

Projeto de Pesquisa

“Estudo de Propriedades Magnéticas de Nanopartículas de Óxido de Ferro”

Aluna: Natália De Nadai
Orientador: Prof. Dr. Marcelo Knobel

Período: 01 de novembro a 31 de julho



Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas
IFGW (Instituto de Física Gleb Wataghin)
UNICAMP

1. RESUMO DO PLANO INICIAL

O projeto da iniciação científica se baseia no estudo preliminar de propriedades magnéticas de nanopartículas de Óxido de Ferro, dando ênfase à possíveis aplicações biomédicas. As linhas gerais do plano de trabalho a ser desenvolvido no Laboratório de Materiais e Baixas Temperatura (LMBT), sob a orientação do Prof. Dr. Marcelo Knobel são:

1.1) Estudo preliminar sobre as propriedades magnéticas dos materiais: foram buscados dados na literatura sobre as principais propriedades dos materiais ferromagnéticos, paramagnéticos e diamagnéticos e suas aplicações e tipos de comportamento.

1.2) Práticas experimentais (acompanhamento de medidas) realizadas por outros pesquisadores, como por exemplo, aprender o funcionamento do SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*), aprender a trocar a cabeça de medição e aprender a fazer a transferência de Hélio.

1.3) Estudo sobre as propriedades magnéticas dos materiais nanocristalinos: Foram pesquisados em livros básicos e em artigos científicos, tanto nos mais antigos como nos mais recentes, a teoria relacionada a sistemas nanocristalinos (superparamagnetismo, tempo de relaxação).

1.4) Início do trabalho de caracterização magnética das amostras de nanopartículas de ferro e/ou de outros materiais: Caracterização da resposta magnética das nanopartículas de óxido de ferro (principalmente Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) encapsuladas com materiais biocompatíveis, objetivando a sua compatibilidade com o organismo humano.

1.5) Análise de curvas experimentais características de magnetização em função do campo e em função da temperatura: Obtenção de diferentes curvas experimentais, como curvas de magnetização em função do campo, curvas de magnetização *zero-field-cooled* (ZFC) e *field-cooled* (FC), curva de magnetização termo-remanente (TRM), entre outras.

Seriam analisadas amostras com diferentes distâncias entre as nanopartículas, mas com a mesma distribuição de tamanho.

2. RESUMO DAS ATIVIDADES REALIZADAS

No decorrer do primeiro trimestre da iniciação científica dei início ao estudo das principais propriedades magnéticas, buscando informações em livros básicos de eletromagnetismo. Como minha bolsa saiu somente em novembro, até esse período o projeto ficou um pouco estagnado, pois, devido a necessidades financeiras, fui trabalhar na NanoAventura (projeto que visa fazer os alunos de ensino fundamental e médio entrarem em contato com a nanotecnologia através de jogos educativos) . Tive a oportunidade de assistir a alguns seminários , aproveitando para aprender mais sobre nanopartículas magnéticas com aplicação biomédica. Pude participar também de algumas reuniões com o Dr. Li Li Min (do Laboratório de Neuroimagem do Departamento de Neurologia da Faculdade de Ciências Médicas) e com a Dra. Daniela Zanchet (do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron), tratando da biocompatibilidade das nanopartículas na marcação de células-tronco. Particpei do VI Curso de Radioterapia do Hospital Sírio Libanês e do Mini-Curso de Física Médica oferecido pela Unicamp.

No segundo trimestre ajudei na fabricação de um termopar, com a supervisão do Dr. Leandro Sokolovsky (do LMBT) onde foram realizadas várias pesquisas para saber qual seria o melhor material, como fazê-lo e sua utilização no laboratório. Está sendo feita uma vareta para o SQUID, para a medida da resistividade, e foi feito um projeto com a ajuda do aluno de Iniciação Científica, Maurício Albieri Pudenzi, e da aluna de Mestrado, Tatiana Midori Martins, onde foram pesquisados os melhores materiais e o melhor método para se fixar a amostra à vareta.

Realizei o estudo das propriedades magnéticas dos materiais nanocristalinos, procurando sempre acompanhar novos artigos sobre o assunto, visando um melhor entendimento da teoria superparamagnética .

