

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
CAMPUS DE SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

GUILHERME MOISÉS SAMPAIO

**NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS: SIMULAÇÕES PARA O REGIME
SUPERPARAMAGNÉTICO**

Sorocaba
2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
CAMPUS DE SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

GUILHERME MOISÉS SAMPAIO

**NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS: SIMULAÇÕES PARA O REGIME
SUPERPARAMAGNÉTICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientação: Prof^a. Dra. Ana Lúcia Brandl.

Sorocaba
2016

Sampaio, Guilherme Moisés

Nanopartículas magnéticas: simulações para o regime superparamagnético
/ Guilherme Moisés Sampaio. -- 2016.
114 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus
Sorocaba, Sorocaba

Orientador: Ana Lúcia Brandl

Banca examinadora: Tersio Guilherme de Souza Cruz, Antonio Riul
Júnior

Bibliografia

1. Nanopartículas magnéticas. 2. Superparamagnetismo. 3. Simulações.
I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

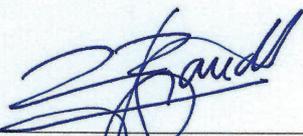
FOLHA DE APROVAÇÃO

GUILHERME MOISÉS SAMPAIO

**“NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS: SIMULAÇÕES PARA O REGIME
SUPERPARAMAGNÉTICO”**

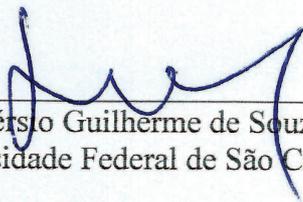
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Nanociência e Nanotecnologia de Materiais, da Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 31 de março de 2016.

Orientador(a)



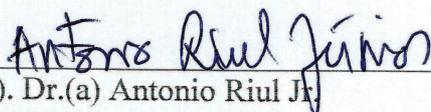
Prof (a). Dr.(a) Ana Lúcia Brandl
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof (a). Dr. (a) Tércio Guilherme de Souza Cruz
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



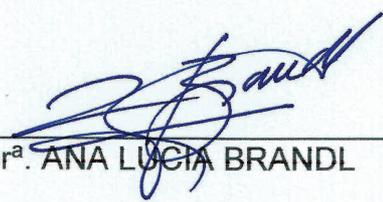
Prof (a). Dr.(a) Antonio Riul Jr.
UNICAMP – Universidade de Campinas / IFGW – Instituto de Física Gleb Wataghin

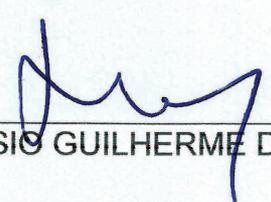




ATA GERAL DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE GUILHERME MOISÉS SAMPAIO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS, CURSO DE MESTRADO, DO CCTS - CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE – UFSCAR / CAMPUS SOROCABA.

Aos trinta e um dias do mês de Março de 2016, às 14:00h na Sala 1008/03 – PPGCM (Prédio CCTS), do Centro de Ciências e Tecnologias para a Sustentabilidade, UFSCar - *campus* Sorocaba, reuni-se a Comissão Examinadora composta pelos seguintes membros: Prof^ª. Dr^ª. Ana Lúcia Brandl, da Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, Prof. Dr. Tércio Guilherme de Souza Cruz, da Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, Prof. Dr. Antonio Riul Jr., da Unicamp – Universidade de Campinas / IFGW – Instituto de Física Gleb Wataghins, sob a presidência do primeiro, para a Defesa de Dissertação de **GUILHERME MOISÉS SAMPAIO**, intitulada: “**Nanopartículas Magnéticas: Simulações para o Regime Superparamagnético**”, de acordo com o regulamento do Programa, tendo o(a) candidato(a) recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof^ª. Dr^ª. ANA LÚCIA BRANDL


Prof. Dr. TÉRSIO GUILHERME DE SOUZA CRUZ


Prof. Dr. ANTONIO RIUL JR.



*Aos meus pais,
com carinho ...*

AGRADECIMENTOS

- Agradeço inicialmente aos meus pais, Gerson e Cleide pelo imenso amor, compreensão, apoio, e por sempre terem me incentivado nos estudos durante todos esses anos.

- A minha orientadora, Prof^a. Dra. Ana Lúcia Brandl desde o aceite de orientação até a conclusão deste trabalho, agradeço pelas inúmeras conversas, pela paciência, pelo incentivo nas ideias, pela correção desta dissertação, e por ter me ensinado diversas questões sobre a Teoria Superparamagnética.

- Ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da UFSCar - Sorocaba, agradeço pelas informações e pelos conhecimentos transmitidos durante os semestres de aulas.

- Aos amigos e colegas com os quais entrei em contato nestes dois anos do mestrado, agradeço pela convivência e pelas experiências adquiridas, em especial ao Uanderson pelas várias conversas, troca de ideias e pelo auxílio em alguns "truques" do Word; a Lory, Letícia e Juliana pelo apoio em alguns recursos e ferramentas presentes no Origin e pelas muitas horas de estudo; e a todos os colegas que contribuíram, de uma forma ou outra, para que esta dissertação pudesse ser escrita.

- Agradeço a secretaria do Programa de Pós-Graduação, em especial a Doris, pelas diversas informações em relação as dúvidas frequentes, que sempre foram respondidas com prontidão e simpatia.

- Por fim, agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo suporte financeiro durante o período de realização deste trabalho.

**"A leitura traz ao homem plenitude;
O discurso, segurança;
E a escrita, exatidão".**

- [Francis Bacon].

RESUMO

SAMPAIO, Guilherme Moisés. *Nanopartículas Magnéticas: Simulações para o Regime Superparamagnético*. 2016. 114 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Centro de Ciências e Tecnologias para Sustentabilidade, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2016.

A compreensão dos fenômenos ligados ao magnetismo permitiu avanços nas mais variadas áreas do conhecimento e diversas aplicações modernas que hoje fazem parte do nosso cotidiano. Especificamente, as nanopartículas (NPs) magnéticas têm despertado um grande interesse por parte dos pesquisadores nas últimas décadas. Essa curiosidade devido às suas propriedades diferenciadas é decorrente de suas dimensões reduzidas e de interações de superfície. Um dos principais fenômenos físicos que surgem ao se reduzir o tamanho de partículas magnéticas é o chamado superparamagnetismo. Neste trabalho, procuramos por uma descrição e entendimento do formalismo matemático ligado ao fenômeno magnético em nanoescala por meio da aplicação do modelo proposto por Langevin a NPs magnéticas em regime superparamagnético não-interagente. Nesse sentido, utilizamos de simulações teóricas de curvas de magnetização em função do campo aplicado a fim de estudar alguns parâmetros e verificar sua compatibilidade com dados de caracterização magnética obtidos para amostras de NPs de magnetita e maghemita. Desta forma, podemos obter informações relevantes para a análise do comportamento magnético desses sistemas nanoparticulados. Por fim, evidenciamos as potencialidades dessas NPs magnéticas nas aplicações biomédicas tanto em técnicas de diagnóstico quanto em tratamentos de doenças.

Palavras-chave: Nanopartículas magnéticas. Superparamagnetismo. Simulações.

ABSTRACT

The comprehension of the phenomena related to magnetism allowed advances in various fields of knowledge and several modern applications that are now part of our daily lives. Specifically, the magnetic nanoparticles (NPs) has aroused a great interest among researchers in recent decades. This curiosity due to its unique properties is due to its small size and surface interactions. One of the main physical phenomena that appear when we reduce the size of a magnetic particle is called superparamagnetism. In this work, we have looked for a description and understanding of the mathematical formalism attached to magnetic phenomena at nanoscale through the application of the Langevin's function to magnetic NPs in superparamagnetic regime and non-interacting model. Accordingly, we use theoretical simulations of magnetization curves as a function of applied field to study some parameters and verify its compatibility with magnetic characterization data obtained for samples of NPs magnetite and maghemite. In this way, we can get relevant information to the analysis of the magnetic behavior of nanoparticulate systems. Finally, we have lunched the potential of these magnetic NPs in biomedical applications both in diagnostic techniques and in disease treatments.

Keywords: Magnetic Nanoparticles. Superparamagnetism. Simulations.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Posicionamento dos 35 átomos do elemento químico xenônio (Xe) sobre a superfície de um cristal de níquel (Ni), usando um instrumento de Microscopia de Tunelamento com Varredura (*Scanning Tunneling Microscope - STM*)^[5] 19
- Figura 2** - Representação da porcentagem de moléculas de superfície em uma amostra em função do diâmetro de uma partícula expressa em nanômetros (nm). As moléculas de superfície apresentam um aumento exponencial quando diminui-se o tamanho (diâmetro) da partícula para um valor < 100 nm^[adaptada de 8] 21
- Figura 3** - Representação esquemática do processo de vetorização de medicamentos utilizando nanopartículas magnéticas e um gradiente externo de campo magnético (ímã)^[adaptada de 17] 24
- Figura 4** - Representação esquemática de uma nanopartícula magnética (em preto), recoberta com um polímero biocompatível e grupos funcionais ligados à sua superfície^[adaptada de 17] 25
- Figura 5** - Ilustração de dois equipamentos de ressonância magnética: **(A)** um equipamento de IRM aberto e **(B)** um equipamento fechado^[27] 26
- Figura 6** - **(A)** Paciente iniciando um exame de IRM no interior do aparelho e **(B)** imagem da cabeça de um paciente gerada pelo método da ressonância magnética^[27] 27
- Figura 7** - Imagens obtidas por ressonância magnética do fígado de um coelho **(a)** antes da incorporação e **(b)** após a incorporação de nanopartículas de óxido de ferro introduzidas no organismo do coelho por meio da circulação sanguínea^[30]. Os tecidos que contêm as nanopartículas de óxido de ferro aparecem na IRM moderadamente mais escuros do que os tecidos ao lado^[17] 28
- Figura 8** - **(A)** Imagem de um *Equipamento Celsius TCS (Thermo Cancer Selected)*, empregado no tratamento da hipertermia local. Ele apresenta um emissor de 15 cm e uma frequência aproximada de 10 MHz, abrangendo uma profundidade para o tratamento de aproximadamente 3 cm no máximo e **(B)** um esquema idealizado de como as nanopartículas magnéticas dissipam calor através da relaxação de seus momentos magnéticos, criando desta forma um aquecimento do tecido em questão^[38] 30
- Figura 9** - Esquema da hipertermia magnética destacando a sequência dos procedimentos adotados e seus resultados. No segundo procedimento, evidencia-se o uso das nanopartículas magnéticas para o diagnóstico. Já no terceiro procedimento, essas nanopartículas são também aplicadas na própria terapia da doença com o auxílio de um campo magnético externo de frequência alternada^[adaptada de 24] 31
- Figura 10** - Esquema de um mecanismo de separação magnética^[adaptada de 45] 32

Figura 11 - (A) Representação das linhas de força de um campo magnético ao redor de um ímã natural e (B) momento de dipolo magnético indicado por meio de um vetor ^[adaptada de 50]	38
Figura 12 - Formação dos momentos magnéticos atômicos ^[adaptada de 54]	40
Figura 13 - Campos magnéticos de ímãs permanentes para várias configurações de domínios magnéticos ^[adaptada de 54]	41
Figura 14 - Variação gradual na orientação dos dipolos magnéticos atômicos através de uma parede cercada por dois domínios antiparalelos ^[adaptada de 59]	42
Figura 15 - Representação esquemática das contribuições de magnetização de um material segundo o volume de cada domínio magnético ^[adaptada de 60]	43
Figura 16 - Ilustração do comportamento da magnetização (M) em função da intensidade do campo externo (H) aplicado a um material ferro ou ferrimagnético que estava inicialmente desmagnetizado. Encontram-se representadas também no esquema as configurações dos domínios durante os vários estágios da magnetização ^[adaptada de 50]	45
Figura 17 - Magnetização (M) em função da intensidade do campo magnético aplicado (H) para um material ferromagnético que está sujeito a saturações crescentes e reversas. O ciclo de histerese está representado pelas curvas contínuas ^[adaptada de 64]	46
Figura 18 - Representação da magnetização (M) de materiais paramagnéticos, superparamagnéticos e ferromagnéticos quando um campo magnético externo (H) é aplicado sobre eles ^[adaptada de 70] . (Sendo $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-21}$ erg.G ⁻¹ no sistema CGS de unidades)	50
Figura 19 - Variação da coercividade (H_C) em função do diâmetro (D) de uma partícula magnética ^[adaptada de 58]	51
Figura 20 - Exemplos de curvas de magnetização (M) em função do campo magnético externo (H): (A) Para um material ferromagnético massivo (tipo <i>bulk</i>) e (B) para um material em regime superparamagnético ^[71]	52
Figura 21 - Representação de uma partícula com multidomínios magnéticos (esquerda) quando o seu diâmetro é maior do que o diâmetro máximo ($D > D_{m\acute{a}x.}$), e de uma partícula monodomínio magnético (direita) quando o seu diâmetro é menor do que o diâmetro máximo ($D < D_{m\acute{a}x.}$) ^[adaptada de 73]	53
Figura 22 - Representação do momento magnético de uma partícula que forma um ângulo (θ) com o eixo de fácil magnetização (esquerda); e o perfil da energia de anisotropia efetiva (E_A) de uma partícula (direita) com dois poços de energia, para o caso de partículas em regime superparamagnético, a energia térmica ($k_B T$) pode vencer a barreira de energia anisotrópica (KV) ^[adaptada de 71]	55

Figura 23 - Representação do estado da energia de anisotropia uniaxial efetiva de uma partícula com um campo magnético (H) aplicado externamente, ao longo do eixo de fácil magnetização ($\theta = 0$) ^[adaptada de 61]	57
Figura 24 - Representação do tempo de relaxação magnética (em segundos) em função do tamanho da nanopartícula (em nanômetros), evidenciando seu perfil exponencial ^[adaptada de 82]	59
Figura 25 - Representação esquemática de um sistema de nanopartículas magnéticas (a) em um regime bloqueado e (b) em um regime superparamagnético ^[71]	61
Figura 26 - Representação esquemática de (A) uma nanopartícula em um regime superparamagnético onde temos que ($k_B T \gg KV$) e (B) um "supermomento" ($\vec{\mu}$) associado a uma nanopartícula também para um regime superparamagnético ^[adaptada de 71]	62
Figura 27 - Representação da curva característica da função de Langevin ^[54]	64
Figura 28 - Representação de uma distribuição log-normal dos momentos magnéticos, destacando as diferenças entre os valores da moda ($\mu_{\text{máx}}$), média ($\langle \mu \rangle$) e mediana (μ_0) ^[adaptada de 61]	66
Figura 29 - Representação esquemática da existência de uma camada atômica desordenada na superfície de uma nanopartícula, justificando desta forma, um (M_s) do <i>bulk</i> > (M_s) de uma nanopartícula	67
Figura 30 - (A) Curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado $M(H)$ para a amostra de nanopartículas magnéticas sem o recobrimento polimérico de quitosana, sob as temperaturas de (10 K), (50 K), (100 K) e (300 K) e (B) curvas ampliadas de $M(H)$ para as mesmas quatro temperaturas descritas anteriormente. Verifica-se um regime bloqueado para a temperatura de (10 K) e um regime superparamagnético para as demais temperaturas de (50 K), (100 K) e (300 K)	75
Figura 31 - Curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado $M(H)$ para a amostra de nanopartículas magnéticas com o recobrimento polimérico de quitosana, sob as temperaturas de (10 K), (50 K), (100 K) e (300 K)	78
Figura 32 - Curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado $M(H)$ para a amostra de nanopartículas magnéticas com o recobrimento polimérico de quitosana, isoladamente para as temperaturas de: (A) 10 K; (B) 50 K; (C) 100 K e (D) 300 K. Regime bloqueado para (10 K) e regime superparamagnético para (50 K), (100 K) e (300 K)	79
Figura 33 - Curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado $M(H)$, com as respectivas subtrações da componente paramagnética relacionada a quitosana e/ou impurezas. As curvas estão normalizadas por (M_s) e, dentro de um intervalo de campo de (- 12 kOe) à (+ 12 kOe) para as temperaturas de: (A) 50 K; (B) 100 K e (C) 300 K	82

- Figura 34** - Curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado $M(H)$ simuladas (em vermelho) para o regime superparamagnético com variações de diâmetros correspondentes a: **(A)** 2 nm; **(B)** 3 nm; **(C)** 4 nm e **(D)** 5 nm, sobrepostas às curvas experimentais (em azul) para a respectiva temperatura de 300 K e magnetização de saturação (M_s) igual a 60 emu/g 84
- Figura 35** - Curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado $M(H)$ simuladas (em vermelho) para o regime superparamagnético com variações de diâmetros correspondentes a: **(E)** 5,5 nm; **(F)** 6 nm; **(G)** 7 nm e **(H)** 7,1 nm, sobrepostas às curvas experimentais (em azul) para a respectiva temperatura de 300 K e magnetização de saturação (M_s) igual a 60 emu/g 85
- Figura 36** - Curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado $M(H)$ simuladas (em vermelho) para o regime superparamagnético com variações de diâmetros correspondentes a: **(A)** 5 nm; **(B)** 5,5 nm; **(C)** 6 nm e **(D)** 6,5 nm, sobrepostas às curvas experimentais (em verde) para a respectiva temperatura de 100 K e magnetização de saturação (M_s) igual a 60 emu/g 87
- Figura 37** - Curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado $M(H)$ simuladas (em vermelho) para o regime superparamagnético com variações de diâmetros correspondentes a: **(A)** 4 nm; **(B)** 4,5 nm; **(C)** 5 nm e **(D)** 5,5 nm, sobrepostas às curvas experimentais (em preto) para a respectiva temperatura de 50 K e magnetização de saturação (M_s) igual a 60 emu/g 89
- Figura 38** - Curvas de distribuição log-normal de momentos magnéticos $f(\mu)$ simuladas para três diferentes valores de desvio médio quadrático ($\sigma = 1$), ($\sigma = 0,5$) e ($\sigma = 0,25$), e para as respectivas temperaturas e diâmetros adotados: **(A)** ($T = 300$ K e $D = 7$ nm); **(B)** ($T = 100$ K e $D = 5,5$ nm) e **(C)** ($T = 50$ K e $D = 4,5$ nm) 92
- Figura 39** - Configuração dos dipolos atômicos para um material diamagnético sem e com a presença de um campo magnético externo (H). Na ausência desse campo externo, não há dipolos; já na presença, são induzidos dipolos que são alinhados em um sentido oposto ao sentido do campo 98
- Figura 40** - Configuração dos dipolos magnéticos atômicos respectivamente sem e com a presença de um campo magnético externo (H) para um material paramagnético 99
- Figura 41** - Esquema do alinhamento mútuo de dipolos magnéticos atômicos para um material ferromagnético, o qual existirá mesmo na ausência de um campo magnético externo (H) 100
- Figura 42** - **(A)** Esquema representando a resposta ferromagnética de um material quando submetido à temperatura de Curie (T_C) e **(B)** curva de magnetização (M) em função da temperatura (T) para um material ferromagnético destacando-se o ponto onde este passa a se comportar como um paramagneto^[adaptada de 60] 101
- Figura 43** - Representação esquemática do alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos de *spin* para o óxido de manganês (MnO) antiferromagnético^[adaptada de 50] 102

Figura 44 - Representação ilustrativa das orientações dos momentos de dipolo magnético para um material ferrimagnético 103

Figura 45 - (A) Representação da estrutura de um cristal natural de magnetita e (B) representação ilustrativa da estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio inverso^[101] ... 105

Figura 46 - Representação esquemática da distribuição dos momentos magnéticos da magnetita (Fe_3O_4)^[adaptada de 102] 106

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Alguns empregos da Nanociência e da Nanotecnologia^[10] 22
- Tabela 2** - Valores de diâmetro máximo ($D_{máx.}$) em nanômetros para alguns materiais^[75] .. 54
- Tabela 3** - Valores de magnetização de saturação (M_s) para as temperaturas de (10 K), (50 K), (100 K) e (300 K) referente as nanopartículas sem o revestimento de quitosana. Os valores de (M_s) estão representados nas unidades [emu] e [emu/g], considerando a massa total da amostra sintetizada igual a 0,0195 g 77
- Tabela 4** - Valores de magnetização de saturação (M_s) para as temperaturas de (10 K), (50 K), (100 K) e (300 K) referente as nanopartículas com o revestimento de quitosana. Os valores de (M_s) estão representados nas unidades [emu] e [emu/g], considerando a massa total da amostra sintetizada igual a 0,0091 g 78
- Tabela 5** - Valores de magnetização remanente (M_R), campo coercitivo (H_C) e magnetização de saturação (M_s) para as amostras de nanopartículas magnéticas com e sem a camada polimérica de quitosana, para a respectiva temperatura de (10 K) 80
- Tabela 6** - Valores de magnetização de saturação (M_s) (positivos, negativos e médio) para as temperaturas de (50 K), (100 K) e (300 K) referente as nanopartículas com o revestimento de quitosana. Os valores de (M_s) estão representados na unidade [emu/g], considerando a massa total da amostra sintetizada igual a 0,0091 g 81
- Tabela 7** - Valores de temperatura (T), diâmetro (D), momento magnético médio (μ_0) e desvio médio quadrático (σ) empregados para a simulação de distribuição log-normal dos momentos magnéticos $f(\mu)$. (Adotou-se para tais simulações que $M_s = 60$ emu/g) 93

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO GERAL	18
1.1 - INTRODUÇÃO	18
1.2 - MECANISMOS DE CRESCIMENTO DE NANOESTRUTURAS	19
1.3 - NANOMATERIAIS	20
1.4 - NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS E SUAS APLICAÇÕES BIOMÉDICAS	22
1.4.1 - Vetorização de Medicamentos (<i>Drug delivery</i>)	23
1.4.2 - Aumento do Contraste em Imagens por Ressonância Magnética (IRM)	25
1.4.3 - Hipertermia Magnética	29
1.4.4 - Separação Magnética	32
1.5 - ESTUDO DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS POR MEIO DE SIMULAÇÕES	33
CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS	35
2.1 - OBJETIVO GERAL	35
2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS	35
CAPÍTULO 3 - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS MATERIAIS	36
3.1 - INTRODUÇÃO AO MAGNETISMO	36
3.2 - DIPOLOS E A ORIGEM DOS MOMENTOS MAGNÉTICOS	37
3.3 - FORMAÇÃO DE DOMÍNIOS MAGNÉTICOS	41
3.4 - CICLO DE HISTERESE MAGNÉTICA	44
CAPÍTULO 4 - NANOMAGNETISMO	48
4.1 - PRINCÍPIOS DO NANOMAGNETISMO	48
4.2 - SUPERPARAMAGNETISMO	48
4.2.1 - Partículas Monodomínio e o Diâmetro Máximo	50
4.2.2 - Energia de Anisotropia Uniaxial Efetiva	54

4.2.3 - Relaxação Magnética	58
4.3 - FUNÇÃO DE LANGEVIN	62
4.3.1 - Sistemas com Distribuição de Tamanhos	64
CAPÍTULO 5 - MATERIAIS E MÉTODOS	68
5.1 - PROCESSO DE CO-PRECIPITAÇÃO CONTROLADA	68
5.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	70
5.3 - CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA	71
5.4 - MÉTODOS DE SIMULAÇÃO DAS CURVAS M(H)	72
CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
6.1 - DESCRIÇÃO MAGNÉTICA	75
6.2 - CÁLCULO DAS CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO <i>VERSUS</i> O CAMPO APLICADO M(H)	79
6.3 - SIMULAÇÕES PARA A TEMPERATURA DE 300 K	83
6.4 - SIMULAÇÕES PARA A TEMPERATURA DE 100 K	86
6.5 - SIMULAÇÕES PARA A TEMPERATURA DE 50 K	88
6.6 - SIMULAÇÕES DE DISTRIBUIÇÃO LOG-NORMAL DE MOMENTOS MAGNÉTICOS	90
CAPÍTULO 7 - CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	95
7.1 - CONSIDERAÇÕES FINAIS	95
7.2 - SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	96
ANEXO 1 - COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DOS MATERIAIS	97
ANEXO 2 - ASPECTOS DA ESTRUTURA CRISTALINA DA MAGNETITA - (ESTRUTURA CÚBICA DE ESPINÉLIO INVERSO)	105
REFERÊNCIAS	107

Capítulo 1

INTRODUÇÃO GERAL

1.1 - Introdução

A Nanotecnologia é uma área interdisciplinar, que incorpora conceitos de várias Ciências como Física, Química, Biologia, Engenharia e Medicina^[1]. O desenvolvimento da nanotecnologia nas últimas décadas tem possibilitado a criação de novos materiais em escala nanométrica, bem como o surgimento de técnicas de medidas cada vez mais precisas^[2]. Os termos Nanociência e Nanotecnologia referem-se ao estudo e ao emprego de materiais e dispositivos que possuam ao menos uma de suas dimensões físicas dentro da ordem de algumas dezenas de nanômetros, ou seja, dentro do intervalo de 1 a 100 nm. O prefixo "nano" utilizado, provém do grego "*nannós*" e significa "anão", sendo que, quando empregado nas Ciências, indica uma parte em um bilhão. Dessa forma, dizer um nanômetro (1 nm) refere-se a um bilionésimo do metro ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$)^[3].

Concepções e ideias visionárias sobre o estudo deste novo campo do conhecimento foram propostas por alguns cientistas em meados do século XX, mas só começariam a se tornar algo palpável na década de 80. Naquela década o desenvolvimento de microscópios de tunelamento e de força atômica permitiu avanços no conhecimento e a manipulação de estruturas nanométricas cujas dimensões eram comparáveis às grandezas de átomos e moléculas.

Em 1990 cientistas da famosa empresa norte-americana IBM (*International Business Machines*) demonstraram o elevado grau de controle e manipulação sobre a matéria, na busca de manipular átomo por átomo, molécula por molécula. Os cientistas foram capazes de escrever o logotipo da IBM posicionando exatamente 35 átomos do elemento químico xenônio (Xe) sobre uma superfície de níquel (Ni), Figura 1, utilizando-se para este feito da importante invenção do Microscópio de Tunelamento com Varredura (*Scanning Tunneling Microscope - STM*), proposto em 1981^[4].

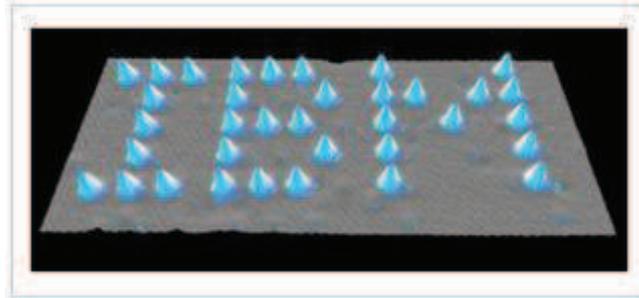


Figura 1 - Posicionamento dos 35 átomos do elemento químico xenônio (Xe) sobre a superfície de um cristal de níquel (Ni), usando um instrumento de Microscopia de Tunelamento com Varredura (*Scanning Tunneling Microscope - STM*)^[5].

Embora a capacidade humana de controlar e manipular objetos e dispositivos nanométricos seja relativamente recente, a Nanotecnologia em si já estava presente na natureza há bilhões de anos, quando átomos e moléculas começaram a se agrupar, organizando-se em estruturas cada vez mais complexas. Diversas moléculas fundamentais à existência da vida possuem ordens de grandeza nanométricas. Neste sentido, podemos destacar as proteínas (5 - 50 nm), os genes (2 nm de largura e 10 - 100 nm de comprimento), e os vírus (20 - 450 nm)^[6].

Contudo, o comportamento da matéria na escala nanométrica constitui ainda um desafio a ser estudado. Ela é relativamente grande para conter algumas dezenas ou centenas de átomos e extremamente pequena quando comparada a um objeto de aspecto macroscópico. Dessa forma, estruturas nanométricas podem ser consideradas como estando na interface entre a física atômica e a molecular, na qual é a Mecânica Quântica a teoria mais adequada e capaz de descrever os fenômenos existentes, o que faz com que a física clássica de Newton perca seu espaço sob a perspectiva destes tamanhos reduzidos.

1.2 - Mecanismos de Crescimento de Nanoestruturas

Pensando na obtenção destes objetos nanométricos, existem diversas técnicas para obtê-los, mas podemos classificá-las em duas vertentes: os métodos "*bottom-up*" e "*top-down*". Os métodos "*bottom-up*" ("de baixo para cima"), consistem em técnicas nas quais constrói-se o material em questão a partir de seus elementos fundamentais, de seus componentes mais básicos (ou seja, seus átomos e moléculas). Neste método é possível construir um objeto nanoestruturado, por

exemplo, pela deposição lenta e controlada de átomos específicos sobre uma superfície, no qual tem-se um ordenamento espontâneo dos átomos e moléculas, com a formação de nanoestruturas bem definidas. As vias químicas de síntese de nanopartículas (NPs) são exemplos que se utilizam deste método "*bottom-up*"^[3].

No segundo tipo de procedimentos, conhecidos como "*top-down*" ("de cima para baixo"), pode-se fabricar um objeto de escala nanométrica a partir do "grande" para o "pequeno" como o próprio nome sugere, retirando-se o excesso que existe em uma amostra macroscópica do material, a fim de se obter o produto final em miniatura. Geralmente, este método "*top-down*" utiliza-se das práticas de litografia, que se apoiam em uma sucessão de etapas de ataques químicos, mais precisamente, de corrosões químicas extremamente precisas para a fabricação de estruturas finais reduzidas tomando por base o bloco maciço do material em questão^[3].

1.3 - Nanomateriais

Sob o ponto de vista tecnológico, o estímulo para se desenvolver dispositivos nanométricos reside na possibilidade de que informações poderão ser reunidas em dimensões cada vez menores, aumentando sua capacidade de compactação e de processamento dos dados. Um exemplo é o tamanho dos transistores que vem se tornando cada vez menor com o decorrer do tempo, o que tem permitido um melhor desempenho dos novos chips processadores que neles se baseiam.

No entanto, mais do que a procura direta pela redução de tamanho, o crescente interesse por parte da comunidade científica no amplo estudo e compreensão dos nanomateriais consiste no fato de que eles apresentam propriedades físicas e químicas novas e incomuns, ausentes para o mesmo tipo de material em tamanho macroscópico (tipo *bulk*). Nesta escala de tamanhos nanométrica os materiais revelam características peculiares, podendo apresentar tolerância à temperatura, diferentes cores, maior reatividade química ou mesmo grande condutividade elétrica^[7]. Estas alterações nas propriedades dos materiais devem-se principalmente à associação de dois aspectos:

(i) São em objetos com essas ordens de grandeza que os efeitos quânticos começam a se manifestar de maneira mais evidente, como citado anteriormente.

Nessa escala de tamanho o comportamento ondulatório dos elétrons fica mais evidente. Como sabemos pela teoria quântica, as energias começam a admitir apenas certos valores de frequência bem definidos, característica esta de um comportamento quantizado. As propriedades físicas e químicas inusitadas desses materiais estão diretamente relacionadas a esta limitação sobre o comportamento dos elétrons, conhecida como confinamento quântico^[3].

(ii) Por outro lado, um aspecto importante a ser observado é que, quanto menor torna-se o tamanho de um material, mais expressivos tornam-se os efeitos de contribuição de superfície, uma vez que, com esta diminuição de tamanho, aumenta-se o número de átomos/moléculas que interagem com uma adjacência de propriedades diferentes em relação àquelas que se encontram dispersas no próprio volume do material, Figura 2.

