

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

HIPERTERMIA MAGNÉTICA DE NANOPARTÍCULAS À BASE DE FERRITA DE
MANGANÊS: EFEITO DO RECOBRIMENTO SUPERFICIAL DE NANOPARTÍCULAS POR
MOLÉCULAS DE CITRATO

NÍCHOLAS ZUFELATO

GOIÂNIA

2012

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS
DE TESES E
DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: **Dissertação** **Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

Nome completo do autor: Nícolas Zufelato

Título do trabalho: Hipertermia magnética de nanopartículas à base de ferrita de manganês: Efeito do recobrimento superficial de nanopartículas por moléculas de citrato.

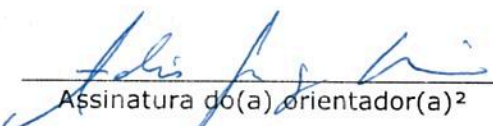
3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento **SIM** **NÃO**¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.


Assinatura do(a) autor(a)²

Ciente e de acordo:


Assinatura do(a) orientador(a)²

Data: 08 / 02 / 2018

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente
- Submissão de artigo em revista científica
- Publicação como capítulo de livro
- Publicação da dissertação/tese em livro

²A assinatura deve ser escaneada.

NÍCHOLAS ZUFELATO

**HIPERTERMIA MAGNÉTICA DE NANOPARTÍCULAS À BASE DE FERRITA DE
MANGANÊS: EFEITO DO RECOBRIMENTO SUPERFICIAL DE NANOPARTÍCULAS
POR MOLÉCULAS DE CITRATO**

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

Orientador : Prof. Dr. Andris Figueiroa Bakuzis

GOIÂNIA

2012

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Zufelato, Nicholas
HIPERTERMIA MAGNÉTICA DE NANOPARTÍCULAS À BASE DE
FERRITA DE MANGANÊS [manuscrito] : EFEITO DO
RECOBRIMENTO SUPERFICIAL DE NANOPARTÍCULAS POR
MOLÉCULAS DE CITRATO / Nicholas Zufelato. - 2012.
9, 86 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Andris Figueiroa Bakuzis.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto
de Física (IF), Programa de Pós-Graduação em Física, Goiânia, 2012.
Bibliografia.
Inclui gráfico, tabelas, lista de figuras.

1. Hipertermia magnética. 2. Manganês. 3. Recobrimento. 4.
Ferrita. 5. Citrato. I. Figueiroa Bakuzis, Andris , orient. II. Título.

CDU 53



Universidade Federal de Goiás
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

Ata Nº 132 de defesa de dissertação
de **Nicholas Zufelato** para obtenção
do título de Mestre em Física.

Aos 31 dias do mês de maio de 2012, às 09h30min, no Mini-Auditório do Instituto de Física, reuniu-se a Banca Examinadora indicada pela Coordenadoria do Programa de Pós-Graduação, aprovada pelo Conselho Diretor e designada pela Diretoria do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, composta pelo **Prof. Dr. Andris Figueiroa Bakuzis** (orientador e presidente da Banca – IF/UFG), **Prof. Dr. Sebastião William da Silva** (IF/UnB) e **Prof. Dr. Fernando Pelegrini** (IF/UFG), para julgar a dissertação de mestrado de **Nicholas Zufelato**, intitulada: "Hipertermia magnética de nanopartículas à base de ferrita de manganês: efeito do recobrimento superficial de nanopartículas por moléculas de citrato". O Presidente abriu os trabalhos agradecendo a presença dos membros da Banca Examinadora e concedeu a palavra a **Nicholas Zufelato**, que expôs detalhadamente seu trabalho. Em seguida, os membros da Banca fizeram suas considerações e procederam à arguição do candidato. Concluída esta etapa, a Banca, em sessão fechada, deu prosseguimento ao julgamento do trabalho, atribuindo os seguintes conceitos:

Prof. Dr. Andris Figueiroa Bakuzis (Orientador)

APROVADO

Prof. Dr. Sebastião William da Silva (IF/UnB)

Aprovado

Prof. Dr. Fernando Pelegrini (IF/UFG)

APROVADO

Novamente em sessão aberta, o presidente da Banca anunciou o resultado final do julgamento, declarando o candidato **Nicholas Zufelato** APROVADO pela Banca Examinadora. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e lavrou-se a presente ata que segue assinada pelos membros da Banca Examinadora.

Goiânia, 31 de maio de 2012.



Prof. Dr. Andris Figueiroa Bakuzis (Orientador)



Prof. Dr. Sebastião William da Silva (IF/UnB)



Prof. Dr. Fernando Pelegrini (IF/UFG)

Dedico este trabalho aos meus pais .

AGRADECIMENTOS

- Ao professor Dr. Andris Figueiroa Bakuzis, pela orientação, e pelo tempo dedicado a este trabalho.
- A Professor Dr. Marcelo Henrique Sousa da UnB, por sua valiosa orientação na síntese, sem a qual não seria possível a realização do trabalho com qualidade.
- .A aluna do Professor Marcelo, Adriana Drummond, pela disposição na realização das medidas de TEM.
- Aos meus pais e o restante de meus familiares, pela paciência, dedicação, e apoio dispensados a mim.
- Aos demais professores do Instituto de Física, pelo conhecimento obtido no decorrer dos anos.
- Aos colegas e amigos do Instituto de Física, principalmente: Suellen, Bruno, Carrião, João Manoel, Leonardo, Rafael, Thiago, Stefano e Vanuildo, pela ótima convivência e pelas divertidas horas de estudo.
- Ao Sifu Francisco, meu professor de kung fu, por me ensinar a ter tranquilidade nas horas difíceis.
- As Agencias de fomento: Capes, CNPq, FAPEG e FUNAPE/UFMG pelo financiamento do projeto ao qual este trabalho está vinculado.
- Ao instituto de Física pelo reembolso do período em que estive em Brasília para a realização das sínteses.

Esse trabalho foi financiado pela Capes, CNPq, FAPEG e FUNAPE/UFMG .

Não tentes ser bem sucedido, tenta antes ser um homem de valor.
Albert Einstein

RESUMO

Neste trabalho investigamos as propriedades magneto-térmicas de nanopartículas à base de ferrita de manganês. As nanopartículas foram sintetizadas pelo método de coprecipitação. Três amostras foram investigadas, são elas: nanopartículas não passivadas (2A), passivadas (2B) e passivadas recobertas com moléculas de citrato (2B cit). As nanoestruturas foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), magnetometria de amostra vibrante (VSM) e ressonância magnética eletrônica (RME). As amostras não recobertas apresentaram valores de diâmetro e magnetização de saturação semelhantes, enquanto que uma significativa alteração foi evidenciada na amostra recoberta. Esta amostra (2B cit) apresentou valores de diâmetro (utilizando a relação de Scherrer), constante de anisotropia e magnetização menores que as não recobertas. Tais resultados corroboram para a formação de uma nanopartícula do tipo core-shell. Os estudos de magnetohipertermia, realizados em torno de 300kHz, revelaram, ainda, que a amostra 2B apresenta uma eficiência magneto-térmica bem maior que a 2B cit. Curvas de histerese dinâmica, usando a teoria do regime linear, foram capazes de explicar qualitativamente tais resultados. O fenômeno foi explicado pela menor anisotropia magnética da amostra 2B cit. Adicionalmente, o fluido magnético biocompatível (amostra 2B cit) apresentou um SAR em torno de 50 W/g de MnFe_2O_4 no limite de alto campo. Entretanto, diferentemente de outras amostras da literatura à base de magnetita/maguemita, a saturação foi alcançada em baixa amplitude de campo magnético. Isto sugere, que esta amostra, possui grande potencial biomédico em aplicações de hipertermia magnética com baixa amplitude de campo, as quais são desejáveis para inibir possíveis correntes parasitas em tecidos saudáveis.

ABSTRACT

This work investigated the magneto-thermal properties of manganese ferrite-based nanoparticles. The nanostructures were synthesized by the coprecipitation method. Three samples were studied, namely: non passivated (2A), passivated (2B), and passivated with citrate coating molecules (2B cit). The particles were characterized by x-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), vibrating sample magnetometer (VSM) and electron magnetic resonance (EMR). The non-coated samples showed similar diameter and saturation magnetization values, while the citrate-coated sample showed striking different values. In particular, the 2B cit sample showed lower values of particle size (determined from Scherrer relation), saturation magnetization and magnetic anisotropy. Those results corroborate with a core-shell nanoparticle model. The magnetic hyperthermia studies, performed around 300kHz, revealed that sample 2B had a higher magneto-thermal efficiency when compared with the 2B cit one. Dynamic hysteresis curves, obtained within the linear response regime, were capable to explain qualitatively the experimental data. The phenomena was related to a lower magnetic anisotropy for the 2B cit nanoparticles. In addition, the biocompatible magnetic colloid (2B cit) showed SAR values around 50 W/g of MnFe_2O_4 at the high field limit. However, differently from results reported in the literature, based upon magnetite/maghemite nanoparticles, saturation is achieved at a lower magnetic field amplitude. This suggests that this type of material has great biomedical potential for low-field magnetic hyperthermia applications, which might be necessary in order to inhibit harmful eddy currents inside the patient's body.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-1: Representação esquemática de um (a) fluido surfactado e (b) fluido iônico.....	3
Figura 2-1: Representação esquemática da configuração dos momentos magnéticos para ordenamento (A) ferromagnético, (B) antiferromagnético e (C) ferrimagnético.....	10
Figura 2-2: Gráficos das soluções do sistema de equações (2.2.9) e (2.2.10) pelo método gráfico.	15
Figura 2-3: Representação esquemática da dependência da magnetização com a temperatura para as sub-redes que compõe os materiais antiferromagnéticos.....	19
Figura 2-4: Representação esquemática de uma curva de histerese típica de materiais ferromagnéticos.	20
Figura 2-5: representação da magnetização e do campo no modelo de Stoner-Wolfarth.	20
Figura 2-6: Curva de histerese para o modelo de Stoner-Wolfarth para diferentes valores de ϕ	23
Figura 2-7: Representação esquemática da divisão de um domínio magnético.	24
Figura 2-8: Gráfico ilustrando o comportamento do campo coercitivo com relação ao diâmetro.	26
Figura 2-9: Gráfico representativo da energia de anisotropia em função do ângulo entre a magnetização e o eixo de anisotropia na ausência de campo magnético.	28
Figura 2-10: Representação esquemática de uma estrutura do tipo espinélio.....	32
Figura 4-1: Diagrama ilustrativo da diferença de caminho de feixes de raio-x sobre um cristal.	37
Figura 4-2: Representação esquemática de um sistema de magnetometria de amostra vibrante.	39
Figura 4-3: Magnetização realizando precessão em torno de H_0	40
4-4: Componentes do campo efetivo em um sistema de coordenadas esféricas.	44
Figura 4-5: Representação gráfica do campo e da magnetização.....	48
Figura 4-6: Curvas de histerese no regime linear para $\phi = 0$; $\phi = \pi/3$; $\phi = \pi/4$; e $\phi = \pi/5$	49
Figura 4-7: Diagrama que representa o aparato utilizado para medidas de magnetohipertermia.	53
Figura 5-1 : Fotografias do fluido 2B cit.....	54
Figura 5-2: Difractogramas das amostras sintetizadas (A) 2A, (B) 2B, (C) 2B cit.	56
Figura 5-3: Micrografia da amostra 2B cit.	57
Figura 5-4: Histograma da amostra 2B cit.	58
Figura 5-5: Curvas de magnetização das amostras (A) amostra 2A; (B) amostra 2B; (C) amostra 2B cit e (D) todas as amostras.	60
Figura 5-6: Gráfico com os espectros de RME para todas as amostras.	61
Figura 5-7: Representação esquemática da passivação e recobrimento.	65
Figura 5-8: Curvas da variação de temperatura pelo tempo de todas as amostras sólidas (A) $H = 47,70$ Oe; (B) $H = 66,78$ Oe; (C) $H = 73,14$ Oe; (D) $79,50$ Oe; (E) $H = 95,40$ Oe; (F) $H = 104,94$ Oe; (G) $H = 110,30$ Oe; (H) todos os campos para o fluido.	66
Figura 5-9: Simulação do comportamento da potência por $KefV/KBT$	68
Figura 5-10: Gráficos de SAR pelo campo SAR pelo campo.	69
Figura 5-11: SAR pelo campo ao quadrado	69
Figura 5-12: Grafico da potência em função de $KefV/KBT$	71
Figura 5-13: Histereses simuladas para 2B cit (D_{drx}) e 2B.....	72
Figura 5-14: Histereses simuladas para 2B cit (D_{TEM}) e 2B.....	72
Figura 5-15: Histereses simuladas para 2B cit (D_{drx}) e 2B cit (D_{TEM}).....	73

Figura 5-16: Gráficos das medidas variação da temperatura pelo tempo.....	74
Figura 5-17: Gráfico do SAR pelo campo (Oe) e inserido SAR pelo campo (kA/m).....	75
Figura 5-18: Gráfico de SAR por H^2	76

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA.....	1
1.2	FLUIDOS MAGNÉTICOS	2
1.3	APLICAÇÕES ONCOLÓGICAS DE FLUIDOS MAGNÉTICOS	5
2	CONCEITOS DE MAGNETISMO.....	9
2.1	PARAMAGNETISMO	10
2.2	FERROMAGNETISMO, FERRIMAGNETISMO E ANTIFERROMAGNETISMO..	13
2.3	MODELO DE STONER-WOLFARTH.....	19
2.4	MONODOMÍNIOS E SUPERPARAMAGNETISMO	23
2.5	FERRITAS	31
3	SÍNTESE DO FLUIDO MAGNÉTICO	33
3.1	MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO	33
3.2	SÍNTESE DA FERRITA DE MANGANÊS.....	34
3.2.1	Passivação.....	35
3.2.2	Camada de cobertura	35
4	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	37
4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	37
4.2	MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE (VSM)	39
4.3	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA ELETRÔNICA	40
4.3.1	DINÂMICA DE MAGNETIZAÇÃO	42
4.4	MAGNETOHIPERTERIA.....	47

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	54
5.2	CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA.....	59
5.3	MEDIDAS DE HIPERTERMIA.....	65
5.3.1	Amostras Sólidas	67
5.3.2	Fluido Magnético.....	74
6	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	78
	REFERÊNCIAS	81

1 INTRODUÇÃO

1.1 NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA

No final do ano de 1959, Richard P. Feynman, em uma palestra, indagou a plateia sobre o que aconteceria se a manipulação de materiais na escala atômica fosse alcançada [1]. Durante algum tempo, pouco se desenvolveu dessa idéia. Porém com o avanço da tecnologia, e o desenvolvimento de técnicas capazes de dar respaldo a este tipo de pesquisa, por exemplo o desenvolvimento de microscópios de ponta de prova, um incrível avanço foi alcançado. O estudo de propriedades de sistemas que possuam pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica é denominado nanociência. Enquanto que suas aplicações fazem parte da nanotecnologia.

A nanociência tem a importante característica de ser multidisciplinar [2]. Biólogos, químicos, físicos, e engenheiros, são alguns dos pesquisadores que vem contribuindo para o avanço das pesquisas na área. Basicamente esta área investiga as propriedades e aplicações de sistemas com pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica. Exemplos de sistemas nanoestruturados são: (i) filmes finos; (ii) nanofios e nanotubos; (iii) nanopartículas entre outros [3].

A presente dissertação tem interesse no estudo de nanopartículas magnéticas. Estas tem atraído interesse da comunidade pela ampla faixa de aplicações, sejam as mesmas tecnológicas (ex.: transporte de calor em transformadores de alta potência), ambientais (ex.: separação de petróleo de água marinha) ou ainda biomédicas. Esta última aplicação é de grande interesse neste

projeto. Na literatura pode-se encontrar a utilização de nanopartículas magnéticas no carreamento de fármacos, marcação de células-tronco, diagnóstico de doenças (por meio de sua utilização como agente de contraste em imageamento por ressonância magnética nuclear) ou ainda tratamento de neoplasias pelo fenômeno de hipertermia magnética [4] [5], que consiste em aumento da temperatura local devido a interação de um campo magnético alternado com os momentos magnéticos das nanopartículas. Nesta aplicação tem sido utilizado os chamados fluidos magnéticos biocompatíveis.

1.2 FLUIDOS MAGNÉTICOS

Fluidos magnéticos consistem em uma dispersão coloidal estável de partículas magnéticas em um meio líquido. Estes materiais nanoestruturados vem obtendo bastante destaque devido as suas aplicações tecnológicas. Seus primeiros registros datam do século XVII, estes eram obtidos através de uma mistura de partículas ferro. Estas sofriam um processo de moagem, sendo, então, misturadas ao líquido carreador. Devido a ausência de um recobrimento molecular superficial adequado sua estabilidade era baixa.

Os fluidos magnéticos da maneira que conhecemos, foram desenvolvidos na década de 60 por Solomon S. Papell na Agencia Espacial Norte Americana (NASA). Inicialmente foi criado para ser um fluido propulsor para foguetes, onde um campo magnético faria o deslocamento do fluido na ausência da aceleração da gravidade [6]. Papell preparou o fluido através da técnica de moagem, onde um pó micrométrico de um metal ou um de óxido metálico, é reduzido a dimensões nanométricas através da moagem na presença de um agente químico. Este processo é

demorado e pouco eficiente. Desde então muito se avançou, e varias rotas químicas foram criadas tornando o processo de síntese de fluidos magnéticos mais confiável e até mesmo mais rápido.

Atualmente os ferrofluidos, como também são conhecidos os fluidos magnéticos, podem ser descritos como núcleos magnéticos nanométricos recobertos por algum agente estabilizante (Figura 1-1). Estes podem ser íons (fluido iônico) ou cadeias funcionais surfactantes (fluido surfactado), dispersos em um liquido carreador polar ou apolar.

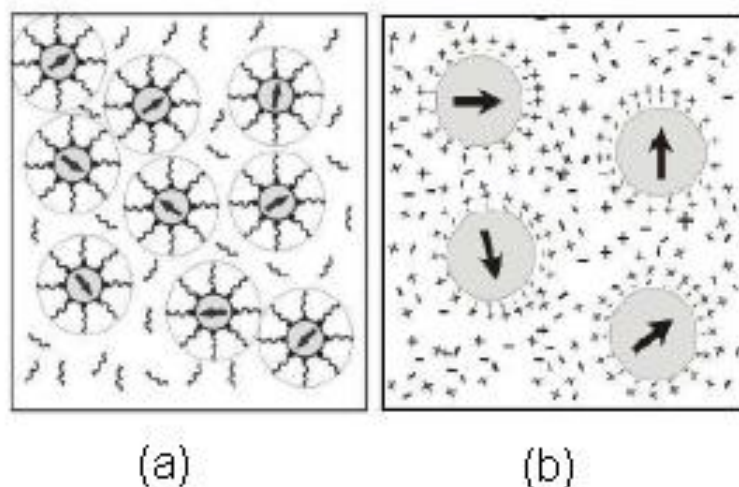


Figura 1-1: Representação esquemática de um (a) fluido surfactado e (b) fluido iônico

Em geral, pode-se modelar as nanopartículas dos fluidos magnéticos como monodomínios magnéticos esféricos. Sua estabilidade é fruto do equilíbrio de um conjunto de contribuições energéticas[7]. Primeiramente, como o fluido é um sistema magnético há uma contribuição da interação dipolar magnética entre as nanopartículas. Esta interação depende da distância e da orientação dos momentos magnéticos e é dada por:

$$U_{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} [(\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j) - 3(\vec{\mu}_i \cdot \hat{r})(\vec{\mu}_j \cdot \hat{r})]. \quad (1.2.1)$$

A interação de Van der Waals também é de extrema importância e está associada a flutuações nos dipolos elétricos induzidos nas nanopartículas. Esta é dada pela seguinte expressão:

$$U_{vw} = -\frac{A}{6} \left[\frac{2}{l^2 + 4l} + \frac{2}{(l + 2)^2} + \ln \frac{l^2 + 4l}{(l + 2)^2} \right], \quad (1.2.2)$$

onde, $l = \frac{2S}{D}$ e S é a distância de separação entre as superfícies das partículas, D é o diâmetro das partículas e A é a constante de Hamaker que para o material utilizado neste trabalho tem um valor aproximado de $10^{-19} N.m$. A constante é calculada através de propriedades ópticas e dielétricas das partículas e do meio.

Note que estas contribuições possuem um forte caráter atrativo. Para equilibrar estas interações é necessário recobrir a superfície das nanopartículas, já que tal contribuição é repulsiva, o que inibe a formação de aglomerados (auto-organização de nanopartículas) por manter as partículas afastadas. Dois mecanismos de repulsão são possíveis. A primeira é a repulsão eletrostática, que é resultado da interação entre as camadas superficiais de cargas em torno da nanopartícula. Que possui uma relação de energia escrita da seguinte forma:

$$\frac{U_{el}}{K_B T} = \frac{16\pi\epsilon K_B T D^2}{e^2} \tanh^2 \left(\frac{e\psi_0}{4K_B T} \right) \frac{\exp[-\kappa_D(r - D)]}{r}, \quad (1.2.3)$$

onde $K_B, T, e, \epsilon, \psi_0, \kappa_D$, são a constante de Boltzman, temperatura, carga do contra-íon da dupla camada elétrica, permissividade elétrica do meio, potencial elétrico na superfície da partícula (também chamado por potencial zeta) e o inverso do raio de Debye respectivamente.

A segunda denominada repulsão estérica, que é resultante da não-interpenetração das camadas de cobertura, ou seja é uma repulsão de contato, possuiu a seguinte relação energia:

$$\frac{U_{re}}{K_B T} = \frac{\pi D^2 \xi}{2} \left[2 - \frac{l+2}{t} \ln \left(\frac{1+t}{1+l/2} \right) - \frac{l}{t} \right], \quad (1.2.4)$$

sendo $t = \frac{2\delta}{D}$, δ a espessura da camada de cobertura e ξ é a concentração de moléculas da camada de cobertura absorvidas na superfície das partículas.

