura 5-10), adquiridas junto a Ted Pella Inc (lote 091210-824). Foram obtidas, em média, 48 micrografias de cada alíquota. Alguns exemplos dessas imagens podem ser vistas na Figura 5-11.

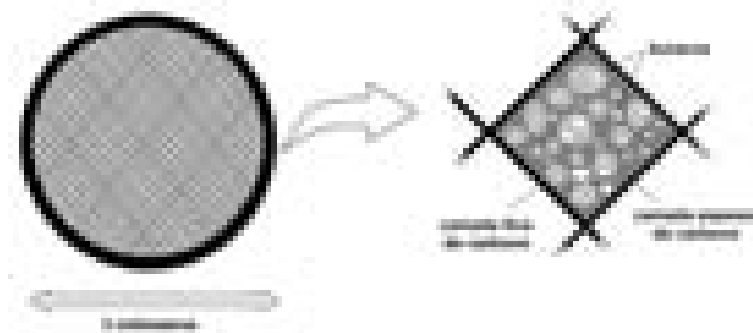


Figura 5-10 - Ilustração das grades para microscopia eletrônica de transmissão.

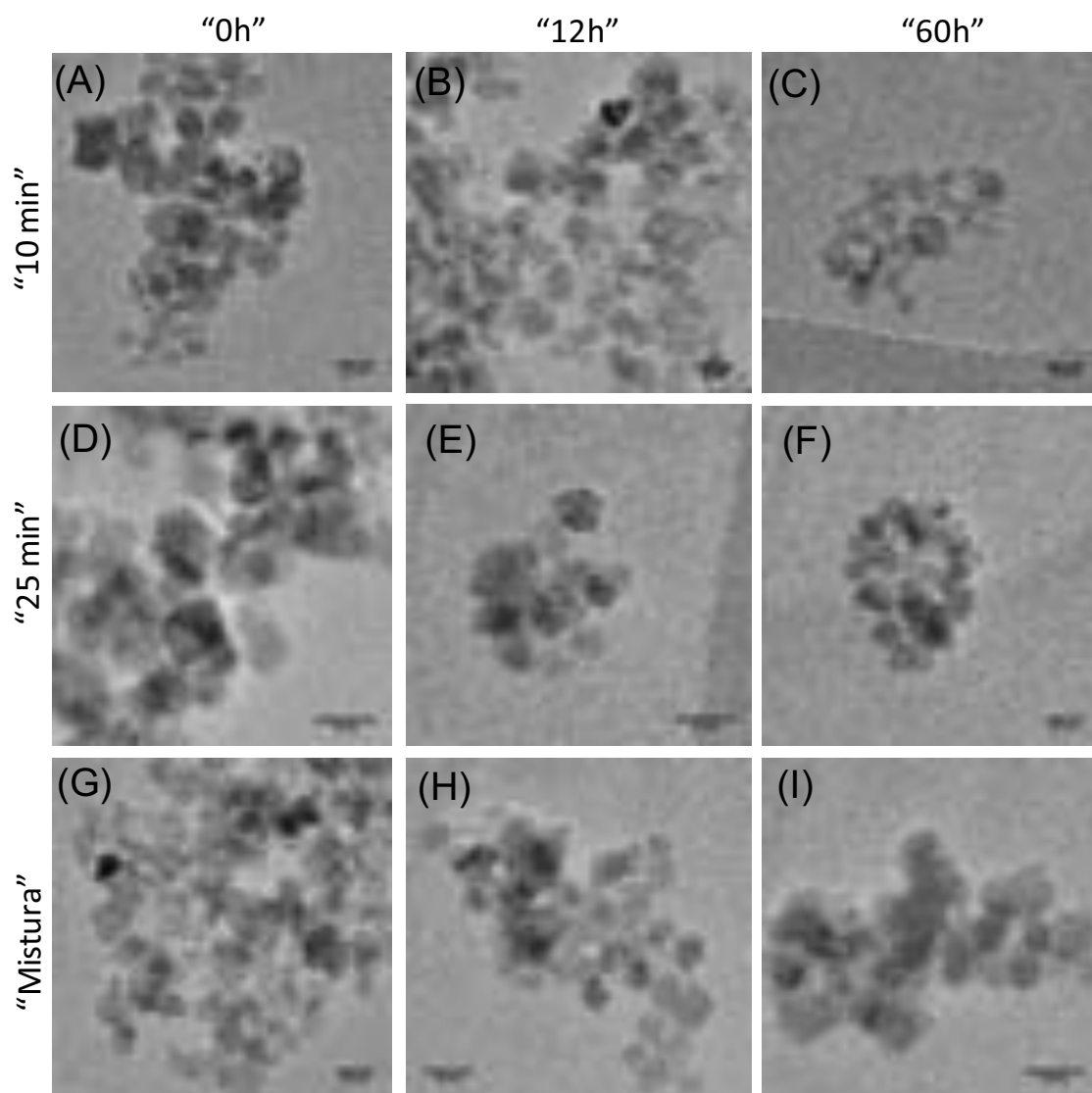
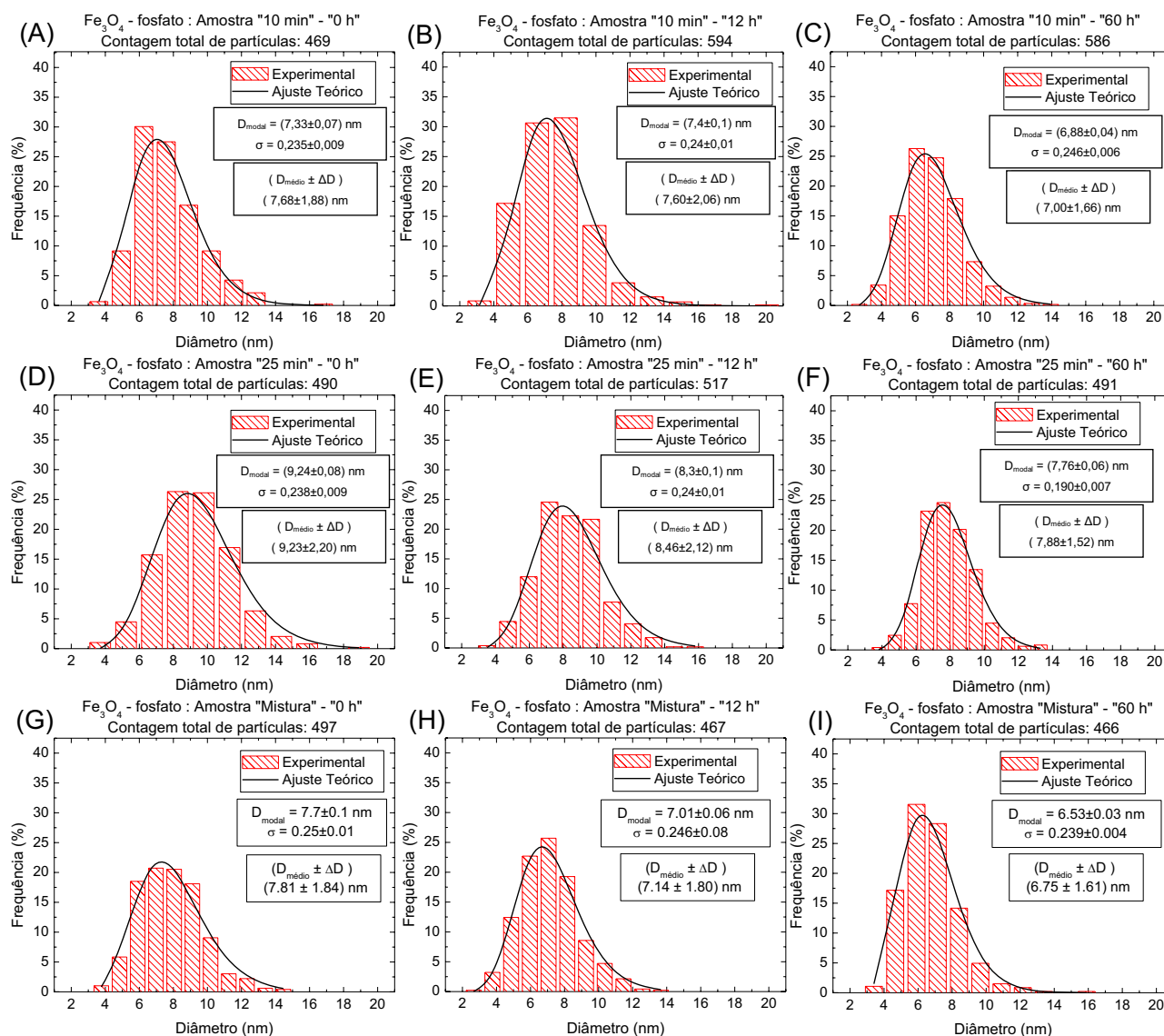