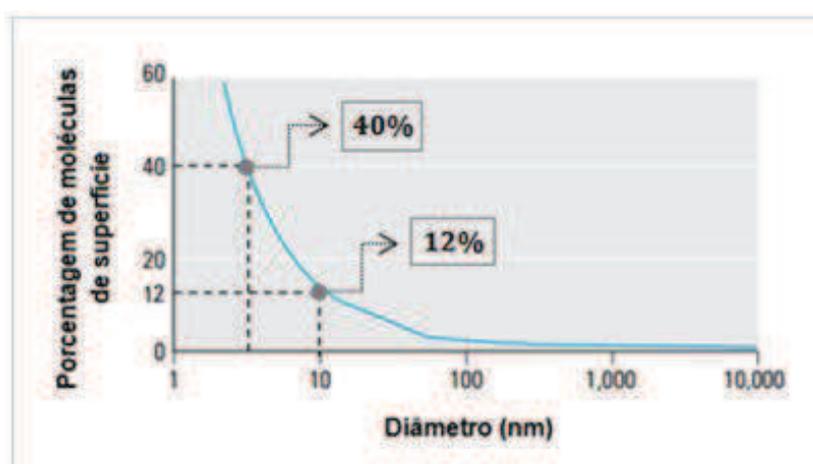


Figura 2 - Representação da porcentagem de moléculas de superfície em uma amostra em função do diâmetro de uma partícula expressa em nanômetros (nm). As moléculas de superfície apresentam um aumento exponencial quando diminui-se o tamanho (diâmetro) da partícula para um valor < 100 nm^[adaptada de 8].

Desta forma, evidencia-se que estes átomos/moléculas de superfície apresentam um papel diferenciado dentro da estrutura do material, uma vez que podem se envolver com todas as reações do material com o meio externo ao qual ele está inserido, tais como processos de oxidação, trocas de calor, dentre outros^[3].

A Nanociência e a Nanotecnologia tem se mostrado campos interdisciplinares por sua natureza^[9], e que têm permitido avanços nos mais diversificados ramos da Ciência e de setores estratégicos, como exemplificado na Tabela 1, a seguir^[10]:

TABELA 1 - Alguns empregos da Nanociência e da Nanotecnologia^[10].

SETORES:	EMPREGOS:
Indústria Automobilística e Aeronáutica	Materiais mais leves, pneus mais duráveis, plásticos não inflamáveis e mais baratos.
Indústria Eletrônica e de Comunicações	Armazenamento de dados, telas planas e aumento da velocidade de processamento.
Indústria Química e de Materiais	Catalisadores mais eficientes, ferramentas de corte mais duras e " <i>fluidos magnéticos inteligentes</i> ".
Indústria Farmacêutica, Biotecnológica e Biomédica	Novos medicamentos baseados em nanoestruturas e materiais para regeneração de ossos e de tecidos.
Setor de Fabricação	Novos microscópios e instrumentos de medida, ferramentas para manipular a matéria a nível atômico e bioestruturas.
Setor Energético	Novos tipos de bateria, fotossíntese artificial e economia de energia ao utilizar materiais mais leves e circuitos menores.
Meio Ambiente	Membranas seletivas, para remover contaminantes ou sal da água e novas possibilidades de reciclagem.
Defesa	Detectores de agentes químicos e orgânicos, circuitos eletrônicos mais eficientes, sistemas de observação miniaturizados e tecidos mais leves.

Sustentados por esses exemplos de aplicações, torna-se evidente que essa "nova" área de atuação valendo-se de materiais e dispositivos com propriedades e utilizações completamente novos tem como propósito buscar novos materiais e dispositivos que beneficiem o bem estar do ser humano e à toda natureza.

1.4 - Nanopartículas Magnéticas e suas Aplicações Biomédicas

Materiais nanoestruturados tem apresentado um importante impacto tanto nas áreas de ciência básica como nas de tecnologia, devido a suas possíveis aplicações multifuncionais. A busca pela compreensão da Física envolvida por trás destes novos materiais nanométricos mostra-se muito importante, tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico. Algumas aplicações das nanopartículas magnéticas, como no armazenamento de dados^[11] ou na catálise^[12], têm feito com que esses materiais nanoestruturados superem expectativas e limites. Esse destaque dos sistemas nanocristalinos, em específico das nanopartículas magnéticas, provém da possibilidade de aplicações devido a sua miniaturização, bem como, de suas novas

e interessantes propriedades as quais não são observadas em escalas macroscópicas.

Neste cenário, nanopartículas de óxido de ferro, tais como a magnetita (Fe_3O_4), a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou a hematita (Fe_2O_3) têm desempenhado importantes papéis, tanto devido a suas propriedades eletrônicas, como mais recentemente, às aplicações biomédicas, na qual nanopartículas magnéticas biocompatíveis (geralmente recobertas com um polímero biocompatível) são utilizadas tanto no diagnóstico como no tratamento de doenças como o câncer, em técnicas que envolvem a vetorização de medicamentos^[13,14], o aumento do contraste em imagens de ressonância magnética (MRI)^[15,16], a hipertermia magnética^[17-19], dentre outros métodos. As nanopartículas magnéticas, quando preparadas e utilizadas adequadamente, demonstram muitas utilidades e vantagens em aplicações biomédicas, como veremos nos principais casos citados acima, brevemente descritos nos tópicos a seguir.

1.4.1 - Vetorização de Medicamentos (*Drug delivery*)

O uso de sistemas nanoestruturados é considerado um método importante para melhorar o transporte e a administração controlada de fármacos em um tecido ou célula alvo^[20].

Essa possibilidade de um sistema de transporte de drogas em dimensões nanométricas proporciona um bom equilíbrio, absorção e transferência quantitativa precisa para o organismo. Além do mais, os temidos efeitos colaterais e as reações adversas pela existência de um corpo estranho também podem ser atenuados. Isso ocorre devido a liberação correta da dose específica do medicamento diretamente no tecido ou órgão lesado, não sobrecarregando o organismo com quantidades excessivas de fármacos, principalmente quando consideramos medicamentos que apresentam severos efeitos adversos ao corpo, como é o caso das substâncias quimioterápicas administradas nos tratamentos oncológicos.

Muitos são os sistemas de nanopartículas que podem ser empregados hoje em dia^[21,22], dentre os quais, os que baseiam-se em nanopartículas magnéticas apresentam uma característica importante e valiosa, visto que, em virtude de suas propriedades magnéticas, elas podem ser direcionadas e mantidas em um ponto

específico do corpo com o auxílio da manipulação de um ímã ou de uma outra fonte de gradiente de campo magnético, aplicado externamente ao tecido ou órgão de interesse^[23], como exemplificado esquematicamente na Figura 3.

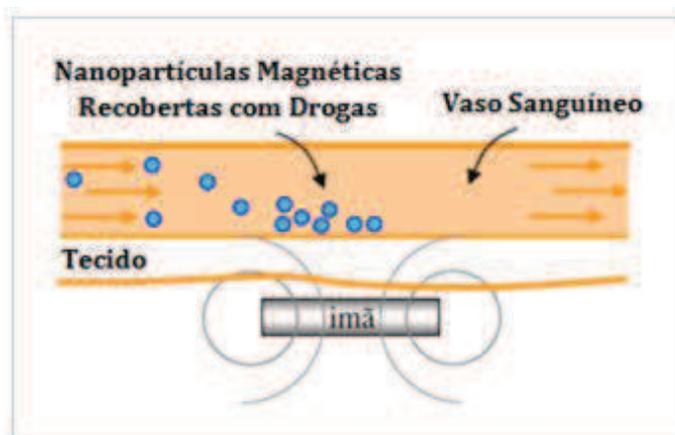


Figura 3 - Representação esquemática do processo de vetorização de medicamentos utilizando nanopartículas magnéticas e um gradiente externo de campo magnético (ímã)^[adaptada de 17].

Com o propósito de melhorar a especificidade de sua atuação no organismo, o conjunto de nanopartículas magnéticas mais as drogas podem ser associados (funcionalizados) a uma outra molécula capaz de identificar e se fixar exclusivamente ao tecido alvo da medicação. Nesse sentido, tanto o recobrimento das nanopartículas com algum polímero biocompatível quanto a funcionalização de sua superfície com moléculas biologicamente ativas merecem total atenção para fins biomédicos. O recobrimento neste caso, além de impedir a formação de aglomerados, é também indispensável uma vez que torna as nanopartículas solúveis em meio líquido. Já a funcionalização de sua superfície por moléculas biologicamente ativas tais como as proteínas, os anticorpos, os hormônios, as vitaminas entre outros, tem o papel de favorecer o reconhecimento e a captação por parte dos receptores do tecido alvo em questão durante sua distribuição no corpo, Figura 4.

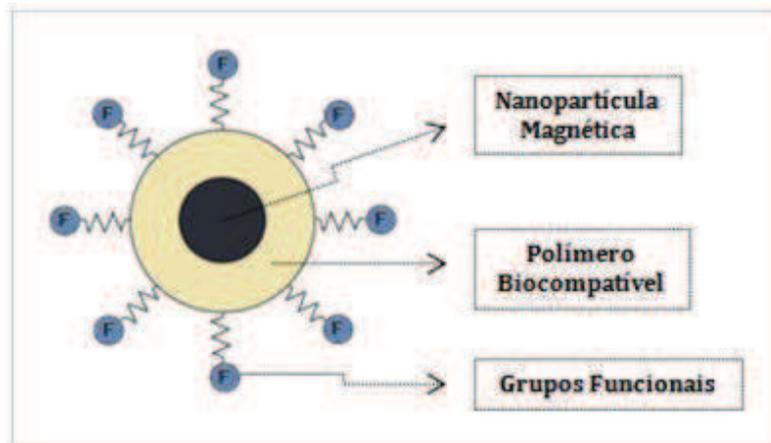


Figura 4 - Representação esquemática de uma nanopartícula magnética (em preto), recoberta com um polímero biocompatível e grupos funcionais ligados à sua superfície^[adaptada de 17].

Devido as características magnéticas únicas que estas partículas apresentam nesta ordem de tamanho, a qual discutiremos melhor no Capítulo 4, sabemos que uma das vantagens desta técnica consiste na não retenção de um magnetismo residual logo após a retirada do campo magnético externo, aspecto esse que se mostra fundamental para impedir um bloqueio (obstrução) dos vasos sanguíneos^[24], contribuindo desta forma para uma boa dispersão e eliminação da amostra pelo corpo.

Vale ressaltarmos que já foram efetuados testes clínicos deste método alternativo para a vetorização de medicamentos no combate ao câncer em pacientes com quadros terminais, alcançando 50% de eficiência, como nos aponta a referência [25].

1.4.2 - Aumento do Contraste em Imagens por Ressonância Magnética (IRM)

As imagens obtidas por ressonância magnética nuclear tem se mostrado uma técnica de extrema importância à análise e pesquisa médica, visto que, trata-se de um procedimento não-invasivo ao corpo. Ela pode ser melhor compreendida como sendo o resultado da diferença na intensidade do sinal que cada tecido do corpo gera em resposta a aplicação de um pulso de radiofrequência^{[13] [17]}. Dessa forma, mostrando-se ideal na utilização do monitoramento de terapias, em exames pré-

cirúrgicos, na visualização da anatomia e fisiologia dos tecidos e, em tomografias multi-dimensionais^[26]. Estando baseada no contrabalanço entre o pequeno momento de dipolo magnético de um único próton e a grande quantidade de prótons existentes nos tecidos do corpo. Isso acaba por ocasionar um resultado mensurável devido ao alinhamento de todos os momentos na presença de intensos campos magnéticos externos, geralmente com intensidades entre 1 a 2 teslas^[17], acumulando desta forma informações suficientes para que se consiga construir uma imagem do tecido ou órgão em questão. Na Figura 5 (A) e (B) estão ilustrados dois equipamentos de IRM.

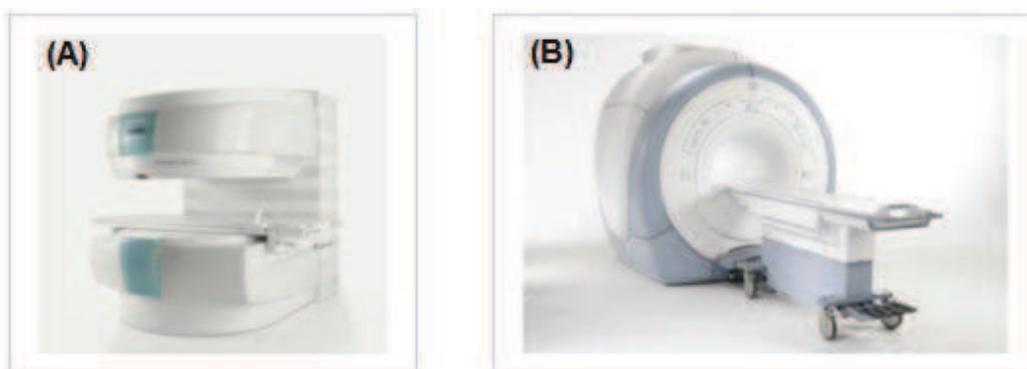


Figura 5 - Ilustração de dois equipamentos de ressonância magnética: **(A)** um equipamento de IRM aberto e **(B)** um equipamento fechado^[27].

De forma específica, quando uma pessoa é posicionada dentro da fonte geradora do campo magnético (do *scanner*), os momentos de dipolo magnético associado aos prótons existentes no corpo dessa pessoa, grande parte proveniente das moléculas de água, cada uma contendo em si dois átomos ou prótons de hidrogênio, tendem a se alinhar na direção do campo aplicado. Nesse momento, um campo eletromagnético de radiofrequência é então rapidamente ativado, fazendo com que os prótons modifiquem seu alinhamento com relação ao campo original. Ao se desligar esse segundo campo, os prótons das moléculas tendem a voltar a posição de alinhamento gerada pela magnetização inicial. São exatamente essas variações produzidas no alinhamento dos momentos de dipolo magnético dos prótons as responsáveis por originar um sinal que pode ser reconhecido pelo *scanner*, fazendo com que a imagem do tecido possa então ser criada. Vale destacarmos que a frequência com que os prótons tendem a ressoar vai depender

da intensidade do campo magnético aplicado, que é controlado pelas bobinas gradientes que constituem o equipamento.

Tecidos doentes como os tumores, por exemplo, podem ser identificados pois nesses tecidos os prótons retornam para a sua posição de equilíbrio em taxas diferentes, o que faz com que os parâmetros utilizados no *scanner* aproveitem esse efeito para traçar um contraste dos diferentes tecidos do corpo. A Figura 6 (A) e (B) a seguir mostra, respectivamente, o interior de um equipamento de IRM e uma imagem gerada por essa técnica.

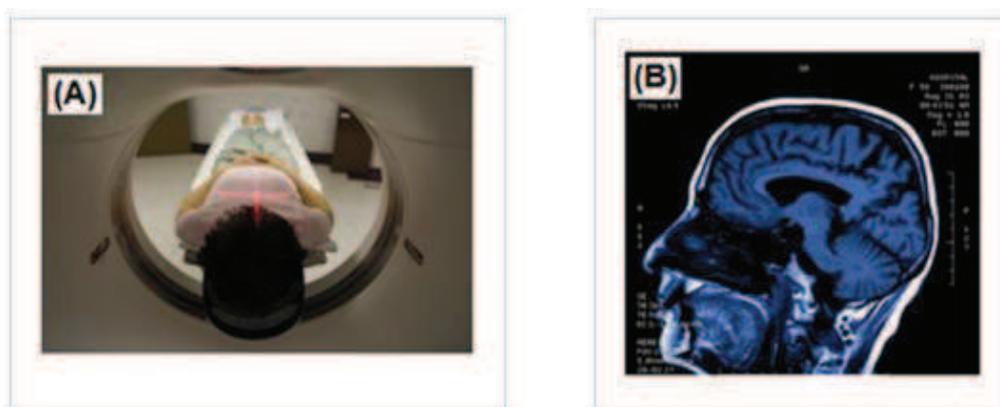


Figura 6 - (A) Paciente iniciando um exame de IRM no interior do aparelho e (B) imagem da cabeça de um paciente gerada pelo método da ressonância magnética^[27].

Com o propósito de melhorar o contraste das imagens de ressonância são utilizados os chamados agentes de contraste magnético^[17], que acabam por reforçar a nitidez de tecidos inflamados, vasos sanguíneos e até mesmo tumores. Esses agentes podem ser introduzidos na grande maioria dos exames de IRM via intravenosa, via oral ou, em casos de imagens especificamente de articulações por exemplo, eles podem ser injetados precisamente na articulação em questão.

Em relação a resposta magnética dada por esses agentes de contraste quando expostos a um campo magnético externo, temos que eles são considerados paramagnéticos (Anexo 1)*, produzindo desta forma, uma diminuição no tempo de relaxação magnética (tópico 4.2.3) dos prótons da água, isto é, esses agentes contrastantes na realidade têm a função de aumentar a velocidade com que os prótons da água se alinham em relação ao campo magnético aplicado externamente

* No (Anexo 1), no fim desta dissertação, encontram-se as descrições para os principais comportamentos magnéticos associados aos materiais em escala macroscópica, as chamadas formas de magnetismo clássico.

pelo aparelho. Isso resulta em um maior sinal de ressonância magnética e, por consequência, em um maior contraste.

As nanopartículas de óxido de ferro com comportamento superparamagnético demonstram ser um grupo alternativo e com grande potencial para serem utilizadas como agentes de contraste em IRM, com vantagens sob o ponto de vista físico, uma vez que acentuam o comportamento dos prótons em diferentes tecidos do corpo^[28,29] permitindo, desta forma, um melhor detalhamento dos órgãos, Figura 7 (a) e (b).

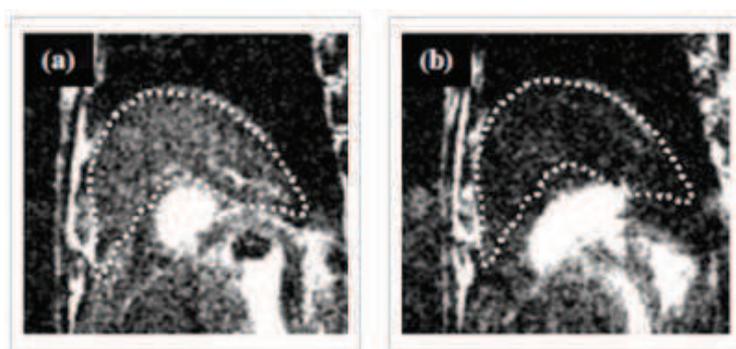


Figura 7 - Imagens obtidas por ressonância magnética do fígado de um coelho **(a)** antes da incorporação e **(b)** após a incorporação de nanopartículas de óxido de ferro introduzidas no organismo do coelho por meio da circulação sanguínea^[30]. Os tecidos que contêm as nanopartículas de óxido de ferro aparecem na IRM moderadamente mais escuros do que os tecidos ao lado^[17].

Sob a perspectiva de suas características intrínsecas, desde que essas nanopartículas estejam realmente em regime superparamagnético e não apresentem histerese acima da temperatura de bloqueio, elas podem ser utilizadas como agentes contrastantes já que não manterão uma magnetização remanente quando o campo externo for desligado^[31].

Como nos destaca a referência [32], com algum progresso avançado no estudo destes agentes de contraste, o emprego de quantidades cada vez menores deste material será o suficiente para que se possa produzir bons resultados de contraste entre tecidos doentes e saudáveis.

Além de proporcionarem uma melhor nitidez dos tecidos, esses agentes de contraste ainda podem ser utilizados para produzir calor suficiente a fim de destruir um tecido maligno quando expostos a um campo magnético alternado e, devidamente aplicado sobre o local desejado. Isso oferece uma grande vantagem,

visto que o mesmo material (composto de nanopartículas magnéticas) pode ser aplicado tanto no diagnóstico (por IRM) quanto no tratamento de tecidos tumorais (hipertermia magnética)^[33], como veremos no tópico abaixo.

1.4.3 - Hipertermia Magnética

A ideia de que qualquer doença poderia ser tratada pelo aquecimento do corpo do paciente era refletida por Hipócrates já na metade do V a.C.^[34] Curiosamente, essa ideia é justamente o cerne da técnica de hipertermia magnética, que tem se destacado como uma modalidade terapêutica capaz de possibilitar um aumento na temperatura de uma determinada região do corpo que esteja sendo afetada por algum tumor.

Esta técnica tem a finalidade de provocar a morte (apoptose) das células cancerosas, e seu funcionamento consiste no fato de que um aumento de temperatura dessas células, geralmente entre 41 e 46 °C, já faz com que elas possam ser destruídas uma vez que sua fonte de oxigênio (mediante os vasos sanguíneos) fica insuficiente nesse intervalo de temperaturas^[24]. Ou seja, as células cancerosas são consideradas menos resistentes a aumentos bruscos de temperatura quando comparadas com células saudáveis ao seu redor^[24].

Esse aumento de temperatura requerido para a hipertermia pode ser alcançado, como já citamos anteriormente, justamente com o uso de nanopartículas superparamagnéticas^[35]. Estas nanopartículas quando submetidas a um campo magnético externo de frequência alternada (geralmente com frequências que variam entre 100 a 500 kHz)^[36] são capazes de converter essa energia do campo oscilante em calor, através da movimentação (relaxação) de seus momentos de dipolo magnético ("supermomento"), dissipando essa energia diretamente nos tecidos tumorais associados^[37], Figura 8 (A) e (B).

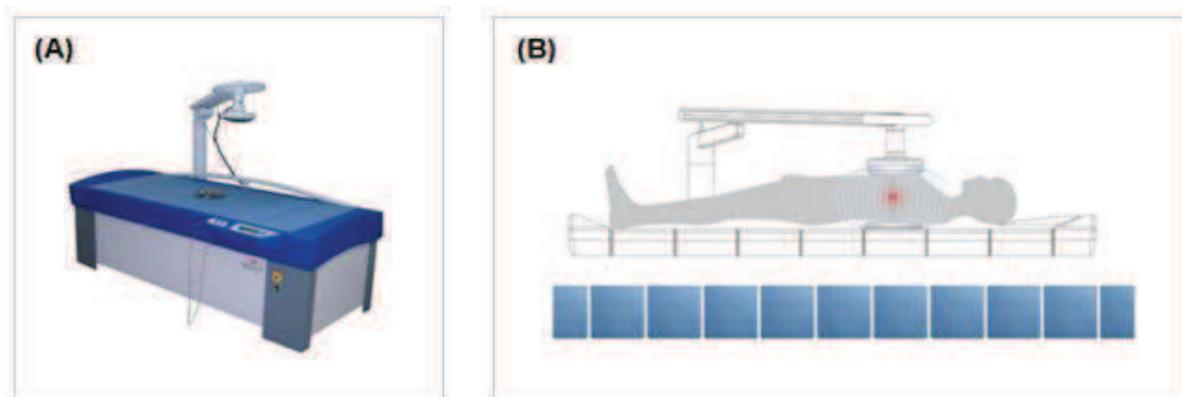


Figura 8 - (A) Imagem de um *Equipamento Celsius TCS (Thermo Cancer Selected)*, empregado no tratamento da hipertermia local. Ele apresenta um emissor de 15 cm e uma frequência aproximada de 10 MHz, abrangendo uma profundidade para o tratamento de aproximadamente 3 cm no máximo e **(B)** um esquema idealizado de como as nanopartículas magnéticas dissipam calor através da relaxação de seus momentos magnéticos, criando desta forma um aquecimento do tecido em questão^[38].

É importante evidenciarmos que o efeito dessa conversão e posterior dissipação de calor para os tecidos do corpo depende diretamente da frequência de oscilação do campo aplicado externamente e das características intrínsecas dessas nanopartículas. O aquecimento gerado pode variar dependendo do tamanho e da estrutura das nanopartículas, dado que essas características são capazes de influenciar intensamente as suas propriedades magnéticas^[39].

Para que a aplicação da hipertermia magnética possa ser realizada adequadamente, necessita-se que as nanopartículas apresentem elevados valores de magnetização em correspondência a elevados valores de energia térmica, além de diâmetros menores do que 50 nm e, preferencialmente, uma estreita faixa de distribuição de tamanhos^[40]. Além disso, essas nanopartículas de óxido de ferro necessitam ainda de um recobrimento, uma modificação de sua superfície (geralmente feita com agentes de revestimento como o dextran ou a quitosana)^[41], a fim de melhorar tanto a sua inserção e biocompatibilidade dentro do organismo como também possibilitar um direcionamento dessas partículas a certas áreas específicas do corpo.

Independente de como as nanopartículas serão direcionadas até as células cancerosas, o mais importante é que o aquecimento (a aplicação do campo magnético alternado) seja feito diretamente sobre o tecido doente, minimizando desta forma eventuais danos causados às células saudáveis a sua volta^[42].

Na Figura 9 está representado um esquema da hipertermia magnética, descrevendo brevemente a sequência dos procedimentos empregados e seus respectivos efeitos.

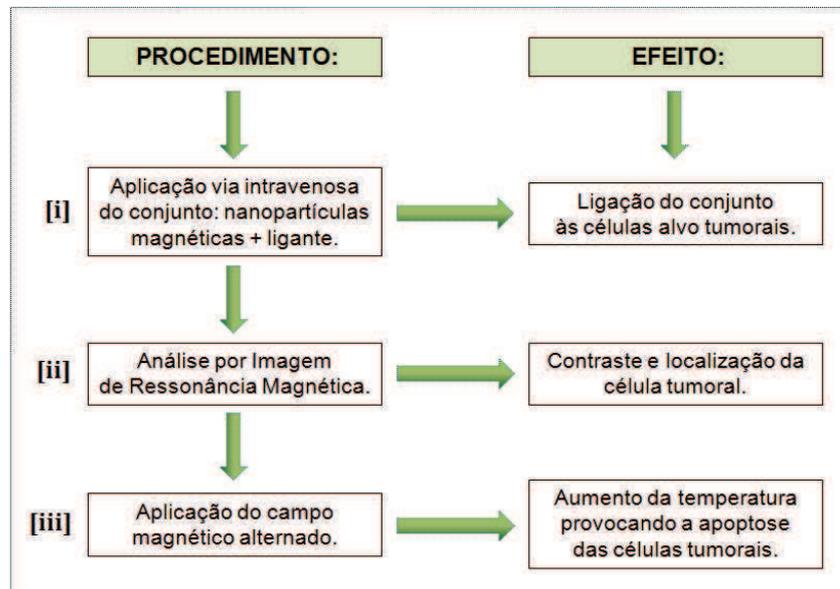


Figura 9 - Esquema da hipertermia magnética destacando a sequência dos procedimentos adotados e seus resultados. No segundo procedimento, evidencia-se o uso das nanopartículas magnéticas para o diagnóstico. Já no terceiro procedimento, essas nanopartículas são também aplicadas na própria terapia da doença com o auxílio de um campo magnético externo de frequência alternada^[adaptada de 24].

De modo geral, a utilização clínica do processo de hipertermia magnética ainda não é utilizada como único tratamento oncológico, mas sim como uma forma de reforçar e ampliar os resultados de procedimentos como a quimioterapia e a radioterapia, sendo aplicada em conjunto a essas técnicas^[43].

Muitos trabalhos práticos tem colocado em foco a observação desses resultados terapêuticos em diferentes formas de tumores, tanto em testes *in vitro* quanto *in vivo*^[44]. Entretanto, pelo fato de ainda não haver muitas aplicações rotineiras, existe uma busca para se compreender de forma mais completa as propriedades magnéticas desses sistemas nanoparticulados, com a intenção de se alcançar um grau de confiança e reprodução destes materiais necessários a posteriores usos clínicos regulares.

1.4.4 - Separação Magnética

O método de separar e selecionar materiais e elementos que estejam compreendidos em volumes de grandes proporções tem se mostrado um obstáculo tecnológico. Nesse sentido, a utilização de constituintes magnéticos combinados aos materiais que se pretende separar e selecionar tem recebido cada vez mais atenção, uma vez que, estando o elemento ligado (associado) ao material magnético em questão, torna-se possível separá-lo com a aplicação de um gradiente de campo magnético externo (um ímã, por exemplo), como é possível verificar na Figura 10.

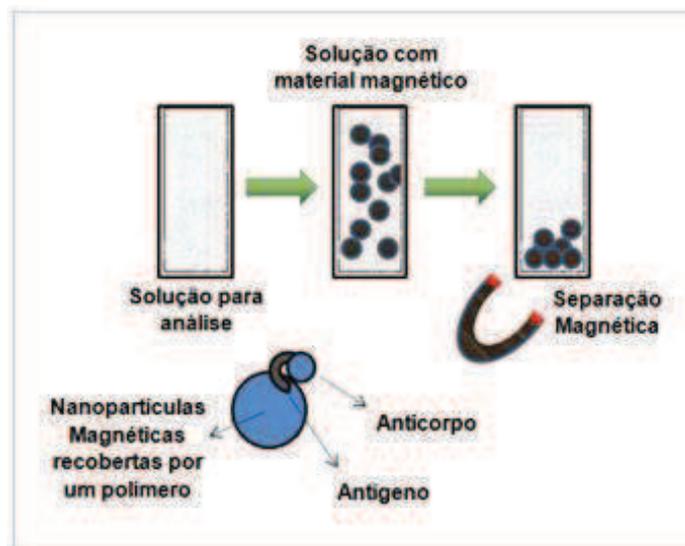


Figura 10 - Esquema de um mecanismo de separação magnética^[adaptada de 45].

A esfera de atuação dessa técnica de separação magnética tem se mostrado bastante ampla dentro das aplicações biomédicas, como por exemplo em anticorpos, em organelas, em diferentes enzimas, células específicas, dentre outras^[45].

Enfim, para estas e outras numerosas aplicações nos setores da biomedicina e nanobiotecnologia, os aspectos e comportamentos específicos das nanopartículas magnéticas apresentam diversas vantagens. Portanto, é tarefa da comunidade científica desenvolver e aprimorar cada vez mais os mecanismos de síntese destes materiais nanoparticulados bem como investigar e analisar o comportamento desses sistemas em escala nanométrica. Entender a dependência desse comportamento em relação a parâmetros intrínsecos, tais como a existência ou não de

magnetizações de remanência e de coercividade, valores de magnetização de saturação, tamanho das nanopartículas, dentre outros fatores, possibilita prever respostas magnéticas desses nanosistemas e assim auxiliar gradualmente no desenvolvimento de qualquer aplicação que se pretenda colocar em prática.

1.5 - Estudo das Nanopartículas Magnéticas por meio de Simulações

Para as simulações realizadas neste trabalho, utilizamos alguns recursos presentes no programa OriginPro 8.5. A utilização deste *software* tem sido amplamente empregada em diversas áreas de estudo que incluem a análise, comparação e ajuste de gráficos uma vez que ele é capaz de combinar um amplo conjunto de ferramentas de investigação e interpretação para os diversos dados declarados em sua base.

A utilização de simulações tem por intenção considerar que as propriedades e as características pertinentes ao sistema de nanopartículas magnéticas, descritas por parâmetros como a magnetização de saturação, o momento magnético, a temperatura, o volume das nanopartículas, estejam relacionadas e descritas pelas curvas geradas da função de Langevin [equação (4.14)], considerando um estado superparamagnético no qual não há interação dipolar entre as nanopartículas e cuja barreira de energia de anisotropia efetiva possa ser ultrapassada (vencida).

