



Universidade Federal de Goiás
Instituto de Física

MARCUS VINÍCIUS ARAÚJO

**Síntese, caracterização e
magnetohipertermia de ferritas de
manganês $Mn_{1-X}A_XFe_2O_4$ dopadas
com cobre, magnésio ou cobalto**

Goiânia
2017

**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:

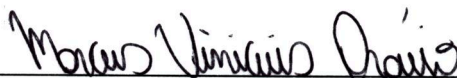
Nome completo do autor: Marcus Vinicius Araújo

Título do trabalho: Síntese, caracterização e magnetohipertermia de ferritas de manganês $Mn_{1-x}AxFe_2O_4$ dopadas com cobre, magnésio ou cobalto

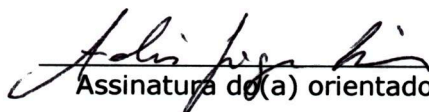
3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento **SIM** **NÃO¹**

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)

Ciente e de acordo:


Assinatura do(a) orientador(a)²

Data: 07 / 07 / 2017

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.

MARCUS VINÍCIUS ARAÚJO

**Síntese, caracterização e
magnetohipertermia de ferritas de
manganês $Mn_{1-X}A_XFe_2O_4$ dopadas
com cobre, magnésio ou cobalto**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Área de pesquisa: Nanomagnetismo

Orientador: Prof. Dr. Andris Figueirôa Bakuzis

Goiânia
2017

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

Vinícius Araújo, Marcus

Síntese, caracterização e magnetohipertermia de ferritas de manganês $Mn(1-X)AXFe_2O_4$ dopadas com cobre, magnésio ou cobalto [manuscrito] / Marcus Vinícius Araújo. - 2017.
xvi, 78 f.

Orientador: Prof. Dr. Andris Figueirôa Bakuzis.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física (IF), Programa de Pós-Graduação em Física, Goiânia, 2017.
Bibliografia.

Inclui abreviaturas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Nanomagnetismo. 2. Nanopartículas Magnéticas. 3. Hipertermia Magnética. I. Figueirôa Bakuzis, Andris, orient. II. Título.



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

Ata Nº 169 de defesa de dissertação de Marcus Vinícius Araújo para obtenção do título de Mestre em Física.

Aos 12 dias do mês de julho de 2017, às 13h00min, no Miniauditório do Instituto de Física, reuniu-se a Banca Examinadora designada pela Coordenadoria do Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, composta pelo Prof. Dr. Andris Figueiroa Bakuzis (orientador – IF/UFG), Prof. Dr. José Antonio Huamaní Coaquira (IF/UnB) e Prof. Dr. Marcus Carrião dos Santos (IF/UFG), para julgar a dissertação de mestrado de Marcus Vinícius Araújo, intitulada: "Síntese, caracterização e magnetohipertermia de ferritas de manganês $Mn_{1-x}A_xFe_2O_4$ dopadas com cobre, magnésio ou cobalto". O Presidente abriu os trabalhos agradecendo a presença dos membros da Banca Examinadora e concedeu a palavra a Marcus Vinícius Araújo, que expôs detalhadamente seu trabalho. Em seguida, os membros da Banca fizeram suas considerações e procederam à arguição do candidato. Concluída essa 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. José Antonio H. Coaquira (IF/UnB)


Aprovado

Prof. Dr. Marcus Carrião dos Santos (IF/UFG)

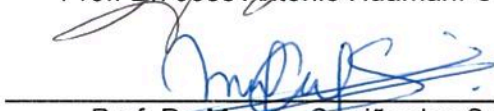
Aprovado

Novamente em sessão aberta, o presidente da Banca anunciou o resultado final do julgamento, declarando o candidato Marcus Vinícius Araújo 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, 12 de julho de 2017.


Prof. Dr. Andris Figueiroa Bakuzis (Orientador)


Prof. Dr. José Antonio Huamaní Coaquira (IF/UnB)


Prof. Dr. Marcus Carrião dos Santos (IF/UFG)

AGRADECIMENTOS

- Aos meus pais, irmãos e familiares por tudo basicamente.
- Ao aluno de doutorado Victor Raul Aquino pelo auxílio e ensino das técnicas de síntese e caracterização das amostras estudadas.
- Aos colegas e amigos do Instituto de Física da UFG pelo convívio e parceria.
- Ao Laboratório de Microscopia do LabMic UFG (Laboratório Microscopia de alta resolução) pelas medidas em Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura.
- À CAPES pelo apoio financeiro através da bolsa de mestrado.
- As agências de fomento CNPq e FAPEG pelo financiamento do trabalho.
- Ao Prof. Dr. Andris Figueirôa Bakuzis pela orientação e tempo dedicado na realização desse trabalho.

RESUMO

Nanopartículas à base de ferrita de Mn , $Mn_{1-X}A_XFe_2O_4$, dopadas com cobre, magnésio ou cobalto ($A = Cu, Mg$ ou Co) foram sintetizadas pelo método hidrotermal sob pressão, com X variando de 0 até 0,5. Posteriormente, fluidos magnéticos estáveis em pH fisiológico foram obtidos recobrando a superfície das nanopartículas com ácido cítrico. A caracterização estrutural por raios-X confirmou a fase cristalina do tipo espinélio. A técnica de espectroscopia de energia dispersiva confirmou o sucesso da síntese de ferrita mista, quanto a sua composição, com um erro de até 10%. Microscopia eletrônica de transmissão revelou formação de nanopartículas esféricas, enquanto medidas de magnetização a temperatura ambiente permitiram uma análise do campo coercitivo (H_c) e da magnetização de saturação (M_s). M_s caiu com aumento de X para amostras dopadas com Cu e Mg , enquanto o oposto foi observado para Co . O H_c cresceu com o aumento de X para todas as amostras. Para as amostras dopadas com Cu e Mg tal efeito é explicado pelo aumento do diâmetro das nanopartículas. No caso das amostras dopadas com Co , o diâmetro caiu com X crescendo, mas H_c aumentou. Neste caso o comportamento do H_c é explicado pela maior contribuição a anisotropia magnética aumentando a proporção de Co na ferrita. A eficiência da hipertermia magnética (EHM) dos fluidos magnéticos, de todas as amostras, foi avaliada numa faixa de amplitude de campo de 50 Oe à 170 Oe para frequências variando entre 110 kHz à 990 kHz . A EHM caiu com X aumentando para $H_0 = 130 Oe$ e $f = 333 kHz$, o que indica, nesta condição experimental, que a ferrita de Mn é a amostra mais eficiente para hipertermia. A maior parte das amostras apresentou um EHM escalando com o quadrado da amplitude de campo magnético, em concordância com o esperado pela Teoria do Regime Linear (TRL). O estudo da EHM em função da frequência (f) revelou que algumas amostras apresentam saturação para $f > 600 kHz$. Os dados experimentais de hipertermia em função da frequência foram ajustados com sucesso, para todas as amostras, usando apenas 2 parâmetros livres relacionados ao tempo de relaxação efetivo (τ_{ef}) e a susceptibilidade de equilíbrio (χ_0). Em particular, para a amostra de ferrita de Mn e $H_0 = 130 Oe$ encontramos $\tau_{ef} = 5,2 \cdot 10^{-7} s$ e $\chi_0 = 0,028$. O valor obtido para τ_{ef} pode ser explicado para uma anisotropia magnética efetiva com $2 \cdot 10^5 erg/cm^3$. Este valor é uma ordem de grandeza maior que o do bulk, e permite estimar uma anisotropia de superfície da ordem de $0,037 erg/cm^2$. Por outro lado, a formação de cadeias lineares, contendo 3 partículas, também é capaz de explicar o aumento da anisotropia. O valor encontrado para χ_0 é menor que aquele estimado para a susceptibilidade de Langevin. Para explicar tal resultado, um novo modelo, válido no regime linear, foi desenvolvido considerando a contribuição de partículas bloqueadas. Neste caso, foi possível estimar, pela análise da EHM em função da frequência, que a fração de partículas contribuindo para a geração de calor sobe de 34,7% em $H_0 = 110 Oe$ para 52,5% em 170 Oe .

ABSTRACT

Nanoparticles based on *Mn*-ferrite, $Mn_{1-X}A_XFe_2O_4$, doped with copper, magnesium and cobalt ($A = Cu, Mg$ ou Co) were synthesized by hydrothermal method under pressure, with X varying from 0 to 0,5. Magnetic fluids stable in physiological conditions were obtained surface-coating the nanoparticle with citric acid. X-ray diffraction confirmed the spinel structure. Energy dispersive spectroscopy (EDS) confirmed the success of the synthesis of the mixed ferrite, where the element composition agreed with the value expected within an error of 10%. Transmission electron microscopy showed spherical-shaped nanoparticles, while magnetization data at room temperature allowed the analysis of the coercivity field (H_c) and the saturation magnetization (M_s). M_s decreased with the increase of X for the *Cu* and *Mg* doped samples, while the opposite effect was observed for *Co* doped nanoparticles. H_c increased the higher the X value for all the samples. The effect on the *Cu* and *Mg*-doped ferrites are explained by the increase in particle size. However, the *Co*-doped samples, showed a diameter increasing the higher X , but H_c also increased. In this case the H_c behavior is explained by the increase concentration of *Co* and its effect on the magnetic anisotropy which increases for higher *Co* content. The magnetic hyperthermia efficiency of the magnetic fluids, for all samples, were investigated in a field amplitude ranging from 50 *Oe* to 170 *Oe* and frequencies from 110 *kHz* up to 990 *kHz*. The hyperthermia efficiency decreased with X increasing, considering the case of 130 *Oe* and 333 *kHz*, which indicates that at this experimental condition undoped *Mn*-ferrite nanoparticles are better for hyperthermia. In most of the samples it was observed that the efficiency scaled with the square of the field amplitude, which is in accordance with Linear Response Theory (LRT). In addition, the hyperthermia frequency dependence study showed a saturation effect, for some samples, at a frequency higher than 600 *kHz*. The experimental data as function of frequency were successfully curve fitted with the LRT model using 2 free parameters related to the effective relaxation time (τ_{ef}) and the equilibrium susceptibility (χ_0). In particular, for the *Mn*-ferrite sample for a field of 130 *Oe* it is found $\tau_{ef} = 5,2 \cdot 10^{-7} s$ and $\chi_0 = 0,028$. The value of τ_{ef} can be explained using an effective magnetic anisotropy value of $2 \cdot 10^5 erg/cm^3$. The value is one order of magnitude higher than the bulk value, and allowed one to estimate the surface anisotropy contribution to in the order of $0,04 erg/cm^2$. On the other hand, a linear chain formation model, for this sample consisted of a trimer (3 nanoparticles), can also explain the increase of the effective anisotropy. Moreover, we found a χ_0 value lower than the estimated Langevin susceptibility. In order to explain this, a new model, valid in the linear regime, was developed considering the contribution from blocked nanoparticles. Indeed, the analysis of hyperthermia data using this model indicates that the contribution to heat generation spans from 34.7% of the nanoparticles for a field of 110 *Oe* up to 52.5% at 170 *Oe*.

LISTA DE FIGURAS

1.1	Campo magnético crítico, segundo o critério de Atkinson, para aplicações biológicas. Tratamento em humanos só pode ocorrer abaixo deste campo. O limite LRT é calculado assumindo $H < 0.02H_K$ para uma partícula de diâmetro de 15 nm, $M_S = 270 \text{ emu/cm}^3$; $K_{ef} = 8 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$, $T = 300 \text{ K}$; $\alpha = 0.05$ e $\rho = 5 \text{ g/cm}^3$. O campo crítico de resposta não-linear (NLRT) corresponde à linha sólida. (Imagem adaptada de [15])	3
2.1	Representação esquemática dos sítios de estrutura do tipo espinélio. (Imagem adaptada de [45])	9
3.1	Dependência da energia com ângulo θ com campo nulo e com campo aplicado na direção $\phi = \pi$. (Imagem adaptada de [44])	20
4.1	Equipamento de difratometria de raios-X instalado na central Analítica do Instituto de Química da UFG.	31
4.2	Microscópio eletrônico de varredura instalado no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic)	33
4.3	Magnetômetro de Amostra Vibrante do laboratório de Magnetometria do Instituto de Física da UFG.	34
4.4	Diagrama esquemático dos componentes do Magnetômetro de Amostra Vibrante. (Imagem adaptada de [45])	35
4.5	Equipamento de Magnetohipertermia instalado no Instituto de Física da UFG. . . .	35
4.6	Diagrama esquemático do equipamento de Magnetohipertermia. (Imagem adaptada de [45])	36
5.1	Difratogramas das amostras à base de ferrita de manganês dopadas com Cobre. . .	38
5.2	Difratogramas das amostras à base de ferrita de manganês dopadas com Magnésio. . .	38
5.3	Difratogramas das amostras à base de ferrita de manganês dopadas com Cobalto. . .	39
5.4	Relação entre o diâmetro do cristalito, obtidos pela técnica de difração de Raios-X em função de X	40
5.5	Imagens da superfície da amostra compactada com os pontos de análise para as amostras $MnFe_2O_4$, $Mn_{0,8}Cu_{0,2}Fe_2O_4$, $Mn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$ e $Mn_{0,8}Co_{0,2}Fe_2O_4$	41

5.6	Espectro de EDS para um dos pontos de análise para as amostras $MnFe_2O_4$, $Mn_{0,8}Cu_{0,2}Fe_2O_4$, $Mn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$ e $Mn_{0,8}Co_{0,2}Fe_2O_4$	42
5.7	Imagem de MET obtida no Laboratório de Microscopia da UFG (Labmic), para a amostra $MnFe_2O_4$. A barra de escala da imagem é de 100 nm.	45
5.8	Imagem de MET obtida no Laboratório de Microscopia da UFG (Labmic), para a amostra $MnFe_2O_4$. A barra de escala da imagem é de 5 nm.	45
5.9	Histograma de distribuição de tamanhos da amostra $MnFe_2O_4$, ajustado pela função lognormal.	46
5.10	Dados da magnetização em função do campo das amostras à base de ferrita de manganês dopada com cobre.	47
5.11	Dados da magnetização em função do campo das amostras à base de ferrita de manganês dopada com magnésio.	47
5.12	Dados da magnetização em função do campo das amostras à base de ferrita de manganês dopada com cobalto.	48
5.13	Dados da magnetização de saturação obtidos pela técnica VSM em função de X	49
5.14	Relação entre o campo coercitivo das amostras obtidos pela técnica VSM em função de X	50
5.15	Comportamento do campo coercitivo com relação ao diâmetro. (Imagem adaptada de [47])	50
5.16	Medidas, em triplicata, de hipertermia em função da frequência para amplitudes de campo de 130 Oe e 170 Oe da amostra $MnFe_2O_4$	51
5.17	Dados da variação da temperatura em função do tempo para a amostra $MnFe_2O_4$	53
5.18	SLP em função de H^2 das amostras à base de ferrita de manganês dopadas com Cobre.	54
5.20	SLP em função de H^2 das amostras à base de ferrita de manganês dopadas com Cobalto.	54
5.19	SLP em função de H^2 das amostras à base de ferrita de manganês dopadas com Magnésio.	55
5.21	SLP em função de X para uma amplitude de campo de 170 Oe e frequência de 333 kHz	55
5.22	SLP em função da frequência das amostras à base de ferrita de manganês dopadas com Cobre.	57
5.23	SLP em função da frequência das amostras à base de ferrita de manganês dopadas com Magnésio.	57
5.24	SLP em função da frequência das amostras à base de ferrita de manganês dopadas com Cobalto.	58
6.1	Ajustes não-lineares dos dados do SLP em função da frequência das amostras à base de ferrita de manganês dopadas com Cobre.	60

6.2	Ajustes não-lineares dos dados do SLP em função da frequência das amostras à base de ferrita de manganês dopadas com Magnésio.	60
6.3	Ajustes não-lineares dos dados do SLP em função da frequência das amostras à base de ferrita de manganês dopadas com Cobalto.	61
6.4	Aumento da anisotropia efetiva por contribuição do número de partículas na cadeia e o esperado para a anisotropia obtida pelos parâmetros experimentais para a amostra $MnFe_2O_4$	64
6.5	Diâmetro superparamagnético em função da frequência.	66
6.6	Diagrama ilustrando a região de partículas superparamagnéticas e bloqueadas na distribuição de tamanhos da amostra $MnFe_2O_4$	66
6.7	Fração de partículas que contribuem para a geração de calor em função do campo para a amostra $MnFe_2O_4$	68

LISTA DE TABELAS

2.1	Classificação das ferritas quanto ao tipo e parâmetro de inversão.	9
5.1	Diâmetro do cristalito das amostras, obtidos por meio da relação de Scherrer. . . .	39
5.2	Resultados de EDS para a amostra $MnFe_2O_4$	43
5.3	Resultados de EDS para a amostra $Mn_{0,8}Cu_{0,2}Fe_2O_4$	43
5.4	Resultados de EDS para a amostra $Mn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$	43
5.5	Resultados de EDS para a amostra $Mn_{0,8}Co_{0,2}Fe_2O_4$	44
5.6	Comparação entre as porcentagens dos átomos obtidos por EDS e o cálculo teórico químico da síntese.	44
5.7	Magnetização de saturação e campo coercitivo das amostras, obtidos por meio da técnica VSM.	49
5.8	Valores de medidas, em triplicata, de hipertermia em função da frequência para amplitudes de campo de 130 Oe e 170 Oe da amostra $MnFe_2O_4$	52
6.1	Parâmetros obtidos por meio do ajuste dos dados do SLP em função da frequência para $H = 110$ Oe. Além disso é estimado teoricamente os valores de τ_N , τ_B , τ_{ef} e χ_L	62
6.2	Parâmetros obtidos por meio do ajuste dos dados do SLP em função da frequência e estimados teoricamente para a amostra $MnFe_2O_4$ em três amplitudes de campo distintas.	63
6.3	Parâmetros obtidos por meio do ajuste dos dados do SLP em função da frequência e estimados teoricamente para a amostra $MnFe_2O_4$ em três amplitudes de campo distintas.	68

LISTA DE ABREVIATURAS

α	Fator de amortecimento
χ''	Componente imaginária da susceptibilidade
χ'	Componente real da susceptibilidade
χ_0	Susceptibilidade de equilíbrio
χ_L	Susceptibilidade de Langevin
δD	Desvio padrão do diâmetro
σ	Anisotropia adimensional
σ_D	Dispersão do diâmetro
τ_B	Tempo de relaxação de Browniano
τ_{ef}	Tempo de relaxação efetivo
τ_N	Tempo de relaxação de Néel
D_0	Diâmetro mediano
D_m	Diâmetro médio
D_{sp}	Diâmetro superparamagnético
K_{dip}	Anisotropia uniaxial resultante da interação dipolar entre partículas
K_{ef}	Anisotropia efetiva
K_{int}	Anisotropia intrínseca da partícula
K_s	Anisotropia de superfície
M_S	Magnetização de saturação
V_{sp}	Volume superparamagnético

DRX Difração de Raios-X

EDS "Energy Dispersive Spectroscopy", em português Espectroscopia por Energia Dispersiva

MET Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

SLP "Specific Loss Power", em português Perda Específica de Potência

TRL Teoria do Regime Linear

TRNL Teoria do Regime Não-Linear

VSM "Vibrating Sample Magnetometry", em português Magnetometria de Amostra Vibrante

SUMÁRIO

Capítulo 1: Introdução	1
Capítulo 2: Fluidos Magnéticos	5
2.1 Estabilidade	5
2.2 Métodos de Síntese	7
2.2.1 Síntese da ferrita $Mn_{1-x}Y_xFe_2O_4$	7
2.2.2 Camada de cobertura	8
2.3 Ferritas	8
Capítulo 3: Revisão Teórica	11
3.1 Superparamagnetismo	11
3.1.1 Diâmetro Superparamagnético	13
3.2 Susceptibilidade de Bloqueio	16
3.2.1 Susceptibilidade DC	16
3.2.2 Susceptibilidade AC	18
3.3 Teorema de Poynting	22
3.4 Magnetohipertermia-Regime Linear	26
Capítulo 4: Técnicas Experimentais	31
4.1 Difração de Raio-X - DRX	31
4.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva- EDS	32
4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET	33
4.4 Magnetometria de Amostra Vibrante - VSM	34
4.5 Magnetohipertermia	35
Capítulo 5: Resultados Experimentais	37
5.1 Síntese e Caracterização Estrutural	37
5.2 Composição Química - EDS	40
5.3 Caracterização Morfológica - MET	45
5.4 Caracterização Magnética - VSM	46
5.5 Medidas de Hipertermia	51
5.5.1 Definição do erro de medida	51

5.5.2	Medidas de Hipertermia	52
Capítulo 6:	Discussão dos Resultados	59
Capítulo 7:	Conclusões e Perspectivas	71

INTRODUÇÃO

O câncer é uma das principais causas de morte em escala global. Segundo a Organização Mundial de Saúde (WHO), em uma estimativa de 2012 aproximadamente 14.1 milhões de pessoas foram diagnosticadas com câncer em todo o mundo com mais de 8.2 milhões de mortes pela doença [1]. O câncer é o nome referente ao conjunto de mais de 100 doenças que correspondem ao crescimento desordenado de células. Multiplicando-se rapidamente, essas células determinam a formação de tumores ou neoplasias, podendo se espalhar para outras regiões do corpo o que denomina a metástase [2].

Existem vários tipos de tratamento do câncer. Os tratamentos mais comuns são a cirurgia, a quimioterapia, a radioterapia, imunoterapia e hormonoterapia [2]. O tipo de tratamento adequado varia de acordo com tipo de câncer e seu estado de desenvolvimento. A cirurgia consiste na remoção do tumor, onde na maioria dos casos só é possível quando o diagnóstico é realizado antes da ocorrência de metástase e caso esteja em uma região propícia do corpo. A radioterapia utiliza-se de uma dose calculada de radiação ionizante para destruir as células tumorais que pode ocorrer por meio da inativação dos processos vitais da célula impossibilitando sua reprodução. A quimioterapia se utiliza de compostos químicos (quimioterápicos) que afetam a função e a proliferação tanto das células normais como das neoplásicas, e normalmente são administrados por via oral, venosa ou arterial. E a imunoterapia e hormonoterapia consistem na estimulação do sistema imunológico e endócrino, respectivamente, visando a redução das atividades vitais das células tumorais.

No entanto, os tratamentos disponíveis possuem diversos efeitos colaterais que limitam sua eficiência e em casos específicos podem ocorrer o surgimento de novos processos neoplásicos. Por isso, vê-se a necessidade do aperfeiçoamento das técnicas de tratamento existentes, assim como, o surgimento de novas terapias contra o câncer. Nesse contexto, a hipertermia é uma técnica relativamente nova que possui resultados promissores para tratamento clínico em neoplasias. A hipertermia é a entrega de calor em alvos específicos do corpo, podendo ser obtida de diversas maneiras, como: ultrassom de alta intensidade [3], antena de micro-ondas [4], indução eletromagnética de correntes parasitas por materiais ferromagnéticos, hipertermia plasmônica [5] e a hipertermia

magnética [6, 7]. Este trabalho tem como foco a hipertermia magnética, que consiste na produção de calor por meio de nanopartículas magnéticas via interação de seus momentos magnéticos com um campo magnético alternado.

O primeiro trabalho de hipertermia magnética foi realizado por Gilchrist *et al.* [8] em 1957 no Luke's Hospital, Chicago no EUA. O grupo utilizou nanopartículas de óxido de ferro ($\gamma - Fe_2O_3$) com diâmetro menores que $1\mu m$ para hipertermia em nódulos linfáticos de cães post mortem. O objetivo dos pesquisadores era a utilização da hipertermia no tratamento de metástases que se alojam nos nódulos linfáticos. Devido a várias dificuldades na aplicação da técnica de hipertermia magnética, estudos posteriores em magnetohipertermia só foram publicados mais de 20 anos depois. Em 2001 o primeiro sistema de terapia utilizando a hipertermia magnética para aplicação clínica foi apresentado por Jordan *et al.* [9]. O estudo tinha como alvo específico o tratamento de glioblastoma e carcinoma de próstata. Os primeiros resultados clínicos em humanos utilizando hipertermia magnética foi publicado em 2007 por Maier-Hauff *et al.* [10], onde quatorze pacientes com glioblastoma multiforme foram avaliados quanto a viabilidade e tolerabilidade à terapia térmica utilizando nanopartículas magnéticas juntamente com a radioterapia. Os pesquisadores utilizaram nanopartículas de óxido de ferro recobertas com aminosilana e diâmetro de 15 nm . Uma segunda fase desse estudo clínico foi publicada em 2011 por Maier-Hauff *et al.* [11] em que 66 pacientes com glioblastoma multiforme foram tratados com termoterapia e braquiterapia (tipo de radioterapia aonde sementes radioativas são inseridas no paciente). Nesse estudo foi demonstrado um aumento na sobrevida dos pacientes tratados para este tipo de tumor. Os resultados levaram a aprovação na Europa para uso em humanos no tratamento de tumores do cérebro usando esta tecnologia.

A terapia de neoplasias por hipertermia magnética depende basicamente de alguns fatores importantes, são eles: a vetorização, diagnóstico e tratamento. A vetorização, em geral, é feita pela injeção intra-tumoral das nanopartículas magnéticas. O diagnóstico utiliza-se de técnicas de imagiamento como a ressonância magnética nuclear, onde as nanopartículas magnéticas podem ser utilizadas como agentes de contraste. E o tratamento, onde a técnica de hipertermia magnética é aplicada para a entrega de calor na região tumoral. A eficiência na entrega de calor depende fundamentalmente de características das nanopartículas magnéticas. Ou seja, é necessário que se tenha um fluido magnético que entregue a quantidade de calor suficiente para atingir a temperatura necessária para o tratamento de neoplasias, em regime de baixo campo e frequência minimizando assim efeitos nocivos ao paciente. A temperatura utilizada no tratamento de neoplasias, em geral, refere-se a temperaturas entre $40 - 43^\circ C$ [12], onde os efeitos causados pela hipertermia estão relacionados a uma combinação da temperatura e o tempo de exposição que é chamada de dose térmica. Estudos mostram que a hipertermia pode atuar em sinergia com a radioterapia e quimioterapia aumentando a eficiência

dessas modalidades de tratamento [13]. E ainda, estudos tem sido realizados visando a utilização de hipertermia localizada para a ativação de respostas anti-tumorais pelo sistema imunológico [14].

A importância de que a entrega de calor seja feita em regime de baixo campo vem do fato de que, acima de uma amplitude de campo crítico pode-se induzir correntes (chamadas correntes de Foucault, ainda a ser mencionada nesse trabalho) que danifica o tecido saudável no corpo do paciente. A Figura (1.1) mostra um gráfico da amplitude de campo magnético em função da frequência, onde a parte sombreada refere-se a região de campo onde aplicações biológicas não oferecem riscos, a qual foi calculada de acordo com o critério de Atkinson [15]. Esse gráfico é adaptado de um dos trabalhos do nosso grupo de Nanomagnetismo do Instituto de Física da UFG e mostra também a região limite da teoria do regime linear (TRL) e a teoria do regime não-linear (TRNL).