Figura 5-11 - Imagens de HR-TEM de nanopartículas de magnetita recobertas com fosfato das aliquotas "0h", "12h" e "60h", respectivamente, para as amostras "10 min" (A, B e C), "25 min" (D, E e F) e "Mistura" (G, H e I).

A simples observação do conjunto completo de imagens já transmite a idéia de mudanças no tamanho médio e distribuição das nanopartículas. A partir dessas imagens, foram feitas estatísticas de distribuição de tamanho mostradas na

Figura 5-12, juntamente com os ajustes dos mesmos por funções do tipo

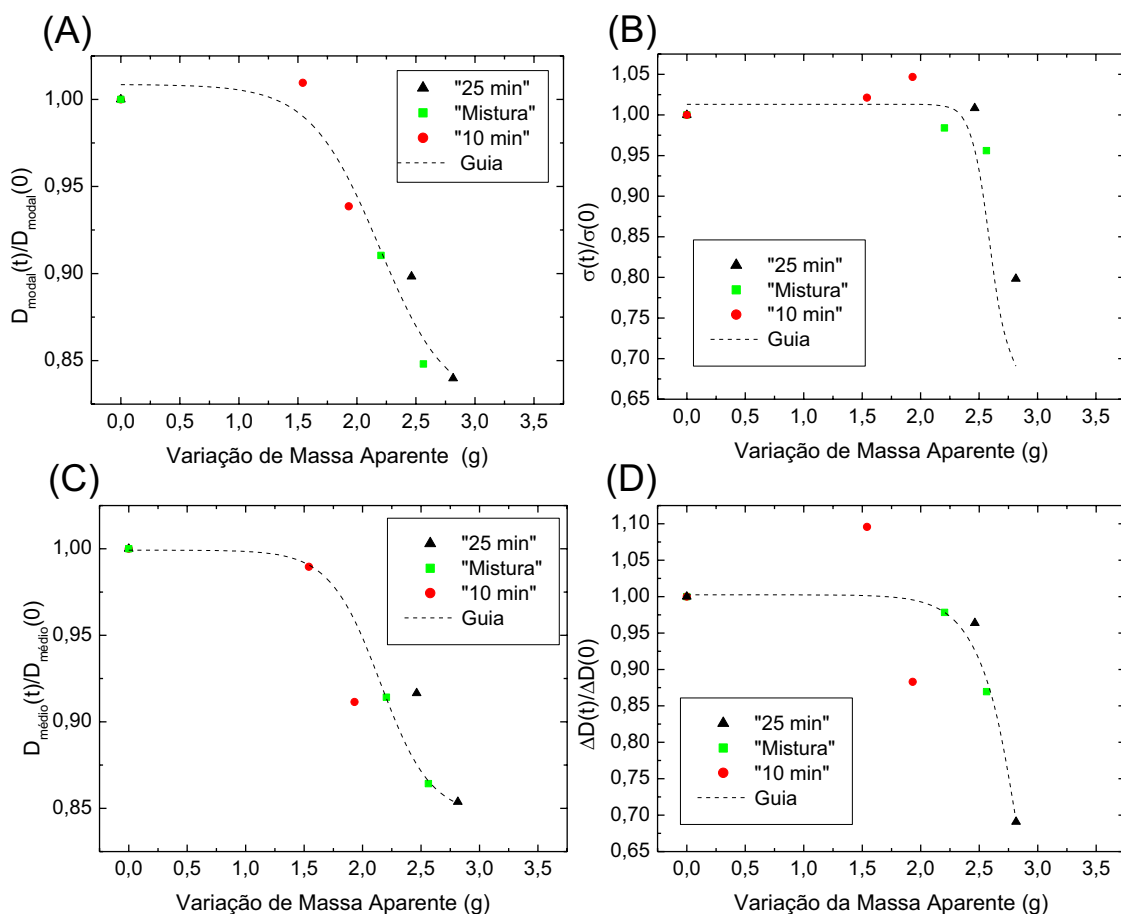


lognormal.

Figura 5-12 - Gráficos de distribuição de tamanho dados pela frequência em função do diâmetro feitos a partir das imagens de HR-TEM e seus ajustes teóricos das alíquotas "0h", "12h" e "60h", respectivamente, para as amostras "10 min" (A, B e C), "25 min" (D, E e F) e "Mistura" (G, H e I).