1.3 APLICAÇÕES ONCOLÓGICAS DE FLUIDOS MAGNÉTICOS

Fluidos magnéticos estáveis em pH fisiológico (biocompatíveis) vem sendo utilizados em uma nova terapia para tratamento de câncer. Neste caso usa-se a entrega de calor localizada/direcionada às células cancerígenas por meio do fenômeno de magnetohipertermia, que consiste no aumento de temperatura de nanoestruturas magnéticas devido a interação de seus momentos magnéticos com campo magnético alternado.

Curiosamente, a idéia de utilizar tal propriedade magneto-térmica no tratamento de neoplasias malignas (câncer) iniciou-se, já na década de 50, com um grupo de cientistas americanos [4]. Estes médicos do Luke's Hospital, localizado em Chicago nos EUA, foram os primeiros a sugerir que tal tecnologia poderia ser utilizada para o tratamento de metástases (basicamente tumores que foram espalhados pelo corpo). No trabalho relatam a utilização de

partículas de óxidos de ferro submicrométricas e sugerem três possíveis mecanismos para a produção de calor: perda por dielétrico, correntes de Foucault (“eddy currents”) e ainda perda histerética (esta última aparentemente mais relevante quando se utiliza ferritas). Um gerador de rádio frequência de 1,5kW trabalhando em 1.2MHz foi utilizado nos experimentos gerando campos com amplitude de até 255Oe. A equipe também relata o uso de um gerador de maior potência (12kW). Inclusive discute que seria interessante diminuir a frequência para inibir a produção de eddy currents no corpo sadio. Estudos pioneiros com cães foram relatados. Finalmente, estes autores sugerem que novas partículas seriam interessantes para estas aplicações oncológicas e indicam que o desenvolvimento desta tecnologia teria um impacto enorme na área oncológica.

Passados dezenas de anos, infelizmente, ainda não é possível tratar metástases com este fenômeno, mas diversos avanços surgiram. De fato, o trabalho de Gilchrist et al. ficou despercebido por muito tempo até que pesquisadores alemães, Jordan et al., no final da década de 80 e início de 90, retomassem tal idéia [5], [8]. Hoje avanços no tratamento tumoral já tem sido relatados por outros cientistas. Basicamente inserem-se as nanopartículas de forma intratumoral e submetem-se animais ao procedimento de hipertermia. Interessantes resultados tem sido relatados por grupos no mundo inteiro, apesar dessa pesquisa ainda ser restrita a um grupo seletivo de pesquisadores no mundo, devido as dificuldades técnicas de se produzir campos magnéticos alternados na faixa de frequência terapêutica (100-400 kHz) e com amplitudes de campos consideráveis (400-800 Oe). Destacamos aqui estudos do grupo de Kobayashi, Japão, que observaram interessantes efeitos imunológicos em ratos wistar quando submetidos ao tratamento de hipertermia magnética (temperatura intratumoral de até 45 graus) utilizando magnetolipossomos [9], [10]. Nestes animais induziu-se tumores em duas regiões e inseriu-se

nanopartículas magnéticas em apenas um deles, sendo o animal, então, submetido ao tratamento por hipertermia. Foi relatado, que após algumas sessões ambos tumores regrediram. O primeiro devido a entrega de calor, já o segundo, acredita-se, devido a uma resposta imunológica do organismo. Por outro lado, a própria ablação (temperaturas maiores que 50-60 graus) com nanopartículas magnéticas tem sido utilizada para o tratamento de neoplasias. Os grupos de Hilger e colaboradores [11] na Alemanha, ou ainda, de Ivkov e colaboradores[12], no Johns Hopkins nos EUA, tem relatado regressão quase que completa de tumores em pequenos animais.

De fato testes clínicos já foram iniciados na Alemanha, no Hospital Charité, em Berlim. O grupo chefiado por Andreas Jordan construiu um equipamento de hipertermia para humanos e iniciou os testes clínicos em pacientes com glioblastoma (tumor de cérebro) e câncer de próstata. Os resultados são animadores. Foi relatado que quando a técnica de hipertermia magnética é combinada com radioterapia observa-se um aumento da sobrevivência dos pacientes com glioblastoma (que é um tumor altamente agressivo) significativo. Isto sugere que a hipertermia magnética pode ser ainda combinada com procedimentos padrões para melhorar a eficiência do tratamento de tumores cujo grau apresentam baixa resposta a tratamentos pré-estabelecidos. No Brasil, o grupo chefiado por Lacava e colaboradores, na UnB, iniciaram seus estudos em torno do ano de 2000 [13] e já patentearam um equipamento de hipertermia que trabalha na faixa de MHz voltado para o tratamento de câncer de pele. Estudos pré-clínicos foram iniciados mas ainda não foram divulgados. Espera-se, portanto, que no futuro próximo outros estudos clínicos sejam iniciados em outros países voltados ao tratamento de diversos tipos de câncer.

Apesar desses avanços ainda há muito a ser feito, devido ao grau de especificidade de cada tumor. Na nossa opinião há, ainda, muito espaço no desenvolvimento de equipamentos de hipertermia (*in vivo* e *in vitro*), novas nanopartículas sítio-específicas e com melhores

propriedades magneto-térmicas, desenvolvimento de novos nanocarreadores multifuncionais (que possuam aplicações diagnósticas e terapêuticas), entre outros.

2 CONCEITOS DE MAGNETISMO

Sabe-se que um material sob ação de um campo magnético adquire um momento magnético. Dado pela equação:

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

O momento magnético por unidade de volume é chamado de magnetização. Na maioria dos materiais ele é proporcional ao campo aplicado. E é dado pela seguinte relação:

$$\vec{M} = \chi\vec{H}. \quad (2.2)$$

O termo que indica a resposta magnética χ é chamado de susceptibilidade magnética e é adimensional. Nem todos materiais possuem resposta linear então a susceptibilidade passa a ser :

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

Esta resposta pode ser tanto positiva ou negativa nos indicando o tipo de resposta magnética do material. Caso o valor de χ seja negativo, o material é chamado diamagnético ou seja este material apresenta resposta contrária ao campo magnético aplicado. Essa resposta no sentido oposto ao campo vem da lei de Lenz, ou seja o momento magnético induzido dos orbitais atômicos assumem um sentido contrário ao do campo aplicado. Entre os materiais de resposta positiva encontram-se os materiais paramagnéticos, que os momentos magnéticos tendem a se alinhar de acordo com o campo aplicado, porém não apresentam resposta magnética na ausência do mesmo. E os ferromagnéticos que mesmo após a ausência do campo os momentos magnéticos continuam alinhados. Porém os ordenamentos possuem essa característica até certa temperatura crítica, esta temperatura é chamada temperatura de Curie. Duas outras respostas magnéticas também são muito comuns no estudo de materiais magnéticos, são elas o ferrimagnetismo e o antiferromagnetismo. No ferrimagnetismo há uma resposta semelhante a do ferromagnetismo.

Porém a resposta magnética é devido a uma magnetização resultante de duas redes de materiais organizadas antiparalelamente (ou em uma forma mais complicada). Já no caso do antiferromagnetismo não há uma resposta magnética resultante ou seja, não existe uma magnetização resultante. Isso se deve as redes antiparalelas terem contribuições de módulo equivalente.

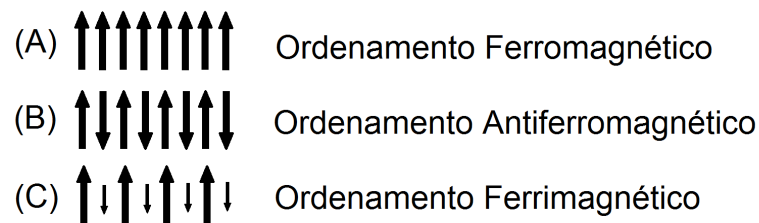


Figura 2-1: Representação esquemática da configuração dos momentos magnéticos para ordenamento (A) ferromagnético, (B) antiferromagnético e (C) ferrimagnético.

2.1 PARAMAGNETISMO

No paramagnetismo os momentos atômicos se alinham de acordo com o campo magnético aplicado. Porém conforme foi dito anteriormente na ausência deste campo este ordenamento deixa de existir, ou seja, não existindo uma magnetização remanente. Nesta teoria tem-se uma orientação dos momentos magnéticos discretizada na direção do campo que é dada por:

$$\mu_J^z = g\mu_B M_J. \quad (2.1.1)$$

Onde M_J pode ter os seguintes 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. Com

$g = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L-1)}{2J(J+1)}$, e J, S e L sendo respectivamente o momento angular total, momento angular de spin e momento angular orbital. A média de todos os momentos magnéticos pode ser escrita através do fator de Boltzmann onde a energia é a energia Zeeman. Logo tem-se que:

$$\langle \mu_j^z \rangle_T = g\mu_B \sum_{M_J} M_J \exp\left(\frac{g\mu_B B M_J}{K_B T}\right) / \sum_{M_J} \exp\left(\frac{g\mu_B B M_J}{K_B T}\right), \quad (2.1.2)$$

onde K_B é a constante de Boltzmann.

Para tornar os cálculos mais convenientes faz-se:

$$x = g\mu_B J B / K_B T. \quad (2.1.3)$$

Pode-se fazer ainda :

$$v = \sum_{M_J} M_J \exp\left(\frac{x M_J}{J}\right). \quad (2.1.4)$$

Note que a equação (2.1.2) torna-se uma equação com a seguinte forma:

$$\langle \mu_j^z \rangle_T = g\mu_B J \frac{dv}{dx} / v \quad (2.1.5)$$

Agora calcula-se a soma definida por v , para tal é definido que $z = \exp(x/J)$. Então obtem-se :

$$v = \sum_{-J}^J z^{M_J} = z^{-J} (1 + z + z^2 + \dots + z^{2J}). \quad (2.1.7)$$

Note que v é uma progressão geométrica com M_J variando de $-J$ até J . É sabido que a soma de uma progressão geométrica é dada por:

$$S_n = a_0 + a_0 x + a_0 x^2 + \dots + a_0 x^{n-1} = \frac{a_0 (x^n - 1)}{x - 1}. \quad (2.1.8)$$

Logo:

$$v = \frac{z^{-J}(z^{2J+1} - 1)}{z - 1} = \frac{z^{J+1} - z^{-J}}{z - 1} = \frac{z^{(J+\frac{1}{2})} - z^{-(J+\frac{1}{2})}}{z^{\frac{1}{2}} - z^{-\frac{1}{2}}}. \quad (2.1.9)$$

$$z^{J+\frac{1}{2}} = \left(\exp\left(\frac{x}{J}\right) \right)^{J+\frac{1}{2}} = \exp\left(x + \frac{x}{2J}\right). \quad (2.1.10)$$

$$v = \frac{\exp[(1 + 1/2J)x] - \exp[-(1 + 1/2J)x]}{\exp(x/2J) - \exp(-x/2J)}. \quad (2.1.11)$$

$$v = \frac{\sinh(1 + 1/2J)x}{\sinh(x/2J)}. \quad (2.1.12)$$

$$\begin{aligned} \frac{dv}{dx} &= \frac{\sinh(x/2J)(1 + 1/2J)\cosh[(1 + 1/2J)x]}{[\sinh(x/2J)]^2} \\ &\quad - \frac{\sinh[(1 + 1/2J)x](1/2J)\cosh(x/2J)}{[\sinh(x/2J)]^2}. \end{aligned} \quad (2.1.13)$$

Substituindo na equação (2.1.5) :

$$\begin{aligned} \langle \mu_j^z \rangle_T &= g\mu_{BJ} \left[\frac{(1 + 1/2J)\cosh[(1 + 1/2J)x]}{\sinh[(1 + 1/2J)x]} - \frac{(1/2J)\cosh(x/2J)}{\sinh(x/2J)} \right] \\ &= g\mu_{BJ} \left[\left(1 + \frac{1}{2J}\right) \cotgh \left[\left(1 + \frac{1}{2J}\right) x \right] - \frac{1}{2J} \cotgh \left(\frac{x}{2J} \right) \right], \end{aligned} \quad (2.1.14)$$

onde pode se definir a função de Brillouin :

$$B_J(x) = \left[\left(1 + \frac{1}{2J}\right) \cotgh \left[\left(1 + \frac{1}{2J}\right) x \right] - \frac{1}{2J} \cotgh \left(\frac{x}{2J} \right) \right]. \quad (2.1.15)$$

Finalmente têm-se:

$$\langle \mu_j^z \rangle_T = g\mu_{BJ} B_J(x). \quad (2.1.16)$$

Ao considerar x pequeno pode-se encontrar a susceptibilidade, logo é possível fazer a seguinte aproximação:

$$\operatorname{cotgh}(x) = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + \dots \quad (2.1.17)$$

Substituindo os dois primeiros termos da equação (2.1.17) na função de Brillouin:

$$B_J(x) \approx \left(1 + \frac{1}{2J}\right) \left\{ \left[\frac{1}{(1 + 1/2J)x} + \frac{(1 + 1/2J)}{3} x \right] \right\} - \frac{1}{2J} \left[\frac{2J}{x} + \frac{x}{6J} \right] = \frac{J+1}{3J} x. \quad (2.1.18)$$

Substituindo em (2.1.16) e multiplicando por n (número de partículas por volume) vai se obter:

$$M = n \langle \mu_J^z \rangle_T \approx ng\mu_B J \frac{(J+1)}{3J} x = ng\mu_B J \frac{ng\mu_B JB (J+1)}{K_B T}. \quad (2.1.19)$$

Aplicando na equação (2.3) e substituindo $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$:

$$\chi = \frac{\mu_0 n g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3K_B T} = \frac{C}{T}. \quad (2.1.20)$$

A equação (2.1.20) é conhecida como lei de Curie. Onde C é a constante de Curie dada por:

$$C = \frac{\mu_0 n g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3K_B}. \quad (2.1.21)$$

2.2 FERROMAGNETISMO, FERRIMAGNETISMO E

ANTIFERROMAGNETISMO

No começo do século XX através de um modelo proposto por Pierre Weiss foi possível se ter uma idéia melhor sobre o ferromagnetismo. Weiss propôs a existência de um campo molecular este campo era devido a interação dos momentos de átomos vizinhos. Portanto este campo molecular era proporcional a magnetização do material. Para o campo molecular foi proposta a seguinte forma:

$$\vec{B}_m = \lambda \vec{M}. \quad (2.2.1)$$

Onde λ recebe o nome de constante de campo molecular ou coeficiente de campo molecular. Assim o campo molecular atua sobre os momentos magnéticos atômicos juntamente com o campo aplicado. Vale lembrar que Weiss apenas propôs este campo molecular e não explicou a sua origem. Essa origem é conhecida hoje, graças a mecânica quântica, e provém da interação de troca entre os elétrons dos materiais que apresentam este tipo de comportamento magnético.

Anteriormente foi dito que a magnetização pode ser escrita como:

$$M = n \langle \mu_j^z \rangle_T. \quad (2.2.2)$$

Onde n é o número de partículas pelo volume do material. Logo pode-se escrever o módulo do campo molecular como:

$$B_m = \lambda n \langle \mu_j^z \rangle_T. \quad (2.2.3)$$

Analogamente a equação (2.1.16) da seção anterior podemos escrever:

$$\langle \mu_j^z \rangle_T = g \mu_B J B_J(x'), \quad (2.2.4)$$

onde x' será:

$$x' = g \mu_B J \frac{(B + \lambda n \langle \mu_j^z \rangle_T)}{K_B T}. \quad (2.2.5)$$

Note que x' é parecido com x da seção anterior porém houve a inclusão do termo de campo molecular somado ao campo aplicado.

Então pode-se escrever:

$$\langle \mu_j^z \rangle_T = g \mu_B J B_J \left(g \mu_B J \frac{(B + \lambda n \langle \mu_j^z \rangle_T)}{K_B T} \right). \quad (2.2.6)$$

Fazendo $B = 0$, ou seja, sem campo externo tem-se:

$$x' = g \mu_B J \frac{\lambda n \langle \mu_j^z \rangle_T}{K_B T}, \quad (2.2.7)$$

$$\langle \mu_j^z \rangle_T = g \mu_B J B_J \left(g \mu_B J \frac{\lambda n \langle \mu_j^z \rangle_T}{K_B T} \right). \quad (2.2.8)$$

Agora pode-se escrever $\langle \mu_j^z \rangle_T$ em termos de x' ,

$$\langle \mu_j^z \rangle_T = \frac{x' K_B T}{g \mu_B J \lambda n} \quad (2.2.9)$$

$$\langle \mu_j^z \rangle_T = g \mu_B J B_J(x'), \quad (2.2.10)$$

Através de meios gráficos e das equações (2.2.9) e (2.2.10), é possível extrair os valores de x' e $\langle \mu_j^z \rangle_T$. Esses valores são obtidos na intersecção entre as curvas das equações (2.2.9) e (2.2.10).

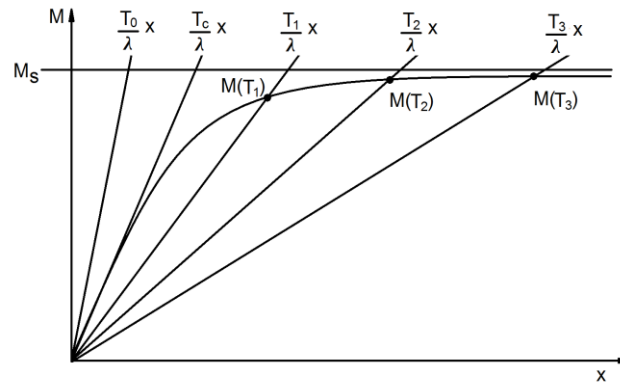


Figura 2-2: Gráficos das soluções do sistema de equações (2.2.9) e (2.2.10) pelo método gráfico.

No gráfico da figura 2-2 as retas são representações da equação (2.2.9) para diferentes temperaturas, e a curva que representa a função de Brillouin e corre paralela a magnetização de saturação representa a equação (2.2.10). Note que em T_c as soluções coincidem e em um valor anterior T_0 há apenas a solução trivial. Mas quando são utilizadas temperaturas acima de T_c existe

uma solução além da trivial. Fazendo x' pequeno e substituindo a expansão (2.1.18) na equação (2.2.10) pode-se igualar as equações (2.2.9) e (2.2.10) para encontrar T_c ,

$$g\mu_B J \frac{(J+1)}{3J} x' = \frac{x' K_B T_c}{g\mu_B J \lambda n}, \quad (2.2.11)$$

o que resulta em:

$$T_c = \frac{n\lambda g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3K_B}. \quad (2.2.12)$$

Quando a temperatura é a temperatura de Curie (T_c) a magnetização tende a zero então utiliza-se a expansão (2.1.18). Logo, pode-se escrever :

$$M = n \langle \mu_j^z \rangle_T = ng\mu_B J B_J(x') \approx -\frac{1}{3} ng\mu_B (J+1)x'. \quad (2.2.13)$$

Substituindo x' pela equação (2.2.5) resulta em:

$$M \approx \frac{n\lambda g^2 \mu_B^2 J(J+1)(B + \lambda n \langle \mu_j^z \rangle_T)}{3K_B T}, \quad (2.2.14)$$

ou então:

$$M = \frac{C B / \mu_0}{T - C\lambda / \mu_0}. \quad (2.2.15)$$

Onde C é o mesmo da equação (2.1.21). Logo substituindo $B = \mu_0 H$ e utilizando a equação (2.3), obtem-se:

$$\chi = \frac{C}{T - C\lambda / \mu_0} = \frac{C}{T - \theta_p}. \quad (2.2.16)$$

Logo conclui-se que:

$$\theta_p = \frac{C\lambda}{\mu_0} = \frac{n\lambda g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3K_B}. \quad (2.2.17)$$

Note que para valores acima de θ_p o ordenamento dos momentos magnéticos atômicos deixa de existir e então o material passa a ser paramagnético, ou seja esta temperatura é a temperatura de

Curie que determina o limite em que um material ferromagnético passa a se comportar como paramagnético.

Pode-se utilizar o mesmo modelo utilizado no ferromagnetismo para descrever o ferrimagnetismo e o antiferromagnetismo. Porém Louis Nèel descreveu esses dois sistemas como duas sub-redes com caráter ferromagnético, mas com alinhamento antiparalelo. Logo pode-se escrever a magnetização como:

$$\vec{M} = \vec{M}_A + \vec{M}_B \quad (2.2.18)$$

Com os campos moleculares assumindo a seguinte forma:

$$\vec{B}_m^A = \vec{B} + \lambda_{AB}\vec{M}_B + \lambda_{AA}\vec{M}_A, \quad (2.2.19)$$

$$\vec{B}_m^B = \vec{B} + \lambda_{BA}\vec{M}_A + \lambda_{BB}\vec{M}_B. \quad (2.2.20)$$

Onde λ_{AB} e λ_{BA} são os coeficientes de campo molecular das interações das sub-redes A com B e B com A respectivamente, e λ_{AA} e λ_{BB} são as contribuições da sub-rede A com ela mesma e da sub-rede B com ela mesma respectivamente. Utilizando o mesmo procedimento executado no ferromagnetismo temos que:

$$\langle \mu_j^z \rangle_T^A = g\mu_B J_A B_J \left(\frac{g\mu_B J_A (B + \lambda_{AB}M_B + \lambda_{AA}M_A)}{K_B T} \right) = g\mu_B J_A B_J(x_A), \quad (2.2.21)$$

$$\langle \mu_j^z \rangle_T^B = g\mu_B J_B B_J \left(\frac{g\mu_B J_B (B + \lambda_{BA}M_A + \lambda_{BB}M_B)}{K_B T} \right) = g\mu_B J_B B_J(x_B). \quad (2.2.22)$$

Para um número n de íons do material teremos uma proporção de cada sub-rede. Utilizar-se-á p para a proporção de íons na sub-rede A e 1-p para a proporção de íons na sub-rede B. Logo, pode-se escrever as magnetizações como:

$$M_A = pn\langle\mu_j^z\rangle_T^A \approx png^2\mu_B^2J_A(J_A + 1) \frac{(\lambda_{AB}M_B + \lambda_{AA}M_A)}{3K_B T}, \quad (2.2.23)$$

$$M_B = (1-p)n\langle\mu_j^z\rangle_T^B \approx (1-p)ng^2\mu_B^2J_B(J_B + 1) \frac{(\lambda_{BA}M_A + \lambda_{BB}M_B)}{3K_B T}. \quad (2.2.24)$$

Ao considerar um critério de simetria pode-se considerar $\lambda_{AB} = \lambda_{BA} = -\lambda'$, então as constantes de Curie serão:

$$C_A = \frac{\mu_0 p n g^2 \mu_B^2 J_A (J_A + 1)}{3K_B}, \quad (2.2.25)$$

$$C_B = \frac{\mu_0 (1-p) n g^2 \mu_B^2 J_B (J_B + 1)}{3K_B}. \quad (2.2.26)$$

Logo:

$$M_A = \frac{C_A}{\mu_0 T} (\lambda_{AA} M_A - \lambda' M_B), \quad (2.2.27)$$

$$M_B = \frac{C_B}{\mu_0 T} (\lambda_{BB} M_B - \lambda' M_A). \quad (2.2.28)$$

Através destas equações tem-se a descrição das magnetizações para as sub-redes A e B. Pode-se ainda retornar ao caso ferromagnético zerando uma das magnetizações ou seja, fazendo $p = 1$ ou $p = 0$. Para o caso do antiferromagnetismo, pode-se fazer as seguintes considerações $M_A = -M_B$, $J_A = J_B = J$, $\lambda_{AA} = \lambda_{BB} = \lambda$, $\lambda_{AB} = \lambda_{BA} = \lambda'$ e $p = 1/2$. Então as magnetizações assumem a seguinte forma:

$$M_A = n\lambda g^2 \mu_B^2 J (J + 1) \frac{(\lambda - \lambda')}{6K_B T} M_A, \quad (2.2.29)$$

$$M_B = n\lambda g^2 \mu_B^2 J(J+1) \frac{(\lambda - \lambda')}{6K_B T} M_B. \quad (2.2.30)$$

Pode-se então encontrar as temperaturas de Nèel, que são as temperaturas críticas para o ordenamento antiferromagnético.

$$T_N^A = n\lambda g^2 \mu_B^2 J(J+1) \frac{(\lambda - \lambda')}{6K_B}, \quad (2.2.31)$$

$$T_N^B = n\lambda g^2 \mu_B^2 J(J+1) \frac{(\lambda - \lambda')}{6K_B}. \quad (2.2.32)$$

Para valores acima da temperatura de Nèel o comportamento deixa de ser antiferromagnético e passa a ser paramagnético. Abaixo uma figura que ilustra o ordenamento antiferromagnético.

