

Leida Gomes Abraçado

Caracterização de material magnético em formigas
Solenopsis interrupta: magnetometria SQUID e
Ressonância Ferromagnética

Tese de Doutorado

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Rio de Janeiro

Novembro de 2006

Quase

Ainda pior que a convicção do não e a incerteza do talvez é a
desilusão de um quase.

É o quase que me incomoda, que me entristece, que me mata
trazendo tudo que poderia ter sido e não foi.

Quem quase ganhou ainda joga, quem quase passou ainda estuda,
quem quase morreu está vivo, quem quase amou não amou.

Basta pensar nas oportunidades que escaparam pelos dedos, nas
chances que se perdem por medo, nas idéias que nunca sairão do papel por
essa maldita mania de viver no outono. Pergunto-me, às vezes, o que nos
leva a escolher uma vida morna; ou melhor não me pergunto, contesto. A
resposta eu sei de cór, está estampada na distância e frieza dos sorrisos, na
frouxidão dos abraços, na indiferença dos "Bom dia", quase que sussurrados.
Sobra covardia e falta coragem até pra ser feliz. A paixão queima, o amor
enlouquece, o desejo trai. Talvez esses fossem bons motivos para
decidir entre a alegria e a dor, sentir o nada, mas não são. Se a virtude
estivesse mesmo no meio termo, o mar não teria ondas, os dias seriam nublados
e o arco-íris em tons de cinza. O nada não ilumina, não inspira, não
aflige nem acalma, apenas amplia o vazio que cada um traz dentro de si. Não é
que fé mova montanhas, nem que todas as estrelas estejam ao alcance; para
as coisas que não podem ser mudadas resta-nos somente paciência porém,
preferir a derrota prévia à dúvida da vitória é desperdiçar a oportunidade de merecer.
Pros erros há perdão; pros fracassos, chance; pros amores
impossíveis, tempo. De nada adianta cercar um coração vazio ou economizar alma.
Um romance cujo fim é instantâneo ou indolor não é romance. Não deixe
que a saudade sufoque, que a rotina acomode, que o medo impeça de tentar.
Desconfie do destino e acredite em você. Gaste mais horas
realizando que sonhando, fazendo que planejando, vivendo que esperando porque,
embora quem quase morre esteja vivo, quem quase vive já morreu.

(Autoria atribuída a *Luís Fernando Veríssimo*, mas que ele mesmo diz ser de *Sarah Westphal Batista da Silva*, em sua coluna do dia 31 de março de 2005 do jornal *O Globo*)

Dedicatória

**Aos meus pais:
Paulo Renato Abraçado e
Leticia Gomes Abraçado**

Agradecimentos:

- Eliane Wajnberg e Darci M. de Souza Esquivel pela orientação e paciência a mim dedicadas neste trabalho.
- Aos doutores Geraldo R. Cernicchiaro, Henrique Lins de Barros, Odivaldo Cambraia Alves e Daniel Acosta Avalos, pelo trabalho em grupo.
- A curadora de coleção Entomológica do Museu Paraense Emílio Goeldi, Ana Y. Harada, pela identificação das amostras utilizadas nesta tese.
- A Roberto Eizemberg dos Santos pelas fotos apresentadas neste trabalho.
- A Leandro Talione Sabagh pela ajuda com a manutenção do ninho de formigas utilizado neste trabalho.
- A Alfonso Fernandez D'Ávila pela ajuda nas medidas da terra do formigueiro.
- A Michael Winklhofer, Nikolai Petersen e Alfonso Fernandez D'Ávila pelo trabalho de colaboração na Universidade de Munique.
- A Shaun D. Cain, Dennis Willows, James A. Murray e Natika Bock pelo curso e trabalho de colaboração na Universidade de Washington.
- Ao doutor Alberto Passos Guimarães por todo apoio e atenção.
- A João Carlos Costa dos Anjos, Myriam S. Coutinho, José de Almeida Ricardo, a CFC e a todo apoio e estrutura oferecidos pelo Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.
- À amiga em especial: Patrícia Granzotto Antunes.
- À minha família: Renata, Rita Liliam, Karine, e Rafael.
- Ao CNPq pela bolsa concedida.

ÍNDICE

Resumo	VIII
Abstract	X
Lista de figuras	XII
Lista de tabelas	XXI
Introdução	23

Capítulo 1: Formigas, Orientação e Magnetorecepção

1.1 Formigas	25
1.2 Orientação	28
1.3 Magnetorecepção	30

Capítulo 2: Magnetismo, SQUID e Ressonância Magnética

2.1 Magnetismo	34
2.2 SQUID	37
2.3 Curvas ZFC-FC	40
2.4 Histereses e seus parâmetros	42
2.5 Anisotropia magnética	45
2.6 Ressonância Magnética	47
2.7 Ressonância ferromagnética	49
2.8 Variação angular do campo de ressonância	53
2.9 RFM e SQUID em insetos sociais	58

Capítulo 3: Materiais e métodos

3.1 Formigas	60
3.2 Preparação das amostras	62
3.3 Porta-amostra	62
3.4 Medidas de FMR	64
3.5 Simulação dos espectros de FMR	66
3.6 Medidas de SQUID	68
3.7 Ajuste das histereses de SQUID	69

Capítulo 4: Conservação e efeitos de dieta – Uma possível contribuição para elaboração de protocolos para utilização de técnicas físicas nas medidas de materiais magnéticos presentes em formigas *Solenopsis*.

4.1 Introdução	72
4.2 Conservação de preparação das amostras	74
4.3 Efeitos de dieta (amostras em tampão)	77
4.4 Medidas estatísticas (individualidade)	80
4.5 Sazonalidade	84

Capítulo 5: Resultados

5.1 Magnetometria SQUID	85
5.1.1 Curvas ZFC-FC	85
5.1.2 Curvas de histerese	88
5.2 Ressonância Ferromagnética (RFM)	104
5.2.1 Variação Térmica	104
5.2.2 Variação Angular	115

Capítulo 6: Discussões e conclusões	135
--	------------

Apêndice A -Espectros da variação angular de CAB não mostrados no capítulo 5 .	142
---	------------

Apêndice B: Terra do Formigueiro

B.1 Medidas de SQUID	147
B.1.1 Curvas ZFC-FC	147
B.1.2 Curvas de Histerese a temperatura ambiente	150
B.2 Medidas de RFM - Espectros a temperatura ambiente	152

Apêndice C - Ajustes da variação angular de CAB não mostrados no capítulo 5

C.1 PER ZFC	153
C.2 PER FC	156
C.3 PAR ZFC	160
C.4 PAR FC	165
Referências	170

Resumo

As técnicas de ressonância ferromagnética (RFM) e magnetometria SQUID foram utilizadas para estudar o material magnético na cabeça (com e sem antenas), no tórax e no abdômen de formigas *Solenopsis interrupta*. Foram feitas medidas de variação térmica em ambas as técnicas, além de variações angulares (RFM) a 10, 80, 100, 150 e 296 K para a amostra de cabeça com antenas. Para amostras de tórax e abdômen foram feitas medidas a temperatura ambiente (TA).