Considerando estas particularidades, a simulação do comportamento superparamagnético ainda leva em consideração outros fatores como, por exemplo, considerar as NPs magnéticas de geometria esférica, monodispersas [com um único valor de diâmetro (D) para as nanopartículas], que estejam revestidas com algum recobrimento adequado (como um polímero), a fim de evitar a influência de interações entre as NPs, além de considerar a existência de um único domínio magnético associado a cada uma dessas partículas (partículas monodomínio).

Além disso, não consideramos os efeitos da anisotropia uniaxial, ou seja, adotamos que essas nanopartículas já se encontram a uma temperatura acima da temperatura de bloqueio, fato este que está de acordo com o formalismo do modelo matemático de Langevin. Desta forma, as simulações aqui realizadas apresentarão valores nulos para a remanência e campo coercitivo (gráficos com ausência de histerese magnética).

As simulações das curvas de magnetização em função do campo magnético externo $M(H)$ foram realizadas considerando três temperaturas fixas, além de valores atribuídos aos campos magnéticos externos de até 12 kOe, justificados com base nos valores utilizados experimentalmente. Neste trabalho, utilizamos um conjunto de medidas de magnetização em função do campo $M(H)$ de amostras de nanopartículas de magnetita e maghemita sintetizadas pelo processo de coprecipitação, durante a realização do projeto de Iniciação Científica do bolsista PIBIC/CNPq João Paulo Falleiros, aluno do curso de Engenharia de Produção da UFSCar - Sorocaba, entre os anos de 2010/2011.

Considerando um conjunto de nanopartículas magnéticas monodispersas, quanto maior a energia térmica (da ordem de $k_B T$), mais facilmente os momentos de dipolo magnético conseguem vencer a barreira de energia anisotrópica e sofrer reversões^[46]. Em nosso caso, as temperaturas empregadas de (50 K), (100 K) e (300 K) viabilizam a utilização do modelo clássico de Langevin na descrição do nosso sistema nanomagnético; sendo que, para cada temperatura considerada, simulamos diferentes valores de diâmetro (D) a fim de que pudéssemos calcular seu respectivo valor de momento magnético (μ) associado, graficar sua respectiva função de Langevin e compará-lo às curvas dos dados experimentais, com o propósito de investigar para qual simulação haveria a melhor correspondência ou seja, identificar se as simulações realizadas estavam de fato condizentes com os dados experimentais e, desta forma, realizar uma estimativa sobre a dimensão de tamanhos das nanopartículas do sistema.

Capítulo 2

OBJETIVOS

2.1 - Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho consiste em estudar as propriedades magnéticas de sistemas de nanopartículas magnéticas. Para isso utilizamos simulações teóricas das curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado $M(H)$, as quais foram realizadas com o auxílio do *software* OriginPro 8.5, a partir do formalismo matemático do modelo proposto por Langevin (nanopartículas magnéticas que se encontram em um regime superparamagnético não-interagente). Com essas simulações pretende-se testar variáveis importantes para a compreensão do fenômeno superparamagnético, enfatizando o papel de diversos parâmetros das nanopartículas dentro de um sistema real, a fim de que possamos comparar tais resultados aos dados experimentais de caracterização magnética.

2.2 - Objetivos Específicos

- ✓ Descrever / discutir o fenômeno superparamagnético;
- ✓ Simular curvas de magnetização em função do campo magnético $M(H)$ para nanopartículas utilizando o formalismo matemático de Langevin;
- ✓ Variar parâmetros da função que descreve a magnetização em função do campo;
- ✓ Verificar e discutir a correspondência das simulações teóricas realizadas com os dados experimentais, analisando as curvas experimentais que melhor se ajustam ao modelo teórico.

Capítulo 3

PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS MATERIAIS

3.1 - Introdução ao Magnetismo

O magnetismo é, provavelmente, um dos fenômenos naturais que mais despertaram a curiosidade do ser humano desde a Antiguidade. A característica pela qual os materiais conseguem estabelecer uma força atrativa ou repulsiva sobre outros materiais já era conhecida na prática há muito tempo, há mais de dois mil anos. A origem do termo "magnetismo" é muitas vezes associada ao nome Magnésia, uma antiga cidade da região onde hoje situa-se a Turquia, que era rica em um minério capaz de fazer com que os fragmentos de ferro fossem atraídos. Esse minério encontrado na natureza, hoje sabemos, se trata da magnetita, cuja composição química é Fe_3O_4 .

Entretanto, os fenômenos magnéticos só ganhariam um maior destaque a partir do século XIX, com pesquisas e descobertas que fariam uma correspondência entre o magnetismo e a eletricidade. Uma data importante é o ano de 1820, em que o físico e químico dinamarquês Hans Christian Oersted constatou que, da passagem de uma corrente elétrica por um fio condutor, origina-se também um campo magnético. Algum tempo depois, partindo dos experimentos feitos por Oersted, o francês André-Marie Ampère foi capaz de elaborar um princípio que relaciona o campo magnético com a intensidade da corrente elétrica no fio condutor. Pouco tempo depois, em 1831, o inglês Michael Faraday verificou experimentalmente que um campo magnético variável no tempo poderia induzir também uma corrente elétrica em um circuito, por exemplo. Por volta de 1873, após todos estes avanços e descobertas sobre a eletricidade e o magnetismo, o físico escocês James Clerk Maxwell publicou o livro "*Treatise on Electricity and Magnetism*"^[47], no qual apresentava uma descrição de todos os fenômenos elétricos e magnéticos por meio de um conjunto de quatro equações, as famosas equações de Maxwell. Com estas equações, Maxwell então unifica a eletricidade, o magnetismo e a óptica transformando conceitos abstratos em uma descrição matemática para esses fenômenos físicos^[48].

Apesar do magnetismo ter sido abordado por um grande número de cientistas^[49], foi apenas no século XX, com o desenvolvimento da mecânica estatística e da termodinâmica quântica, que pode-se compreender de um modo mais abrangente a estrutura dos materiais magnéticos^[49], contribuindo desta forma para o desenvolvimento de muitos dos dispositivos modernos, dependentes do magnetismo. Alguns exemplos incluem os geradores e transformadores de energia elétrica, os motores elétricos, os rádios, as televisões, os telefones, os computadores e os componentes de sistemas de reprodução de som e vídeo^[50].

Alguns materiais são exemplos bem conhecidos que apresentam propriedades magnéticas, dentre eles, destacamos o ferro, alguns aços e o próprio mineral de magnetita. Entretanto, não é tão corrente o fato de que todas as substâncias manifestam uma resposta, em maior ou em menor intensidade, quando colocadas na presença de um campo magnético externo, (como podemos ver no Anexo 1).

Neste capítulo, abordaremos de forma sucinta conceitos básicos sobre a origem dos campos magnéticos, bem como, outras características magnéticas importantes como a formação de domínios e os ciclos de histerese.

3.2 - Dipolos e a Origem dos Momentos Magnéticos

As forças magnéticas observadas em escala macroscópica têm, na realidade, sua natureza ligada aos momentos magnéticos atômicos que, por sua vez, estão relacionados às propriedades das cargas elétricas^[51]. As forças magnéticas são comumente consideradas em termos de campos magnéticos, linhas de força imaginárias que são traçadas com a intenção de indicar o sentido da força nas proximidades da fonte geradora. A Figura 11 (A) apresenta a configuração do campo magnético destacando as linhas de força em volta de um ímã natural.

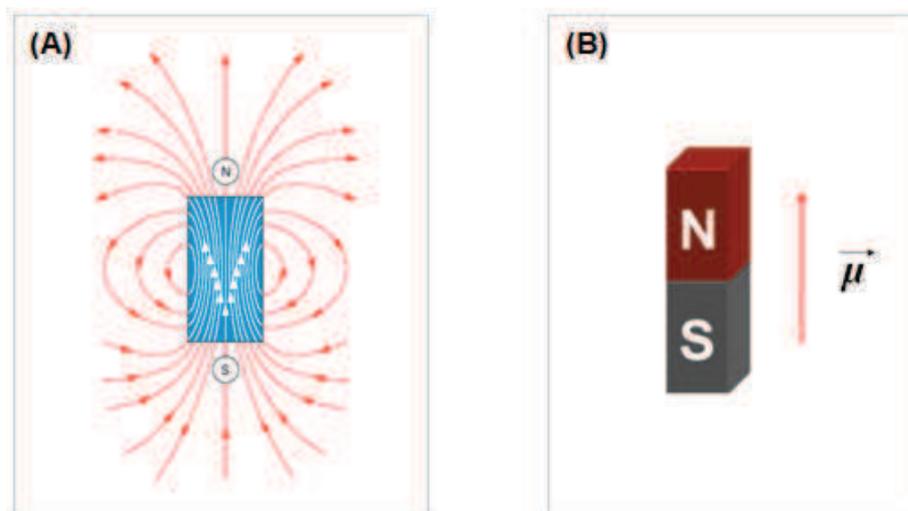


Figura 11 - (A) Representação das linhas de força de um campo magnético ao redor de um ímã natural e **(B)** momento de dipolo magnético indicado por meio de um vetor^[adaptada de 50].

Para compreendermos as contribuições dos momentos de dipolo magnético na origem do campo magnético apresentado externamente pelos materiais, vamos considerar a divisão de um ímã permanente ao meio; nesta situação, temos que nenhuma de suas duas metades resultantes perde o seu magnetismo ou torna-se um monopolo magnético (polo isolado). Ao invés disso, cada uma dessas partes transforma-se em um novo ímã permanente, apresentando seus respectivos polos norte e sul. Se continuarmos a dividir esses ímãs em pedaços cada vez menores chegaremos a minúsculos ímãs, cujas características permanecerão as mesmas do original. Desta forma, embora com tamanho e poder reduzidos, ainda assim, eles apresentarão dois polos magnéticos^[52]. Esses pequenos ímãs, tidos como elementares são denominados de dipolos magnéticos. Neste trabalho, os momentos de dipolos magnéticos estão representados por meio de vetores como ilustra a Figura 11 (B).

Dentro do eletromagnetismo clássico, alicerçada pelas equações de Maxwell, não é possível, *a priori*, a existência de um polo magnético isolado, ou seja, não haveria nenhuma forma de se dividir os dipolos magnéticos em polos separados**. Assim, conclui-se que o dipolo seria, portanto, a menor unidade fundamental do

** Na referência [53] encontra-se o endereço eletrônico do artigo intitulado "*Dirac Strings and Magnetic Monopoles in Spin Ice $Dy_2Ti_2O_7$* ", publicado pela **Revista Science** em setembro de 2009. O artigo descreve a observação experimental dos monopolos magnéticos em um único cristal de titanato de disprósio, por meio de um experimento de espalhamento de nêutrons realizada por uma equipe de pesquisadores alemães e ingleses.

magnetismo. Esta é uma diferença básica entre os dipolos elétricos e os magnéticos, visto que os dipolos elétricos podem ser isolados em seus elementos constituintes: as cargas elétricas positivas e negativas^[52], são os chamados monopolos elétricos.

Analisando os fenômenos magnéticos nos materiais, encontraremos dois momentos intrínsecos associados ao elétron que podem explicar a existência desses campos magnéticos. São eles o momento de dipolo magnético orbital (μ_{orbital}) e o momento de dipolo magnético de *spin* (μ_{spin}). Embora hoje tenha-se conhecimento de que o núcleo dos átomos também possuem um certo magnetismo intrínseco, ele é quase totalmente desconsiderado quando comparado ao magnetismo relacionado aos elétrons^[52].

Esses momentos magnéticos denominados de *spin* podem admitir apenas duas orientações possíveis, *spin up* (\uparrow) ou *spin down* (\downarrow)^[54]. Sabe-se também, que o momento magnético mais fundamental de um elétron, denominado de magneton de Böhr (μ_B), apresenta uma magnitude de aproximadamente $9,27 \cdot 10^{-21} \text{ erg.G}^{-1}$ (no sistema CGS de unidades)^[50].

Mesmo sabendo, pela teoria quântica, que o movimento dos elétrons nos átomos não acontece em órbitas bem definidas, mas que eles assemelham-se a uma nuvem eletrônica de probabilidades, e que a massa eletrônica (ou a carga) do elétron não está distribuída uniformemente sobre o volume de uma esfera perfeita, ainda assim, pode-se estimar aproximadamente a ordem de grandeza do campo magnético produzido por um elétron em movimento utilizando-se da teoria clássica. Para uma análise mais específica, o modelo mais sofisticado para se descrever os momentos magnéticos pertença à Mecânica Quântica.

Desse modo, podemos imaginar cada elétron de um átomo como sendo um ímã minúsculo, que colabora para a magnetização do material devido as suas contribuições de momentos magnéticos orbital e de *spin*, Figura 12.

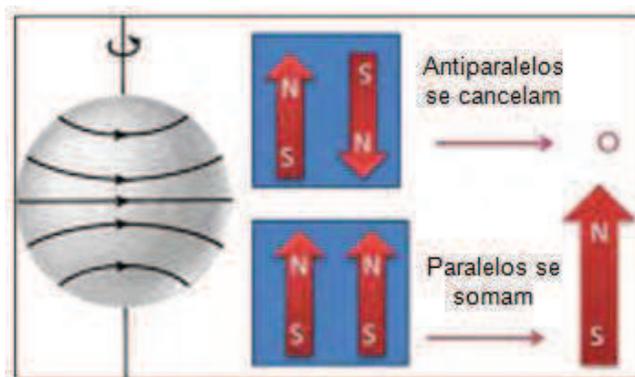


Figura 12 - Formação dos momentos magnéticos atômicos^[adaptada de 54].

Se considerarmos um átomo individual, teremos que os momentos magnéticos orbitais de alguns pares eletrônicos e os momentos de *spin* irão se cancelar mutuamente. Isso é explicado se pensarmos como exemplo, que o momento magnético de um elétron com *spin up* (\uparrow) irá cancelar aquele de um outro elétron com *spin down* (\downarrow)^[50]. Assim, constatamos que o momento magnético resultante de qualquer átomo é simplesmente a soma vetorial dos momentos orbital e de *spin* para cada um dos respectivos elétrons que o compõe ($\vec{\mu}_{\text{total}} = \vec{\mu}_{\text{orbital}} + \vec{\mu}_{\text{spin}}$).

Contudo, dependendo da quantidade de elétrons em cada átomo e de sua disposição geral, o momento magnético resultante do átomo poderá se diferenciar muito, fazendo com que alguns átomos sejam considerados mais ou menos magnéticos do que outros. Sabe-se que, para átomos que apresentam camadas ou subcamadas eletrônicas totalmente preenchidas, há uma resultante de momento magnético nulo, uma vez que os elétrons ocupam os orbitais atendendo ao Princípio de Exclusão de Pauli, ou seja, ora possuem o *spin* voltado a um dado sentido, ora voltado a outro. Dessa forma, o grupo que inclui os gases inertes como o hélio (*He*), o neônio (*Ne*), o argônio (*Ar*), entre outros e alguns materiais iônicos não são capazes de serem magnetizados permanentemente^[50].

Entretanto, existem certos elementos da tabela periódica cujo momento magnético resultante dos seus elétrons difere de zero, o que faz com que tenham um momento magnético permanente. Este é o caso dos elementos pertencentes à categoria de transição como o ferro (*Fe*), o níquel (*Ni*), o manganês (*Mn*), o cobalto (*Co*), dentre outros. Desta forma, podemos concluir que o magnetismo é uma propriedade intrínseca de qualquer material, sendo ele sólido, líquido ou gasoso^[55].

3.3 - Formação de Domínios Magnéticos

É sabido que toda estrutura, todo sistema "busca" por uma minimização de sua energia, uma estabilidade energética na qual possa se manter em equilíbrio. Na escala de tamanhos que envolvem os momentos magnéticos esse princípio não poderia ser diferente. Se tomarmos qualquer material ferromagnético ou ferrimagnético, veremos que ele será composto por regiões de pequeno volume nas quais há um ordenamento mútuo de todos os momentos de dipolos magnéticos em um mesmo sentido. Essas regiões são chamadas de domínios magnéticos^[56-58], sendo uma maneira "encontrada" pela natureza para diminuir a energia dipolar dos materiais magnéticos.

O processo de minimização dessa energia, conhecida como energia magnetostática, pode ser visualizado esquematicamente na Figura 13.

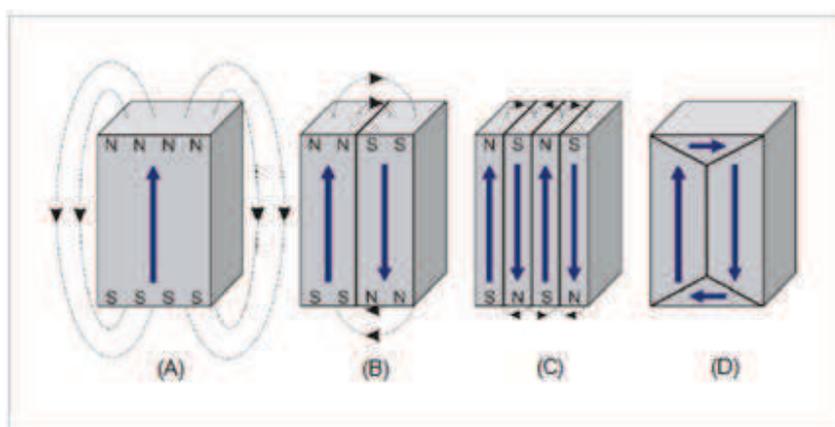


Figura 13 - Campos magnéticos de ímãs permanentes para várias configurações de domínios magnéticos^[adaptada de 54].

A redução dessa energia magnetostática contida no campo magnético externo ocorre na razão inversa ao número de domínios magnéticos. Desta forma, com um número maior de domínios, o campo magnético acaba ficando mais confinado às vizinhanças desses ímãs, isto é, passa a ocupar uma região menor no espaço e, como consequência, apresenta uma menor energia magnética.

Se tomarmos como exemplo a Figura 13 (A) que apresenta um único domínio em sua configuração, perceberemos que sua energia magnetostática é muito grande, uma vez que em sua superfície existem polos magnéticos livres. Verificamos

que a magnetização acaba sendo quebrada em domínios, Figura 13 (B), (C), em virtude do fechamento de fluxo nas extremidades do material. Desse modo, os polos magnéticos acabam ficando cada vez mais próximos uns dos outros, até que o material apresente um domínio fechado, Figura 13 (D), na qual a energia magnetostática tende a um valor mínimo.

Vale evidenciarmos que os dipolos magnéticos atômicos presentes em cada domínio de um material ferro ou ferrimagnético, embora estejam ordenados de forma paralela dentro de seus respectivos domínios, apresentam uma mudança na direção de alinhamento de um domínio para outro, o que faz com que estes materiais possam existir tanto no estado magnetizado quanto desmagnetizado.

Neste sentido, os domínios adjacentes são separados por contornos ou paredes de domínio, através dos quais os sentidos de magnetização modificam-se de modo gradativo, como ilustrado na Figura 14.

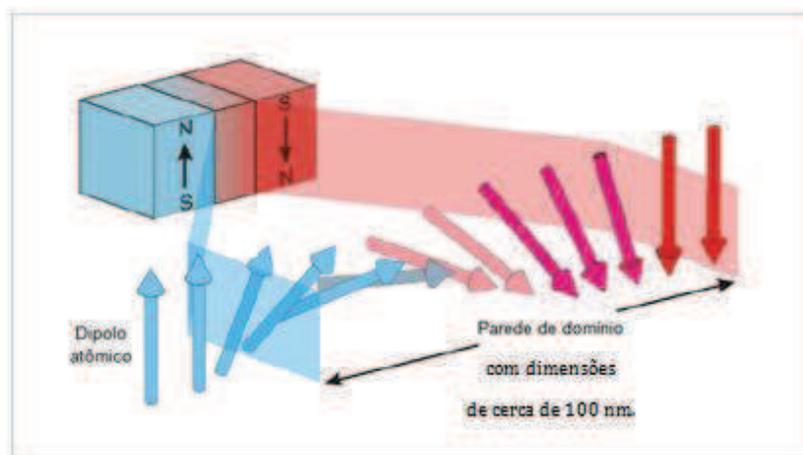


Figura 14 - Variação gradual na orientação dos dipolos magnéticos atômicos através de uma parede cercada por dois domínios antiparalelos ^[adaptada de 59].

Geralmente, os domínios apresentam dimensões microscópicas, enquanto que as paredes de domínio têm por volta de 100 nm de largura, sendo que para uma porção policristalina de um material, cada grão poderá conter mais do que um único domínio em sua estrutura. Assim, se tomarmos como exemplo um fragmento de um material sólido magnético, com proporções macroscópicas, perceberemos a existência de um grande número de domínios nos quais todos poderão adquirir diferentes alinhamentos de magnetização.

O grau de intensidade da magnetização (M) para o material como um todo resume-se à soma vetorial das contribuições de magnetização de todos os domínios, sendo que esta parcela de contribuição é calculada (ponderada) segundo a fração volumétrica de cada domínio magnético considerado^[50], Figura 15.

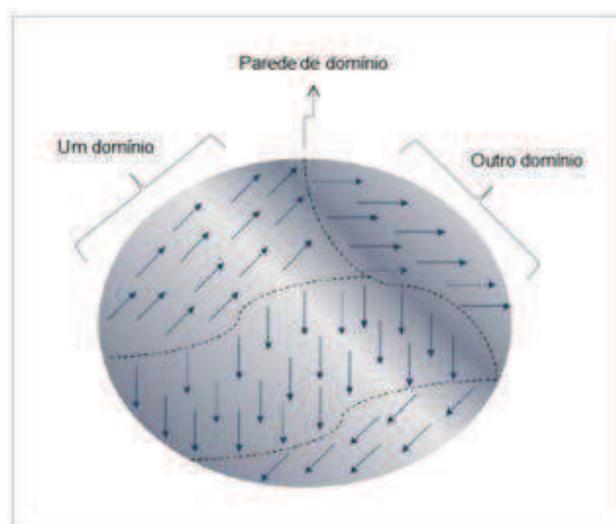


Figura 15 - Representação esquemática das contribuições de magnetização de um material segundo o volume de cada domínio magnético^[adaptada de 60].

Fica claro, baseado no esquema acima, que para uma amostra de material no estado não-magnetizado, a soma vetorial devidamente ponderada das magnetizações de todos os domínios do fragmento aproxima-se de zero. Desse modo, concluímos que o processo de formação desses domínios magnéticos se estenderá até que a energia utilizada para criar essas camadas de transição seja maior do que a energia magnetostática a ser economizada durante essa estratégia^[61].

Contudo, ao passo que reduzimos o tamanho de um material magnético cada vez mais, tanto a energia de superfície quanto a energia associada às paredes de domínio tornam-se gradativamente mais altas em relação à energia magnetostática economizada durante esse processo. Nesse ponto, limites específicos são alcançados nas dimensões das partículas magnéticas [o chamado diâmetro máximo ($D_{m\acute{a}x.}$)], abaixo do qual torna-se mais vantajoso, do ponto de vista energético, a inexistência das paredes de domínio. Nessa fronteira de tamanhos, observa-se o surgimento de um único monodomínio magnético, o equivalente a um minúsculo ímã

permanente em escala nanométrica, não necessariamente ainda em um estado superparamagnético, mas ainda mantendo-se em uma condição estável.

Uma partícula magnética com característica monodomínio é constituída por uma disposição ordenada dos seus momentos de dipolo magnético atômico, sendo que o momento magnético resultante associado a cada partícula será dado pela soma de todos os momentos magnéticos de *spin* de cada átomo, como veremos mais detalhadamente no capítulo sobre Nanomagnetismo (Capítulo 4).

3.4 - Ciclo de Histerese Magnética

Considerando o ponto de vista prático, as curvas de magnetização (M) versus a intensidade do campo magnético (H) nos informam sobre a 'dureza'^{***} dos materiais magnéticos. Quando um campo externo é aplicado sobre um sistema magnético, como um pedaço de ferro por exemplo, suas paredes de domínio movimentam-se fazendo com que haja um crescimento na extensão dos domínios magnéticos na mesma direção do campo aplicado^[62].

Sabe-se que, para pequenos valores de campo magnético, este processo é tido como reversível; porém, quando o campo aplicado é mais intenso, o processo torna-se irreversível, impossibilitando o sistema de retornar à sua configuração inicial ainda que, o campo externo tenha sido removido por completo. A este fenômeno denominamos de histerese magnética^[62].

Sabe-se que a magnetização (M) não é proporcional à intensidade do campo magnético externo (H) para os materiais ferro e ferrimagnéticos. Se, a princípio, o nosso material estiver desmagnetizado então, a magnetização (M) varia em função do campo externo (H) como representado no esquema da Figura 16.

^{***} Em termos do comportamento de histerese, um material magnético considerado duro apresenta elevada remanência e coercividade, assim como grandes perdas de energia por ciclo de histerese, sendo empregados na confecção de ímãs permanentes.

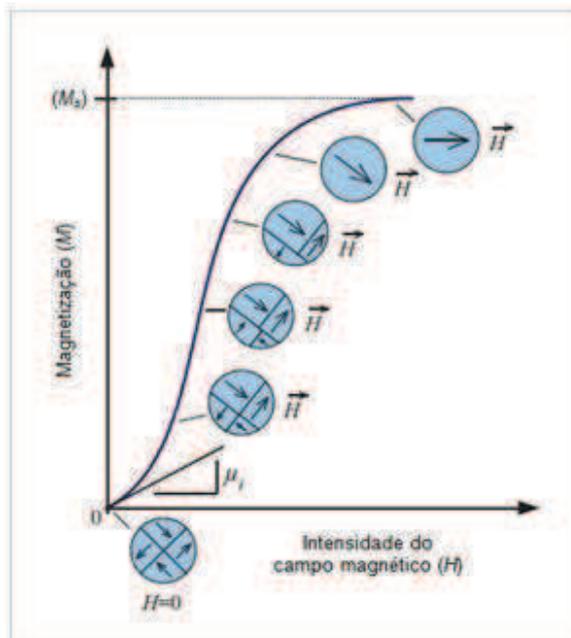


Figura 16 - Ilustração do comportamento da magnetização (M) em função da intensidade do campo externo (H) aplicado a um material ferro ou ferrimagnético que estava inicialmente desmagnetizado. Encontram-se representadas também no esquema as configurações dos domínios durante os vários estágios da magnetização^[adaptada de 50].

Levando em consideração o esquema acima, verificamos que a curva inicia-se na origem dos eixos e, à medida que o campo (H) se intensifica, a magnetização (M) vai aumentando gradualmente, então mais rápido e, por fim, chega a um ponto no qual ela fica independente de (H). Essa medida máxima de (M) correspondente ao eixo vertical é justamente a magnetização de saturação (M_s), melhor descrita no Anexo 1 - Ferromagnetismo.

De acordo com a aplicação do campo (H), os domínios mudam de forma e de tamanho em virtude da movimentação das paredes de domínio^[63].

Primeiramente, os momentos de dipolos dos domínios encontram-se arranjados de forma aleatória no material, o que faz com que não haja qualquer magnetização (M) resultante. Na medida em que o campo externo é aplicado sobre o material, os domínios que se encontram alinhados (ou aqueles que se mostram quase ordenados) nos sentidos favoráveis a este campo (H), acabam crescendo sobre aqueles domínios que se encontram dispostos de forma contrária. Este movimento tende a avançar com o aumento gradativo da magnitude do campo externo; até que finalmente esta porção do material macroscópica transforma-se em

um único domínio, o qual encontra-se totalmente alinhado com este campo externo, atingindo dessa forma, a sua magnetização de saturação (M_s).

A partir do ponto onde a saturação é atingida, conforme o campo magnetizante (H) se reduz a zero pela inversão de seu sentido, verifica-se que a magnetização (M) do material acaba não se reduzindo a zero. Em outras palavras, a curva não retorna seguindo o seu caminho original, produzindo desse modo, o laço fechado característico da histerese magnética, Figura 17.

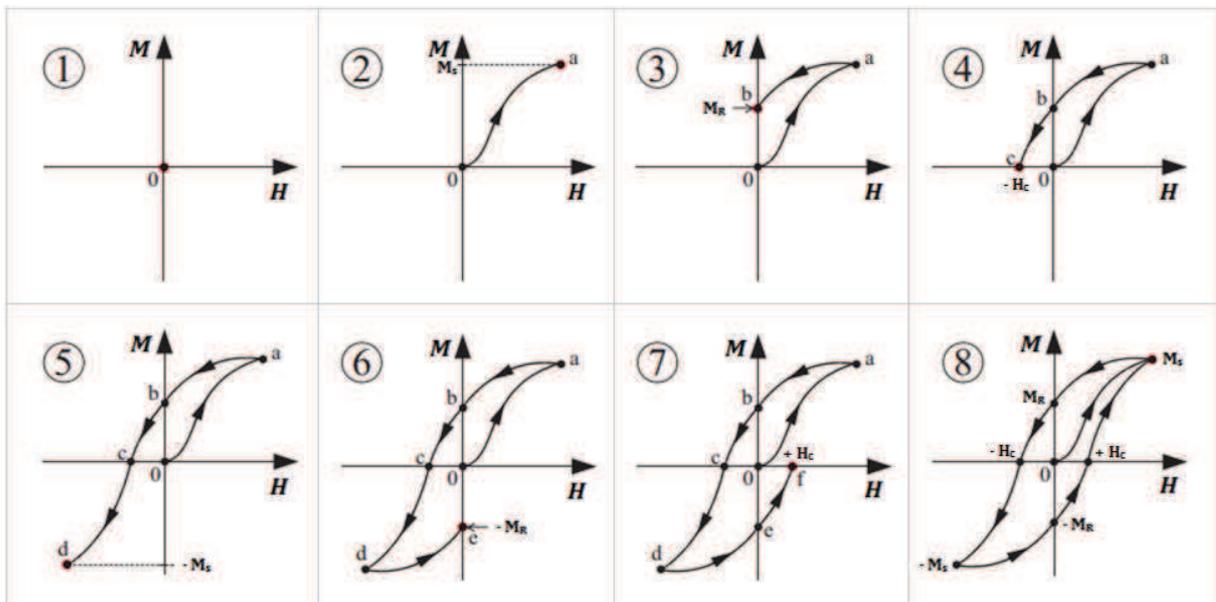


Figura 17 - Magnetização (M) em função da intensidade do campo magnético aplicado (H) para um material ferromagnético que está sujeito a saturações crescentes e reversas. O ciclo de histerese está representado pelas curvas contínuas^[adaptada de 64].

No ciclo de histerese é possível constatar que há uma defasagem da magnetização (M) em relação ao campo externo aplicado (H), ou seja, a magnetização acaba se reduzindo em uma taxa mais baixa. Para um campo (H) nulo, existe ainda uma magnetização (M) residual que é denominada remanência ou magnetização remanente (M_R), na qual o material permanece magnetizado como dissemos anteriormente. O efeito da histerese e a existência da magnetização remanente também podem ser explicados pela resistência à movimentação das paredes de domínio^[52]. Assim, a remanência pode ser encarada como o máximo valor de campo magnético que um material é capaz de produzir^[52].

Para que se consiga reduzir a magnetização remanente (M_R) no interior da amostra do material a zero, um campo (H) com magnitude ($-H_C$) deve ser aplicado no sentido oposto ao do campo inicial. Esse campo é denominado coercividade ou campo coercitivo.

Se este campo for aplicado de forma contínua no sentido oposto, obtém-se uma magnetização de saturação com uma polaridade inversa a da original ($-M_s$). Uma segunda inversão do campo magnético externo (H) até o ponto de saturação inicial (M_s) fecha dessa forma o ciclo simétrico da histerese do material, além de produzir também tanto uma magnetização remanente negativa ($-M_R$) quanto uma coercividade positiva ($+H_C$), Figura 17.