Pude acompanhar medidas de outros pesquisadores e iniciar o aprendizado do funcionamento do SQUID. Aprendi um pouco da programação, que é utilizada para fazer medidas, aprendi a fazer transferência de Hélio, e qual o nível mínimo que o SQUID pode trabalhar, e ainda aprendi a fazer trocar de cabeças e a principal utilização de cada uma delas.

Gostaria de acrescentar meus agradecimentos especiais ao meu orientador, Dr. Marcelo Knobel, e a Dra. Ana Lúcia Brandl, que tornaram possível a realização desse projeto de Iniciação Científica.

3. RESULTADOS PARCIAIS

3.1) Introdução

Os sistemas magnéticos nanoestruturados (com dimensões da ordem de até dezenas de nanômetros[1]) apresentam propriedades únicas que não são apresentadas nos materiais massivos. Tais sistemas podem ser encontrados em meios sólidos (chamados sólidos granulares) e em meios líquidos (conhecidos como ferrofluidos). No caso de sólidos granulares, a matriz que abriga os grãos magnéticos pode ser isolante ou condutora, cristalina ou amorfa, e podem conter mais de uma fase de diferentes materiais.

Quando as partículas estão suficientemente próximas, o campo magnético gerado por uma delas poderá ser sentido pela outra, e portanto, as interações entre as partículas, devem ser levadas em consideração nas análises.

No destaque das principais aplicações dessas partículas pode-se notar sua utilização em diagnóstico médico, catalisadores, produtos farmacêuticos, gravação/ leitura, pigmentos em tintas e cerâmicas[2-3].

Partículas sólidas ultrafinas podem ser obtidas através de vários métodos de produção, como *sputtering*, *melt-spinning*, deposição do vapor, eletrodeposição, moagem mecânica[2-3].

3.2) Propriedades magnéticas dos materiais

As primeiras especulações sobre a origem das propriedades magnéticas de um pedaço de magnetita, ou ímã permanente, foram que tal substância era composta, ou pelo menos continha várias partículas, cada uma delas sendo um ímã [4]. Depois de feita essa descoberta, pode-se iniciar um processo de caracterização de cada umas dessas propriedades.

O diamagnetismo é característico de materiais que se alinham em um campo magnético não uniforme. O diamagnetismo foi estudado inicialmente por Faraday[5]. Alguns estudos o fizeram concluir que todos os materiais são diamagnéticos, porém, por ter um efeito muito fraco, tal efeito pode muitas vezes ser mascarado por alguma outra propriedade magnética.

Os materiais paramagnéticos caracterizam-se por serem fracamente atraídos por campos magnéticos. Quando um campo magnético externo é aplicado ao material (por exemplo, colocando-o em uma espira) o fluxo através desse tem o mesmo sentido do campo externo, e neste caso os campos se adicionam [6]. No material paramagnético, a agitação térmica dos átomos perturba o alinhamento dos dipolos, o que provoca o aumento da temperatura, e conseqüentemente o aumento da magnetização.

O ferromagnetismo é um processo físico, onde se pode observar um fluxo magnético no ferro mesmo se este estiver eletricamente descarregado, desta forma atraindo outros materiais. Por esta razão os materiais ferromagnéticos podem ser chamados de ímãs permanentes. O ferro, o níquel e o cobalto são os mais conhecidos elementos ferromagnéticos a temperatura ambiente, mas vários outros elementos, a baixas temperaturas, também passam a apresentar esses efeitos.

3.3) Superparamagnetismo

A teoria do superparamagnetismo foi introduzida em 1950 por Bean e Livingston [7] através analogia com sistemas paramagnéticos. A primeira suposição da teoria foi

considerar que os momentos magnéticos no interior de uma partícula se movam coerentemente, isto é, que o momento magnético total possa ser representado por um único vetor clássico de magnitude[8].