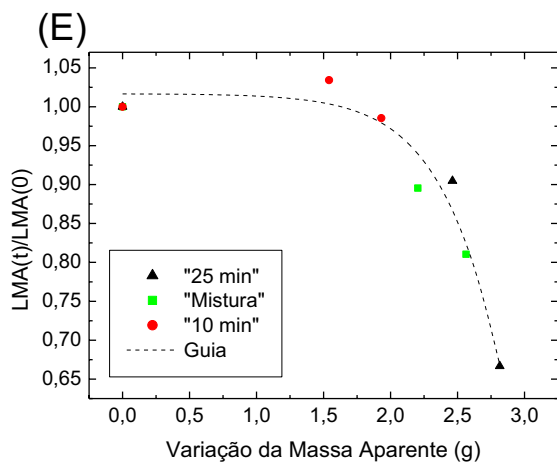
Em uma análise qualitativa, as curvas de distribuição sofreram mudanças que podem ser percebidas com facilidade, como a diminuição dos diâmetros mais frequentes (deslocamento do pico para a esquerda) e a diminuição da dispersão ("afinamento" dos

picos). Com base nessas distribuições, foi possível realizar estudos de diferentes propriedades estatísticas, que quantificam as mudanças citadas acima, em função da variação de massa aparente, como realizado com o diâmetro magnético. A Figura 5-13 mostra relações para o diâmetro médio, desvio padrão, diâmetro modal, sigma e largura



a meia altura.

Figura 5-13 - (A) Razão entre o diâmetro modal de cada alíquota e o da alíquota “0h” em função da variação de massa aparente das amostras estudadas. (B) Razão entre o parâmetro σ de cada alíquota e o σ da alíquota “0h” em função da variação de massa aparente. (C) Razão entre o diâmetro médio de cada alíquota e o da alíquota “0h” em função da variação de massa aparente. (D) Razão entre o desvio padrão de cada alíquota e o da alíquota “0h” em função da variação de massa aparente. (E) Razão entre a LMA do ajuste lognormal de cada alíquota e a LMA da alíquota “0h” em função da variação de massa aparente.



Os gráficos da dependência do diâmetro médio (D_{medio}) e do diâmetro modal (D_{modal}) com a variação de massa

aparente corroboram os resultados obtidos para o diâmetro magnético e mostram uma diminuição do tamanho médio das nanopartículas na superfície da amostra durante o EMF. O estudo do parâmetro σ mostrou-se inconclusivo, conforme discussão mostrada na seção 4.4, por apresentar variação pouco significativa. Os gráficos que mostram a relação do desvio padrão (ΔD) e da largura a meia altura (LMA) com a variação aparente de massa mostraram mudanças significativas que estão relacionadas à dispersão da amostra. A Tabela 3 mostra o resumo dos resultados obtidos com relação as propriedades estruturais das nanopartículas presentes nas alíquotas estudadas.

Alíquota	$D_{(311)}$ (nm)	D_{mag} (nm)	$D_{médio} \pm \Delta D$ (nm)	D_{modal} (nm)	σ	LMA(nm)
10 min:0h	7,73	7,13514	$7,68 \pm 1,88$	$7,33 \pm 0,07$	$0,235 \pm 0,009$	4,11
10 min:6h	--	5,75067	--	--	--	--
10 min:12h	--	5,40852	$7,60 \pm 2,06$	$7,4 \pm 0,1$	$0,24 \pm 0,01$	4,24
10 min:24h	--	5,02484	--	--	--	--
10 min:60h	--	4,62558	$7,00 \pm 1,66$	$6,88 \pm 0,04$	$0,246 \pm 0,006$	4,04
25 min:0h	10,00	8,23944	$9,23 \pm 2,20$	$9,24 \pm 0,08$	$0,238 \pm 0,009$	5,25
25 min:6h	--	6,06179	--	--	--	--
25 min:12h	--	5,76551	$8,46 \pm 2,12$	$8,3 \pm 0,1$	$0,24 \pm 0,01$	4,75
25 min:24h	--	5,14084	--	--	--	--
25 min:60h	--	4,07787	$7,88 \pm 1,52$	$7,76 \pm 0,06$	$0,190 \pm 0,007$	3,50
Mistura:0h	9,08	8,03631	$7,81 \pm 1,84$	$7,7 \pm 0,1$	$0,25 \pm 0,01$	4,59
Mistura:6h	--	5,54505	--	--	--	--
Mistura:12h	--	5,26998	$7,14 \pm 1,8$	$7,01 \pm 0,06$	$0,246 \pm 0,008$	4,11
Mistura:24h	--	4,90495	--	--	--	--
Mistura:60h	--	4,02226	$6,75 \pm 1,6$	$6,53 \pm 0,603$	$0,239 \pm 0,004$	3,72

Tabela 3 – Diâmetros obtidos por difração de raios-x ($D_{(311)}$), diâmetros obtidos por magnetometria (D_{mag}), diâmetro médio ($D_{médio}$) com seus respectivos desvios padrão (ΔD), diâmetro modal (D_{modal}), fator σ e largura a meia altura (LMA) obtidos pelo ajuste lognormal dos histogramas construídos com imagens de HR-TEM para cada uma das quinze alíquotas estudadas.

Para a amostra “10 min”, foram encontradas variações de 6,14% no diâmetro modal, 8,85% no diâmetro médio, 11,70% no desvio padrão e 1,70% na largura a meia altura entre a alíquota “0h” (que não foi exposta ao gradiente de campo) e “60h” (exposta por 60 horas). Para a amostra “Mistura”, foram encontradas variações de 15,19% no diâmetro modal, 13,57% no diâmetro médio, 13,04% no desvio padrão e

18,95% na largura a meia altura entre a alíquota “0h” e “60h”. Para a amostra “25 min”, foram observadas as maiores variações: 16,02% no diâmetro modal, 14,63% no diâmetro médio, 30,90% no desvio padrão e 33,33% na largura a meia altura entre a alíquota “0h” e “60h”.

É interessante evidenciar uma mudança na relação entre os resultados obtidos para as três amostras estudadas. Até então, as propriedades da amostra “Mistura” apresentaram valores intermediários aos das amostras “10 min” e “25 min”. Imaginando que o primeiro representa uma superposição dos outros dois, era natural que seu diâmetro de raio-x, magnetização de saturação (do pó) e até mesmo variação de massa aparente atingissem valores intermediários, como realmente se obteve. No entanto, no estudo dos diâmetros por VSM e HR-TEM mostraram uma resposta diferente. Observa-se que os valores de diâmetro (tanto magnético, quanto médio e modal) da alíquota “60h” da amostra “Mistura” é menor inclusive que o da mesma alíquota para a amostra “10 min”. Isso pode indicar que, embora o efeito de segregação por magnetoforese seja dependente do diâmetro médio das nanopartículas, a relação entre as quantidades de nanopartículas de diferentes tamanhos afeta a eficiência do processo de segregação. Uma possível causa dessa alteração na eficiência do processo de segregação está na formação de aglomerados que respondem de forma distinta ao gradiente de campo magnético.