A ocorrência do fenômeno de histerese em alguns materiais é bastante comum e mostra, dessa forma, a tendência destes em conservar as suas propriedades magnéticas mesmo na ausência do estímulo que as gerou. A título de aplicações práticas importantes, podemos apontar que transformadores, motores e geradores de corrente alternada por exemplo, necessitam de materiais com uma alta magnetização de saturação e menor coercividade possível, enquanto que, alto-falantes, motores e geradores de corrente contínua, requerem ímãs permanentes com elevados valores de remanência e coercividade^[52].

É importante salientarmos que sistemas de nanopartículas magnéticas, mesmo com uma configuração do tipo monodomínio, podem apresentar um ciclo de histerese magnética desde que o sistema de nanopartículas esteja a uma temperatura menor do que a temperatura de bloqueio do sistema ($T < T_B$), ou seja, em uma condição onde as nanopartículas encontram-se em um estado bloqueado.

Nesse sentido, uma descrição matemática do comportamento da magnetização (M) em função do campo magnético externo (H) para um conjunto destas nanopartículas monodomínio, não-interagentes, foi apresentada em 1948 por Stoner e Wohlfarth^[61], no chamado Modelo de Stoner-Wohlfarth.

Capítulo 4

NANOMAGNETISMO

4.1 - Princípios do Nanomagnetismo

O surgimento de novas propriedades que são atualmente objeto de estudo do Nanomagnetismo residem no fato de que o comportamento magnético de materiais nanométricos difere consideravelmente do magnetismo clássico encontrado em materiais macroscópicos (tipo *bulk*).

As nanopartículas magnéticas (NPs magnéticas) desempenham um importante papel em diversos campos da Ciência e da Tecnologia, que incluem áreas como a Ciência dos Materiais, a Física, a Medicina, a Biologia, dentre outras áreas. A síntese dessas NPs magnéticas, associada ao grande potencial tecnológico que elas apresentam, tem sido um tópico de grande interesse por parte da comunidade científica nas últimas décadas, não apenas por razões de finalidades práticas, mas também sob um ponto de vista de sua Ciência Básica. Destacam-se neste sentido, suas propriedades ópticas, magnéticas e químicas singulares^[65-67].

A seguir, abordaremos alguns aspectos e comportamentos fundamentais do magnetismo em nanopartículas, como o estado superparamagnético e suas particularidades.

4.2 - Superparamagnetismo

Partículas ferromagnéticas de dimensões nanométricas são fortemente influenciadas pela agitação térmica^[68]. Essa agitação térmica que afeta o sistema pode ser descrita como movimentos de agitação que influenciam especialmente objetos nanométricos ou ainda menores, como os átomos e as moléculas. Exemplos dessas agitações térmicas podem ser visualizados sem grandes dificuldades em nosso cotidiano como por exemplo, na evaporação de certa quantidade de água quando aquecida até atingir seu ponto de ebulição.

Quando um material ferromagnético atinge tamanhos nanométricos, os momentos de dipolo magnético de todos os átomos que compõem a nanoestrutura

apresentam uma configuração do tipo monodomínio, onde temos todos os momentos magnéticos apontando em uma mesma direção. Dependendo dos tamanhos característicos das NPs magnéticas, as flutuações térmicas resultantes da própria temperatura ambiente já tornam-se suficientes para impedir que o vetor momento magnético total ($\vec{\mu}_{\text{total}}$) continue direcionado para uma mesma orientação fixa, fazendo com que haja uma oscilação entre seus estados de equilíbrio a uma taxa que pode chegar até a 1 trilhão (10^{12}) de vezes por segundo^[68].

Com isso, NPs magnéticas que apresentarem uma barreira de energia anisotrópica menor do que a energia térmica do sistema irão sofrer reversões em sua magnetização, em uma taxa temporal que apresenta um tempo característico de oscilação entre essas duas posições estáveis, chamado de tempo de relaxação magnética, como discutiremos com maiores detalhes no tópico (4.2.3).

Contudo, é sabido que as propriedades dinâmicas das NPs magnéticas acabam vinculadas ao tempo de medida que foi aplicado a cada experimento. Esse tempo característico de medida pode variar cerca de 100 s (para uma medida magnética convencional utilizando magnetômetros VSM ou SQUID) até valores de tempo muito pequenos, da ordem de 10^{-8} s (como em medidas de espectroscopia Mössbauer)^[61].

Esse fato nos leva a uma importante percepção, uma vez que, ao se realizar uma medida experimental das reversões dos momentos magnéticos que demore um tempo maior do que aproximadamente ($1/10^{12}$ s) como nos indica a referência [68], teremos como resultado uma média temporal que será praticamente zero.

É apenas com a aplicação de um campo magnético externo de elevada intensidade que se torna possível estabelecer que o vetor momento magnético resultante se orientará para uma determinada direção fixa. Neste sentido, o conjunto de NPs ferromagnéticas passa a apresentar agora um comportamento semelhante a um material de características paramagnéticas, com a diferença de que esses nanomateriais apresentam valores de momentos magnéticos extremamente grandes****, Figura 18.

Diz-se portanto, que essas nanopartículas encontram-se em um regime superparamagnético, termo introduzido por Bean e Livingston^[69].

**** Sabe-se que para materiais paramagnéticos normais, o valor da intensidade do momento magnético é de apenas alguns poucos magnetons de Böhr, enquanto que, para uma partícula de ferro (Fe) com geometria esférica de 50 nm de diâmetro, a intensidade do momento magnético é de aproximadamente $12000 \mu_B$ ^[61].



Figura 18 - Representação da magnetização (M) de materiais paramagnéticos, superparamagnéticos e ferromagnéticos quando um campo magnético externo (H) é aplicado sobre eles^[adaptada de 70]. (Sendo $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-21}$ erg.G⁻¹ no sistema CGS de unidades).

Baseado no gráfico da Figura 18, podemos notar que partículas magnéticas nanométricas, quando expostas a um campo magnético externo (H), respondem com uma magnetização muito grande (da ordem de $10^3 \mu_B$). Essa magnetização associada às nanopartículas superparamagnéticas encontra-se entre as magnetizações de materiais paramagnéticos (da ordem de $10 \mu_B$) e de materiais ferromagnéticos (da ordem de $10^4 \mu_B$)^[70].

4.2.1 - Partículas Monodomínio e o Diâmetro Máximo

Abordamos anteriormente, no tópico (3.4), que a formação de domínios é uma estratégia "adotada" pela estrutura dos materiais a fim de minimizar sua energia. Esse processo prossegue até que a diminuição da energia magnetostática através da formação desses domínios magnéticos seja maior do que a energia gasta para a produção de uma parede de domínio. Tal fato é um indicativo de que deve existir um diâmetro limite para que esses domínios possam ser formados, a partir do qual a partícula que se mostrar com uma natureza monodomínio será mais vantajosa do ponto de vista energético, como ilustra a Figura 19.

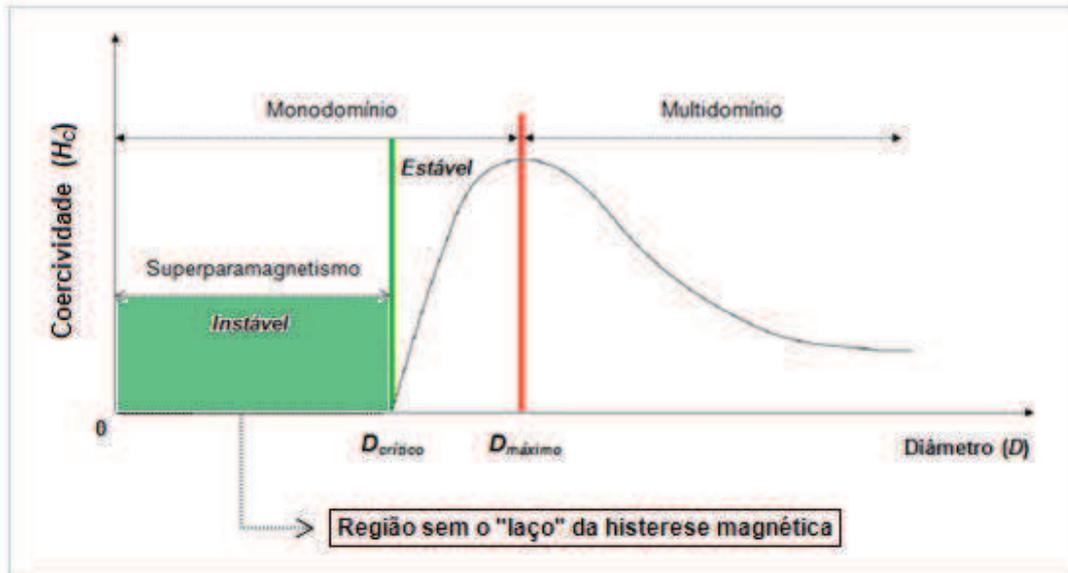


Figura 19 - Variação da coercividade (H_C) em função do diâmetro (D) de uma partícula magnética ^[adaptada de 58].

Este limite existente entre o comportamento monodomínio e multidomínio está denotado pelo diâmetro máximo ($D_{máx.}$): acima desse diâmetro, a partícula é denominada multidomínio. Nesse ponto, a coercividade é máxima e diminui com o aumento do volume da partícula, como ilustrado na Figura 19. Diminuindo o diâmetro abaixo de ($D_{máx.}$), chegaremos a um diâmetro crítico ($D_{crit.}$), onde teremos nanopartículas monodomínio na qual a coercividade diminui até atingir um valor nulo, caracterizando o estado superparamagnético. Abaixo deste limite, chamado de limite superparamagnético, a coercividade se reduz a zero, sendo a resposta ao campo magnético aplicado externamente (H) imediata. Como decorrência, as nanopartículas superparamagnéticas não apresentam o laço fechado característico da histerese magnética ^[69], como podemos ver na Figura 20.

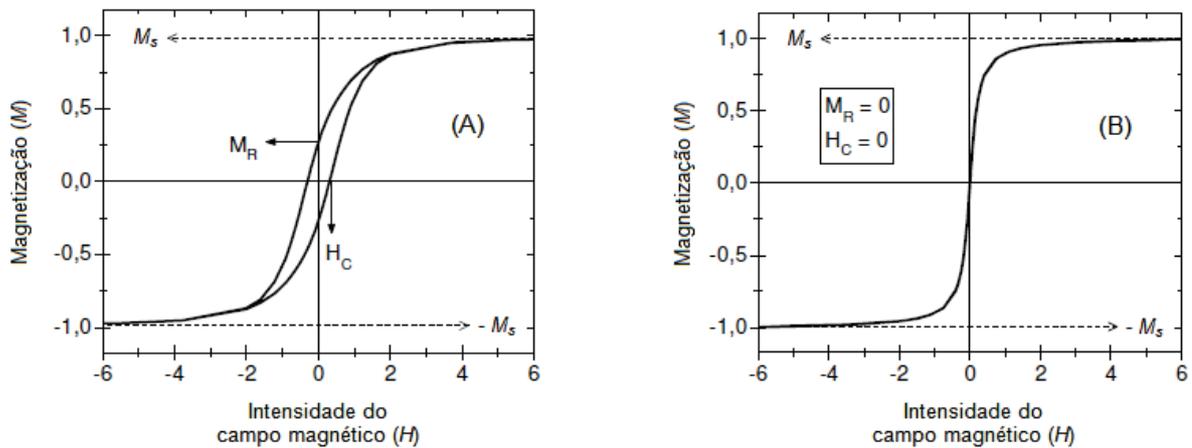


Figura 20 - Exemplos de curvas de magnetização (M) em função do campo magnético externo (H): **(A)** Para um material ferromagnético massivo (tipo *bulk*) e **(B)** para um material em regime superparamagnético^[71].

Na região da curva de (H_C) versus (D) da Figura 19 referente à região superparamagnética, verifica-se que a magnetização da partícula é tida como instável. Sabe-se que para amostras com dimensões da ordem de 10 a 100 nm, esse comportamento magnético (diferente das partículas macroscópicas) torna-se evidente. O diâmetro máximo ($D_{máx.}$) depende de alguns fatores tais como a magnetização de saturação, a constante de anisotropia, a energia de troca e, no caso de uma partícula esférica^[72], pode ser expresso segundo a equação (4.1):

$$D_{máx.} = \frac{72 \cdot \sqrt{A \cdot K}}{\mu_0 \cdot M_s^2} \quad (4.1)$$

($D_{máx.}$) representa o diâmetro máximo da partícula, (A) é uma constante relacionada à integral de troca, (K) é a constante de anisotropia uniaxial, (μ_0) é a constante de permeabilidade magnética no vácuo e (M_s) é a magnetização de saturação da partícula magnética. Esta equação pode então ser utilizada para estimar os valores máximos abaixo dos quais se pressupõe que o material possua apenas um único domínio magnético (partícula monodomínio), Figura 21.

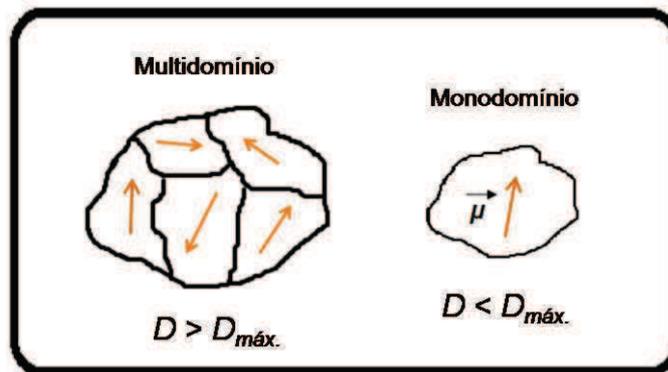


Figura 21 - Representação de uma partícula com multidomínios magnéticos (esquerda) quando o seu diâmetro é maior do que o diâmetro máximo ($D > D_{máx.}$), e de uma partícula monodomínio magnético (direita) quando o seu diâmetro é menor do que o diâmetro máximo ($D < D_{máx.}$)^[adaptada de 73].

Quando as dimensões de um material magnético estão abaixo de ($D_{máx.}$), o valor da energia utilizada para se produzir paredes de domínio torna-se superior a energia magnetostática economizada, desta forma, desfavorece a manutenção dos multidomínios^[74]. Uma razão para esta baixa economia de energia reside no fato de que, caso houvesse essa divisão em múltiplas regiões dentro de uma partícula nanométrica, uma parte relativamente grande seria ocupada pelas paredes de domínio, a qual, como vimos, é uma faixa de transição de alta energia magnética^[61], com tamanhos característicos da ordem de 100 nm.

O diâmetro máximo no qual um material nanométrico passa de uma configuração multidomínio para uma monodomínio varia de material para material. Assumindo uma geometria de partículas esféricas, a Tabela 2, a seguir, nos apresenta valores de ($D_{máx.}$) para alguns materiais.

TABELA 2 - Valores de diâmetro máximo ($D_{máx.}$) em nanômetros para alguns materiais^[75].

MATERIAL:	NOMENCLATURA:	$D_{máx.}$ (nm):
Co	Cobalto	70
Fe	Ferro	14
Ni	Níquel	55
Fe ₃ O ₄	Magnetita	128
γ - Fe ₂ O ₃	Maghemita	166
CrO ₂	Dióxido de Cromo	200
SmCo ₅	Ímã de Samário-Cobalto	1600
Nd ₂ Fe ₁₄ B	Ímã de Neodímio-Ferro-Boro	200

Uma partícula multidomínio sofre uma inversão de sua magnetização de maneira diferente a das partículas monodomínio, uma vez que os processos de reorientação dos momentos magnéticos são distintos. Nas partículas multidomínio, a principal forma de reversão dos momentos magnéticos é através da movimentação das paredes de domínio com a aplicação de um campo externo (H) [como explicamos no tópico (3.5)]. Já nas monodomínio, o que acontece é geralmente uma rotação coerente dos momentos de dipolos magnéticos (e não pelo movimento das paredes de domínio que não mais existirão), o que implica em uma energia envolvida maior, sendo que esta rotação dos momentos magnéticos tem uma estreita relação de dependência com a energia térmica^[54,72], como veremos no tópico a seguir.

4.2.2 - Energia de Anisotropia Uniaxial Efetiva

Um outro aspecto que torna-se significativo abaixo de ($D_{crít.}$) (estado superparamagnético) (além da ausência de histerese magnética que mencionamos no item anterior), é a influência da anisotropia magnética que, essencialmente, é a dependência do comportamento de um material magnético em relação à uma orientação cristalográfica, fazendo-o apresentar uma preferência de se magnetizar em uma determinada direção^[58]. Desta forma, se pensarmos em termos de energia de anisotropia, perceberemos que ela vem a ser a energia que determina a direção

favorável da magnetização de uma determinada nanopartícula^[71]. Esta energia também pode ser denominada de energia de ativação uma vez que ela equivale a uma barreira de energia a ser vencida a fim de que a partícula em questão possa inverter sua magnetização^[58].

Para uma nanopartícula com configuração monodomínio e anisotropia uniaxial, ou seja, uma nanopartícula que apresenta somente uma direção fácil para a sua magnetização, a energia anisotrópica (E_A) exibirá dois mínimos no sentido do eixo de fácil magnetização dessa partícula, como ilustra a Figura 22, sendo que haverá uma barreira de energia anisotrópica de altura (KV) separando seus respectivos mínimos de energia.

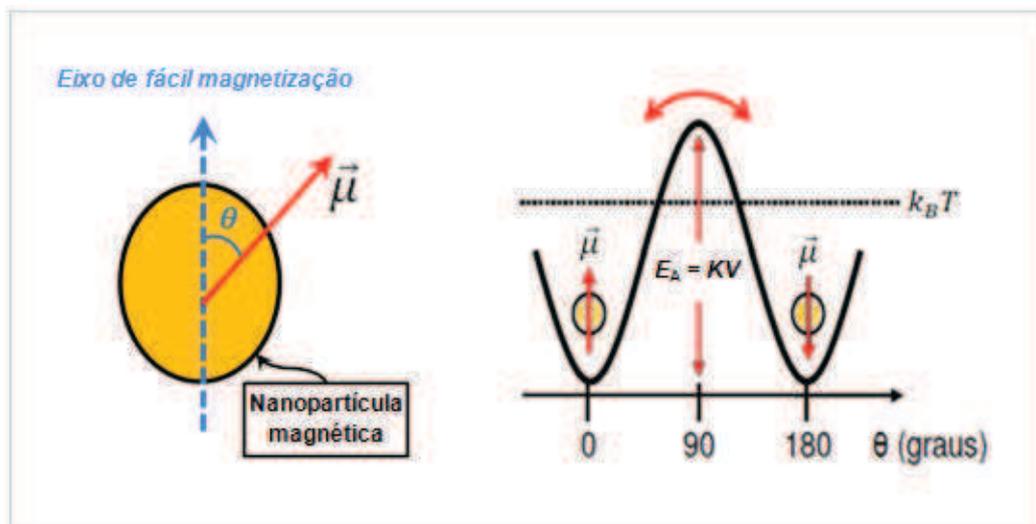


Figura 22 - Representação do momento magnético de uma partícula que forma um ângulo (θ) com o eixo de fácil magnetização (esquerda); e o perfil da energia de anisotropia efetiva (E_A) de uma partícula (direita) com dois poços de energia, para o caso de partículas em regime superparamagnético, a energia térmica ($k_B T$) pode vencer a barreira de energia anisotrópica (KV)^[adaptada de 71].

Essa energia de anisotropia efetiva (E_A) pode ser expressa matematicamente como sendo^[76]:

$$E_A = KV \sin^2 \theta \quad (4.2)$$

Com base na Figura 22 e na equação (4.2) percebemos que a energia entre os dois poços de fácil magnetização correspondentes às orientações paralela ($\theta = 0$)

e antiparalela ($\theta = \pi$) ao campo magnético externo são proporcionais à magnitude da constante de anisotropia uniaxial (K) e ao volume (V) da partícula. Desta forma, fica claro que uma redução nas dimensões da partícula leva a uma diminuição na energia da barreira anisotrópica até um ponto no qual, essa energia torna-se semelhante ou até mesmo menor que a energia térmica ($k_B T$), sendo que (k_B) representa a constante de Boltzmann ($k_B \approx 1,3806503 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$) e (T) é a temperatura do sistema. Sob tais condições, a barreira de anisotropia poderia então ser ultrapassada de tal forma que o vetor momento magnético resultante da partícula ficaria livre para reverter sua orientação entre os eixos de fácil magnetização, que correspondem aos mínimos de energia. De forma análoga, podemos perceber que quanto maior for a partícula, mais dificuldade seu momento magnético encontrará para efetuar esse "salto" sobre a barreira energética.

Em termos de temperatura (T), verificamos que para uma energia térmica pequena a probabilidade dos momentos magnéticos inverterem suas direções será também diminuída. Em contrapartida, com uma energia térmica alta, aumenta-se também a possibilidade de mudança desses estados de equilíbrio.

É importante ressaltarmos que essa movimentação dos momentos magnéticos está relacionada à rotação coerente dos momentos magnéticos atômicos ou moleculares e não das partículas magnéticas propriamente ditas.

Desta forma, concluímos que o volume crítico para que haja o fenômeno superparamagnético é diretamente dependente da temperatura do sistema, o que implica que, caso haja uma distribuição de partículas com diferentes tamanhos, ao elevar-se a temperatura do sistema, estas partículas se tornarão cada vez mais superparamagnéticas^[77], embora em momentos diferentes.

Aplicando um campo magnético ao sistema, a energia de anisotropia uniaxial (E_A) de uma partícula pode ser descrita matematicamente como:

$$E_A = KV \text{sen}^2(\theta) - \mu H \cos(\theta) \quad (4.3)$$

Assim, a movimentação dos momentos de dipolos magnéticos na direção do campo externo aplicado (H) torna-se mais favorável e a barreira de energia anisotrópica a ser vencida agora pode ser descrita pela diferença entre os dois mínimos de energia, como representado na Figura 23.

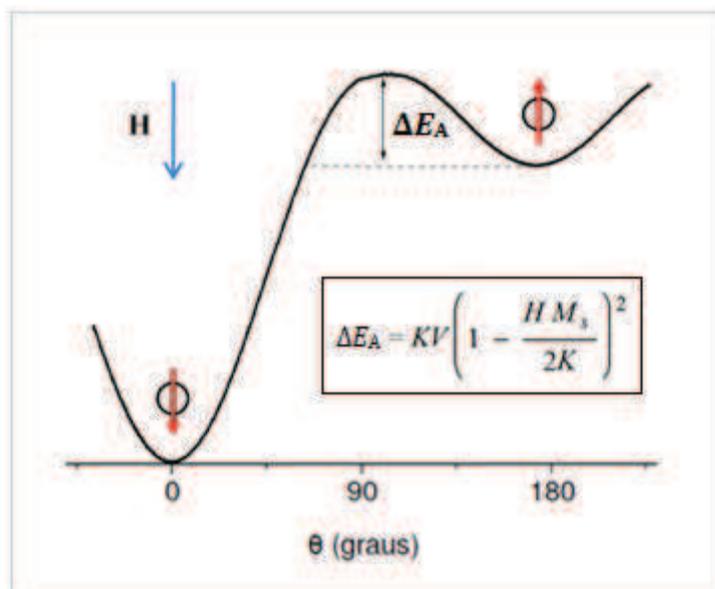


Figura 23 - Representação do estado da energia de anisotropia uniaxial efetiva de uma partícula com um campo magnético (H) aplicado externamente, ao longo do eixo de fácil magnetização ($\theta = 0$)^[adaptada de 61].

Ao se estudar a origem do comportamento magnético em nanoescala, nota-se uma forte influência da estrutura cristalina do material particulado em questão (tanto em suas características gerais quanto nas específicas) (Anexo 2)^{*****}. Como consequência dessa anisotropia, sabemos que determinadas propriedades magnéticas apresentam acentuada dependência de qual direção a medida em questão foi efetuada. A anisotropia magnetocristalina mostra-se inerente ao próprio material, enquanto que outras anisotropias acabam sendo dependentes da própria amostra em análise, como é o caso da anisotropia de forma e da anisotropia magnetoelástica^[78].

De modo geral, seja qual for a origem dessas características e suas contribuições à anisotropia magnética, todos os tipos de anisotropia acabam sendo significativos na prática, sendo que todas podem se mostrar expressivas em determinados contextos de investigação. No que se refere ao caso de nanopartículas magnéticas é comum utilizarmos uma Anisotropia Uniaxial Efetiva (como descrevemos anteriormente), que abrange o efeito conjunto de anisotropias presentes no material (magnetocristalina, magnetoelástica e de forma).

***** No (Anexo 2) desta dissertação encontram-se descritas com maiores detalhes os aspectos da estrutura cristalina da magnetita Fe_3O_4 - (Estrutura Cúbica de Espinélio Inverso).

4.2.3 - Relaxação Magnética

Como vimos no tópico anterior, o momento de dipolo magnético de uma nanopartícula que se encontra em um regime superparamagnético oscila de um estado de equilíbrio para outro se houver energia térmica suficiente. Neste sentido, torna-se conveniente definir o tempo característico destes "saltos" sobre a barreira energética, ou seja, determinar o tempo característico de relaxação magnética dessas partículas.

O tempo de relaxação característico dessas mudanças de estado entre os dois mínimos de energia pode ser descrito matematicamente por^[54]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (4.4)$$

temos que (KV) representa a barreira de energia anisotrópica, sendo (K) a constante de anisotropia, (V) o volume da nanopartícula, $(k_B T)$ é a energia térmica associada ao sistema, onde (k_B) é a constante de Boltzmann e (T) é a temperatura do sistema. A constante (τ_0) é um valor de ordem de grandeza entre 10^{-9} e 10^{-10} s (determinado empiricamente ou estimado teoricamente) para um caso de anisotropia uniaxial e, onde $(KV \gg k_B T)$ ^[79,80]. Sendo que o inverso de (τ_0) é a chamada frequência de tentativas de salto pela barreira de anisotropia (f_0) , o que denota portanto um $(f_0 \approx 10^9 - 10^{10}$ Hz). Essa equação (4.4) utilizada para se estimar o tempo característico de relaxação de uma partícula, juntamente com seus pressupostos é conhecida dentro do estudo de nanomagnetismo como modelo de Néel-Brown^[81].

Analisando a equação acima, podemos verificar que o tempo de relaxação (τ) de uma partícula é proporcional ao seu volume (Figura 24), isto é, partículas com diâmetros maiores exibirão um tempo maior para que o seu momento magnético possa sofrer uma reversão em seu sentido.

Contudo, a equação (4.4) também nos mostra que o tempo de relaxação está ligado à temperatura do sistema por um fator que é inversamente proporcional, ou seja, quanto maior a temperatura (mais energia térmica associada ao sistema), mais rápida se dará a reversão no sentido dos momentos de dipolo magnético de uma partícula.

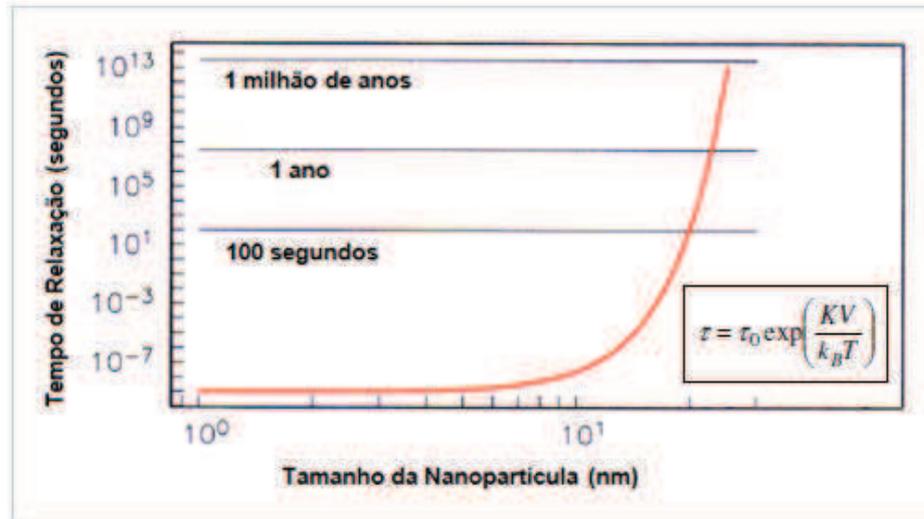


Figura 24 - Representação do tempo de relaxação magnética (em segundos) em função do tamanho da nanopartícula (em nanômetros), evidenciando seu perfil exponencial^[adaptada de 82].

É importante destacarmos que o comportamento superparamagnético desses sistemas (a uma determinada temperatura) acaba dependendo também de um outro parâmetro, que vem a ser a escala de tempo necessário para se efetuar a medida magnética em questão (t_m).

Como citamos brevemente no (tópico 4.2), se tivermos um tempo de relaxação magnética associado aos momentos de dipolo que seja muito pequeno quando comparado ao tempo necessário para se realizar a medida ($\tau \ll t_m$), então, dizemos que a partícula encontra-se no estado superparamagnético, visto que, no decorrer da medida, os momentos magnéticos irão sofrer várias reversões em seus estados de equilíbrio, resultando desta forma, em uma medida de magnetização remanente (M_R) que será nula.

Caso contrário, se tivermos um tempo de relaxação magnética muito maior do que o tempo de medida ($\tau \gg t_m$), os momentos de dipolo magnético das partículas não irão conseguir "saltar" a barreira de energia anisotrópica no transcorrer do tempo de medida, logo, podemos afirmar que esta partícula encontra-se em um regime de bloqueio ou bloqueada^[71].

Igualando o tempo característico de relaxação magnética ao tempo necessário para se realizar a medida ($\tau = t_m$), podemos definir a chamada temperatura de bloqueio (T_B), que vem a ser a temperatura que delimita a transição destes dois regimes magnéticos (superparamagnético e bloqueado) para uma

determinada dimensão de nanopartícula. Neste sentido, como essa transição entre os dois regimes magnéticos depende do tempo de medida característico, o comportamento superparamagnético é, as vezes, referido como um comportamento magnético extrínseco.

Manipulando a equação (4.4), é possível definir, respectivamente, a temperatura de bloqueio (T_B) e o volume crítico ($V_{crit.}$) para uma partícula que se encontra no estado superparamagnético, como descrito abaixo:

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{KV}{k_B T} \quad (4.5)$$

$$T_B (\ln \tau - \ln \tau_0) = \frac{KV}{k_B} \quad (4.6)$$

$$T_B \cdot \ln \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right) = \frac{KV}{k_B} \quad (4.7)$$

Para uma medida magnética convencional, temos que o tempo de medida é de aproximadamente 100 segundos, substituindo esse valor para (τ), temos:

$$T_B \cdot \ln \left(\frac{10^2}{10^{-9}} \right) = \frac{KV}{k_B} \quad (4.8)$$

$$T_B \cdot \ln 10^{11} = \frac{KV}{k_B} \quad (4.9)$$

$$T_B \cdot 11 \ln(10) = \frac{KV}{k_B} \quad (4.10)$$

$$T_B \cdot 25,33 = \frac{KV}{k_B} \quad (4.11)$$

$$T_B \cong \frac{KV}{25 k_B} \quad (4.12)$$

A partir da equação (4.12) pode-se definir o volume crítico ($V_{crit.}$) abaixo do qual a nanopartícula encontra-se no estado superparamagnético:

$$V_{crit.} \cong \frac{25 k_B T}{K} \quad (4.13)$$

Percebe-se a partir das equações acima que o volume crítico ($V_{crit.}$) está relacionado à temperatura de bloqueio (T_B) de forma diretamente proporcional. Assim, havendo um aumento nas dimensões da nanopartícula, haverá também um aumento em sua respectiva temperatura de bloqueio e vice-versa.