Cada partícula possui um tempo de relaxação (tempo característico), que é essencialmente o tempo médio para reverter o momento magnético de um estado de equilíbrio até outro. O tempo de relaxação τ é determinado por uma frequência de tentativa de saltos (da ordem de 10^{10} Hz), e por um fator de Boltzmann, $\exp[-K_a V/k_B T]$, onde k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura, V o volume da partícula e K_a é a constante de anisotropia.

O volume crítico para o superparamagnetismo é diretamente proporcional à sua temperatura, o que implica que, se tivermos uma distribuição de partículas com diferentes tamanhos, ao elevarmos a temperatura cada vez mais elas vão se tornando superparamagnéticas.

Um exemplo numérico muito simples seria pegarmos uma partícula esférica de Cobalto com 68 Å de diâmetro que tem um tempo de relaxação τ de apenas um décimo de segundo. Um conjunto dessas partículas atingiria muito rapidamente o equilíbrio térmico. Porém, se aumentarmos o volume da partícula para 90 Å, o valor de τ passa para $3,2 \times 10^9$ segundos, o que significa aproximadamente 100 anos! Ou seja, o momento magnético fica tão instável que acaba demorando muito mais para sofrer uma reversão[9], mesmo com uma variação tão pequena do diâmetro da partícula.

Desta forma pode-se afirmar que uma partícula é superparamagnética se, a uma certa temperatura, o seu tempo de relaxação for menor que o tempo necessário para se realizar a medida. Caso contrário, diz-se que a partícula se encontra no estado bloqueado.

3.4) Curva de Histerese

Para um material magneticamente duro, como o aço temperado, produzido por aquecimento e seguido de resfriamento brusco, o comportamento típico está ilustrado na figura abaixo.

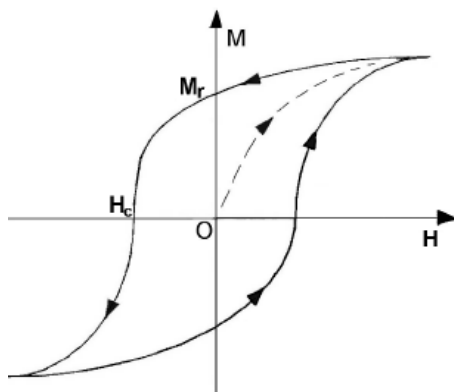


Figura 1: Histerese de um material ferromagnético

Se começarmos com um material desmagnetizado, ele segue inicialmente uma curva de magnetização, como a pontilhada na figura. Entretanto se diminuirmos H , a magnetização irá diminuir lentamente até atingir um ponto no eixo y que é chamado de magnetização remanente (M_r). Invertendo o sentido do campo, a magnetização segue outro percurso, até que a magnetização se anule para um determinado valor de campo, chamado de campo coercivo (H_c).

Os materiais como o ferro doce, aquecidos até uma temperatura elevada, e seguida de um resfriamento lento, se submetermos uma amostra, inicialmente desmagnetizada um campo H crescente, a principal característica a sua largura é muito pequena parecendo ser uma única curva.

3.5) Comportamento das curvas ZFC e FC

A curva ZFC (*zero-field-cooled*) é uma medida onde uma amostra é inicialmente resfriada, a um campo magnético nulo (onde as partículas estão no estado superparamagnético). Depois de aplicado o campo magnético (bem pequeno, somente o suficiente para realizar a medida), a amostra é aquecida até uma temperatura, acima da temperatura de bloqueio média, enquanto sua magnetização é medida. Pode-se notar que pico da ZFC está relacionado com a temperatura de bloqueio (T_B) [10].

Numa Curva FC(field-cooled) a amostra é resfriada com campo magnético aplicado, até uma temperatura bem baixa. Em seguida, a amostra é aquecida da temperatura mínima, ate uma mais alta (acima da temperatura de bloqueio), e nesse tempo sua magnetização vai sendo medida.

Na figura abaixo esta representada uma curva FC e ZFC.