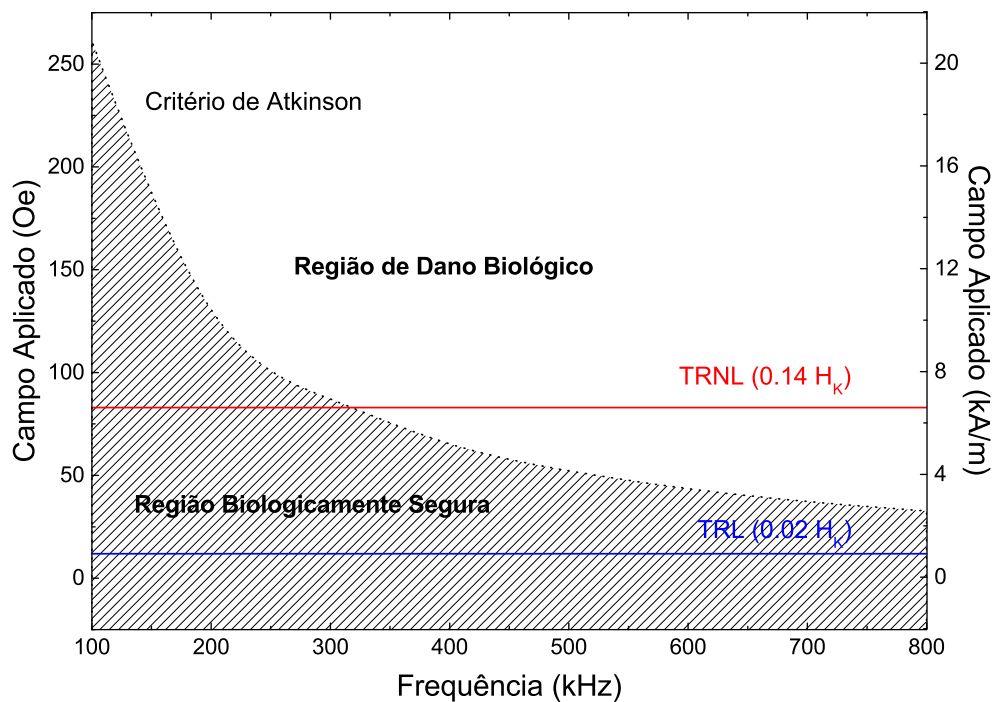


Figura 1.1: Campo magnético crítico, segundo o critério de Atkinson, para aplicações biológicas. Tratamento em humanos só pode ocorrer abaixo deste campo. O limite LRT é calculado assumindo $H < 0.02H_K$ para uma partícula de diâmetro de 15 nm, $M_S = 270 \text{ emu/cm}^3$; $K_{ef} = 8 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$, $T = 300 \text{ K}$; $\alpha = 0.05$ e $\rho = 5 \text{ g/cm}^3$. O campo crítico de resposta não-linear (NLRT) corresponde à linha sólida. (Imagem adaptada de [15])

O fluido magnético atualmente sendo utilizado pelo nosso grupo de pesquisa consiste em fluido magnético à base de nanopartículas de ferrita de manganês. Inclusive trabalhos importantes *in-vivo* foram desenvolvidos por nosso grupo [16] [17] utilizando fluido magnético à base de nanopartículas de ferrita de manganês. No entanto, sabe-se que a exposição crônica ao manganês pode causar uma condição tóxica chamada de manganismo, ligado a uma série de sintomas neurológicos. Assim, visando conseguir um

fluido magnético que possui o mínimo possível de manganês sem que se perca eficiência em magnetohipertermia, a primeira parte desse trabalho será analisar a eficiência em hipertermia quando se dopa a ferrita de manganês com cobre, magnésio ou cobalto. A escolha do elemento cobre como dopante se deve a um resultado do grupo realizado por Verde *et al.* [18], publicado em 2012, onde a eficiência em hipertermia da ferrita de cobre quando em regime de baixo campo se mostra superior comparada a maghemita e ferritas de zinco, níquel e cobalto. Já a ferrita de cobalto é conhecida por aumentar o valor da anisotropia magnética e por possuir alta magnetização. Este último parâmetro aumenta o valor da susceptibilidade de equilíbrio e portanto espera-se que a eficiência magneto-térmica seja aumentada. No entanto, como também haverá um aumento da anisotropia a fração de partículas bloqueadas em regime de alto campo pode ser afetada. A influencia destes parâmetros será investigada na dissertação. Adicionalmente, a segunda parte do trabalho será apresentar um modelo teórico dentro do regime linear que considera a contribuição de partículas bloqueadas e a formação de agregados.

No próximo capítulo, será discutido as propriedades de um fluido magnético e quais interações são relevantes para garantir a estabilidade do mesmo, o processo de síntese utilizado neste trabalho e ainda um breve estudo da estrutura cristalina da ferrita. No capítulo 3 será apresentado uma revisão da literatura dos fundamentos teóricos dos mecanismos de geração de calor, com ênfase na teoria do regime linear. O capítulo 4 apresenta a metodologia experimental utilizada na caracterização das amostras e hipertermia magnética. No capítulo 5 será apresentado a caracterização das amostras de fluidos magnéticos quanto a sua estrutura cristalina, morfologia das nanopartículas, magnetização e as medidas em hipertermia. No capítulo 6 será proposto um modelo dentro do regime linear onde se considera a contribuição das partículas bloqueadas, e ainda, a consequência da formação de agregados à eficiência da hipertermia magnética, visando explicar qualitativamente os resultados experimentais. E por fim, no capítulo 7, as conclusões e perspectivas do trabalho.

FLUIDOS MAGNÉTICOS

Fluidos magnéticos são suspensões coloidais estáveis de nanopartículas magnéticas em um líquido carreador. Em geral, estas nanopartículas possuem diâmetro entre 1 e 100nm e consistem de monodomínios magnéticos.

Historicamente, a síntese e os estudos das propriedades dos fluidos magnéticos iniciaram na década de 60. O primeiro fluido magnético ultraestável foi obtido por Papell em 1965 na Agência Espacial Norte Americana (NASA) com o objetivo de ser utilizado como propulsor em condições de gravidade zero [19]. Posteriormente, já na década de 90 tais materiais começaram a ser produzidos visando seu potencial biomédico.

2.1 Estabilidade

A estabilidade do fluido magnético está associada a quatro forças interpartículas: interação de van der Waals, interação dipolar magnética, repulsão estérica e repulsão eletrostática [20][21].

A interação de van der Waals entre duas partículas esféricas idênticas é descrita pelo potencial

$$E_v = -\frac{A}{6} \left(\frac{2}{l^2 + 4l} + \frac{2}{(l + 2)^2} + \ln \frac{l^2 + 4l}{(l + 2)^2} \right) \quad (2.1)$$

onde $l = 2(r_s/d + 1)$ sendo r_s a distância entre as superfícies das partículas e d o diâmetro de cada partícula. O chamado coeficiente de Hamaker (A) depende das propriedades da partícula e do solvente no qual está suspensa e é dado por [22]

$$A = \frac{3}{4} k_B T \left(\frac{\epsilon_p - \epsilon_s}{\epsilon_p + \epsilon_s} \right)^2 + \frac{3h\nu_c (n_p^2 - n_s^2)^2}{16\sqrt{2} (n_p^2 - n_s^2)^{2/3}} \quad (2.2)$$

em que ϵ_p é a constante dielétrica da partícula, ϵ_s a constante dielétrica do solvente, h a constante de Plank, ν_c a frequência característica de absorção, n_p o índice de refração da partícula e n_s o índice de refração do solvente.

A interação dipolar magnética possui uma dependência com a distância e a orientação dos momentos magnéticos da partícula e é dada por

$$E_d = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r})}{r^5} \right) \quad (2.3)$$

onde o módulo do momento magnético de uma nanopartícula é $\mu = \pi M_s d^3/6$, com M_s a magnetização de saturação da amostra, e μ_0 a permeabilidade magnética do meio.

Notando que essas interações possuem caráter atrativos resultando na possibilidade da formação de agregados, vê-se necessário o uso de forças repulsivas, que se dá por meio do recobrimento da superfície das nanopartículas, de modo a manter a estabilidade do fluido magnético. Isto pode ser feito por meio da repulsão estérica, da repulsão eletrostática ou até mesmo uma combinação de ambas.

A repulsão estérica entre duas partículas esféricas idênticas é dada por [23]

$$\frac{E_R}{k_B T} = \frac{\pi d^2 N}{2} \left[2 - \frac{(l+2)}{t} \ln \left(\frac{1+t}{1+l/2} \right) - \frac{l}{t} \right], \quad \text{para } r_s \leq 2\delta \quad (2.4)$$

e

$$\frac{E_R}{k_B T} = 0 \quad \text{para } r_s > 2\delta \quad (2.5)$$

onde $l = 2r_s/d$ e $t = 2\delta/d$, em que δ é a espessura da camada de cobertura. Na Equação (2.4), N é o número de moléculas absorvidas por unidade de área na superfície da nanopartícula também denominado de “grafting”. Os fluidos magnéticos que utilizam a repulsão estérica para manter sua estabilidade são chamados, em geral, de fluidos surfactados e são estáveis em meio apolar.

A repulsão eletrostática ocorre devido a interação entre camadas superficiais de cargas que se formam em torno da superfície da nanopartícula. A interação eletrostática entre duas partículas idênticas pode ser dada como [21]

$$E_e = 4\varepsilon d^2 \left(\frac{k_B T}{q} \gamma \right)^2 \frac{e^{-\kappa(r-d)}}{r} \quad (2.6)$$

onde

$$\gamma = \tanh \left(\frac{q\psi_s}{4k_B T} \right) \quad (2.7)$$

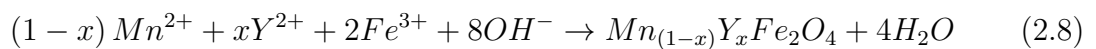
em que ε , q , κ e ψ_s é a permissividade do líquido carreador, a carga do contra-íon da dupla camada elétrica, o inverso do raio de Debye e o potencial de Stern, respectivamente.

2.2 Métodos de Síntese

Existem diversos métodos de preparação de fluidos magnéticos com nanopartículas à base de ferritas, como a moagem mecânica [24], método do sol-gel [25], combustão [26], coprecipitação [27], entre outros. No entanto, para este trabalho, os fluidos utilizados foram sintetizados pelo método hidrotermal. O método de síntese hidrotermal é um processo em que se utiliza reações com uma única fase ou fase heterogênea em meio aquoso a temperatura elevada ($T > 25^{\circ}\text{C}$) e pressão ($P > 100\text{kPa}$) para cristalizar materiais diretamente da solução. Os limites da síntese hidrotermal estendem-se a mais de 1000°C e 500MPa de pressão [28]. Em comparação com outros métodos, o método de síntese hidrotermal se mostra o mais promissor devido sua simplicidade, produtividade e controle de vários fatores como tamanho, morfologia, composição e cristalinidade alterando as condições experimentais (temperatura, tempo, reagentes e velocidade de agitação) [29].

2.2.1 Síntese da ferrita $Mn_{1-x}Y_xFe_2O_4$

A formação da ferrita segue a seguinte equação de reação



A partir da estequiometria da reação foram calculadas as massas dos reagentes a serem utilizados na síntese. O meio utilizado foi a metilamina (CH_3NH_2), para a síntese foram diluídos 1 ml de CH_3NH_2 em 40 ml de água destilada. Os íons Mn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} e Fe^{3+} foram fornecidos respectivamente por soluções de 0,5 mol/L de cloreto de manganês tetrahidratado ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$), cloreto de cobre tetrahidratado ($CuCl_2 \cdot 4H_2O$), cloreto de magnésio tetrahidratado ($MgCl_2 \cdot 4H_2O$), cloreto de cobalto tetrahidratado ($CoCl_2 \cdot 4H_2O$) e 1 mol/L de cloreto férrico hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$). 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. O mesmo procedimento foi realizado para as soluções de Cu^{2+} , Mg^{2+} e Co^{2+} com suas respectivas massas. Já para a solução de Fe^{3+} foi utilizado 270,30 g de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ diluída em 50 ml de HCl e depois essa solução foi diluída em 950 ml de água destilada. Após preparadas as soluções de Mn , Cu , Mg , Co e Fe , foram utilizados 10 ml da solução de Fe e 5 ml no total da solução de Mn e Cu , Mg ou Co , calculados de acordo com a porcentagem de dopagem, em seguida essas soluções foram misturadas. Então a solução de CH_3NH_2 é despejada sobre a mesma, formando um precipitado de cor escura, e assim a solução final é mantida sob agitação controlada durante dez minutos. Após a agitação, a solução é colocada em um recipiente de teflon forrada com um autoclave de aço inoxidável com um grau de preenchimento de 20%. O autoclave é então colocado na estufa a uma temperatura de 160°C durante 4h. Passado o

tempo de reação as nanopartículas são separadas magneticamente, e então, lavadas três vezes com água destilada. Após essa etapa o fluido está preparado para receber a camada de cobertura.

2.2.2 Camada de cobertura

Para recobrir o fluido magnético foi utilizado o citrato de sódio ($Na_3C_6H_5O_7$). Primeiramente as nanopartículas são diluídas em água destilada. Em seguida o citrato de sódio é adicionado em uma proporção de 1 mol de citrato de sódio para 10 mols de Fe presente na amostra, que resulta em uma solução turva e amarronzada. Após adicionado o citrato de sódio a amostra é aquecida até $80\text{ }^\circ C$ e mantida sob agitação durante dez minutos. A amostra é então esfriada à temperatura ambiente e separada magneticamente. O sobrenadante é descartado e a amostra é lavada três vezes com acetona. Após a acetona evaporar-se totalmente, acrescenta-se uma pequena quantidade de água destilada e o fluido magnético está pronto.

2.3 Ferritas

As ferritas são óxidos duplos de ferro e outro elemento classificados como materiais ferrimagnéticos e, em geral, seus sítios magnéticos (octaédrico e tetraédrico no caso da ferrita do tipo espinélio cúbico) se organizam de forma ferrimagnética, ou seja de maneira anti-paralela. A magnetização do material está relacionada a diferença de magnetização entre os sítios, aonde sua magnetização espontânea desaparece acima de uma certa temperatura T_c , chamada temperatura de Curie, da qual passam a exibir comportamento paramagnético. A estrutura cristalina das ferritas magnéticas se dividem principalmente em dois grupos: Cúbica que possuem uma fórmula geral $MO \cdot Fe_2O_3$, onde M é íon metálico divalente, como Mn , Ni , Fe , Co , ou Mg . E hexagonal, onde pertencente a esse grupo pode-se citar a ferrita de bário $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ e a ferrita de estrôncio $SrO \cdot 6Fe_2O_3$ [30].

As ferritas cúbicas possuem estrutura cristalina do tipo espinélio. A fórmula geral de uma estrutura espinélio ideal é $(A)[B]_2O_4$ com célula unitária possuindo 8 moléculas com essa fórmula, totalizando 56 íons por célula unitária. A rede de Bravais da sua célula unitária é a cúbica de face centrada (CFC), que é constituído ainda por dois diferentes sítios como mostrado na Figura (2.1). Um chamado de sítio tetraédrico ou sítio (A) , pois nele o cátion está localizado no centro de um tetraedro cujos vértices são ocupados por íons de oxigênio. E outro, chamado sítio octaédrico ou sítio $[B]$, pois nele os íons de oxigênio envolvem o cátion ocupando os vértices de um octaedro [30][31].

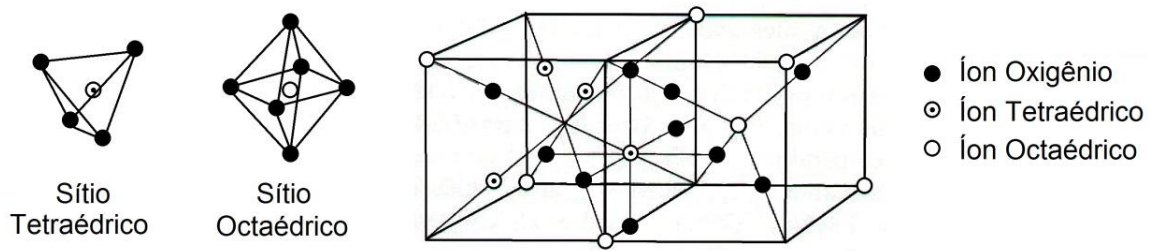


Figura 2.1: Representação esquemática dos sítios de estrutura do tipo espinélio. (Imagem adaptada de [45])

De acordo com a distribuição de cátions nos sítios disponíveis, a estrutura espinélio pode ser classificada como: espinélio normal - $(X^{2+})[Y^{3+}Y^{3+}]O_4$ e espinélio inverso - $(Y^{3+})[X^{2+}Y^{3+}]O_4$. Na estrutura espinélio normal os 8 cátions divalentes X^{2+} ocupam os 8 sítios tetraédricos e os cátions os 16 sítios octaédricos, dessa forma tem-se uma célula unitária de fórmula $(X_8^{2+})[Y_8^{3+}Y_8^{3+}]O_{32}$. Já na estrutura espinélio inverso 8 dos 16 cátions trivalentes Y^{3+} ocupam 8 sítios tetraédricos e os restantes 8 cátions trivalentes Y^{3+} e 8 cátions divalentes X^{2+} ocupam os sítios octaédricos, com uma célula unitária de fórmula $(Y_8^{3+})[X_8^{2+}Y_8^{3+}]O_{32}$. Em alguns casos, os cátions divalentes podem ocupar tanto sítios tetraédricos quanto octaédricos, quando isso ocorre a estrutura da ferrita é classificada como espinélio misto. A Tabela (2.1) apresenta a classificação quanto ao tipo e parâmetro de inversão para algumas ferritas.

Fórmula geral	Tipo	Sítio tetraédrico	Sítio octaédrico	Momento líquido (μ_B /molécula)
$ZnO \cdot Fe_2O_3$	Normal	Zn^{2+} 0	Fe^{3+} Fe^{3+} \uparrow 5 5 \downarrow	0
$CuO \cdot Fe_2O_3$	Inversa	Fe^{3+} \uparrow 5	Cu^{2+} Fe^{3+} \downarrow 1 5 \downarrow	1
$MgO \cdot Fe_2O_3$	Mista	Mg^{2+} Fe^{3+} $0,1 \times 0$ $0,9 \times 5$ \uparrow	Mg^{2+} Fe^{3+} $0,9 \times 0$ $1,1 \times 5$ \downarrow	1
$NiO \cdot Fe_2O_3$	Inversa	Fe^{3+} \uparrow 5	Ni^{2+} Fe^{3+} \downarrow 2 5 \downarrow	2
$CoO \cdot Fe_2O_3$	Inversa	Fe^{3+} \uparrow 5	Co^{2+} Fe^{3+} \downarrow 3 5 \downarrow	3
$FeO \cdot Fe_2O_3$	Inversa	Fe^{3+} \uparrow 5	Fe^{2+} Fe^{3+} \downarrow 4 5 \downarrow	4
$MnO \cdot Fe_2O_3$	Mista	Mn^{2+} Fe^{3+} \uparrow $0,8 \times 5$ $0,2 \times 5$ \uparrow	Mn^{2+} Fe^{3+} \downarrow $0,2 \times 5$ $1,8 \times 5$ \downarrow	5

Table 2.1: Classificação das ferritas quanto ao tipo e parâmetro de inversão.

A magnetização de saturação de uma ferrita a $0K$ pode ser calculada sabendo a o momento magnético de cada íon, a distribuição dos íons entre os sítios (A) e [B], e o fato que a interação de exchange entre os sítios (A) e [B] é negativa [30].

REVISÃO TEÓRICA

3.1 Superparamagnetismo

O superparamagnetismo é um fenômeno observado em nanopartículas magnéticas como consequência de sua baixa dimensionalidade e flutuação térmica. O mesmo possui características como ausência de campo coercitivo e magnetização com ordem de grandeza centenas de vezes maior que as observadas em materiais paramagnéticos comuns. A ausência de coercividade ocorre quando usamos técnicas aonde o tempo de medida t_m é muito maior do que o tempo de relaxação do momento das nanopartículas. Consequentemente, na ausência de campo, a média da magnetização é nula. Por outro lado, quando $t_m < \tau$ a magnetização espontânea da partícula pode ser verificada experimentalmente, sendo este caso chamado de configuração bloqueada [21]. Esse fenômeno é observado em partículas monodomínio. Em que, uma partícula monodomínio, ou seja, uma partícula que possui apenas um domínio magnético é obtida quando se reduz seu tamanho abaixo de um diâmetro crítico dado pela equação [32]:

$$D_c = \frac{72\sqrt{AK_{ef}}}{\mu_0 M_S^2} \quad (3.1)$$

onde A é uma constante relacionada a integral de troca, K_{ef} é a constante de anisotropia efetiva e M_S é a magnetização de saturação.

Considerando que os momentos magnéticos atômicos no interior da partícula se movam coerentemente, devido a semelhança do superparamagnetismo com a paramagnetismo, pode-se utilizar um modelo semi-clássico do paramagnetismo. Seja os momentos de dipolo magnético $\vec{\mu}$ em um ângulo entre $\theta + d\theta$, na presença de um campo magnético \vec{B} orientado em z , temos

$$E = -\mu B \cos\theta \quad (3.2)$$

$$\mu_z = \mu \cos\theta \quad (3.3)$$

onde E é a energia Zeeman e θ é o ângulo entre o momento magnético e o campo magnético. Se todos os ângulos θ são encontrados com a mesma probabilidade $p(\theta) d\theta$ a fração dos valores dos momentos magnéticos entre $\theta + d\theta$ é proporcional a área do anel de uma esfera unitária $2\pi \sin\theta d\theta$, ou seja

$$\frac{2\pi \sin\theta d\theta}{4\pi} = \frac{1}{2} \sin\theta d\theta. \quad (3.4)$$

A probabilidade $p(\theta)d\theta$ é o produto do fator geométrico e o fator de Boltzmann:

$$p(\theta)d\theta = \frac{1}{2} \sin\theta e^{-E/k_B T} d\theta = \frac{1}{2} \sin\theta e^{B\mu \cos\theta/k_B T} d\theta \quad (3.5)$$

Assim, o momento magnético médio ao longo de \vec{B} é

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\int \mu_z p(\theta) d\theta}{\int p(\theta) d\theta} = \frac{\int_0^\pi \mu \cos\theta \frac{1}{2} \sin\theta e^{B\mu \cos\theta/k_B T} d\theta}{\int_0^\pi \frac{1}{2} \sin\theta e^{B\mu \cos\theta/k_B T} d\theta} \quad (3.6)$$

fazendo a substituição de variáveis $y = \mu B/k_B T$ e $x = \cos\theta$, encontra-se

$$\langle \mu_z \rangle = \mu \frac{\int_{-1}^1 x e^{xy} dx}{\int_{-1}^1 dx} \quad (3.7)$$

e, integrando Equação (3.7) e utilizando a relação do arco hiperbólico $e^a - e^{-a} = 2 \sinh(a)$, tem-se

$$\frac{\langle \mu_z \rangle}{\mu} = \frac{e^y + e^{-y}}{e^y - e^{-y}} - \frac{1}{y} = \coth(y) - \frac{1}{y} \equiv L(y) \quad (3.8)$$

onde $L(y) = \coth(y) - 1/y$ é chamada de função de Langevin. A magnetização é dada por $M = n \langle \mu_z \rangle$, onde n é o número de momentos magnéticos por unidade de volume, e a magnetização de saturação é obtida quando todos os momentos magnéticos estão paralelos entre si, ou seja, $M_S = n\mu$. Assim, obtém-se que

$$\frac{M}{M_S} = \frac{\langle \mu_z \rangle}{\mu} = L(y) \quad (3.9)$$

que é a magnetização para o modelo superparamagnético. A magnetização do fluido M_{fluido} , pode ser calculada:

$$M_{fluido} = \frac{N}{V_{fluido}} \mu L(y). \quad (3.10)$$

onde N é o número de partículas na amostra.

Multiplicando e dividindo o lado direito da Equação (3.10) pelo volume da nanopartícula V_p , temos

$$M_{fluido} = \frac{NV_p}{V_{fluido}} \frac{\mu}{V_p} L(y) = \phi M_p L(y) \quad (3.11)$$

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

3.1.1 Diâmetro Superparamagnético

Partículas em uma configuração monodomínio, todos os spins dos átomos que constituem a partícula têm o mesmo alinhamento magnético. Nessa configuração, uma pequena flutuação térmica pode ser suficiente para alterar a direção de sua orientação, que significa que a energia térmica fornecida é da ordem da energia de anisotropia da partícula. A energia de anisotropia uniaxial é dada por [32].

$$E = K_{ef} V \sin^2 \theta \quad (3.12)$$

onde V é o volume da partícula, θ o ângulo entre o eixo de anisotropia e a magnetização da partícula e K_{ef} a constante de anisotropia. Essa energia está ligada a vários fatores estruturais e geométricos do material e define o eixo cujo o campo necessário para a orientar o momento magnético da partícula é menos intenso, chamado eixo de fácil magnetização. Como dito anteriormente, esse regime caracteriza-se pela ausência de coercividade, presente em materiais ferromagnético e ferrimagnéticos. Seu comportamento então se assemelha aos materiais paramagnéticos em que os momentos magnéticos se alinham de acordo com a direção do campo magnético aplicado. Por outro lado, diferentemente da fase paramagnética, os spins dentro da nanopartícula ainda apresentam-se acoplados (ferro)ferrimagneticamente, ou seja há correlação de longo alcance entre os spins.

O tempo necessário para a mudança de orientação, chamado de tempo de relaxação de Néel-Brown, é dado por [33]:

$$\tau_N = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \tau_0 \sigma^{-\frac{1}{2}} e^{\sigma} \quad (3.13)$$

em que $\sigma = K_{ef} V / k_B T$ e τ_0 é uma constante característica de relaxação. Vê-se pela Equação (3.13) que o tempo de relaxação diminui a medida que a temperatura aumenta e quanto menor é o volume da partícula e a constante de anisotropia, menor será o tempo de relaxação. A Equação (3.13) é uma aproximação para valores de σ maiores que 2,5 onde para valores menores ela apresenta uma inconsistência matemática. Uma expressão alternativa, válida para qualquer valor de σ , foi obtida por Coffey e Kalmykov [34]:

$$\tau = \tau_0(e^\sigma - 1) \left[2^{-\sigma} + \frac{2\sigma^{3/2}}{\sqrt{\pi}(1 + \sigma)} \right]^{-1}. \quad (3.14)$$

A partir da Equação (3.13) é possível definir o diâmetro superparamagnético, para isso define-se o tempo de medida como:

$$t_m = \tau_0 e^{\Delta E/k_B T} \quad (3.15)$$

A energia da partícula magnética na presença de um campo magnético externo é dada por:

$$E = K_{ef} V \text{sen}^2 \theta - \mu B \cos(\varphi - \theta) \quad (3.16)$$

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. O primeiro termo da Equação (3.16) representa a energia de anisotropia uniaxial e o segundo a energia Zeeman. Assim, vê-se que para $\phi = 0$ se $\theta = 0$, $E = -\mu B$. Se $\theta = \pi$, $E = +\mu B$. Se $\theta = \pi/2$, $E = K_{ef} V$. Ou seja, o ponto de mínimo $\theta = 0$ é mais provável de ser ocupado visto que a barreira é maior para passar para a configuração $\theta = \pi$, com energia $K_{ef} V + \mu B$. Por outro lado, a barreira de energia é menor para que o sistema saia de $\theta = \pi$ para $\theta = 0$, sendo de $K_{ef} V - \mu B$.

A barreira de energia pode ser calculada fazendo $\Delta E = E_{m\acute{a}x} - E_{m\acute{i}n}$, que resulta em

$$\Delta E_{\pm} = K_{ef} V (1 - h^2) \pm \mu_0 \mu H (h \pm 1) \quad (3.17)$$

onde a energia é mínima em $\theta = 0 (+)$ e $\theta = \pi (-)$, e máxima em $\theta = \arccos(-h)$, com $h = H/H_k$ e $H_k = 2K_{ef}/\mu_0 M_s$. Ou ainda,

$$\Delta E_{\pm} = K_{ef} V \left(1 \pm \frac{H}{H_k} \right)^2. \quad (3.18)$$

Substituindo ΔE na Equação (3.15) e fazendo $H = H_C$ obtêm-se a relação do campo coercitivo. Assim,

$$t_m = \tau_0 \exp \left[\frac{K_{ef} V}{k_B T} \left(1 \pm \frac{H_C}{H_k} \right)^2 \right] \quad (3.19)$$

aplicando o logaritmo natural em ambos lados, temos

$$\ln \left(\frac{t_m}{\tau_0} \right) = \frac{K_{ef} V}{k_B T} \left(1 \pm \frac{H_C}{H_k} \right)^2 \quad (3.20)$$

definindo,

$$V_{sp} = \frac{k_B T}{K_{ef}} \ln \left(\frac{t_m}{\tau_0} \right) \quad (3.21)$$

onde V_{SP} é o volume superparamagnético. Como $V \propto D^3$ pode-se escrever ainda o diâmetro superparamagnético,

$$D_{sp} = \left[\frac{6}{\pi} \cdot \frac{k_B T}{K_{ef}} \ln \left(\frac{t_m}{\tau_0} \right) \right]^{1/3}. \quad (3.22)$$

O campo coercitivo em função de diâmetro da partícula fica então,

$$H_C = H_k \left[1 - \left(\frac{D_{SP}}{D} \right)^{\frac{3}{2}} \right]. \quad (3.23)$$

A Equação (3.23) é válida para $D > D_{sp}$, para o caso em que $D < D_{sp}$ o campo coercitivo é zero. Quando $D > D_{sp}$, diz-se que a nanopartícula está no regime bloqueado e quando $D \leq D_{sp}$, a partícula não possui campo coercitivo e é denominada superparamagnética.