A Figura 25 sintetiza o caráter dos dois regimes magnéticos em nanoescala, sendo que, para um determinado tempo de medida um sistema pode manifestar uma resposta de regime bloqueado enquanto que, um simples aumento neste parâmetro (t_m) resultará em uma observação de regime superparamagnético.

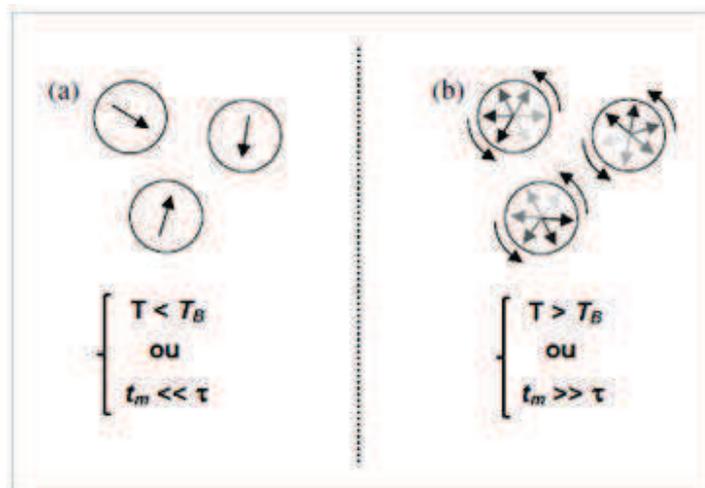


Figura 25 - Representação esquemática de um sistema de nanopartículas magnéticas (a) em um regime bloqueado e (b) em um regime superparamagnético^[71].

4.3 - Função de Langevin

Vamos considerar um sistema de nanopartículas magnéticas monodomínio, idênticas (de mesmo volume e de mesma geometria esférica) e não-interagentes entre si. Adotaremos que tal conjunto magnético esteja em equilíbrio térmico a uma determinada temperatura (T) e na presença de um campo magnético externo (H), sendo que para esta temperatura todas as nanopartículas encontram-se no regime superparamagnético, ou seja, temos que nesta situação ($k_B T \gg KV$), Figura 26 (A).

Consideraremos ainda que todos os momentos de dipolo magnético em cada nanopartícula estejam alinhados mesmo durante uma rotação do momento magnético resultante desta nanopartícula pela aplicação de um campo magnético externo (rotação coerente, ou em uníssono).

Nestas circunstâncias, considera-se que o momento magnético total da nanopartícula comporta-se como um vetor clássico ($\vec{\mu}$), isto é, assume-se que a nanopartícula seja análoga a um átomo com um momento magnético muito intenso ou um "supermomento", Figura 26 (B).

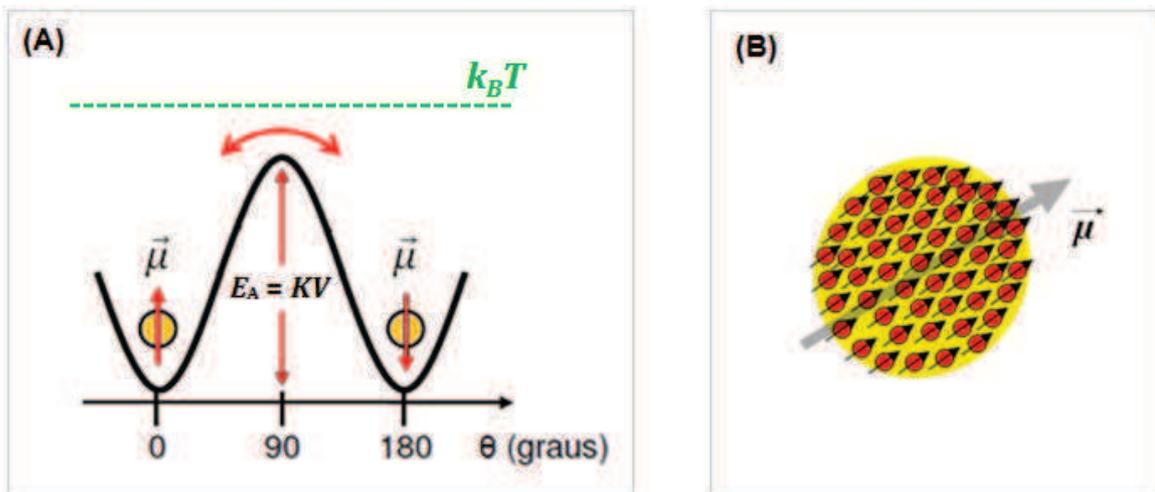


Figura 26 - Representação esquemática de (A) uma nanopartícula em um regime superparamagnético onde temos que ($k_B T \gg KV$) e (B) um "supermomento" ($\vec{\mu}$) associado a uma nanopartícula também para um regime superparamagnético ^[adaptada de 71].

Para as curvas de magnetização características de nanopartículas superparamagnéticas (ausência de histerese), a parcela da magnetização alinhada

pelo campo externo (H) pode ser descrita pelo formalismo matemático da função de Langevin^[76]:

$$L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) = \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} \quad (4.14)$$

Desta forma, a magnetização de um sistema contendo (N) nanopartículas por unidade de volume pode ser descrita por:

$$M(H, T) = N\mu L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \quad (4.15)$$

sendo que a magnetização de saturação pode ser escrita como ($M_s = N\mu$), o que faz com que a magnetização reduzida seja equivalente a própria função de Langevin:

$$\frac{M}{M_s} = L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \quad (4.16)$$

ou, ainda podemos escrever de forma geral, como utilizamos neste trabalho que:

$$M = M_s \cdot L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \quad (4.17)$$

Caso o sistema de nanopartículas esteja de fato em um estado superparamagnético, as medidas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado, feitas para algumas temperaturas diferentes, acima da temperatura de bloqueio (T_B) do sistema, já faria com que observássemos o comportamento de (M/M_s) *versus* (H/T). Neste sentido, a teoria nos aponta que se todas as curvas obtidas convergirem para uma única curva em comum, depois de normalizadas, o conjunto analisado encontra-se de fato em um regime superparamagnético^[76].

No caso de sistemas nanoparticulados reais, pequenos desvios podem ser observados nessa curva geral, em virtude da existência de uma distribuição de

tamanhos (resultante dos métodos de síntese química), anisotropia de superfície e interações existentes entre as próprias nanopartículas do sistema^[76].

O gráfico da Figura 27 representa a curva característica da função de Langevin em função do parâmetro (x). É possível observar que a saturação do conjunto magnético ocorre para um valor de (x) muito grande, fato que de acordo com a equação (4.14) demonstra uma correspondência de temperatura muito baixa ou, a aplicação de um campo magnético externo muito intenso, ou ainda, a combinação dessas duas condições físicas.

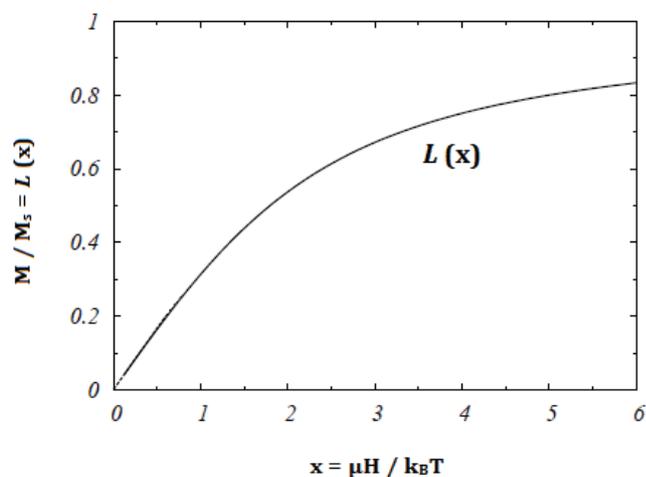


Figura 27 - Representação da curva característica da função de Langevin^[54].

4.3.1 - Sistemas com Distribuição de Tamanhos

A hipótese de que um sistema de nanopartículas magnéticas seja formado por partículas com características monodomínio é apropriada, uma vez que elas geralmente apresentam diâmetros em uma faixa menor do que os diâmetros máximos ($D_{máximo}$) necessários para que ocorra essa transição de estados de partículas multidomínios para monodomínios^[61].

Entretanto, adotar que um sistema magnético seja constituído por nanopartículas com tamanhos idênticos é geralmente uma consideração pouco real. Apenas um pequeno número de métodos de síntese proporcionam um controle rigoroso nas dimensões das nanoestruturas^[83], sendo que a grande maioria das técnicas de síntese empregadas acabam resultando em amostras que apresentam uma faixa de distribuição de tamanhos^[76].

Nesta perspectiva, um sistema real de nanopartículas apresentará uma distribuição de tamanhos e, conseqüentemente, também uma distribuição de momentos magnéticos. Diversos processos de síntese de NPs magnéticas produzem normalmente funções do tipo log-normal^[84], visto que, os histogramas de tamanhos das NPs provenientes das imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) podem ser bem ajustados com esse tipo de função.

A função (4.18) abaixo expressa uma distribuição de momentos magnéticos $f(\mu)$ (a qual foi utilizada neste trabalho) definida como uma distribuição normal (gaussiana) do logaritmo do argumento (μ)^{[85] [86]}:

$$f(\mu) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{1}{\mu} \exp \left[-\frac{\ln^2 \left(\frac{\mu}{\mu_0} \right)}{2\sigma^2} \right] \quad (4.18)$$

Uma função de distribuição do tipo log-normal é uma função assimétrica, como ilustrado na Figura 28, definida pelos valores de mediana (μ_0) de seus momentos magnéticos e da largura de distribuição (σ) desses momentos. Tanto o valor médio ($\langle \mu \rangle$) dos momentos quanto o valor da moda ($\mu_{\text{máx}}$) desta curva log-normal podem ser escritos em função do valor mediano (μ_0) e da largura (σ) da distribuição^[61]:

- Valor médio: $\langle \mu \rangle = \mu_0 e^{(\sigma^2/2)}$
- Valor da moda: $\mu_{\text{máx.}} = \mu_0 e^{(-\sigma^2)}$

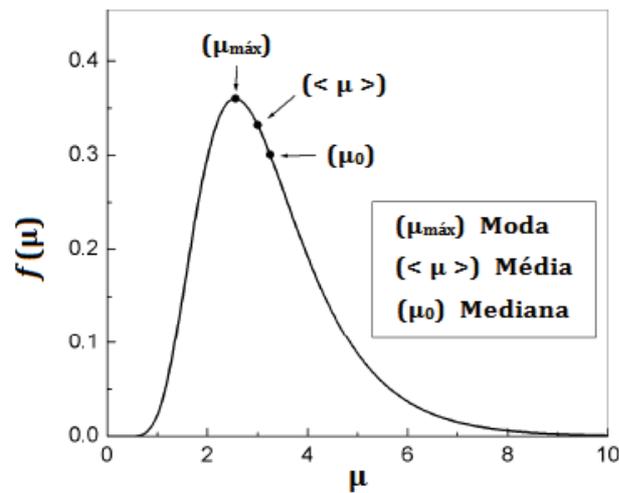


Figura 28 - Representação de uma distribuição log-normal dos momentos magnéticos, destacando as diferenças entre os valores da moda ($\mu_{\text{máx}}$), média ($\langle \mu \rangle$) e mediana (μ_0)^[adaptada de 61].

A magnetização de um sistema de nanopartículas magnéticas (em regime superparamagnético) com uma distribuição de tamanhos pode ser descrita matematicamente fazendo a convolução da equação (4.15) com a distribuição de tamanhos mais adequada. Efetuando a integração sobre todos os valores de momentos magnéticos (μ) associados ao conjunto, teremos uma expressão mais adequada para descrever um sistema real de nanopartículas^[84]:

$$M = N \int_0^{\infty} \mu f(\mu) L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) d\mu \quad (4.19)$$

Para fins de simulações (realizadas no *software* OriginPro 8.5), devemos utilizar a equação abaixo:

$$M = N \int_0^{\infty} \mu \left[\coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} \right] \left[\frac{N}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{1}{\mu} \exp\left(-\frac{\ln^2(\mu/\mu_0)}{2\sigma^2}\right) \right] d\mu \quad (4.20)$$

Vale salientarmos, como última consideração, que geralmente a magnetização de saturação associada às nanopartículas magnéticas não apresenta correspondência com a magnetização de saturação dos respectivos materiais em escala macroscópica (materiais massivos ou tipo *bulk*). A existência dessa desigualdade de valores pode ser explicada pelo fato de as nanopartículas apresentarem em sua superfície uma camada atômica irregular. Neste sentido, quanto menor for a dimensão da partícula, mais intenso será esse efeito em sua superfície (causando uma maior desorientação cristalina), resultando um decréscimo de sua magnetização de saturação^{[87] [88]}, Figura 29.

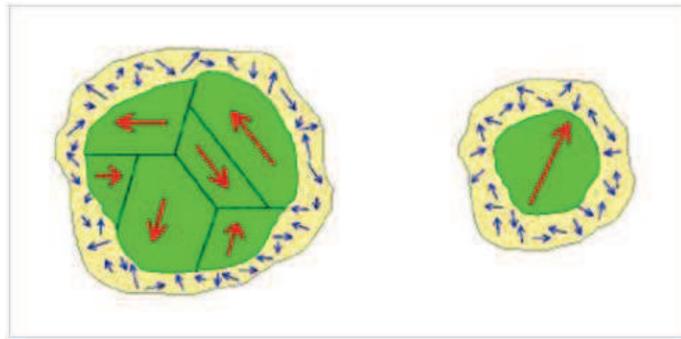


Figura 29 - Representação esquemática da existência de uma camada atômica desordenada na superfície de uma nanopartícula, justificando desta forma, um $(M_s)_{\text{do bulk}} > (M_s)_{\text{de uma nanopartícula}}$.

Em específico, para a magnetita (Fe_3O_4) essa diferença pode ser considerável: temos valores que variam entre 30 à 60 emu/g, no caso das nanopartículas e, entre 92 à 100 emu/g, no caso de materiais do tipo *bulk*^[89].

Capítulo 5

MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 - Processo de co-precipitação controlada

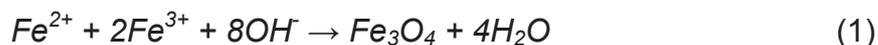
O termo co-precipitação refere-se em química a uma contaminação do precipitado por cátions indesejáveis que normalmente são solúveis nas condições da precipitação dos cátions de interesse. Na área de ciência dos materiais, o termo co-precipitação é utilizado para designar o método de preparação de pós precursores, no qual a solução contendo a mistura dos cátions é condicionada de tal modo que eles precipitam juntos. Desse modo, neste trabalho adotou-se o termo co-precipitação para designar o método de preparação de pós precursores cuja precipitação ocorra simultaneamente, como designado na área de ciência dos materiais^[90].

Esse processo é um método de baixo custo e conveniente para preparação de nanopartículas em grandes quantidades. Ele oferece um processo alternativo de baixa temperatura em relação a outros métodos convencionais^[91] como, por exemplo, o método hidrotérmico. Esse método pode produzir partículas de diâmetros pequenos e de alta pureza. Além disso, o ajuste do tamanho das nanopartículas depende das condições de preparação tais como: o pH das soluções, a temperatura da reação, o tempo decorrido desde que o precipitado foi preparado, a velocidade de agitação, a concentração de íons e o tipo da base usada (NaOH, KOH, NH₄OH), de modo que estas variáveis afetam significativamente a natureza, a homogeneidade, o tamanho, o comportamento magnético e a energia de superfície das partículas resultantes^[92].

No processo de obtenção da magnetita, emprega-se usualmente uma solução aquosa de NH₄OH, adicionada gota a gota sobre uma solução contendo os íons ferro II e ferro III. Após a reação de hidrólise e subsequente condensação das espécies hidratadas, ocorre a formação de uma fase dispersa (colóide), que coagula quando aquecida, resultando em uma massa gelatinosa marrom-avermelhada que

fica em suspensão. O material é mantido em estufa até a sua secagem, pulverizado e passado em peneira^[93].

Segue um exemplo de reação de co-precipitação da magnetita em meio aquoso:



De acordo com a termodinâmica desta reação, espera-se a precipitação completa da magnetita (Fe_3O_4) entre pH 9 e 14, enquanto se mantém uma razão molar de $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+}$ em 2 : 1.

É importante que a reação seja realizada sob uma atmosfera inerte, livre de oxigênio. Caso contrário, ocorre também uma reação de oxidação da magnetita em maghemita^[94]:



e a solução passaria da cor preta para amarela, sendo que isso afetaria também a pureza do produto final bem como as propriedades físicas e químicas das nanopartículas.

Usualmente, a solução de hidróxido de sódio (NaOH) é adicionada à solução dos íons metálicos sob agitação e à temperatura de ebulição. Após o processo de precipitação, as nanopartículas são lavadas em água para remover os contra-íons que não estão ligados na superfície da amostra, obtendo-se desta forma, um precipitado de nanopartículas de magnetita de cor preta.

Esse método de co-precipitação é simples, de fácil reprodução, apropriado para produções em massa, possuindo a vantagem de, por ser realizado em solução aquosa, fornecer amostras diretamente hidrofílicas e biocompatíveis, uma vez que se use o ligante apropriado. No entanto, devido ao baixo limite de temperatura na qual essa síntese pode ser realizada (no máximo de 100 °C, temperatura de ebulição da água), frequentemente há pouco controle sobre as dimensões, distribuições, formas e cristalinidade dessas nanopartículas^[71].

5.2 - Procedimento Experimental

Para a síntese dessas nanopartículas do óxido de ferro, foram preparadas soluções aquosas de cloreto férrico (FeCl_3 - VETEC), 30 mL; e sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - VETEC), 15 mL; ambas com concentração de 0,1 mol/L. As soluções foram misturadas e, com a ajuda de um funil, acrescentadas gota a gota em uma solução aquosa concentrada de hidróxido de sódio (NaOH - VETEC), 45 mL com concentração 25% (w/w), sob agitação e temperatura ambiente. Formou-se um precipitado preto - cor característica da magnetita - em solução básica (pH = 13). O produto foi então agitado durante duas horas em um agitador mecânico (IKA - TURRAX) a 3200 r.p.m.

O método de co-precipitação em meio alcalino dos íons Fe^{3+} e Fe^{2+} resulta na formação de partículas de magnetita em excesso de solução alcalina. Apesar de apresentarem carga negativa, a presença de uma excessiva força iônica nesse estágio comprime a dupla camada elétrica das partículas, causando efeitos de aglomeração. Por outro lado, a presença dos íons de Na^+ (muito polarizantes) tem efeito prejudicial no processo de peptização, devido à possibilidade de adsorção. Dessa maneira, é necessária a remoção do excesso de íons de base presentes na solução. A remoção é feita adicionando-se íons ácidos para neutralizar os íons de Na^+ ou através da lavagem em água deionizada das nanopartículas até que a solução atinja um pH neutro.

Para a remoção dos íons alcalinos, as nanopartículas foram lavadas com água Milli-Q e centrifugadas durante 20 minutos a 3600 r.p.m. O processo foi repetido três vezes para garantir a lixiviação dos sais formados. A magnetita foi então seca em uma dessecadora à temperatura ambiente. Parte do pó obtido foi separado para caracterização estrutural, morfológica e magnética.

Preparou-se então uma solução de quitosana (75% de desacetilação) com concentração de 5 g/L em água Milli-Q com 2 mL de ácido acético glacial. A solução foi agitada em agitador magnético (Quimis - Q261A) por 6 horas, para total solubilização do polímero. O pH da solução deve ser ácido, em torno de 5, para que a quitosana solubilize em água. Em seguida, 50 mL da solução aquosa de quitosana foram então adicionados a 50 mL da solução aquosa de nanopartículas. A mistura foi agitada durante 2 horas e a cor da solução passou de laranja para castanho

claro. O produto foi então secado em dessecador à temperatura ambiente e separado para caracterização morfológica e magnética.

Como resultado final, havia duas amostras disponíveis: uma com NPs magnéticas sem o recobrimento de quitosana (SQ), com massa de 0,0195 g, e outra com o recobrimento de quitosana (CQ), com massa de 0,0091 g. Supomos que no caso das NPs com quitosana os efeitos de aglomeração e interação tenham sido diminuídos em relação às NPs sem quitosana, sendo que, durante o trabalho de Iniciação Científica foram realizadas medidas de caracterização estrutural das amostras obtidas por meio de difração de raios-x no Instituto de Física da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, confirmando que a fase predominante do material obtido tratava-se da estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio inverso, a qual corresponde à estrutura cristalina da magnetita.

5.3 - Caracterização Magnética

Para a análise magnética das nanopartículas sintetizadas foram utilizadas as curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado $M(H)$ sob diferentes temperaturas e as curvas de magnetização "*zero field cooling*" (ZFC) e "*field cooling*" (FC), ambas para as amostras de NPs com e sem o recobrimento polimérico de quitosana.

Os magnetômetros que utilizam o "*Superconducting Quantum Interference Device*" ou (SQUID) como detectores são atualmente os sistemas mais sensíveis para as medidas de pequenas vibrações de fluxo magnético, da ordem de 10^{-9} emu^[96], ideais para sistemas nanoestruturados. O princípio básico de operação do SQUID é baseado na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado. As medidas neste magnetômetro são feitas com campos que variam de zero à 5,5 T e temperaturas que variam de 2 à 400 K.

As medidas magnéticas para as amostras sintetizadas com e sem o recobrimento polimérico de quitosana foram feitas no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas (LMBT) do Instituto de Física "Gleb Wataghin" da UNICAMP, através de colaborações com o grupo de pesquisa do Prof. Dr. Marcelo Knobel, sendo utilizado o magnetômetro, SQUID (*Superconducting Quantum Interferometer Device*), dispositivo supercondutor de interferência quântica da *Quantum Design*.

Foram feitas medidas isotérmicas da magnetização em função do campo magnético externo aplicado $M(H)$ para as temperaturas de (10 K), (50 K), (100 K) e (300 K), com valores de campo (H) de até 10 kOe para ambas as amostras, com e sem quitosana.

5.4 - Métodos de Simulação das Curvas $M(H)$

As simulações das curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado $M(H)$ foram realizadas empregando-se o formalismo matemático da função de Langevin para o superparamagnetismo^[76] [equação (4.14)], e considerando condições específicas para o sistema de nanopartículas magnéticas em questão. Consideramos nanopartículas com uma geometria esférica, monodispersa [ou seja, com uma mesma medida de diâmetro (D) para todas as nanopartículas], com uma configuração monodomínio, apresentando uma rotação coerente entre todos os momentos de dipolo magnético. Além disso, desconsideramos os efeitos de interações, pois nos concentramos nos resultados experimentais das amostras com o recobrimento polimérico de quitosana a fim de evitar aglomerações entre as nanopartículas.

Admitimos também que a barreira energética de anisotropia uniaxial efetiva (E_A) do conjunto poderia ser ultrapassada, uma vez que, a energia térmica (da ordem $k_B T$) associada ao sistema já seria o suficiente para fazer com que todos os momentos magnéticos conseguissem rotacionar livremente entre os eixos de fácil magnetização (temos que $k_B T \gg KV$). Desta forma, consideramos que todas as nanopartículas estavam acima da temperatura de bloqueio do sistema e, portanto, em um regime superparamagnético.

A fim de simular o conjunto de curvas experimentais $M(H)$ que dispúnhamos, foram adotadas três temperaturas diferentes: (50 K), (100 K) e (300 K), sendo que para todas estas três temperaturas o conjunto de NPs demonstrou estar de fato em um estado desbloqueado (superparamagnético).

O campo magnético limite (H) utilizado nas simulações deste trabalho foi de 12 kOe, um pouco acima do valor utilizado nas curvas dos dados experimentais, que foi de 10 kOe.

Para que conseguíssemos analisar a correspondência das simulações teóricas com os dados experimentais, tivemos que efetuar, primeiramente, uma subtração da inclinação da componente paramagnética da curva obtida pelo magnetômetro SQUID, ou seja, extrair o sinal da contribuição devido a presença da quitosana e/ou impurezas na amostra, a fim de que ficássemos somente com a assinatura magnética das nanopartículas.

O cálculo de retirada dessa contribuição paramagnética se deu da seguinte forma:

[i] Pegamos os dados brutos obtidos a partir do magnetômetro, respectivamente para as três temperaturas de (50 K), (100 K) e (300 K) e dividimos os valores dessa coluna pela massa total da amostra (magnetização / massa);

[ii] Então removemos a inclinação da reta (sinal paramagnético da quitosana e/ou impurezas);

[iii] Calculamos a magnetização de saturação (M_s) média (referente tanto ao campo máximo negativo quanto positivo) e, dividimos a curva gerada por essa magnetização de saturação média [magnetização reduzida (M / M_s)];

[iv] A curva resultante desse processo estava coerentemente saturando em torno de 1 pois foi normalizada por (M_s).

Com relação aos parâmetros adotados neste trabalho, foram realizadas simulações das curvas de $M(H)$ para diferentes valores de diâmetro (geralmente entre 5 nm à 10 nm) dentro de cada temperatura considerada acima.

Com os valores escolhidos para representar nosso diâmetro, calculamos os respectivos volumes das nanopartículas (adotando sua geometria como esférica). Com os valores de volume, calculamos suas respectivas massas empregando a equação de densidade, onde utilizamos a densidade da magnetita com valor igual a $5,197 \cdot 10^{-9} \text{ g/nm}^3$. Com as informações de massa, experimentávamos três diferentes valores para a magnetização de saturação (M_s) das nanopartículas: (40 emu/g), (60 emu/g) e (80 emu/g), sendo que os melhores ajustes ocorreram para simulações com o valor de $M_s = 60 \text{ emu/g}$. O cálculo se dava sabendo que o valor

do momento magnético associado a nanopartícula é igual a sua magnetização de saturação multiplicada pelo valor de sua respectiva massa: ($\mu = M_s \cdot m$).

Com os valores de momentos magnéticos calculados para cada diâmetro pré-determinado era possível utilizar a função de Langevin empregando campos magnéticos (H) que variavam de (- 12 kOe) à (+ 12 kOe) e, plotar a respectiva curva desta função.

Por fim, com a realização dessas simulações foi possível comparar as curvas teóricas e analisar sua correspondência com os dados experimentais, verificando para qual diâmetro simulado houve o melhor ajuste com relação a curva real.

Conforme veremos adiante, torna-se necessário acrescentar a presença de uma distribuição de tamanhos [$f(\mu) / f(D)$] às simulações das curvas $M(H)$. Por esse motivo, foram simuladas também neste trabalho distribuições de momentos magnéticos $f(\mu)$, a partir da função log-normal^[85,86] [equação (4.18)], variando-se os valores dos momentos magnéticos medianos (μ_0) das nanopartículas em um sistema e, adotando diferentes medidas para a largura de distribuição (σ) desses momentos.

Todas as simulações das curvas $M(H)$ (a partir da função de Langevin) e das distribuições de momentos magnéticos $f(\mu)$ (a partir da função log-normal) foram realizadas utilizando-se do conjunto de ferramentas e recursos presentes no *software* OriginPro 8.5.

Capítulo 6

RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 - Descrição Magnética

Para a caracterização magnética das nanopartículas que foram sintetizadas pelo processo de co-precipitação sem e com o recobrimento polimérico de quitosana foram feitas inicialmente as medidas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado $M(H)$ para as temperaturas de (10 K), (50 K), (100 K) e (300 K). As curvas utilizadas nesta dissertação foram obtidas com o emprego de um campo magnético variável aplicado, indo de (- 10 kOe) à (+ 10 kOe) em um magnetômetro SQUID no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas (LMBT), (IFGW - UNICAMP).

As curvas de $M(H)$ para as nanopartículas magnéticas sem o recobrimento polimérico de quitosana estão representadas pela Figura 30 (A).

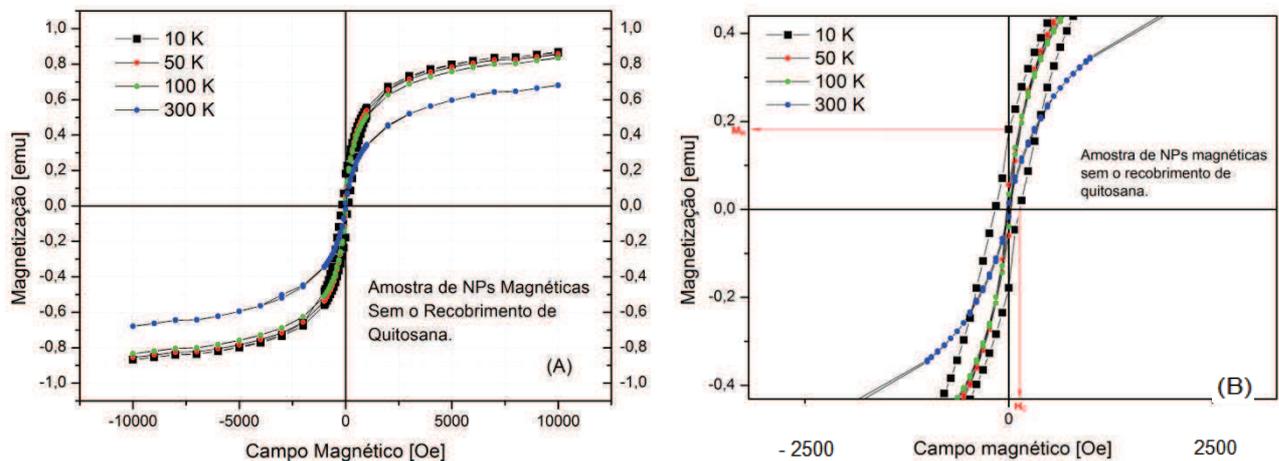


Figura 30 - (A) Curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado $M(H)$ para a amostra de nanopartículas magnéticas sem o recobrimento polimérico de quitosana, sob as temperaturas de (10 K), (50 K), (100 K) e (300 K) e **(B)** curvas ampliadas de $M(H)$ para as mesmas quatro temperaturas descritas anteriormente. Verifica-se um regime bloqueado para a temperatura de (10 K) e um regime superparamagnético para as demais temperaturas de (50 K), (100 K) e (300 K).

Com base na análise das curvas apresentadas na Figura 30 (A) pode-se constatar que as amostras de nanopartículas magnéticas sintetizadas apresentam um comportamento bloqueado (presença de histerese magnética) à temperatura de (10 K) e uma transição de fase do regime bloqueado para o regime superparamagnético (ausência de histerese magnética) entre as temperaturas de (50 K) até a temperatura ambiente de (300 K). Para uma melhor visualização dos estados bloqueado e superparamagnético desse sistema de nanopartículas, são apresentadas na Figura 30 (B) uma ampliação das curvas de $M(H)$ referente à figura anterior, Figura 30 (A).

A partir da análise das curvas acima [referente à Figura 30 (B)], é possível identificar os valores da magnetização remanente (M_R) e do campo coercitivo (H_C) para as nanopartículas bloqueadas à temperatura de (10 K), sendo elas iguais a: ($M_R \approx 0,18$ emu) ou ($\approx 9,23$ emu/g) (uma vez que, a massa total da amostra sintetizada sem quitosana fixou-se em 0,0195 g), já para (H_C) temos um valor aproximado de 134 Oe ou (6,87 kOe/g) quando levada em consideração também a massa total da amostra.