Foi evidenciada a sazonalidade na quantidade de material magnético nas partes. A análise de amostras, com 20 partes, mostrou que os resultados são estatisticamente válidos, e confirma a presença de partículas tanto na cabeça como nas antenas, com uma distribuição de tamanhos diferente nas duas partes. A partir das variações térmicas de J_R e H_C foram sugeridos diâmetros de (15 ± 1) nm e (26 ± 2) nm para as partículas da cabeça com antenas. Enquanto o par de parâmetros J_R/J_S e H_C sugerem partículas na região de mistura de monodomínio cúbico e superparamagnético.

Nos espectros de RFM de cabeça com antenas foi observada uma linha estreita ($\Delta H \sim 14$ Oe) em $g=2$, correlacionada aos radicais livres resultantes de processos biológicos. Uma linha em $g=2.066$, foi associada aquela do radical que aparece na formação do radical do centro da ferritina a partir de Fe^{+2} e oxigênio na apo-ferritina, sendo fortemente sugerido como um co-produto neste processo. Mais duas componentes com larguras maiores que 500 Oe são observadas, a primeira em torno de $g=2$ (CA) e a segunda (CB), na região de $g=4.3$, a temperatura ambiente, caracterizada pela linha de base não nula a campos baixos e confirmada pelos ajustes dos espectros mostrados posteriormente. A componente CA foi relacionada a nanopartículas esféricas isoladas de magnetita e, a CB, a partículas grandes ou agregados destas partículas, com uma contribuição de um campo de desmagnetização.

A temperatura de ordenamento (T_{or}) é observada para CA a (100 ± 20) K em todas as condições, o valor estimado para a constante de anisotropia magnética K e para g a TA estão em

bom acordo com os encontrados para a magnetita, dando suporte a ser este o material magnético na cabeça com antenas da formiga *S. interrupta*.

Este trabalho mostra que o material magnético na cabeça com antenas da formiga *Solenopsis interrupta* está organizado. É a primeira evidência de material magnético biomineralizado em uma parte do corpo onde não se encontra material magnético ingerido.

Para a componente CA, em qualquer temperatura e condição, as curvas de variação angular apresentam um período de $180^\circ \pm 10^\circ$. Acima de 100 K um segundo máximo local é observado nas curvas de $H_R(\theta)$ com o mesmo período de $180^\circ \pm 10^\circ$, e deslocado de $90^\circ \pm 10^\circ$ em relação ao máximo absoluto, indicando uma estrutura complexa, exigindo uma análise com aproximação de segunda ordem apoiada em dados experimentais complementares que permitirão a determinação da orientação do material em relação ao eixo do corpo da formiga.

Abstract

Ferromagnetic resonance (FMR) and SQUID magnetometry have been used to study the magnetic material in the head (with and without antenna), thorax and abdomen of *Solenopsis interrupta* ants. Temperature dependence of both techniques for the sample of head with antennas, and FMR angular dependence at 10, 80, 100, 150 and 296 K were performed. Thorax and abdomen have been measured at room temperature (RT).

The magnetic material amount in the body parts of *S. interrupta* presented sazonality. The analysis of samples with 20 parts showed that they are statistically valid and confirmed the particle presence in head and in antenna, with a size distribution in both parts. The temperature dependence of J_R e H_C suggest particles diameters of (15 ± 1) nm and (26 ± 2) nm in the head with antennae. While the J_R/J_S and H_C parameters suggest particles in the cubic singledomain and superparamagnetic mixture region.

The head with antenna spectra present a narrow line ($\Delta H \sim 14$ Oe) in $g=2$, correlated to free radicals of biological processes. A line in $g=2.066$, was associated to a radical that was strongly suggested as a co-product in the formation of the ferritin core when developed from Fe^{+2} and oxygen in apo-ferritin. Two other large components ($\Delta H > 500$ Oe) are observed, one around $g=2$ (CA) and the second (CB), in the $g=4.3$ region at room temperature. The component CA was associated to spherical isolated nanopartículas of magnetite and the CB to a linear chain or an ellipsoidal particle with a demagnetization contribution.

The ordering temperature, T_{or} , observed for CA component at (100 ± 20) K in all the conditions, the estimated magnetic anisotropy constant K and g -values at RT are in good agreement with magnetite, supporting magnetite as the main magnetic particle constituent in the *S. interrupta* head with antenna.

This work shows that head with antenna of *S. interrupta* ants presents organized magnetic material. It is the first evidence of biomineralized magnetic material in this body part without ingested magnetic material.

The curves of angular dependence of the component CA present a period of $180^\circ \pm 10^\circ$ at any temperature and condition. Above 100 K, another local maximum is observed in the $H_R(\theta)$

curves with the same of $180^\circ \pm 10^\circ$ period, and shifted of $90^\circ \pm 10^\circ$ from the absolute maximum, indicating a complex structure. Further analyses considering a second order anisotropy approximation supported by complementary experimental data are necessary to obtain the orientation of the magnetic material relative to this ant long body axis.

Lista de figuras:

Capítulo 1

Figura 1.1: Fases do desenvolvimento de uma formiga, onde a fêmea representa a rainha antes do voo nupcial.

Figura 1.2: Morfologia externa de uma formiga do gênero *Solenopsis*.

Figura 1.3: Morfologia interna de uma formiga.

Capítulo 2

Figura 2.1: Ligação tetraédrica e octaédrica na magnetita, onde estão indicados os íons metálicos e os ânions oxigênio O^{2-} (por círculos maiores). As setas indicam as orientações magnéticas de cada íon (para a esquerda representam os íons Fe^{3+} e para a direita Fe^{2+}) dos sítios A e B.

Figura 2.2: Domínios magnéticos para paralelepípedos retangulares de magnetita. As linhas sólidas representam os limites entre os tamanhos de cristal MTD, MD e SP, com os tamanhos e formas de magnetitas biogênicas. As linhas tracejadas são regiões onde o momento magnético é constante com $\gamma = \mu B/kT$ [51].

Figura 2.3: Corrente do SQUID em função do fluxo magnético.