5.5 MH: ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE DISSIPACÃO

Como discutido na seção 2.7, a variação do diâmetro e dispersão das nanopartículas das alíquotas afetam de forma significativa a potência dissipada por elas quando sob a ação de um campo magnético alternado. Por essa razão, as alíquotas tiveram suas taxas de aquecimento estudadas por meio da técnica de MH. A Figura 5-14 mostra as curvas de temperatura em função do tempo, para as alíquotas estudadas. A partir dos dados mostrados na Tabela 4, utilizando a equação (2.91), foram obtidas as curvas de SAR em função do tempo de exposição ao gradiente de campo no EMF, mostradas na

Figura 5-15.

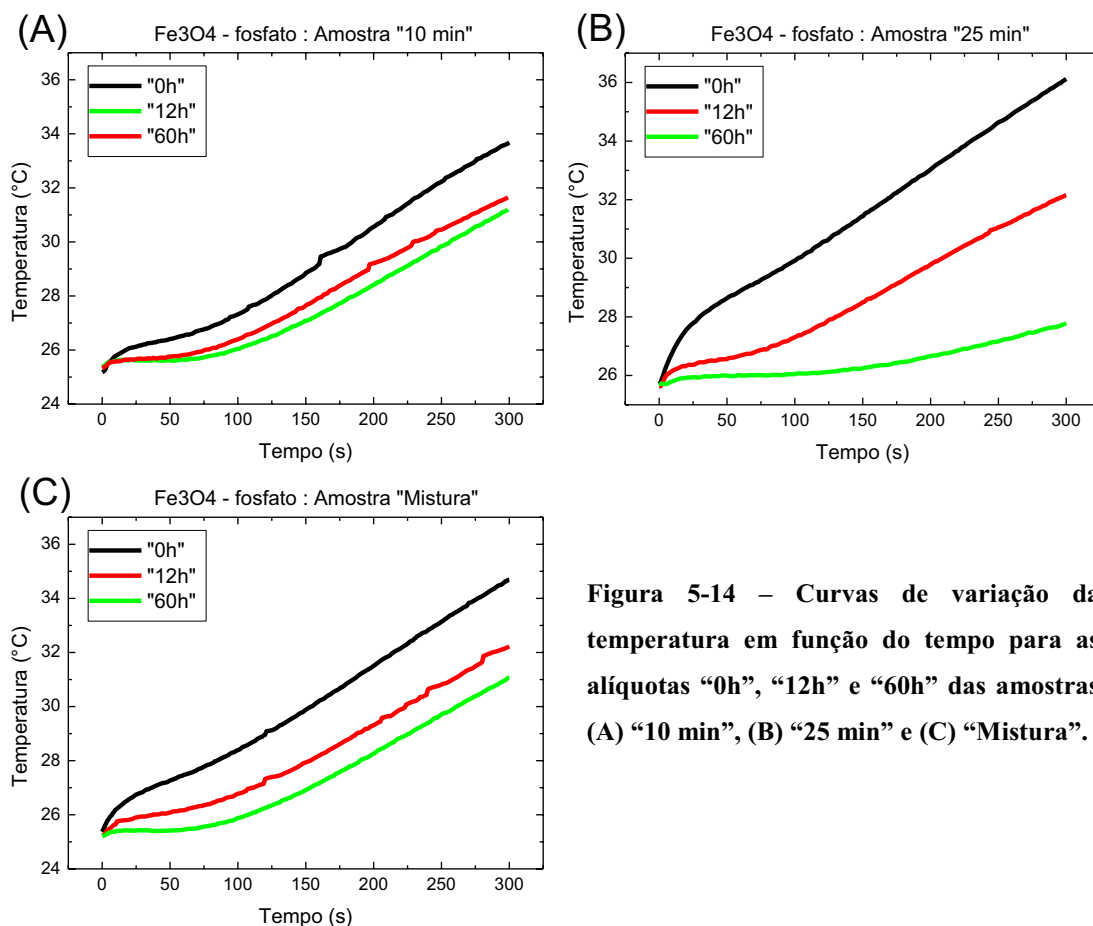


Figura 5-14 – Curvas de variação da temperatura em função do tempo para as alíquotas “0h”, “12h” e “60h” das amostras (A) “10 min”, (B) “25 min” e (C) “Mistura”.

Alíquota	Massa (g)	Fração Volumétrica	Taxa de aquecimento (°C/s)
10min:0h	0,057	0,01258	0,019
10min:12h	0,063	0,00735	0,027
10min:60h	0,056	0,00741	0,023
25min:0h	0,063	0,01250	0,117
25min:12h	0,040	0,01008	0,059
25min:60h	0,061	0,00550	0,019
Mistura:0h	0,061	0,01316	0,081
Mistura:12h	0,058	0,01414	0,044
Mistura:60h	0,062	0,00581	0,020

Tabela 4 - Valores de massa, fração volumétrica e taxa de aquecimento para cada uma das alíquotas estudadas.

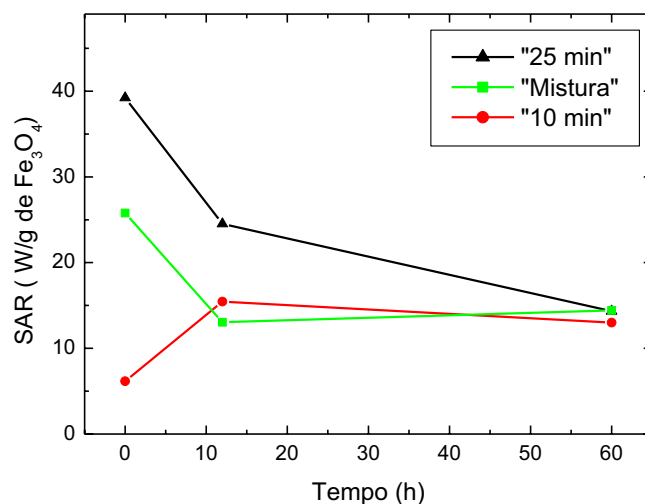


Figura 5-15 - Curvas de SAR em função do tempo de exposição ao gradiente de campo magnético do EMF.