A magnetização remanente (M_R) nos informa sobre o valor da magnetização das nanopartículas, mesmo sem a existência de aplicação de um campo magnético externo ou seja, para ($H = 0$). A presença de um valor não nulo para (M_R) pode ser melhor compreendido quando se leva em consideração os efeitos de interação de curto e longo alcance que ocorrem entre as nanopartículas, além do efeito de aglomeração existente entre elas, visto que, esse sistema não se encontra revestido por quitosana. Desta forma, sob essa temperatura de (10 K) pode-se afirmar também que o sistema de nanopartículas magnéticas encontra-se em uma temperatura menor do que a temperatura de bloqueio do sistema ($T < T_B$), sendo assim, o Modelo de Stoner-Wohlfarth seria a descrição matemática mais adequada para se explicar o comportamento da magnetização (M) em função do campo magnético (H) nesta condição (sistema monodomínio com presença de histerese magnética).

Portanto, como temos que, nessa curva referente a temperatura de (10 K), tanto (M_R) quanto (H_C) mostram-se com valores não nulos, conclui-se que o sistema encontra-se de fato em um regime bloqueado a essa temperatura.

Para as demais temperaturas de (50 K), (100 K) e (300 K), os valores de (M_R) e (H_C) mostram-se nulos, e portanto, pode-se afirmar que o conjunto de

nanopartículas encontra-se em um regime superparamagnético a essas temperaturas.

Para as quatro temperaturas descritas acima, foram obtidos os valores da magnetização de saturação (M_s) das nanopartículas sem quitosana, o qual corresponde ao valor de magnetização do sistema quando todos os momentos de dipolo magnético estão orientados no sentido do campo externo aplicado (H). Os valores de (M_s) são apresentados na Tabela 3:

TABELA 3 - Valores de magnetização de saturação (M_s) para as temperaturas de (10 K), (50 K), (100 K) e (300 K) referente as nanopartículas sem o revestimento de quitosana. Os valores de (M_s) estão representados nas unidades [emu] e [emu/g], considerando a massa total da amostra sintetizada igual a 0,0195 g.

Temperatura:	(M_s) [emu]:	(M_s) [emu/g]:
10 K	≈ 0,86 emu	≈ 44 emu/g
50 K	≈ 0,85 emu	≈ 43 emu/g
100 K	≈ 0,83 emu	≈ 42 emu/g
300 K	≈ 0,67 emu	≈ 34 emu/g

Os valores de magnetização de saturação encontrados para este sistema de nanopartículas situam-se dentro do intervalo observado para a magnetita em dimensões nanométricas, que podem variar entre 30 à 60 emu/g aproximadamente como citamos anteriormente no tópico (4.3.1)^[89].

É importante destacarmos que não trabalhamos com simulações para as nanopartículas sem o revestimento de quitosana visto que, sem a presença dessa capa polimérica, as nanopartículas tendem a se aglomerar e devemos ter efeitos mais acentuados de interações magnéticas.

Com o objetivo de estudar os efeitos da camada de quitosana empregado no revestimento das nanopartículas, foram também feitas as análises do comportamento magnético dessas NPs recobertas com o polímero.

Os resultados obtidos para as curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado $M(H)$ estão expressas pela Figura 31.

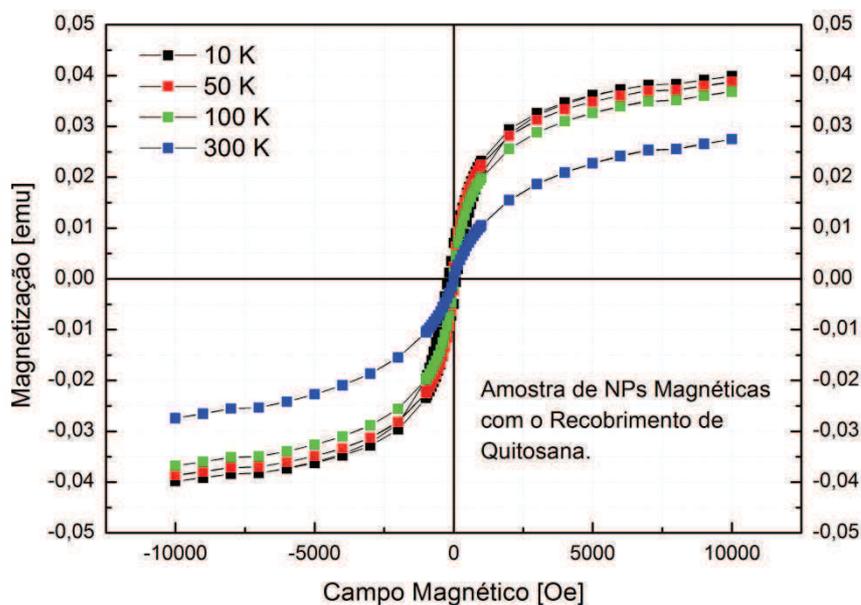


Figura 31 - Curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado $M(H)$ para a amostra de nanopartículas magnéticas com o recobrimento polimérico de quitosana, sob as temperaturas de (10 K), (50 K), (100 K) e (300 K).

Foram obtidos também os valores de magnetização de saturação (M_s) para as quatro temperaturas descritas acima das nanopartículas magnéticas com o recobrimento de quitosana. Estes valores estão apresentados na Tabela 4:

TABELA 4 - Valores de magnetização de saturação (M_s) para as temperaturas de (10 K), (50 K), (100 K) e (300 K) referente as nanopartículas com o revestimento de quitosana. Os valores de (M_s) estão representados nas unidades [emu] e [emu/g], considerando a massa total da amostra sintetizada igual a 0,0091 g.

Temperatura:	(M_s) [emu]:	(M_s) [emu/g]:
10 K	≈ 0,039 emu	≈ 4,28 emu/g
50 K	≈ 0,038 emu	≈ 4,17 emu/g
100 K	≈ 0,036 emu	≈ 3,95 emu/g
300 K	≈ 0,027 emu	≈ 2,96 emu/g

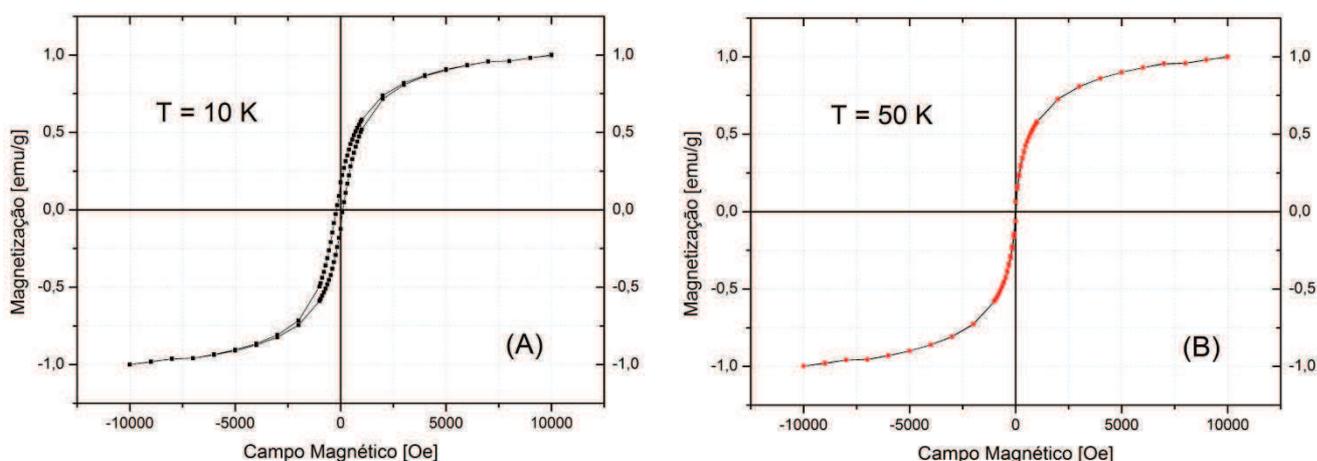
A diferença mais relevante observada nas curvas de $M(H)$ para a amostra com o recobrimento polimérico de quitosana em relação as curvas sem o

revestimento do polímero é que neste primeiro caso nota-se uma diminuição no valor da magnetização das nanopartículas, fato este que pode ser melhor compreendido quando se pensa no aumento do volume das nanoesferas ocasionado agora pela existência de uma camada polimérica.

Para uma melhor visualização dos comportamentos bloqueado e superparamagnético do sistema de nanopartículas recobertas com a camada de quitosana, iremos apresentar no tópico a seguir as curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado $M(H)$ para as quatro temperaturas isoladamente.

6.2 - Cálculo das Curvas de Magnetização *versus* o Campo Aplicado $M(H)$

Para as nanopartículas magnéticas sintetizadas com o recobrimento da camada de quitosana estão apresentadas abaixo as curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado $M(H)$ isoladamente para todas as quatro temperaturas consideradas nas medidas de magnetização, Figura 32 (A), (B), (C) e (D), a fim de que possamos constatar com mais clareza a ocorrência dos estados bloqueado e superparamagnético em suas respectivas temperaturas, além de extrairmos alguns parâmetros importantes dos gráficos.



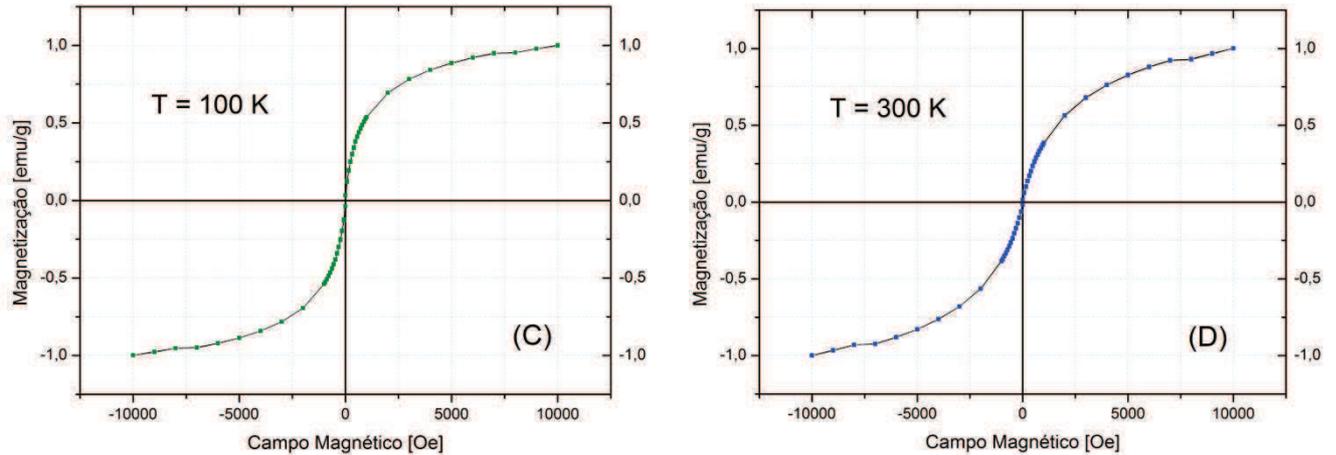


Figura 32 - Curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado $M(H)$ para a amostra de nanopartículas magnéticas com o recobrimento polimérico de quitosana, isoladamente para as temperaturas de: (A) 10 K; (B) 50 K; (C) 100 K e (D) 300 K. Regime bloqueado para (10 K) e regime superparamagnético para (50 K), (100 K) e (300 K).

No caso das nanopartículas magnéticas com e sem o revestimento da camada polimérica de quitosana, verificou-se para a temperatura de (10 K) os seguintes valores para a magnetização remanente (M_R), campo coercitivo (H_C) e magnetização de saturação (M_s), Tabela 5:

TABELA 5 - Valores de magnetização remanente (M_R), campo coercitivo (H_C) e magnetização de saturação (M_s) para as amostras de nanopartículas magnéticas com e sem a camada polimérica de quitosana, para a respectiva temperatura de (10 K).

Parâmetros das curvas de $M(H)$ para (10 K):		
	Com Quitosana	Sem Quitosana
(M_R)	$\approx 0,78$ emu/g	$\approx 9,23$ emu/g
(H_C)	$\approx 101,5$ Oe	≈ 134 Oe
(M_s)	$\approx 4,28$ emu/g	≈ 44 emu/g

Nesse sentido, as nanopartículas com o recobrimento de quitosana, apesar de apresentarem uma redução da sua magnetização em relação a amostra sem o polímero, ainda assim, possuem valores de (M_R) e (H_C) não nulos, característicos de um sistema em regime bloqueado a essa temperatura.

Por outro lado, para as demais isotermas de (50 K), (100 K) e (300 K), observou-se que ($M_R = H_C = 0$), o que implica em um conjunto de nanopartículas em regime superparamagnético a essas temperaturas.

A partir dos dados experimentais obtidos através do magnetômetro, fizemos o tratamento dessas isotermas através de uma sequência de procedimentos. Inicialmente, foi feita a divisão das respectivas colunas de Magnetização (M) pela massa total da amostra sintetizada com o revestimento de quitosana ($m = 0,0091$ g). Em seguida, identificamos as respectivas magnetizações de saturação (M_s), tanto os valores positivos ($+M_s$) quanto os negativos ($-M_s$) para as três temperaturas consideradas durante as simulações, sendo possível desta forma calcular uma média aritmética desses valores de (M_s), como apresentado na Tabela 6:

TABELA 6 - Valores de magnetização de saturação (M_s) (positivos, negativos e médio) para as temperaturas de (50 K), (100 K) e (300 K) referente as nanopartículas com o revestimento de quitosana. Os valores de (M_s) estão representados na unidade [emu/g], considerando a massa total da amostra sintetizada igual a 0,0091 g.

Temperatura:	$(+M_s)$ [emu/g]:	$(-M_s)$ [emu/g]:	Média Aritmética (M_s) [emu/g]:
50 K	+ 4,26 emu/g	- 4,25 emu/g	4,255 emu/g
100 K	+ 4,05 emu/g	- 4,04 emu/g	4,045 emu/g
300 K	+ 3,01 emu/g	- 3,01 emu/g	3,01 emu/g

Com o cálculo dessas médias de (M_s) foi possível construir uma representação gráfica da magnetização reduzida (M/M_s) para cada uma das temperaturas, como demonstramos anteriormente na Figura 32 (A), (B), (C) e (D).

Entretanto, para que possamos confrontar as curvas simuladas teoricamente com as dos dados experimentais e efetuar os ajustes, devemos primeiro observar que os gráficos da Figura 32, para as três temperaturas que se mostram em regime superparamagnético [não vamos considerar a curva da Figura 32 (A) nesta parte do trabalho] apresentam uma inclinação de componente paramagnética, sinal este, perceptível devido a presença de quitosana e/ou impurezas na amostra.

Desta forma, como queremos destacar apenas a assinatura magnética das nanopartículas para as simulações, efetuamos uma subtração da inclinação dessa componente paramagnética das respectivas curvas, Figura 33 (A), (B) e (C), de modo que as curvas mostravam-se saturadas para ($H_{máx.}$).

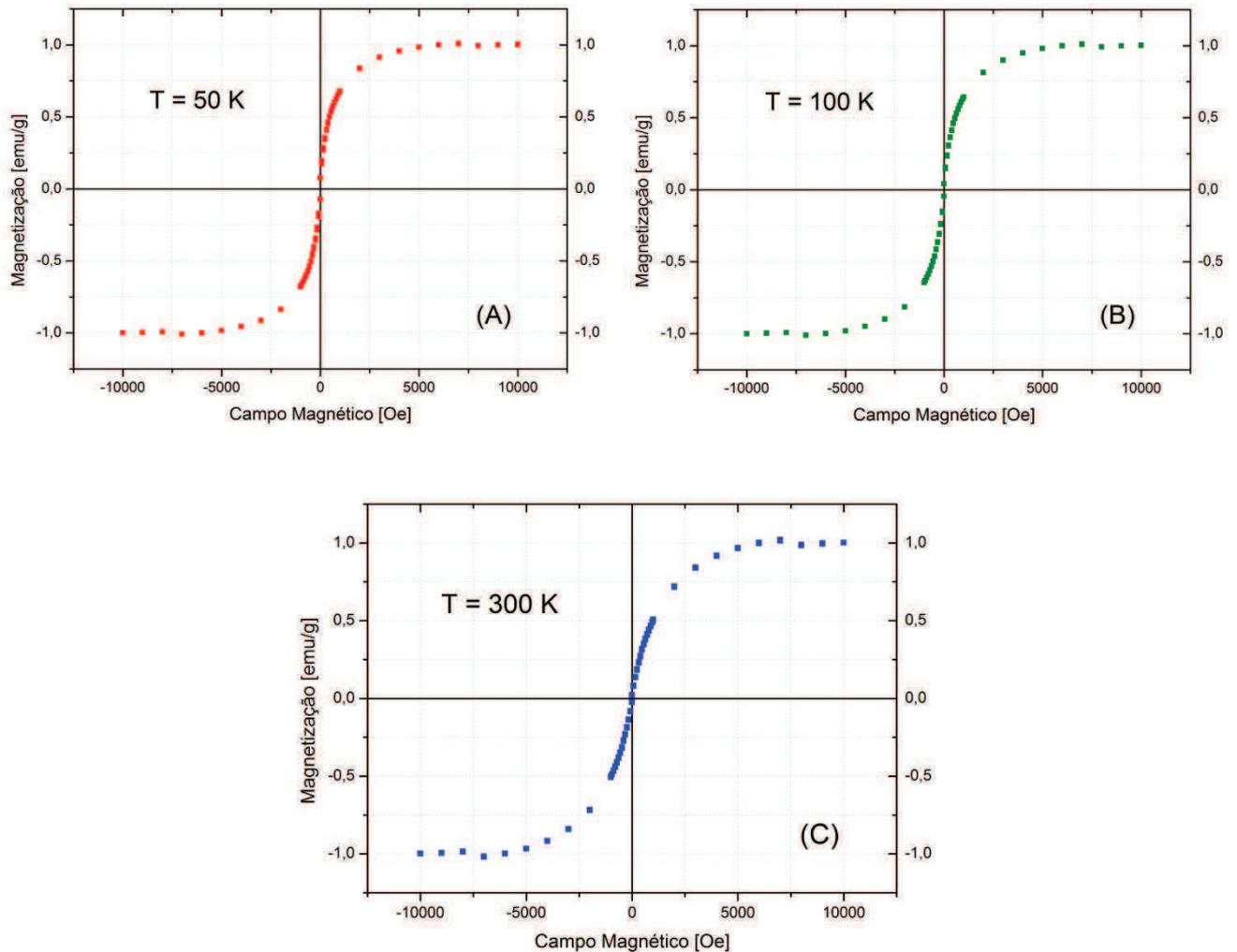


Figura 33 - Curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado $M(H)$, com as respectivas subtrações da componente paramagnética relacionada a quitosana e/ou impurezas. As curvas estão normalizadas por (M_s) e, dentro de um intervalo de campo de (- 12 kOe) à (+ 12 kOe) para as temperaturas de: **(A)** 50 K; **(B)** 100 K e **(C)** 300 K.

As curvas acima representadas com a extração do sinal paramagnético mostram-se mais próximas de uma representação de um material monodomínio magnético e com um comportamento típico de superparamagnetismo (ausência do laço fechado de histerese), conforme previsto pelo Modelo de Langevin.

6.3 - Simulações para a Temperatura de 300 K

A seguir são apresentadas algumas simulações empregando o formalismo matemático da função de Langevin para o regime superparamagnético a uma temperatura de 300 K, na qual fomos variando os valores de diâmetro (D) das NPs e conseqüentemente, seus respectivos valores de momento magnético ($\vec{\mu}$) associado. Optamos por apresentar primeiramente esta temperatura de 300 K, pois é dentre as três temperaturas descritas, a que está mais próxima da temperatura ambiente e também, é a temperatura mais alta, onde certamente temos todas as nanopartículas desbloqueadas.

Comparamos as curvas teóricas calculadas pela função de Langevin com as curvas experimentais a fim de que pudéssemos analisar sua correspondência e verificar para qual diâmetro simulado de NPs houve o melhor ajuste com relação a curva real (lembrando que estamos considerando um sistema nanoestruturado não-interagente).

As curvas da Figura 34 (A), (B), (C) e (D) e da Figura 35 (E), (F), (G) e (H) (em vermelho) representam as simulações com uma variação de intensidade de campo magnético externo (H) adotada entre os valores de (- 12 kOe) à (+ 12 kOe) e uma magnetização de saturação (M_s) igual a 60 emu/g^{*****}. Além disso, para os gráficos experimentais (em azul) estão sendo consideradas as curvas de $M(H)$ que já foram removidas a reta com o sinal paramagnético associado à quitosana e/ou impurezas.

***** Estamos realizando as simulações com um valor para ($M_s = 60$ emu/g) tido como razoável, uma vez que, para materiais nanoparticulados a magnetização de saturação mostra-se menor do que a obtida para os respectivos materiais em escala macroscópica (tipo *bulk*).

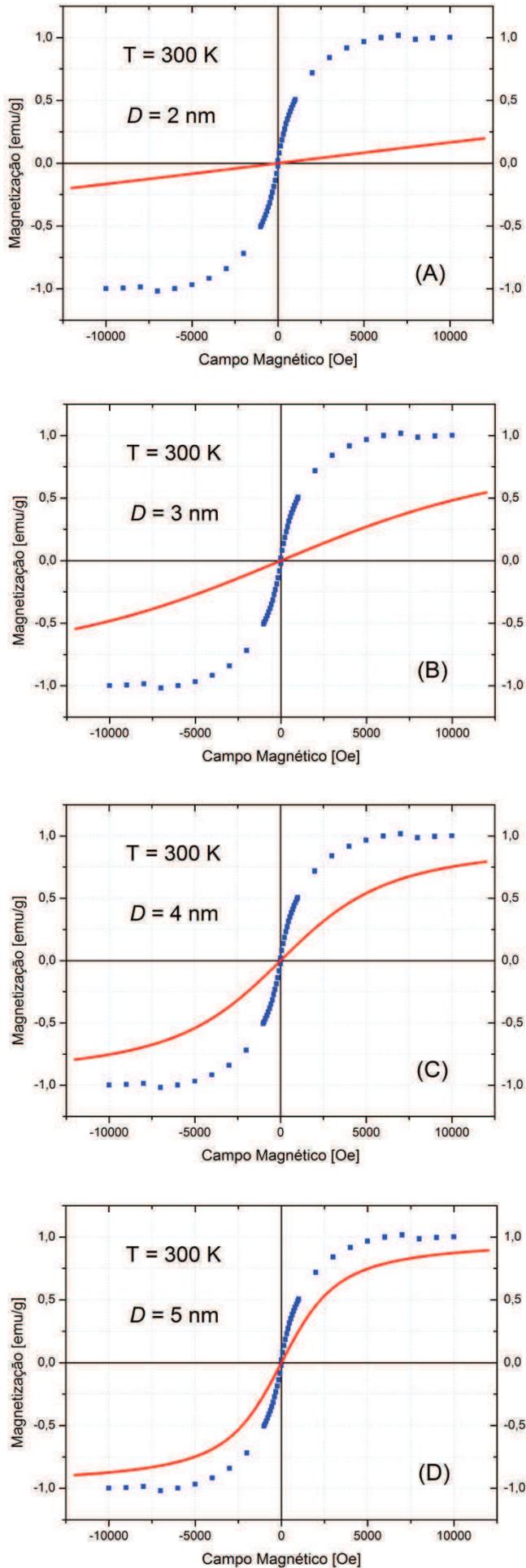


Figura 34 - Curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado $M(H)$ simuladas (em vermelho) para o regime superparamagnético com variações de diâmetros correspondentes a: **(A)** 2 nm; **(B)** 3 nm; **(C)** 4 nm e **(D)** 5 nm, sobrepostas às curvas experimentais (em azul) para a respectiva temperatura de 300 K e magnetização de saturação (M_s) igual a 60 emu/g.

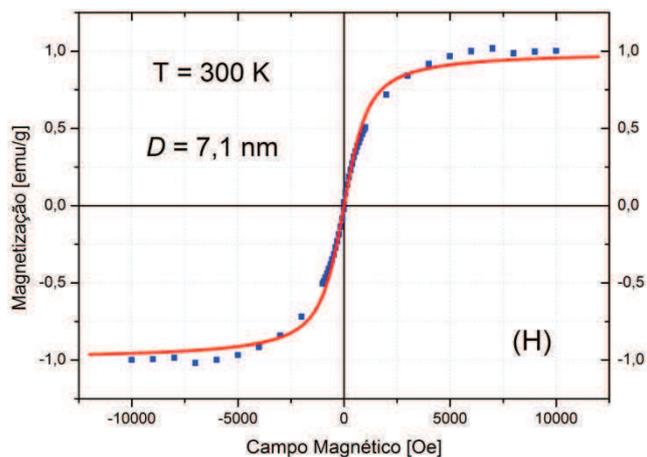
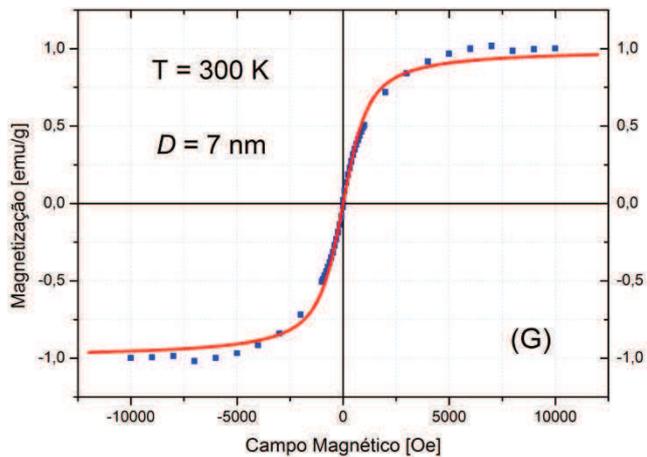
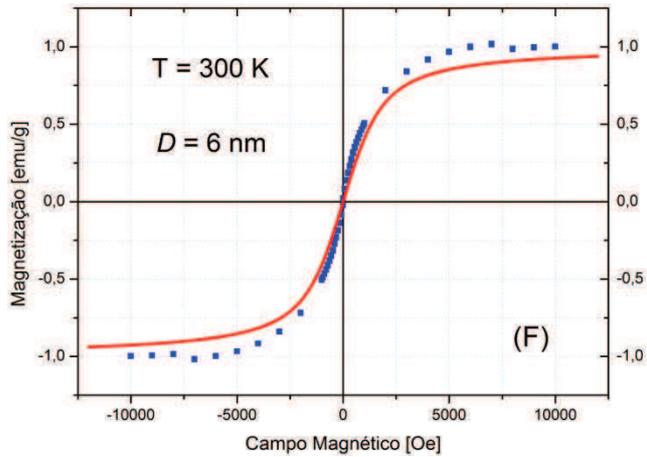
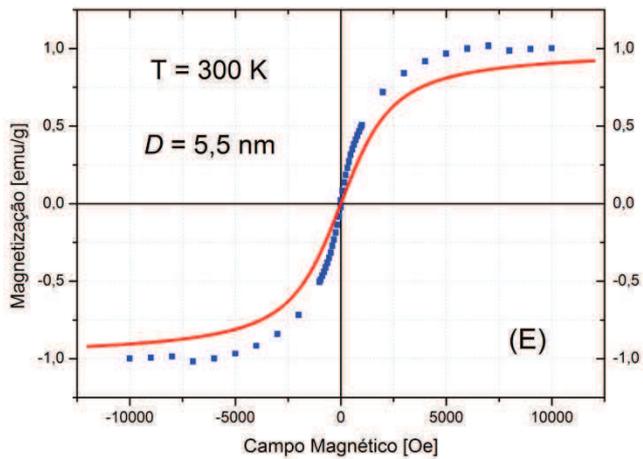


Figura 35 - Curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado $M(H)$ simuladas (em vermelho) para o regime superparamagnético com variações de diâmetros correspondentes a: **(E)** 5,5 nm; **(F)** 6 nm; **(G)** 7 nm e **(H)** 7,1 nm, sobrepostas às curvas experimentais (em azul) para a respectiva temperatura de 300 K e magnetização de saturação (M_s) igual a 60 emu/g.

A partir das simulações realizadas podemos concluir que o melhor diâmetro (D) é o de 7 nm [Figura 35 (G)].

Observou-se também um comportamento coerente e esperado para as curvas de $M(H)$ ao se aumentar os valores de diâmetro das NPs e, conseqüentemente, de seus momentos magnéticos (μ), o que fez com que as magnetizações de saturação (M_s) dos gráficos também fossem aumentando visivelmente, visto que, os cálculos nos apontam que ($M_s = \mu / m$), ou seja, grandezas diretamente proporcionais, o que foi de fato constatado nas curvas simuladas.

6.4 - Simulações para a Temperatura de 100 K

Aplicando os mesmos procedimentos com algumas modificações somente relativas a nova temperatura nos parâmetros de cálculo da função de Langevin, a Figura 36 (A), (B), (C) e (D) apresenta as melhores simulações gráficas de $M(H)$ agora para a temperatura do sistema referente a 100 K.

As curvas simuladas teoricamente estão representadas em vermelho e as curvas reais em verde; também adotamos valores para o campo magnético externo (H) de (- 12 kOe) à (+ 12 kOe) e $M_s = 60$ emu/g [os melhores ajustes ocorreram para simulações com este valor de (M_s) e, coerentemente, é a mesma magnetização de saturação que utilizamos para as curvas de ($T = 300$ K)].