Figura 2.4: O SQUID consiste em um anel supercondutor interrompido por uma ou duas junções Josephson. Sua corrente crítica I_c é periódica em função do fluxo com um período de $h/2e$ ($\phi_0 = 2 \times 10^{-15}$ Wb).

Figura 2.5: Diagrama de um SQUID DC.

Figura 2.6: Esquema do gradiômetro e o sinal obtido no Transformador de Fluxo.

Figura 2.7: Curva de histerese com seus principais parâmetros: J_s , H_c , H_{cr} , J_r e χ_i .

figura 2.8: Dependência com a temperatura da constante de anisotropia K_1 na região de transição a baixa temperatura [66].

Figura 2.9: Dependência com a temperatura das constantes de anisotropia K_1 e K_2 da magnetita [66].

Figura 2.10: Componentes principais de um espectrômetro convencional.

Figura 2.11: Ângulos obtidos a partir da variação angular de H_R onde XYZ (preto) é o eixo da amostra, X'Y'Z' (vermelho) é o eixo de cristalino e (azul) projeções do eixo cristalino no plano de giro, α e δ são as inclinações entre eixo cristalino e eixo da amostra, ψ é o ângulo de giro, e γ e γ' são os ângulos iniciais no plano de giro (fases adicionadas ao ângulo de giro).

Capítulo 3

Figura 3.1: Formiga *Solenopsis interrupta* coletada em Citrolândia. Foto tirada por Roberto Eizemberg dos Santos.

Figura 3.2: Sistema de forrageamento (Fotos de R. Eizemberg dos Santos).

Figura 3.3: (a) CAB com eixo do corpo perpendicular ao campo magnético, orientação PER. (b) Eixo do corpo da formiga.

Figura 3.4: Espectro do porta-amostra de teflon e da amostra de CAB a temperatura ambiente, medida com orientação PER.

Figura 3.5: Parâmetros dos ajustes das derivadas das curvas gaussiana e lorentziana.

Figura 3.6: Ajustes com 2 e 3 componentes para as amostras de CAB (a) temperatura ambiente 297 K e (b) 4,5 K. Linha Ajuste obtida pela soma das componentes de campo alto, CA, campo baixo, CB, e componente em $g=2,066$, bi-radical.

Figura 3.7: Histerese a 300 K da amostra fresca de ABD. (a) Original (linha tracejada é a contribuição paramagnética) e (b) subtraída a componente paramagnética.

Figura 3.8: Histerese a 300 K de CAB após 2,5 meses no formigueiro do laboratório em dieta e em tampão. (a) Original (linha tracejada é a contribuição paramagnética) e (b) subtraída a componente diamagnética.

Figura 3.9: Variação térmica de χ_{ap} para a amostra conservada de CAB.

Capítulo 4

Figura 4.1: (a) Curvas de histerese de uma amostra fresca de CAB, com orientação PAR, a temperatura ambiente, um dia e 45 dias após a preparação da amostra, e (b) ampliação da região de campos baixos.

Figura 4.2: Espectros de (a) CAB e (b) TOR de *S. substituta*, a temperatura ambiente, obtidos em 09/12/1997 (1 mês depois) e 10/10/1998 (11 meses depois), coletadas em Fernando de Noronha em 06/11/1997 e conservadas na geladeira em álcool 70%.

Figura 4.3: Espectros normalizados de um indivíduo inteiro e da soma dos espectros das partes de formigas *Solenopsis interrupta*.

Figura 4.4: Espectros de RFM das partes da formiga, a temperatura ambiente, mantidas no formigueiro do laboratório 12 dias e fresca e após 2,5 meses em tampão. (a) CAB, (b) ABD e (c) TOR.

Figura 4.5: Histereses a temperatura ambiente das partes da formiga mantidas no formigueiro do laboratório (a) após 12 dias e frescas, e (b) após 2,5 meses e em tampão.

Figura 4.6: Histogramas do percentual de material magnético em cada parte do corpo da formiga *S. interrupta*.

Figura 4.7: Espectros das partes da medida estatística: (a) ANT; (b) CABsa; (c) ABD e (d) TOR.

Figura 4.8: Variação sazonal da quantidade de material magnético das partes do corpo da formiga *S. interrupta*.

Capítulo 5

Figura 5.1: Curvas ZFC-FC a 100 Oe de (a) CAB (barra de erro $\cong 7.0 \times 10^{-8}$ emu) e (b) CABsa. As linhas contínuas são guias para os olhos.

Figura 5.2: Curvas da remanência induzida (REM) obtidas pela subtração das curvas FC-ZFC de (a) CAB e (b) CABsa. A linha contínua é guia para os olhos.

Figura 5.3: Distribuições das temperaturas de bloqueio obtidas a partir da derivada da subtração (FC-ZFC) de (a) CAB e (b) CABsa. A linha cheia é guia para os olhos.

Figura 5.4: (a) Curvas de histerese das partes da formiga *Solenopsis interrupta* a 300 K, e (b) Ampliação da região de campo baixo.

Figura 5.5: (a) J_R / J_S versus H_C das partes do corpo da formiga (tabela 5.2) no diagrama de Tauxe [64] e (b) Ampliação da região dos valores das partes do corpo da formiga.

Figura 5.6: Curvas de histerese das partes da formiga *Solenopsis interrupta* em tampão cacodilato a 5 K.

Figura 5.7: (a) Histereses de CAB nas temperaturas de 30 K e 130 K, sem a componente diamagnética, e (b) ampliação da região a campos baixos.

Figura 5.8: (a) Dependência com a temperatura da magnetização remanente (J_R) de CAB, e (b) Distribuição de T_B obtida pela derivada de J_R . A linha contínua é guia para os olhos.

Figura 5.9: Variação térmica do campo coercivo (H_C) de CAB. A linha contínua é um guia para os olhos.

Figura 5.10: Variação térmica do campo coercivo (H_C) de CAB, as linhas são ajustes de H_C com a equação 2.6, para $k=0,5$ e $k=0,77$.

Figura 5.11: Variação térmica da magnetização de saturação (J_S) de CAB. A linha contínua é uma guia para os olhos.

Figura 5.12: (a) Variações térmicas do campo coercivo (H_C) de CAB e de partículas de magnetita de 37, 100 e 220 nm [87]. As linhas contínuas são guias para os olhos, e (b) ampliação de H_C de CAB.

Figura 5.13: Variação térmica da razão J_R/J_S de CAB e de partículas de magnetita de 37, 100 e 220 nm [87]. As linhas contínuas são guias para os olhos.

Figura 5.14: (a) Curvas de histerese de CAB e ABD a 5 K, e (b) ampliação da região a campos baixos.