Um estudo mais avançado e recente sobre como o campo coercitivo H_C se comporta com a aplicação de campo magnético alternado foi sugerida no trabalho J. Carrey et al. publicado em 2011 [35], que reflete um trabalho realizado por Usov et al. de 2009 [36]. A expressão para o campo coercitivo H_C é dada por

$$H_C = H_k \left(1 - \kappa^{\frac{1}{2}} \right) \quad (3.24)$$

em que,

$$\kappa = \frac{k_B T}{K_{ef} V} \ln \left(\frac{k_B T}{4\mu_0 H_{max} M_S V_p f \tau_0} \right) \quad (3.25)$$

onde κ é um parâmetro adimensional com H_{max} sendo a amplitude de campo magnético externo aplicado AC, M_S a magnetização de saturação da partícula, V_p o volume da partícula, f a frequência do campo alternado aplicado e τ_0 o tempo característico. Desta forma, pela Equação (3.25) pode-se reescrever a equação para o volume superparamagnético em termos da frequência f e da constante de anisotropia efetiva K_{ef} da seguinte forma

$$V_{sp} = \frac{k_B T}{K_{ef}} \ln \left(\frac{k_B T}{4\mu_0 H_{max} M_S V_p f \tau_0} \right) \quad (3.26)$$

Analisando a Equação (3.26) é possível ver que, o volume superparamagnético agora depende do inverso da amplitude campo magnético alternado aplicado H_{max} e do inverso da frequência f . Isso significa que a medida que K_{ef} , H_{max} e f aumentam, o volume superparamagnético e consequentemente o diâmetro superparamagnético tendem a diminuir.

3.2 Susceptibilidade de Bloqueio

3.2.1 Susceptibilidade DC

A susceptibilidade magnética no equilíbrio indica que a resposta de um meio material sob a ação de um campo magnético, é dada por

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H}. \quad (3.27)$$

Para partículas em regime superparamagnético, em baixo campo (região linear) a susceptibilidade é dada pela susceptibilidade de Langevin ou susceptibilidade superparamagnética

$$\chi_{sp} = \frac{\mu_0 M_S^2 V}{3k_B T}. \quad (3.28)$$

Em um sistema de partículas quando sob a ação de um campo magnético, além da contribuição de partículas superparamagnéticas, a magnetização do sistema recebe contribuição de partículas bloqueadas. Uma partícula bloqueada quando sujeita a um campo, seu momento magnético se alinha em uma direção intermediária a do campo e a do eixo de anisotropia. Dessa forma, a magnetização da partícula ao longo da direção do campo é dada por

$$M = M_S \cos(\varphi - \theta) \quad (3.29)$$

onde φ é o ângulo que o campo faz com o eixo de anisotropia e θ a posição de equilíbrio da magnetização, obtida minimizando a densidade de energia por meio da equação

$$\varepsilon = \frac{E}{V} = K_{ef} \sin^2 \theta - \mu_0 M_S H \cos(\varphi - \theta). \quad (3.30)$$

A condição de mínimo da densidade de energia é dada por

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} = 0, \quad e \quad \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \theta^2} > 0 \quad (3.31)$$

o que resulta em

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} = K_{ef} \sin(2\theta) - \mu_0 M_S H \sin(\varphi - \theta) = 0 \quad (3.32)$$

$$(3.33)$$

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \theta^2} = 2K_{ef} \cos(2\theta) - \mu_0 M_S H \cos(\varphi - \theta) > 0. \quad (3.34)$$

Quando $H < H_K = 2K_{ef}/\mu_0 M_S$, a posição de equilíbrio do momento magnético da partícula está próximo do eixo de anisotropia e pode-se fazer $\text{sen}(2\theta) \approx 2\theta$ e $\text{sen}(\varphi - \theta) \approx \text{sen}\varphi$. Substituindo essas relações na Equação (3.32), obtém-se a posição θ de equilíbrio

$$\theta = \frac{\mu_0 M_S H}{2K_{ef}} \text{sen}\varphi. \quad (3.35)$$

Assim, pelas Equações (3.27) e (3.29) calcula-se a susceptibilidade

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \mu_0 M_S \text{sen}(\varphi - \theta) \frac{\partial \theta}{\partial H} = \frac{\mu_0 M_S^2}{3K_{ef}} \text{sen}^2 \varphi \quad (3.36)$$

A susceptibilidade de um sistema de partículas bloqueadas cujos eixos de anisotropia estão orientados randomicamente, é obtida fazendo a média sobre todas as direções possíveis

$$\chi_{bl} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left(\frac{\mu_0 M_S^2}{3K_{ef}} \text{sen}^2 \varphi \right) \text{sen}\varphi d\varphi d\phi = \frac{\mu_0 M_S^2}{3K_{ef}} \quad (3.37)$$

Para um sistema polidisperso, com distribuição normal $P(V)$, a susceptibilidade é composta pela contribuição das partículas superparamagnéticas e das partículas bloqueadas. Se o sistema inicialmente não está sob influência de um campo magnético, tem-se

$$\chi = \chi_{sp} + \chi_{bl} \quad (3.38)$$

$$\chi_{ZFC} = \int_0^{V_{SP}} \chi_{sp} P(V) dV + \int_{V_{SP}}^\infty \chi_{bl} P(V) dV. \quad (3.39)$$

Utilizando as Equações (3.28) e (3.37), obtêm-se

$$\chi_{ZFC} = \frac{\mu_0 M_S^2}{3k_B T} \int_0^{V_{SP}} V P(V) dV + \frac{\mu_0 M_S^2}{3K_{ef}} \int_{V_{SP}}^\infty P(V) dV. \quad (3.40)$$

Sob ação de um campo magnético, se $T_{bl} = K_{ef} V / k_B \ln(t_m / \tau_0)$ a susceptibilidade do sistema fica

$$\begin{aligned}
\chi_{FC} &= \frac{\mu_0 M_S^2}{3k_B} \int_0^\infty \frac{V}{T} P(V) dV \\
&= \frac{\mu_0 M_S^2}{3k_B T} \int_0^{V_{SP}} V P(V) dV + \frac{\mu_0 M_S^2}{3k_B T} \int_{V_{SP}}^\infty \frac{V}{T_{bl}} P(V) dV.
\end{aligned} \tag{3.41}$$

Logo, substituindo a definição de T_{bl} obtém-se

$$\chi_{FC} = \frac{\mu_0 M_S^2}{3k_B T} \int_0^{V_{SP}} V P(V) dV + \frac{\mu_0 M_S^2}{3K_{ef}} \ln\left(\frac{t_m}{\tau_0}\right) \int_{V_{SP}}^\infty P(V) dV. \tag{3.42}$$

Em técnicas de magnetometria padrões, como Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM) onde o tempo característico de medida é considerado como sendo $t_m = 100s$, o termo $\ln(t_m/\tau_0) \approx 25$.

No caso em que se considera o volume superparamagnético depende da frequência, amplitude do campo e constante de anisotropia efetiva, proposto por Usov et al. [36], dado por

$$V_{sp} = \frac{k_B T}{K_{ef}} \ln\left(\frac{k_B T}{4\mu_0 H_{max} M_S V f \tau_0}\right) \tag{3.43}$$

as Equações (3.40) e (3.42) ficam sendo,

$$\chi_{ZFC} = \frac{\mu_0 M_S^2}{3k_B T} \int_0^{V_{SP}} V P(V) dV + \frac{\mu_0 M_S^2}{3K_{ef}} \int_{V_{SP}}^\infty P(V) dV \tag{3.44}$$

$$\chi_{FC} = \frac{\mu_0 M_S^2}{3k_B T} \int_0^{V_{SP}} V P(V) dV + \frac{\mu_0 M_S^2}{3K_{ef}} \int_{V_{SP}}^\infty \ln\left(\frac{k_B T}{4\mu_0 H_{max} M_S V f \tau_0}\right) P(V) dV. \tag{3.45}$$

3.2.2 Susceptibilidade AC

Nesse caso, supõe-se um sistema em que as nanopartículas estão sob ação de um campo magnético alternado $H(t)$ e possui magnetização $M(t)$, em que ambos podem ser expressos por

$$H(t) = H_0 + h(t) = H_0 + h_0 \cos(\omega t) \tag{3.46}$$

e,

$$M(t) = M_0 + m(t) = M_0 + m_0 \cos(\omega t - \phi) \quad (3.47)$$

onde H_0 é o campo estático, M_0 é a magnetização no equilíbrio e ϕ é o ângulo de fase que entre a magnetização e o campo aplicado. Estas expressões podem ser escritas ainda na forma complexa

$$h(t) = h_0 e^{i\omega t} \quad (3.48)$$

$$M(t) = M_0 + \frac{m_0}{h_0} e^{-i\phi} h(t) \quad (3.49)$$

Dada a magnetização em (3.49), pode-se calcular a susceptibilidade magnética do sistema sujeito a um campo magnético alternado,

$$\chi = \frac{m_0}{h_0} e^{-i\phi} = \chi' - i\chi'' \quad (3.50)$$

Supondo que inicialmente não há campo magnético, a altura da barreira para passar de um estado para outro é a mesma $K_{ef}V$, e ainda que N_+ partículas estão alinhadas na direção $O_{z'}$ e $N_- = N - N_+$ na direção O_z . O número de partículas na direção $O_{z'}$ pode ser escrito pela seguinte equação mestra:

$$dN_+ = \frac{N - N_+}{\tau_-} dt - \frac{N_+}{\tau_+} dt \quad (3.51)$$

como não há campo magnético, $\tau_- = \tau_+ = \tau$, logo

$$dN_+ = \frac{dt}{\tau} (N - 2N_+) \Rightarrow \frac{dN_+}{2N_+ - N} = \frac{-dt}{\tau}. \quad (3.52)$$

Integrando a Equação (3.52) obtém-se

$$N_+(t) = \frac{N}{2} + \left(N_+(0) - \frac{N}{2} \right) e^{\frac{-2t}{\tau}} \quad (3.53)$$

e conseqüentemente,

$$N_-(t) = N - N_+(t) = \frac{N}{2} - \left(N_+(0) - \frac{N}{2} \right) e^{\frac{-2t}{\tau}}. \quad (3.54)$$

A magnetização ao longo do eixo Oz' é dada por

$$M_{\pm} = \frac{M_S N_{\pm}(t)}{N} = \frac{M_S}{N} \left[N^{eq} \pm \left(N_+^0 - N^{eq} \right) e^{\frac{-2t}{\tau}} \right] \quad (3.55)$$

onde $N^{eq} = N/2$. Das expressões anteriores nota-se que no limite em que $t \gg \tau/2$ ou $N_+^0 = N^{eq}$, o equilíbrio é atingido e teremos $N/2$ partículas com momentos apontando na

direção do eixo $O_{z'}$ e $N/2$ partículas com momentos apontando na direção O_z . Assim, a magnetização total é zero.

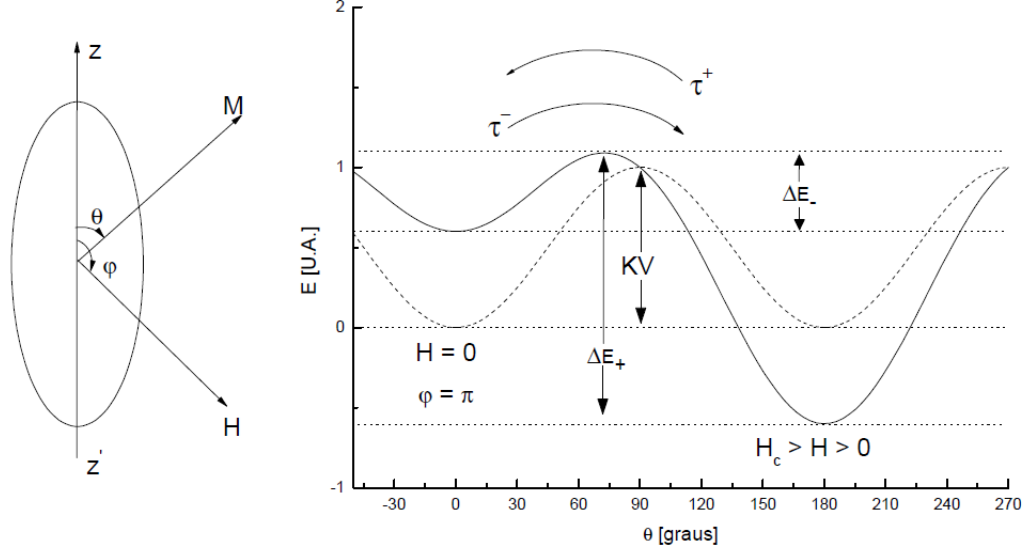


Figura 3.1: Dependência da energia com ângulo θ com campo nulo e com campo aplicado na direção $\phi = \pi$. (Imagem adaptada de [44])

Agora considerando que o sistema está sob ação de um campo magnético, temos que nesse caso $\tau_- \neq \tau_+$. Assim,

$$dN_+ = \frac{N - N_+}{\tau_-} dt - \frac{N_+}{\tau_+} dt \quad (3.56)$$

em que,

$$\tau_{\pm} = \tau_0 e^{\frac{\Delta E_{\pm}}{k_B T}}, \quad \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_+} + \frac{1}{\tau_-}. \quad (3.57)$$

Os termos ΔE_+ e ΔE_- são dados por,

$$\Delta E_{\pm} = K_{ef} V \left(1 \pm \frac{H}{H_k} \right)^2. \quad (3.58)$$

Logo,

$$dN_+ = dt \left(\frac{N - N_+}{\tau_-} - \frac{N_+}{\tau_+} \right) = dt \left[\frac{\tau_+ (N - N_+) - \tau_- N_+}{\tau_+ \tau_-} \right] \quad (3.59)$$

$$\frac{dN_+}{\frac{N}{\tau_-} - \frac{N_+}{\tau_+}} = dt. \quad (3.60)$$

Integrando a Equação (3.60) em ambos os lados, obtém-se

$$N_+ = \frac{N\tau}{\tau_-} + \left[N_+(0) - \frac{N\tau}{\tau_-} \right] e^{\frac{-t}{\tau}} \quad (3.61)$$

fazendo $N_+^{eq} = N\tau/\tau_- = N\tau_+ / (\tau_+ + \tau_-)$, temos

$$N_+ = N_+^{eq} + \left[N_+^0 - N_+^{eq} \right] e^{\frac{-t}{\tau}} \quad (3.62)$$

A magnetização será então,

$$M = \frac{M_S}{N} \left[N_+^{eq} + \left(N_+^0 - N_+^{eq} \right) e^{\frac{-t}{\tau}} \right]. \quad (3.63)$$

Identificando os termos da equação anterior como sendo,

$$h_0 \chi_{sp} = \frac{M_S N_+^{eq}}{N} \quad (3.64)$$

e,

$$h_0 \chi_{bl} = \frac{M_S N_+^0}{N}. \quad (3.65)$$

A magnetização pode ser reescrita da seguinte forma

$$M(t) = h_0 \left[\chi_{sp} + (\chi_{bl} - \chi_{sp}) e^{\frac{-t}{\tau}} \right] \quad (3.66)$$

onde χ_{sp} é susceptibilidade das partículas superparamagnéticas e χ_{bl} a susceptibilidade das partículas bloqueadas. A susceptibilidade do sistema em função da frequência de oscilação do campo é obtida fazendo a transformada de Fourier da Equação (3.66)

$$M(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} h_0 \left[\chi_{sp} + (\chi_{bl} - \chi_{sp}) e^{\frac{-t}{\tau}} \right] e^{-i\omega t} dt \quad (3.67)$$

que resulta em

$$\begin{aligned} \chi(\omega) &= \frac{\chi_{sp} + i\omega\tau\chi_{bl}}{1 + i\omega\tau} \\ &= \frac{\chi_{sp} + \omega^2\tau^2\chi_{bl}}{1 + \omega^2\tau^2} - i \left[\frac{(\chi_{sp} - \chi_{bl})\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right] = \chi' - i\chi'' \end{aligned}$$

logo, as susceptibilidades real e imaginária podem ser escritas como

$$\chi' = \frac{\chi_{sp} + \omega^2\tau^2\chi_{bl}}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (3.68)$$

e

$$\chi'' = \frac{(\chi_{sp} - \chi_{bl})\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (3.69)$$

As susceptibilidades χ_{sp} e χ_{bl} em (3.69) são calculadas pelas médias

$$\chi_{sp} = \frac{\mu_0 M_S^2}{3k_B T} \int_0^{V_{SP}} V P(V) dV \quad (3.70)$$

$$\chi_{bl} = \frac{\mu_0 M_S^2}{3K_{ef}} \int_{V_{SP}}^{\infty} P(V) dV. \quad (3.71)$$

3.3 Teorema de Poynting

Nesta seção e a seção precedente, será apresentada uma formulação teórica para a geração de calor no regime linear, ou seja, no regime em que a magnetização das nanopartículas respondem linearmente com o campo magnético aplicado. Primeiramente, será analisada a geração de calor utilizando materiais magnéticos na presença de um campo magnético externo alternado de frequência angular ω que é obtida a partir do teorema de Poynting.

Seja uma partícula de carga q na presença de campos \vec{E} e \vec{B} . A força de Lorentz sobre a partícula de carga q é dada por

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (3.72)$$

De forma que a taxa de realização de trabalho sobre a partícula é

$$P = \frac{dW}{dt} = \vec{F} \cdot \vec{v} = q\vec{v} \cdot \vec{E} \quad (3.73)$$

Para um sistema de partículas

$$dP = dq\vec{v} \cdot \vec{E} \quad (3.74)$$

sabendo que $\vec{v} = \frac{d\vec{l}}{dt}$ e a corrente é $I = \frac{dq}{dt}$, temos

$$dq\vec{v} = dq \frac{d\vec{l}}{dt} = I d\vec{l}$$

como $I = aJ$ onde a é a área que passa o fluxo de corrente, temos

$$dq\vec{v} = J a d\vec{l} = \vec{J} d^3x \quad (3.75)$$

Logo,

$$dP = \vec{J} \cdot \vec{E} d^3x \quad (3.76)$$

A taxa de realização de trabalho sobre todas as partículas situadas em um volume V é portanto

$$P = \int_V \vec{J} \cdot \vec{E} d^3x \quad (3.77)$$

Da Lei de Ampère-Maxwell

$$\vec{J} = \vec{\nabla} \times \vec{H} - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (3.78)$$

de forma que

$$\int_V \vec{J} \cdot \vec{E} d^3x = \int_V \left[\vec{E} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{H}) - \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \right] d^3x \quad (3.79)$$

Utilizando a identidade vetorial $\vec{\nabla} \cdot (\vec{E} \times \vec{H}) = \vec{H} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{E}) - \vec{E} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{H})$, temos

$$\int_V \vec{J} \cdot \vec{E} d^3x = \int_V \left[\vec{H} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{E}) - \vec{\nabla} \cdot (\vec{E} \times \vec{H}) - \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \right] d^3x \quad (3.80)$$

A Lei de Faraday nos diz também que

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3.81)$$

assim,

$$\int_V \vec{J} \cdot \vec{E} d^3x = - \int_V \left[\vec{\nabla} \cdot (\vec{E} \times \vec{H}) + \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right] d^3x \quad (3.82)$$

Considerando que o meio externo às partículas seja o vácuo, temos que o vetor deslocamento elétrico e o campo magnético podem ser escritos como:

$$\begin{aligned} \vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} &\Rightarrow \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \frac{1}{2} \frac{\partial (\vec{E} \cdot \vec{D})}{\partial t} = \frac{\varepsilon_0}{2} \frac{\partial E^2}{\partial t} \\ \vec{B} = \mu_0 \vec{H} &\Rightarrow \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \frac{1}{2} \frac{\partial (\vec{H} \cdot \vec{B})}{\partial t} = \frac{1}{2\mu_0} \frac{\partial B^2}{\partial t} \end{aligned} \quad (3.83)$$

aplicando o teorema do divergente ao primeiro termo da integral, obtemos

$$P = \frac{dW}{dt} = -\frac{d}{dt} \int_V \frac{1}{2} \left(\varepsilon_0 E^2 + \frac{1}{\mu_0} B^2 \right) d^3x - \frac{1}{\mu_0} \oint_S (\vec{E} \times \vec{B}) \cdot \hat{n} da \quad (3.84)$$

Esse é o teorema de Poynting que diz, que o trabalho devido a força eletromagnética sobre cargas é igual a diminuição da energia armazenada no campo menos a energia que flui para fora através da superfície [37]. Onde pode-se notar que

$$u = \int_V \frac{1}{2} \left(\varepsilon_0 E^2 + \frac{1}{\mu_0} B^2 \right) d^3x \quad (3.85)$$

é a energia total armazenada nos campos magnéticos e a energia por unidade de tempo e por unidade de área, transportada pelos campos é chamada de vetor de Poynting, denotada por \vec{S} .

$$\vec{S} = \frac{1}{\mu_0} (\vec{E} \times \vec{B}) \quad (3.86)$$

Agora estamos interessados em analisar qual é o trabalho realizado em um ciclo. Considerando que o sistema é alimentado constantemente pelo campo eletromagnético, nessa situação a primeira integral na Equação (3.84) é zero. Portanto, temos

$$P = \frac{dW}{dt} = -\frac{1}{\mu_0} \oint_S (\vec{E} \times \vec{B}) \cdot \hat{n} da = -\oint \vec{S} \cdot \hat{n} da = -\int_V \nabla \cdot \vec{S} d^3x \quad (3.87)$$

tomando a equação da lei de Ampère (3.78) e a equação da lei de Faraday (3.81) e fazendo o produto escalar em ambos lados da equação por \vec{E} e \vec{H} respectivamente, temos

$$\begin{aligned} \vec{E} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{H}) &= \vec{E} \cdot \vec{J} + \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \\ \vec{H} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{E}) &= -\vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \end{aligned} \quad (3.88)$$

Da identidade vetorial $\vec{\nabla} \cdot (\vec{E} \times \vec{H}) = \vec{H} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{E}) - \vec{E} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{H})$ a Equação (3.88) fica

$$-\vec{\nabla} \cdot (\vec{E} \times \vec{H}) = \vec{E} \cdot \vec{J} + \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{S} \quad (3.89)$$

assim,

$$-\int_V \nabla \cdot \vec{S} d^3x = \int_V \left(\vec{E} \cdot \vec{J} + \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right) d^3x \quad (3.90)$$

Integrando a Equação (3.87) em um intervalo de tempo $t - t_0$

$$\begin{aligned} \int_{t_0}^t \frac{dW}{dt} dt &= \int_{W(t_0)}^{W(t)} dW = -\int_{t_0}^t \left(\int_V \nabla \cdot \vec{S} d^3x \right) dt \\ \int_{W(t_0)}^{W(t)} dW &= \int_{t_0}^t \left(\int_V \left(\vec{E} \cdot \vec{J} + \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right) d^3x \right) dt \end{aligned} \quad (3.91)$$

por questão de simplicidade considera-se que os campos \vec{B} e \vec{D} variam apenas com o tempo, o que implica em

$$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \frac{d\vec{B}}{dt}, \quad \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \frac{d\vec{D}}{dt} \quad (3.92)$$

Logo,

$$\int_{W(t_0)}^{W(t)} dW = \int_{t_0}^t \left(\int_V \vec{E} \cdot \vec{J} d^3x \right) dt + \int_V \left(\int_{D(t_0)}^{D(t)} \vec{E} \cdot d\vec{D} \right) d^3x + \int_V \left(\int_{B(t_0)}^{B(t)} \vec{H} \cdot d\vec{B} \right) d^3x \quad (3.93)$$

Se essa dependência com tempo for periódica com uma frequência ω , pode-se tomar um intervalo de tempo fechado. Em que $t = t_0 + T$, onde $T = 2\pi/\omega$ é o período de oscilação. Dessa forma $D(t) = D(t_0)$ e $B(t) = B(t_0)$ e as integrais em $d\vec{D}$ e $d\vec{B}$ na Equação (3.93) se tornam integrais fechadas.

Notando que

$$\begin{aligned} d(\vec{E} \cdot \vec{D}) &= \vec{E} \cdot d\vec{D} + \vec{D} \cdot d\vec{E} \\ d(\vec{H} \cdot \vec{B}) &= \vec{H} \cdot d\vec{B} + \vec{B} \cdot d\vec{H} \end{aligned} \quad (3.94)$$

e substituindo na Equação (3.93), temos

$$\begin{aligned} \int_V \left(\int_{D(t_0)}^{D(t)} \vec{E} \cdot d\vec{D} \right) d^3x &= \int_V \left(\oint d(\vec{E} \cdot \vec{D}) - \oint \vec{D} \cdot d\vec{E} \right) d^3x \\ &= \int_V \left(\oint d(\vec{E} \cdot \vec{D}) - \oint \varepsilon_0 \vec{E} \cdot d\vec{E} - \oint \vec{P} \cdot d\vec{E} \right) d^3x \end{aligned} \quad (3.95)$$

onde utilizou-se a relação $\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$. No ciclo as duas primeiras integrais da Equação (3.95) são zero, assim

$$\int_V \left(\int_{D(t_0)}^{D(t)} \vec{E} \cdot d\vec{D} \right) d^3x = - \int_V \left(\oint \vec{P} \cdot d\vec{E} \right) d^3x \quad (3.96)$$

Com um desenvolvimento análogo, utilizando a relação $\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M})$ pode-se mostrar que

$$\int_V \left(\int_{B(t_0)}^{B(t)} \vec{H} \cdot d\vec{B} \right) d^3x = - \int_V \left(\oint \mu_0 \vec{M} \cdot d\vec{H} \right) d^3x \quad (3.97)$$

Portanto, substituindo as Equações (3.96) e (3.97) em (3.93) obtemos o trabalho realizado sobre o sistema em um ciclo:

$$\oint dW = \int_V \left(\oint \vec{S} \cdot \hat{n} da \right) d^3x = \int_V \left(\int_{t_0}^t \vec{E} \cdot \vec{J} dt - \oint \vec{P} \cdot d\vec{E} - \oint \mu_0 \vec{M} \cdot d\vec{H} \right) d^3x \quad (3.98)$$

3.4 Magnetohipertermia-Regime Linear

Da primeira lei da termodinâmica

$$dU = dQ - dW \quad (3.99)$$

integrando essa equação em um ciclo, como a energia interna no ciclo é zero, temos que

$$\oint dQ = \oint dW \quad (3.100)$$

e utilizando o trabalho em um ciclo na Equação (3.98), obtido por meio do teorema de Poynting

$$\oint dQ = \int_V \left(\int_{t_0}^t \vec{E} \cdot \vec{J} dt - \oint \vec{P} \cdot d\vec{E} - \oint \mu_0 \vec{M} \cdot d\vec{H} \right) d^3x \quad (3.101)$$

Nota-se que a dissipação de calor pelo sistema pode ser obtida de três formas. A primeira integral da Equação (3.101) representa perdas por correntes de Foucault, que são correntes induzidas em condutores quando na presença de campo elétrico. Conseqüentemente, a densidade de corrente induzida pode provocar dissipação de calor a partir do efeito Joule. A segunda integral na Equação (3.101) representa as chamadas perdas dielétricas. Basicamente, a perda dielétrica consiste na polarização do material devido a presença de um campo elétrico alternado. E a terceira integral da Equação (3.101) é a contribuição devido perdas por histerese que ocorrem devido a resposta da magnetização ao campo magnético aplicado. As perdas por histerese é o principal foco deste trabalho, uma vez que é a contribuição principal no aquecimento das nanopartículas magnéticas como será visto.