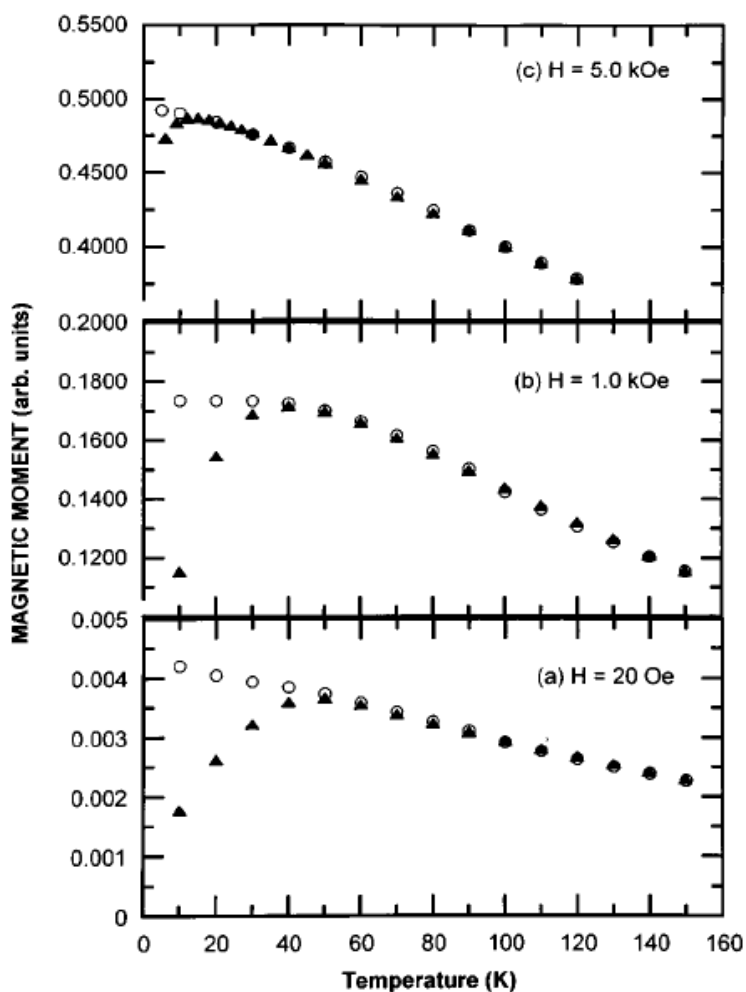


Figura 2: Curva ZFC/FC da amostra de $\text{Co}_{20}\text{Ag}_{80}$, com diferentes campos aplicados.

Triângulos fechados, curva de magnetização ZFC, círculos abertos, curva de magnetização FC [10].

3.6) Desenvolvimento do termopar

A fabricação do termopar de cromel-alumel se tornou necessária pois, no LBMT, existia um forno que não possuía um termostato. Os fios utilizados foram o cromel e o alumel, duas ligas metálicas. Os fios foram revestidos por canutilhos de cerâmica, para evitar o contato. Uma das pontas de cada fio foram soldadas, e as outras foram ligas ao antigo contato do termopar. Depois de calibrado pela Oficina Eletrônica do Departamento de Física da Matéria Condensada, o termopar ficou pronto para fazer as medidas de altas temperaturas.

3.7) Vareta do SQUID

Para medidas de magnetorresistência, usualmente eram soldados fios metálicos para formar os contatos elétricos. Para facilitar essas medidas, estamos adaptando uma vareta do SQUID. Para tanto, utilizamos um suporte de cobre, e nele colocamos uma barra de acrílico com quatro furos, cada um possuindo uma mola, que servem de contato para os fios e também para segurar a amostra, o que nos permite fazer medidas sem precisar soldar. Esses fios estão dispostos linearmente em contato com a amostra, para medir magnetorresistência, usando o método das quatro pontas.

3.8) Troca de cabeçotes do SQUID

Existem dois tipos de cabeçotes para o SQUID, o RSO (*Reciprocating Sample Option*) e o DC (*Direct Current*), ambos com suas vantagens e desvantagens. Quando for necessário medidas cujo sinal magnético é maior usa-se o cabeçote DC, e quando for necessário maior precisão, o cabeçote RSO.