Figura 5.16: (a) Curvas de histerese de CABsa nas orientações PAR e PER medidas a 5 K, e (b) Histerese normalizada para J_S , ampliação da região a campos baixos.

Figura 5.17: Variação térmica dos espectros de RPE de CAB nas orientações: (a) PER ZFC, (b) PAR ZFC, (c) PER FC e (d) PAR FC.

Figura 5.18: Espectros da amostra de CAB, na condição ZFC, e nas orientações PAR e PER.

Figura 5.19: Variações térmicas dos campos de ressonância das componentes CA (quadrados) e CB (círculos) de CAB nas orientações PAR (símbolo vazio) e PER (símbolo cheio), nas condições (a) ZFC e (b) FC.

Figura 5.20: Variações térmicas dos campos de anisotropia das componentes CA (quadrados) e CB (círculos) de CAB nas orientações PAR (símbolo vazio) e PER (símbolo cheio), nas condições (a) ZFC e (b) FC.

Figura 5.21: Variações térmicas das larguras de linha das componentes CA (quadrados) e CB (círculos) de CAB nas orientações PAR (símbolo vazio) e PER (símbolo cheio), nas condições (a) ZFC e (b) FC.

Figura 5.22: Variações térmicas das áreas do espectro de absorção das componentes CA (quadrados) e CB (círculos) obtidas dos ajustes dos espectros da amostra de CAB nas orientações PAR (símbolo vazio) e PER (símbolo cheio), nas condições (a) CA ZFC, (b) CB ZFC, (c) CA FC e (d) CB FC.

Figure 5.23: Parâmetros magnéticos normalizados (J_S e área do espectro de RFM) em função da temperatura.

Figura 5.24: Variações angulares de CAB nas temperaturas de 10, 80 e 296 K, na orientação PER e na condição ZFC.

Figura 5.25: Variações angulares de CAB nas temperaturas de 10 e 296 K, na orientação PER e na condição FC.

Figura 5.26: Variações angulares de CAB nas temperaturas de 10 e 296 K, na orientação PAR e na condição ZFC.

Figura 5.27: Variações angulares de CAB nas temperaturas de 10 e 150 K, na orientação PAR e na condição FC.

Figura 5.28: Variações angulares dos campos de ressonância da componente CA dos ajustes dos espectros de CAB nas orientações PAR (símbolos vazios) e PER (símbolos cheios), nas condições (a) ZFC e (b) FC a 10 K.

Figura 5.29: Variações angulares dos campos de ressonância da componente CA dos ajustes dos espectros de CAB nas orientações PAR (símbolos vazios) e PER (símbolos cheios), nas condições (a) ZFC e (b) FC a 80 K.

Figura 5.30: Variações angulares dos campos de ressonância da componente CA dos ajustes dos espectros de CAB na orientação PAR, nas condições (a) ZFC e (b) FC, medidos a 100 K.

Figura 5.31: Variações angulares dos campos de ressonância da componente CA dos ajustes dos espectros de CAB nas orientações PAR (símbolos vazios) e PER (símbolos cheios), nas condições (a) ZFC e (b) FC a 150 K.

Figura 5.32: Variações angulares dos campos de ressonância da componente CA dos ajustes dos espectros de CAB nas orientações PAR (símbolos vazios) e PER (símbolos cheios), nas condições (a) ZFC e (b) FC a temperatura ambiente.

Figura 5.33: Variações angulares dos campos de ressonância da componente CB dos ajustes dos espectros de CAB orientações PAR (símbolos vazios) e PER (símbolos cheios), nas condições (a) ZFC e (b) FC a 10 K.

Figura 5.34: Variações angulares dos campos de ressonância da componente CB dos ajustes dos espectros de CAB nas orientações PAR (símbolos vazios) e PER (símbolos cheios), nas condições (a) ZFC e (b) FC a 80 K.

Figura 5.35: Variações angulares dos campos de ressonância da componente CB dos ajustes dos espectros de CAB na orientação PAR, nas condições (a) ZFC e (b) FC, medidos a 100 K.

Figura 5.36: Variações angulares dos campos de ressonância da componente CB dos ajustes dos espectros de CAB nas orientações PAR (símbolos vazios) e PER (símbolos cheios), nas condições (a) ZFC e (b) FC a 150 K.

Figura 5.37: Variações angulares dos campos de ressonância da componente CB dos ajustes dos espectros de CAB nas orientações PAR (símbolos vazios) e PER (símbolos cheios), nas condições (a) ZFC e (b) FC a temperatura ambiente.

Figura 5.37: Ajustes da dependência angular de H_R para (a) CA e (b) CB na orientação PER ZFC a 296K.

Figura 5.38: Variação angular de ABD a temperatura ambiente, na orientação PER e na condição ZFC.

Figura 5.39: Variação angular de TOR a temperatura ambiente, na orientação PER e na condição ZFC.

Capítulo 6

Figura 6.1: J_R / J_S versus H_C , diagrama de Tauxe [64] modificado (vide texto) e com dados de magnetita [60,87,88].

Figura 6.2: J_R / J_S para partículas de magnetita de 37, 100 e 220 nm [88] e 4, 11, 51 e 150 nm [87].

Figura 6.3: H_C para partículas de magnetita de 37, 100 e 220 nm [88] e 4, 11, 51 e 150 nm [87].

Apêndice A

Figura A.1: Variações angulares de CAB a 150 K na orientação PER e na condição ZFC.

Figura A.2: Variações angulares de CAB a 80 e 150 K na orientação PER e na condição FC.

Figura A.3: Variações angulares de CAB a 80 e 150 K, na orientação PAR e na condição ZFC.

Figura A.4: Variações angulares de CAB a 80 e 296 K, na orientação PAR e na condição FC.

Figura A.5: Variações angulares de CAB a 100 K, na orientação PAR e nas condições (a) ZFC e (b) FC.

Apêndice B

Figura B.1: Curvas ZFC-FC para amostras de terra do formigueiro. As linhas cheias são guias para os olhos.

Figura B.2: Curvas de REM (FC-ZFC) da do formigueiro. As linhas cheias são guias para os olhos.

Figura B.3: Distribuições das temperaturas de bloqueio obtidas a partir da derivada de FC-ZFC da terra do formigueiro. As linhas cheias são os ajustes com a soma de duas distribuições log-normal [50,54,110].

Figura B.4: Curvas ZFC e FC de terra do formigueiro.

Figura B.5: (a) Curva de histerese a temperatura ambiente de terra do formigueiro e (b) ampliação da região de campo baixo.

Figura B.6: Espectros de RFM a temperatura ambiente de três amostras de terra do formigueiro.