Relacionando as curvas mostradas na

Figura 5-15 com os diâmetros médios das alíquotas obtidos pela análise das micrografias (Tabela 3), pode-se construir o gráfico mostrado na Figura 5-16. Observa-se que comportamento dos dados obtidos condiz com o predito pela teoria para diâmetros menores que o diâmetro de aquecimento máximo, isto é, a potência dissipada, aqui representada pelo SAR, aumenta com o diâmetro. A análise dos dados referentes a amostra “Mistura” podem indicar uma resposta mais eficiente, isto é, dissipações mais altas, em diâmetros menores para um determinado campo aplicado. Esse fato é previsto pela teoria para amostras caracterizadas por σ maior, na região que antecede a dissipação máxima (vide Figura 2-9A). No entanto, esse parâmetro não variou muito nas amostras estudadas e o número de pontos não é suficiente para concluir que haja diferença entre os comportamentos das amostras.

A fim de ajustar os dados mostrados na Figura 5-16, foram realizadas medidas complementares para se obter as constantes de anisotropia das nanopartículas das alíquotas. Essas foram então depositadas em placas de vidro e deixadas na estufa de secagem por aproximadamente 12 horas a 75°C . Os pós obtidos foram submetidos a estudos de ressonância magnética eletrônica, pelo Prof. Dr. Ernanni Vieira, do Instituto de Física da UFG e as curvas obtidas são mostradas na Figura 5-17. As larguras de linha (ΔH), campos de ressonância (H_R) e frequências de ressonância (f_R) obtidas são

mostradas na Tabela 5 juntamente com as magnetizações de saturação (M_S) utilizadas para calcular as constantes de anisotropia (K_{ef}).

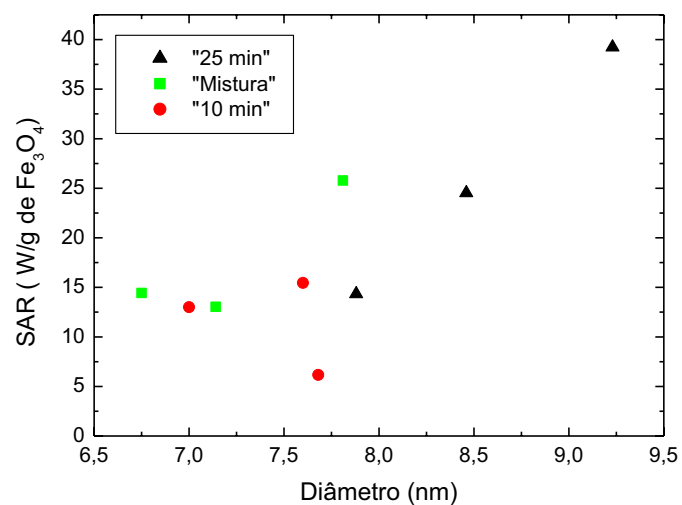


Figura 5-16 - Curva de SAR em função do diâmetro para todas as amostras reunidas.

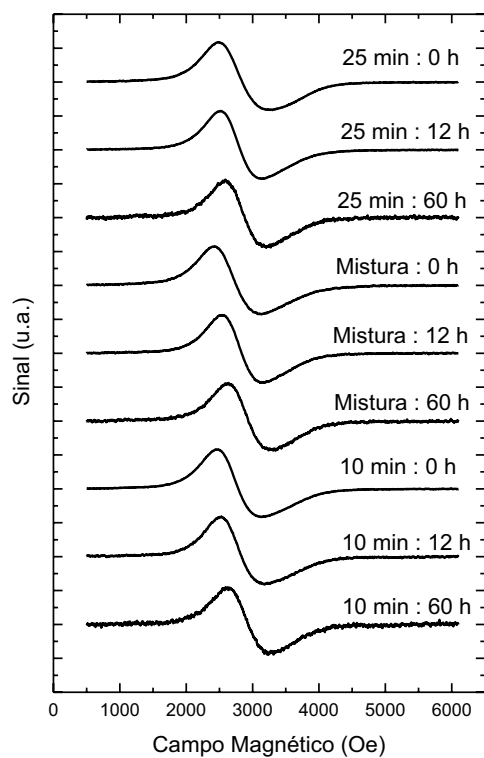


Figura 5-17 – Gráficos de intensidade do sinal em função do campo magnético aplicado, obtidos por RPE, para as alíquotas estudadas.

Alíquota	ΔH (Oe)	H_R (Oe)	f_R (GHz)	M_S (emu/cm ³)	K_{ef} (erg/cm ³)
10min:0h	677,268	2783,635	9,428819	218,54	63462,94
10min:12h	652,184	2827,407	9,428932	218,54	58684,49
10min:60h	640,495	2931,364	9,428909	218,54	47324,47
25min:0h	787,635	2843,821	9,428792	232,71	60576,10
25min:12h	631,839	2810,992	9,428545	232,71	64385,71
25min:60h	623,184	2879,385	9,428849	232,71	56440,36
Mistura:0h	701,082	2750,807	9,428803	223,33	68520,21
Mistura:12h	631,839	2759,014	9,428951	223,33	67609,68
Mistura:60h	605,873	2939,571	9,428960	223,33	47448,23

Tabela 5 – Larguras de linha (ΔH), campos de ressonância (H_R) e frequências de ressonância (f_R) obtidos das medidas complementares de ressonância magnética eletrônica, magnetização de saturação (M_S) e constantes de anisotropia (K_{ef}) calculadas a partir desses dados.

Os valores de K_{ef} foram calculados considerando a simetria anisotrópica uniaxial por meio da equação [49]:

$$K_{ef} = \frac{\mu_0 M_S}{2} \left(\frac{2 \pi f_R}{\gamma} - \mu_0 H_R \right), \quad (5.1)$$

onde, γ é a razão giromagnética eletrônica. A constante de anisotropia utilizada para o ajuste representa a média dos valores mostrados na Tabela 5, isto é, $5,94 \times 10^4$ erg/cm³. Os valores típicos da constante de anisotropia para a magnetita “bulk” encontrados na literatura variam entre $2,3 \times 10^5$ erg/cm³ e $4,1 \times 10^5$ erg/cm³. A diferença entre a constante de anisotropia dos sistemas nanoestruturados e macroscópicos decorre da existência de fenômenos associados a situação específica dos sistemas miniaturizados. No caso de nanopartículas, a inclusão de fatores de correção relacionados a flutuação térmica e a orientação randômica dos eixos de anisotropia promovem a elevação dos valores da constante de anisotropia, os aproximando do valor encontrado para o “bulk” [50]. Por questão de simplicidade, tais correções não foram incluídas neste trabalho. A magnetização de saturação também assumiu um valor médio, $224,9$ emu/cm³, baseado nas medidas de VSM do pó das amostras. Outros parâmetros utilizados foram o fator $\sigma = 0,24$ (valor típico das alíquotas estudadas por HR-TEM), densidade $\rho = 5,1$ g/cm³ (valor da magnetita “bulk”), espessura da camada de cobertura $\delta = 1$ nm, viscosidade do líquido carreador (água) $\eta = 0,01$ erg/gK e frequência do campo $f = 300$ kHz (nominal do equipamento de MH utilizado). Os ajustes são mostrados na Figura 0-1.