Para a alteração do cabeçote deve-se entrar em “UTILITES, e em seguida em “OPTIONS”, se for colocar o cabeçote RSO entrar em “RSO”, e se for o outro cabeçote em “DC”. Após feito isso o programa dará as instruções necessárias, em um certo momento,

ele avisa para tirar o cabeçote e por o outro. Deve-se desparafusar o cabeçote, e com muito cuidado colocar o outro, que deve estar bem encaixado. O programa fará todos os ajustes necessários para o novo cabeçote.

3.9) Processo de medida e montagem da amostra no SQUID

As medidas são baseadas na indução magnética, ao variar o fluxo magnético do interior de uma espira se induz uma voltagem nela. Enquanto a amostra é movida dentro da bobina, é coletado o valor da voltagem induzida nas espiras, em seguida o programa do SQUID faz um gráfico da voltagem induzida versus a posição da amostra[11].

A amostra é fixada em um canudo plástico transparente, que é preso numa vareta que se movimenta, depois de feito isso, o campo magnético é ligado e a amostra é centralizada (através da varredura do SQUID).

3.10) Transferência de Hélio

Quando utilizamos o SQUID, em caso de aplicações de campos altos, para que não haja danos no aparelho, é necessário uma quantidade de Hélio maior que 60% .O controle de Hélio pode ser feito pelo computador conectado ao SQUID, para isso basta entrar em “UTILITES” em seguida em “HELIUM FULL”.

Na foto abaixo temos seis chaves, e esse painel fica localizado atrás do SQUID, no LMBT. A segunda chave da direita para a esquerda (está aberta) e esta é a chave da recuperação de Hélio que está conectada no SQUID . Aguarde até que o barulho produzido pelo gás que circula pela tubulação cesse, para então começar o processo de transferência de Hélio.

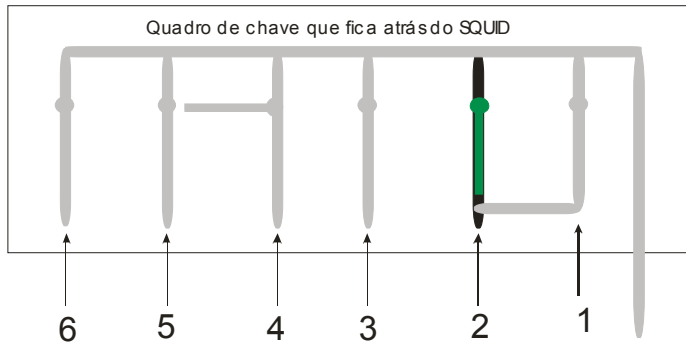


Figura 3: Esquema das válvulas do sistema de recuperação de gás Hélio.

A transferência de Hélio é realizada através da diferença de pressões entre o Dewar e o SQUID. Utilizamos uma Linha de Transferência ou Sifão para transferir o Hélio do Dewar para o SQUID. A parte menor fica no SQUID, e a parte maior no Dewar.

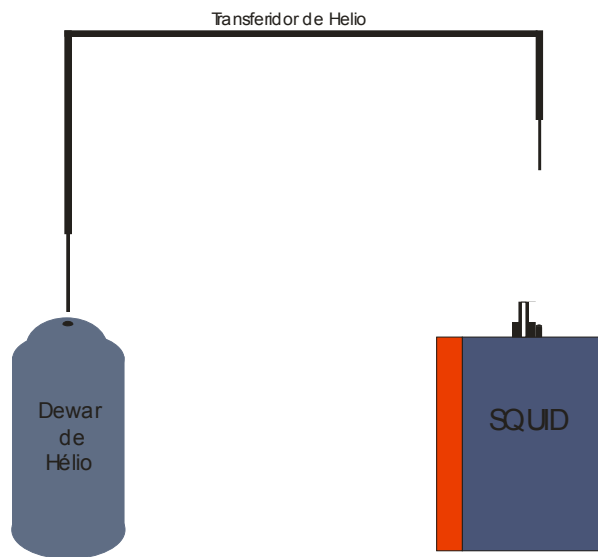


Figura 4: Ilustração do cilindro de Hélio e do SQUID.