Apêndice C

Figura C.1: Ajuste da variação angular das componentes (a) CA e (b) CB de CAB a 150 K, PER ZFC.

Figura C.2: Ajuste da variação angular das componentes (a) CA e (b) CB de CAB a 80 K, PER ZFC.

Figura C.3: Ajuste da variação angular das componentes (a) CA e (b) CB de CAB a 10 K, PER ZFC.

Figura C.4: Ajuste da variação angular das componentes (a) CA e (b) CB de CAB a temperatura ambiente, PER FC.

Figura C.5: Ajuste da variação angular das componentes (a) CA e (b) CB de CAB a 150 K, PER FC.

Figura C.6: Ajuste da variação angular das componentes (a) CA e (b) CB de CAB a 80 K, PER FC.

Figura C.7: Ajuste da variação angular das componentes (a) CA e (b) CB de CAB a 10 K, PER FC.

Figura C.8: Ajuste da variação angular das componentes (a) CA e (b) CB de CAB a temperatura ambiente, PAR ZFC.

Figura C.9: Ajuste da variação angular das componentes (a) CA e (b) CB de CAB a 150 K, PAR ZFC.

Figura C.10: Ajuste da variação angular das componentes (a) CA e (b) CB de CAB a 100 K, PAR ZFC.

Figura C.11: Ajuste da variação angular das componentes (a) CA e (b) CB de CAB a 80 K, PAR ZFC.

Figura C.12: Ajuste da variação angular das componentes (a) CA e (b) CB de CAB a 10 K, PAR ZFC.

Figura C.13: Ajuste da variação angular das componentes (a) CA e (b) CB de CAB a temperatura ambiente, PAR FC.

Figura C.14: Ajuste da variação angular das componentes (a) CA e (b) CB de CAB a 150 K, PAR FC.

Figura C.15: Ajuste da variação angular das componentes (a) CA e (b) CB de CAB a 100 K, PAR FC.

Figura C.16: Ajuste da variação angular das componentes (a) CA e (b) CB de CAB a 80 K, PAR FC.

Figura C.17: Ajuste da variação angular das componentes (a) CA e (b) CB de CAB a 10 K, PAR FC.

Lista de tabelas:

Capítulo 1

Não tem tabelas.

Capítulo 2

Tabela 2.1: Propriedades características da magnetita maciça [48].

Capítulo 3

Não tem tabelas.

Capítulo 4

Tabela 4.1: Parâmetros de medidas de RFM a temperatura ambiente, e de histereses para as partes da formiga *Solenopsis interrupta* frescas com 12 dias de dieta e em tampão depois de 2,5 meses de dieta no formigueiro do laboratório.

Capítulo 5

Tabela 5.1: Parâmetros obtidos da histerese das partes da formiga em tampão cacodilato a 300 K.

Tabela 5.2: Parâmetros obtidos das histereses das partes da formiga *Solenopsis interrupta* em tampão cacodilato a 5 K.

Tabela 5.4: Parâmetros da variação térmica das histereses de CAB.

Tabela 5.6: Valores de $H_{C,0}$ e T_B obtidos do ajuste linear do campo coercivo em relação a $T^{0,5}$ e $T^{0,77}$, onde R é o coeficiente de correlação [58].

Tabela 5.7: Parâmetros das histereses das partes do corpo das formigas do grupo 2 a 5 K.

Tabela 5.8: Parâmetros da variação térmica das histereses de CABsa, PAR e PER.

Tabela 5.9: Parâmetros da variação térmica das histereses de ABD PAR.

Tabela 5.10: Estimativa dos campos de desmagnetização, considerando estruturas prolata e oblata de magnetita e maguemita, segundo as equações 2.15, 2.16 e 2.17 do capítulo 2.

Tabela 5.11: Parâmetros do ajuste da dependência angular de H_R da linha CA, nas orientações PER e PAR, na condição ZFC.

Tabela 5.12: Parâmetros do ajuste da dependência angular de H_R da linha CB, nas orientações PER e PAR, na condição ZFC.

Tabela 5.13: Parâmetros do ajuste da dependência angular de H_R da linha CA, nas orientações PER e PAR, na condição FC.

Tabela 5.14: Parâmetros do ajuste da dependência angular de H_R da linha CB, nas orientações PER e PAR, na condição FC.

Capítulo 6

Não tem tabelas.

Apêndice A

Não tem tabelas.

Apêndice B

Tabela B.1: Parâmetros do ajuste com duas distribuições log-normal [50,54,110].

Tabela B.2: Parâmetros das curvas de histerese da terra do formigueiro.

Apêndice C

Não tem tabelas.

Capítulo 1: Formigas, Orientação e Magnetorecepção

1.1 Formigas:

As formigas são consideradas os animais dominantes na maioria dos ecossistemas terrestres. Na Amazônia Central, por exemplo, constituem cerca de 15% da biomassa animal [18]. Em termos quantitativos, nenhum outro grupo animal superou estes parâmetros. Devido a sua importância ecológica, alta diversidade, dominância numérica, uma base razoável de conhecimento taxonômico, facilidade de coleta e sensibilidade a mudanças ambientais, a família Formicidae pode ser utilizada como modelo em estudos de biodiversidade [19]. Estudos ecológicos utilizaram comunidades de formigas como indicadores da condição do ambiente [20,21].

Formigas podem ser encontradas em toda parte do mundo, exceto próximo ao Pólo Norte e ao Pólo Sul [22]. Existem aproximadamente 10000 espécies de formigas identificadas no mundo e grande parte destas espécies encontra-se no Brasil, devido ao clima tropical e às florestas.

O termo eussocial é conferido às formigas devido a características como: cuidado cooperativo com a prole, divisão de trabalho (castas reprodutiva: rainhas e machos e castas estéreis: operárias) e sobreposição de gerações. A existência de castas (hierarquia social), a trofalaxia (troca de material líquido entre os membros de uma colônia, sendo um mecanismo de regulação social), o uso de trilhas químicas (feromônio), feromônios de inibição de castas, cheiro da colônia (relacionado com a territorialidade), canibalismo casta de operárias femininas, etc são comportamentos e adaptações decorrentes da vida social característicos de formigas [23]. Algumas colônias podem ter apenas dezenas de formigas enquanto outras podem ter centenas ou até milhares. As operárias são formigas fêmeas que normalmente não se acasalam nem põem ovos, sendo maioria numa colônia, e têm diferentes funções de acordo com as idades: cuidar das fases embrionárias (ovos e pupas) e das rainhas, buscar alimento (formigas forrageiras). Formigas soldados, identificadas por mandíbulas grandes e fortes defendem a colônia. As formigas novas são a princípio claras, adquirindo aos poucos a cor da

formiga adulta [23]. As fases do desenvolvimento de uma formiga estão ilustradas na figura 1.1.