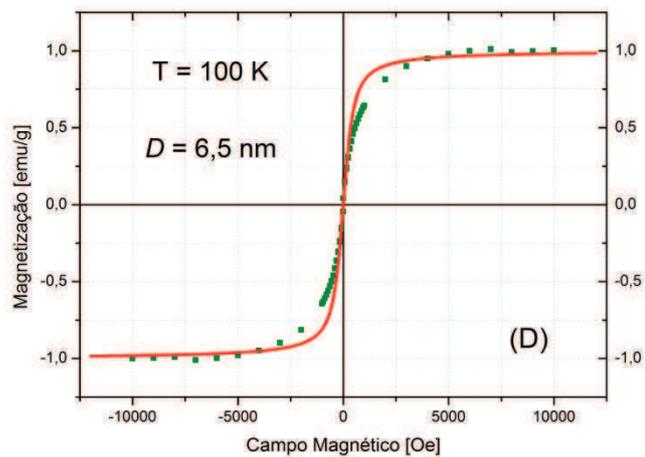
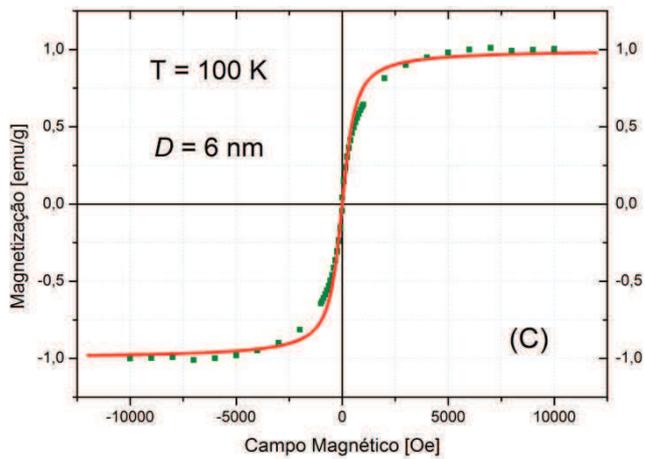
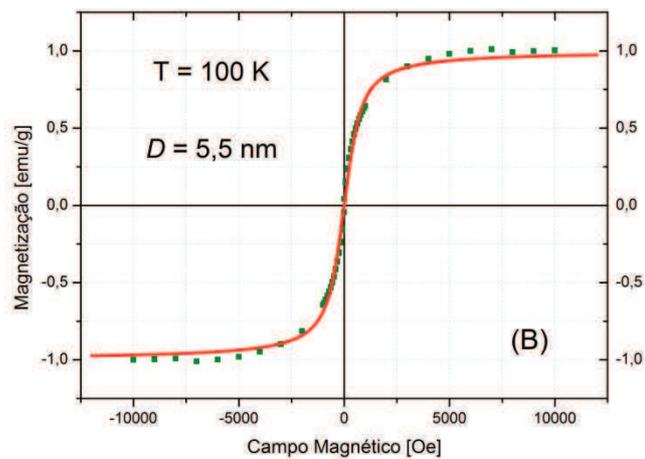
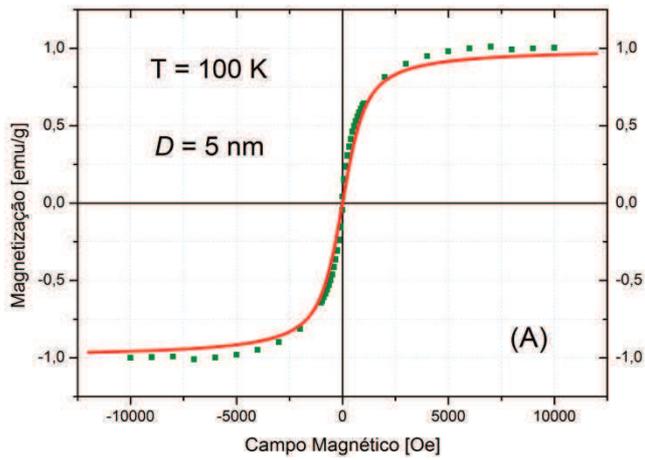


Figura 36 - Curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado $M(H)$ simuladas (em vermelho) para o regime superparamagnético com variações de diâmetros correspondentes a: **(A)** 5 nm; **(B)** 5,5 nm; **(C)** 6 nm e **(D)** 6,5 nm, sobrepostas às curvas experimentais (em verde) para a respectiva temperatura de 100 K e magnetização de saturação (M_s) igual a 60 emu/g.

A partir das representações das curvas simuladas, pode-se verificar que um bom ajuste com relação à curva real (nesse caso da isoterma de 100 K) ocorreu para um valor de diâmetro das NPs próximo de 5,5 nm, [Figura 36 (B)]. Valores de diâmetro (D) atribuídos para a simulação um pouco abaixo como o de 5 nm na Figura 36 (A), ou um pouco acima como os de 6 nm na Figura 36 (C) ou 6,5 nm na Figura 36 (D) fizeram com que suas respectivas curvas apresentassem pequenos desvios com relação ao eixo central da nossa curva experimental.

Entretanto, notamos que este valor de 5,5 nm encontrado como melhor simulação para a isoterma de 100 K difere do resultado obtido para a curva de temperatura igual a 300 K no tópico anterior.

6.5 - Simulações para a Temperatura de 50 K

A seguir na Figura 37 (A), (B), (C) e (D) estão representadas as melhores simulações realizadas para a curva de $M(H)$ na temperatura de 50 K.

Ressaltamos que foram adotados os mesmos procedimentos de simulação das curvas de $M(H)$ dos itens anteriores, e com os mesmos parâmetros para os valores de campo magnético externo (H) (de - 12 kOe à + 12 kOe) e para a magnetização de saturação ($M_s = 60$ emu/g). Sendo que as informações utilizadas durante as simulações que sofreram modificações são [além do diâmetro (D) das NPs], a energia térmica associada ao sistema (da ordem de $k_B T$), uma vez que, esse fator apresenta correspondência direta com a temperatura na qual se encontra o conjunto de NPs.

(Neste tópico temos que as curvas simuladas estão representadas em vermelho enquanto que as curvas reais mostram-se na cor preta).

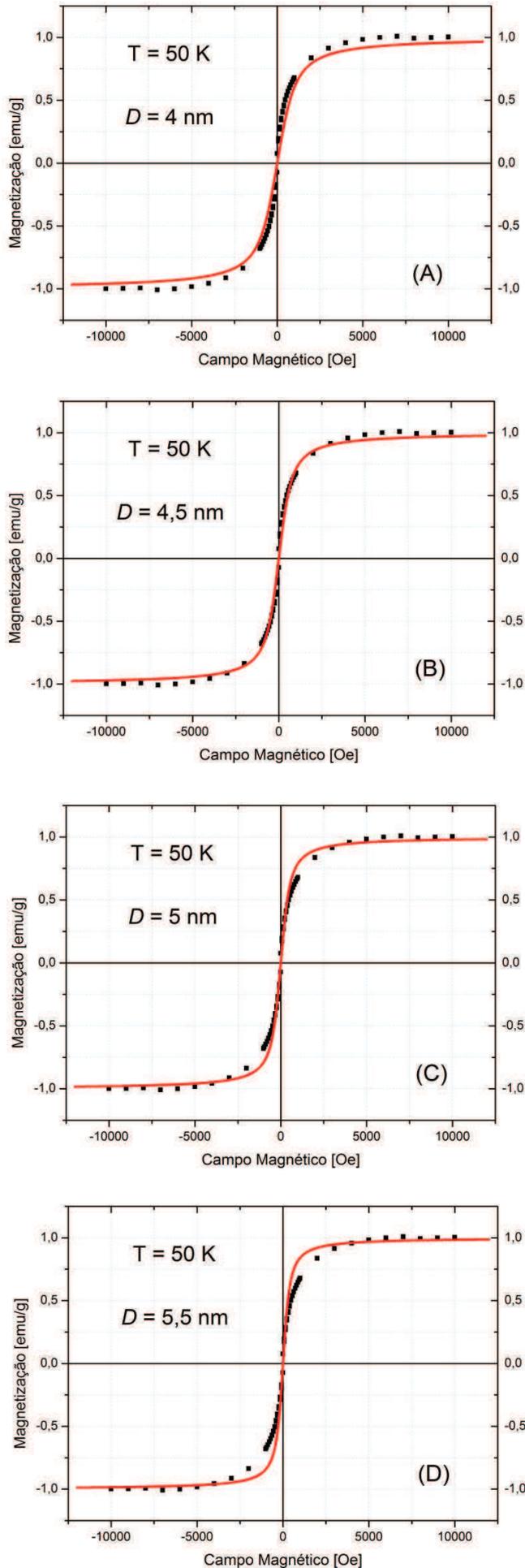


Figura 37 - Curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado $M(H)$ simuladas (em vermelho) para o regime superparamagnético com variações de diâmetros correspondentes a: **(A)** 4 nm; **(B)** 4,5 nm; **(C)** 5 nm e **(D)** 5,5 nm, sobrepostas às curvas experimentais (em preto) para a respectiva temperatura de 50 K e magnetização de saturação (M_s) igual a 60 emu/g.

Pela análise das curvas de $M(H)$ simuladas para a temperatura de 50 K, evidencia-se que a melhor simulação para a série de pontos dessa curva experimental ocorreu para o valor de diâmetro (D) igual a 4,5 nm, [Figura 37 (B)]. Valor este, que também difere dos resultados obtidos para as curvas anteriores de (300 K) e (100 K).

Essas divergências nos resultados nos levam a seguinte interpretação: como o método de síntese via co-precipitação produz, com frequência, sistemas polidispersos^[97] (ou seja, com uma variedade de tamanhos de NPs), como de fato abordamos no (tópico 5.1), podemos estar observando os efeitos dessa dispersão de tamanhos em nossas simulações.

Na prática, diversas variáveis são responsáveis por afetar de modo significativo a homogeneidade, dimensão, natureza e o próprio comportamento magnético das nanopartículas resultantes de um sistema^[92].

Dentre estas variáveis, pode-se citar como exemplo a temperatura da reação de síntese, o tempo transcorrido na síntese, a velocidade de agitação da amostra, dentre outros fatores^[92].

6.6 - Simulações de Distribuição Log-Normal de Momentos Magnéticos

Em amostras reais de nanopartículas, o mais comum é haver uma distribuição de tamanhos e, conseqüentemente, de momentos magnéticos. Tal situação deve ser considerada quando efetuamos simulações para sistemas granulares reais. Neste sentido, pode-se inferir que, a uma determinada temperatura (T) do sistema, podem coexistir tanto partículas que se encontram em um regime bloqueado, quanto partículas que se mostram em um regime superparamagnético.

Neste trabalho, como já mencionado anteriormente, adotamos durante as simulações nanopartículas esféricas de diâmetro (D) distribuídas de acordo com uma distribuição do tipo log-normal^[85,86], definida pela equação (4.18) a qual também já nos referimos anteriormente no Capítulo 4.

$$f(\mu) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{1}{\mu} \exp \left[-\frac{\ln^2 \left(\frac{\mu}{\mu_0} \right)}{2\sigma^2} \right] \quad (4.18)$$

A seguir, a Figura 38 (A), (B) e (C) apresenta algumas dessas simulações de distribuição de momentos magnéticos $f(\mu)$ a partir da função log-normal para a qual adotou-se uma faixa de valores de momentos magnéticos (μ) associados ao sistema entre (zero) e $(2 \cdot 10^{-4} \text{ emu})$.

Para cada temperatura (T) trabalhada anteriormente plotamos as suas respectivas curvas simuladas de distribuição, assumindo três valores distintos para o desvio médio quadrático (σ) desses momentos magnéticos; sendo eles iguais a: $[(\sigma = 1)$ curva em azul], $[(\sigma = 0,5)$ curva em verde] e $[(\sigma = 0,25)$ curva em vermelho].

Além disso, os valores de (N) empregados na função simulada foram obtidos pelo cálculo da razão entre a magnetização de saturação e o valor do momento magnético médio correspondente ao respectivo diâmetro (D) no qual houve o melhor ajuste das curvas de $M(H)$, ou seja, temos que para fins de cálculo ($N = M_s / \mu_0$).

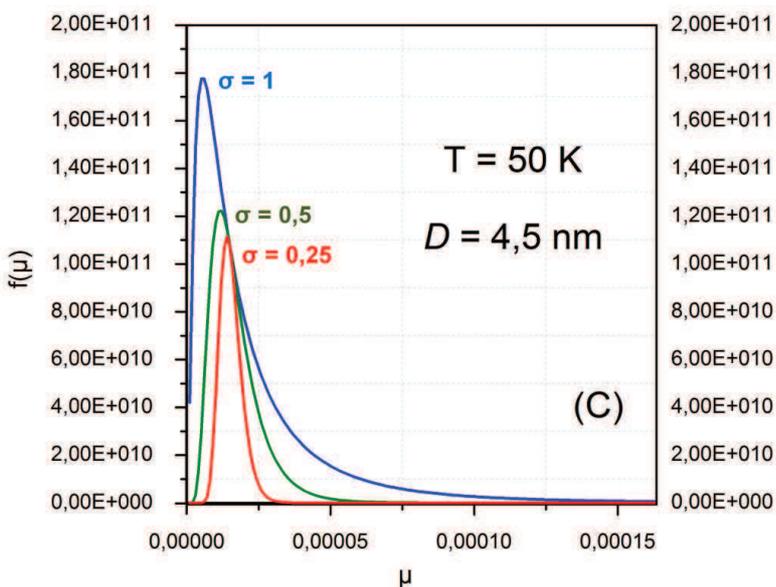
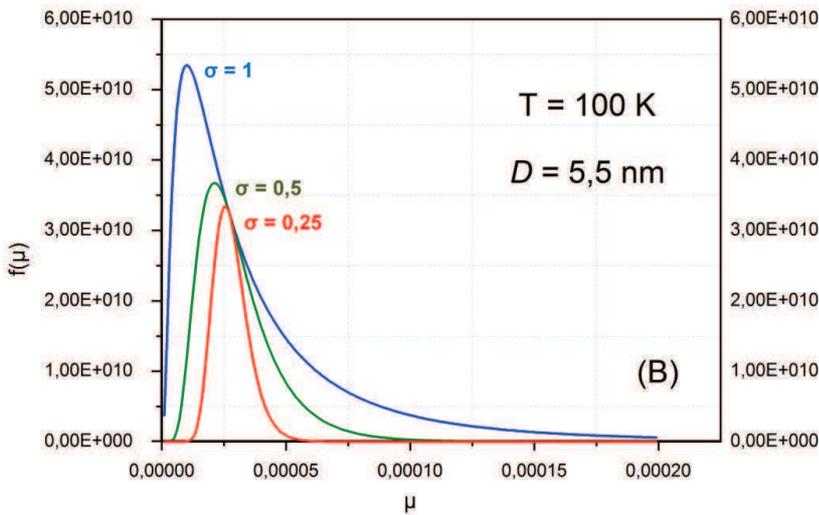
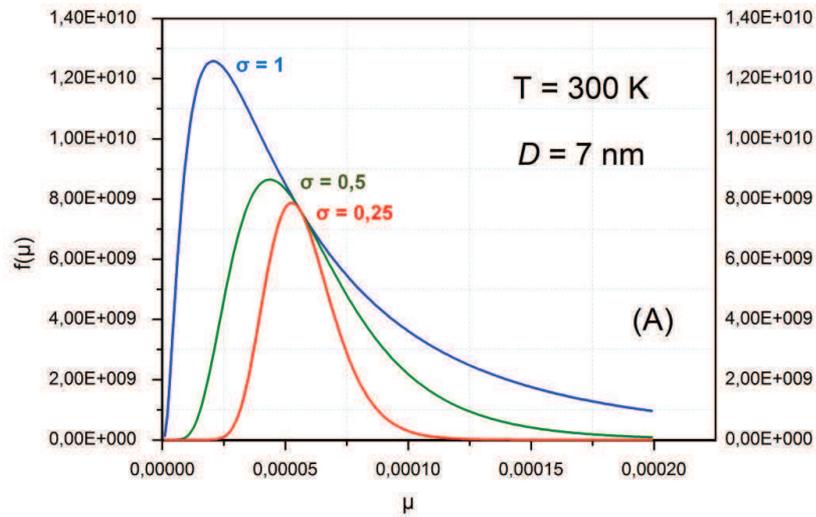


Figura 38 - Curvas de distribuição log-normal de momentos magnéticos $f(\mu)$ simuladas para três diferentes valores de desvio médio quadrático ($\sigma = 1$), ($\sigma = 0,5$) e ($\sigma = 0,25$), e para as respectivas temperaturas e diâmetros adotados: **(A)** ($T = 300 \text{ K}$ e $D = 7 \text{ nm}$); **(B)** ($T = 100 \text{ K}$ e $D = 5,5 \text{ nm}$) e **(C)** ($T = 50 \text{ K}$ e $D = 4,5 \text{ nm}$).

A seguir, a Tabela 7 nos expõe a relação dos parâmetros obtidos através das simulações realizadas acima, das curvas de distribuição log-normal dos momentos magnéticos $f(\mu)$.

TABELA 7 - Valores de temperatura (T), diâmetro (D), momento magnético médio (μ_0) e desvio médio quadrático (σ) empregados para a simulação de distribuição log-normal dos momentos magnéticos $f(\mu)$. (Adotou-se para tais simulações que $M_s = 60$ emu/g).

T (K)	D (nm)	μ_0 (emu)	σ
300 K	7 nm	$\approx 5,60 \cdot 10^{-5}$ emu	$\sigma_1 = 1,00$
			$\sigma_2 = 0,50$
			$\sigma_3 = 0,25$
100 K	5,5 nm	$\approx 2,71 \cdot 10^{-5}$ emu	$\sigma_1 = 1,00$
			$\sigma_2 = 0,50$
			$\sigma_3 = 0,25$
50 K	4,5 nm	$\approx 1,48 \cdot 10^{-5}$ emu	$\sigma_1 = 1,00$
			$\sigma_2 = 0,50$
			$\sigma_3 = 0,25$

Funções de distribuição do tipo log-normal caracterizam-se por serem funções assimétricas sendo que, em transformações de variáveis, apenas os valores de momentos magnéticos medianos (μ_0) podem ser convertidos de modo independente. Para análises magnéticas em geral, é importante que haja uma conversão das distribuições de momentos magnéticos $f(\mu)$ para uma distribuição de tamanhos $f(D)$.

Para tal transformação, é possível estabelecer uma correspondência entre os valores de momentos magnéticos (μ) e de diâmetros (D) para as nanopartículas, adotando para isso uma geometria esférica para essas NPs.

Nesse sentido, sabendo que o momento magnético associado a uma nanopartícula pode ser dado por ($\mu = M_s \cdot V$) e que seu respectivo volume pode ser descrito como ($V = \pi \cdot D^3 / 6$), temos que o diâmetro médio (D) de cada nanopartícula pode ser então obtido pela equação (6.1):

$$D = \left(\frac{6 \mu}{\pi M_s} \right)^{1/3} \quad (6.1)$$

temos que (M_s) é a magnetização de saturação do material e (V) é o volume de uma nanoesfera com um diâmetro (D).

Nesse sentido, as simulações aqui realizadas e a obtenção dos parâmetros apropriados à correta descrição do comportamento superparamagnético constituem uma etapa intermediária essencial que contribuirá para o desenvolvimento de outras simulações, a fim de possibilitar uma análise mais sofisticada das curvas de $M(H)$, incluindo, por exemplo, a presença de uma distribuição de tamanhos ou efeitos de interações magnéticas.

Capítulo 7

CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

7.1 - Considerações Finais

Com base na preparação do conjunto de dados experimentais, para posteriores simulações, identificamos que as curvas de $M(H)$ para ambas as amostras de NPs magnéticas, tanto as amostras sem o recobrimento, quanto as com o recobrimento polimérico de quitosana, mostraram-se em regime bloqueado para a temperatura de (10 K), visto que a curva obtida apresentava o laço de histerese magnética característico, com valores de magnetização remanente e coercividade diferentes de zero. Já para as demais temperaturas de (50 K), (100 K) e (300 K), verificamos que as curvas de $M(H)$ apresentavam um comportamento superparamagnético típico, visto que essas curvas demonstravam ausência do ciclo de histerese magnética.

Também foi possível observar que as curvas de $M(H)$ indicaram que as nanopartículas que apresentavam o recobrimento polimérico de quitosana exibiram uma expressiva diminuição de sua magnetização em relação àquelas sem o revestimento.

A partir do estudo realizado para se descrever as diversas propriedades das nanopartículas monodomínio em um regime superparamagnético, por meio de simulações, pudemos verificar que as melhores correspondências das curvas teóricas com os dados experimentais ocorreram respectivamente para diâmetros iguais à 7 nm (para a temperatura de 300 K), 5,5 nm (para a temperatura de 100 K) e 4,5 nm (para a temperatura de 50 K). Contudo, esses três resultados encontrados divergem entre si, o que nos leva a considerar que nosso método de simulação mostra-se ainda limitado, uma vez que, não leva em consideração uma distribuição de tamanhos e de efeitos de interações dipolares dentro do sistema, sendo que tais influências são comuns em sistemas nanomagnéticos reais e acabam sendo desconsiderados no modelo superparamagnético convencional de Langevin.

7.2 - Sugestões de Trabalhos Futuros

Uma das conclusões desta dissertação é justamente que ainda há vários pontos a serem explorados nas simulações de curvas de magnetização de nanopartículas. Os resultados apresentados neste trabalho nos proporcionam novas questões possíveis de serem estudadas em uma continuação deste trabalho. Neste ponto, como consideramos em nossas simulações apenas um sistema monodisperso (nanoesferas idênticas), simulações que levem em consideração uma distribuição de tamanhos (sistemas polidispersos) poderiam ser aplicados para se tentar obter os melhores ajustes com os dados reais. Sendo também possível incluir uma modificação no modelo superparamagnético convencional, na qual o argumento da função de Langevin poderia ser alterado por uma temperatura aparente ($T_a = T + T^*$), sendo que esta temperatura adicional (T^*) teria a função de introduzir uma desordem sobre os momentos magnéticos ou seja, ela estaria relacionada aos efeitos de interações dipolares entre as nanopartículas, possibilitando uma compreensão mais adequada dos fenômenos relativos aos sistemas magnéticos nanoparticulados^[100].

ANEXO 1 - Comportamento Magnético dos Materiais

Todas as substâncias exibem algum comportamento magnético, dependendo da resposta que os momentos magnéticos atômicos têm sob a aplicação de um campo magnético externo. Dependendo do tipo de interação existente, os comportamentos que ocorrem nos materiais são basicamente identificados em cinco classes diferentes: Diamagnetismo, Paramagnetismo, Ferromagnetismo, Antiferromagnetismo e Ferrimagnetismo.

A seguir iremos descrever algumas das principais características destas formas de magnetismo clássicas.

- Diamagnetismo

O diamagnetismo é considerado uma das formas mais fracas de magnetismo, não sendo permanente e cuja existência se mantém apenas enquanto houver um campo magnético externo sendo aplicado sobre o material. É um fenômeno que ocorre em praticamente todos os materiais, mas cujo efeito é constantemente encoberto por outros de maior intensidade, como o paramagnetismo e o ferromagnetismo. Sendo considerada uma manifestação microscópica da Lei de Lenz, seu comportamento é caracterizado por uma mudança no movimento orbital dos elétrons promovida por esse campo externo aplicado. A relevância do momento magnético induzido é muito pequena e ocorre sempre em um sentido oposto ao do campo aplicado^[50]. Dessa forma, um material diamagnético, quando submetido a um campo externo, sempre responderá com uma tendência a se afastar da região em que este campo é mais intenso e, por este motivo, diz-se que tal material possui um comportamento magnético negativo^[52].

A Figura 39 exemplifica esquematicamente as configurações dos dipolos magnéticos atômicos para um material diamagnético, respectivamente sem e com a presença de um campo magnético externo (H) aplicado.

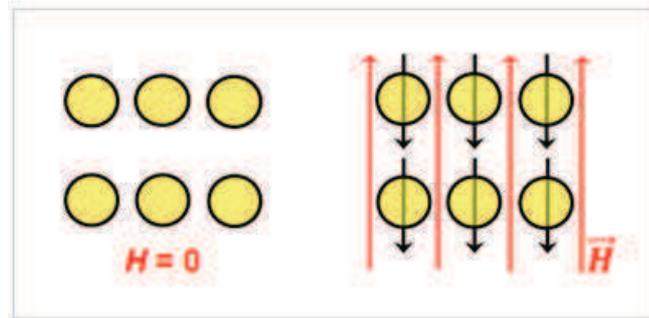


Figura 39 - Configuração dos dipolos atômicos para um material diamagnético sem e com a presença de um campo magnético externo (H). Na ausência desse campo externo, não há dipolos; já na presença, são induzidos dipolos que são alinhados em um sentido oposto ao sentido do campo.

- Paramagnetismo

Como vimos acima, mesmo existindo uma condição de emparelhamento dos elétrons, com a presença de um campo magnético externo o momento magnético orbital resultante pode dar origem ao diamagnetismo quando um elétron circula em sentido oposto a outro. Entretanto, em alguns materiais sólidos, cada átomo possui um momento magnético resultante permanente (diferente de zero) em razão de um cancelamento incompleto dos momentos magnéticos de *spin* e/ou orbital dos elétrons. São esses átomos que possuem um número ímpar de elétrons e, conseqüentemente com elétrons desemparelhados, os responsáveis pela origem do paramagnetismo^[52].

É interessante destacarmos que, na ausência de um campo magnético externo, os sentidos desses momentos magnéticos atômicos existentes no material são aleatórios, de tal forma que o material considerado não exibirá nenhuma magnetização macroscópica resultante perceptível. Assim, os momentos magnéticos estão livres para rotacionarem, se alinhando preferencialmente no sentido do campo externo (H) aplicado, como ilustra a Figura 40.

É importante apontarmos que esses momentos magnéticos atômicos são movimentados individualmente, sem a existência de qualquer interação mútua entre os momentos vizinhos^[50].

Assim, podemos concluir que o fenômeno paramagnético diferencia-se do diamagnético pelo fato de este último apresentar momentos somente quando

induzidos por um campo externo; já no paramagnetismo os momentos atômicos existem por si só, ainda que de forma desordenada, mesmo na ausência de um campo magnético externo^[52].

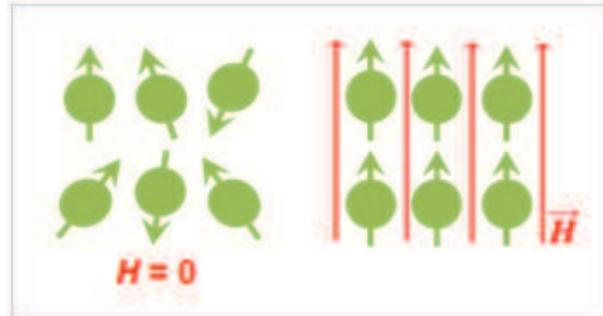


Figura 40 - Configuração dos dipolos magnéticos atômicos respectivamente sem e com a presença de um campo magnético externo (H) para um material paramagnético.

Embora, a rigor, somente o vácuo possa ser considerado não magnético, tanto os materiais diamagnéticos quanto os paramagnéticos costumam ser identificados dessa forma, justamente pelo fato de que suas magnetizações são induzidas apenas por um campo externo ao material e desaparecem assim que o campo é retirado^[98].

- Ferromagnetismo

Certos materiais metálicos manifestam um momento magnético permanente e magnetizações espontâneas muito grandes, mesmo na ausência de um campo magnético externo aplicado. Essas são as características do chamado ferromagnetismo, típico de substâncias ditas verdadeiramente magnéticas como o ferro (Fe), o cobalto (Co), o níquel (Ni) e algumas terras-raras, tal como o gadolínio (Gd).

O fato de existirem ímãs permanentes à base de ferro na natureza já se mostra a mais convincente e direta evidência do magnetismo intrínseco. Nesse fenômeno, os dipolos magnéticos que são constantes para esses materiais, resultam dos momentos magnéticos atômicos devido aos *spins* dos elétrons que acabam não sendo cancelados em consequência de sua estrutura eletrônica (com camadas $3d$ ou $4f$ incompletas). Embora exista uma contribuição também do momento magnético

orbital, ela é muito pequena quando comparada ao momentos gerados devido aos *spins* dos elétrons^[50].

Além disso, percebe-se que, em um material ferromagnético, a intensidade das interações faz com que os momentos magnéticos de *spin* dos átomos vizinhos alinhem-se também uns com os outros, resultando em uma magnetização não-nula, mesmo na ausência do campo externo (H), como é mostrado esquematicamente na Figura 41.

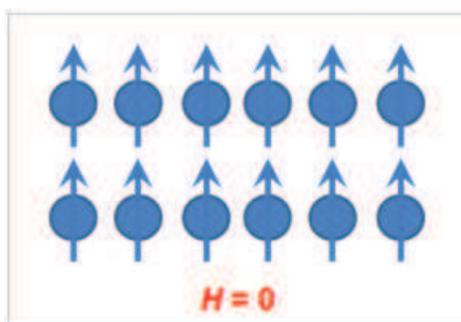


Figura 41 - Esquema do alinhamento mútuo de dipolos magnéticos atômicos para um material ferromagnético, o qual existirá mesmo na ausência de um campo magnético externo (H).

Estes momentos alinham-se devido a existência de um campo magnético interno chamado campo molecular^[52]. Este campo natural dos materiais ferromagnéticos, inicialmente considerado hipotético, só pode ser explicado adequadamente por intermédio de alguns conceitos relativamente mais complexos que acabam envolvendo princípios da Mecânica Quântica^[52]. Entretanto, de modo mais simplificado, pode-se dizer que este campo magnético molecular próprio dos materiais ferromagnéticos envolve uma interação eletrônica denominada interação de troca, o que faz com que a energia de troca seja reduzida (minimizada) quando os momentos de dipolos atômicos encontram-se paralelamente ordenados^[52].

É importante ressaltarmos que esse alinhamento mútuo dos momentos magnéticos de *spin* existe ao longo de regiões relativamente grandes do material, as quais são denominadas de domínios magnéticos, proporcionando-lhes o seu magnetismo intrínseco. Entretanto, se a temperatura de um material ferromagnético for elevada acima de um determinado valor crítico (T_C), conhecido com temperatura de Curie, as interações de troca deixam de ser efetivas, fazendo com que o material comporte-se de forma paramagnética, Figura 42 (A) e (B). Nesse aspecto, os dipolos

magnéticos atômicos ainda mantêm sua tendência de alinhamento caso um campo magnético (H) venha a ser aplicado externamente ao material. Porém, este alinhamento se dará de uma forma muito mais fraca uma vez que, a energia térmica, ao causar flutuações nesses dipolos, podem romper esse ordenamento mútuo bem mais facilmente, causando desta forma, uma perda de magnetização do material^{[54] [98]}.

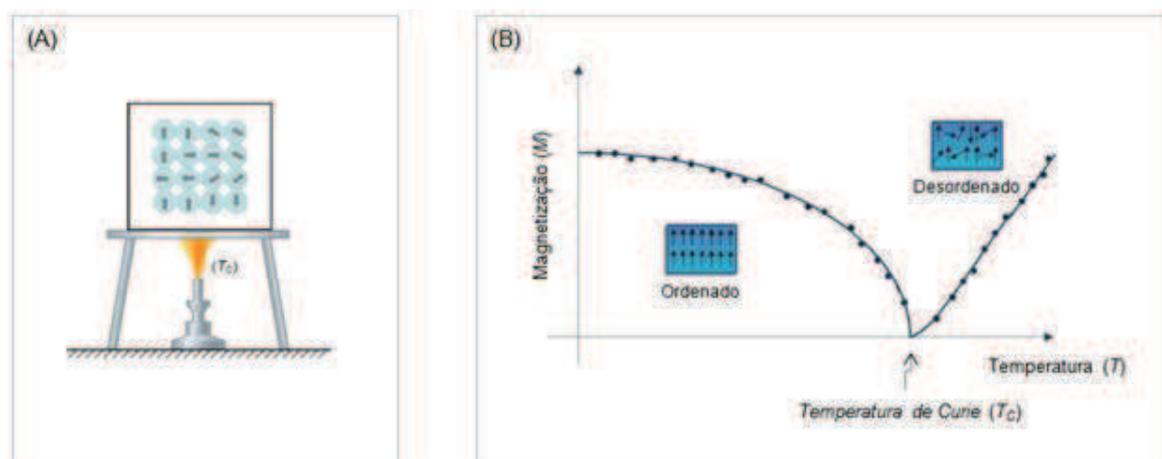


Figura 42 - (A) Esquema representando a resposta ferromagnética de um material quando submetido à temperatura de Curie (T_c) e **(B)** curva de magnetização (M) em função da temperatura (T) para um material ferromagnético destacando-se o ponto onde este passa a se comportar como um paramagneto^[adaptada de 60].

A magnitude da temperatura de Curie varia de material para material; por exemplo, para o ferro é de 768 °C, para o cobalto de 1120 °C, para o níquel de 355 °C e para a magnetita é de 585 °C^[50].

Por fim, citamos como último parâmetro do fenômeno ferromagnético o conceito de magnetização de saturação (M_s), que corresponde a máxima magnetização possível de um material, resultado do alinhamento completo de todos os dipolos magnéticos do material na presença do campo externo (H). Em termos matemáticos, pode-se dizer que a magnetização de saturação corresponde ao produto entre o momento magnético resultante de cada átomo e o número de átomos existentes no material^[50].