Fecha-se a chave da mangueira de recuperação de Hélio que fica conectada ao Dewar (é só fechar a terceira chave da direita para a esquerda). De acordo com a figura 3, é a mangueira que está com fita preta na extremidade.

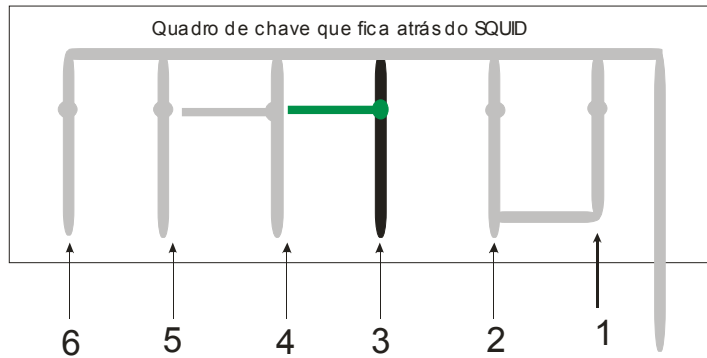


Figura 5: Esquema das válvulas do sistema de recuperação de gás Hélio.

Então se conecta vagarosamente a Linha de Transferência ao Dewar. Em decorrência da Linha de Transferência estar à temperatura ambiente, surge uma pressão no Dewar capaz de expelir uma quantidade pequena de Hélio. Isso é verificado pressionando o dedo levemente contra a outra extremidade da Linha de Transferência. Quando o gás estiver saindo por esta extremidade, pare de colocar a extremidade que está no Dewar e conecte a outra vagarosamente ao SQUID. Simultaneamente, vá colocando a Linha de Transferência no SQUID e no Dewar, até que a parte mais fina da Linha de Transferência esteja totalmente dentro dos dois.

Depois de um tempo será necessário que adicionemos Hélio gasoso no Dewar para que a pressão seja suficiente para transferir o Hélio para o SQUID. A pressão é conseguida adicionando Hélio ao Dewar através de um cilindro de pressurização.

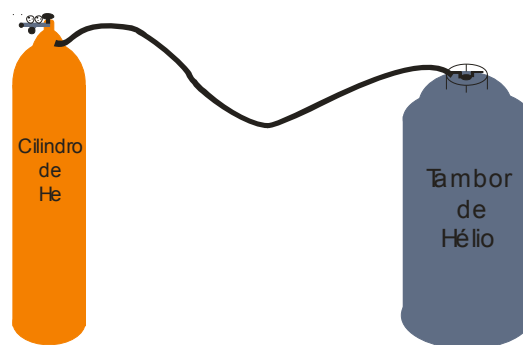


Figura 6: Ilustração do cilindro de He, e o tambor de Hélio.

Abre a chave onde se conectou a mangueira. Faz-se o controle da pressão do Hélio através dos relógios que se localizam no cilindro. O cilindro possui três chaves (como na figura abaixo), as de número 1 e 3 devem ser abertas (giradas para a esquerda), enquanto a 2 deve ser girada para a direita, a chave número 2 é quem realmente controla o fluxo de Hélio que está passando. A quantidade de Hélio que está passando para o SQUID pode ser observada na tela do computador. É recomendado que a taxa de transferência de Hélio seja entre 1 e 2% por minuto, não se deve ultrapassar a taxa de 3% por minuto. Esta taxa é controlada pela chave 2 do cilindro de Hélio. Deixe estabilizar a pressão e a taxa de transferência de Hélio. Feito isso é só esperar até que o SQUID esteja com uma quantidade de Hélio um pouco inferior a 99%.

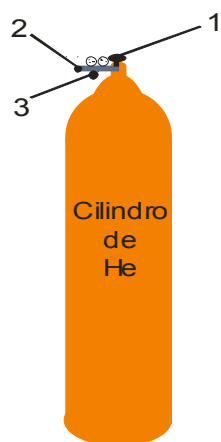


Figura 7: Ilustração do cilindro de He e suas válvulas

Quando essa porcentagem for atingida, feche a chave do cilindro de Hélio e retire do Dewar. Abra a chave de recuperação de Hélio, a terceira chave da direita para a esquerda.