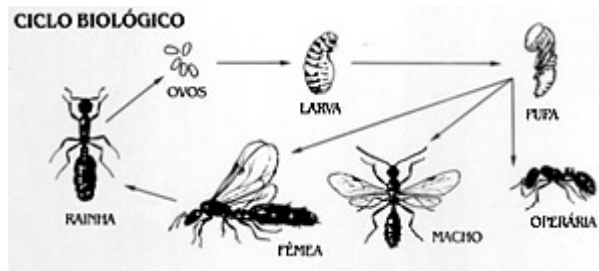


Figura 1.1: Fases do desenvolvimento de uma formiga, onde a fêmea representa a rainha antes do vôo nupcial.

O corpo de uma formiga (Figura 1.2) é coberto por uma cutícula fina e dura e dividido em 4 partes: cabeça; mesossoma (subdividido em: protorax, mesotorax, metatorax e propodeo – tórax); cintura ou pecíolo (segmentos do abdômen) e gaster (segmentos restantes do abdômen). Na cabeça visualiza-se um par de antenas (função olfativa-tátil) do tipo gesticulado, um par de olhos compostos e ocelos, quando presentes, e as peças bucais mastigadoras. A antena também pode ser usada como sensor mecânico [23]. No mesossoma, as patas são do tipo ambulatórias, com a presença de 2 pares de asas membranosas, somente nos reprodutores, podendo haver espinhos na região dorsal. O pecíolo pode apresentar 1 ou dois segmentos abdominais. Na região terminal do gaster existem aberturas tanto do tubo digestivo (ânus) como a genital. Todas as formigas apresentam um ferrão, que pode ser ou não funcional [23].

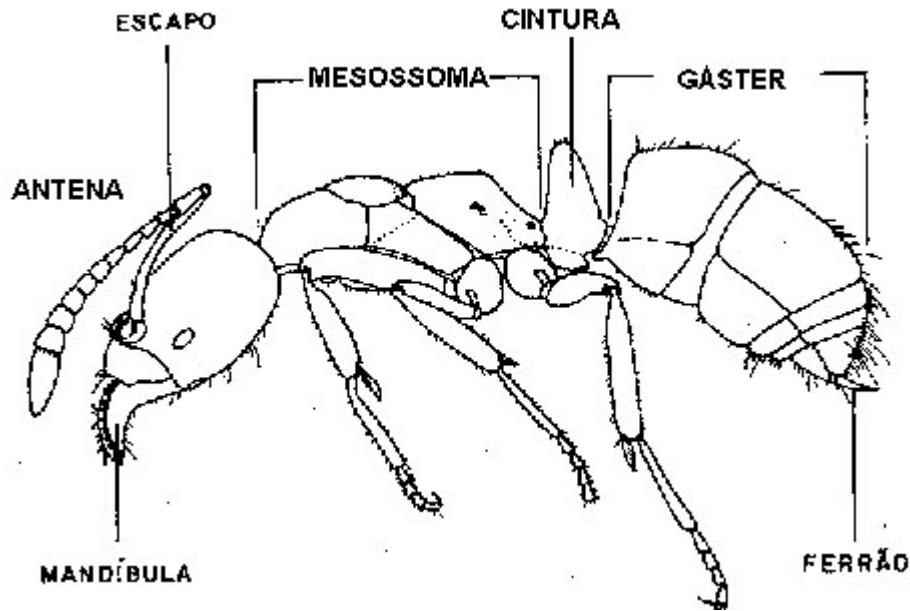


Figura 1.2: Morfologia externa de uma formiga do gênero *Solenopsis*, onde a cintura se refere ao pecíolo.

O sistema nervoso da formiga consiste de vários centros nervosos, ligados entre si por cordões nervosos que correm ao longo da parte ventral do corpo. O maior dos centros está situado na cabeça e constitui o encéfalo da formiga, que coordena e indiretamente controla as atividades da formiga. Os atos reflexos, como caminhar, são diretamente controlados por centros menores, localizados perto dos pontos de atuação [23]. O tórax contém centros nervosos e músculos que controlam os movimentos do inseto. A parte maior do abdômen contém um papo, usado para armazenar e transportar alimentos para outros membros do formigueiro, o estômago e o intestino, onde o alimento é digerido e absorvido (ver figura 1.3).

Ao se moverem de um lado para o outro, formigas que produzem feromônios tocam frequentemente o chão com a ponta do abdômen, deixando um rastro para as formigas que as seguem. Algumas delas têm órgãos que esguicham ou pulverizam um ácido para afugentar seus inimigos.

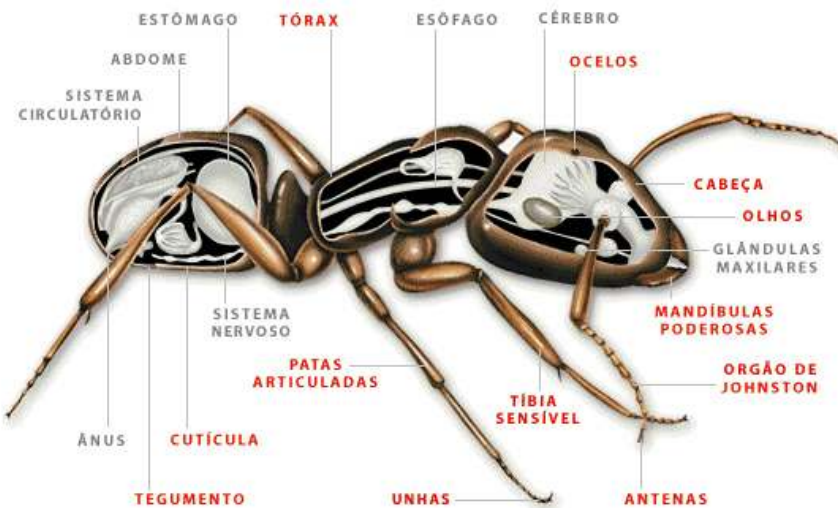


Figura 1.3: Morfologia interna de uma formiga.

A formiga estudada neste trabalho é do gênero *Solenopsis*, espécie *interrupta*. Formigas deste gênero são polimórficas (vários tamanhos e formas), possuem dois pecíolos e as operárias medem de 3 mm a 7 mm. Sua coloração varia do marrom avermelhado ao preto. A *Solenopsis* é facilmente encontrada no Brasil, onde é conhecida como formiga “lava-pé” ou “formiga de fogo”. Foram encontradas diferenças notáveis nas preferências de dieta de colônia para colônia, tanto em seu habitat natural quanto em laboratório [23] e seus ninhos são preferencialmente em locais abertos e com alta incidência de sol.