Analisando a Figura 0-1A pode-se concluir que o SAR das alíquotas estudadas apresentou o comportamento esperado em função de seus diâmetros. Além disso, observa-se que os diâmetros das nanopartículas presentes nas alíquotas estão abaixo do diâmetro de dissipação máxima do material que as compõe. Isso mostra que, para maximizar o aquecimento é necessário realizar o EMF em fluidos com diâmetros superiores aos dos fluidos utilizados, de tal forma que, depois de segregados (processo no qual terão seu diâmetro médio e dispersão diminuídos), apresentem um diâmetro maior que o das alíquotas estudadas aqui, aproximando-se cada vez mais do diâmetro de dissipação máxima.

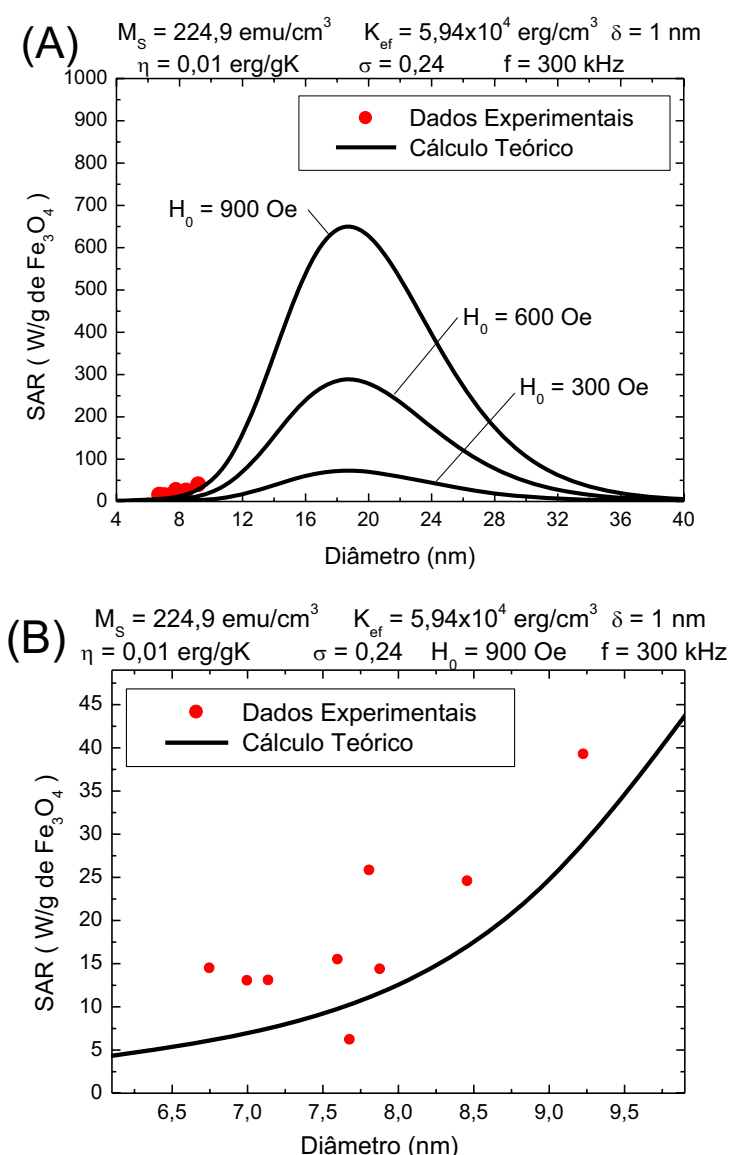


Figura 0-1 - (A) Ajustes teóricos do SAR em função do diâmetro para diferentes valores de campo (linhas pretas) confrontados com os resultados experimentais obtidos (pontos vermelhos). (B) Detalhe do ajuste para o campo de 900 Oe.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um protocolo experimental que permitisse alterar, por meio de um processo seletivo, as características das nanopartículas de um fluido magnético. Para alcançar este objetivo, um conjunto de etapas intermediárias foi executado. A primeira delas foi obter, pelo método de coprecipitação, fluidos magnéticos compostos por nanopartículas de magnetita de diferentes diâmetros recobertas com tripolifosfato, controlando tempo de digestão. Essa etapa foi realizada com bastante sucesso, como mostra a Figura 5-1. Foram sintetizados quatro fluidos com resposta magnética, identificados como magnetita por seus difratogramas e com diferentes diâmetros, obtidos pela relação de Scherrer, como mostra a Figura 5-2.

Uma segunda etapa do trabalho resumiu-se a desenvolver o aparato e a metodologia experimental do Experimento de Magnetoforese (EMF) que forneceria as alíquotas a serem caracterizadas bem como as curvas de massa aparente em função do tempo com as quais as características estudadas seriam relacionadas. Essa etapa também foi executada com êxito. O equipamento foi automatizado, cada curva de variação de massa foi obtida com mais de 60 horas de monitoramento (mostradas na Figura 5-5) e as alíquotas foram retiradas com sucesso.

A terceira etapa consistia na caracterização magnética e estrutural das alíquotas. Foram levantadas suas curvas de magnetização por magnetometria da amostra vibrante, mostradas na Figura 5-6. Ainda com os resultados obtidos por essa técnica, foram obtidos os chamados diâmetros magnéticos das alíquotas, que mostraram alteração no tamanho médio das nanopartículas. Ainda que de forma indireta e imprecisa, esse resultado indicava a confirmação da mudança que se esperava pela ação do gradiente de campo do EMF, como mostrado na Figura 5-9. Utilizando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, foram caracterizadas 3 alíquotas de cada uma das 3 amostras utilizadas. Com base nos histogramas de tamanho, construídos a partir de 396 micrografias que totalizaram 4487 nanopartículas medidas, foram feitos estudos do diâmetro e seu desvio padrão, do diâmetro modal, σ e largura a meia altura, extraídos do ajuste lognormal. Estes confirmaram as previsões feitas na análise do diâmetro magnético e mostraram a seleção dos tamanhos das nanopartículas na superfície da amostra submetida ao EMF, como indicam a

Figura 5-12 e a Tabela 3. Obteve-se variações de 16,02% no diâmetro modal, 14,63% no diâmetro médio, 30,90% no desvio padrão e 33,33% na largura a meia altura entre a alíquota “0h” e “60h” da amostra “25 min”, que possuía diâmetro inicial maior.