Para a análise em questão, as perdas dielétricas e por efeito Joule serão desprezadas. Supõe-se que a magnetização seja uniforme no volume de forma que

$$\begin{aligned} \oint dQ &= - \int_V d^3x \oint \mu_0 \vec{M} \cdot d\vec{H} \\ \frac{1}{V} \oint dQ &= - \oint \mu_0 \vec{M} \cdot d\vec{H} \end{aligned} \quad (3.102)$$

onde V é o volume da nanopartícula.

Considerando uma nanopartícula ferromagnética ou ferrimagnética. Supõe-se que seu tamanho é tal que as equações da termodinâmica são aplicáveis e ainda que a nanopartícula é monodomínio e sua magnetização possui rotação coerente. O campo magnético varia no tempo da seguinte forma:

$$H(t) = H_0 \cos(\omega t) = \text{Re}(H_0 e^{i\omega t}) \quad (3.103)$$

Se a resposta da magnetização ao campo é linear, a mesma pode ser representada pela seguinte forma [35]:

$$M(t) = \text{Re} \left(\frac{\partial M}{\partial H} H(t) \right) = \text{Re}(\chi H(t)) \quad (3.104)$$

em que $\chi = \chi' - i\chi''$ é a susceptibilidade complexa. Substituindo a expressão da susceptibilidade e a Equação (3.103) em (3.104), temos

$$\begin{aligned} M(t) &= \text{Re}(\chi H_0 e^{i\omega t}) = \text{Re}[(\chi' - i\chi'') H_0 e^{i\omega t}] \\ &= \text{Re}[(\chi' - i\chi'') H_0 (\cos(\omega t) - i \sin(\omega t))] \\ &= H_0 (\chi' \cos(\omega t) + \chi'' \sin(\omega t)) \end{aligned} \quad (3.105)$$

A magnetização pode ser dita também, de acordo com o regime linear, como sendo

$$M(t) = M_0 \cos(\omega t - \delta) \quad (3.106)$$

a menos uma diferença de fase δ . Assim,

$$\begin{aligned} M(t) &= M_0 [\cos(\omega t) \cos \delta + \sin(\omega t) \sin \delta] \\ &= \frac{M_0 \cos \delta}{H_0} H_0 \cos(\omega t) + \frac{M_0 \sin \delta}{H_0} H_0 \sin(\omega t) \end{aligned} \quad (3.107)$$

Comparando com a Equação (3.107) com a Equação (3.105) identifica-se as componentes real e imaginária da susceptibilidade:

$$\chi' = \frac{M_0 \cos \delta}{H_0}, \quad \chi'' = \frac{M_0 \sin \delta}{H_0} \quad (3.108)$$

admitindo ainda que $|\chi| = M_0/H_0$, a fase δ pode ser determinada por

$$\cos \delta = \frac{\chi'}{|\chi|}, \quad \sin \delta = \frac{\chi''}{|\chi|}, \quad \text{tg} \delta = \frac{\chi''}{\chi'} \quad (3.109)$$

Uma outra forma de se determinar a susceptibilidade complexa, sem que haja uma dependência com a fase, é por meio da equação de relaxação ou equação de Bloch:

$$\frac{\partial M(t)}{\partial t} = \frac{1}{\tau} (M_0(t) - M(t)) \quad (3.110)$$

onde τ é o tempo de relaxação. Como definido anteriormente:

$$M_0(t) = \chi_0 H_0 e^{i\omega t}, \quad M(t) = \chi H_0 e^{i\omega t} \quad (3.111)$$

em que χ_0 é a susceptibilidade no equilíbrio. Substituindo a Equação (3.111) em (3.110), obtemos

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\chi H_0 e^{i\omega t})}{\partial t} &= \frac{H_0}{\tau} (\chi_0 e^{i\omega t} - \chi e^{i\omega t}) \\ i\omega \chi H_0 e^{i\omega t} &= \frac{H_0}{\tau} (\chi_0 e^{i\omega t} - \chi e^{i\omega t}) \\ i\omega \tau \chi &= \chi_0 - \chi \Rightarrow \chi = \frac{\chi_0}{(1 + i\omega\tau)} \end{aligned} \quad (3.112)$$

Multiplicando a Equação (3.112) por $(1 - i\omega\tau) / (1 - i\omega\tau)$:

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{\chi_0}{(1 + i\omega\tau)} \cdot \frac{1 - i\omega\tau}{1 - i\omega\tau} = \frac{\chi_0}{1 + (\omega\tau)^2} - \frac{i\omega\tau\chi_0}{1 + (\omega\tau)^2} \\ &= \chi' - i\chi'' \end{aligned} \quad (3.113)$$

do qual encontra-se os valores de χ' , χ'' e $|\chi| = \sqrt{\chi'^2 + \chi''^2}$:

$$\begin{aligned} \chi' &= \frac{\chi_0}{1 + (\omega\tau)^2}, & \chi'' &= \frac{\omega\tau\chi_0}{1 + (\omega\tau)^2} \\ |\chi| &= \frac{\chi_0}{\sqrt{1 + (\omega\tau)^2}} \end{aligned} \quad (3.114)$$

Substituindo os valores em (3.114) na Equação (3.109) pode-se determinar a fase δ em função da frequência de oscilação e o tempo de relaxação:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\chi''}{\chi'} = \omega\tau = 2\pi f\tau \Rightarrow \delta = \arctan(2\pi f\tau) \quad (3.115)$$

Se $M_0 = |\chi|H_0$ pode-se reescrever a magnetização substituindo (3.115) em (3.106):

$$M(t) = \frac{\chi_0}{\sqrt{1 + (\omega\tau)^2}} H_0 \cos(\omega t - \arctan(2\pi f\tau)) \quad (3.116)$$

Agora é possível calcular a dissipação de calor pela nanopartícula substituindo as Equações (3.103) e (3.106) em (3.102):

$$\begin{aligned}
\frac{1}{V} \oint dQ &= - \oint \mu_0 M_0 \cos(\omega t - \delta) d(H_0 \cos(\omega t)) \\
&= \mu_0 M_0 H_0 \omega \oint_0^T [\cos\delta \cos(\omega t) \sin(\omega t) + \sin\delta \sin^2(\omega t)] dt \quad (3.117) \\
&= \mu_0 M_0 H_0 \omega \sin\delta \oint_0^T \sin^2(\omega t) dt = \mu_0 \pi M_0 H_0 \sin\delta
\end{aligned}$$

Substituindo a equação de $\sin\delta$ em (3.109) na Equação (3.117), temos

$$\frac{1}{V} \oint dQ = \mu_0 \pi H_0^2 \chi'' \quad (3.118)$$

Com o valor de χ'' já encontrado em (3.114) obtemos a potência dissipada por unidade de volume em um ciclo:

$$\begin{aligned}
\frac{P_{ot}}{V} &= \frac{1}{TV} \oint dQ = \frac{f}{V} \oint dQ = \mu_0 \pi f H_0^2 \chi'' \\
\frac{P_{ot}}{V} &= \mu_0 \pi f H_0^2 \frac{\chi_0 2\pi f \tau}{1 + (2\pi f \tau)^2} \quad (3.119)
\end{aligned}$$

A Equação (3.119) é a potência dissipada por volume de amostra magnética, que no sistema CGS é dada em unidades de $erg/s \cdot cm^3$. Essa equação pode ser escrita também em W/cm^3 utilizando a relação entre as unidades $1erg/s = 10^{-7}W$. A potência por unidade de massa de amostra magnética é definida como SLP (Specific Loss Power) e é expressa em W/g . Logo, dividindo a Equação (3.119) pela densidade da nanopartícula magnética ρ (g/cm^3) obtemos o SLP teórico:

$$SLP = \frac{P_{ot}}{\rho V} = 10^{-7} \frac{\mu_0 \pi H_0^2 f}{\rho} \frac{\chi_0 2\pi f \tau}{1 + (2\pi f \tau)^2} \quad (3.120)$$

O tempo de relaxação τ é dado por [33]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_N} \quad (3.121)$$

Onde τ_B é o tempo de relaxação de Browniano dado por,

$$\tau_B = \frac{3\eta V_H}{k_B T} \quad (3.122)$$

em que η é a viscosidade do fluido magnético, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. O volume hidrodinâmico V_H da partícula é maior que o volume $V = 4\pi R^3/3$ de uma partícula de raio R . O volume hidrodinâmico é escrito como $V_H = (1 + \delta/R)^3 V$, onde δ é o comprimento da camada surfactante na superfície da nanopartícula [33]. O tempo de relaxação de Néel τ_N é dado por:

$$\tau_N = \tau_0(e^\sigma - 1) \left[2^{-\sigma} + \frac{2\sigma^{3/2}}{\sqrt{\pi}(1 + \sigma)} \right]^{-1}. \quad (3.123)$$

em que $\sigma = K_{ef}V/k_B T$, e K_{ef} é a constante de anisotropia efetiva da partícula e τ_0 uma constante característica de relaxação.

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

4.1 Difração de Raio-X - DRX



Figura 4.1: Equipamento de difratometria de raios-X instalado na central Analítica do Instituto de Química da UFG.

A difratometria de raios-X (DRX) é baseada na interferência construtiva de raios-X monocromáticos em uma amostra cristalina. Como cada sistema cristalino possui um padrão de interferência característico a técnica é frequentemente utilizada na identificação e obtenção de informações da estrutura de materiais. Quando um feixe monocromático de raios-X incide num material os raios-X são espalhados em todas as direções, aonde a condição necessária para a formação de interferência construtiva é dada pela Lei de Bragg:

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

em que d é a distância interplanar, θ é o ângulo de incidência, n é um número inteiro e λ o comprimento de onda dos raios-X.

Além disto, difratometria de raios-X permite determinar o tamanho médio dos cristais em um material, ou no caso de interesse, o tamanho médio da partícula. O diâmetro médio do cristalito é dado pela relação de Scherrer :

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

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

Neste trabalho, utilizou-se um difratômetro modelo SHIMADZU XDR-6000, da central Analítica do Instituto de Química da UFG mostrado na Figura (4.1).

4.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva- EDS

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada nesse trabalho para se determinar as porcentagens dos elementos químicos presentes nas amostras sintetizadas, por meio da técnica de EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva). Os resultados de EDS foram obtidos pelo Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic), instalado no Instituto de Física da UFG. O equipamento utilizado foi um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Jeol, JSM – 6610, equipado com EDS, Thermo scientific NSS Spectral Imaging.

A técnica de EDS consiste em incidir um feixe de elétrons sobre a amostra em análise, onde os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para seu estado inicial, liberam a energia adquirida, emitindo raios-X em que a energia associada a esse elétron é característica de cada átomo. Dessa forma é possível determinar os elementos químicos presentes na amostra.

A análise dos elementos químicos das nanopartículas foi realizada em amostras na forma de um filme fino. Neste caso, o filme foi feito utilizando uma prensa e amostras em pó das nanopartículas sintetizadas. Medidas de EDS foram realizadas em 10 pontos deste filme e uma análise estatística foi realizada para avaliar os elementos constituintes das nanopartículas. Esse é um dos motivos do porque se optou por fazer um filme ao invés de analisar as nanopartículas isoladas no MET. Além disso, como o porta amostra no MET é a base de cobre não seria possível obter o resultado para a amostra dopada com *Cu*. As imagens de MEV foram feitas em 4 amostras conforme discutido no próximo capítulo.

4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET



Figura 4.2: Microscópio eletrônico de varredura instalado no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic)

Foi utilizado ainda, neste trabalho, a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM). A técnica permite determinar tamanho das nanopartículas, observar a morfologia da mesma e ainda determinar a polidispersão do sistema de partículas. As imagens via MET foram obtidas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic), instalado no Instituto de Física da UFG. O equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Transmissão, Jeol, JEM-2100, equipado com EDS, Thermo scientific mostrado na Figura (4.2). Os parâmetros de interesse são obtidos realizando um ajuste numérico na distribuição de tamanhos da amostra por meio da função lognormal, dada por

$$P(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_D D} \exp\left[-\frac{\ln^2(D/D_0)}{2\sigma_D^2}\right] \quad (4.3)$$

onde σ_D é a dispersão e D_0 o diâmetro mediano. A partir desses parâmetros pode-se obter ainda o diâmetro modal D_{modal} , o diâmetro médio D_m e o desvio padrão δD por meio das seguintes expressões:

$$D_{modal} = e^{\ln(D_0) - \sigma_D^2} \quad (4.4)$$

$$D_m = e^{\ln(D_0) + \frac{\sigma_D^2}{2}} \quad (4.5)$$

e

$$\delta D = D_m \sqrt{e^{\sigma_D^2} - 1}. \quad (4.6)$$

A análise das imagens foi feita utilizando o software ImageJ, onde se avaliou o diâmetro das partículas considerando que todas tenham geometria esférica. Foram analisados os diâmetros de centenas de partículas, possibilitando assim a construção do histograma de diâmetros.

4.4 Magnetometria de Amostra Vibrante - VSM

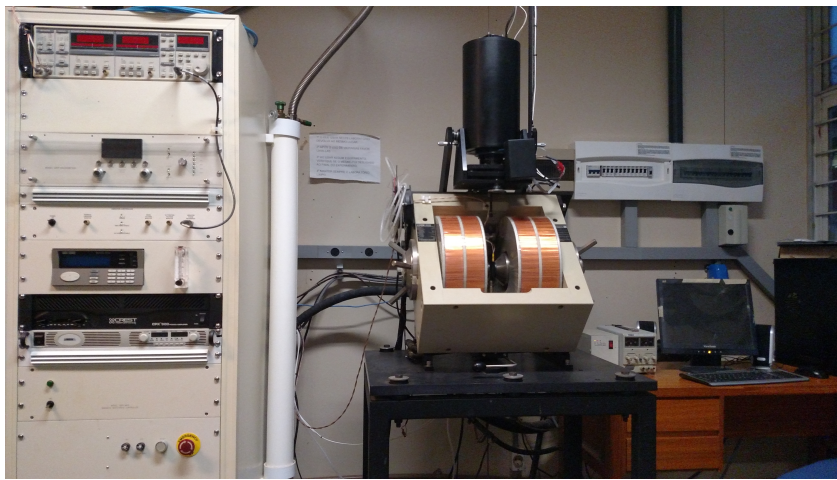


Figura 4.3: Magnetômetro de Amostra Vibrante do laboratório de Magnetometria do Instituto de Física da UFG.

Essa técnica utiliza-se do método de indução magnética para obtenção das propriedades magnéticas da amostra de material magnético. O sistema de VSM consiste de um sistema de vibração vertical ligado a uma haste rígida, onde acopla-se a amostra, posicionada entre dois eletroímãs de modo que a amostra vibre perpendicularmente ao campo uniforme produzido pelos eletroímãs, como mostra o esquema na Figura (4.4).

O campo é alterado pela variação da corrente nos eletroímãs, o qual induz uma variação da magnetização na amostra. Como a mesma está vibrando em torno das bobinas de detecção, ocorre uma variação de voltagem nas mesmas devido a variação temporal do fluxo de campo magnético. A voltagem induzida na amostra é dada por [38]:

$$V = 2\pi\mu Gf A \cos(2\pi ft) \quad (4.7)$$

onde μ é o momento magnético da amostra, G é um parâmetro que depende da geometria das bobinas, A é a amplitude de vibração da amostra e f a frequência de vibração.

Neste trabalho, a VSM foi utilizada para obter as curvas da magnetização em função do campo magnético das amostras em questão. O magnetômetro utilizado na

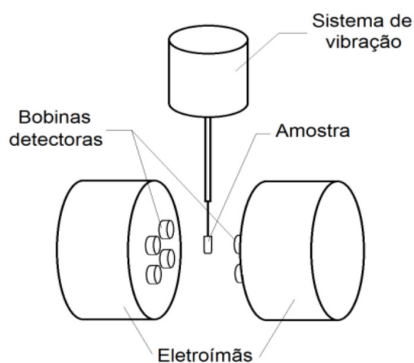


Figura 4.4: Diagrama esquemático dos componentes do Magnetômetro de Amostra Vibrante. (Imagem adaptada de [45])

realização das medidas é o modelo EV9 fabricado pela empresa ADE-MAGNETICS, instalado no laboratório de Magnetometria do Instituto de Física da UFG mostrado na Figura (4.3) .

4.5 Magnetohipertermia



Figura 4.5: Equipamento de Magnetohipertermia instalado no Instituto de Física da UFG.

O equipamento de hipertermia magnética possui em geral uma fonte de tensão, uma rede de capacitores, um indutor (bobina), que no nosso caso encontra-se em ressonância com o circuito LC. A geração de calor nas amostras é medida usando um termômetro de fibra óptica LUXTRON m3300 fabricado pela LumaSense Technologies. Por meio de um software adequado, o equipamento retorna a temperatura de aquecimento da amostra em função do tempo. O diagrama de bloco do equipamento de magnetohipertermia é esquematizado na Figura (4.6).

O equipamento de hipertermia utilizado na obtenção de dados dos sistemas aqui estudados é o magneTherm 1.5 AC fabricado pela nanoTherics mostrado na Figura (4.5).

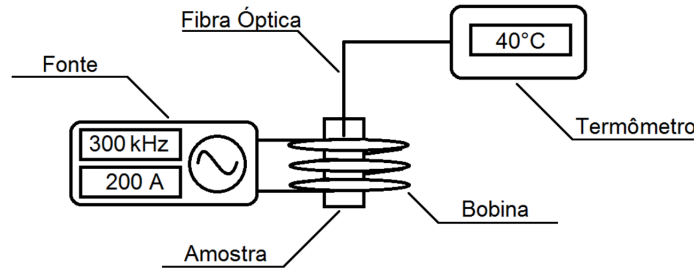


Figura 4.6: Diagrama esquemático do equipamento de Magnetohipertermia. (Imagem adaptada de [45])

O SLP de uma amostra de fluido magnético pode ser estimado experimentalmente por métodos calorimétricos como sendo [39]:

$$SLP = c \left(\frac{M_{fluido}}{m_T} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} \quad (4.8)$$

onde M_{fluido} é a massa do fluido magnético, m_T a massa total de partículas magnéticas presente no fluido, c é o calor específico da amostra e $(dT/dt)_{t \rightarrow 0}$ é a taxa de aumento da temperatura em função do tempo, que pode ser estimada experimentalmente como sendo a inclinação inicial da curva de temperatura versus o tempo. Como a densidade do fluido é dada por $\rho_{fluido} = M_{fluido}/V_{fluido}$ e a densidade da partícula é $\rho_P = m_T/N_T V_P$, temos

$$\frac{M_{fluido}}{m_T} = \left(\frac{V_{fluido}}{N_T V_P} \right) \frac{\rho_{fluido}}{\rho_P} = \frac{1}{\phi} \frac{\rho_{fluido}}{\rho_P} \quad (4.9)$$

onde $\phi = N_T V_P / V_{fluido}$. Logo, pode-se reescrever o SLP experimental como sendo

$$SLP = \frac{c}{\phi} \left(\frac{\rho_{fluido}}{\rho_P} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} \quad (4.10)$$

em que ϕ é a fração volumétrica de partículas magnéticas na amostra.

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1 Síntese e Caracterização Estrutural

Primeiramente foi realizada a síntese das amostras utilizando o método hidrotermal já descrito na Seção (2.2). As amostras são a base de ferrita de manganês dopadas com cobre, magnésio ou cobalto onde foram utilizadas as porcentagens de 5%, 10%, 20% e 50% de material dopante. Todas as amostras foram recobertas com ácido cítrico. As amostras foram nomeadas a partir de sua fórmula química $Mn_{1-X}A_XFe_2O_4$ diferenciando-se pelo material dopante A e o valor de X .

Depois de obtidos os fluidos magnéticos, uma parte foi separada de cada amostra e secada a uma temperatura de $60^\circ C$ por cerca de 24 horas, em seguida, macerada com auxílio de um almofariz obtendo-se um pó fino de cada amostra. A caracterização estrutural foi realizada, utilizando as amostras em pó, pela técnica de difração de Raios-X. A técnica permite verificar se a ferrita, que possui estrutura cristalina do tipo espinélio como já mencionado anteriormente, foi realmente formada e ainda calcular o diâmetro do cristalito por meio da relação de Scherrer mostrada na Equação (4.2). As Figuras (5.1), (5.2) e (5.3) mostram os difratogramas das amostras sintetizadas. Como pode ser observado na Figura (5.1) a síntese utilizando a método hidrotermal da ferrita de manganês quando dopada com 20% de cobre, apresentou uma segunda fase estrutural. Como tem-se o interesse de trabalhar com amostras com apenas uma fase estrutural, especificamente a fase da ferrita, optou-se por não sintetizar a ferrita de manganês dopada com 50% de cobre, como feito para o caso do magnésio e cobalto. Com exceção da amostra mencionada, nota-se que os difratogramas concordam com os resultados padrões para ferritas. O diâmetro do cristalito obtido por meio da relação de Scherrer das amostras em questão é mostrado na Tabela (5.1).

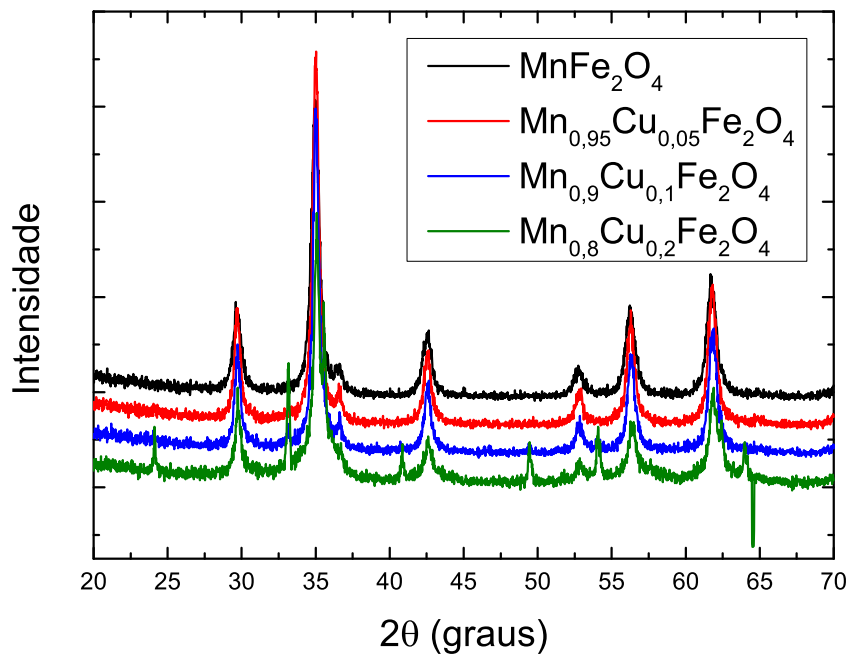


Figura 5.1: Difractogramas das amostras à base de ferrita de manganês dopadas com Cobre.

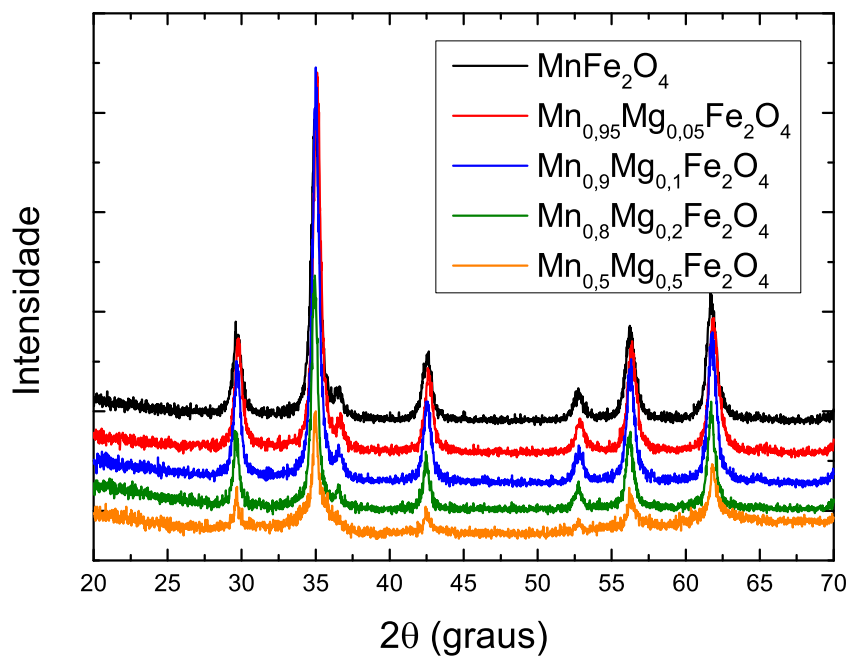


Figura 5.2: Difractogramas das amostras à base de ferrita de manganês dopadas com Magnésio.

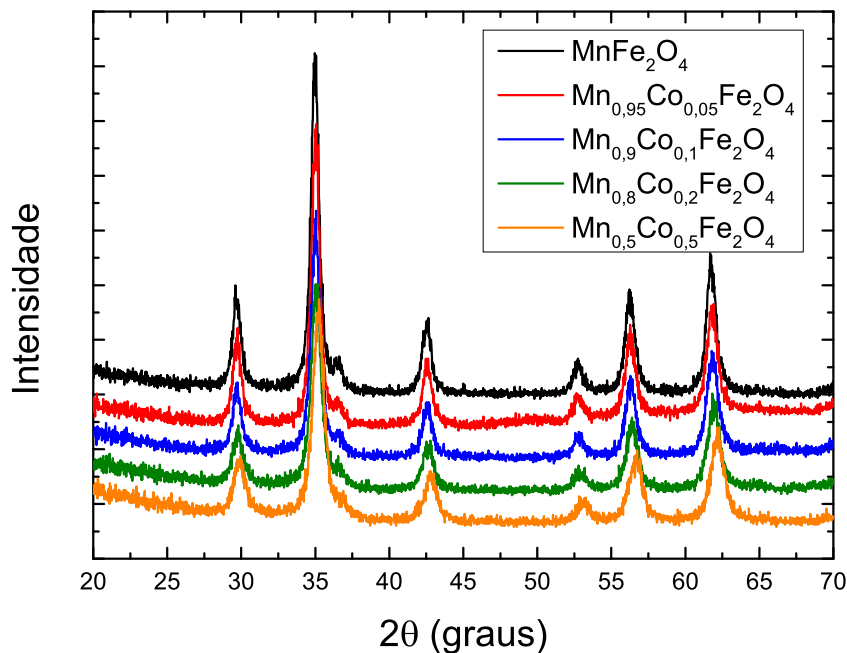


Figura 5.3: Difratoogramas das amostras à base de ferrita de manganês dopadas com Cobalto.

Amostra	$D_{RX}(nm)$
$MnFe_2O_4$	12,7
$Mn_{0,95}Cu_{0,05}Fe_2O_4$	15,5
$Mn_{0,9}Cu_{0,1}Fe_2O_4$	17,1
$Mn_{0,8}Cu_{0,2}Fe_2O_4$	-
$Mn_{0,05}Mg_{0,05}Fe_2O_4$	14,1
$Mn_{0,9}Mg_{0,1}Fe_2O_4$	15,3
$Mn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$	16,7
$Mn_{0,5}Mg_{0,5}Fe_2O_4$	13,4
$Mn_{0,95}Co_{0,05}Fe_2O_4$	12,4
$Mn_{0,9}Co_{0,1}Fe_2O_4$	11,2
$Mn_{0,8}Co_{0,2}Fe_2O_4$	10,2
$Mn_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$	9,2

Tabela 5.1: Diâmetro do cristalito das amostras, obtidos por meio da relação de Scherrer.