1.2 Orientação:

A percepção de sinais do meio pelos seres vivos tem levado ao desenvolvimento de diferentes mecanismos responsáveis pela sobrevivência das espécies ao longo do tempo, que contribuem para o processo de adaptação ao meio.

Grande parte das aves das zonas temperadas é migratória e estas, em sua maioria, recorrem à duração dos dias para conhecer a época do ano e a um vasto conjunto de sinais, astronômicos e físicos, para determinar direções nas migrações. Pombos-correios e abelhas têm a capacidade de avaliar direções e localizações quando afastados do pombal ou colméia mesmo quando não identificam o deslocamento percorrido. Borboletas Monarcas voam milhares de quilômetros do leste dos Estados Unidos até o México, onde passam o inverno. Nem um só indivíduo repete a viagem devido ao seu tempo de vida [2].

Formigas necessitam de um sistema de orientação, para a busca (ou caça) de alimento e retorno ao formigueiro, e algumas espécies para realizar migrações também. Apesar das diferenças entre espécie quanto ao processo de descobrir e transportar alimento para a colônia, o que elas têm em comum é que deixam o ninho e exploram a área ao redor, fazendo voltas de forma aleatória, até encontrar o alimento, quando então retornam ao ninho marcando uma trilha através de feromônios, característicos de cada colônia. Esta volta é feita numa trilha reta entre o lugar do alimento e a saída do ninho, independente das muitas voltas feitas ao acaso [23]. Estudos mostram que estes seres utilizam diversos mecanismos de orientação ao mesmo tempo, dentre eles: feromônio, luz ultravioleta do Sol, o campo geomagnético [2,9,12,24] e marcas familiares na paisagem [25,26]. A maioria das espécies de formigas encontra o caminho de entrada e saída do formigueiro através de feromônios e, neste caso, as antenas são utilizadas como elementos sensores que combinam o olfato ao paladar [23,27]. Muitas espécies de formigas podem perceber apenas se está claro ou escuro, embora possam ver a luz ultravioleta. Além disso, algumas espécies podem identificar as diferentes formas de plantas ou pedras.

As formigas da espécie *Odontomachus bauri* utilizam preferencialmente a orientação visual para deixar o formigueiro e procurar comida através de marcas familiares na paisagem e de marcas químicas no caminho (feromônios) [28]. Foi mostrado que um padrão de paisagem artificial colocado acima do plano onde estas se movem é muito mais efetivo do que marcas na paisagem no plano horizontal, ou mesmo que feromônios, porém, estes últimos podem servir para a localização da entrada do formigueiro. Formigas forrageiras recrutam companheiras do formigueiro para deixarem o ninho e trazerem comida, mas estes sinais não contêm informações direcionais, sendo provavelmente devido a feromônios.

A orientação pelo campo geomagnético, ou magnetorecepção, é ainda muito pouco conhecida em animais [5]. Estudos sobre este mecanismo de orientação em insetos sociais [10,12,24] são recentes, e mais pesquisas são necessárias para sua compreensão.

1.3 Magnetorecepção:

A influência do campo geomagnético em seres vivos e os mecanismos de orientação magnética começaram a ser estudados na década entre 1950 e 1960 [29-32]. Animais superiores, entre eles baleias [33], formigas [9,10,12]; abelhas [34]; cupins [35]; pombos [36]; lagostas [37]; etc. são influenciados pelo campo geomagnético, sendo que, em muitos deles foi encontrado material magnético produzido pelo próprio organismo [2].

A orientação magnética em seres vivos pode ser ativa ou passiva. A magnetotaxia é a orientação magnética passiva, que ocorre em organismos sem sistema nervoso, sendo uma resposta direta ao estímulo de um campo magnético. A primeira evidência desta influência foi verificada em bactérias magnetotáticas em 1975 [1]. Bactérias magnetotáticas têm uma ou mais cadeias de partículas de um óxido de ferro, magnetita [1] ou um sulfeto de ferro magnético [38] que funciona como uma agulha de bússola.

O mecanismo de magnetorecepção é o mecanismo de orientação ativa que ocorre em animais que possuem sistema nervoso. Este é um mecanismo mais sofisticado que envolve a detecção do campo por um sensor, a transdução do sinal para células nervosas que é levado até o cérebro. Até agora só existem algumas hipóteses ou modelos específicos para alguns tipos de animais [5,34,39].

Um das hipóteses é baseada na lei de Faraday de Indução magnética, onde se supõe que o organismo detecta uma diferença de potencial elétrico fraco, gerado na superfície do seu corpo ou nas fibras nervosas, resultantes de seu movimento através do campo geomagnético. Este potencial cresceria linearmente com o campo e a velocidade do animal.

O mecanismo de ressonância de íon paramétrico está baseado na hipótese do sensor ser um íon ligado a uma proteína. O campo geomagnético causaria vibrações deste íon dentro da cadeia protéica, que alterariam as ligações com o íon de cálcio e isto poderia afetar os terminais nervosos bioquímicos nos animais. Outro modelo baseia-se em reações de radicais livres alteradas por campos magnéticos. Nestes dois modelos o efeito de ressonância em nível atômico ou molecular é induzido pela combinação de campos magnéticos estáticos e oscilantes [2,40].

Outra hipótese é a ferromagnética, baseada na presença de partículas magnéticas como sensores de campo, e sustentada pela descoberta de magnetita em várias espécies de animais desde insetos [6,7] até seres humanos [8]. Em abelhas da espécie *Apis mellifera* nanopartículas magnéticas, com diâmetros na faixa de 30-35 nm, estimados a partir de medidas de magnetização

induzida, foram assumidos como envolvidos na detecção de campo magnéticos devido a sua estabilidade [6]. Mais tarde, material eletronicamente denso foi encontrado no segundo gânglio abdominal desta abelha [34], identificados como partículas superparamagnéticas e monodomínios de magnetita. Foi proposto um modelo para magnetorecepção nestas abelhas, baseado na presença de partículas superparamagnéticas nos pêlos da parte antero-dorsal do abdômen, cobrindo a ponta de um dendrito, célula do sistema nervoso [34].