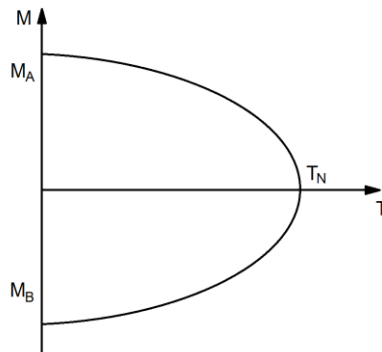


Figura 2-3: Representação esquemática da dependência da magnetização com a temperatura para as sub-redes que compõe os materiais antiferromagnéticos.

No caso ferrimagnético p assume um valor distinto dos casos anteriormente citados.

2.3 MODELO DE STONER-WOLFARTH

Quando se analisa a mudança da magnetização com relação ao campo em um material ferromagnético obtêm-se uma curva chamada histerese. Nesta curva aplica-se um campo até alcançar a magnetização de saturação. Após alcançada a saturação quando é feita a redução do

campo até zero, o material a campo zero ainda apresenta magnetização. Esta magnetização apresentada na redução do campo é chamada de magnetização remanente e o valor de campo para o qual a magnetização é zerada é chamado de campo coercitivo (H_c).

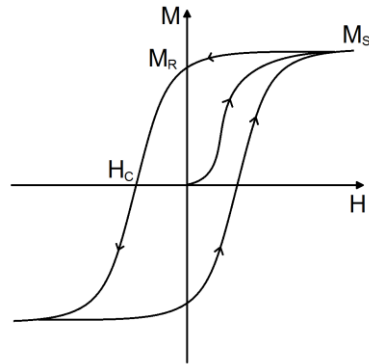


Figura 2-4: Representação esquemática de uma curva de histerese típica de materiais ferromagnéticos.

Um dos modelos utilizados para descrever histerese é o modelo de Stoner-Wolfarth. Neste modelo há três considerações a se fazer. A partícula deve ser um monodomínio, os momentos magnéticos dos átomos constituintes da partícula devem rotacionar coerentemente, e a anisotropia é uniaxial. Feitas essas considerações pode-se assumir que o eixo de anisotropia está na direção z .

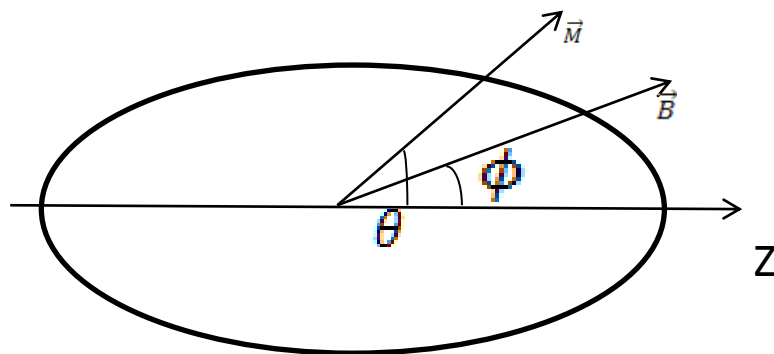


Figura 2-5: representação da magnetização e do campo no modelo de Stoner-Wolfarth.

A densidade de energia da partícula magnética será:

$$E = K_{ef} \text{sen}^2 \theta - \mu_0 M H \cos(\theta - \phi). \quad (2.3.1)$$

O modelo consiste em minimizar a energia em θ , portanto:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \theta}\right)_{\theta=\theta_0} = 0 \quad e \quad \left(\frac{\partial^2 E}{\partial^2 \theta}\right)_{\theta=\theta_0} > 0. \quad (2.3.2)$$

O que resulta em:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \theta}\right)_{\theta=\theta_0} = 2K_{ef} \text{sen}\theta_0 \cos\theta_0 + \mu_0 M H \text{sen}(\theta_0 - \phi) = 0 \quad (2.3.3)$$

Utilizando a seguinte mudança de variável:

$$h = \frac{H}{H_K} ; H_K = \frac{2K_{ef}}{\mu_0 M}, \quad (2.3.4)$$

obté-m-se:

$$\frac{1}{2K_{ef}} \left(\frac{\partial E}{\partial \theta}\right)_{\theta=\theta_0} = \text{sen}\theta_0 \cos\theta_0 + h \text{sen}(\theta_0 - \phi) = 0. \quad (2.3.5)$$

A condição para energia mínima será:

$$\frac{1}{2K_{ef}} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial^2 \theta}\right)_{\theta=\theta_0} = \cos^2 \theta_0 - \text{sen}^2 \theta_0 + h \cos(\theta_0 - \phi) > 0 \quad (2.3.6)$$

Analisando o caso em que $\phi = 0$, encontra-se:

$$\text{sen}\theta_0 (h + \cos\theta_0) = 0, \quad (2.3.7)$$

logo:

$$\theta_0 = 0; \theta_0 = \pi; \theta_0 = \arccos(-h) \quad (2.3.8)$$

Agora testa-se as soluções para verificar se são pontos de mínimo. Começando por $\theta_0 = 0$ temos:

$$\frac{1}{2K_{ef}} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial^2 \theta}\right)_{\theta=\theta_0} = 1 + h > 0 \Rightarrow h > -1 \quad (2.3.9)$$

Logo, se $h > -1$ então, $\theta_0 = 0$.

Analisando agora para $\theta_0 = \pi$.

$$\frac{1}{2K_{ef}} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial^2 \theta} \right)_{\theta=\theta_0} = 1 - h > 0 \Rightarrow h < 1, \quad (2.3.10)$$

então para $h < 1$ o valor de θ_0 será π . E por ultimo analisaremos o caso em que $\theta_0 = \arccos(-h)$.

$$\frac{1}{2K_{ef}} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial^2 \theta} \right)_{\theta=\theta_0} = 2h^2 - 1 - h^2 \Rightarrow h^2 > 1 \Rightarrow |h| > 1, \quad (2.3.11)$$

Observe que $\cos\theta_0 = -h$ é valido somente para quando $h < -1$ e $h > 1$, porem esses valores não são condizentes com os limites da função cosseno. Logo $\theta_0 = \arccos(-h)$ não é ponto de mínimo.

Após encontrar os valores de θ que minimizam a energia, pode-se observar o comportamento da projeção da magnetização na direção do campo. Definindo a magnetização reduzida como:

$$\vec{m} = \frac{\vec{M}}{M}, \quad (2.3.12)$$

a sua projeção na direção do campo será:

$$m_{||} = \cos\theta. \quad (2.3.11)$$

Para $\theta = 0$, obtém-se:

$$h > -1 \Rightarrow m_{||} = 1, \quad (2.3.12)$$

e para $\theta_0 = \pi$:

$$h < 1 \Rightarrow m_{||} = -1. \quad (2.3.13)$$

Pode-se então, construir um gráfico de $m_{||}$ por h que está representado na figura 2-6.

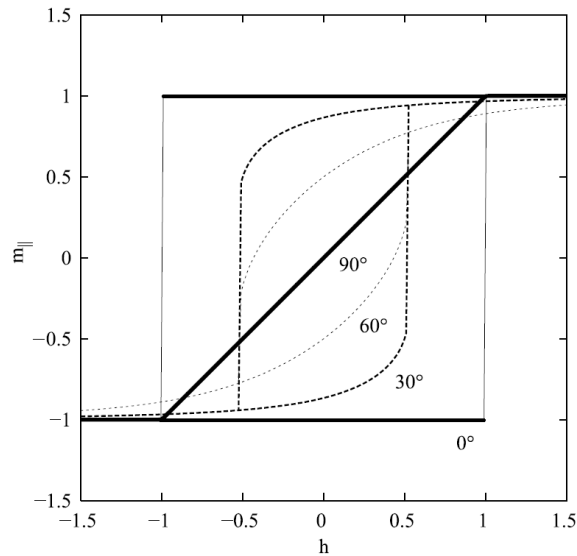


Figura 2-6: Curva de histerese para o modelo de Stoner-Wolfarth para diferentes valores de ϕ .

2.4 MONODOMINIOS E SUPERPARAMAGNETISMO

Os domínios magnéticos são regiões do material onde os spins se encontram na mesma orientação, ou seja estão na mesma direção e sentido. Para o caso ferromagnético, nesses domínios a interação de troca prevalece e os spins se orientam de forma a ficarem paralelos uns aos outros. Esta orientação paralela acontece a distância curta. Quando a distância aumenta, e esses domínios se tornam grandes o suficiente, a energia dipolar tende a minimizar de forma que os spins se orientem antiparalelamente. Este fato, é o principal responsável por encontramos materiais ferromagnéticos que estão abaixo da temperatura de Curie, sem aparente magnetização a campo nulo.

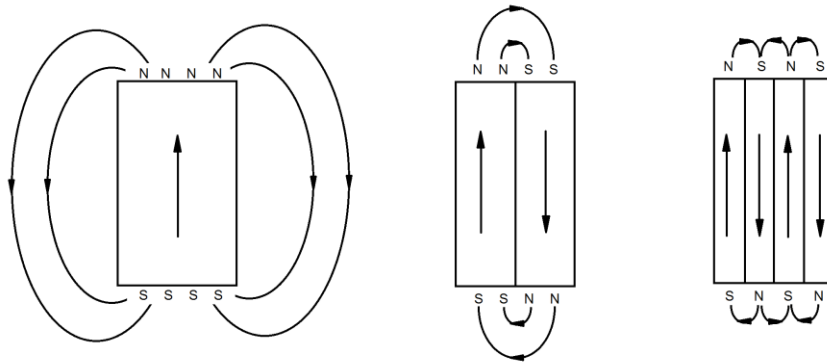


Figura 2-7: Representação esquemática da divisão de um domínio magnético.

As regiões de transição entre domínios magnéticos recebem o nome de paredes de domínio. Dependendo da posição relativa entre o plano das paredes e o plano de rotação de spins, essas paredes recebem as classificações de paredes de Bloch ou Néel. Ao aplicar-se um campo magnético externo no material podem acontecer dois processos: para campos fracos há o movimento das paredes de domínio e para campos fortes além do deslocamento das paredes há uma orientação da magnetização dos domínios na direção do campo.

Materiais ferromagnéticos e materiais ferrimagnéticos em geral possuem vários domínios magnéticos, sendo chamados multidomínios. Porém ao se reduzir o tamanho do material pode-se obter apenas um domínio magnético, que é denominado do monodomínio. O diâmetro crítico para tal mudança é dado pela equação [16]:

$$D_c = \frac{72\sqrt{AK_{ef}}}{\mu_0 M_s^2}. \quad (2.4.1)$$

Onde A é uma constante relacionada a integral de troca, M_s é a magnetização de saturação do material, e K_{ef} é a constante de anisotropia efetiva do material. Segue uma tabela com informações de diâmetros críticos de alguns materiais [17].

Tabela 2-1: Diâmetros críticos para alguns materiais.

Material	D _C (nm)
<i>α-Fe</i>	9,7
<i>Ni</i>	22,6
<i>Co</i>	55,5
<i>Fe₃O₄</i>	12,4
<i>CrO₂</i>	180
<i>MnBi</i>	480
<i>Nd₂Fe₁₄B</i>	210
<i>SmCo₅</i>	1170
<i>FePt</i>	340

Os materiais magnéticos possuem um eixo preferencial aonde seus momentos magnéticos tendem a se alinhar. Quando uma partícula que está em monodomínio é pequena a ponto de uma flutuação térmica perturbar sua orientação, quer dizer que a energia térmica fornecida ao sistema é comparável a energia de anisotropia da partícula. A contribuição energética, ou seja a energia de anisotropia da partícula para o caso uniaxial é [15]:

$$E = K_{ef}V\text{sen}^2\theta, \quad (2.4.2)$$

com V sendo o volume da partícula e θ o angulo entre o eixo de anisotropia e a magnetização da partícula. Essa energia define o eixo de fácil magnetização da amostra e está interligada a vários fatores estruturais e geométricos do material. Quando o tempo de mudança de orientação é menor que o tempo necessário para medir essa orientação, afirma-se que a partícula está no regime superparamagnético. Nesse regime o material deixa de apresentar campo coercitivo, e passa a se comportar de forma parecida a de um material paramagnético.

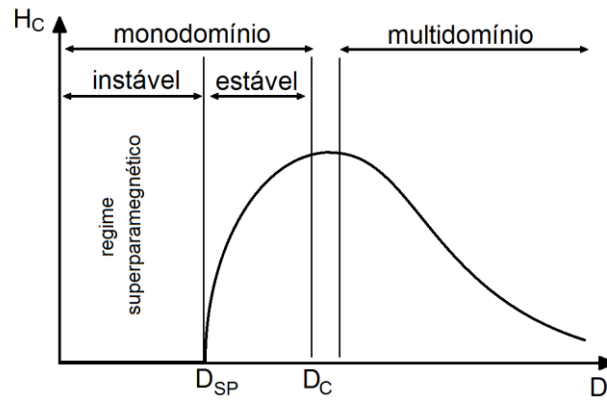


Figura 2-8: Gráfico ilustrando o comportamento do campo coercitivo com relação ao diâmetro.

A mudança de orientação é conhecida como relaxação e o processo de relaxação é chamado de relaxação de Néel-Brown. O tempo de transição para esse processo é representado por [18]:

$$\tau_N = \frac{\tau_0}{2} \left(\frac{K_{ef} V}{K_B T} \right)^{-\frac{1}{2}} \exp \left(\frac{K_{ef} V}{K_B T} \right). \quad (2.4.3)$$

Note que quanto maior a temperatura menor é o tempo de relaxação, ou quanto menor o volume e a constante de anisotropia, menor será o tempo de relaxação.

Para escrever o campo coercitivo para monodomínios, calculamos o tempo de medida:

$$t_m = \tau_0 \exp \left(\frac{\Delta E}{K_B T} \right), \quad (2.4.4)$$

Escrevendo a energia total como:

$$E = K_{ef} V \sin^2 \theta - \mu B \cos(\theta - \phi), \quad (2.4.5)$$

onde θ é o ângulo entre o eixo de anisotropia e a magnetização da partícula e ϕ é o ângulo entre o eixo de anisotropia e o campo aplicado. Escrevendo ainda a densidade de energia:

$$\frac{E}{V} = K_{ef} \sin^2 \theta - \mu_0 M H \cos(\theta - \phi), \quad (2.4.6)$$

fazendo a minimização de energia e considerando o campo na direção do eixo de anisotropia encontram-se os pontos de mínimo e máximo. Logo podemos encontrar a variação da energia como:

$$\Delta E = K_{ef}V(1 - h^2) + \mu_0\mu H(h - 1), \quad (2.4.7)$$

onde os ângulos usados, para minimizar a energia é $\theta = \pi$, para maximizar é $\theta = \arccos(-h)$ e $h = \frac{H}{H_k}$, com $H_K = \frac{2K_{ef}}{\mu_0 M_s}$ e M_s é a magnetização de saturação. Calculando ΔE obteremos:

$$\Delta E = K_{ef}V(1 - h)^2. \quad (2.4.8)$$

Substituindo ΔE na equação (2.3.4) e fazendo $H=H_c$ é possível calcular o campo coercitivo para monodomínios. Logo:

$$t_m = \tau_0 \exp \left[\left(1 - \frac{H_c}{H_k}\right)^2 \frac{K_{ef}V}{K_B T} \right]. \quad (2.4.9)$$

Então:

$$\ln \left(\frac{t_m}{\tau_0} \right) = \left(1 - \frac{H_c}{H_k}\right)^2 \frac{K_{ef}V}{K_B T}, \quad (2.4.10)$$

fazendo:

$$V_c = \frac{K_B T}{K_{ef}} \ln \left(\frac{\tau_m}{\tau_0} \right), \quad (2.4.11)$$

onde V_c é o volume crítico onde deixa de existir campo coercitivo ou seja é o volume onde a partícula passa a ser superparamagnética. Então o campo coercitivo será:

$$H_c = H_K \left[1 - \left(\frac{V_c}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \right], \quad (2.4.12)$$

este valor de campo é valido para $V > V_c$. Caso $V \leq V_c$, o valor de H_c será zero. O expoente 1/2 é obtido quando o campo magnético é aplicado na direção do eixo de anisotropia. Para um sistema 3D com eixos de anisotropia aleatória obtém-se [19],

$$H_c = H_K \left[1 - \left(\frac{V_c}{V} \right)^{\frac{3}{4}} \right] \quad (2.4.13)$$

Quando $V > V_c$, diz-se que a nanopartícula está no regime bloqueado caso contrario ($V \leq V_c$) a partícula não apresenta histerese sendo denominada superparamagnética. Note que a partir do volume crítico pode-se encontrar o diâmetro onde a partícula passa a ser superparamagnética.

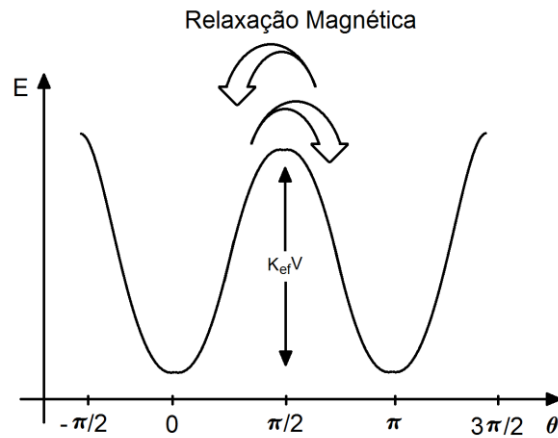


Figura 2-9: Gráfico representativo da energia de anisotropia em função do ângulo entre a magnetização e o eixo de anisotropia na ausência de campo magnético.

De fato, a semelhança do comportamento superparamagnético com o paramagnético pode-se utilizar um modelo parecido com o abordado na seção 2.1 deste capítulo. Neste tratamento matemático, 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, ou seja, todos os spins

atômicos atuam de forma conjunta (coerentemente), tornando o número de projeções muito grande, tendendo a infinito. Neste caso [7]:

$$\mu_z = \vec{\mu} \cdot \vec{k} = m \cos(\theta'), \quad (2.4.14)$$

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} , tem probabilidades iguais. A probabilidade $p(\theta)d\theta$ deste momento se encontrar em um ângulo entre θ e $\theta + d\theta$, é igual à razão entre a área de um anel infinitesimal de raio $\text{sen}\theta$ e espessura $d\theta$, e a área da superfície de uma esfera de raio um. Portanto:

$$p(\theta)d\theta = \frac{2\pi \text{sen}\theta}{4\pi(1)^2} = \frac{\text{sen}\theta}{2}. \quad (2.4.15)$$

Porém quando submetido a um campo magnético o momento magnético tende a alinhar de acordo com este campo, de forma a minimizar a energia Zeeman. Então os ângulos deixam de ter probabilidades iguais. Para haver uma compensação dessa condição o fator de Boltzmann é acrescentado na função $p(\theta)$. Então:

$$p(\theta)d\theta \propto \exp\left(-E/K_B T\right) \frac{\text{sen}\theta}{2} d\theta, \quad (2.4.16)$$

indicando que $p(\theta)d\theta$ deve ser normalizada em todos os espaços de configurações possíveis em θ . Com E sendo a energia de interação dos momentos com o campo magnético.