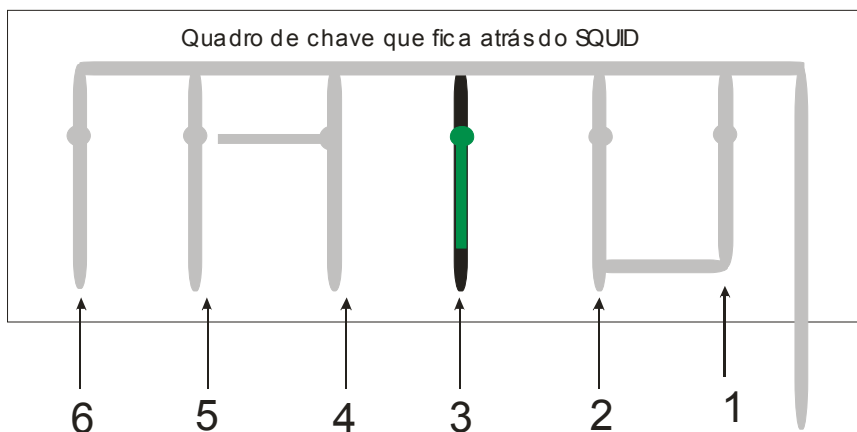


Figura 8: Esquema das válvulas do sistema de recuperação de gás Hélio.

Abra a chave do Dewar de Hélio onde esta mangueira está conectada. Tire a Linha de Transferência do SQUID e do Dewar de Hélio simultaneamente, de forma lenta. É necessário ter cuidado redobrado ao tirar a Linha de Transferência do SQUID. Parte do SQUID acaba se congelando na transferência, e existe, em decorrência do congelamento, a possibilidade de parte do SQUID vir a se quebrar, se forçado na retirada da Linha de Transferência ou Sifão. Utilizamos, portanto, um secador (igual a um secador de cabelo) para derreter a parte congelada do SQUID, enquanto vamos retirando a Linha de Transferência.

Após a Linha de Transferência ser retirada, feche a chave do Dewar, onde estava a Linha de Transferência e feche também o “parafuso” do SQUID, onde estava a Linha de Transferência ou Sifão.

Feche a chave de recuperação de Hélio, a segunda da direita para a esquerda. Nota - se que há uma passagem ainda para a recuperação, mas que é controlado por uma válvula de segurança, onde se localiza a primeira chave (que deve estar aberta conforme o esboço), a de número 1 no esboço (a mangueira fica localizada ainda na abertura de número 2).

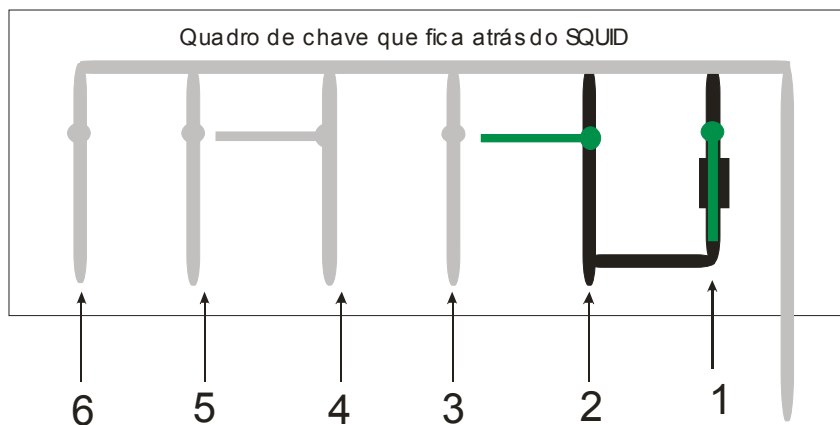


Figura 9: Esquema das válvulas do sistema de recuperação de gás Hélio.

Após terminada a transferência o quadro de chaves deve estar de acordo com o esquema abaixo.