A quarta etapa a ser realizada relacionou as propriedades estruturais citadas à curva de massa aparente obtida no EMF, como mostra a Figura 5-13. Estes resultados mostram que diâmetro das nanopartículas localizadas na região superficial do fluido se altera durante o EMF graças a diferença de velocidade magnetoforética. Portanto, **o protocolo experimental proposto pode ser utilizado para selecionar propriedades estruturais dos sistemas estudados**. Pode-se concluir ainda que os efeitos de seleção ocorram de forma mais eficiente em fluidos com diâmetros maiores, já que a velocidade magnetoforética é maior nesses casos. Os comportamentos das razões de diâmetro magnético, modal e médio em função da variação de massa aparente permitem fazer suposições sobre o comportamento geral dessas propriedades: (i) o comportamento da razão do diâmetro em função da massa aparente assemelha-se a uma curva sigmoideal, já que parece apresentar um patamar próximo a origem e deve apresentar outro quando o fluido entra em equilíbrio e não há mais variação da massa aparente; (ii) fluidos de diferentes diâmetros obedecem a sigmóides diferentes, deslocando-se para a direita para diâmetros maiores.

A quinta e última etapa do projeto visava analisar a influência das mudanças produzidas pelo protocolo experimental proposto em propriedades diretamente relacionadas às aplicações, mais especificamente à magnetohipertermia. As taxas de absorção específica (SAR) das alíquotas estudadas apresentaram dependência com o diâmetro conforme a predição teórica. Foi possível identificar a posição das alíquotas em relação ao diâmetro no qual o aquecimento máximo é esperado. Isso mostra que, **utilizando o EMF, é possível selecionar as propriedades estruturais de um fluido magnético para aperfeiçoar sua aplicabilidade em magnetohipertermia**.

Considera-se que o projeto a que se propuseram os realizadores deste trabalho foi concluído com sucesso. As metas científicas e didáticas foram cumpridas com êxito e os resultados respondem de forma satisfatória as questões investigadas.

Trabalhos complementares poderão ser realizados no futuro, aplicando a metodologia apresentada aqui para se estudar outros fluidos magnéticos e produzir amostras com rendimento máximo para determinadas aplicações. Partindo de fluidos cujas nanopartículas estejam acima do diâmetro de dissipação máxima, será possível obter alíquotas com aquecimento máximo. Pode-se ainda avançar muito no estudo da

mudança da dispersão, no aparato experimental que permita a produção de alíquotas mais volumosas e a adaptação do EMF à escala industrial e finalmente na modelagem teórica do processo de segregação do ponto de vista das curvas de massa aparente em função do tempo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CHAVES, A. Nanociência e nanotecnologia. Disponível em < <http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano17.htm> >, acesso em 18 de março de 2010.
- [2] HEATH, J.; KUEKES, P.; SNIDER, G.; WILLIAMS, R. A defect-tolerant computer architecture: Opportunities for nanotechnology. **Science**, v. 280, p. 1726–1721, 1998.
- [3] FEYNMAM, R. There's plenty of room at the bottom. In: annual meeting of the American Physical Society, 29 de dezembro de 1959, California Institute of technology. Disponível em < <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html> >, acesso em 18 de março de 2010.
- [4] DURAN, N.; MATTOSO, L.; MORAIS, P. Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. São Paulo: Artliber, 2006.
- [5] SKUMRYEV, V.; STOYANOV, S.; ZHANG, Y. Beating the superparamagnetic limit with exchange bias. **Nature**, v. 423, p. 850, 2003.
- [6] BEDANTA, S.; EIMÜLLER, T.; KLEEMAN, W.; RHENSIUS, J.; STROMBERG, F.; AMALADASS, E.; CARDOSO, S.; FREITAS, P.P. Overcoming the Dipolar Disorder in Dense *CoFe* Nanoparticle Ensembles: Superferromagnetism, **Physical Review Letters**, v. 98, p. 176601, 2007.
- [7] DAI, Q.; DENG, H.; ZHAO, W.; LIU, J.; WU, L.; LAN, S.; GOPAL, A. All-optical switching mediated by magnetic nanoparticles. **Optics Letters**, v. 35, p. 97, 2010.
- [8] PANKHURST, Q.; CONNOLLY, J.; JONES, S.; DOBSON, J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 36, p. R167–R181, 2003.

-
- [9] BULTE, J.W.M.; DOUGLAS, T.; WITWER, B.; ZHANG, S.; STRABLE, E.; LEWIS, B.K.; ZYWICKE, H.; MILLER, B.; GELDEREN, P.; MOSKOWITZ, B.M.; DUNCAN, I.D.; FRANK, J.A. Magnetodendrimers allow endosomal magnetic labeling and *in vivo* tracking of stem cells. **Nature Biotechnology**, v. 19, p. 1141, 2001.
- [10] STOLLA, G.; BENDSZUS, M. Imaging of inflammation in the peripheral and central nervous system by magnetic resonance imaging. **Neuroscience**, v. 158, p. 1151–1160, 2009.
- [11] BARRY, B. Novel mechanisms and devices to enable successful transdermal drug delivery. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 14, p. 101, 2001.
- [12] WILLARD, M.A.; KURIHARA, L.K.; CARPENTER, E.E.; CALVIN, S.; HARRIS, V.G. Chemically prepared magnetic nanoparticles, **International Materials Reviews**, v. 49, p. 125, 2004.
- [13] ROSENSWEIG, R. **Ferrohydrodynamics**, Mineola: Dover Publications, 1997.
- [14] KRISHNAN, K.M. Biomedical Nanomagnetism: A Spin Through Possibilities in Imaging, Diagnostics and Therapy. **IEEE Transactions on Magnetism**, v. 46, n° 7, p. 2523, 2010.
- [15] GILCHRIST, R. K.; MEDAL, R.; SHOREY, W. D.; HANSELMAN, R. C.; PARROT, J. C.; TAYLOR, C. B. Selective inductive heating of lymph nodes. **Annals of Surgery**, v. 146, p. 596, 1957.
- [16] GOYA, G.F.; GRAZÚ, V.; IBARRA, M.R.; Magnetic Nanoparticles for Cancer Therapy. **Current Nanoscience**, v. 4, p. 1, 2008.
- [17] JORDAN, A.; SCHOLZ, R.; WUST, P.; FÄHLING, H.; FELIX, R. Magnetic fluid hyperthermia: Cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 201, p. 413, 1999.