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

$$\langle \mu_z \rangle_T = \frac{\int_0^\pi \mu \cos\theta p(\theta) d\theta}{\int_0^\pi p(\theta) d\theta} = \frac{\int_0^\pi \mu \cos\theta \exp\left(\frac{\mu B \cos\theta}{K_B T}\right) \sin\theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{\mu B \cos\theta}{K_B T}\right) \sin\theta d\theta}. \quad (2.4.17)$$

Fazendo uma mudança de variáveis:

$$\langle \mu_z \rangle_T = \frac{\mu \int_{-x}^x u e^u du}{x - \int_{-x}^x e^u du}. \quad (2.4.18)$$

Integrando as funções tem-se:

$$\langle \mu_z \rangle_T = \frac{\mu (x \cosh x - \sinh x)}{x \sinh x} = \mu \left(\coth x - \frac{1}{x} \right), \quad (2.4.19)$$

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

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x}, \quad (2.4.20)$$

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

$$\langle \mu_z \rangle_T = \mu L(x). \quad (2.4.21)$$

Quando trabalha-se com fluidos magnéticos é importante lembrar que existem diferenças entre a magnetização das nanopartículas e a magnetização do fluido. Para encontrar a magnetização de um fluido, M_{fluido} , multiplica-se os dois lados da equação (2.4.21) por N/V_{fluido} , onde N é o número de nanopartículas no fluido e V_{fluido} , é o volume do fluido:

$$\frac{N\langle\mu_z\rangle_T}{V_{fluido}} = M_{fluido} = \frac{N}{V_{fluido}}\mu L(x). \quad (2.4.22)$$

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

$$M_{fluido} = \frac{NV_p}{V_{fluido}} \frac{\mu}{V_p} L(x) = \phi M_p L(x), \quad (2.4.23)$$

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

2.5 FERRITAS

As nanoestruturas que iremos investigar são ferritas, em geral ferrimagnéticas, e possuem uma estrutura cristalina do tipo espinélio. Esta estrutura é formada por uma célula unitária da ordem 0,8 nm e com 32 oxigênios com agrupamento cúbico de face centrada, e interstícios que acomodam os íons metálicos distribuídos em uma rede tetraédrica com 64 sítios. Porém apenas 16 ocupados, e uma rede octaédrica com 32 sítios e apenas 8 ocupados. As células unitárias são ocupadas por 8 moléculas do tipo $M^{2+}Fe^{3+}_2O_4$, onde M é um metal divalente. Conforme os sítios são ocupados pelos íons metálicos a estrutura recebe uma classificação diferente. Para o sítio tetraédrico ocupado pelos metais divalentes classifica-se como espinélio direto. Para os sítios octaédricos ocupados pelos metais divalentes classifica-se como espinélio inverso.

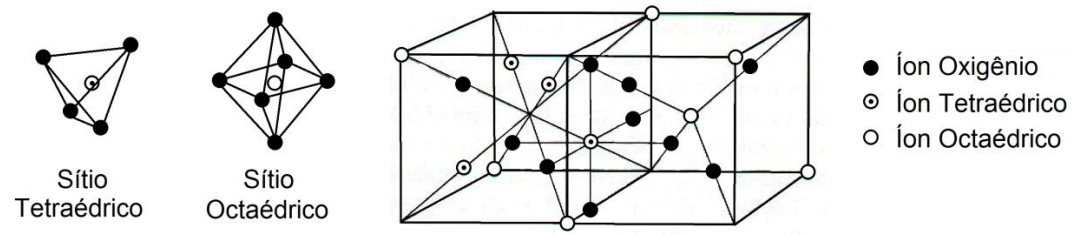


Figura 2-10: Representação esquemática de uma estrutura do tipo espinélio.

3 SÍNTESE DO FLUIDO MAGNÉTICO

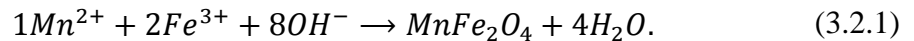
3.1 MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO

Neste trabalho, apesar da existência de outros métodos, será utilizado o método de coprecipitação. Este método consiste em dois processos, a nucleação, etapa onde são formados os centros de cristalização e o crescimento das partículas. A relação entre as duas etapas, determina a polidispersão e o tamanho médio das nanopartículas. Se a etapa de nucleação for predominante, o resultado é um número de partículas com diâmetros pequenos. Esses sistemas em geral, são os que apresentam uma menor polidispersão. Se a etapa predominante for a de crescimento formam-se menos partículas, mas com diâmetro maior e provável polidispersão maior. Portanto o controle do tamanho médio das nanopartículas, depende da relação de duração dessas etapas, podendo ser associado diretamente a velocidade de agitação da solução durante a precipitação.

O processo de coprecipitação resulta na formação de sólidos, amorfos ou cristalinos, cuja as propriedades magnéticas dependem fortemente das condições nas quais foram formadas. É importante controlar variáveis como o pH da solução de precipitação, o tipo do íon, a concentração dos metais, a ordem de adição dos reagentes, a temperatura de precipitação, velocidade e tempo de agitação, já que essas variáveis afetam a homogeneidade, o tamanho e o caráter magnético das partículas do fluido resultante.

3.2 SÍNTESE DA FERRITA DE MANGANÊS

A formação da ferrita de manganês, segue a seguinte equação de reação:



A partir da estequiometria da reação foram calculadas as massas dos reagentes a serem utilizados nessa síntese. O meio utilizado foi a metilamina (CH_3NH_2), para a síntese foram diluídos 90 ml de CH_3NH_2 em 400 ml de água destilada. Feito a solução de metilamina esta é aquecida até entrar em ebulição e mantida sob aquecimento. Os íons Mn^{2+} e Fe^{3+} serão fornecidos respectivamente de soluções de 0,5 mol/L cloreto de manganês tetrahidratado ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$) e 1 mol/L de cloreto férrico hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$). As soluções foram previamente preparadas. Para a solução de Mn^{2+} foi utilizado 98,95 g de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ e diluído em 50 ml de ácido clorídrico (HCl) e ainda diluído em 950 ml de água. Já para a solução de Fe^{3+} foi utilizado 270,30 g de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ e então utilizou-se 50 ml de HCl para diluir o sal e depois essa solução foi diluída em 950 ml de água. Feito as soluções de Mn e Fe, foram utilizados 50 ml de cada solução e essas foram misturadas em um béquer e aquecidas até uma temperatura de aproximadamente $60^{\circ}C$. Então são despejadas sobre a solução de CH_3NH_2 , aquecida e sob agitação controlada. Nesse processo será formado um precipitado de cor bem escura. Depois disso deixa-se sob agitação controlada durante um tempo de trinta minutos. Passado o tempo de agitação, as partículas são separadas magneticamente e então é lavado três vezes com água destilada. Após esta etapa o fluido está pronto para ser passivado ou receber a camada de cobertura. Para obter-se

o pó, após lavar, antes de acrescentar água a amostra é levada até a estufa. Então a mesma é deixada para secar e depois com o almofariz a amostra é macerada.

3.2.1 Passivação

Para realizar o processo de passivação após a lavagem com água, as partículas foram separadas magneticamente e a água foi retirada. Após a separação, lavou-se com uma solução de ácido nítrico (HNO_3). Para lavar as partículas com HNO_3 foi feita uma solução de 0,5 mol/L e então 50 ml dessa solução foram despejados sobre as nanopartículas e colocados sob agitação.. Após a agitação as partículas foram separadas magneticamente e o sobrenadante retirado restando apenas as partículas. Posteriormente foi acrescentado 50 ml de uma solução de 0,5 mol/L de nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) previamente preparada, e então foi colocado em agitação e aquecimento. A solução foi aquecida até entrar em ebulição, e permaneceu em aquecimento e ebulição, durante 30 minutos e depois foi colocada para esfriar. Após esta etapa separou-se magneticamente mais uma vez e retirou-se o sobrenadante. Após retirado o sobrenadante a amostra foi lavada com acetona três vezes. Feito o procedimento de lavagem espera-se a acetona evaporar. Agora pode-se acrescentar água para obter o fluido, ou coloca-se em uma estufa para secar e obter o pó, ou ainda pode-se partir para o procedimento de recobrir as partículas.

3.2.2 Camada de cobertura

Para recobrir o fluido foi utilizado o citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$). O procedimento de recobrimento começa diluindo-se as partículas em água. Depois adiciona-se o citrato de sódio em uma proporção de 1 mol de citrato de sódio para 10 mol de Fe presente na amostra. Ao

acrescentar o citrato nota-se que a amostra ficará turva e amarronzada. Após acrescentado o citrato a amostra é aquecida até 80°C e mantida nesta temperatura sob agitação durante dez minutos. Posteriormente, aguarda-se a amostra esfriar e, então separa-se a mesma magneticamente. Feito isso o sobrenadante é descartado, e a amostra lavada com acetona três vezes. Após lavar as partículas é acrescentada água esperando a acetona evaporar. O fluido magnético está pronto. Para obter-se o pó, após lavar com acetona, antes de acrescentar água, a amostra é levada até a estufa. Então a mesma é deixada para secar e depois com o almofariz a amostra é macerada.

4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas experimentais, que permitiram obter importantes informações acerca das nanopartículas. Nesta caracterização destacam-se: o diâmetro das nanopartículas, a magnetização de saturação, a constante de anisotropia efetiva, entre outros parâmetros. Uma discussão teórica acerca da ressonância magnética eletrônica e a magnetohipertermia também é argumentada.

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de raios-x (DRX), é baseada no fenômeno de difração. Este fenômeno, acontece quando as ondas eletromagnéticas, interagem com fendas da mesma ordem de grandeza de seu comprimento de onda.

Nos sistemas cristalinos, que possuem estrutura organizada, os feixes de raio-x que são espalhados, sofrem interferências muito características. Formando, um padrão de interferências construtivas e destrutivas, capaz de informar sobre várias características qualitativas e quantitativas do sistema em questão (pó).

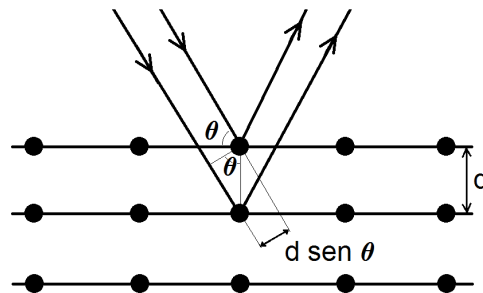


Figura 4-1: Diagrama ilustrativo da diferença de caminho de feixes de raio-x sobre um cristal.

A formação do padrão de interferências características, se dá ao fato da amostra mudar seu ângulo com relação aos feixes de raio-x. Fazendo isso é possível que os feixes sejam espalhados por todos os planos cristalinos da amostra, e então obter o padrão de difração da amostra e a informação sobre sua estrutura cristalina.

Para formação de interferência construtiva, a condição necessária é dada pela Lei de Bragg:

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda, \quad (4.1.1)$$

sendo λ o comprimento de onda dos raios-x, d a distância interplanar, θ é o ângulo de incidência e n é um número inteiro. A técnica não é importante apenas para identificar a estrutura cristalina do material, mas também para informar sobre o tamanho médio das partículas. De fato pode-se encontrar o diâmetro usando a relação de Scherrer:

$$d = \frac{0,93\lambda}{\Delta\text{cos}\theta}, \quad (4.1.2)$$

onde Δ é a largura a meia altura do pico, a qual é corrigida com base em um padrão do silício da seguinte forma $\Delta = \sqrt{\Delta_{am}^2 - \Delta_{sil}^2}$. Onde Δ_{am} é a largura a meia altura do pico mais intenso da amostra e Δ_{sil} é a largura a meia altura do pico mais intenso do silício, ambos calculados em radianos.

4.2 MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE (VSM)

O magnetômetro de amostra vibrante foi desenvolvido por S. Foner em 1955. Devido a um custo mais baixo, e a sua funcionalidade, é uma das técnicas mais utilizadas para medidas de magnetização.

A técnica consiste, em uma haste rígida e fixa colocada entre dois eletroímãs. A haste vibra perpendicularmente ao campo. Se a amostra possuir um momento magnético uma indução de corrente em um conjunto de bobinas detectoras, posicionadas em torno da amostra, é capaz de quantificar tal propriedade.

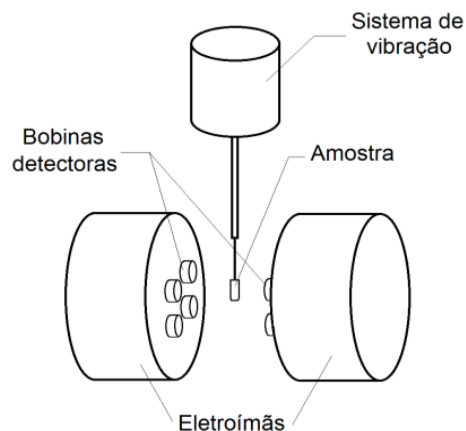


Figura 4-2: Representação esquemática de um sistema de magnetometria de amostra vibrante.

A voltagem produzida nas bobinas é dada por [33]:

$$V = 2\pi\mu GfA\cos(2\pi ft), \quad (4.2.1)$$

onde f é a frequência com que a amostra vibra, A é a amplitude de vibração da amostra, G é uma função que depende da geometria das bobinas, e μ é o momento magnético da amostra. Neste

trabalho a técnica foi utilizada para obter-se as magnetizações de fluido pó e a fração volumétrica dos fluidos de acordo com o modelo superparamagnético.

4.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA ELETRÔNICA

Utilizando uma abordagem semi-clássica, para facilitar os cálculos, será utilizado o sistema gaussiano. Uma amostra com uma magnetização \vec{M} , na presença de um campo magnético \vec{H}_0 , realiza uma precessão devido ao torque $\vec{N} = \vec{M} \times \vec{H}_0$.

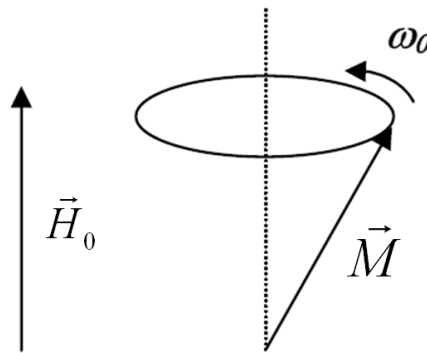


Figura 4-3: Magnetização realizando precessão em torno de H_0 .

Partindo da equação de movimento da magnetização :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma\vec{M} \times \vec{H}_0, \quad (4.3.1)$$

obtem-se a condição de ressonância :

$$\omega_0 = \gamma H_0, \quad (4.3.2)$$

onde γ é a razão giromagnética.

Em uma experiência de Ressonância Magnética Eletrônica, a amostra em estudo, é exposta em uma cavidade ressonante especial. Onde há um fluxo contínuo de radiação eletromagnética de alta frequência, na faixa de micro-ondas. A amostra sofre a ação de um campo magnético intenso e estático, gerado por um eletromagneto, e um campo fraco de modulação, gerado por bobinas de Helmholtz. Durante a experiência, mede-se basicamente, a intensidade da absorção de micro-ondas pelos centros magnéticos presentes na amostra. O campo magnético da radiação de micro-ondas é aplicado perpendicularmente ao campo estático, para que os spins saiam de sua posição de equilíbrio. Devido a efeitos de amortecimento a magnetização tende a se alinhar novamente com o campo estático. Quando este assume um valor que satisfaz a condição de ressonância, o sistema absorve energia e a precessão da magnetização é mantida.

Para que se obtenha um sinal adequado de ressonância eletrônica é necessário que se conheça os detalhes do equipamento, seu funcionamento, sua precisão, etc. Para os experimentos realizados foi utilizado um espectrômetro Bruker modelo ESP 300 (comercial). Seus componentes são os seguintes:

1. Eletromagneto: produz um campo magnético homogêneo \vec{H}_0 , que pode variar de 0 até 16000 Gauss (1,6 tesla).
2. Fonte de potência. Produz uma corrente estável e controlada que alimenta as bobinas do eletromagneto. Na fonte de potência temos, ainda, o controle da voltagem que pode ser variada linearmente com o tempo, que resulta numa variação linear da varredura do campo magnético \vec{H}_0 .
3. Um gerador de varredura, localizado na cavidade ressonante, de 100 kHz que produz um pequeno campo magnético que varia com o tempo. Esse campo, somado ao campo

magnético estático \vec{H}_0 , faz a modulação do campo \vec{H}_0 , na amostra. Ele também fornece uma voltagem de referência de fase, para o detector de fase do sinal.

4. Oscilador klystron que produz a micro-onda usada para irradiar a amostra.
5. Atenuador, colocado dentro da guia de onda que regula a transmissão de microonda permitindo a escolha da potencia de trabalho.
6. Cavidade ressonante que atua como um circuito com um alto Q (Q é igual à energia armazenada por potência perdida). Quando a ressonância é obtida a impedância da cavidade muda e um sinal é refletido para o cristal detector.
7. Cristal detector. O cristal detector detecta a energia de microonda. O sinal resultante de 100 kHz contém as informações da RME. A frequência de sua voltagem, corresponde aquela da varredura usada na modulação do campo magnético, e fornece a fase de referência para o detector de sinal sensível a fase.
8. Amplificador. Amplifica o sinal detectado pelo cristal. O sinal detectado é levado até um osciloscópio onde poderá ser digitalizado.

4.3.1 DINÂMICA DE MAGNETIZAÇÃO

A equação de movimento (4.3.1) descreve o movimento de precessão da magnetização em torno do campo externo aplicado. Porém, em 1935, Landau e Lifshitz levaram em consideração o fato de que os spins “sentem”, não somente o campo externo, mas também o campo local devido aos sítios vizinhos. O que a magnetização “sente”, então, é um campo efetivo. A magnitude e a direção do campo efetivo, podem ser calculadas com uma boa

aproximação. Utilizando um modelo introduzido por J. Smit e H. G. Beljers, que consiste em minimizar a energia livre magnética em torno da posição de equilíbrio da magnetização na presença de um campo magnético externo [35]. Portanto, a equação de movimento da magnetização fica da seguinte forma:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma\vec{M} \times \vec{H}_{ef}, \quad (4.3.3)$$

onde H_{ef} é o campo magnético sobre os spins.

A solução da equação é parecida com a condição de Larmor, porém com o campo \vec{H}_{ef} ,

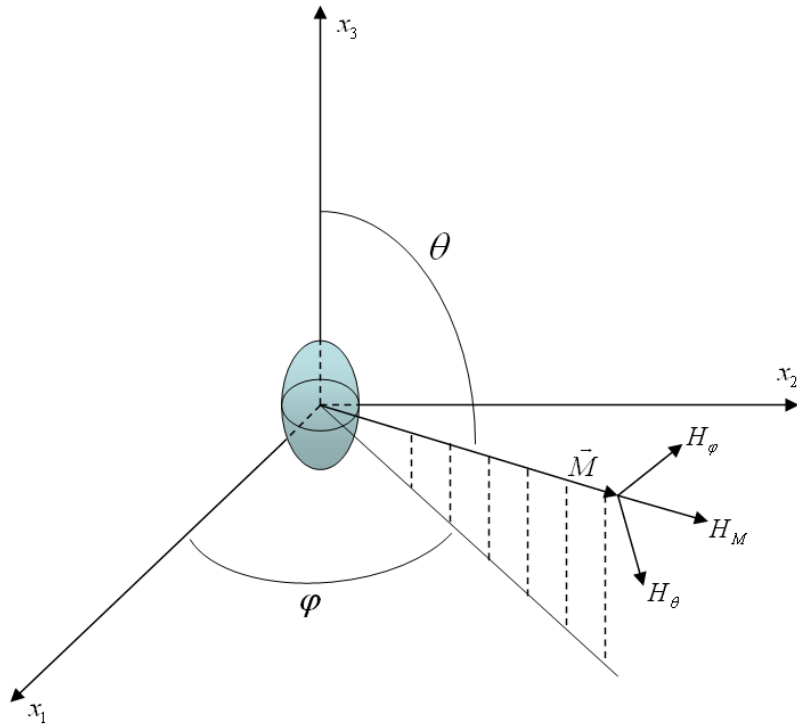
$$\omega_0 = \gamma H_{ef}. \quad (4.3.4)$$

Sendo $F(\vec{M})$ a densidade de energia livre total do sistema, o campo efetivo total é dado por:

$$\vec{H}_{ef} = \vec{\nabla}_{\vec{M}} F(\vec{M}), \quad (4.3.5)$$

onde o gradiente é feito em função das componentes da magnetização.

Para tal suposição, torna-se conveniente trocar o sistema de coordenadas do cartesiano, para o sistema de coordenadas esféricas. Portanto é possível escrever o campo em função de \hat{r} , $\hat{\theta}$, e $\hat{\phi}$, onde a componente r do campo está na direção da magnetização.



4-4: Componentes do campo efetivo em um sistema de coordenadas esféricas.

Voltando na equação de movimento (4.3.3), o seguinte sistema é encontrado:

$$\dot{\theta} = \gamma H_\phi \quad (4.3.6)$$

$$\text{sen}\theta\dot{\phi} = -\gamma H_\theta.$$

No estado de equilíbrio termodinâmico, a direção do vetor magnetização do ferromagneto, coincide com a direção do campo efetivo interno:

$$H_M = -\frac{\partial F}{\partial M}. \quad (4.3.7)$$

Minimizando a energia livre com relação a θ e ϕ , é possível encontrar a orientação de equilíbrio da magnetização, que é definida por θ_0 e ϕ_0 .

$$F_\theta = \frac{\partial F}{\partial \theta} = 0; F_\phi = \frac{\partial F}{\partial \phi} = 0. \quad (4.3.8)$$

Fazendo um deslocamento infinitesimal dessa posição:

$$\delta\theta(t) = \theta(t) - \theta_0 \rightarrow \delta\dot{\theta}(t) = \dot{\theta}(t) \quad (4.3.9)$$

$$\delta\phi(t) = \phi(t) - \theta_0 \rightarrow \delta\dot{\phi}(t) = \dot{\phi}(t)$$

$$\delta F_\theta = F_\theta \delta\theta ; \delta F_\phi = F_\phi \delta\phi$$

$$\delta M_\theta = M_\theta \delta\theta = M \delta\theta \quad (4.3.10)$$

$$\delta M_\phi = M_\phi \delta\phi = M \text{sen}\theta_0 \delta\phi .$$

Logo,

$$H_\theta = -\frac{F_\theta}{M} ; H_\phi = -\frac{F_\phi}{M \text{sen}\theta_0} . \quad (4.3.11)$$

Expandindo F_θ e F_ϕ em torno do equilíbrio, e desprezando os termos de ordem superior

temos:

$$F_\theta = (F_{\theta\theta})_0 \delta\theta(t) + (F_{\theta\phi})_0 \delta\phi(t) \quad (4.3.12)$$

$$F_\phi = (F_{\phi\phi})_0 \delta\phi(t) + (F_{\phi\theta})_0 \delta\theta(t),$$

onde,

$$(F_{\theta\phi})_0 = (F_{\phi\theta})_0 = \left. \frac{\partial^2 F}{\partial\theta\partial\phi} \right|_{\theta=\theta_0, \phi=\phi_0} ; (F_{\theta\theta})_0 = \left. \frac{\partial^2 F}{\partial\theta^2} \right|_{\theta=\theta_0} ; (F_{\phi\phi})_0 = \left. \frac{\partial^2 F}{\partial\phi^2} \right|_{\phi=\phi_0} . \quad (4.3.13)$$

De posse das equações (4.3.6), (4.3.9), (4.3.11) e (4.3.12), é possível chegar no seguinte sistema de equações:

$$-\frac{Msen\theta_0\delta\dot{\theta}(t)}{\gamma} = (F_{\phi\phi})_0\delta\phi(t) + (F_{\phi\theta})_0\delta\theta(t) \quad (4.3.14)$$

$$\frac{Msen\theta_0\delta\dot{\phi}(t)}{\gamma} = (F_{\theta\theta})_0\delta\theta(t) + (F_{\theta\phi})_0\delta\phi(t) .$$

O sistema acima possui solução periódica, ou seja $\delta\theta$ e $\delta\phi$ são proporcionais a $e^{i\omega_0 t}$.