Analisando como o diâmetro se comporta com a porcentagem X da dopagem, vê-se que a medida que X aumenta para o caso do cobre e o magnésio o diâmetro aumenta, enquanto que o diâmetro da ferrita de manganês dopada com o magnésio sofre uma queda quando a porcentagem de magnésio é 50%. Já o caso da ferrita de manganês dopada com o cobalto, o diâmetro diminui a medida que aumenta a porcentagem de cobalto, chegando

o um diâmetro de $9,2 \text{ nm}$ quando a porcentagem de cobalto é de 50%. Essa relação entre o diâmetro do cristalito obtidos pela técnica de difração de Raios-X em função de X é mostrada na Figura (5.4).

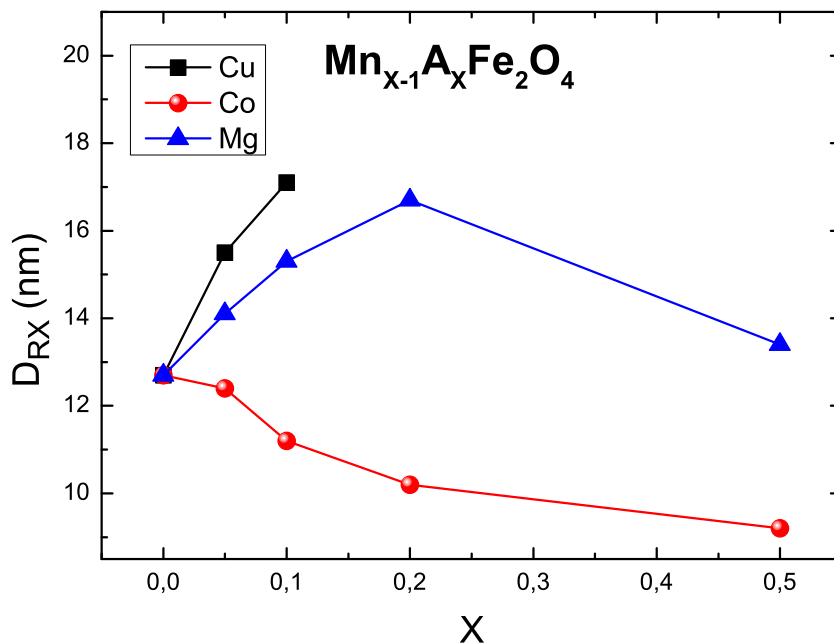


Figura 5.4: Relação entre o diâmetro do cristalito, obtidos pela técnica de difração de Raios-X em função de X .

5.2 Composição Química - EDS

Para se determinar as porcentagens dos elementos químicos presentes nas nanopartículas, foi utilizada a técnica de EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X) para as amostras $MnFe_2O_4$, $Mn_{0,8}Cu_{0,2}Fe_2O_4$, $Mn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$ e $Mn_{0,8}Co_{0,2}Fe_2O_4$. Para isso foi preparado um filme fino a partir das amostras em pó, utilizando uma prensa específica para a produção de filmes. A partir da microscopia eletrônica de varredura é possível proceder a análise de EDS para vários pontos do filme. A Figura (5.5) apresenta as imagens obtidas por MEV e a Figura (5.6) o espectro de EDS para um dos pontos de análise das amostras $MnFe_2O_4$, $Mn_{0,8}Cu_{0,2}Fe_2O_4$, $Mn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$ e $Mn_{0,8}Co_{0,2}Fe_2O_4$. As Tabelas (5.2), (5.3) e (5.4) apresentam os resultados de EDS para as amostras $MnFe_2O_4$, $Mn_{0,8}Cu_{0,2}Fe_2O_4$ e $Mn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$ respectivamente.

Assim, utilizando os resultados experimentais das Tabelas (5.2), (5.3) e (5.4), pode-se utilizar o valor médio para comparar com o valor teórico químico da síntese como mostrado na Tabela (5.6). Os dados da Tabela (5.6) mostram que a amostra $Mn_{0,8}Cu_{0,2}Fe_2O_4$ apresenta uma porcentagem do cobre abaixo, consideravelmente, ao

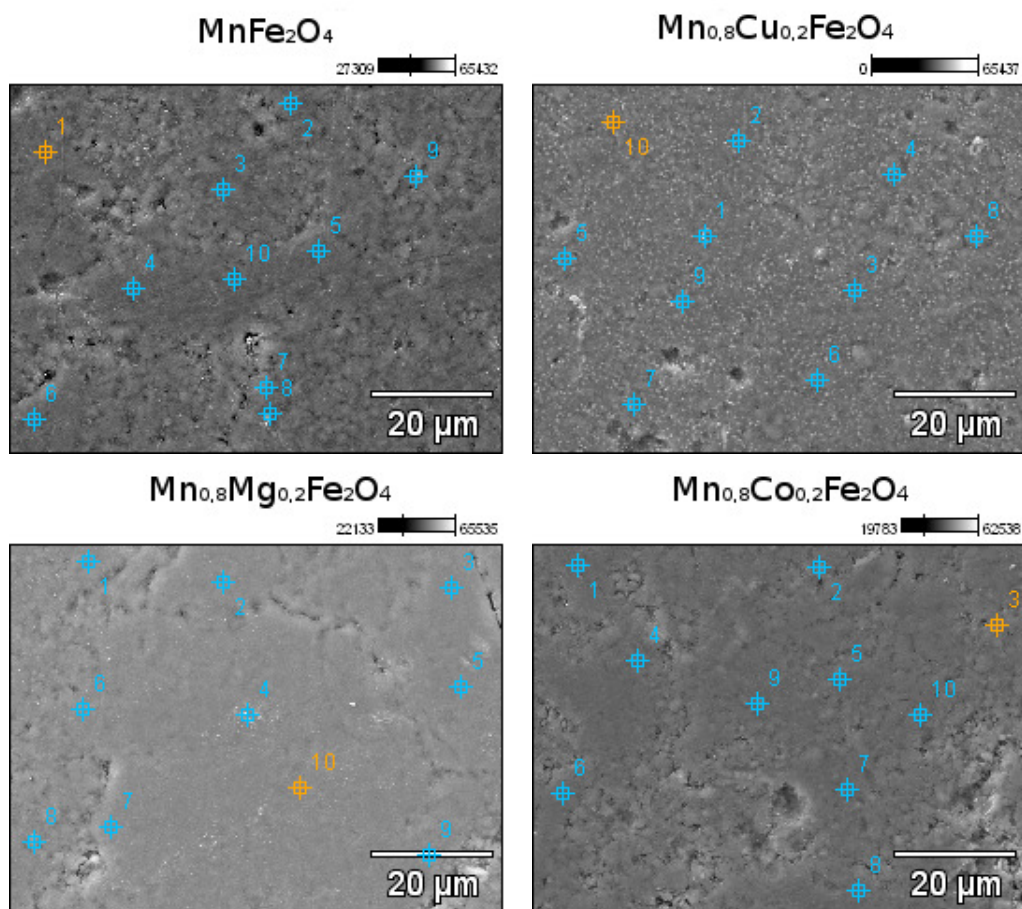


Figura 5.5: Imagens da superfície da amostra compactada com os pontos de análise para as amostras $MnFe_2O_4$, $Mn_{0.8}Cu_{0.2}Fe_2O_4$, $Mn_{0.8}Mg_{0.2}Fe_2O_4$ e $Mn_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$.

esperado pela síntese o que sugere perda de Cu durante o processo de síntese. As amostras $MnFe_2O_4$ e $Mn_{0.8}Mg_{0.2}Fe_2O_4$ e $Mn_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$ apresentam valores próximos ao esperado, indicando o sucesso da síntese se for assumido um erro de até 10% entre o esperado e o obtido experimentalmente.

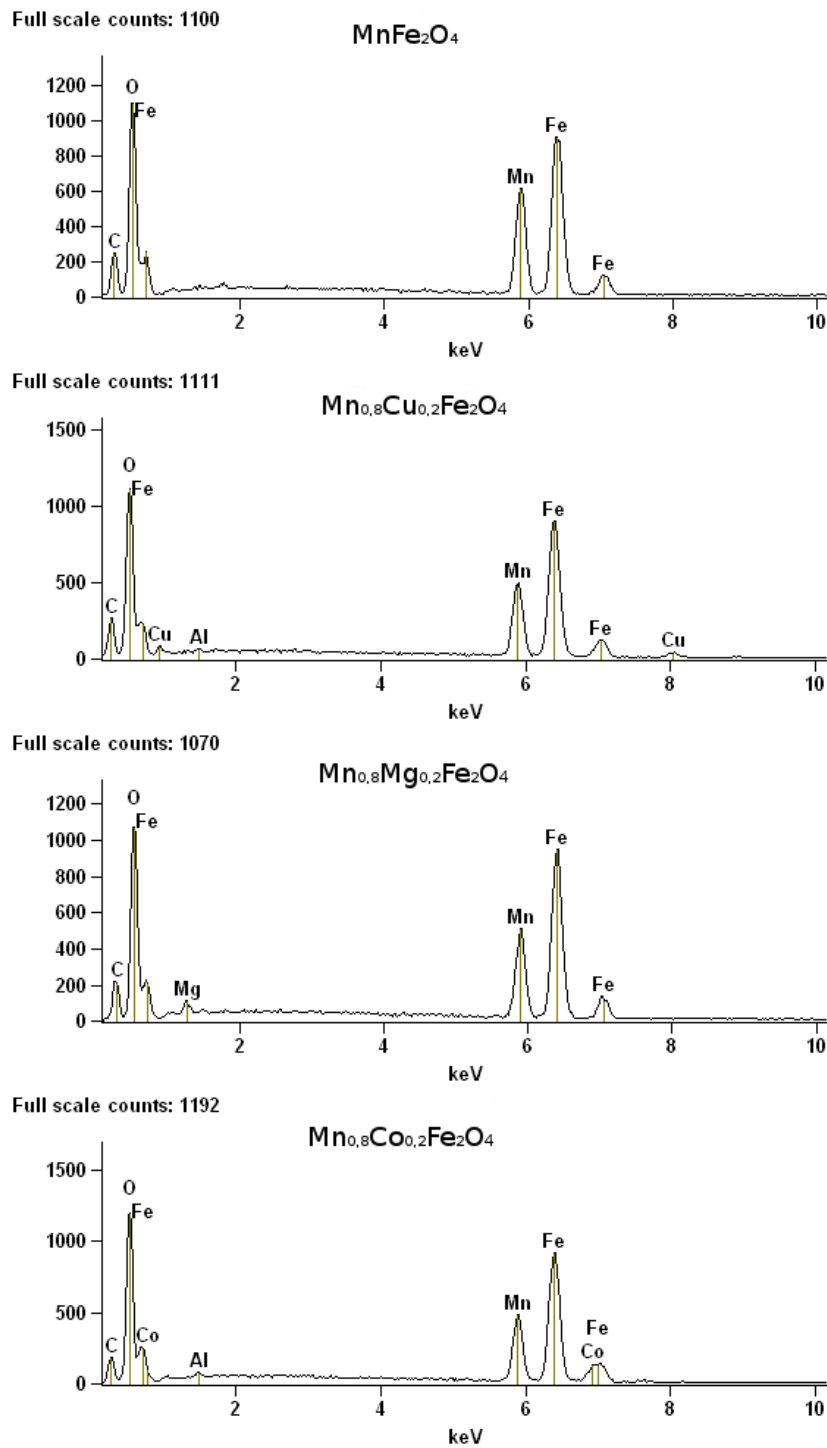


Figura 5.6: Espectro de EDS para um dos pontos de análise para as amostras $MnFe_2O_4$, $Mn_{0.8}Cu_{0.2}Fe_2O_4$, $Mn_{0.8}Mg_{0.2}Fe_2O_4$ e $Mn_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$.

Amostra	<i>Mn</i> (%)	<i>Fe</i> (%)
<i>MnFe₂O₄</i> -pt1	37,3 ± 0,8	63 ± 1
<i>MnFe₂O₄</i> -pt2	37,1 ± 0,8	63 ± 1
<i>MnFe₂O₄</i> -pt3	37,3 ± 0,8	63 ± 1
<i>MnFe₂O₄</i> -pt4	38,3 ± 0,8	62 ± 1
<i>MnFe₂O₄</i> -pt5	37,1 ± 0,8	63 ± 1
<i>MnFe₂O₄</i> -pt6	37,4 ± 0,8	62 ± 1
<i>MnFe₂O₄</i> -pt7	37,7 ± 0,8	62 ± 1
<i>MnFe₂O₄</i> -pt8	38,8 ± 0,8	61 ± 1
<i>MnFe₂O₄</i> -pt9	33,6 ± 0,8	66 ± 1
<i>MnFe₂O₄</i> -pt10	36,6 ± 0,8	63 ± 1

Tabela 5.2: Resultados de EDS para a amostra *MnFe₂O₄*.

Amostra	<i>Mn</i> (%)	<i>Fe</i> (%)	<i>Cu</i> (%)
<i>Mn_{0,8}Cu_{0,2}Fe₂O₄</i> -pt1	32,6 ± 0,5	64 ± 1	3,4 ± 0,6
<i>Mn_{0,8}Cu_{0,2}Fe₂O₄</i> -pt2	32,0 ± 0,8	64,5 ± 0,7	3,5 ± 0,4
<i>Mn_{0,8}Cu_{0,2}Fe₂O₄</i> -pt3	32,4 ± 0,8	64 ± 1	3,5 ± 0,3
<i>Mn_{0,8}Cu_{0,2}Fe₂O₄</i> -pt4	29,4 ± 0,8	67 ± 1	3,2 ± 0,3
<i>Mn_{0,8}Cu_{0,2}Fe₂O₄</i> -pt5	32,2 ± 0,5	64,3 ± 0,7	3,5 ± 0,3
<i>Mn_{0,8}Cu_{0,2}Fe₂O₄</i> -pt6	32,2 ± 0,8	65 ± 1	2,5 ± 0,3
<i>Mn_{0,8}Cu_{0,2}Fe₂O₄</i> -pt7	31,5 ± 0,5	64 ± 1	4,1 ± 0,4
<i>Mn_{0,8}Cu_{0,2}Fe₂O₄</i> -pt8	32,1 ± 0,8	65 ± 1	2,5 ± 0,3
<i>Mn_{0,8}Cu_{0,2}Fe₂O₄</i> -pt9	31,2 ± 0,8	65 ± 1	3,8 ± 0,3
<i>Mn_{0,8}Cu_{0,2}Fe₂O₄</i> -pt10	32,9 ± 0,8	63 ± 1	3,7 ± 0,4

Tabela 5.3: Resultados de EDS para a amostra *Mn_{0,8}Cu_{0,2}Fe₂O₄*.

Amostra	<i>Mn</i> (%)	<i>Fe</i> (%)	<i>Mg</i> (%)
<i>Mn_{0,8}Mg_{0,2}Fe₂O₄</i> -pt1	31,1 ± 0,8	64 ± 1	5,2 ± 0,5
<i>Mn_{0,8}Mg_{0,2}Fe₂O₄</i> -pt2	30,2 ± 0,7	64 ± 1	6,1 ± 0,3
<i>Mn_{0,8}Mg_{0,2}Fe₂O₄</i> -pt3	30,0 ± 0,7	65 ± 1	5,3 ± 0,3
<i>Mn_{0,8}Mg_{0,2}Fe₂O₄</i> -pt4	31,3 ± 0,8	62 ± 1	6,8 ± 0,5
<i>Mn_{0,8}Mg_{0,2}Fe₂O₄</i> -pt5	30,1 ± 0,8	63 ± 1	6,4 ± 0,3
<i>Mn_{0,8}Mg_{0,2}Fe₂O₄</i> -pt6	31,3 ± 0,8	62 ± 1	6,2 ± 0,5
<i>Mn_{0,8}Mg_{0,2}Fe₂O₄</i> -pt7	29,0 ± 0,7	64,1 ± 0,7	6,8 ± 0,3
<i>Mn_{0,8}Mg_{0,2}Fe₂O₄</i> -pt8	29,5 ± 0,7	64 ± 1	6,0 ± 0,5
<i>Mn_{0,8}Mg_{0,2}Fe₂O₄</i> -pt9	29,7 ± 0,7	64,6 ± 0,7	5,6 ± 0,3
<i>Mn_{0,8}Mg_{0,2}Fe₂O₄</i> -pt10	29,4 ± 0,7	64 ± 1	6,3 ± 0,3

Tabela 5.4: Resultados de EDS para a amostra *Mn_{0,8}Mg_{0,2}Fe₂O₄*.

Amostra	Mn (%)	Fe (%)	Co (%)
$Mn_{0,8}Co_{0,2}Fe_2O_4$ -pt1	$27,8 \pm 0,7$	66 ± 1	$6,3 \pm 0,8$
$Mn_{0,8}Co_{0,2}Fe_2O_4$ -pt2	$29,6 \pm 0,7$	64 ± 1	$5,8 \pm 0,7$
$Mn_{0,8}Co_{0,2}Fe_2O_4$ -pt3	$28,5 \pm 0,7$	64 ± 1	$7,2 \pm 0,4$
$Mn_{0,8}Co_{0,2}Fe_2O_4$ -pt4	$28,9 \pm 0,7$	65 ± 1	$5,8 \pm 0,7$
$Mn_{0,8}Co_{0,2}Fe_2O_4$ -pt5	$28,8 \pm 0,7$	64 ± 1	$7,4 \pm 0,4$
$Mn_{0,8}Co_{0,2}Fe_2O_4$ -pt6	$29,0 \pm 0,7$	64 ± 1	$7,0 \pm 0,7$
$Mn_{0,8}Co_{0,2}Fe_2O_4$ -pt7	$29,3 \pm 0,8$	64 ± 1	$6,8 \pm 0,4$
$Mn_{0,8}Co_{0,2}Fe_2O_4$ -pt8	$28,4 \pm 0,7$	64 ± 1	$7,5 \pm 0,4$
$Mn_{0,8}Co_{0,2}Fe_2O_4$ -pt9	$28,8 \pm 0,7$	64 ± 1	$7,5 \pm 0,4$
$Mn_{0,8}Co_{0,2}Fe_2O_4$ -pt10	$28,4 \pm 0,7$	66 ± 1	$5,5 \pm 0,7$

Tabela 5.5: Resultados de EDS para a amostra $Mn_{0,8}Co_{0,2}Fe_2O_4$.

Amostra	EDS			Síntese		
	Mn (%)		Fe (%)	Mn (%)		Fe (%)
$MnFe_2O_4$	37 ± 1		63 ± 1	33, 33		66, 66
	Cu (%)	Mn (%)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Fe (%)
$Mn_{0,8}Cu_{0,2}Fe_2O_4$	$3,4 \pm 0,5$	32 ± 1	65 ± 1	6, 66	26, 66	66, 66
	Mg (%)	Mn (%)	Fe (%)	Mg (%)	Mn (%)	Fe (%)
$Mn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$	$6,1 \pm 0,6$	$30,1 \pm 0,8$	$63,8 \pm 0,9$	6, 66	26, 66	66, 66
	Co (%)	Mn (%)	Fe (%)	Co (%)	Mn (%)	Fe (%)
$Mn_{0,8}Co_{0,2}Fe_2O_4$	$6,7 \pm 0,8$	$28,7 \pm 0,5$	$64,5 \pm 0,9$	6, 66	26, 66	66, 66

Table 5.6: Comparação entre as porcentagens dos átomos obtidos por EDS e o cálculo teórico químico da síntese.

5.3 Caracterização Morfológica - MET

A caracterização morfológica foi realizada por meio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para a amostra de ferrita de manganês pura $MnFe_2O_4$. Esta amostra foi escolhida por apresentar a melhor resposta magneto-térmica. A técnica permite, além da visualização da morfologia das nanopartículas, determinar a distribuição de tamanhos da amostra assim como o diâmetro mediano, médio e a polidispersão.

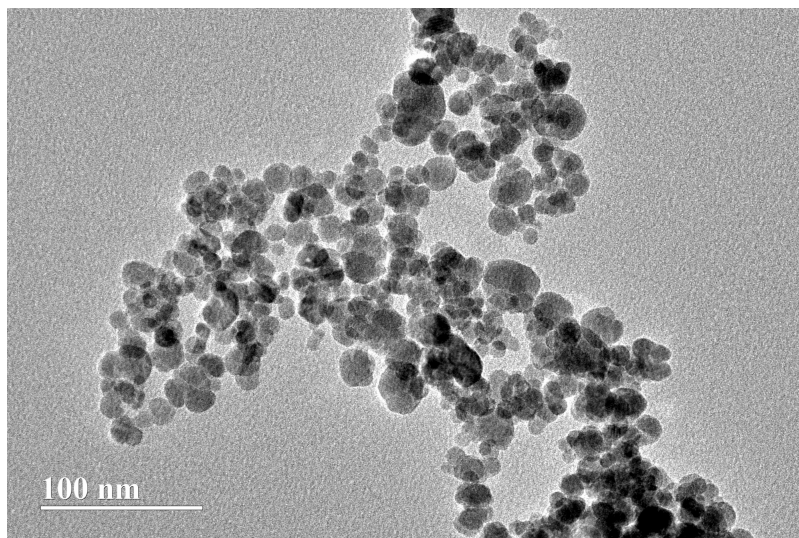


Figura 5.7: Imagem de MET obtida no Laboratório de Microscopia da UFG (Labmic), para a amostra $MnFe_2O_4$. A barra de escala da imagem é de 100 nm.

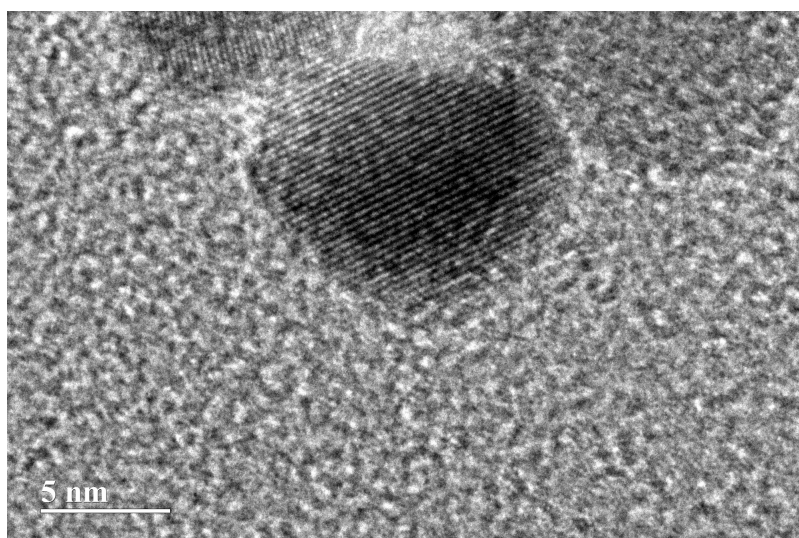


Figura 5.8: Imagem de MET obtida no Laboratório de Microscopia da UFG (Labmic), para a amostra $MnFe_2O_4$. A barra de escala da imagem é de 5 nm.

As Figuras (5.7) e (5.8) apresentam imagens de MET da amostra $MnFe_2O_4$, em que as mesmas indicam que as nanopartículas possuem forma aproximadamente esférica.

A partir das imagens de MET, foi realizada uma contagem das nanopartículas utilizando o software ImageJ e uma representação da distribuição de tamanhos foi feita usando relação de Sturges.

O número total de contagens foi de $N_{cont} = 1233$ e os valores obtidos pelo ajuste numérico foram de $D_0 = 12,5 \pm 0,1 \text{ nm}$ para o diâmetro mediano, uma dispersão de $\sigma_D = 0,29$ e um diâmetro médio de $D_m = 13 \pm 4 \text{ nm}$. A Figura (5.9) apresenta o histograma de distribuição de tamanhos, ajustado pela função lognormal.

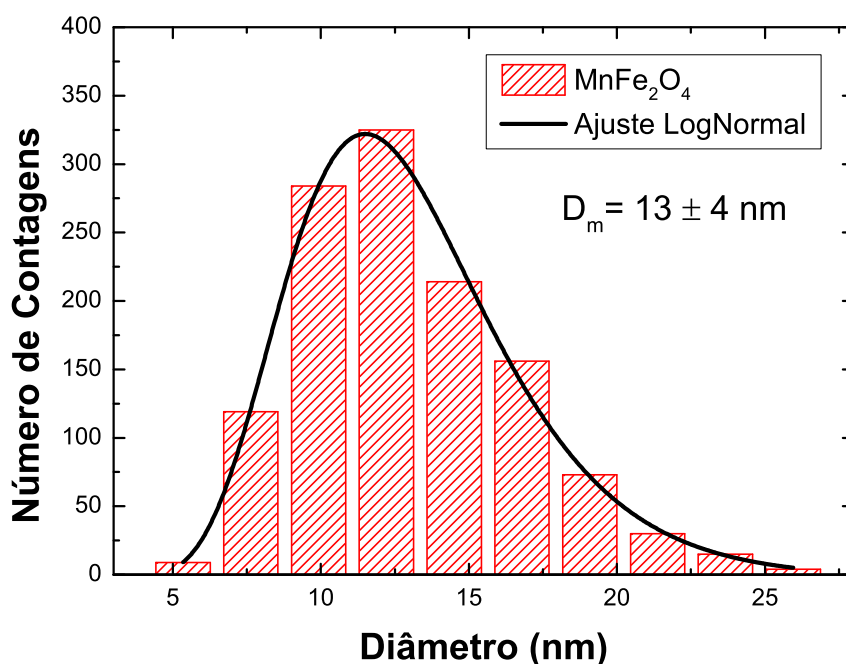


Figura 5.9: Histograma de distribuição de tamanhos da amostra $MnFe_2O_4$, ajustado pela função lognormal.

5.4 Caracterização Magnética - VSM

Em seguida foi realizada a caracterização magnética das amostras utilizando a técnica magnetometria de amostra vibrante (VSM). A partir dos resultados de VSM foi possível obter a magnetização de saturação e o campo coercitivo das amostras. A magnetização de saturação, em particular, foi obtida fazendo um ajuste linear dos últimos cinco pontos da curva de magnetização, em função do inverso do campo. Na Figura (5.10) os dados de magnetização das amostras à base de ferrita de manganês dopada com

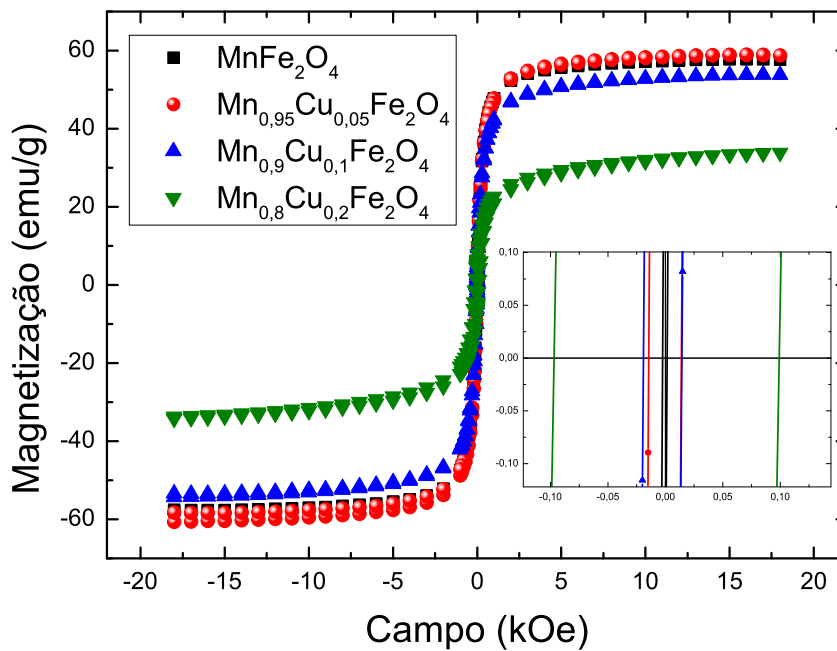


Figura 5.10: Dados da magnetização em função do campo das amostras à base de ferrita de manganês dopada com cobre.