-
- [18] JING, Y.; MOORE, L.R.; WILLIAMS, P.S.; CHALMERS, J.J.; FARAG, S.S.; BOLWELL, B.; ZBOROWSKI, M. Blood progenitor cell separation from clinical Leukapheresis product by magnetic nanoparticle binding and magnetophoresis. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 96, p. 1139, 2007.
- [19] SCHNEIDER, T.; KARL, S.; MOORE, L.; CHALMERS, J.; CHALMERS, P.; ZBOROWSKI, M. Sequential cd34 cell fractionation by magnetophoresis in a magnetic dipole flow sorter. **Analyst**, v. 135, p. 62–70, 2010.
- [20] JING, Y.; MAL, N.; WILLIAMS, P.S.; MAYORGA, M.; PENN, M.S.; CHALMERS, J.J.; B.; ZBOROWSKI, M. Quantitative intracellular magnetic nanoparticle uptake measured by live cell magnetophoresis. **The FASEB Journal**, v. 22, p. 4239, 2008.
- [21] PAMME, N.; MANZ, A. On-chip free-flow magnetophoresis: continuous flow separation of magnetic particles and agglomerates. **Analytical Chemistry**, v. 76, n° 24, 2004.
- [22] KRISHNAN, J.N.; KIM, C.; PARK, H.J; KANG, J.Y.; KIM, T.S.; KIM, S.K. Rapid microfluidic separation of magnetic beads through dielectrophoresis and magnetophoresis. **Electrophoresis**, v. 30, p. 1457, 2009.
- [23] GUIMARÃES, A.P.; OLIVEIRA, I.S. **Magnetism and Magnetic Resonance in Solids**, John Wiley and Sons, New York, 1998.
- [24] STONER, E.C.; WOHLFARTH, E.P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. **IEEE Transactions on Magnetism**, v. 27, p. 3475, 1991.
- [25] KRONMÜLLER, H.; PARKIN, S. **Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials**, v. 2, p. 703, New York: Wiley Interscience, 2007.
- [26] NÉEL, L. **Acad. Sci. Paris**, v. 228, 664, 1949.
- [27] NÉEL, L. **Rev. Mod. Phys.** v. 25, p. 293, 1953.
- [28] BROWN, W.F.Jr. **Micromagnetism**, New York: Wiley Interscience, 1963.
- [29] CULLITY, B.D. **Introduction to magnetic materials**, Reading: Addison Wesley Publishing Company, 1972.

-
- [30] HAMAKER, H.C. The London-Van der Waals attraction between spherical particles. **Physica IV**, v. 10, p. 1058, 1937.
- [31] BAKUZIS, A.F. **Propriedades magnéticas e magneto-ópticas de fluidos magnéticos**. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, 2000.
- [32] ISRAELACHVILI, J.N. **Intermolecular and surface forces**, London: Academic Press, 1992.
- [33] ROSENSWEIG, R.E. Heating magnetic fluid with alternating magnetic field. **Journal of Magnetism and Magnetic Material**, v. 252, p. 370, 2002.
- [34] FRENKEL, J. **The Kinetic Theory of Liquids**, New York: Dover Publications, 1955.
- [35] SHLIOMIS, M. **Sov. Phys. Uspekhi**, v. 17(2), p. 153, 1974.
- [36] NICOARA, G.; FRATILOIU, D.; ANS J.L. DORMANN, M. N.; VASILIU, F. *Ni-Zn* ferrite nanoparticles prepared by ball milling. **Material Science Forum**, v. 235, p. 145–150, 1997.
- [37] YAN, C.; XU, Z.; CHENG, F.; WANG, Z.; L.D. SUN, C. L.; JIA, J. Nanophase *CoFe₂O₄* prepared by combustion method. **Solid State Communications**, v. 111, p. 287–291, 1999.
- [38] LEE, J.; PARK, J.; KIM, C. Growth of ultra-fine cobalto ferrite particles by a sol gel method and their properties. **Journal of Material Science**, v. 33, p. 3965–3968, 1998.
- [39] KANG, Y.; RISBUD, S.; RABOLT, J.; STROEVE, P. Synthesis and characterization of nanometer-size Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ particles. **Chemical Materials**, v. 8, p. 2209–2211, 1996.
- [40] CHINNASAMY, C.; SENOUE, M.; JEYADEVAN, B.; PERALES-PEREZ, O.; SHINODA, K.; TOHJI, K. Synthesis of size-controlled cobalt ferrite particles with high coercivity and squareness ratio. **Journal of Colloids and Interface Science**, v. 263, p. 80–83, 2003.

-
- [41] AUZANS, E.; ZINS, D.; BLUMS, E.; MASSART, R. Synthesis and properties Mn-Zr ferrite ferrofluids. **Journal of Material Science**, v. 34, p. 1253–1260, 1999.
- [42] CULLITY, B.D. **Elements of X-rays diffraction**. Reading: Addison Wesley Publishing Company, 1956.
- [43] PATTERSON, A. The Scherrer formula for x-ray particle size determination. **Physical Review**, v. 56, p. 978, 1939.
- [44] SAMPAIO, L.; F.GARCIA; GERNICCHIARO, G. R. C.; TAKEUCHI, A. Y. Técnicas de magnetometria. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v.22, p. 406, 1999.
- [45] FONER, S. The vibrating sample magnetometer: experiences of a volunteer (invited). **Journal Applied Physics**, v. 79, p. 4740, 1996.
- [46] YACOBI, B.G.; HOLT, D.B.; KAZMERSKI, L.L. **Microanalysis of Solids**. New York: Plenum Press, 1994.
- [47] STURGES, H.A. The choice of a class interval. **Journal of American Statistical Association**, v. 21, nº 153, p. 65, 1926.
- [48] LAMER, V.K.; DINEGAR, R.H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. **Journal of the American Chemical Society**, v. 72, nº 11, p. 4847, 1950.
- [49] VONSOVSKII, S.V. **Ferromagnetic Resonance**. Oxford: Pergamon Press, 1966.
- [50] RAIKER, Y.L.; STEPANOV, V.I. Ferromagnetic resonance in a suspension of single-domain particles. **Physical Review B**, v. 50, nº 9, p. 6250, 1994.