Substituindo a solução no sistema de equações (4.3.14), obtêm-se:

$$\left((F_{\phi\theta})_0 + \frac{Msen\theta_0 i\omega_0}{\gamma} \right) \left((F_{\theta\phi})_0 - \frac{Msen\theta_0 i\omega_0}{\gamma} \right) - (F_{\phi\phi})_0 (F_{\theta\theta})_0 = 0 . \quad (4.3.15)$$

De posse da equação (4.3.15), finalmente podemos encontrar a frequência de ressonância:

$$\omega_0 = \frac{\gamma}{Msen\theta_0} \sqrt{(F_{\phi\phi})_0 (F_{\theta\theta})_0 - \left((F_{\theta\phi})_0 \right)^2} = \gamma H_{ef} . \quad (4.3.16)$$

Para uma densidade de energia livre:

$$F = K_{ef} sen^2\theta - MHcos(\theta - \phi), \quad (4.3.17)$$

Podemos escrever o campo H_{ef} como,

$$H_{ef} = H_r + H_k. \quad (4.3.18)$$

Onde H_r é o campo de ressonância e H_k é o campo de anisotropia, dado por:

$$H_k = \frac{2K_{ef}}{M_s}. \quad (4.3.19)$$

Substituindo H_{ef} na equação (4.3.16) resulta em:

$$K_{ef} = \frac{M_s}{2} \left(\frac{2\pi f_r}{\gamma} - H_r \right). \quad (4.3.20)$$

Assim é obtido um valor para constante efetiva de anisotropia. Esta equação foi utilizada para estimar o valor da constante de anisotropia magnética efetiva.

4.4 MAGNETOHIPERTERMIA

Magnetohipertermia é o fenômeno de aumento de temperatura de um material magnético devido a ação de campo magnético alternado. O fenômeno pode ser descrito da seguinte forma. Partindo da primeira lei da termodinâmica[36]:

$$dU = HdM + \delta Q, \quad (4.4.1)$$

onde U é a energia interna, Q é a quantidade de calor e HdM é o trabalho produzido por ação externa, quando a variação da magnetização é infinitesimal ou seja dM .

Considerando que o sistema é mantido a temperatura constante e é submetido a um campo periódico. Para uma resposta periódica do sistema a energia interna em um ciclo será zero, e a equação (4.4.1) será:

$$\oint H dM = - \oint \delta Q . \quad (4.4.2)$$

Então com um campo da seguinte forma :

$$H(t) = H_0 \cos(\omega t), \quad (4.4.3)$$

e uma magnetização :

$$M(t) = M_0 \cos(\omega t - \phi), \quad (4.4.4)$$

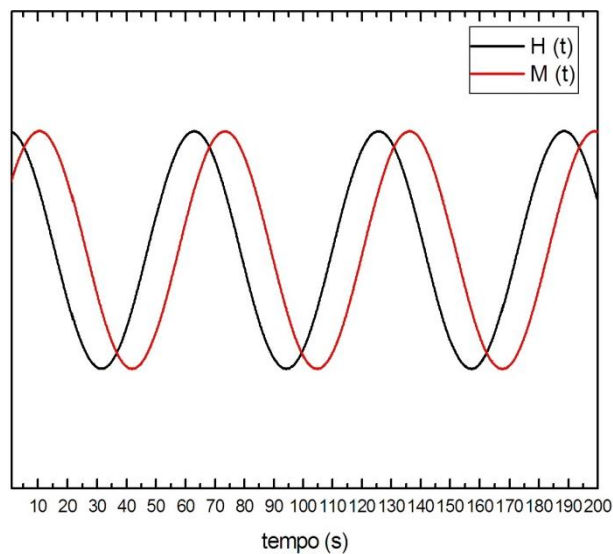


Figura 4-5: Representação gráfica do campo e da magnetização.

observa-se que a magnetização está deslocada em relação ao campo o que caracteriza o regime linear. Nesse regime as curvas de histerese tem o formato de elipses.

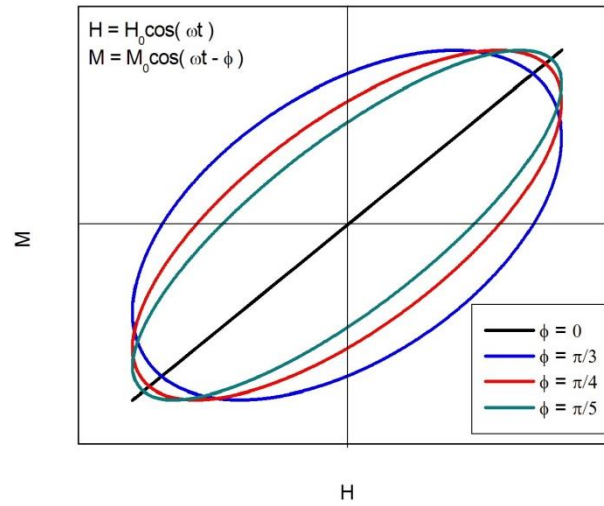


Figura 4-6: Curvas de histerese no regime linear para $\phi = 0$; $\phi = \pi/3$; $\phi = \pi/4$; e $\phi = \pi/5$.

Note que quando $\phi = 0$, não há histerese e o gráfico é uma reta. Portanto, no regime linear, quando não há diferença de fase entre a magnetização e o campo, as partículas são superparamagnéticas.

Substituindo as equações do campo e da magnetização e calculando o trabalho, obtém-se:

$$\oint H dM = - \int_0^{2\pi} H_0 \cos(\omega t) \omega M_0 [\sin(\omega t) \cos\phi - \cos(\omega t) \sin\phi] dt, \quad (4.4.5)$$

O que resulta em:

$$\oint H dM = M_0 H_0 \omega \sin\phi \int_0^{2\pi} \cos^2(\omega t) dt = \pi M_0 H_0 \sin\phi. \quad (4.4.6)$$

Porém pode-se escrever ainda:

$$M_0 = |\chi| H_0, \quad (4.4.7)$$

com susceptibilidade magnética escrita na forma complexa,

$$\chi(\omega) = \chi' - i\chi'' \quad (4.4.8)$$

e

$$\chi(\omega) = |\chi|(\cos\phi - i\sin\phi), \quad (4.4.9)$$

então:

$$\cos\phi = \frac{\chi'}{|\chi|} \text{ e } \sin\phi = \frac{\chi''}{|\chi|}. \quad (4.4.10)$$

Substituindo o seno das equações (4.4.10) e a equação (4.4.7) na equação (4.4.6) encontra-se:

$$\oint HdM = \pi H_0^2 \chi'' \quad (4.4.11)$$

Quando multiplicamos pela frequência cíclica $f = \omega/2\pi$ obtêm-se uma expressão para a potência dissipada por volume o que resulta em:

$$P = \pi \chi'' f H_0^2. \quad (4.4.12)$$

Para fazer uso deste resultado, χ'' deve estar relacionado aos parâmetros do material.

Partindo da equação de relaxação [37], temos:

$$\frac{\partial M(t)}{\partial t} = \frac{1}{\tau} (M_0(t) - M(t)), \quad (4.4.13)$$

onde τ é a relaxação no tempo, $M_0 = \chi_0 H_0 \cos(\omega t - \phi)$ é a magnetização de equilíbrio, e χ_0 é a susceptibilidade de equilíbrio. Substituindo a representação complexa de M_0 e M na equação (4.4.13) temos :

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 + i\omega\tau}. \quad (4.4.14)$$

Resultando numa dependência da susceptibilidade com a frequência. Note que este valor é complexo, podemos então escrever as componentes da seguinte maneira:

$$\chi' = \frac{\chi_0}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (4.4.15 \text{ a})$$

$$\chi'' = \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \chi_0. \quad (4.4.15 \text{ b})$$

A relaxação efetiva tem o seguinte valor:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_N}, \quad (4.4.16)$$

sendo τ_B a relaxação Browniana, e τ_N a relaxação de Néel. Essas relaxações dependem de parâmetros como viscosidade, volume hidrodinâmico, volume magnético, constante de anisotropia e temperatura.

De posse das informações anteriores pode-se substituir a equação (4.4.15 b), na equação (4.4.12) e obter a seguinte expressão para a potência dissipada:

$$P = \pi\chi_0 H_0^2 f \frac{2\pi f \tau}{1 + (2\pi f \tau)^2}. \quad (4.4.17)$$

O aumento da temperatura para um fluido monodisperso é calculado como:

$$\Delta T = \frac{P\Delta t}{c}, \quad (4.4.18)$$

onde c é o calor específico do material (ferrofluido), que é calculado como a média de volume de componentes sólidos e líquidos. Caso o material seja polidisperso o calculo fica da seguinte maneira:

$$\Delta \bar{T} = \frac{\bar{P}\Delta t}{c}, \quad (4.4.19)$$

com \bar{P} calculado da seguinte forma:

$$\bar{P} = \int_0^{\infty} P g(R) dR \quad (4.4.20)$$

sendo $g(R)$ a distribuição de tamanhos das nanopartículas.

Lembrando que essa potência, é potência dissipada por volume. Porém é mais comum escrever a potencia dissipada específica (“specific loss power” - SLP) ou taxa de absorção específica (“specific absorption rate” - SAR). Pode-se obter esta potência, pela equação:

$$SAR = \frac{\bar{P}}{\rho} = c \frac{M_{tot} \Delta T}{m \Delta t}, \quad (4.4.21)$$

onde, ρ é densidade do material magnético, c é o calor específico da amostra, m é a massa de partículas magnéticas presente na amostra, e M_{tot} é a massa total de amostra medida.

A área da histerese pode ser calcula como[38]:

$$A = \int_{-H_{max}}^{+H_{max}} M(H) dH \quad (4.4.22)$$

Então pode-se escrever:

$$SAR = A \cdot f \quad (4.4.23)$$

Logo analisando as áreas das histereses é possível se ter uma noção do valor do SAR e é possível para amostras distintas identificar qual possuirá uma SAR maior.

Para submeter as amostras a hipertermia é necessário um campo magnético alternado. Para este trabalho foi utilizado um campo com frequência de aproximadamente 300 kHz. Na realização das medidas, o aparato utilizado foi: uma fonte que gera uma corrente alternada e permite a variação do valor da corrente aplicada, uma bobina ligada a fonte para gerar o campo magnético onde a amostra era colocada, e um sistema de medida de temperatura através de fibra óptica.

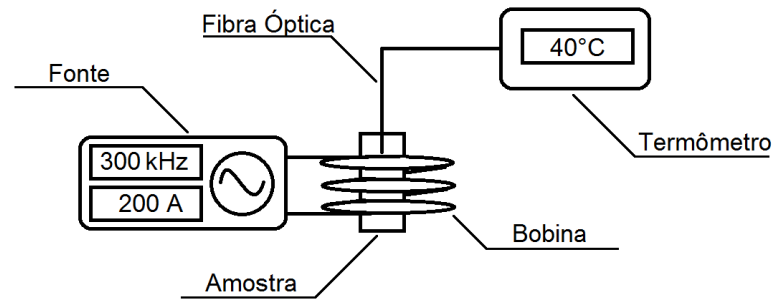


Figura 4-7: Diagrama que representa o aparato utilizado para medidas de magnetohipertermia.

Este aparato é ligado a um computador e com um software específico é possível obter a temperatura e o instante em que tal temperatura foi obtida. De posse da variação da temperatura com o tempo e demais informações obtidas com as técnicas descritas anteriormente é possível obter o SAR (taxa de absorção específica) da amostra.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Primeiramente as amostras de ferrita de manganês ($MnFe_2O_4$) foram sintetizadas. Para tal foi utilizado o método de coprecipitação. Foram sintetizados 3 amostras, as mesmas receberam os nomes de 2A, 2B, 2B cit. Estas foram sintetizadas no Laboratório de Polímeros do Instituto de Química da UnB sob a orientação do professor Dr. Marcelo Henrique Sousa da Faculdade de Ceilândia da UnB. As amostras 2B e 2B cit passaram por passivação, enquanto a 2A não. Na amostra 2B cit as nanopartículas foram recobertas com moléculas de citrato. A partir desta foi feito um fluido magnético estável em pH fisiológico.



Figura 5-1 : Fotografias do fluido 2B cit.

A caracterização estrutural utilizou a técnica de difração de raios-x (DR-X) para verificar se realmente foi formada a ferrita de manganês (cuja estrutura cristalina é do tipo espinélio) e para calcular o diâmetro do cristalito usando a relação de Scherrer (equação (4.1.2)). As figuras 5-2 (A), (B) e (C) correspondem aos difratogramas das nanopartículas 2A, 2B e 2B cit,

respectivamente. As amostras mostram difratogramas condizentes com a ferrita de manganês. Na Tabela 5-1 estão apresentados os valores obtidos dos diâmetros investigados. Note que o processo de passivação não alterou significativamente o diâmetro desta série de nanopartículas. Curiosamente, o recobrimento molecular superficial das nanopartículas por moléculas de citrato, aparentemente, diminuiu seu diâmetro. Uma possibilidade para explicar tal fenômeno seria a desorção de átomos da ferrita quando no ambiente do ácido cítrico.

Tabela 5-1: Tabela com o valor do diâmetro e informações sobre a síntese.

AMOSTRA	D (nm)	passivação	cobertura
2B cit	13,4	sim	citrato
2A	15,4	não	-
2B	15,5	sim	-

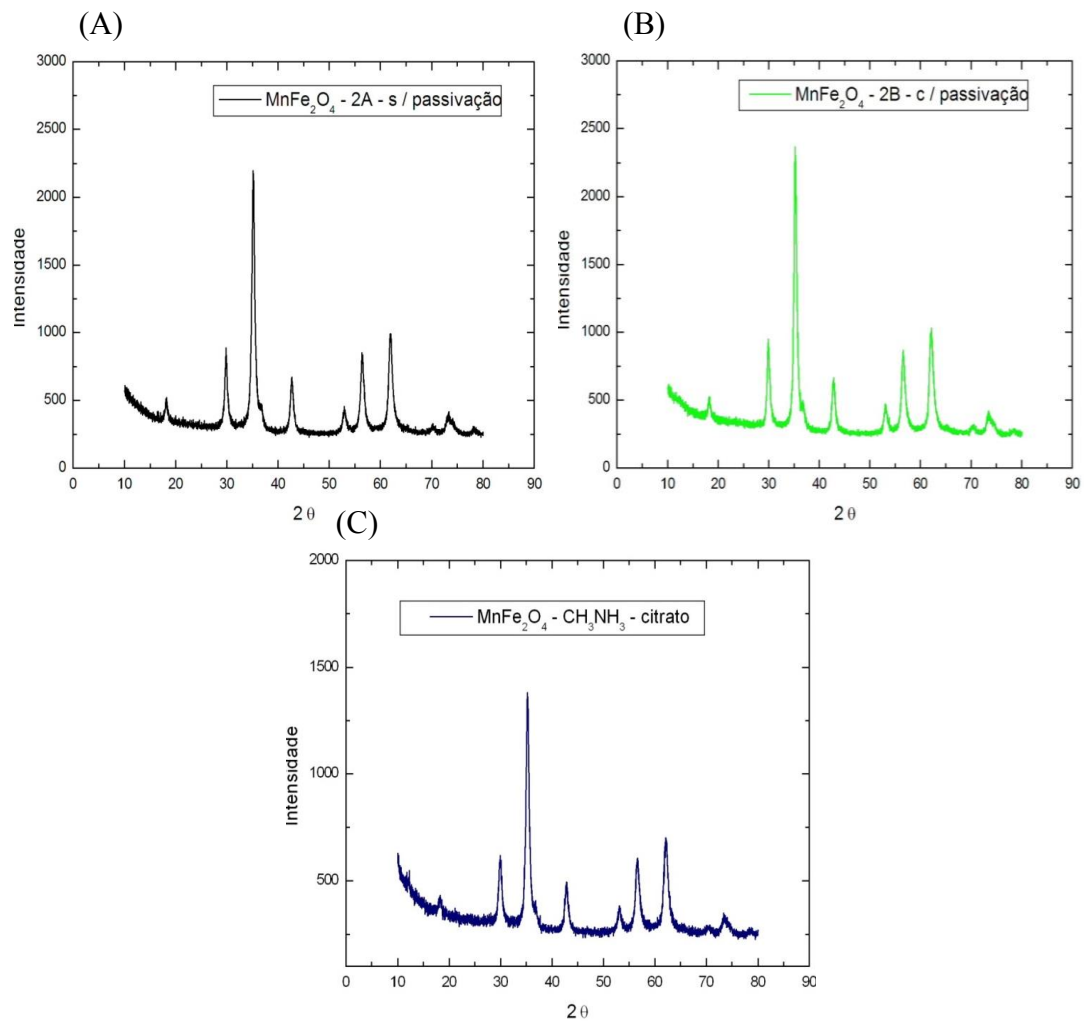


Figura 5-2: Difratogramas das amostras sintetizadas (A) 2A, (B) 2B, (C) 2B cit.

Note que há uma mudança considerável no diâmetro obtido por difração de raios-x quando recobrimos as nanopartículas, o que não foi observado quando para a passivação acredita-se que o citrato possa estar retirando material magnético.

Além das medidas de DR-X, uma medida de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi feita para o fluido da amostra 2B cit. Essas medidas foram realizadas na UnB pela orientanda do Professor Dr. Marcelo Henrique Sousa, Adriana Drummond. A figura 5-3

apresenta uma típica imagem de TEM das nanopartículas de 2B cit. A barra corresponde a uma escala de 100nm. Foi feito então uma contagem de partículas utilizando o software Image J e a relação de Sturges para representar tal distribuição. O resultado é apresentado na figura 5-4.

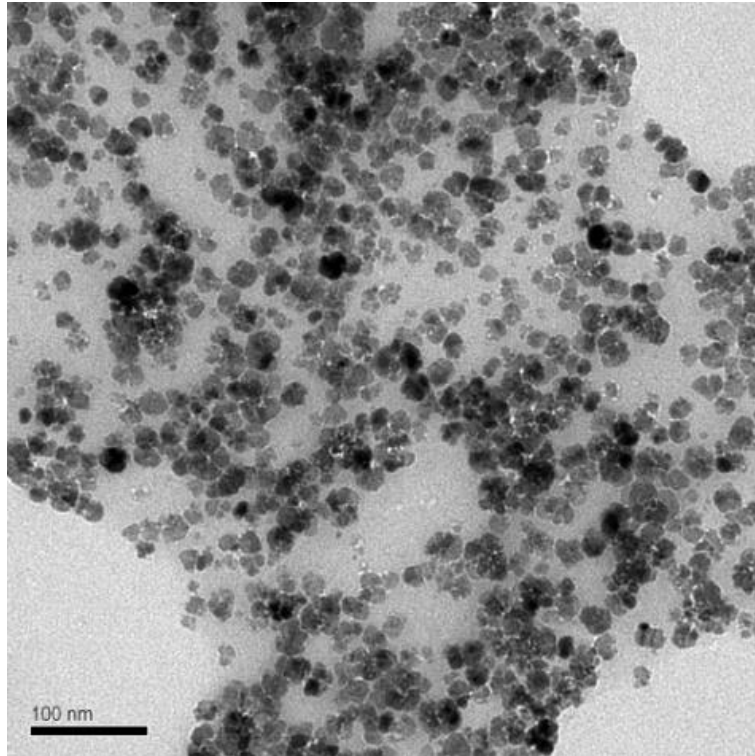


Figura 5-3: Micrografia da amostra 2B cit.

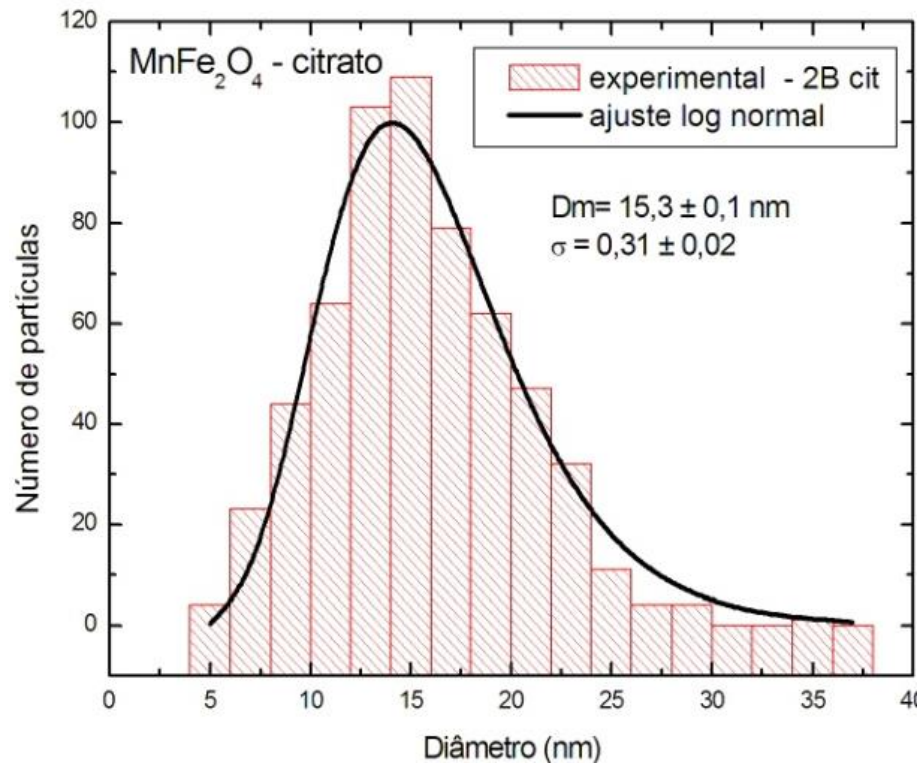


Figura 5-4: Histograma da amostra 2B cit.