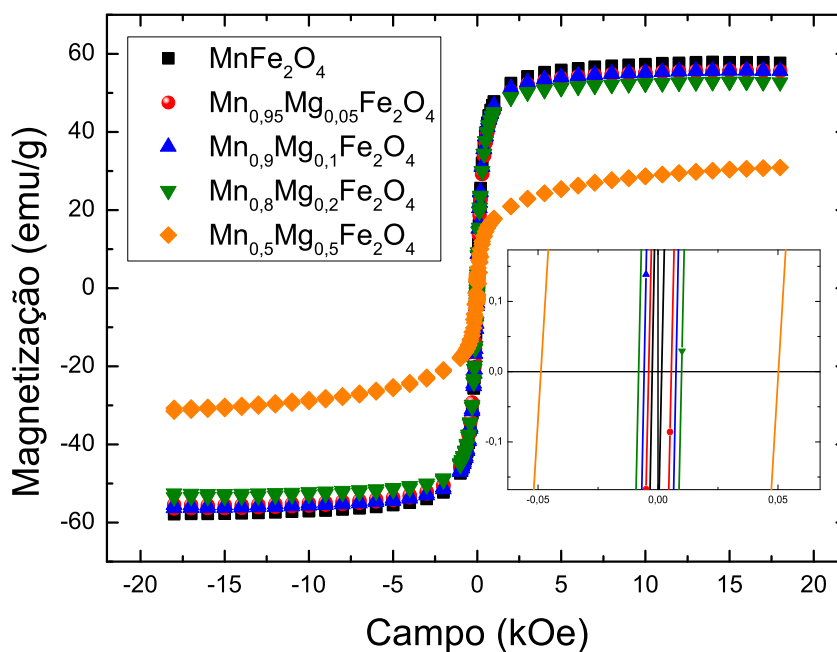


Figura 5.11: Dados da magnetização em função do campo das amostras à base de ferrita de manganês dopada com magnésio.

cobre são apresentadas. Analisando esse gráfico é possível observar que a magnetização de saturação diminui a medida que aumenta a porcentagem de cobre, onde nota-se uma diminuição considerável da magnetização de saturação entre as amostras de 10% e 20% de cobre como pode-se ver também na Tabela (5.7) e na Figura (5.13).

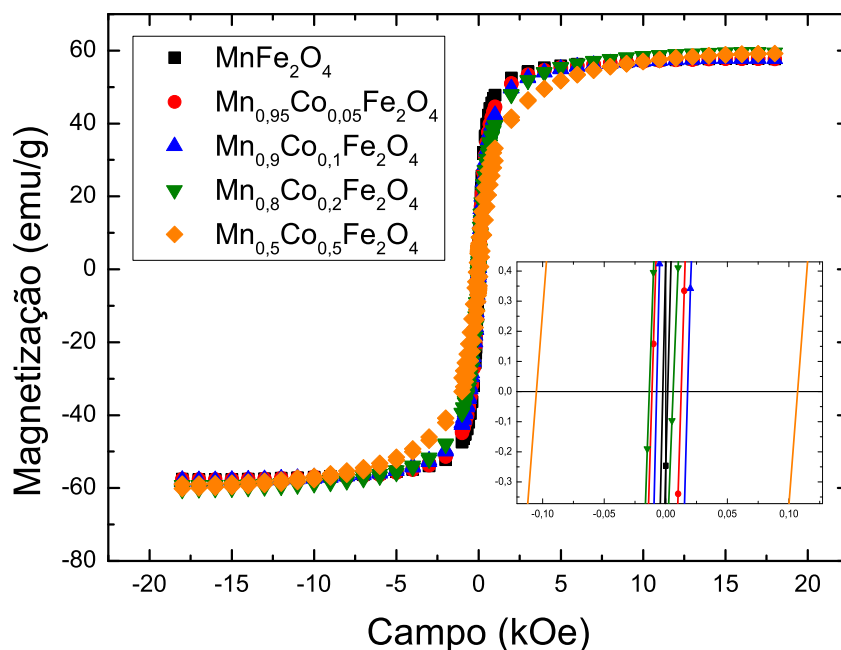


Figura 5.12: Dados da magnetização em função do campo das amostras à base de ferrita de manganês dopada com cobalto.

O próximo gráfico, apresentado na Figura (5.11), apresenta os dados de magnetização em função do campo das amostras à base de ferrita de manganês dopadas com magnésio. Para essas amostras também é possível notar, pelo do gráfico, que a magnetização de saturação sofre uma diminuição considerável entre as amostras de 20% e 50% do dopante magnésio. O gráfico na Figura (5.12) apresenta os dados de magnetização em função do campo das amostras à base de ferrita de manganês dopadas com cobalto. Nesse caso, a medida que aumenta a porcentagem do cobalto a magnetização de saturação apresenta um leve aumento em relação a ferrita de manganês pura como pode ser visto na Figura (5.13).

Além da magnetização de saturação, a técnica de VSM permite conhecer também o campo coercitivo das amostras. Assim, é possível observar por meio dos gráficos que as amostras possuem baixa coercividade, com exceção das amostras $Mn_{0,8}Cu_{0,2}Fe_2O_4$, $Mn_{0,5}Mg_{0,5}Fe_2O_4$ e $Mn_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$. Resultado que sugere que uma fração considerável de nanopartículas nestas amostras possam estar no regime superparamagnético.

Amostra	$M_s(emu/g)$	$H_{coercitivo}(Oe)$
$MnFe_2O_4$	59,3	2,1
$Mn_{0,95}Cu_{0,05}Fe_2O_4$	60,1	14,2
$Mn_{0,9}Cu_{0,1}Fe_2O_4$	54,9	16,7
$Mn_{0,8}Cu_{0,2}Fe_2O_4$	36,6	97,9
$Mn_{0,05}Mg_{0,05}Fe_2O_4$	56,7	4,5
$Mn_{0,9}Mg_{0,1}Fe_2O_4$	56,9	6,8
$Mn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$	53,8	8,9
$Mn_{0,5}Mg_{0,5}Fe_2O_4$	33,7	49,5
$Mn_{0,95}Co_{0,05}Fe_2O_4$	58,9	10,7
$Mn_{0,9}Co_{0,1}Fe_2O_4$	59,0	15,1
$Mn_{0,8}Co_{0,2}Fe_2O_4$	61,1	16,0
$Mn_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$	61,2	105,8

Tabela 5.7: Magnetização de saturação e campo coercitivo das amostras, obtidos por meio da técnica VSM.

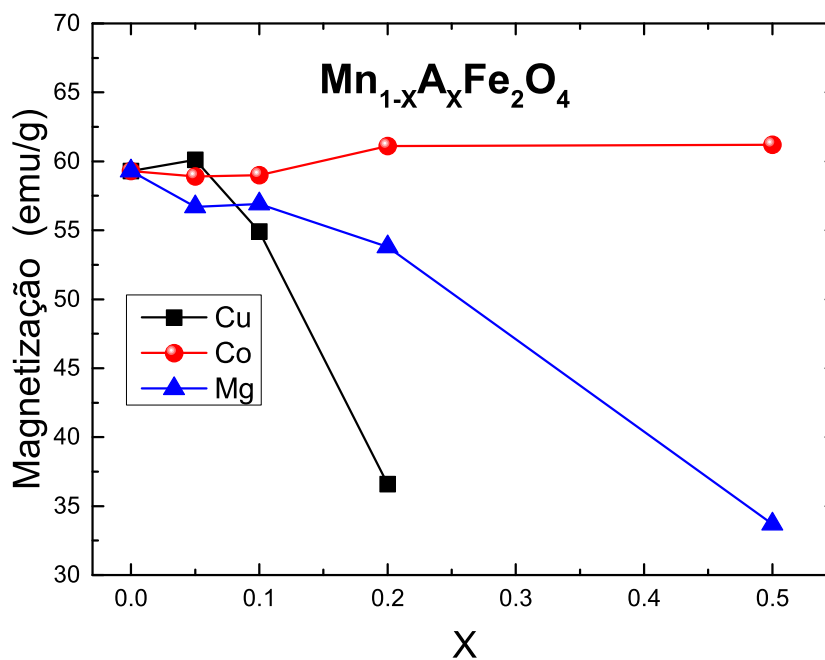


Figura 5.13: Dados da magnetização de saturação obtidos pela técnica VSM em função de X .

Agora, observando os valores do campo coercitivo apresentados na Tabela (5.7) vê-se que o campo coercitivo aumenta a medida que aumenta a porcentagem do material dopante, como pode ser vista também pela Figura (5.14), que mostra a relação entre o campo coercitivo das amostras em função de X . O comportamento do campo coercitivo está de acordo com o esperado pelo aumento do diâmetro da partícula monodomínio como mostrado na Figura (5.15). Para o caso do cobalto o aumento do campo coercitivo pode

estar relacionado com o aumento da constante de anisotropia devido a dopagem X com íons de Co . Apenas para a amostra $Mn_{0,5}Mg_{0,5}Fe_2O_4$ este resultado sugere que o aumento do campo coercitivo pode estar relacionado com a distribuição dos cátions na estrutura cristalina, o que é extremamente curioso. No entanto, por não ser o principal foco deste trabalho, nenhum estudo detalhado visando comprovar essa possibilidade foi realizado.

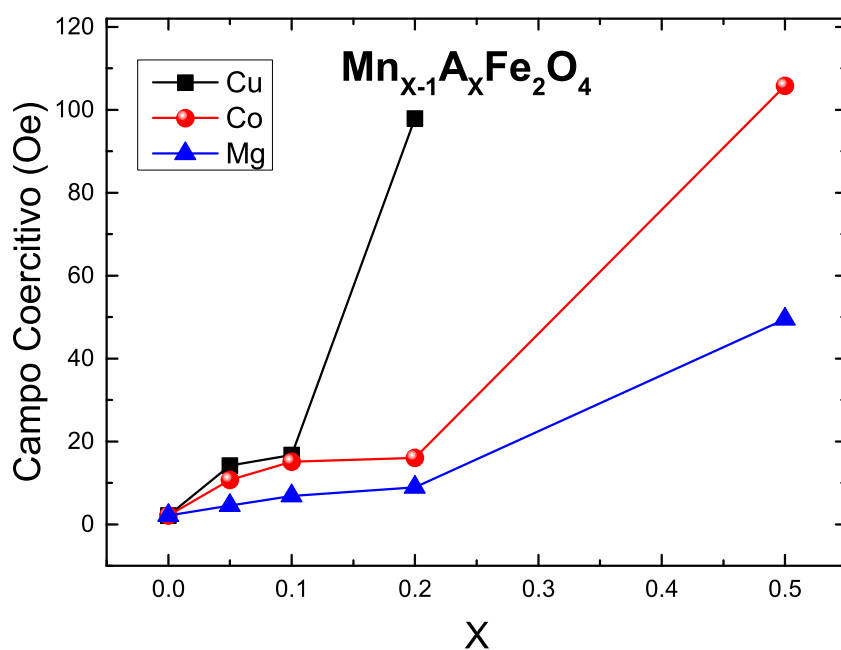


Figura 5.14: Relação entre o campo coercitivo das amostras obtidos pela técnica VSM em função de X .

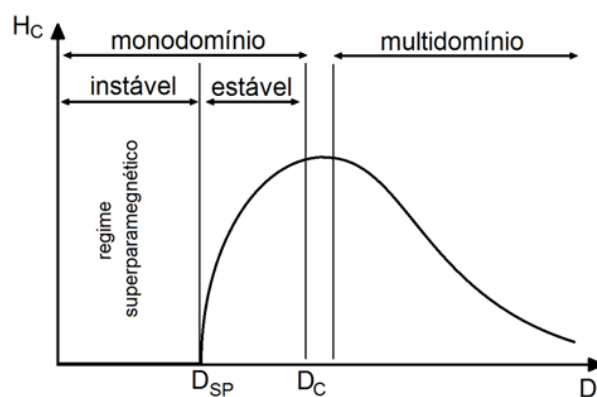


Figura 5.15: Comportamento do campo coercitivo com relação ao diâmetro. (Imagem adaptada de [47])

5.5 Medidas de Hipertermia

5.5.1 Definição do erro de medida

Para definir um erro experimental para o SLP, medidas em triplicata foram realizadas para a amostra $MnFe_2O_4$. A medida em triplicata consiste em dividir a amostra em questão em três, que em seguida são tratadas como amostras distintas. As medidas então são feitas utilizando um mesmo volume de cada parte da amostra e mesma fração volumétrica. Esse procedimento poderia ser realizado para todas as amostras, no entanto, o número de medidas ficaria impraticável já que o tempo gasto para fazer a análise em varias amplitudes de campo numa larga faixa de frequência impossibilitaria a análise de muitas amostras. Por esse motivo, decidiu-se realizá-lo apenas para a amostra que apresentou maior eficiência em hipertermia. Feito o procedimento, o SLP é então obtido para cada amostra, assim como, o SLP final com seu respectivo erro que é dado por $X = \bar{x} \pm t\delta$. Onde δ é o desvio padrão e t é o fator “ t student” de acordo com o GUM (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement) [40], que para esse caso possui um valor de $t = 1,32$. A Figura (5.16) apresenta os dados do SLP em função da frequência, com suas respectivas barras de erro, para os campos de 130 Oe e 170 Oe. A linha sólida refere-se a um ajuste teórico que será discutido no capítulo seguinte.

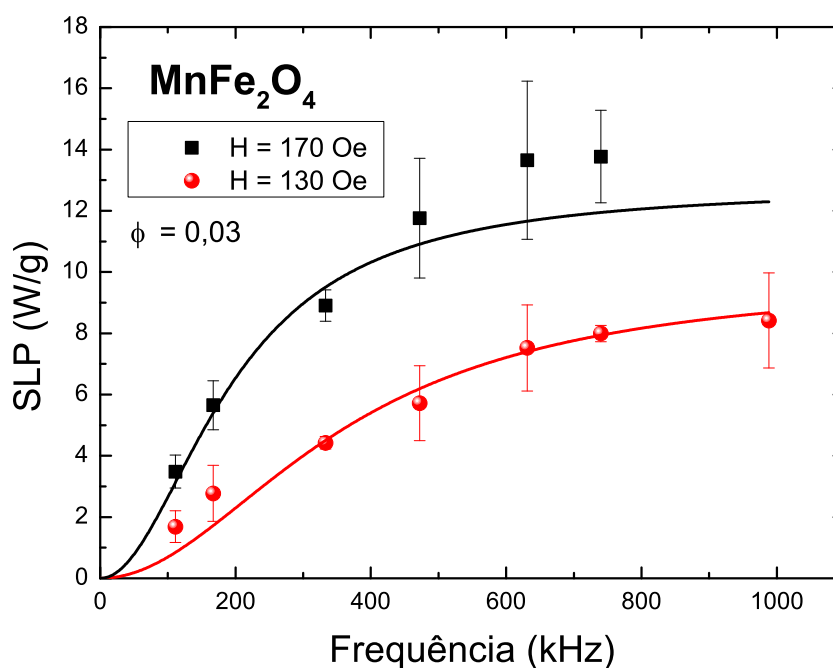


Figura 5.16: Medidas, em triplicata, de hipertermia em função da frequência para amplitudes de campo de 130 Oe e 170 Oe da amostra $MnFe_2O_4$.

<i>MnFe₂O₄</i> -SLP (W/g)					
Freq.(kHz) <i>H</i> = 130 <i>Oe</i>	SLP-1	SLP-2	SLP-3	SLP-médio	<i>tσ</i>
988,4	7,21	9,55	8,49	8,42	1,55
739,9	6,76	7,09	7,12	6,99	0,27
631	7,71	8,94	6,81	7,82	1,41
472	5,00	6,76	5,39	5,72	1,22
333	4,24	4,52	4,50	4,42	0,20
167	2,32	3,57	2,43	2,77	0,92
111	1,70	2,07	1,28	1,68	0,52
Freq.(kHz) <i>H</i> = 170 <i>Oe</i>	SLP-1	SLP-2	SLP-3	SLP-médio	<i>tσ</i>
739,9	12,60	14,89	13,83	13,77	1,51
631	15,36	17,74	13,85	15,65	2,58
472	11,03	13,46	10,78	11,76	1,95
333	9,11	9,16	8,46	8,91	0,51
167	5,19	6,34	5,42	5,65	0,80
111	3,66	3,771	3,01	3,482	0,54

Tabela 5.8: Valores de medidas, em triplicata, de hipertermia em função da frequência para amplitudes de campo de 130 *Oe* e 170 *Oe* da amostra *MnFe₂O₄*.

Da Tabela (5.8) vê-se que as medidas em triplicata apresentam um erro em média no SLP de 15%, portanto a seguir será assumido essa porcentagem para o erro experimental do SLP.

5.5.2 Medidas de Hipertermia

Feita a caracterização das amostras, as medidas de magnetohipertermia foram realizadas. Os dados da variação da temperatura com o tempo foram obtidas utilizando um mesmo volume de 150 μl de cada amostras com mesma fração volumétrica de $\phi = 0,03$. Tendo em vista o objetivo de analisar como o SLP se comporta com a amplitude de campo magnético alternado e a frequência, foram feitas medidas com amplitudes entre 50 e 170 *Oe* ao passo de 20 *Oe* e com as frequências 111 *kHz*, 167 *kHz*, 333 *kHz*, 473 *kHz*, 631 *kHz*, 740 *kHz* e 988 *kHz*. O tempo de medida foi estabelecido como sendo 60 segundos para todas as amostras. A análise dos dados de temperatura em função do tempo permite obter, por meio de um ajuste linear dos dez primeiros pontos desconsiderando os três pontos iniciais, a taxa de variação da temperatura com tempo $(dT/dt)_{t \rightarrow 0}$. A Figura (5.17) apresenta um resultado típico de hipertermia magnética. O gráfico apresenta a variação da temperatura em função do tempo para a amostra *MnFe₂O₄* para várias amplitudes de campo num intervalo de 50 *Oe* a 170 *Oe* a uma frequência de 333 *kHz*. Por questão de simplicidade os dados de $T \times t$ das demais amostras não serão apresentadas.

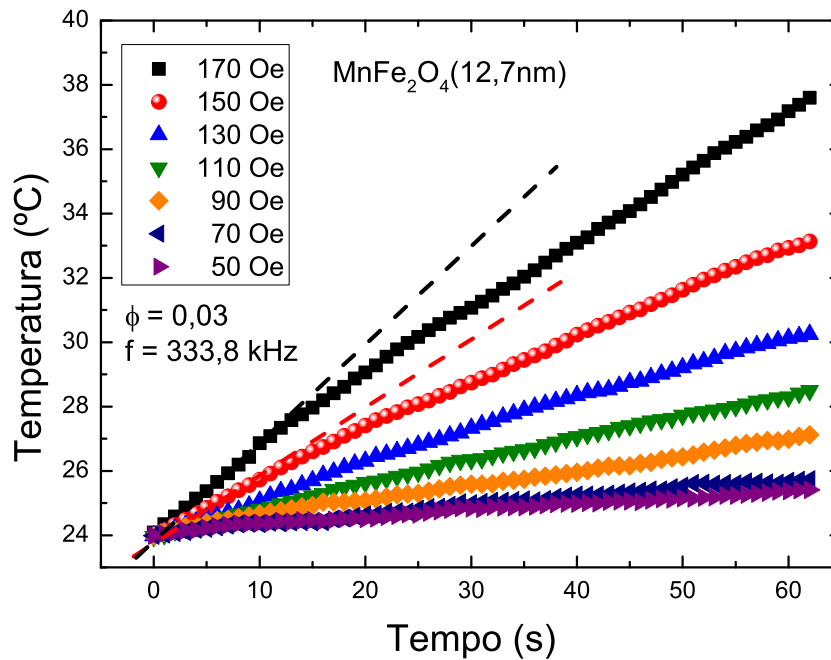


Figura 5.17: Dados da variação da temperatura em função do tempo para a amostra $MnFe_2O_4$.

Os valores de SLP são então calculados utilizando a Equação (4.10), onde foram utilizados os valores de 5 g/cm^3 para a densidade da ferrita e $4,19 \text{ J/g} \cdot \text{K}$ para calor específico que se considera como sendo o do líquido carreador (água) devido a baixa fração volumétrica.

As Figuras (5.18), (5.19) e (5.20) mostram o SLP em função do quadrado da amplitude de campo magnético das amostras $Mn_{1-x}A_xFe_2O_4$. Como já foi visto na Seção (3.4), temos que a eficiência da hipertermia magnética (SLP) de acordo com a teoria do regime linear (TRL) é dada pela Equação (3.120),

$$SLP = 10^{-7} \frac{\mu_0 \pi H_0^2 f}{\rho} \frac{\chi_0 \omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2}. \quad (5.1)$$

Nota-se que a teoria prevê uma dependência linear com o quadrado da amplitude de campo magnético. Observando os resultados apresentados na Figura (5.18) vê-se que com o aumento da amplitude de campo o SLP aumenta, como o esperado. Agora, com a ajuda da linha tracejada observa-se nas Figuras (5.18), (5.19) e (5.20) que a dependência linear do SLP com H^2 é visível na maioria das amostras considerando os primeiros pontos do gráfico (campos de menor intensidade). A fuga da linearidade é mais evidente nas amostras $Mn_{0,5}Mg_{0,5}Fe_2O_4$ e $Mn_{0,95}Co_{0,05}Fe_2O_4$.

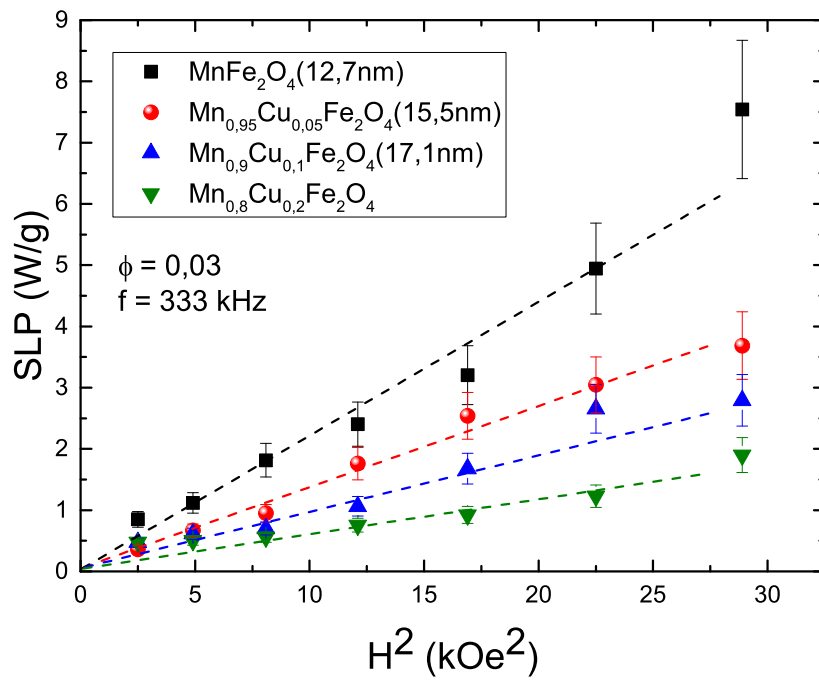


Figura 5.18: SLP em função de H^2 das amostras à base de ferrita de manganês dopadas com Cobre.

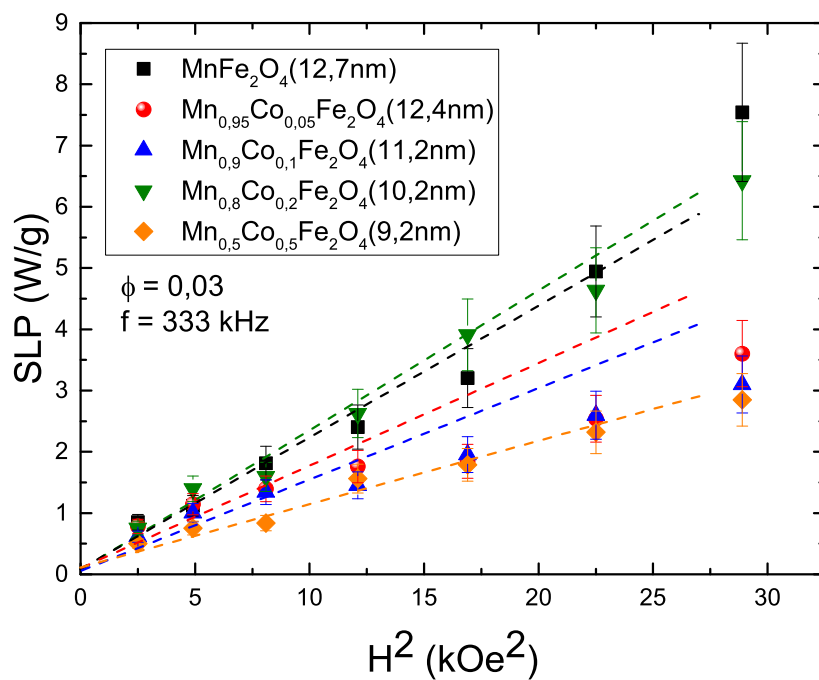


Figura 5.20: SLP em função de H^2 das amostras à base de ferrita de manganês dopadas com Cobalto.

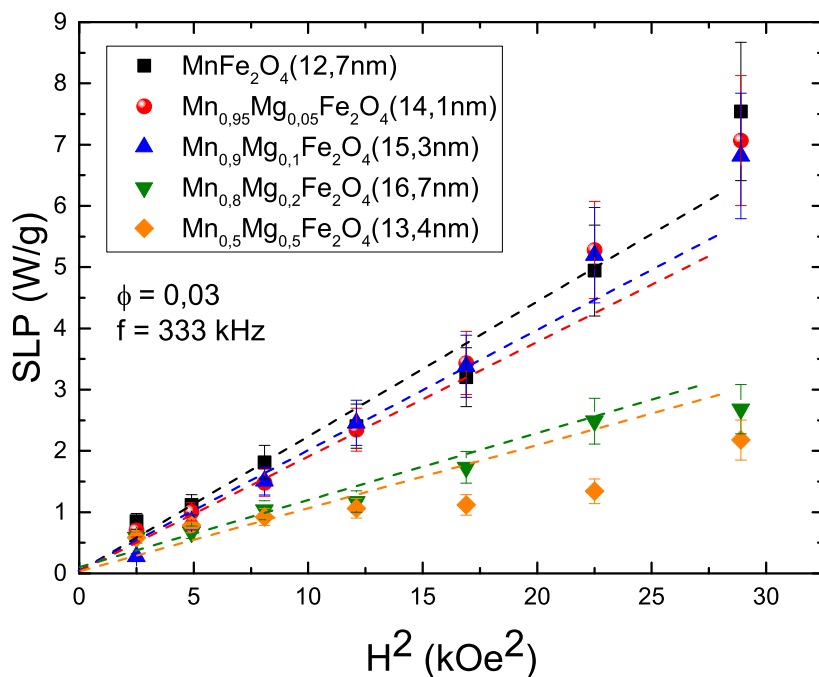


Figura 5.19: SLP em função de H^2 das amostras à base de ferrita de manganês dopadas com Magnésio.

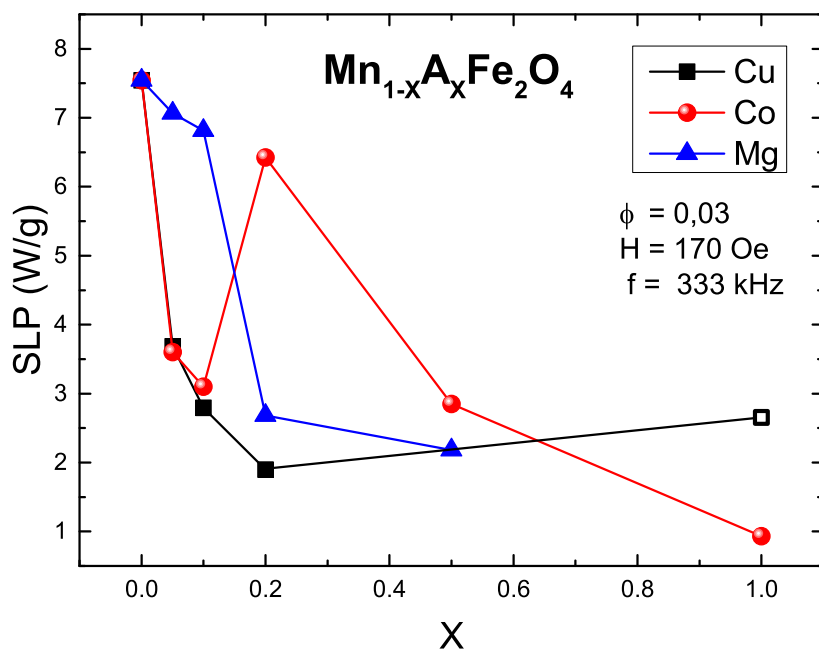


Figura 5.21: SLP em função de X para uma amplitude de campo de 170 Oe e frequência de 333 kHz .