- Antiferromagnetismo

Nesta classe de materiais, a interação de troca "induz" os momentos de *spin* dos átomos ou dos íons próximos a assumirem uma orientação de sentidos exatamente opostas. Esse acoplamento dos momentos magnéticos em uma disposição antiparalela é a responsável pela origem do comportamento antiferromagnético.

Um exemplo de material que apresenta esse comportamento é o óxido de manganês (MnO). Tendo em sua natureza uma ligação iônica, esse óxido possui tanto íons (Mn^{2+}) quanto íons (O^{2-}). Se considerarmos apenas os íons (O^{2-}), identificamos que não há momento magnético resultante associado a esse ânion, uma vez que existe um cancelamento total tanto dos momentos magnéticos de *spin* quanto orbital^[50].

Entretanto, os cátions (Mn^{2+}) apresentam momentos magnéticos cuja origem é principalmente de *spin*. Estes íons estão dispostos na estrutura do material de tal modo que os dipolos magnéticos dos íons vizinhos encontram-se em um alinhamento antiparalelo, como representado no esquema da Figura 43^[50].

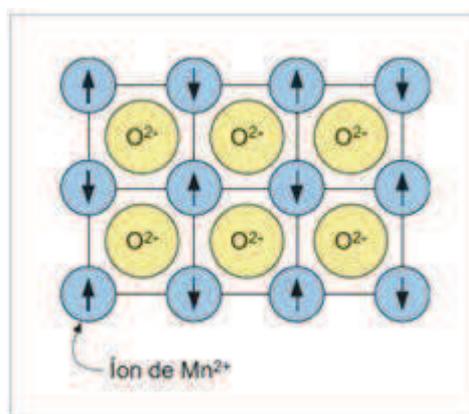


Figura 43 - Representação esquemática do alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos de *spin* para o óxido de manganês (MnO) antiferromagnético^[adaptada de 50].

Desta forma, fica evidente que estes momentos magnéticos opostos anulam-se entre si e, como efeito, estes sólidos antiferromagnéticos apresentam um magnetismo extremamente pequeno ou mesmo inexistente quando observado em um nível macroscópico.

Outra propriedade específica de cada material com esse comportamento antiferromagnético é que, quando aquecidos suficientemente eles tornam-se paramagnéticos e, neste caso, a interação de troca deixa de ser o fator dominante. A temperatura em que um material sofre essa transição de fase de antiferromagnético para paramagnético é denominada de *temperatura de Néel*^[99].

- Ferrimagnetismo

Alguns materiais exibem uma magnetização também permanente, intitulada de ferrimagnetismo. As características magnéticas observadas macroscopicamente tanto em objetos ferromagnéticos quanto nos ferrimagnéticos são similares, no entanto, a diferença encontra-se na origem de seus momentos magnéticos resultantes^[50].

Materiais com esse comportamento possuem dois tipos diferentes de íons magnéticos, como por exemplo a ferrita de níquel, onde podemos encontrar os íons (Ni^{2+}) e (Fe^{3+}). Assim como nos ferromagnetos, há uma interação de troca entre os momentos de dipolo atômico desses materiais, o que faz com que eles sejam arranjados também de modo antiparalelo, entretanto, como existem íons dos dois tipos, com momentos magnéticos de diferentes intensidades, a magnetização total acaba adquirindo um valor diferente de zero, como ilustra a Figura 44.

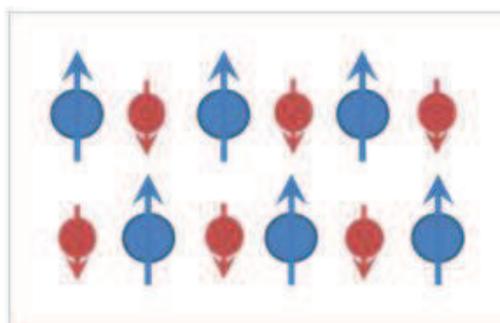


Figura 44 - Representação ilustrativa das orientações dos momentos de dipolo magnético para um material ferrimagnético.

Fica visível, baseando-se na ilustração acima, que a resultante magnética desses materiais é naturalmente menor que a do ferromagnetismo, mas ainda assim, elas adquirem certas aplicações práticas específicas, tais como em

transformadores de alta frequência que necessitam de materiais com uma baixa condutividade elétrica, o que pode ser encontrado nas ferritas (materiais cerâmicos ferrimagnéticos) que se mostram justamente bons isolantes elétricos^{[50] [52]}.

Os efeitos magnéticos externos resultantes desse fenômeno podem ser associados como estando entre o ferromagnetismo e o antiferromagnetismo, e neste caso, do mesmo modo anterior, a interação de troca pode desaparecer caso o material venha a ser aquecido acima de uma determinada temperatura característica^[55].

ANEXO 2 - Aspectos da Estrutura Cristalina da Magnetita - (Estrutura Cúbica de Espinélio Inverso)

A magnetita (Fe_3O_4) é um mineral magnético constituído por óxidos de (Fe^{2+}) e (Fe^{3+}) - (FeO e Fe_2O_3), sendo que a composição correspondente de ferro é igual a 73,4% e, a de oxigênio é igual a 26,6%^[45].

Esse minério apresenta uma estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio inverso, como ilustra esquematicamente a Figura 45 (A) e (B).

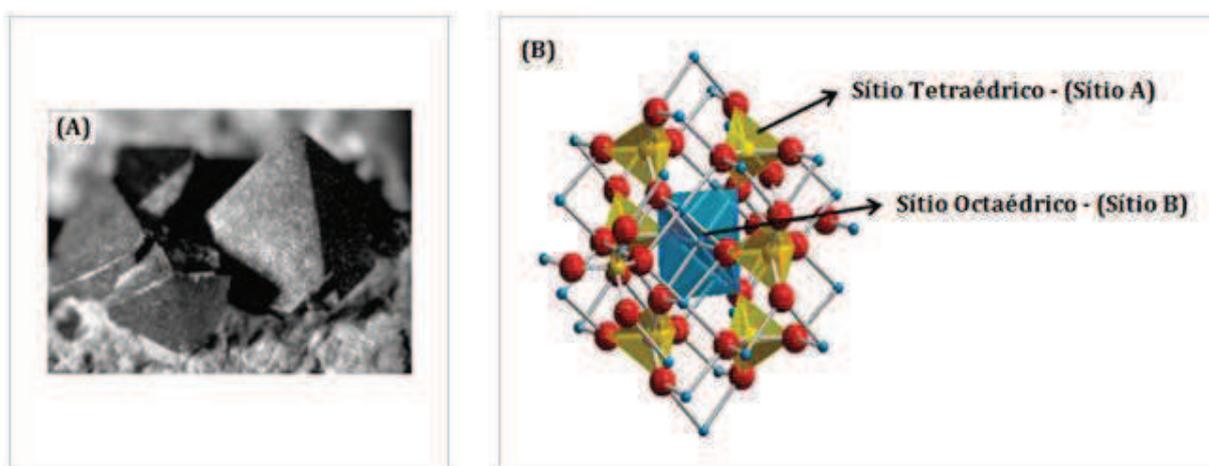


Figura 45 - (A) Representação da estrutura de um cristal natural de magnetita e **(B)** representação ilustrativa da estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio inverso^[101].

Nesse tipo de estrutura cristalina, cada célula unitária possui uma fórmula geral descrita por ($\text{A}_8\text{B}_{12}\text{O}_{32}$) no qual, os átomos de oxigênio mostram-se usualmente distribuídos em posições cúbicas, enquanto que os cátions de (Fe^{2+}) e (Fe^{3+}) ocupam os espaços entre os íons de oxigênio.

Esses espaços ocupados pelos cátions de ferro podem ser de duas formas, os chamados Sítios Tetraédricos - (Sítio A), no qual o cátion ocupa o centro da estrutura tetraédrica e, tem por vértices dessa geometria os átomos de oxigênio; e os chamados Sítios Octaédricos - (Sítio B), onde os átomos de oxigênio ocupam os vértices de uma geometria octaédrica e o cátion acaba ocupando o seu respectivo centro.

É sabido que o minério de magnetita apresenta uma magnetização natural, justamente devido a essa estrutura de espinélio inverso, na qual há a existência de interações de troca entre os cátions dos sítios tetraédricos e octaédricos.

Nesse sentido, os momentos magnéticos de todos os cátions (Fe^{3+}) fixados nas posições dos sítios octaédricos encontram-se alinhados de modo paralelo uns com os outros. No entanto, esses cátions estão posicionados em um sentido contrário em relação aos outros cátions (Fe^{3+}) presentes nas posições dos sítios tetraédricos, os quais também mostram-se alinhados entre si.

Isso acaba resultando em um acoplamento antiparalelo desses cátions de ferro vizinhos, o que faz com que os momentos magnéticos de todos esses respectivos íons acabem cancelando-se reciprocamente, não dando qualquer contribuição resultante para a magnetização total do material.

Por outro lado, todos os cátions (Fe^{2+}) localizados nas posições dos sítios octaédricos apresentam seus respectivos momentos magnéticos também alinhados em um mesmo sentido; sendo que, é esse momento magnético resultante o responsável pela magnetização total do nosso cristal de magnetita, Figura 46.

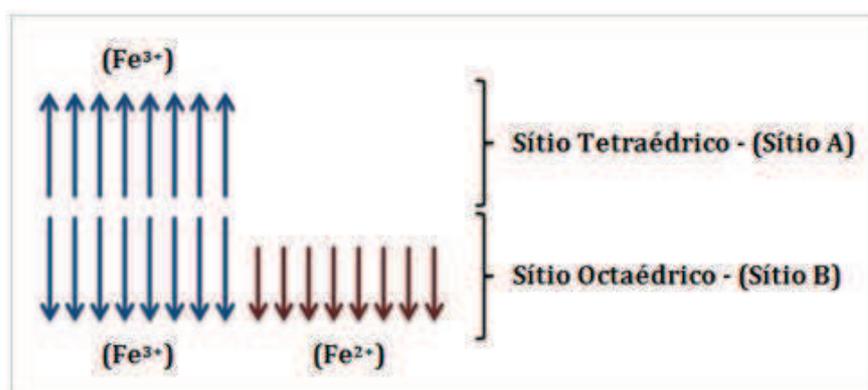


Figura 46 - Representação esquemática da distribuição dos momentos magnéticos da magnetita (Fe_3O_4)^[adaptada de 102].

Desta forma, conclui-se que a magnetização de saturação de um material ferrimagnético (como a magnetita) pode ser calculada por meio do produto do momento magnético resultante para cada cátion (Fe^{2+}) e o número desses respectivos cátions existentes no material; o que de fato corresponde ao alinhamento mútuo de todos os momentos magnéticos desses íons em uma amostra de Fe_3O_4 ^[50].

Referências

- [1] PARAK, W. J. et al. Quantum dots. In: SCHMID, G. (Ed.). **Nanoparticles**. New York: Wiley-VCH, 2005. cap. 6, p. 4-49.
- [2] BRIEN, P. O.; PICKETT, N. Strategies for the scalable synthesis of quantum dots and related nanodimensional materials. In: RAO, C. N. R.; MÜLLER, CHEETHAN, A. A. K. (Ed.). **The chemistry of nanomaterials**. New York: Wiley-VCH, 2005. cap. 2, p. 12-30.
- [3] MELO, C. P.; PIMENTA, M. **Nanociências e Nanotecnologia**. Parcerias Estratégicas. CGEE, Nº 18, 2004.
- [4] VOGT, Carlos. Admirável Nano - Mundo - Novo. 2002. **ComCiência - Revista Eletrônica de Jornalismo Científico**. Disponível em: <[http:// www.comciencia.br](http://www.comciencia.br)>. Acesso em: 25 fev. 2015.
- [5] EIGLER, D. M.; SCHWEIZER, E. K. Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope. **Nature**, v. 344, p. 524-526, Abr. 1990.
- [6] TARTAJ, P.; MORALES, M. P.; GONZÁLEZ-CARREÑO, T.; VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S.; SERNA, C. J. Advances in magnetic nanoparticles for biotechnology applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 290-291, p. 28-34, Abr. 2005.
- [7] HOCELLA, M. F. Nanoscience and technology: the next revolution in the Earth sciences. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 203, p. 593-605, 2002.
- [8] OBERDÖRSTER, G.; OBERDÖRSTER, E.; OBERDÖRSTER, J. Nanotoxicology: An Emerging Discipline Envolving from Studies of Ultrafine Particles. **Environmental Health Perspectives**, v. 113, n. 7, p. 823-839, Jul. 2005.
- [9] SILVA, C. G. O que é nanotecnologia. **Nanociência e Nanotecnologia**, nov. 2002. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano10.htm>>. Acesso em: 15 mai. 2015.
- [10] ROCO, M. C.; WILLIAMS, S.; ALIVISATOS, P. Vision for nanotechnology research and development in the next decade. **Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report**, Baltimore, USA, 1999.
- [11] REISS, G.; HÜTTEN, A. Magnetic nanoparticles: Applications beyond data storage. **Nature Materials**, p. 725-726, 2005.
- [12] TSANG, S. C.; CAPS, V. Magnetically separable, carbon-supported nanocatalysts for the manufacture of fine chemicals. **Angewandte Chemie International**, v. 43, n. 42, p. 5645-5649, Out. 2004.

- [13] TARTAJ, P.; MORALES, M. P.; VERDAGUER, S. V.; CARREÑO, T. G.; SERNA, C. J. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, n. 13, p. R182-R197, Jun. 2003.
- [14] HAREESH, B. N. et al. Delivery of anti-inflammatory nutraceuticals by nanoparticles for the prevention and treatment of cancer. **Biochemical Pharmacology**, p. 1833-1843, Dez. 2010.
- [15] POULIQUEN, D. et al. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles as a liver MRI contrast agent: contribution of microencapsulation to improved biodistribution. **Magnetic Resonance Imaging**, v. 7, n. 7, 1989.
- [16] LEE, H.; LEE, E.; KIM, D. K.; JANG, N. K.; JEONG, Y. Y.; JON, S. Antibiofouling polymercoated superparamagnetic iron oxide nanoparticles as potential magnetic resonance contrast agents for *in vivo* cancer imaging. **Journal of American Chemical Society**, p. 7383-7389, Jun. 2006.
- [17] PANKHURST, Q. A.; CONNOLLY, J.; JONES, S. K.; DOBSON, J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, n. 13, p. R167-R181, Jun. 2003.
- [18] JORDAN, A.; SCHOLZ, R.; WUST, P.; FAHLING, H.; FELIX, R. Magnetic fluid hyperthermia (MFH): Cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 201, p. 413-419, Jul. 1999.
- [19] THIESEN, B.; JORDAN, A. Clinical applications of magnetic nanoparticles for hyperthermia. **International Journal of Hyperthermia**, v. 24, p. 467-474, Abr. 2008.
- [20] SPEISER, P. P. Nanoparticles and liposomes: A state of the art. **Methods and Findings in Experimental and Clinical Pharmacology**, v. 13, p. 337-342, Jun. 1991.
- [21] KUMAR, N.; RAVIKUMAR, M. N. V.; DOMB, A. J. Biodegradable block copolymers. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 53, p. 23-44, Dez. 2001.
- [22] KAWAGUCHI, H. Functional polymer microspheres. **Progress in Polymer Science**, v. 25, p. 1171-1210, Out. 2000.
- [23] LÜBBE, A. S.; ALEXIOU, C.; BERGEMANN, C. Clinical applications of magnetic drug targeting. **Journal of Surgical Research**, v. 95, p. 200-206, Fev. 2001.
- [24] LACAVA, Z. G. M.; MORAIS, P. C. Aplicações Biomédicas de Nanopartículas. **Revista Parcerias Estratégicas**, n. 18, p. 73-86, Out. 2004.
- [25] ALEXIOU, C.; BERGEMANN, C. Clinical applications of magnetic drug targeting. **J. Surg. Res.**, v. 95, p. 200-206, Fev. 2001.

- [26] BULTE, J. W. M.; DUNCAN, J. A.; FRANK, J. *In Vivo* Magnetic Resonance Tracking of Magnetically Labeled Cells after Transplantation. **Journal of Cerebral Blood Flow & Metabolism**, p. 899-907, 2002.
- [27] GOULD, RT-(R)(MR)(ARRT); TODD, A. "How MRI Works", abr. 2000. HowStuffWorks.com. Disponível em: <<http://www.howstuffworks.com/mri.htm>>. Acesso em: 13 nov. 2015.
- [28] DENIZOT, B. et al. **Journal of Colloid and Interface Science**, p. 209, 1999.
- [29] GRUBNIC, S. et al. Comparative efficacy of and sequence for two oral contrast agents used during MR imaging. **AJR American Journal of Roentgenology**, v. 173, p. 173, Jul. 1999.
- [30] LEE, H.; SHAO, H.; HUANG, Y.; KWAK. Synthesis of MRI Contrast Agent by Coating Superparamagnetic Iron Oxide With Chitosan. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 41, n. 10, p. 4102-4104, Out. 2005.
- [31] LESLIE-PELECKY, D. L.; RIEKE, R. D. Magnetic properties of nanostructured materials. **Chem. Mater.**, v. 8, n. 8, p. 1770-1783, 1996.
- [32] POOJA, G. Magnetic Nanoparticles Enhance Medical Imaging. **The Journal of Young Investigators**, v. 15, n. 2, Ago. 2006.
- [33] WANG, Y. X.; GU, H.; YANG, Z. The heating effect of magnetic fluids in an alternating magnetic field. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 293, n. 1, p. 334-340, Mai. 2005.
- [34] ITO, A.; SHINKAI, M.; HONDA, H.; KOBAYASHI, T. The effect of RGD peptide-conjugated magnetic cationic liposomes on cell growth and cell sheet harvesting. **Biomaterials**, p. 6185-6193, Mai. 2005.
- [35] YANASE, M. et al. Intracellular Hyperthermia for Cancer Using Magnetite Cationic Liposomes: An *in vivo* study. **Cancer Science**, v. 89, n. 4, p. 463-470, Abr. 1998.
- [36] BRANQUINHO, L. C. et al. Effect of magnetic dipolar interactions on nanoparticle heating efficiency: Implications for cancer hyperthermia. **Scientific Reports**, p. 1-10, Out. 2013.
- [37] HIERGEIST, R. et al. Application of magnetite ferrofluids for hyperthermia. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 201, p. 420-422, Jul. 1999.
- [38] CELSIUS 42+ Innovative Hyperthermia.; CELSIUS TCS Hyperthermia System. Disponível em: <http://www.celsius42.com/PDFs/Celsius42_Brosch_EN.pdf>. Acesso em: 11 dez. 2015.
- [39] ATSUMI, T.; JEYDEVANB, B.; SATOB, Y.; TOHJI, K. Heating efficiency of magnetite particles exposed to AC magnetic field. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 310, n. 2, p. 2841-2843, Fev. 2007.

- [40] KIM, D. H. Surface-modified magnetite nanoparticles for hyperthermia: Preparation, characterization, and cytotoxicity studies. **Current Applied Physics**, v. 6, p. e242-e246, Ago. 2006.
- [41] LEE, H. S.; KIM, E. H.; SHAO, H.; KWAK, B. K. Synthesis of SPIO-chitosan microspheres for MRI-detectable embolotherapy. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 293, n. 1, p. 102-105, Mai. 2005.
- [42] GEDES, M. H. A. et al. Proposal of a magnetohyperthermia system: preliminary biological tests. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 272-276, p. 2406-2407, Mai. 2004.
- [43] SOARES, P.; FERREIRA, I.; IGREJA, R.; NOVO, C.; BORGES, J. Application of Hyperthermia for Cancer Treatment: recent patents review. **Recent Patents on Anti-Cancer Drug Discovery**, v. 7, n. 1, p. 64-73, 2012.
- [44] CHAN, D. C. R.; KIRPOTIN, D. B.; BUNN, P. A. Synthesis and evaluation of colloidal magnetic iron-oxides for the site specific radiofrequency-induced hyperthermia of cancer. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 122, p. 374-378, Abr. 1993.
- [45] SAFARIKOVA, M.; SAFARIK, I. The Application of Magnetic Techniques in Biosciences. **Magnetic and Electrical Separation**, v. 10, n. 4, p. 223-252, 2001.
- [46] PORTO, M. Relative significance of particle anisotropy in systems of ultrafine ferromagnetic particles. **Journal of Applied Physics**, v. 92, n. 10, p. 6057-6061, Nov. 2002.
- [47] MAXWELL, J. **Treatise on Electricity and Magnetism**. 3. ed. New York: Dover Publications, 1954. 2 vols., reprint.
- [48] FERNANDEZ, R. M.; SANCHEZ, S. A. **O magnetismo animal e seus aspectos ao longo do desenvolvimento da biologia e do magnetismo**. Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas, 2001. Disponível em: <<http://www.ifi.inicamp.br>>. Acesso em: 19 ago. 2015.
- [49] NOVAK, M. A. **Introdução ao Magnetismo**. II Escola de Magnetismo. Disponível em: <<http://www.cbpf.br/~labmag/miguel.pdf>>. Acesso em: 19 ago. 2015.
- [50] CALLISTER, W. D. JR.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2012. 844 p.
- [51] JILES, D. **Introduction to Magnetism and Magnetic Materials**. 2. ed. London: Chapman and Hall, 1998. 570 p.
- [52] FARIA, R. N.; LIMA, L. F. C. P. **Introdução ao Magnetismo dos Materiais**. 1. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005. 198 p.

[53] MORRIS, D. J. P.; TENNANT, D. A.; GRIGERA, S. A.; KLEMKE, B.; CASTELNOVO, C.; MOESSNER, R.; CZTERNASTY, C.; MEISSNER, M.; RULE, K. C.; HOFFMANN, J. -U.; KIEFER, K.; GERISCHER, S.; SLOBINSKY, D.; PERRY, R. S. Dirac Strings and Magnetic Monopoles in Spin Ice $Dy_2Ti_2O_7$. **Science**, v. 326, n. 5951, p. 411-414, Out. 2009.

Disponível em: <<http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1011/1011.1174.pdf>>.

Acesso em: 19 ago. 2015.

[54] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2. ed. Wiley-IEEE Press, 2008. 568 p.

[55] SINNECKER, J. P. Materiais Magnéticos Doces e Materiais Ferromagnéticos Amorfos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 396-405, Set. 2000.

[56] KITTEL, C. Theory of the Structure of Ferromagnetic Domains in Films and Small Particles. **Physical Review**, v. 70, n. 11-12, p. 965-971, Dez. 1946.

[57] LANDAU, L.; LIFSHITS, E. On the Theory of the Dispersion of Magnetic Permeability in Ferromagnetic Bodies. **Ukrainian Physico-Technical Institute, Academy of Sciences of the Ukrainian SSR**, v. 53, p. 14-22, 2008.

[58] GUIMARÃES, A. P. Propriedades Magnéticas de Sistemas Granulares. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 382-386, Set. 2000.

[59] ROBINSON, A. P. **SQUID Magnetometry of Magnetic Nanoparticle Systems**. Tese (Doutorado em Física) - University of Bristol, United Kingdom, 2005.

[60] FRANÇA, C. A. **Preparação e Caracterização de Arranjos Magnéticos Extensos Obtidos por Litografia Óptica de Escrita Direta**. 2013. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

[61] BRANDL, A. L. **Propriedades Magnéticas de Sistemas Nanocristalinos**. 2004. 122 f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

[62] FIGUEIREDO, W.; LEITE, V. S. Determinação de curvas de histerese. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 29, n. 1, p. 53-56, 2007.

[63] LIMA, A. C. C. **Eletromagnetismo**. Desenvolvido pela Universidade Federal da Bahia. 2005.

Disponível em: <<http://www.dee.eng.ufba.br/trabalho/histerese/teoria.html>>.

Acesso em: 07 ago. 2015.

[64] KNOBEL, M. Aplicações do Magnetismo. **Revista Ciência Hoje**, v. 36, n. 215, p. 18-26, Mai. 2005.

[65] GUBIN, S. P. **Magnetic Nanoparticles**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2009.

- [66] FIGUEIREDO, W.; SCHWARZACHER, W. Magnetic relaxation and thermal properties of a two-dimensional array of dipolar-coupled nanoparticles. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 19, n. 27, p.276203, Jun. 2007.
- [67] COWBURN, R. P. et al. Single-Domain Circular Nanomagnets. **Physics Review Letters**, v. 83, n. 5, p. 1042-1045, Ago. 1999.
- [68] KNOBEL, M.; GOYA, G. Ferramentas Magnéticas na Escala do Átomo. **Revista Scientific American Brasil**. n. 31, p. 58-66, Dez. 2004.
Disponível em: < http://www.unizar.es/gfgoya/index_archivos/PDF/nanotecsciam.pdf>.
Acesso em: 09 ago. 2015.
- [69] BEAN, C. P.; LIVINGSTON, J. D. Superparamagnetism. **Journal of Applied Physics**, v. 30, n. 4, p. 120S-129S, Abr. 1959.
- [70] SILVEIRA, L. B. **Estudos de propriedades magnéticas de fluidos e nanocompósitos magnéticos biocompatíveis**. 2006. 207 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade de Brasília, Brasília, 2006.
- [71] ALVES, T. M. M. T. **Síntese e caracterização de nanopartículas de óxidos de ferro para aplicações biomédicas**. 2007. 99 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- [72] O'HANDLEY, R. C. **Modern Magnetic Materials: Principles and Applications**. [S.1.]: John Wiley and Sons, Inc, 1999. 768 p.
- [73] GOYA, G. F. **Superparamagnetismo**. Instituto de Física - USP, São Paulo. Disponível em: <macbeth.if.usp.br/~goya/spm.htm>. Acesso em: 19 ago. 2015.
- [74] GUIMARÃES, A. P. **Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos**. 1. ed. Editora EDUSP, 2009. 334 p. (Coleção Acadêmica).
- [75] KRONMULLER, H. Micromagnetic background of hard magnetic materials. In: F. Grand-jean e G. J. Long (Ed.). **Supermagnets, Hard Magnetic Materials**. Amsterdã: Kluwer Academic, 1990. p. 461.
- [76] KNOBEL, M. Partículas Finas: Superparamagnetismo e Magnetoresistência Gigante. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 387-396, Set. 2000.
- [77] CARDOSO, L. H. G. **Nanopartículas de magnesioferrita produzidas pelo método sol-gel/combustão**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2008.
- [78] DAALDEROP, G. H. O.; KELLY, P. J.; SCHUURMANS, M. F. H. First-principles calculation of the magnetocrystalline anisotropy energy of iron, cobalt, and nickel. **Physics Review**, v. 41, n. 17, p. 11919-11937, 1990.
- [79] GUIMARÃES, A. P. **Principles of Nanomagnetism**. Editora Springer Science & Business Media, 2009. 224 p. (ISBN: 9783642014819).

[80] KNOBEL, M.; NUNES, W. C.; SOCOLOVSKY, L. M.; DE BIASI, E.; VARGAS, J. M.; DENARDIN, J. C. Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, n. 6, p. 2836-2857, 2008.

[81] NÉEL, L. **C. R. Acad. Sci. Paris**, 228, 664, 1949; NÉEL, L. **Ann. Geophys.**, 5, 99, 1949.

[82] TAUXE, L. **Lectures in Paleomagnetism**. 2005. Disponível em: <<https://earthref.org/MagIC/books/Tauxe/Essentials/WebBook3ch11.html#x13-13100011.1>>. Acesso em: 04 jan. 2016.

[83] WONTERGHEM, J. V.; MORUP, S.; CHARLES, S. W.; WELLS, S. J. **Colloid Interface Sci.**, 121, 558, 1998.

[84] FERRARI, E. F.; SILVA, F. C. S.; KNOBEL, M. Influence of the distribution of magnetic moments on the magnetization and magnetoresistance in granular alloys. **Physics Review B (Condensed Matter)**, v. 56, n. 10, p. 6086-6093, Set. 1997.

[85] MIRANDA, M. G. M.; BRACHO RODRÍGUEZ, G. J.; ANTUNES, A. B.; BAIBICH, M. N.; FERRARI, E. F.; DA SILVA, F. C. S.; KNOBEL, M. Transport and structure of $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ heterogeneous ribbons during annealing. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 185, n. 3, p. 331-338, Jun. 1998.

[86] DENARDIN, J. C.; BRANDL, A. L.; KNOBEL, M.; PANISSOD, P.; PAKHOMOV, A. B.; LIU, H.; ZHANG, X. X. Thermoremanence and zero-field-cooled/field-cooled magnetization study of $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ granular films. **Physics Review B**, v. 65, n. 6, p. 64422-1-64422-8, Jan. 2002.

[87] MORALES, M. P.; VEINTEMILLAS, V. S.; MONTERO, M. I.; SERNA, C. J.; ROIG, A.; CASAS, L.; MARTINEZ, B.; SANDIUMENGE, F. Surface and Internal Spin Canting in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 11, p. 3058-3064, Out. 1999.

[88] BATLLE, X.; LABARTA, A. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 35, n. 6, p. R15-R42, Mar. 2002.

[89] CORNELL, R. M.; SCHERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses**. 2. ed. Editora Wiley-VCH, 2003. 703 p.

[90] CHIEKO, Y. **Influência das condições de síntese por precipitação nas características da zircônia estabilizada com MgO e aplicação no sistema $\text{ZrO}_2\text{-MgO-Y}_2\text{O}_3$** . 2004. 190 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

[91] SUN, J. et al. Synthesis and characterization of biocompatible Fe_3O_4 nanoparticles. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 80, n. 2, p. 333-341, Fev. 2007.

- [92] AQUINO, R. et al. Size control of MnFe_2O_4 nanoparticles in electric double layered magnetic fluid synthesis. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 252, p. 23-25, Nov. 2002.
- [93] LI, J-M. et al. Interface effects on magnetoresistance and magnetic-field-reduced Raman scattering in magnetite. **Physical Review B**, v. 61, p. 6876-6878, Mar. 2000.
- [94] GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26, n. 18, p. 3995-4021, Jun. 2005.
- [95] FONER, S. Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer. **The Review Scientific Instruments**, v. 30, n. 7, p. 548-557, Jul. 1959.
- [96] SAMPAIO, L. C.; GARCIA, F.; CERNICCHIARO, G. R. C.; TAKEUCHI, A. Y. Técnicas de Magnetometria. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 406-410, Set. 2000.
- [97] SUN, J. et al. Synthesis and characterization of biocompatible Fe_3O_4 nanoparticles. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 80, n. 2, p. 333-341, Fev. 2007.
- [98] RIBEIRO, G. A. P. As Propriedades Magnéticas da Matéria: um Primeiro Contato. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 299-305, Set. 2000.
- [99] OLIVEIRA, M. J. **Termodinâmica**. 1. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005. 365 p.
- [100] ALLIA, P.; COISSON, M.; TIBERTO, P.; VINAI, F.; KNOBEL, M.; NOVAK, M. A.; NUNES, W. C. Granular Cu-Co alloys as interacting superparamagnets. **Physics Review B**, v. 64, n. 14, p. 144420, Set. 2001.
- [101] SCHULZ, M. J.; SHANOV, V. N. **Nanomedicine Design of Particles, Sensors, Motors, Implants, Robots, and Devices**. 1. ed. Boston: Artech House Publisher, 2009. 511 p.
- [102] HARRIS, A. L. **Polymer Stabilized Magnetite Nanoparticles and Poly(propylene oxide) Modified Styrene-Dimethacrylate Networks**. 2002. 173 f. Thesis (PhD in Chemistry) - Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, 2002.