A análise da distribuição de tamanhos foi feita usando a função que é dada pela seguinte expressão:

$$g(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma D} \exp\left[\frac{-\ln(D/D_m)}{2\sigma^2}\right], \quad (5.1.1)$$

de onde, foram extraídos σ (que mede o grau de dispersidade dos diâmetros) e o diâmetro modal (D_m). Os valor obtido para σ foi de 0,31 e o diâmetro modal foi de 15,3 nm. Observe que o diâmetro obtido por TEM pouco diferiu dos diâmetros obtidos por DR-X para as outras amostras.

5.2 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

Ainda foram realizadas medidas de magnetização através da técnica de magnetometria de amostra vibrante (VSM). Todas as amostras passaram por essa medida, o que possibilitou descobrir o valor de campo coercitivo e da magnetização de saturação. Na figura 5-5 estão as curvas de magnetização tanto para pó quanto para fluido. Os resultados indicam que todas as amostras apresentam campo coercitivo praticamente nulo sugerindo que a maior parte de suas partículas estejam, na condição de baixa frequência (DC), no regime superparamagnético. Entretanto, sabe-se que esta ferrita é um material magnético macio. Logo, tal comportamento também pode estar associado a sua característica magnética, já que magnetos macios possuem baixa coercividade. Um outro fator extremamente importante é que amostras não recobertas, passivadas (2B) ou não (2A), apresentam valores de magnetização de saturação muito próximos (vide Tabela 5-2). Enquanto que a amostra recoberta por citrato apresentou uma grande redução (em torno de 25%) em seu valor de saturação. Retornaremos a esta questão logo adiante.

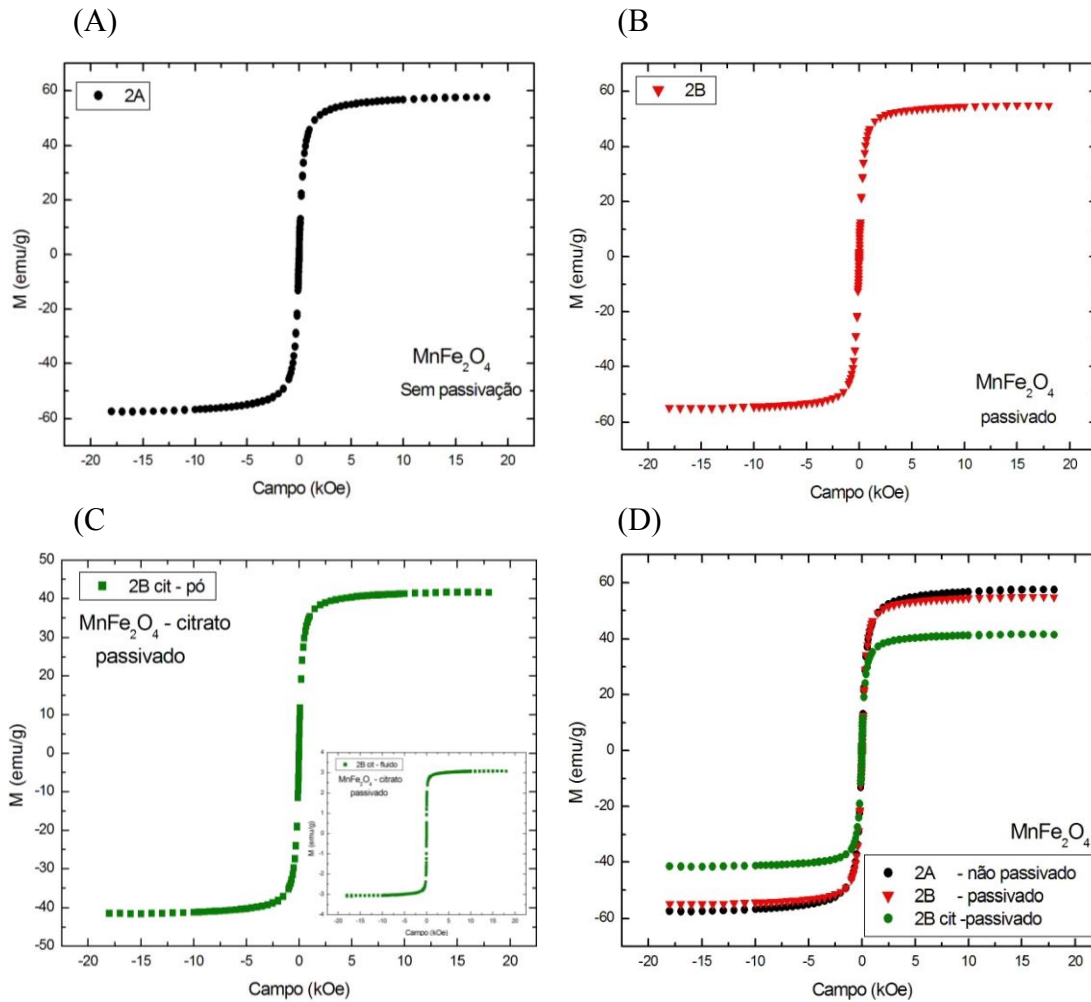


Figura 5-5: Curvas de magnetização das amostras (A) amostra 2A; (B) amostra 2B; (C) amostra 2B cit e (D) todas as amostras.

Além da magnetometria realizamos medidas de ressonância magnética eletrônica com o intuito de estimar as constantes de anisotropia das nanopartículas, assim como o coeficiente de amortecimento que será enfatizado na seção de hipertermia magnética. As medidas foram feitas em banda X mantendo a mesma potência de microondas para evitar efeitos na largura de linha devido a instabilidades [39]

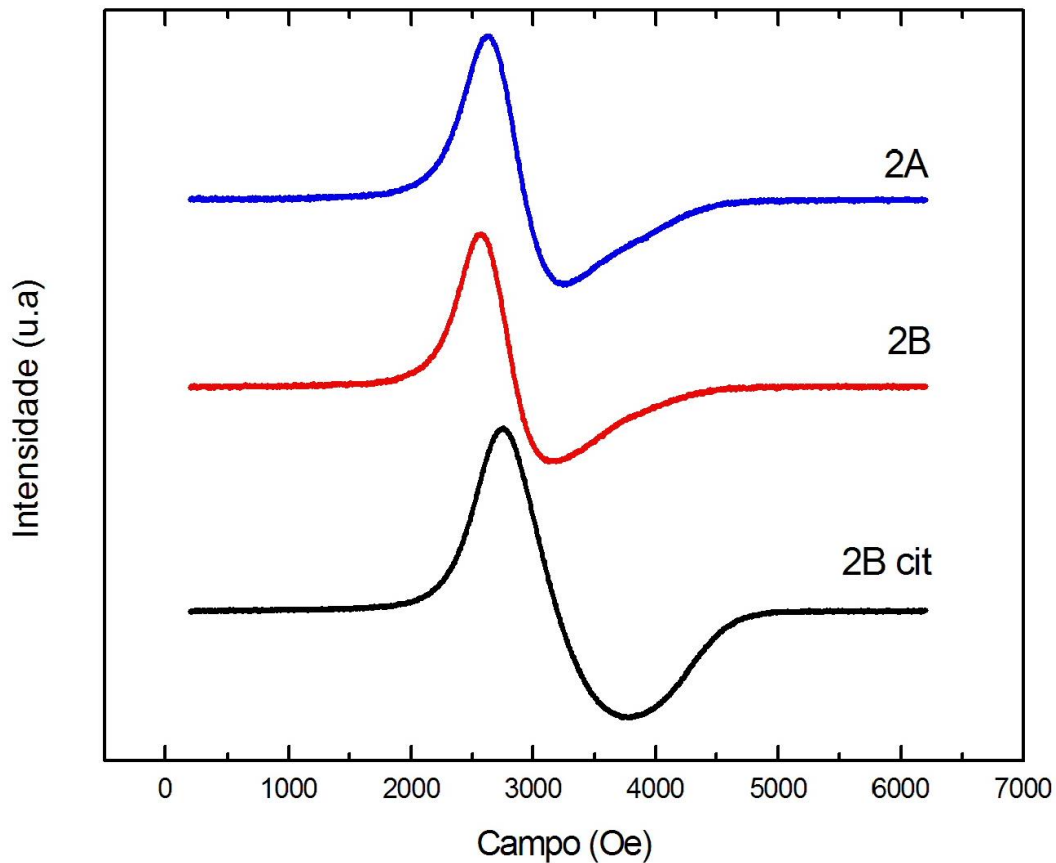


Figura 5-6: Gráfico com os espectros de RME para todas as amostras.

Na figura 5-6 apresentamos os espectros de RME para as amostras 2A, 2B e 2B cit. Nota-se, diferentes valores de campo de ressonância além de larguras de linha bem distintas. Por exemplo, quando comparamos as amostras 2B com a 2B cit notamos que a primeira possui menores valores de campo de ressonância e largura de linha. Isso indica diferentes valores de anisotropia magnética.

Os valores de magnetização de saturação específica, do campo coercitivo, dos campos de ressonância e das constantes de anisotropia das nanopartículas seguem na Tabela 5-2.

O valor da constante de anisotropia pode ser estimado utilizando a equação (4.3.20). Neste caso assumimos na densidade de energia apenas a contribuição devido a uma anisotropia uniaxial e o termo Zeeman. Com os dados do campo de ressonância foi possível obter os valores de K_{ef} para cada nanopartícula. A Tabela 5-2 apresenta os valores obtidos. Note que há um pequeno aumento de K_{ef} quando comparamos a amostra não passivada (2A) com a passivada (2B) devido ao enriquecimento da superfície por Fe^{3+} . Enquanto que o efeito do recobrimento superficial por citrato influencia enormemente o valor de K_{ef} , diminuindo em torno de 64% o valor da anisotropia magnética. De fato, a forte influência da camada de cobertura nas propriedades magnéticas de nanopartículas de ferrita de manganês já foi relatado na literatura [40].

Além do valor da constante de anisotropia será importante mais a frente utilizar o termo de amortecimento (damping). Este fator foi estimado considerando agora no cálculo da condição de ressonância a eq. De Landau-Lifhitz. Neste caso temos que a condição de ressonância passa a ser [35]:

$$\omega_0 = \gamma \sqrt{1 + \alpha^2} H_{ef}, \quad (5.2.1)$$

onde α é o termo de damping. Já a dependência da largura de linha (H_{pp}), com este termo é dada pela seguinte equação:

$$H_{pp} = 2\alpha H_{ef}. \quad (5.2.2)$$

Logo, pode-se calcular o termo de damping pela equação:

$$\frac{\sqrt{1 + \alpha^2}}{\alpha} = 2 \frac{\omega_0}{\gamma} H_{pp}. \quad (5.2.3)$$

O termo de damping neste caso pode ser obtido numericamente. Os valores estimados para o termo de amortecimento estão na Tabela 5-2. Note que estes valores de damping estão na faixa experimentalmente observada (0,01-1) [41].

Tabela 5-2: Tabela com as informações obtidas e retiradas a partir de RME e VSM.

AMOSTRA	D (nm)	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	H_r (Oe)	H_{pp} (Oe)	K_{ef} ($\times 10^4$ erg/cm ³)	$\frac{K_{ef}V}{K_B T}$	α
2B cit (citrato)	13,4	41,6	2,1	3190,5	1027,8	3,6	0,93	0,074
2A	15,4	57,4	6,3	2926,5	634,0	8,0	3,68	0,047
2B	15,5	54,9	4,5	2856,2	614,0	8,6	4,05	0,046

Ambos resultados, magnetometria e ressonância, apontam para uma forte influência da camada de cobertura nas propriedades magnéticas da nanopartícula. Por outro lado, na difração de raios-X a dimensão da estrutura cristalina também diminuiu para a amostra 2B cit. É curioso notar também que o diâmetro modal é da mesma ordem dos dados de DRX da amostra sem cobertura (2B e 2A). De posse dessas informações conclui-se que a molécula de citrato esteja realmente influenciando as propriedades magnéticas. Talvez, inclusive, forçando algum processo de oxidação na superfície da nanopartícula (rica em Fe³⁺) tornando-a menos magnética. Para investigar tal suposição imaginamos a nanopartícula como uma estrutura core-shell cuja magnetização pode ser escrita como:

$$M_s^p = \varphi_{core} M_{core} + (1 - \varphi_{core}) M_{sup}. \quad (5.2.4)$$

Onde φ_{core} é a fração volumétrica de átomos no core (caroço) e M_{core} é magnetização no mesmo, M_s^p é magnetização total das partículas (medida experimentalmente) e M_{sup} é a magnetização dos átomos na superfície, ou seja no shell (casca) da nanopartícula. Para avaliar tal hipótese assumimos o core como tendo uma estrutura cristalina bem definida e o oposto para o shell. Neste caso, analisando a amostra 2B cit, pode-se supor que o diâmetro do core é estimado

pelo valor obtido por Scherrer e o diâmetro da nanopartícula pelo valor modal determinado por TEM. Logo, o valor da fração volumétrica é obtida por:

$$\varphi_{core} = \left(\frac{D_{drx}}{D_{TEM}} \right)^3, \quad (5.2.5)$$

onde D_{drx} é o diâmetro obtido por DRX e D_{TEM} é o diâmetro modal obtido por TEM. Essa equação da fração volumétrica foi obtida considerando as partículas esféricas. Pode-se agora estimar o valor da magnetização do core. Para tal consideramos $M_{sup} = 0$ e $M_s^p = 41,6$ emu/g. Não é difícil de mostrar que nesta aproximação o valor da magnetização do core é igual a 61,9 emu/g. Curiosamente, este valor é bem próximo ao valor da magnetização da amostra 2A que é a amostra antes da passivação. Caso assumamos que o core possui a magnetização da amostra não recoberta, pode-se também estimar o valor da magnetização de saturação dos átomos da casca (shell). Basta utilizar $M_s^p = 41,6$ emu/g, $M_{core} = 57,4$ emu/g e substituir os diâmetros. O valor obtido é de 9,5 emu/g. Se esta superfície for uma ferrita, a M_{sup} encontrada será de apenas 47,5 emu/cm³. Valores desta ordem de grandeza tem sido relatados em ferritas formando estruturas do tipo core-shell. Entretanto, talvez o valor de M_{sup} possa ser ainda maior caso a superfície seja formada por um óxido de ferro com uma diferente organização atômica.

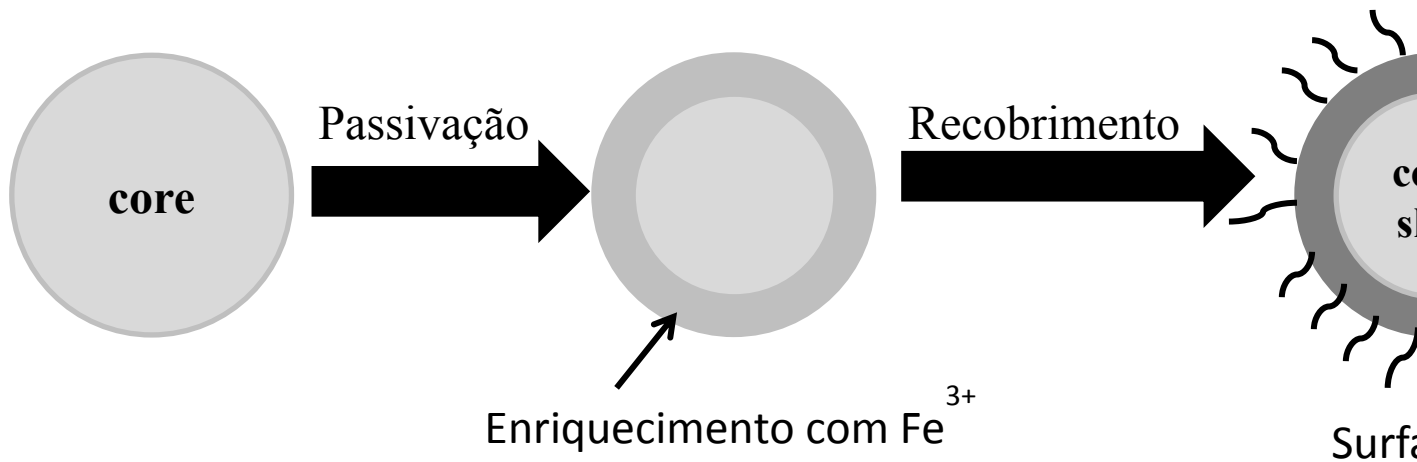


Figura 5-7: Representação esquemática da passivação e recobrimento.

5.3 MEDIDAS DE HIPERTERMIA

Após feita a caracterização magnética do material, foram feitas as medidas de magnetohipertermia. Primeiro obteve-se as curvas de temperatura pelo tempo para sete campos diferentes. As medidas foram feitas num intervalo de tempo de 300 segundos, caso a temperatura de 50°C fosse alcançada antes de 300 segundos a medida era parada. Após obter as curvas de temperatura pelo tempo foi feito um ajuste linear com os dez primeiros pontos de cada curva de temperatura por tempo, para poder extrair a variação da temperatura com o tempo $\left(\frac{\Delta T}{\Delta t}\right)$. E então calculou-se o SAR. Para calcular o SAR foram utilizados os valores de 5 g/cm³ para a densidade da ferrita de manganês. Os valores de calor específico foram 0,67 J/g.K para as amostras em pó e 4,19 J/g.K o fluido. Utilizou-se o calor específico da água para o fluido, devido a baixa fração

volumétrica. As medidas de hipertermia nos pós foram feitas apenas para as amostras 2B e 2B cit. Também foram realizadas medidas no fluido de 2B cit.

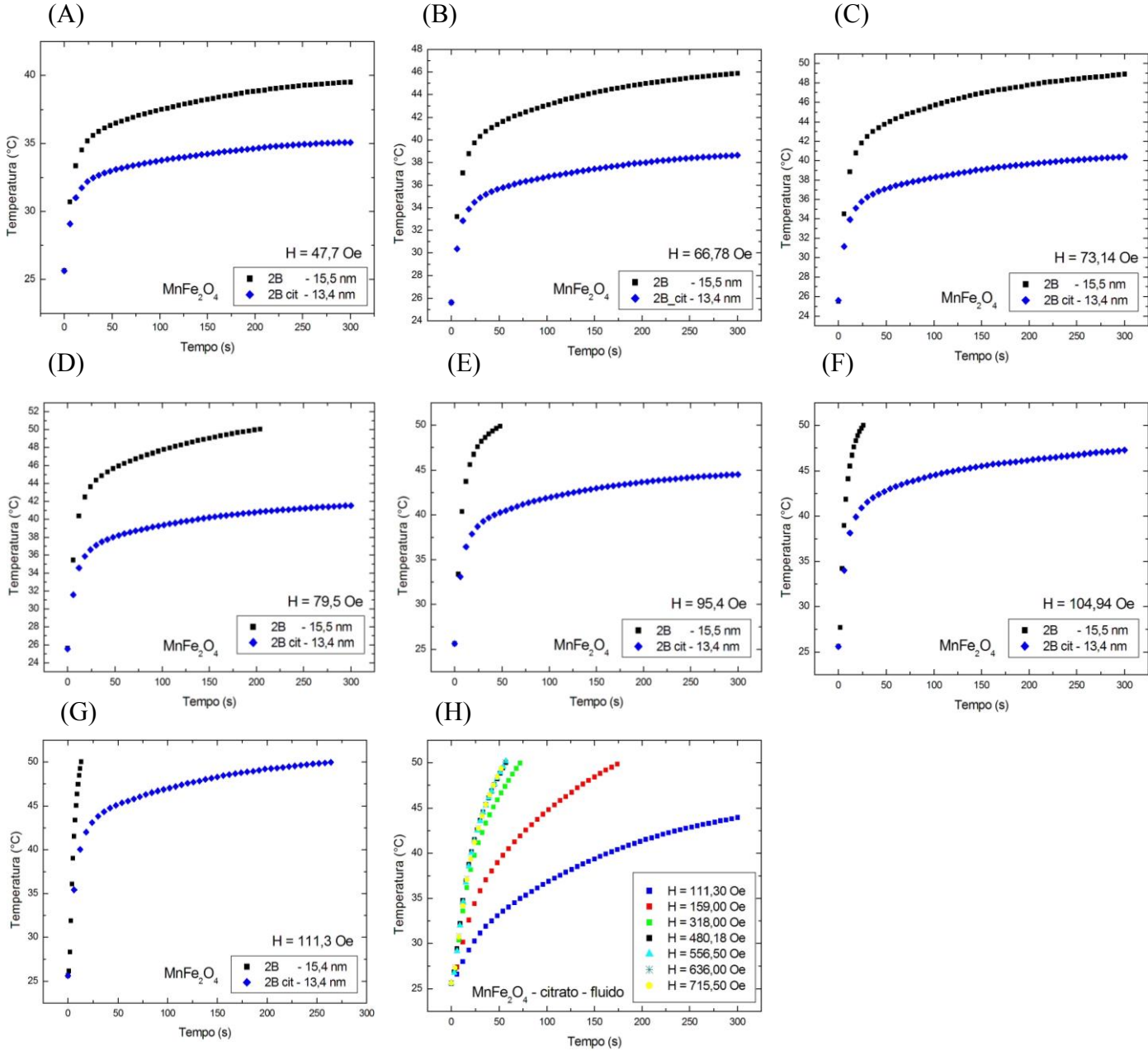


Figura 5-8: Curvas da variação de temperatura pelo tempo de todas as amostras sólidas (A) $H = 47,70$ Oe; (B) $H = 66,78$ Oe; (C) $H = 73,14$ Oe; (D) $79,50$ Oe; (E) $H = 95,40$ Oe; (F) $H = 104,94$ Oe; (G) $H = 110,30$ Oe; (H) todos os campos para o fluido.