É importante ressaltar que o modelo apresentado é válido apenas em regime de baixa amplitude de campo. Para amplitudes de campo altas, contribuições de respostas não-lineares precisam ser consideradas [15]. A análise dos dados das Figuras (5.18), (5.19) e (5.20) permite observar também que o SLP, em geral, diminui a medida que a porcentagem do dopante aumenta, ou seja, a medida que X aumenta. Esse resultado é melhor observado na Figura (5.21) que apresenta o SLP em função de X , para uma amplitude de campo fixa de 130 Oe e frequência de 333 kHz . A curva para a ferrita de manganês dopada com cobalto mostra um aumento do SLP para $X = 0,2$ que em seguida continua a diminuir a medida que a porcentagem aumenta. O ponto na Figura (5.21) para $X = 1$ no material dopante cobre, refere-se a um dado obtido para um fluido magnético à base de ferrita de cobre puro (CuFe_2O_4) sintetizado pelo método de coprecipitação sendo o motivo da representação diferente.

Por último, obteve-se os dados da dependência do SLP com a frequência que são mostrados nas Figuras (5.22), (5.23) e (5.24). As medidas foram obtidas para uma amplitude de campo alternado fixo de 110 Oe com frequências definidas em um intervalo de 100 a 1000 kHz já mencionadas anteriormente. Agora, olhando para os dados mostrados na Figura (5.22) observa-se que para a maior parte das amostras o SLP aumenta com o aumento da frequência e tende a uma saturação quando em alta frequência. Fica claro também que a ferrita de manganês possui sempre melhor resposta que qualquer amostra dopada com cobre, ou com manganês se numa faixa menor que 600 kHz . Quando comparamos a ferrita de manganês com amostras dopadas com cobalto, percebe-se que a amostra com $X = 0,2$ possui uma resposta tao boa quanto a ferrita de manganês na faixa de frequência investigada.

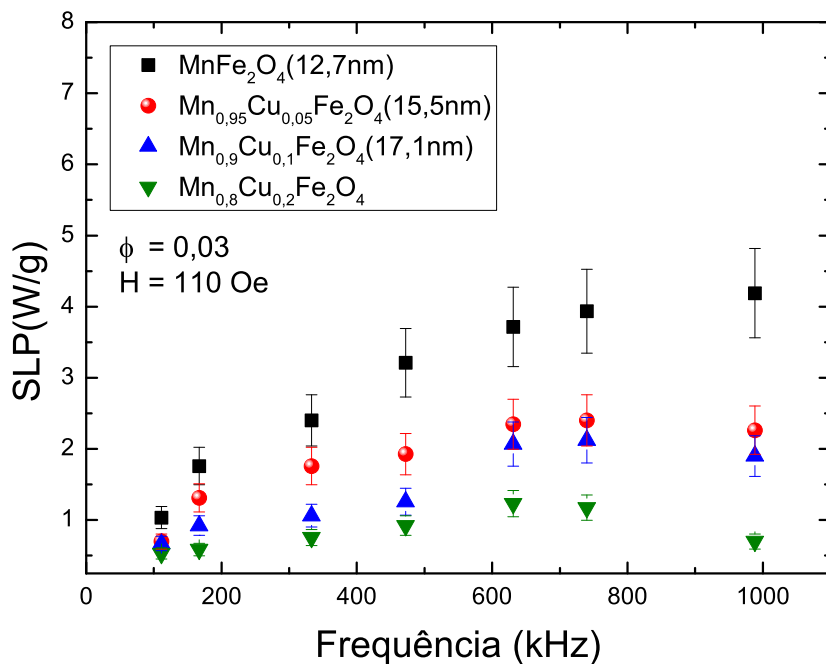


Figura 5.22: SLP em função da frequência das amostras à base de ferrita de manganês dopadas com Cobre.

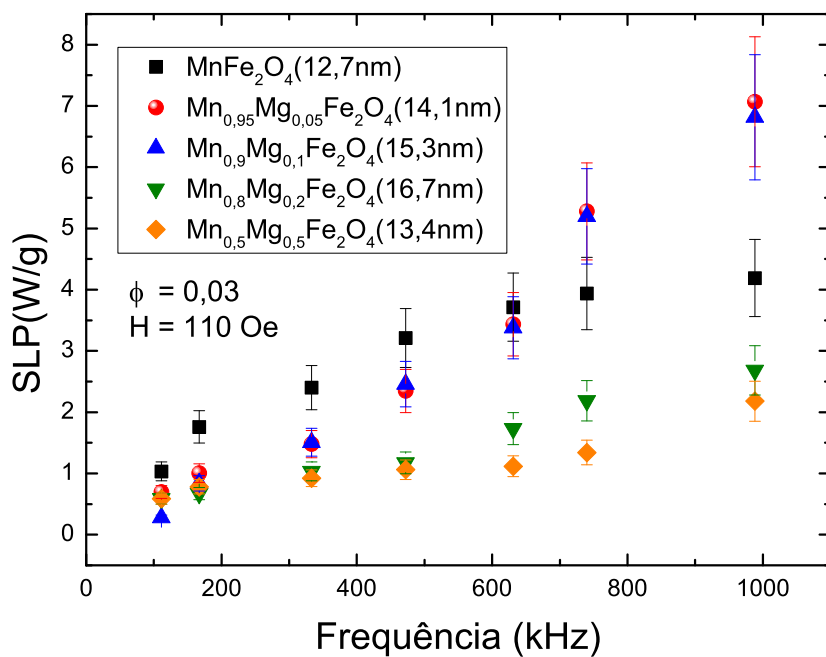


Figura 5.23: SLP em função da frequência das amostras à base de ferrita de manganês dopadas com Magnésio.

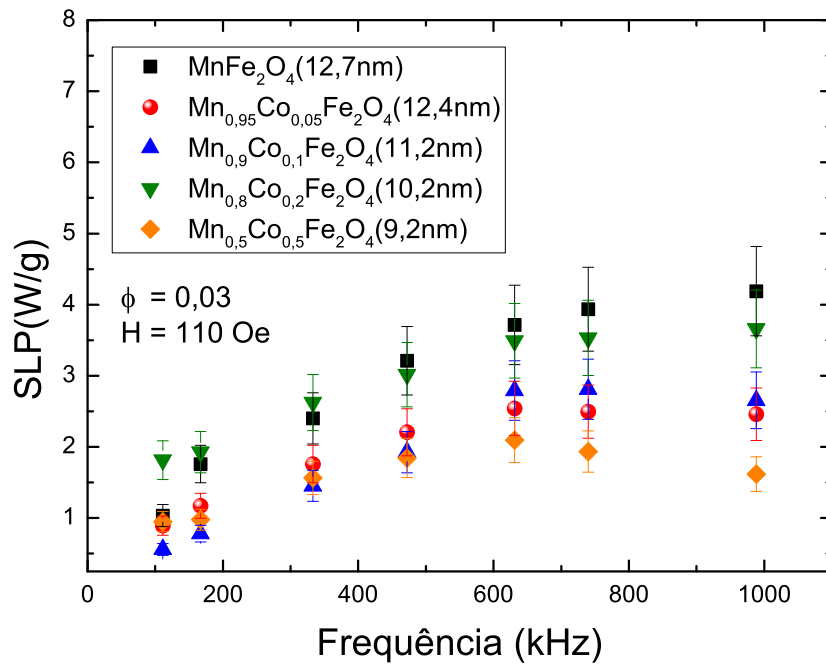


Figura 5.24: SLP em função da frequência das amostras à base de ferrita de manganês dopadas com Cobalto.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

No capítulo anterior as amostras foram caracterizadas quanto a estrutura cristalina, morfologia das nanopartículas, magnetização e os resultados experimentais em hipertermia foram apresentados. Os resultados mostraram pelo SLP em função do quadrado da amplitude de campo que a maior parte dos dados aparentam estar em acordo com a teoria do regime linear (TRL). No entanto, o SLP em função da frequência indica que algumas amostras apresentam saturação com a frequência em torno de 740 kHz . Analisando a Equação (3.120) vê-se que a teoria do regime linear indica que: quando $\omega\tau \ll 1$ ($\omega = 2\pi f$) o $SLP \propto Af^2$ e quando $\omega\tau \gg 1$ temos que o $SLP \propto A$, ou seja, tende a um valor constante (saturação). Curiosamente, se assumirmos que τ é da ordem de 10^{-9} s (valor tipicamente esperado para nanopartículas isoladas), é fácil mostrar que a TRL prevê que o SLP tenda a uma saturação para uma frequência $f \gg 1000\text{ kHz}$. Os resultados experimentais sugerem um tempo de relaxação mais lento. Portanto, para se entender esses resultados é necessário uma análise da dependência do SLP com parâmetros como a constante de anisotropia, o tempo de relaxação e a susceptibilidade de equilíbrio.

Neste contexto, foi realizado um ajuste dos dados do SLP em função da frequência de acordo com a expressão do SLP:

$$SLP = A \frac{2\pi f^2 \tau}{1 + (2\pi f \tau)^2}. \quad (6.1)$$

Os ajustes podem ser vistos nas Figuras (6.1), (6.2) e (6.3). O ajuste fornece os valores da constante A e o tempo de relaxação efetivo τ . De acordo com a TRL identifica-se A como a seguinte equação,

$$A = 10^{-7} \frac{\mu_0 \pi H_0^2 \chi_0}{\rho} \quad (6.2)$$

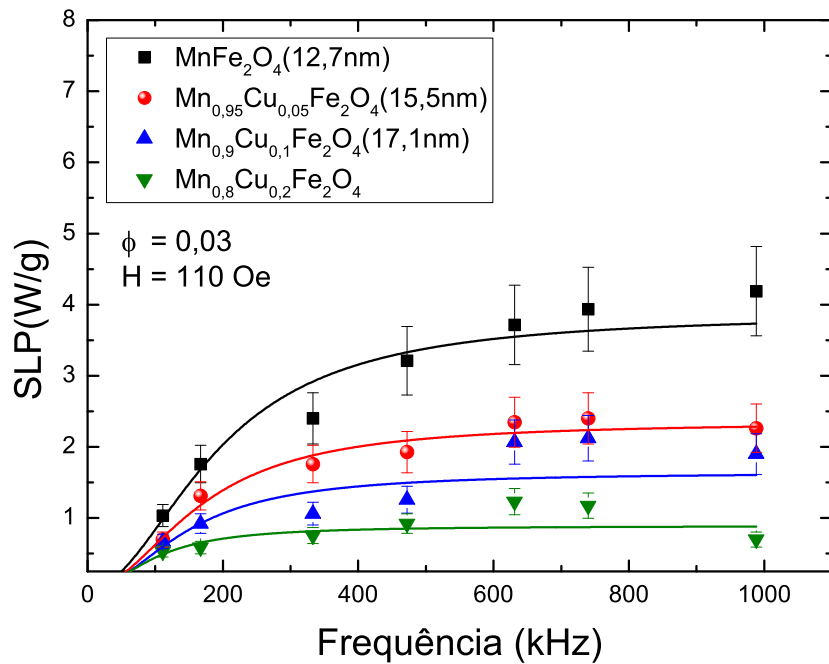


Figura 6.1: Ajustes não-lineares dos dados do SLP em função da frequência das amostras à base de ferrita de manganês dopadas com Cobre.

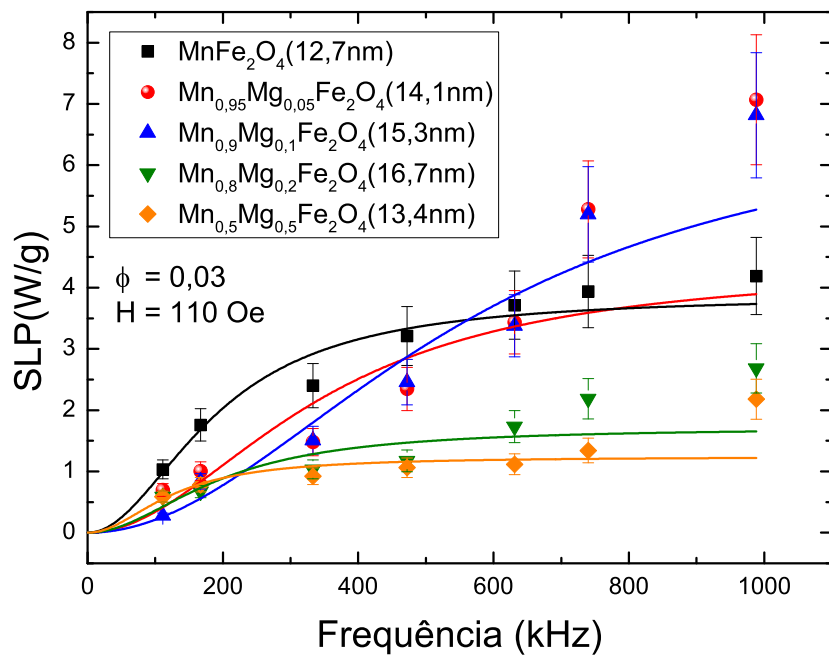


Figura 6.2: Ajustes não-lineares dos dados do SLP em função da frequência das amostras à base de ferrita de manganês dopadas com Magnésio.

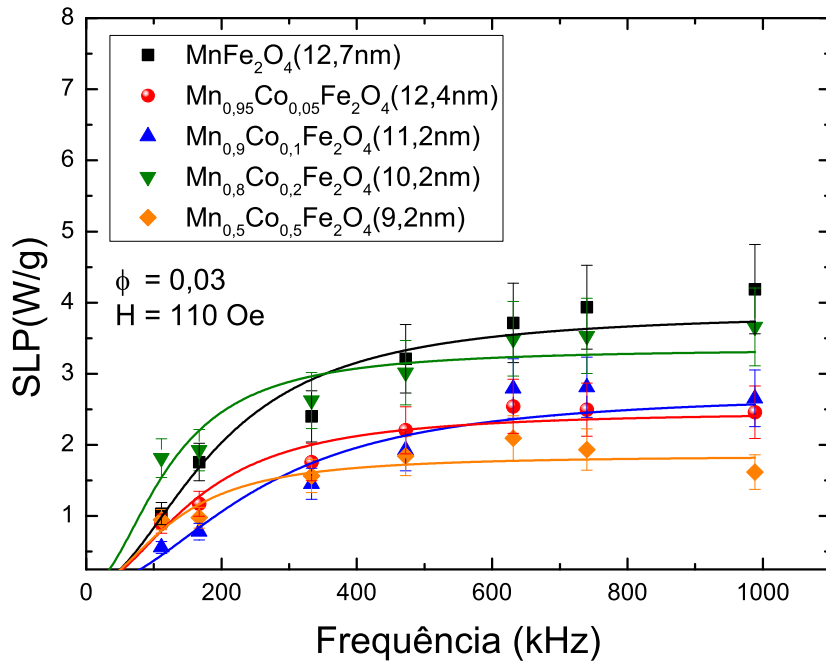


Figura 6.3: Ajustes não-lineares dos dados do SLP em função da frequência das amostras à base de ferrita de manganês dopadas com Cobalto.

Lembrando ainda que o tempo de relaxação de Néel pode ser calculado por meio da equação [34]:

$$\tau_N = \tau_0(e^\sigma - 1) \left[2^{-\sigma} + \frac{2\sigma^{3/2}}{\sqrt{\pi}(1 + \sigma)} \right]^{-1}. \quad (6.3)$$

Onde $\sigma = K_{ef}V_p/k_B T$ é um termo de anisotropia adimensional e τ_0 é dado por

$$\tau_0 = \frac{M_S}{\gamma_0 K_{ef}} \frac{(1 + \alpha^2)}{\alpha} \quad (6.4)$$

com γ_0 sendo a razão giromagnética e α o fator de amortecimento. E o tempo de relaxação de Brown é

$$\tau_B = \frac{3\eta V_H}{k_B T} \quad (6.5)$$

com η sendo a viscosidade do fluido, que nesse caso é a da água, e o volume hidrodinâmico $V_H = \pi/6(D_p + 2\delta)^3$. Pode-se calcular o tempo de relaxação de Néel e de Brown da partícula e assim o tempo de relaxação efetivo τ_{ef} utilizando parâmetros experimentais das amostras, de modo a comparar com o obtido pelo ajuste. Os valores considerados para o cálculo são, $K_{bulk} = 3 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^3$, $2\delta = 1,1 \text{ nm}$, $\eta = 0,01002 \text{ erg} \cdot \text{s/cm}^3$, $T = 300 \text{ K}$. Onde o tempo de relaxação efetivo é dado por

$$\frac{1}{\tau_{ef}} = \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_N} \quad (6.6)$$

Pode-se estimar ainda, por meio do ajuste, a susceptibilidade de equilíbrio χ_0 , sendo possível ser comparada com a susceptibilidade de Langevin dada por:

$$\chi_L = \frac{\mu_0 M_S^2 V_p}{3k_B T}. \quad (6.7)$$

Os parâmetros do ajuste (A , τ_{ef} e χ_0) assim como outros calculados usando as equações citadas, para todas as amostras, estão dispostos na Tabela (6.1). Para o cálculo do volume da partícula está sendo considerado uma polidispersão de $\sigma_D = 0,29$ e o diâmetro de Raios-X como a mediana $D_{RX} = D_0$, com exceção da amostra $MnFe_2O_4$ caracterizada por MET que apresentou a polidispersão acima e um $D_0 = 12,5 \text{ nm}$.

Amostra	$A(J/g)$	$\tau_{ef}(s)$	$\tau_N(s)$	$\tau_B(s)$	$\tau_{ef}(s)$	χ_L	χ_0
	exp.	exp.	calc.	calc.	calc.	calc.	exp.
$MnFe_2O_4$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$8,1 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$	1,06	0,024
$Mn_{0,95}Cu_{0,05}Fe_2O_4$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-8}$	2,05	0,019
$Mn_{0,9}Cu_{0,1}Fe_2O_4$	$9,0 \cdot 10^{-6}$	$7,1 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-8}$	2,28	0,012
$Mn_{0,05}Mg_{0,05}Fe_2O_4$	$1,44 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	1,38	0,019
$Mn_{0,9}Mg_{0,1}Fe_2O_4$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$3,1 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	1,77	0,018
$Mn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$	$6,1 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-8}$	2,04	0,008
$Mn_{0,5}Mg_{0,5}Fe_2O_4$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	$7,1 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$9,9 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	0,42	0,009
$Mn_{0,95}Co_{0,05}Fe_2O_4$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-7}$	$1,73 \cdot 10^{-8}$	$7,9 \cdot 10^{-7}$	$1,69 \cdot 10^{-8}$	1,02	0,019
$Mn_{0,9}Co_{0,1}Fe_2O_4$	$9,8 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,53 \cdot 10^{-8}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$1,49 \cdot 10^{-8}$	0,75	0,013
$Mn_{0,8}Co_{0,2}Fe_2O_4$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	0,61	0,034
$Mn_{0,8}Co_{0,5}Fe_2O_4$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	0,45	0,019

Tabela 6.1: Parâmetros obtidos por meio do ajuste dos dados do SLP em função da frequência para $H = 110 \text{ Oe}$. Além disso é estimado teoricamente os valores de τ_N , τ_B , τ_{ef} e χ_L .

Analisando os valores dos parâmetros na Tabela (6.1) vê-se que o tempo de relaxação efetivo da partícula obtido pelo ajuste está uma a duas ordens de grandeza maiores que o esperado teoricamente considerando o valor da anisotropia do bulk. Esse fato explica a saturação do SLP em função da frequência, a razão desse aumento no tempo de relaxação será discutida mais adiante. Os dados mostram ainda que a susceptibilidade de equilíbrio χ_0 é menor, consideravelmente, do que o valor da susceptibilidade calculada considerando que 100% das partículas respondem a ação do campo e que as mesmas podem ser representadas pela susceptibilidade de Langevin.

Primeiramente, será feita uma análise dos possíveis motivos do aumento no tempo de relaxação. Para isso iremos analisar a amostra $MnFe_2O_4$ em particular, simplesmente pelo fato da mesma ser a amostra melhor caracterizada. Parâmetros obtidos para a amostra de $MnFe_2O_4$ em três amplitudes de campo distintas são apresentados na Tabela (6.2).

Amostra	$A(W/g)$	$\tau_{ef}(s)$	$\tau_N(s)$	$\tau_B(s)$	$\tau_{ef}(s)$	χ_L	χ_0
	exp.	exp.	calc.	calc.	calc.	calc.	exp.
$MnFe_2O_4$ ($H = 110 Oe$)	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$8,1 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$	1,06	0,024
$MnFe_2O_4$ ($H = 130 Oe$)	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$8,1 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$	1,06	0,028
$MnFe_2O_4$ ($H = 170 Oe$)	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$8,1 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$	1,06	0,036

Tabela 6.2: Parâmetros obtidos por meio do ajuste dos dados do SLP em função da frequência e estimados teoricamente para a amostra $MnFe_2O_4$ em três amplitudes de campo distintas.

Assumindo que o tempo de relaxação corresponde ao processo de Néel (dado pela Equação (6.3)), estima-se o valor da constante de anisotropia efetiva. Considerando o valor obtido para amostra $MnFe_2O_4$ com $H = 130 Oe$ obtém-se $K_{ef} = 2 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$ que corresponde a um valor com uma ordem de grandeza maior que anisotropia da ferrita de manganês bulk [41]. Esse aumento pode estar relacionado com a influência de contribuições de anisotropia de superfície da nanopartícula. Para nanopartículas magnéticas esféricas a contribuição da anisotropia de superfície K_s à anisotropia efetiva depende do tamanho da nanopartícula, podendo ser expressa da seguinte forma [42]:

$$K_{ef} = K_{int} + \frac{6}{D_m} K_s. \quad (6.8)$$

Onde K_{int} é a anisotropia intrínseca da partícula, que nesse caso será considerado como sendo $K_{int} = K_{bulk} = 3 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^3$. Utilizando os parâmetros obtidos para a amostra $MnFe_2O_4$ encontra-se o valor para a anisotropia de superfície de $K_s = 0,037 \text{ erg/cm}^2$. Esse valor esta em concordância com outros valores obtidos de anisotropia de superfície da literatura [43, 44].

Por outro lado, o aumento na anisotropia efetiva pode ser explicada também quando se considera que o calor está sendo gerado por uma ação coletiva das nanopartículas devido a formação de aglomerados. Em particular, Branquinho e Bakuzis et al. mostraram que a anisotropia magnética aumenta com a formação de cadeias lineares por causa de uma contribuição adicional uniaxial resultante da interação dipolar entre as nanopartículas [34]. Nesse caso, a anisotropia efetiva K_{ef} em geral, para o caso de uma cadeia contendo N partículas pode ser escrita como [34]:

$$\begin{aligned} K_{ef} &= K_{int} + K_{dip} \\ &= K_{int} + \frac{\pi M_S^2}{6} \frac{1}{\left(1 + \frac{d_{ss}}{D_p}\right)^3} \left(\sum_{i=ímpar}^N \frac{N-i}{i^3} + 3 \sum_{i=par}^N \frac{N-i}{i^3} \right) \end{aligned} \quad (6.9)$$

em que d_{ss} é a distância superfície-superfície entre duas partículas e D_p o diâmetro da

partícula. A Figura (6.4) apresenta o gráfico do aumento da anisotropia efetiva por contribuição do número de partículas na cadeia para $d_{ss} = 0.1 \text{ nm}$ e $d_{ss} = 1.1 \text{ nm}$. Além disso, é apresentado também, o resultado obtido do ajuste dos dados experimentais considerando um modelo de efeito coletivo resultante da formação de agregados. A comparação da análise experimental com a modelagem teórica que prevê um aumento da anisotropia para cadeias lineares maiores e indica para o caso com $d_{ss} = 1.1 \text{ nm}$ que uma cadeia média contendo 3,3 partículas é capaz de explicar esse valor de anisotropia efetiva. O número de partículas na cadeia não é significativamente alterado se assumirmos um $d_{ss} = 0.1 \text{ nm}$ como pode ser visto na Figura (6.4). Logo, conclui-se que trímeros podem explicar o resultado experimental da dependência do SLP com a frequência.

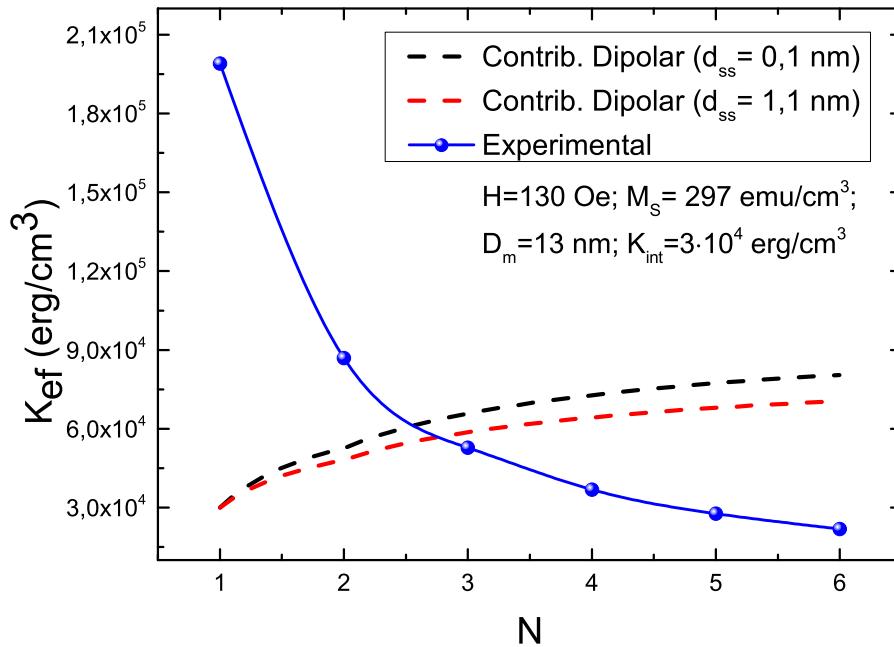


Figura 6.4: Aumento da anisotropia efetiva por contribuição do número de partículas na cadeia e o esperado para a anisotropia obtida pelos parâmetros experimentais para a amostra $MnFe_2O_4$.