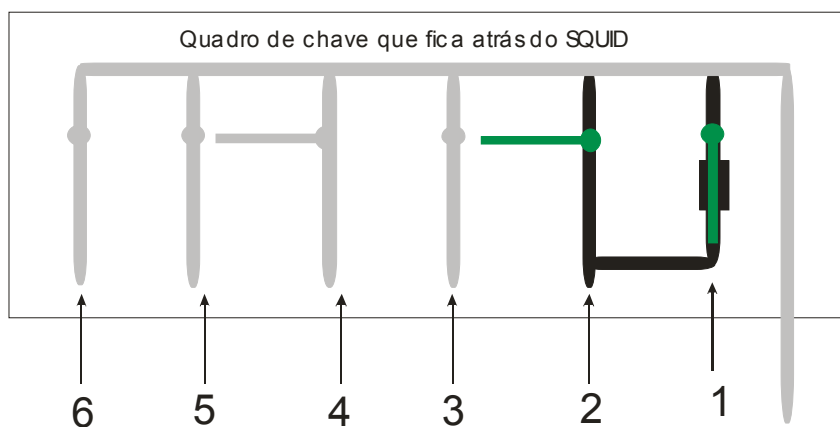


Figura 10: Esquema das válvulas do sistema de recuperação de gás Hélio.

4. CONCLUSÕES GERAIS

Neste primeiro semestre de iniciação científica pude aprender sobre os conceitos básicos das propriedades magnéticas dos materiais, conhecer melhor o funcionamento e as principais áreas de pesquisa do LMBT. Acompanhei medidas de outros pesquisadores no SQUID, aprendi a trocar as cabeças de medição do SQUID, e a transferir Hélio. Pude também participar de alguns seminários de defesa de Tese, alguns seminários relacionados

ao Ano Mundial de Física, de alguns cursos na área de Física Médica e de reuniões onde se foram discutidas aplicações de nanopartículas na área médica.

Foi possível também entrar numa área mais prática, onde ajudei na construção de um termopar e uma adaptação de uma vareta para o SQUID que mede a resistividade.

5. PERSPECTIVAS

Inicialmente vamos concluir a fabricação da vareta do SQUID para medida de resistividade e serão feitos testes para garantir sua eficácia. Será finalizado o termopar e serão feitos os devidos testes. Quando concluirmos esse projeto, os equipamentos estarão a disposição dos pesquisadores e convidados do LMBT.

Existe a possibilidade de iniciar um projeto no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), onde farei amostras que mais tarde poderão ser estudadas por mim ou por outros pesquisadores. Continuarei a pesquisa com amostras de monocamadas magnéticas que era feita por outro pesquisador do LMBT.

Planejo continuar os estudos sobre sistemas nanocristalinos, procurando interpretar os resultados obtidos das amostras de nanopartículas de óxido de ferro e/ou outros materiais.

6. REFERÊNCIAS

- [1] J. Frenkel and J. Dorfman, *Nature* **126**, 274 (1930).
- [2] *Science and Technology of Nanostructured Magnetic Materials*, editado por G.C. Hadjipanayis e G.A. Prinz, **259** of NATO Advanced Study Institute, Series B: Physics (Plenum Press, New York, 1991).
- [3] *Magnetic Properties of Fine Particles*, editado por J.L. Dormann and D. Fiorani, (North-Holland, Amsterdam, 1992).
- [4] Eletromagnetismo, www.ufsm.br/gef/Eletro.htm
- [5] D.Halliday, R. Resnick, K. Krane, *Física 3*, 4ª edição.

- [6] Sears, Zemansky, *Física Eletricidade, Magnetismo e tópicos de Física Moderna*, **3**, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.
- [7] C.P. Bean and J.D. Livingston, *J. Appl. Phys.* **30**, 120 (1959).
- [8] X. Batlle and A. Labarta, *J. Appl. Phys.* **35**, 15 (2002).
- [9] M. Knobel, *Rev. Bras. Ens. Fis.*, **22**, 3 (2000).
- [10] Y.D. Zhang, J.I. Budnick, W.A. Hines, C.L. Chien and J.Q. Xiao, *J. Appl. Phys.* **72**, 2053 (1998).
- [11] T.M. Oliveira ("*Picos de magnetização em supercondutores do tipo II*").