5.3.1 Amostras Sólidas

Na figura 5-8, de (A) a (H), as medidas de temperatura em função do tempo de todas as amostras analisadas são apresentadas. Note que em toda faixa de campo magnético a amostra 2B aquece mais que a 2B cit. Para entender este fenômeno vamos primeiramente relembrar o que foi discutido na seção 4.4. Nesta a teoria de regime linear indica que a potência dissipada por uma amostra magnética é dada pela equação (4.4.17), ou seja

$$P = \pi\chi_0 H_0^2 f \frac{2\pi f \tau}{1 + (2\pi f \tau)^2}. \quad (5.3.1)$$

Note que a teoria prevê uma forte dependência do SAR com o tempo de relaxação de Néel, ou seja com a constante de anisotropia e o diâmetro da nanopartícula. Na figura 5-9 apresentamos uma simulação teórica desta potência em função do parâmetro de anisotropia, $K_{ef}V/K_B T$. Observa-se que existe um diâmetro ótimo para a hipertermia, ou, em termos da anisotropia, uma constante ótima para gerar o máximo de calor possível.

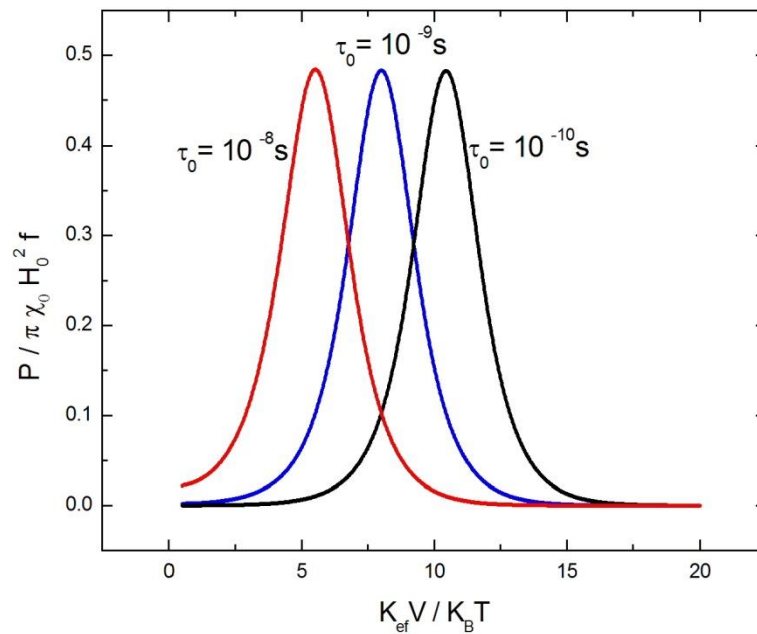


Figura 5-9: Simulação do comportamento da potência por $K_{ef}V/K_B T$.

Este máximo depende de τ_0 , sendo deslocado para menores valores de $K_{ef}V/K_B T$ quanto menor seu valor. Observe que esses resultados são válidos para o caso do regime linear. Portanto é necessário analisar a dependência do SAR com a amplitude do campo magnético alternado. Caso o SAR em função do campo ao quadrado mostre uma resposta linear o sistema estudado estará no regime linear.

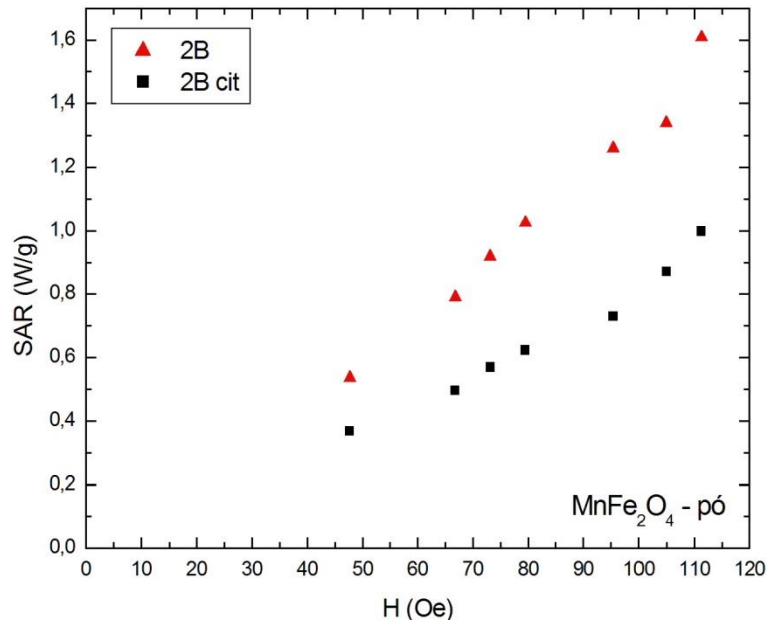


Figura 5-10: Gráficos de SAR pelo campo SAR pelo campo.

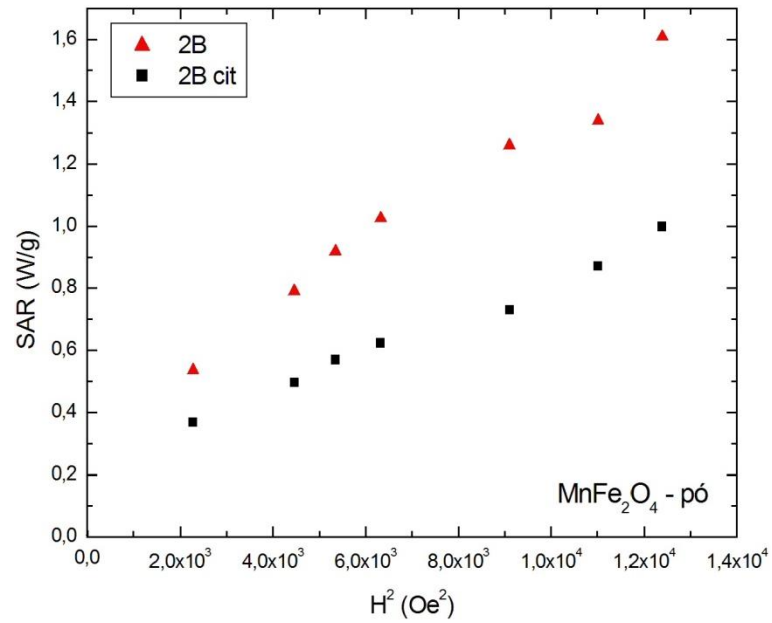


Figura 5-11: SAR pelo campo ao quadrado .

A figura 5-10 apresenta o SAR em função do campo magnético para as mostras 2B e 2B cit. Na figura 5-11 apresenta-se os mesmo dados mas em função do campo ao quadrado. Note que em toda faixa de campo a amostra sem recobrimento apresentou maior eficiência magneto-

térmica. É nosso objetivo entender a origem deste fenômeno. Para tal vamos assumir a teoria de regime linear e calcular as histereses dinâmicas [38] associadas a cada nanopartícula. Vamos usar os dados obtidos da caracterização magnética e estrutural, ou seja, o valor da constante de anisotropia, magnetização de saturação, diâmetro da nanopartícula, e termo de amortecimento (estimado por ressonância magnética eletrônica). De fato é importante ressaltar que o valor de τ_0 foi calculado por meio da equação[41]:

$$\tau_0 = \frac{(1 + \alpha^2) \left(1 + \frac{K_B T}{K_{ef} V}\right)}{\gamma H_K \alpha} \quad (5.3.2)$$

O valor de τ_0 encontrado foi da ordem de 10^{-9} para as duas amostras (vide Tabela 5-3). Na figura 5-12 apresenta-se o cálculo da potência em função de $K_{ef}V/K_B T$. O valor ótimo para de $K_{ef}V/K_B T$ foi de 7 para a amostra 2B e 6 para a 2B cit. Na Tabela 5-3 vemos que os valores experimentais do parâmetro de anisotropia das amostras encontram-se a esquerda do máximo, indicando que estas nanopartículas encontram-se no regime de baixa anisotropia, ou seja, aumentando-se o diâmetro ou a constante de anisotropia da nanopartículas espera-se valores de SAR ainda maiores.

Tabela 5-3: Tabela com os valores de τ_0 e parâmetros utilizados no calculo o mesmo.

AMOSTRA	D (nm)	H _r (Oe)	K _{ef} (x10 ⁴ erg/cm ³)	H _k (Oe)	$\frac{K_{ef}V}{K_B T}$	α	τ_0 (10 ⁻⁹ s)
2B cit (DRX)	13,4	3190,5	3,06	294,4	0,93	0,074	5,4
2B cit (TEM)	15,3	3190,5	3,06	294,4	1,39	0,074	4,5
2B	15,5	2856,2	8,59	626,3	4,05	0,046	2,4

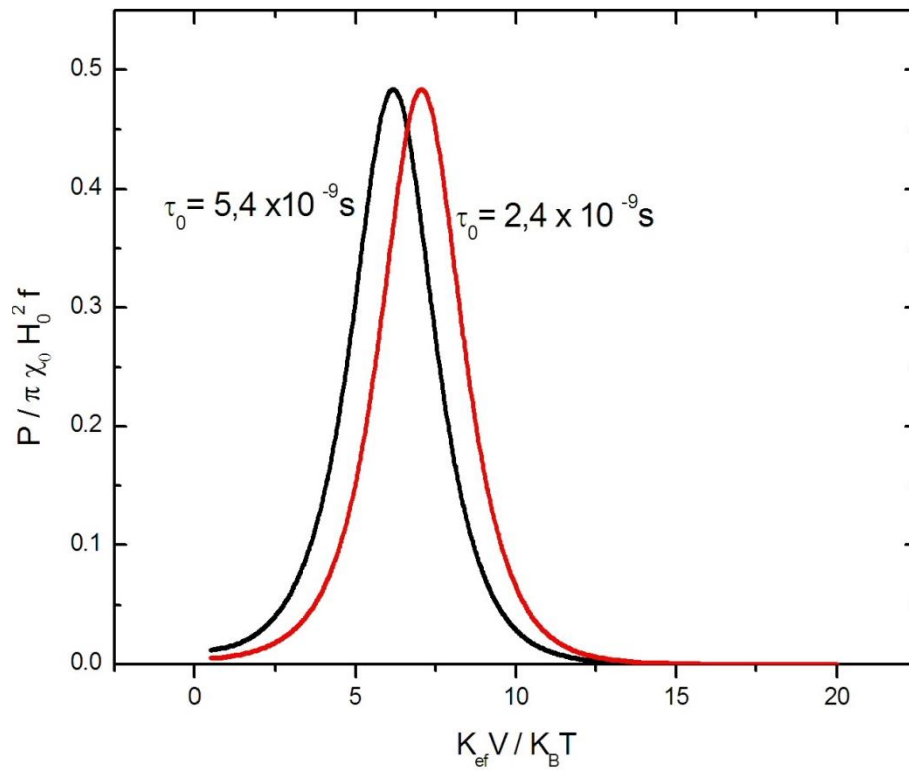


Figura 5-12: Gráfico da potência em função de $K_{ef}V/K_B T$.

Lembrando ainda que devido a diferença de diâmetros obtidos por DRX e TEM, foram encontrados valores distintos de τ_0 e $K_{ef}V/K_B T$ para a amostra 2B cit. Observa-se que o maior valor de $K_{ef}V/K_B T$ é o da amostra 2B que é a amostra que apresenta o maior SAR. De acordo com a teoria esta amostra deve ter um SAR maior, conforme observado experimentalmente. Pode-se inclusive, agora, simular as curvas de histerese dinâmica das diferentes amostras.

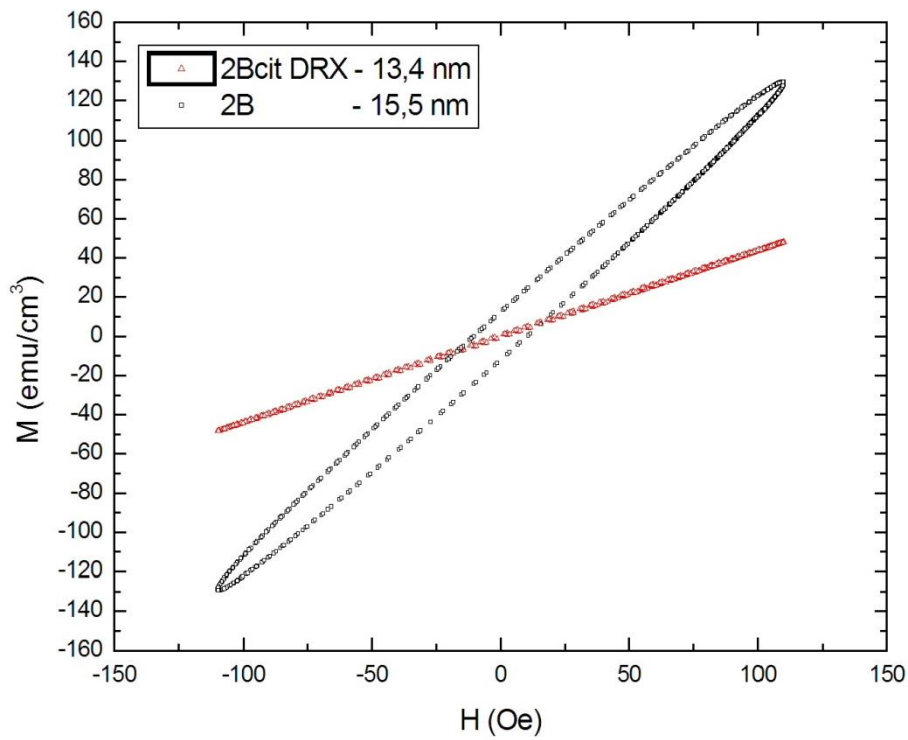


Figura 5-13: Histereses simuladas para 2B cit (D_{DRX}) e 2B.

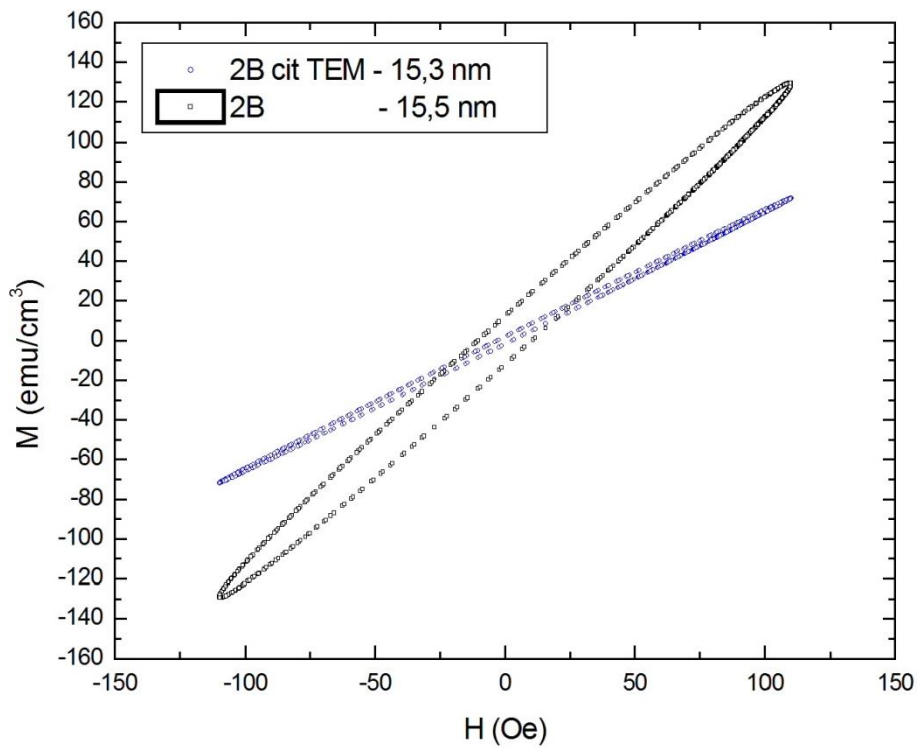


Figura 5-14: Histereses simuladas para 2B cit (D_{TEM}) e 2B.

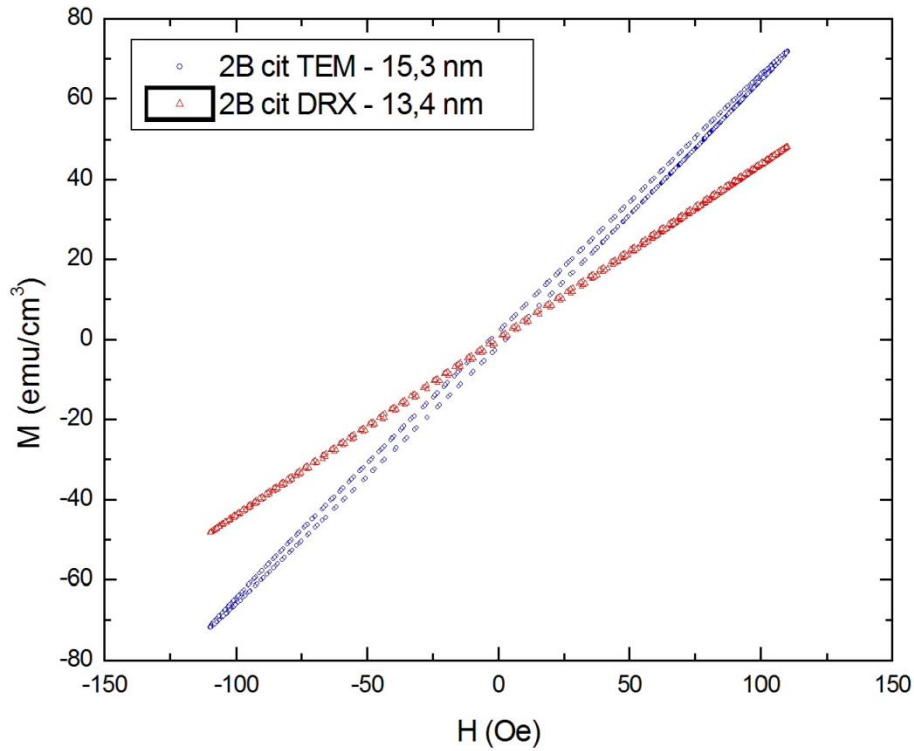


Figura 5-15: Histereses simuladas para 2B cit (D_{drx}) e 2B cit (D_{TEM}).

As figuras 5-12 e 5-13 referem-se as curvas teóricas de histerese dinâmica das amostras 2B e 2B cit assumindo uma amplitude de campo magnético de 110Oe. No primeiro caso considerou-se o diâmetro de raios-X e no segundo o diâmetro modal obtido por TEM. A fig. 5-14 compara estes cálculos para a amostra 2B cit com estes dois diâmetros. Como esperado observa-se um aumento da área para maiores valores de $K_{ef}V/K_B T$. Os valores das áreas e das razões entre elas são: $A_{2B\ cit}^{TEM} = 635,7\ u.a.$, $A_{2B\ cit}^{drx} = 398,3\ u.a.$ e $A_{2B} = 5189,6\ u.a.$, as razões são $\frac{A_{2B\ cit}^{TEM}}{A_{2B}} = 0,1$; $\frac{A_{2B\ cit}^{drx}}{A_{2B}} = 0,08$ e $\frac{A_{2B\ cit}^{drx}}{A_{2B\ cit}^{TEM}} = 0,6$. Como observado experimentalmente a área da histerese da amostra 2B é maior que a do 2B cit. Entretanto, quantitativamente, os valores obtidos diferem dos resultados experimentais aonde obtivemos $SAR(2B\ cit)/SAR(2B) = 0,6$. Esta discrepância sugere que a histerese dinâmica desse nanosistema possa ser ainda mais complicada, ou seja, é possível que o regime linear não seja mais válido para estes nanomateriais. Note, também, que nos cálculos não incluímos efeitos de polidispersão e de interação partícula-

partícula. Tais contribuições talvez fossem capazes de melhorar a concordância entre os resultados teóricos e experimentais. Apesar disso consideramos satisfatório a explicação para o motivo pelo qual a amostra recoberta apresentou menor eficiência magneto-térmica.

5.3.2 Fluido Magnético

Na realidade o interesse biomédico está na utilização de suspensões coloidais. Estas precisam ser estáveis em pH fisiológico. A amostra que analisamos então foi a 2B cit na forma fluida. Medidas em função do campo magnético foram obtidas na faixa de 110-716Oe. A figura 5-16 apresenta os dados da medida de temperatura em função do tempo para diferentes campos magnéticos. Como anteriormente, quanto maior o campo maior a eficiência magneto-térmica.

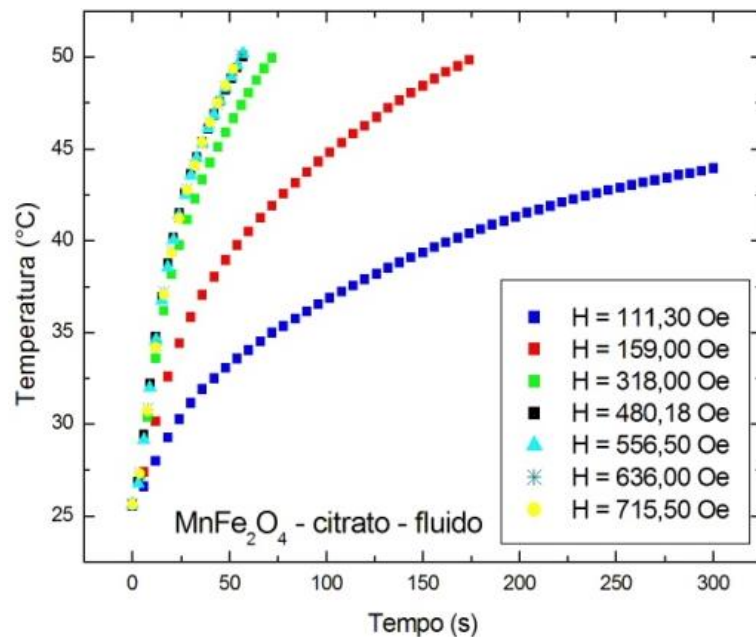


Figura 5-16: Gráficos das medidas variação da temperatura pelo tempo.