Como visto anteriormente, por meio do ajuste dos dados do SLP em função da frequência foi possível obter também a susceptibilidade de equilíbrio das amostras, que comparada com a susceptibilidade de Langevin teórica apresentou valores consideravelmente menores. Este valor reduzido pode ser explicado se o efeito de partículas bloqueadas for considerado. Como discutido anteriormente (vide Seção (3.2.2)), a contribuição de partículas bloqueadas fornece o seguinte SLP teórico,

$$SLP = \left(10^{-7} \frac{\mu_0 \pi H_0^2 f}{\rho} \right) (\chi_{sp}'' - \chi_{bl}'') \quad (6.10)$$

onde χ''_{sp} e χ''_{bl} são as partes imaginária da susceptibilidade superparamagnética e bloqueada, respectivamente. Essas susceptibilidades são dadas pelas seguintes equações:

$$\chi''_{sp} = \frac{\mu_0 M_S^2}{3k_B T} \int_0^{D_{sp}} \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \frac{\pi}{6} D^3 P(D) dD \quad (6.11)$$

e

$$\chi''_{bl} = \frac{\mu_0 M_S^2}{3K_{ef}} \int_{D_{sp}}^{\infty} \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} P(D) dD. \quad (6.12)$$

É importante notar que, na Equação (6.11) está sendo considerado a susceptibilidade de equilíbrio χ_0 como sendo igual a susceptibilidade de Langevin (Eq. (3.28)). As Equações (6.11) e (6.12) dependem também do diâmetro superparamagnético que de acordo com o modelo de Usov é dado por [35, 36]:

$$D_{sp} = \left[\frac{6}{\pi} \frac{k_B T}{K_{ef}} \ln \left(\frac{k_B T}{4\mu_0 H_{max} M_S \langle V_p \rangle f \tau_0} \right) \right]^{1/3}. \quad (6.13)$$

Onde o volume médio das partículas é calculado de acordo com a distribuição lognormal que pode ser expresso como,

$$\langle V_p \rangle = \frac{\pi}{6} \int_0^{\infty} D^3 P(D) dD. \quad (6.14)$$

Primeiramente, será discutido quais são os parâmetros relevantes quando se considera a contribuição das partículas bloqueadas. A Figura (6.5) apresenta um resultado simulado para o diâmetro superparamagnético, onde foram utilizados os seguintes valores: $\alpha = 0,04$, $H = 130 \text{ Oe}$ e $K_{int} = 3 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^3$ sendo K_{ef} dado pela Equação (6.9). Observa-se pelo gráfico que o diâmetro superparamagnético diminui a medida que se aumenta a frequência, como pode-se ver, para $N = 1$ temos que $D_{sp} = 24,4 \text{ nm}$ quando $f = 100 \text{ kHz}$ e diminui para $D_{sp} = 20,2 \text{ nm}$ quando $f = 1000 \text{ kHz}$. Além disso, é possível ver também que D_{sp} diminui quando se aumenta o número de partículas N do agregado. Por exemplo, para $f = 300 \text{ kHz}$, temos que $D_{sp} = 22,7 \text{ nm}$ quando $N = 1$ e diminui para $D_{sp} = 18,3 \text{ nm}$ quando $N = 5$.

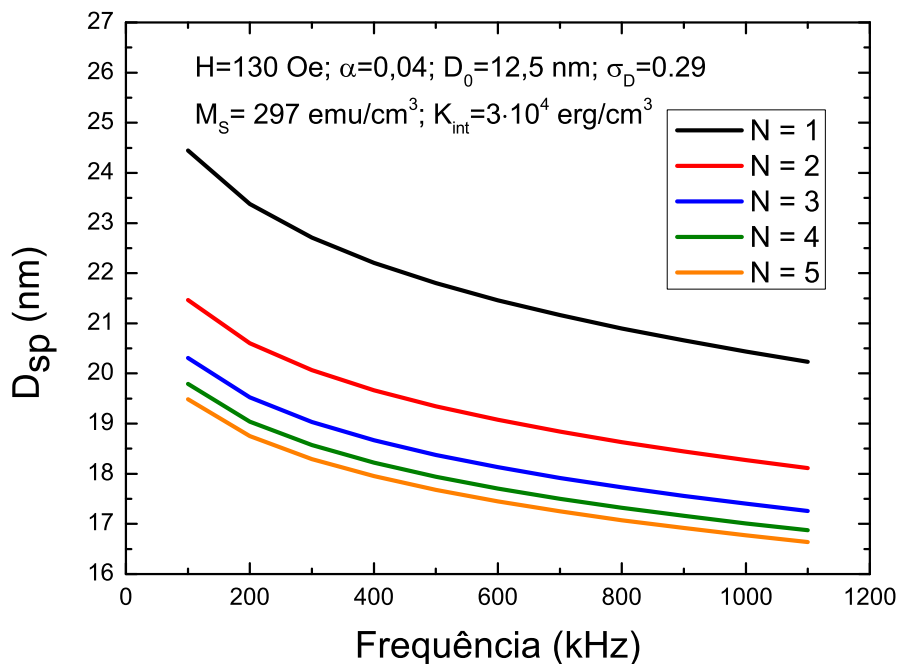


Figura 6.5: Diâmetro superparamagnético em função da frequência.

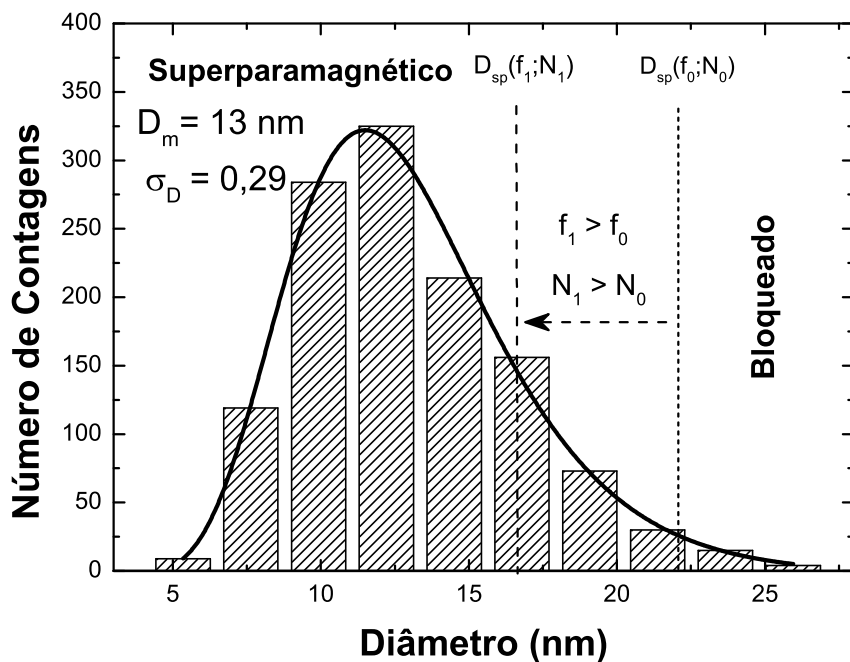


Figura 6.6: Diagrama ilustrando a região de partículas superparamagnéticas e bloqueadas na distribuição de tamanhos da amostra $MnFe_2O_4$.

Portanto, quando se aumenta a frequência e o número de partículas agregadas o diâmetro superparamagnético diminui. Como a contribuição das partículas bloqueadas atua diminuindo o SLP, como pode ser visto na Equação (6.10), isso significa que quando se aumenta a frequência e o número de partículas agregadas, a contribuição das partículas bloqueadas aumenta e conseqüentemente o SLP total da amostra diminui. Esse resultado é bem ilustrado na Figura (6.6), que mostra como se comporta a região de partículas superparamagnéticas e bloqueadas na distribuição de tamanhos da amostra quando a frequência e o número de partículas agregadas aumentam.

Assim, a partir da susceptibilidade de equilíbrio obtida pelo ajuste pode-se estimar a fração f_v de partículas que contribuem para a geração de calor, que pode ser calculada por

$$\chi_0 = f_v(\chi_{sp} - \chi_{bl}) \quad (6.15)$$

As susceptibilidades χ_{sp} e χ_{bl} são dados pelas equações:

$$\chi_{sp} = \frac{\mu_0 M_S^2 \pi}{3k_B T} \frac{1}{6} \int_0^{D_{sp}} D^3 P(D) dD \quad (6.16)$$

e

$$\chi_{bl} = \frac{\mu_0 M_S^2}{3K_{ef}} \int_{D_{sp}}^{\infty} P(D) dD. \quad (6.17)$$

Calculando χ_{sp} e χ_{bl} utilizando os parâmetros experimentais obtidos para a amostra $MnFe_2O_4$ com $H = 130 \text{ Oe}$, e ainda usando o valor de χ_0 obtido experimentalmente (que para 130 Oe corresponde a 0.028), obtém-se $f_v = 0,414$, ou seja, aproximadamente 41% das nanopartículas na amostra magnética está gerando calor via histerese dinâmica. A fração f_v pode ser calculada também para as amplitudes de campo de 110 Oe e 170 Oe como mostrado na Tabela (6.3). Esses valores mostram que quando se aumenta o campo magnético aplicado, a fração de partículas superparamagnéticas (quasi-estáticas) também aumenta (vide Figura (6.7)), como é de se esperar. Ou seja, quando a amplitude de campo aumenta, partículas que antes não respondiam a ação do campo passam a dissipar calor.

Amostra	$A(W/g)$	$\tau_{ef}(s)$	χ_0	$K_{ef}(erg/cm^3)$	$K_s(erg/cm^2)$	N	$f_v(\%)$
	exp.	exp.	exp.	exp.	calc.	calc.	calc.
$MnFe_2O_4$ ($H = 110 Oe$)	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-7}$	0,024	$2,1 \cdot 10^5$	0,039	3,3	34,7
$MnFe_2O_4$ ($H = 130 Oe$)	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$	0,028	$2,0 \cdot 10^5$	0,037	3,3	41,4
$MnFe_2O_4$ ($H = 170 Oe$)	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-7}$	0,036	$2,1 \cdot 10^5$	0,039	3,3	52,5

Tabela 6.3: Parâmetros obtidos por meio do ajuste dos dados do SLP em função da frequência e estimados teoricamente para a amostra $MnFe_2O_4$ em três amplitudes de campo distintas.

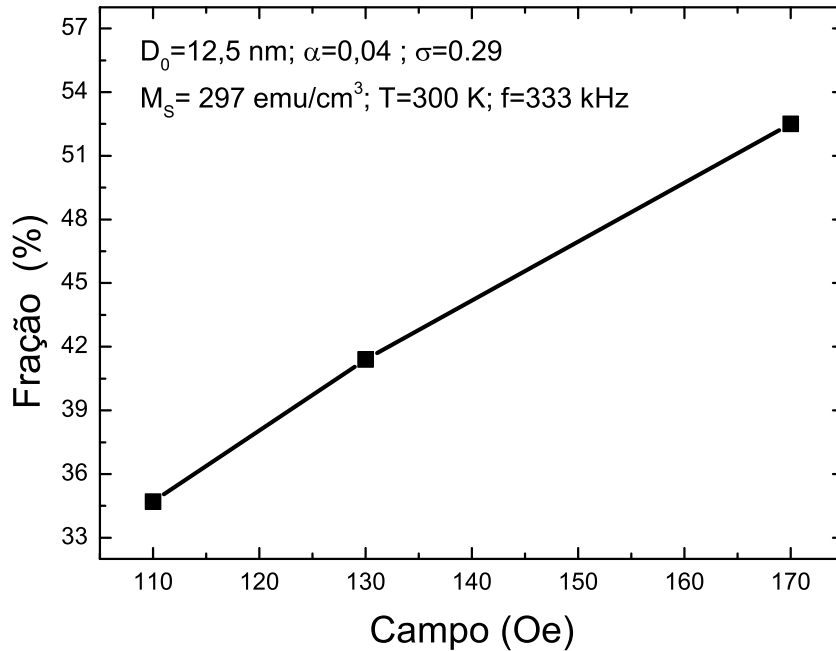


Figura 6.7: Fração de partículas que contribuem para a geração de calor em função do campo para a amostra $MnFe_2O_4$.

Assim, em resumo, o ajuste dos dados do SLP em função da frequência mostraram um tempo relaxação mais lento que o esperado teoricamente, fato que está relacionado com o aumento da anisotropia efetiva do sistema. Esse aumento pode ser explicado por efeitos de superfície que possui relação com o diâmetro da partícula, para isso, uma anisotropia de superfície de aproximadamente $K_s = 0,04 \text{ erg/cm}^2$ é capaz de explicar os resultados obtidos experimentalmente como mostrado na Tabela (6.3). Por outro lado, esse resultado pode ser explicado também considerando-se a formação de agregados, onde a interação dipolar gera uma contribuição adicional e uniaxial a anisotropia magnética. Nesta amostra a formação de trímeros explica o aumento observado na anisotropia. Adicionalmente, foi observado valores consideravelmente menores entre a susceptibilidade de equilíbrio obtida

experimentalmente e o esperado teoricamente. Nesse caso, é possível explicar os resultados obtidos considerando o efeito de partículas bloqueadas.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Essa dissertação investigou a eficiência de hipertermia magnética de nanopartículas à base de ferrita de manganês quando se adiciona um material dopante com diferentes porcentagens. Nanopartículas à base de ferrita de manganês dopadas com cobre, magnésio ou cobalto foram investigadas. O método de síntese utilizado foi o hidrotermal, aonde o processo de coprecipitação ocorre sob pressão em temperatura acima do ambiente (160°C). As nanopartículas foram recobertas com citrato, processo que permitiu a obtenção de fluidos magnéticos estáveis em pH fisiológico. A caracterização das amostras foi feita utilizando as técnicas de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e magnetometria de amostra vibrante (VSM).

Os resultados de DRX indicaram que as amostras apresentam uma fase típica de ferritas do tipo espinélio, com exceção da amostra à base de ferrita de manganês dopada com cobre com porcentagem de 20%, a qual apresentou uma fase adicional. Medidas de EDS para as amostras de $MnFe_2O_4$, $Mn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$ e $Mn_{0,8}Co_{0,2}Fe_2O_4$ confirmaram o sucesso da síntese de ferritas mistas, já que sua composição concordou com aquela esperada teoricamente com um erro na porcentagem do elemento dopante abaixo de 10%. O diâmetro do cristalito das nanopartículas das amostras, calculado pela relação de Scherrer, mostrou ainda que a medida que se aumenta a porcentagem Cu e Mg o diâmetro aumenta, diferentemente da dopagem com Co que diminui com o aumento deste valor. Adicionalmente, os dados da VSM à temperatura ambiente mostraram que a magnetização de saturação das nanopartículas diminui a medida que se aumenta a porcentagem de dopante, exceto para cobalto que apresenta valores semelhantes para todas as porcentagens utilizadas. Já o campo coercitivo aumenta com o aumento da porcentagem de dopante para todos os casos. Para o caso das amostras dopadas com Mg e Cu tal efeito aconteceu pelo aumento do diâmetro das nanopartículas, como previsto pelo modelo de rotação coerente. Por outro lado, no caso das amostras dopadas com Co , as quais apresentaram diminuição do diâmetro, o comportamento foi resultado da influência do Co à anisotropia magnética, que é significativa com aumento de sua proporção.

Medidas da eficiência de hipertermia magnética, caracterizadas pelo valor do parâmetro SLP (“specific loss power”), foram realizadas para todas as amostras em uma larga faixa de amplitude de campo (40 à 170 *Oe*) e frequência (110 à 990 *kHz*). A análise do SLP em função da porcentagem de dopante, para $H = 130 \text{ Oe}$ e $f = 333 \text{ kHz}$, mostrou que, em geral, o SLP diminui quando se aumenta a porcentagem de dopante. Apenas a amostra de ferrita de *Mn* dopada com uma porcentagem de *Co* de 20% não seguiu essa regra, apresentando um valor superior as outras amostras dopadas com o mesmo elemento. Entretanto, nesta condição experimental a ferrita de *Mn* se mostrou a amostra mais eficiente para hipertermia. Por este motivo esta amostra também foi caracterizada por MET, revelando nanopartículas esféricas com uma polidispersão de 29%.

Adicionalmente, o estudo do SLP em função da amplitude de campo revelou, para a maioria das amostras, que o SLP escala com o quadrado do campo. Este resultado aparenta estar em concordância com o esperado pela teoria de regime linear (TRL). Todavia, o comportamento do SLP em função da frequência indicou, para algumas amostras, saturação em valores maiores que 600 *kHz*. Este resultado experimental aparenta estar em discordância com o resultado esperado teoricamente usando a TRL, e considerando o valor da anisotropia bulk para este material, o qual sugeria que o SLP devesse escalar com o quadrado da frequência considerando um tempo de relaxação típico da ordem de 10^{-9} s . Este resultado nos fez propor um novo modelo, ainda usando a TRL, mas considerando efeitos associados a partículas bloqueadas e a formação de cadeias lineares no fluido.

A partir do ajuste dos dados do SLP em função da frequência, considerando apenas 2 parâmetros livres, obtivemos o tempo efetivo de relaxação da magnetização das amostras e o valor da susceptibilidade magnética de equilíbrio. No caso particular da amostra de ferrita de *Mn*, para o caso em que $H = 130 \text{ Oe}$, encontramos $\tau_{ef} = 5,2 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ e $\chi_0 = 0,028$. De fato, os valores obtidos para o tempo relaxação dessas amostras indicam valores de uma à duas ordens de grandeza mais lentos que o esperado teoricamente, considerando o valor da anisotropia do bulk. Para a ferrita de *Mn*, o valor obtido para τ_{ef} pode ser explicado para uma anisotropia magnética efetiva com $2 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$. Este valor é uma ordem de grandeza maior que o do bulk, e permite estimar uma anisotropia de superfície da ordem de $0,037 \text{ erg/cm}^2$. Por outro lado, a formação de cadeias lineares, contendo 3 partículas, também é capaz de explicar o aumento da anisotropia, já que a interação dipolar gera uma contribuição adicional e uniaxial a anisotropia magnética.

Finalmente, o valor encontrado para χ_0 foi menor que aquele estimado para a susceptibilidade de Langevin, em todas as amostras. Para explicar tal resultado, um novo modelo, válido no regime linear, foi desenvolvido considerando a contribuição de partículas bloqueadas. Neste caso, foi possível estimar, pela análise do SLP em função da frequência, que a fração de partículas contribuindo para a geração de calor sobe de 34,7% em $H = 110 \text{ Oe}$ para 52,5% em 170 *Oe*. O resultado indica então que aumentando a

amplitude do campo é possível desbloquear nanopartículas e conseqüentemente aumentar a eficiência da hipertermia, mas não somente pelo efeito do aumento de amplitude de campo, mas também pelo maior número de nanoestruturas gerando calor.

Como perspectiva, podemos sugerir investigar o efeito da hipertermia magnética em nanopartículas à base de ferrita de *Mn* dopadas com outros elementos, como por exemplo o zinco, lantanídeos. Quanto ao modelo apresentado, a análise pode ser feita para as demais amostras que apresentaram uma saturação no SLP em função da frequência sendo elas caracterizadas quanto sua morfologia. Pode-se também, por meio de experimentos adequados, obter a constante de anisotropia de superfície com o objetivo de determinar qual contribuição explica realmente os resultados obtidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] STEWART, B. W.; WILD, C. P. World Cancer Report 2014. **WHO Press**, p. 632, 2014. Citado na página 1.
- [2] de Câncer - INCA, I. N. **Câncer**. Disponível em: <http://www1.inca.gov.br/conteudo/{_}view.asp?id=>>. Citado na página 1.
- [3] HILL, C. R.; HAAR, G. R. ter. Review article: high intensity focused ultrasound-potential for cancer treatment. **The British journal of radiology**, v. 68, n. 816, p. 1296–1303, 1995. Citado na página 1.
- [4] LYONS, B. E. et al. Localized Hyperthermia in the Treatment of Malignant Brain Tumors Using an Antenna Array. **IEEE transactions on bio-medical engineering**, BME-31, n. 1, p. 53–62, jan 1984. Citado na página 1.
- [5] HUANG, X. et al. Plasmonic photothermal therapy (PPTT) using gold nanoparticles. **Lasers in Medical Science**, v. 23, n. 3, p. 217–228, 2008. Citado na página 1.
- [6] VERDE, E. L. et al. Magnetic hyperthermia investigation of cobalt ferrite nanoparticles: Comparison between experiment, linear response theory, and dynamic hysteresis simulations. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 12, 2012. Citado na página 2.
- [7] RUTA, S.; CHANTRELL, R.; HOVORKA, O. Unified model of hyperthermia via hysteresis heating in systems of interacting magnetic nanoparticles. **Scientific Reports**, v. 5, 9090, 2015. Citado na página 2.
- [8] Gilchrist RK Medal R, S. W. D. H. R. C. P. J. C. T. C. B. et al. Selective Inductive Heating of Lymph Nodes. **Annals of Surgery**, v. 146, n. 4, p. 596–606, 1957. Citado na página 2.
- [9] A. Jordan R. Scholz, K. M.-H. M. J. P. W. J. N. H. S. H. S. S. D. S. L. W. L.; FELIX, R. Presentation of a new magnetic field therapy system for the treatment of human solid tumors with magnetic fluid hyperthermia. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 225, n. 1–2, p. 118–126, 2001. Citado na página 2.
- [10] MAIER-HAUFF, K. et al. Intracranial thermotherapy using magnetic nanoparticles combined with external beam radiotherapy: Results of a feasibility study on patients with glioblastoma multiforme. **Journal of Neuro-Oncology**, v. 81, n. 1, p. 53–60, 2007. Citado na página 2.
- [11] MAIER-HAUFF, K. et al. Efficacy and safety of intratumoral thermotherapy using magnetic iron-oxide nanoparticles combined with external beam radiotherapy on patients

- with recurrent glioblastoma multiforme. **Journal of Neuro-Oncology**, v. 103, n. 2, p. 317–324, 2011. Citado na página 2.
- [12] HILGER, I.; HERGT, R.; KAISER, W. A. Use of magnetic nanoparticle heating in the treatment of breast cancer. **IEE Proceedings. Nanobiotechnology.**, v. 152, n. i, p. 33–39, 2005. Citado na página 2.
- [13] WUST, P. et al. Hyperthermia in combined treatment of cancer. **The Lancet Oncology**, v. 3, p. 487–497, 2002. Citado na página 3.
- [14] TORAYA-BROWN, S.; FIERING, S. Local tumour hyperthermia as immunotherapy for metastatic cancer. **International Journal of Hyperthermia**, v. 6736, n. 8, p. 531–539, 2014. Citado na página 3.
- [15] AQUINO, V. R. R. et al. Giant-spin nonlinear response theory of magnetic nanoparticle hyperthermia: A field dependence study. **Journal of Applied Physics**, v. 173901, p. 121, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 3 e 56.
- [16] RODRIGUES, H. F. et al. Real-time infrared thermography detection of magnetic nanoparticle hyperthermia in a murine model under a non-uniform field configuration. **International Journal of Hyperthermia**, v. 29, n. 8, p. 752–767, 2013. Citado na página 3.
- [17] RODRIGUES, H. F. et al. Precise determination of the heat delivery during in vivo magnetic nanoparticle hyperthermia with infrared thermography. **Physics in Medicine & Biology**, v. 4062, p. 62, 2017. Citado na página 3.
- [18] VERDE, E. L. et al. Field dependent transition to the non-linear regime in magnetic hyperthermia experiments: Comparison between maghemite, copper, zinc, nickel and cobalt ferrite nanoparticles of similar sizes. **AIP Advances**, v. 2, n. 3, 2012. Citado na página 4.
- [19] STEPHEN, P. S. **Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles**. 1963. 0–3 p. Citado na página 5.
- [20] ROSENSWEIG, R. E. Fluid Dynamics and Science of Magnetic Liquids. In: . [S.l.: s.n.], 1979. v. 48, p. 103–199. Citado na página 5.
- [21] BAKUZIS, A. F. **Propriedades Magnéticas e Magneto-Ópticas de Fluidos Magnéticos**. 250 p. Tese (Doutorado) — Universidade de Brasília, 2000. Citado 3 vezes nas páginas 5, 6 e 11.
- [22] BAKUZIS, A. F. et al. Chain Formation and Aging Process in Biocompatible Polydisperse Ferrofluids: Experimental Investigation and Monte Carlo Simulations. v. 191-192, p. 21, 2013. Citado na página 5.
- [23] ROSENSWEIG, R. E. **Ferrohydrodynamics**. [S.l.]: Cambridge University Press, 1985. 344 p. Citado na página 6.
- [24] GOYA, G. F. Handling the particle size and distribution of Fe_3O_4 nanoparticles through ball milling. v. 130, p. 783–787, 2004. Citado na página 7.

- [25] CHEN, D. H.; HE, X. R. Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method. **Materials Research Bulletin**, v. 36, n. 7-8, p. 1369–1377, 2001. Citado na página 7.
- [26] YAN, C. H. et al. Nanophased CoFe_2O_4 prepared by combustion method. **Solid State Communications**, v. 111, n. 5, p. 287–291, 1999. Citado na página 7.
- [27] AMIGHIAN, J.; MOZAFFARI, M.; NASR, B. Preparation of nano-sized manganese ferrite (MnFe_2O_4) via coprecipitation method. **Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics**, v. 3, n. 9, p. 3188–3192, 2006. Citado na página 7.
- [28] DAWSON, W. J. Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 67, n. 10, p. 1673–1678, 1988. Citado na página 7.
- [29] ZAHRAEI, M. et al. Hydrothermal synthesis of fine stabilized superparamagnetic nanoparticles of Zn^{2+} substituted manganese ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Elsevier, v. 393, p. 429–436, 2015. Citado na página 7.
- [30] B. D. Cullity, C. D. G. **Introduction to Magnetic Materials**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011. 568 páginas p. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 10.
- [31] SICKAFUS, K. E.; WILLS, J. M.; GRIMES, N. W. Structure of spinel. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 12, p. 3279–3292, 1999. Citado na página 8.
- [32] GUIMARAES, A. P. **Magnetism and Magnetic Resonance in Solids**. [S.l.]: Wiley-VCH, 1998. 312 p. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 13.
- [33] ROSENSWEIG, R. E. Heating magnetic fluid with alternating magnetic field. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 252, p. 370–374, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 29.
- [34] BRANQUINHO, L. C. et al. Effect of magnetic dipolar interactions on nanoparticle heating efficiency: implications for cancer hyperthermia. **Scientific reports**, v. 3, p. 2887, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 13, 61 e 63.
- [35] CARREY, J.; MEHDAOUI, B.; RESPAUD, M. Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: Application to magnetic hyperthermia optimization. **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 8, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 15, 27 e 65.
- [36] USOV, N. A. Hysteresis loops of an assembly of superparamagnetic nanoparticles with uniaxial anisotropy. v. 023917, n. 2009, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 15, 18 e 65.
- [37] GRIFFITHS, D. J. **Eletrodinâmica**. [S.l.: s.n.], 2011. Citado na página 23.
- [38] FONER, S. The vibrating sample magnetometer: Experiences of a volunteer (invited). **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 8, p. 4740–4745, 1996. Citado na página 34.
- [39] NATIVIDAD, E.; CASTRO, M.; MEDIANO, A. Accurate measurement of the specific absorption rate using a suitable adiabatic magnetothermal setup. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 9, 2008. Citado na página 36.

- [40] DAMASCENO, J. C. et al. **Avaliação de dados de medição — Guia para a expressão de incerteza de medição**. [S.l.], 2008. 138 p. Citado na página 51.
- [41] COEY, J. M. D. **Magnetism and Magnetic Materials**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2009. 614 p. Citado na página 63.
- [42] BAKUZIS, A. F.; MORAIS, P. C.; PELEGRINI, F. Surface and exchange anisotropy fields in MnFe₂O₄ nanoparticles: Size and temperature effects. v. 85, n. 10, p. 25–28, 1999. Citado na página 63.
- [43] BAKUZIS, F.; MORAIS, P. C. On the origin of the surface magnetic anisotropy in manganese–ferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 1924, p. 226–230, 2001. Citado na página 63.
- [44] BODKER, F.; MORUP, S.; LINDEROTH, S. Surface effects in metallic iron nanoparticles. **Physical Review Letters**, v. 72, n. 2, p. 8–11, 1994. Citado na página 63.
- [45] CARRIÃO, M. **Efeito magnetoforético aplicado à separação de nanopartículas magnéticas biocompatíveis**. Tese (Mestrado) — Universidade Federal de Goiás, 2011. Nenhuma citação no texto.
- [46] ZUFELATO, N. **Hipertermia Magnética de Nanopartículas à Base de Ferrita de Manganês: Efeito do recobrimento Superficial de Nanopartículas por Moléculas de Citrato**. Tese (Mestrado) — Universidade Federal de Goiás, 2012. Nenhuma citação no texto.
- [47] SILVA, A. C. da. **Avaliação Experimental e Teórica da Hipertermia Magnética de Magnetolipossomos para Tratamento Oncológico**. 136 p. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Goiás, 2015. Nenhuma citação no texto.