O cálculo do SAR é feito agora considerando o calor específico do líquido carreador. A massa e fração volumétrica de nanopartículas é obtida da análise dos dados de magnetometria do fluido. A Tabela 5-4 apresenta os dados relevantes de cada medida. Note que como a fração volumétrica é muito baixa o calor específico do fluido magnético é praticamente igual ao da água.

Tabela 5-4: Tabela com os parâmetros utilizados para calcular o SAR do fluido da amostra 2B cit.

MnFe ₂ O ₄ – citrato - Fluido – passivado – 2B cit							
H (Oe)	M _s (emu/g)	M _{sf} (emu/g)	ϕ	$\Delta T/\Delta t$ (K/s)	m _{tot} (g)	m(g)	SAR (W/g)
110,30	41,6	3,07	0,01476	0,204	0,01755	0,001295	11,6
159,00	41,6	3,07	0,01476	0,380	0,01755	0,001295	21,6
318,00	41,6	3,07	0,01476	0,680	0,01755	0,001295	38,6
480,18	41,6	3,07	0,01476	0,780	0,01755	0,001295	44,3
556,50	41,6	3,07	0,01476	0,820	0,01755	0,001295	46,6
636,00	41,6	3,07	0,01476	0,850	0,01755	0,001295	48,3
715,50	41,6	3,07	0,01476	0,860	0,01755	0,001295	48,8

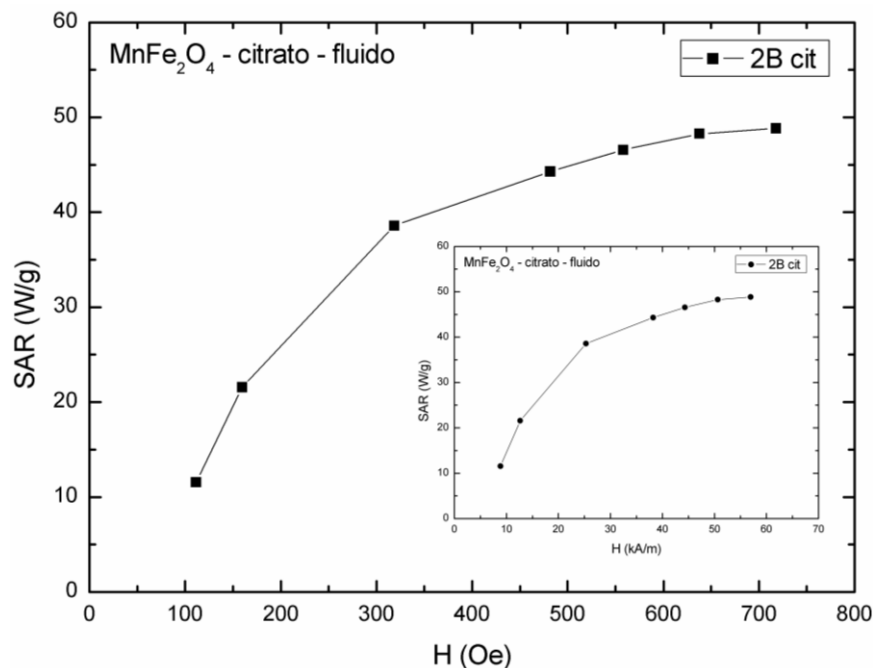


Figura 5-17: Gráfico do SAR pelo campo (Oe) e inserido SAR pelo campo (kA/m).

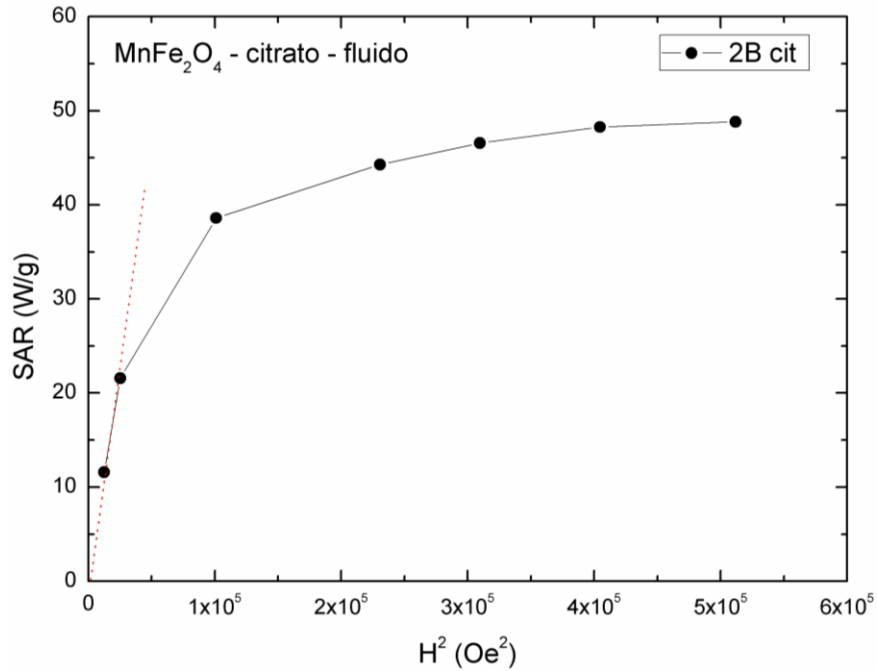


Figura 5-18: Gráfico de SAR por H^2 .

A figura 5-17 apresenta o SAR em função do campo magnético para a amostra de fluido magnético 2B cit. Note que a curva satura para altos valores de campo magnético atingindo valores da ordem de 250W/g de nanopartícula. Na figura 5-18 apresenta-se SAR em função do quadrado do campo magnético. A linha tracejada indica a faixa em que o regime linear é válido. Este dado sugere que o fluido magnético possa ser descrito pelo regime linear para amplitudes de campo magnético alternado de até 160 Oe, aproximadamente. Os valores obtidos para o SAR no limite de baixo campo estão acima de valores recentes obtidos para amostras comerciais à base de magnetita usadas como agente de contraste [42]. Nos casos das amostras comerciais, BNF-starch da empresa alemã **Micromod** (GmbH), com valores aproximadamente duas vezes menores nestes baixos campos, e Feridex da empresa americana Advanced Magnetics, com resposta quase

nula. Porém, foi encontrado para amostra **Nanomag-D-spio (Feridex)** um SAR de 43,7 W/g para campos menores que 160 Oe.

Sabe-se que para aplicação biomédica é necessário que ambos, frequência e amplitude de campo, sejam tais que inibam a produção de correntes parasitas em tecidos sadios. Logo, em frequência fixa, deve-se fornecer uma amplitude de campo mínima para evitar danos provenientes dessas correntes parasitas. Com isso em mente, podemos analisar nossos dados experimentais. De fato, as nanopartículas de ferrita de mangânes recobertas com citrato rapidamente saturam alcançando em torno de 50W/g já em um pouco mais de 300 Oe. Portanto, nossos resultados sugerem que esta ferrita tenha grande potencial biomédico em aplicações magneto-térmicas em baixa amplitude de campo magnético.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O presente projeto teve como objetivo avaliar a eficiência de nanopartículas à base de ferrita de manganês para aplicação em magnetohipertermia. Para tal foi necessário, primeiramente, o domínio da síntese do nanomaterial e, ainda, uma vasta caracterização por meio de diversas técnicas experimentais. O método de síntese escolhido foi o de coprecipitação. Amostras contendo nanopartículas de diâmetros semelhantes foram obtidas. Em particular, foi incluído na síntese o efeito de passivação da superfície das nanopartículas por meio do enriquecimento da mesma com Fe^{3+} . O controle do recobrimento superficial das nanopartículas por moléculas de citrato também foi obtido formando uma suspensão coloidal estável em pH fisiológico.

Diferentes técnicas de caracterização foram utilizadas, entre elas a difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), magnetometria de amostra vibrante (VSM) e ressonância magnética eletrônica (RME). Da análise dos difratogramas constatamos a existência de uma fase típica de ferrita de manganês, confirmando não só o sucesso da síntese como também indicando que as nanoestruturas possuíam boa cristalinidade. Por outro lado, a relação de Scherrer forneceu uma estimativa do tamanho dos cristalitos. Os dados mostraram que a adsorção de moléculas de citrato diminuiu o tamanho da fase cristalina na nanoestrutura. Adicionalmente, dados de magnetometria indicaram uma leve mudança no valor da magnetização da nanopartícula após o processo de passivação. Entretanto, o efeito da adsorção de moléculas de citrato foi enorme. Neste parâmetro observou-se uma diminuição da ordem de 25%. A análise dos espectros de ressonância provaram mudanças no valor das constantes de anisotropia de todas as amostras, passivadas ou não. Em particular, novamente, uma significativa redução na

constante de anisotropia na faixa de 65% foi obtida. Já a microscopia eletrônica de transmissão revelou partículas aproximadamente esféricas com uma dispersão de 0.31, ou seja, não tão baixa quanto usualmente relatados em outras nanopartículas mas significativamente menor que outras técnicas de síntese, como por exemplo o método de combustão. De posse de todos estes dados foi possível propor um modelo para a nanopartícula recoberta com citrato. De acordo com nossos cálculos existe uma forte evidência da formação de uma estrutura core-shell, aonde seu caroço possui características semelhantes a ferrita de manganês não-passivada, enquanto sua casca deve corresponder a algum óxido de ferro. Infelizmente, não foi possível concluir qual óxido está em sua superfície.

Medidas de hipertermia magnética, em uma ampla faixa de amplitude de campo magnético alternado, cuja frequência estava sintonizada em 300kHz, foram obtidas para as amostras passivadas, recobertas (2B cit) ou não (2B). Nestes estudos foi constatado experimentalmente que as nanopartículas sem camada de cobertura possuem uma eficiência magneto-térmica maior que aquelas recobertas com citrato. Um modelo teórico, válido no limite de baixo campo, denominado teoria de regime linear foi utilizado para explicar os dados. A partir dessa análise foi constatado que o parâmetro de anisotropia magnética menor da amostra recoberta foi responsável pela menor produção de calor da amostra 2B cit. Curvas de histerese dinâmica, geradas utilizando este modelo, confirmaram qualitativamente a geração de uma menor área histerética para a amostra 2B cit quando comparada com a 2B.

Finalmente, o fluido magnético biocompatível revelou uma saturação do SAR em função da amplitude de campo magnético da ordem de 50 W/g de MnFe_2O_4 . Este valor é menor que alguns relatados na literatura usando nanopartículas à base de magnetita/maguemita. Entretanto, uma análise mais cuidadosa indica que as ferritas de manganês atingem a saturação

em campos muito mais baixos que estas outras ferritas. Em particular, no regime de menor campo (200-300 Oe) esta amostra mostrou-se extremamente eficiente para gerar significativos efeitos térmicos. Lembrando que correntes parasitas em tecidos sadios demandam amplitudes de campo maiores a uma dada frequência fixa, pode-se concluir que estas nanopartículas possuem grande potencial biomédico em aplicações de hipertermia magnética em baixa amplitude de campo.

As perspectivas deste trabalho são várias. Primeiramente, investigar o efeito magnetotérmico de amostras não passivadas, recobertas (2A cit) ou não (2A). Segundo modificar parâmetros da síntese, como por exemplo velocidade de agitação, meio nucleador (trocar o líquido aonde ocorre a nucleação das nanopartículas), etc com o objetivo de controlar o diâmetro dessas nanoestruturas. É conhecido que a magnetohipertermia é fortemente dependente do diâmetro. Logo, este estudo pode auxiliar na obtenção de um fluido magnético com máxima eficiência magnetotérmica. Efeitos com outras camadas de cobertura também devem ser avaliadas. Pode-se ainda investigar o uso destes fluidos magnéticos em camundongos contendo tumor. Portanto, hipertermia *in vivo* seria bastante interessante. Finalmente, modificar, de forma mais significativa, a interface destas nanoestruturas para formar estruturas core-shell, que tenham uma combinação de magnetos macios com duros. Este caso pode ser bastante interessante, pois une características magnéticas de materiais com diferentes propriedades. Aqui talvez seja possível ampliar ainda mais a eficiência magnetotérmica destas nanopartículas já que em baixo campo teríamos um sistema que responde bem, e em campos mais altos teríamos perdas histeréticas ainda maiores.

REFERÊNCIAS

- [1] Feynman, 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> >, acessado em 26 de Abril de 2011.
- [2] Chaves, A. Nanociência e nanotecnologia. Disponível em <<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano17.htm> >, acesso em 26 de Abril de 2011.
- [3] Luis Cesar Branquinho, *Estudo da Encapsulação de Nanopartículas Magnéticas em Nanoporos de Alumina*. Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Federal de Goiás, 2010.
- [4] 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. 596-606, 1957.
- [5] Jordan, A.; Scholz, R.; Wust, P.; Fahling, H.; Krause, J.; Wlodarczyk, W.; Sander, B.; Vogl, T.; Felix, R. *Effects of Magnetic Fluid Hyperthermia (MFH) on C3H Mammary Carcinoma in Vivo*. *Int. J. Hyperthermia*, v. 13, p. 587-605, 1997.
- [6] Pappell, S.S.; *Low Viscosity Magnetic Fluid Obtained by the Colloidal Suspension of Magnetic Particles*, US Patent 3,215,572, 1965.
- [7] Rosensweig R. E., *Ferrohydrodynamics*. Mineola: Dover Publications, NY, 1997.
- [8] Andreas Jordan; Regina Scholz; Peter Wust; Horst FaK hling; Roland Felix, *Magnetic fluid hyperthermia (MFH): Cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of*

biocompatible superparamagnetic nanoparticles., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 201, p.413-419, 1999.

[9] Akira Ito; Hiroyuki Honda; Takeshi Kobayashi, *Cancer immunotherapy based on intracellular hyperthermia using magnetite nanoparticles: a novel concept of “heat-controlled necrosis” with heat shock protein expression.*, Cancer Immunol Immunother, v.55, p. 320–328, 2006

[10] E. R. Cintra, F. S. Ferreira, J. L. Santos Junior, J. C. Campello, L. M. Socolovsky¹, E. M. Lima; A. F. Bakuzis, *Nanoparticle agglomerates in magnetoliposomes.*, Nanotechnology v.20, 045103 p. 1-6, 2009.

[11] W. Andra; C.G. d’Ambly; R. Hergt; I. Hilger; W.A. Kaiser; *Temperature distribution as function of time around a small spherical heat source of local magnetic hyperthermia.* Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 194, p.197-203, 1999.

[12] C L Dennis; A J Jackson; J A Borchers; P J Hoopes; R Strawbridge; A R Foreman; J van Lierop; C Grüttner; R Ivkov, *Nearly complete regression of tumors via collective behavior of magnetic nanoparticles in hyperthermia.*, Nanotechnology, 395103 p. 1-7, v. 20, 2009.

[13] M.H.A. Guedes; M.E.A. Guedes; P.C. Morais; M.F. Da Silva; T.S. Santos; J.P. Alves Jr; C.E. Bertelli; R.B. Azevedo; Z.G.M. Lacava, *Proposal of a magnetohyperthermia system: preliminary biological tests.*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v.272–276, p. 2406–2407, 2004.

[14] Aharoni A., *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*, Oxford Science Publications, First Edition, 1996.

[15] Guimarães, A. P. *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*, John Wiley & Sons, Inc. First Edition, 1998.

- [16] Guimarães, A. P., *Nanoscience and Technology Principle of Nanomagnetism*, Springer, 2009.
- [17] Kronmüller, H.; Parkin, S. *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, v. 2, p. 703, New York: Wiley Interscience, 2007.
- [18] W.F.Brown, Jr., *Thermal Fluctuations of a Single Domain Particle*, Physical Review, v. 130, p. 1677-1686, 1963.
- [19] J García-Otero; A.J García-Bastida; J Rivas, *Influence of Temperature on the Coercive Field of Non-Interacting Fine Magnetic Particles.*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 198, p. 377-383, 1998.
- [20] CULLITY B. D., *Introduction to magnetic materials*, Reading: Addison Wesley Publishing Company, 1972.
- [21] R.M. Cornell; U. Schwertmann, *The Iron Oxides Structure Properties Reactions Occurrences and Uses.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Second Edition, 2003.
- [22] Yanqiu Li; Qiang Zhang; Arto V. Nurmikko; Shouheng Sun. *Enhanced Magneto-optical Response in Dumbbell-like Ag-CoFe₂O₄ Nanoparticle Pairs*. Nano Letters, v. 5, n° 9, p. 1689-1692, 2005.
- [23] Kang, Y.; Risbud, S.; Rabolt, J.; Stroeve, P. *Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃ Particles*. Chemical Materials, v. 8, p. 2209-2211, 1996.
- [24] Takafumi Sasaki; Satoshi Ohara; Takashi Naka; Jana Vejpravova; Vladimir Sechovsky; Mitsuo Umetsua; Seiichi Takami; Balachandran Jeyadevan; Tadafumi Adschiri., *Continuous Synthesis of Fine MgFe₂O₄ Nanoparticles by Supercritical Hydrothermal Reaction*. The Journal of Supercritical Fluids, v.53, p. 92-94, 2010.

- [25] Qi Chen; Adam J. Rondinone; Bryan C. Chakoumakos; Z. John Zhang. *Synthesis of Superparamagnetic MgFe₂O₄ Nanoparticles by Coprecipitation*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.194, p. 92-94, 1999.
- [26] R. Arulmurugan; G. Vaidyanathan; S. Sendhilnathan; B. Jeyadevan. *Mn – Zn Ferrite nanoparticles for ferrofluid preparation: Study on thermal – magnetic properties*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 298, p. 83-94, 2006.
- [27] C. Rath; K. K. Sahu; S. Anand; S. K. Date; N. C. Mishra; R. P. Das. *Preparation and characterization of nanosize Mn – Zn ferrite*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 202, p. 77-84, 1999.
- [28] Rui Hao; Ruijun Xing; Zhichuan Xu; Yanlong Hou; Song Gao; Shouheng Sun. *Synthesis, Functionalization, and Biomedical Applications of Multifunctional Magnetic Nanoparticles*. *Advanced Materials*, v. 22, p. 2729-2742, 2010
- [29] Z.G.M. Lacava; R.B. Azevedo; E.V. Martins; L.M. Lacava; M.L.L. Freitas; V.A.P. Garcia; C.A. Rébula; A.P.C. Lemos; M.H. Sousa; F.A. Tourinho; M.F. Da Silva; P.C. Morais, *Biological Effects of Magnetic Fluids: Toxicity Studies*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 201, p. 431-434, 1999.
- [30] Juliano de A. Gomes; Marcelo H. Sousa; Francisco A. Tourinho; Renata Aquino; Geraldo J. da Silva; Jérôme Depeyrot; Emmanuelle Dubois; Régine Perzynski, *Synthesis of Core-Shell Ferrite Nanoparticles for Ferrofluids: Chemical and Magnetic Analysis*, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, p. 6220- 6227, 2008.
- [31] R. Aquino; J. Depeyrot; M. H Sousa; F. A. Tourinho; E. Dubois; R. Perzynski, *Magnetization temperature dependence and freezing of surface spins in magnetic fluids based on ferrite nanoparticles*. *Physical Review B*, v.72, 184435, 2005.

- [32] Patterson, A. *The Scherrer formula for X-Ray particle size determination*. *Physical Review*, v.56, p. 978 -982, 1939.
- [33] Foner S., *The Vibrating sample magnetometer: Experiences of a Volunteer.*, *Journal Applied Physics*, v.79, p. 4740-745, 1996.
- [34] Luiz C. Sampaio; Flávio Garcia; Geraldo R. C. Cernichiaro; Armando Y. Takeuchi. *Técnicas de Magnetometria*. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, n° 3, p. 406 -410, 2000.
- [35] Vonsovitsk, S. V. *Ferromagnetic Resonance*, Pergamon Press Ltda, First Edition, 1966.
- [36] Bertotti G., *Hysteresis in Magnetism for Physicists Material Scientists and Engineers*, Academic Press, 1998.
- [37] Rosensweig R. E., *Heating Magnetic Fluid with Alternating Magnetic Field*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 252, p. 370 -374, 2002.
- [38] J. Carrey; B. Mehdaoui; M. Respaud, *Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: Application to magnetic hyperthermia optimization*. *Journal of Applied Physics*, v. 109, 083921, 2011.
- [39] Pelegrine F.; Pereira A. R.; Araujo M. B.; Tronconi A. L.; Morais P. C.; *Ferromagnetic resonance of ferrite ferrofluids at high microwave power levels.*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 272, p. 2381-2382; 2004
- [40] Vestal C.R.; Zhang Z.J., *Effects of surface coordination chemistry on the magnetic properties of MnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles.*, *Journal of American Chemical Society* v.125, p. 9828-9833, 2003.

[41] Dormann J. L.; DOrazio F.; Lucari F.; Tronc E.; Prene P.; Jolivet J. P.; Fiorani D.; Cherkaoui R.; Nogues M., *Thermal variation of the relaxation time of the magnetic moment of gamma-Fe₂O₃ nanoparticles with interparticle interactions of various strengths.*, *Physical Review B*, v. 53, p. 14291-14297, 1996.

[42] David E. Bordelon; Christine Cornejo; Cordula Grüttner; Fritz Westphal; Theodore L. DeWeese; Robert Ivkov, *Magnetic nanoparticle heating efficiency reveals magneto-structural differences when characterized with wide ranging and high amplitude alternating magnetic fields.* *Journal of Applied Physics*, v. 109, 124904, 2011.

[43] Bakuzis, A. F. *Propriedades Magnéticas e magneto-ópticas de fluidos Magnéticos.* Tese de Doutorado em Física, Universidade de Brasília, 2000.

[44] Carrião, M. S. *Efeito Magnetoforético Aplicado a Separação de Nanopartículas Magnéticas Biocompatíveis.* Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Federal de Goiás, 2011.