Partículas superparamagnéticas de magnetita apresentam momento magnético suficiente para detectar pequenas mudanças de campo geomagnético, podendo transmitir esta informação ao sistema nervoso através de receptores mecânicos secundários. Agregados destas partículas magnéticas revestidas por uma membrana biológica (chamadas vesículas de ferro) foram propostos como um possível magnetoreceptor em animais. Neste modelo o campo geomagnético causa uma deformação na forma da vesícula de ferro, tal que a medida da pressão osmótica fora das vesículas de ferro daria uma medida indireta da variação deste campo [39].

Diebel et al. [41] comprovam a presença de partículas de magnetita monodomínio no sistema olfatório lamelar de trutas e sugerem a magnetita como uma base para um mecanismo magnetoreceptor geral em vertebrados.

A possibilidade de a magnetorecepção estar associada à fotorecepção, foi verificada para alguns animais, como pássaros [42] e salamandras [43]. Wiltschko et al. [42] mostraram que pássaros da espécie *Erithacus rubecula*, que migram à noite (testados sob luz verde e azul, no campo geomagnético local), orientaram-se na direção migratória apropriada quando utilizando somente o olho direito, porém falharam em encontrar uma direção preferencial quando utilizando o olho esquerdo. Este resultado indica que a magnetorecepção para orientação tipo bússola, é fortemente lateralizada, com um domínio do olho direito, hemisfério esquerdo do cérebro. Philips et al. [43] mostraram que a orientação tipo bússola em uma salamandra semi-aquática é influenciada pela luz. Não foram encontradas diferenças estatisticamente significativa entre a direção de orientação com luz branca e com comprimentos de onda de 400 e 450 nm, porém para comprimentos de onda maiores que 500 nm, a direção é perpendicular a primeira. Para magnetorecepção as duas hipóteses atualmente mais aceitas, são a orientação baseada no par de radicais livres e a ferromagnética, conforme revisão recente [44]

Entre os insetos sociais, mais especificamente as formigas, Anderson e Van der Meer [12] observaram diferenças no tempo de formação da trilha na busca de alimento de formigas

Solenopsis invicta. Para isso, foram realizadas quatro experiências distintas utilizando o campo geomagnético (normal) e um campo resultante de igual intensidade, mas sentido oposto (reverso). Os tempos de formação de trilha quando o campo magnético é constante durante o experimento (normal/normal e reverso/reverso) não são significativamente diferentes um do outro. Quando o campo magnético foi alterado depois da introdução do alimento (normal/reverso e reverso/normal), não houve diferença no tempo de formação da trilha entre eles, porém o tempo de formação da trilha dobrou em relação as anteriores.

A formiga migratória *Pachycondyla marginata* possui uma dieta singular: alimentando-se de uma única espécie de cupim, *Neocapritermes opacus*, que é por ela caçado. Trabalho recente [45] mostrou que as rotas de migração estão preferencialmente na direção 13^o Norte, mostrando a possibilidade do uso da informação do campo geomagnético na escolha da direção de migração. Formigas apresentam um mecanismo eficiente para a orientação no comportamento de forrageamento. Uma resposta tipo bússola foi mostrada na orientação da *Formica rufa* [9] e da *Oecophylla smaragdina* [10]. Na ausência de luz, formigas *Atta colombica* respondem à reversão do campo magnético [11].

A presença de material magnético, provavelmente magnetita, foi mostrada por aplicação da técnica de RFM em formigas *Solenopsis sp.* [7], abdômens amassados de formiga migratória *Pachycondyla marginata* [13] e de abelhas *Apis mellifera* [14] e o cupim *Neocapritermes opacus* [15].

Existem poucos trabalhos sobre materiais magnéticos nas diferentes partes do corpo de insetos sociais. Curvas de histerese a 300K de formigas *Pachycondyla marginata* [16] indicam que a maior contribuição na magnetização de saturação vem da antena, assim como também nas abelhas sem ferrão, *Schwarziana quadripunctata* [17]. Resultados de RFM indicam uma maior quantidade de material magnético nas cabeças com antenas do que no abdômen com pecíolos da formiga *Solenopsis substituta* [46]. Estes últimos resultados estimularam verificar a hipótese ferromagnética na orientação magnética de uma outra espécie de formiga, *Solenopsis interrupta*, através da identificação, caracterização do material magnético e sua organização, nas partes do corpo.

Capítulo 2: Magnetismo, SQUID e Ressonância Magnética.

2.1 Magnetismo:

Os momentos magnéticos dos átomos se originam dos momentos angulares orbital e de spin dos elétrons, que somados resultam na magnetização do material. Os materiais podem ser classificados em três grupos principais: diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos, dependendo do comportamento da magnetização resultante em resposta à ação de um campo magnético. As propriedades magnéticas que descrevem esse comportamento são a suscetibilidade, χ (razão entre a magnetização e o campo aplicado) e a permeabilidade magnética ($\mu = \chi + 1$).

No caso dos materiais ferromagnéticos os momentos dipolares magnéticos se alinham em uma certa direção, e conseqüentemente há uma magnetização espontânea nesta direção. No ferrimagnetismo existe uma ordem, mas com magnetizações de módulos e sentidos distintos, dando como resultado uma magnetização total diferente de zero. Este ordenamento vem da interação entre os momentos. A agitação térmica se opõe a esta interação, e acima de uma determinada temperatura (θ_C) a magnetização espontânea desaparece. O ferromagnetismo se manifesta em alguns elementos do grupo de transição, como o ferro, níquel e cobalto puros ou em ligas com outros elementos. Também ocorre no gadolínio, no disprósio e em alguns compostos. A curva de magnetização não depende somente do material, mas do tratamento térmico/magnético a que este foi submetido. Os materiais ferromagnéticos possuem a suscetibilidade como uma função do campo e da temperatura $\chi(H,T)$.

Os materiais ferrimagnéticos, como os ferromagnetos, possuem magnetização espontânea abaixo da temperatura de transição e sua magnetização também varia com a temperatura segundo a lei de Curie-Weiss [47]. Os materiais ferrimagnéticos mais importantes são os óxidos de ferro ou ferritas. O exemplo clássico de uma ferrita é a magnetita. A estrutura da magnetita é uma estrutura espinel inversa, onde os oxigênios estão ligados ao ferro nas formas tetraédrica nos sítios A, e octaédrica, nos sítios B como mostra a figura 2.1. Uma célula unitária de magnetita contém dezesseis Fe^{3+} e oito Fe^{2+} . São consideradas três subredes magnéticas tal que uma subrede magnética contém 8 Fe^{3+} nos sítios A e os sítios B são ocupados por 8 Fe^{3+} e 8 Fe^{2+} ,

com momento resultante da subrede A antiparalelo ao da subrede B. A tabela 2.1 mostra algumas das principais propriedades da magnetita maciça.

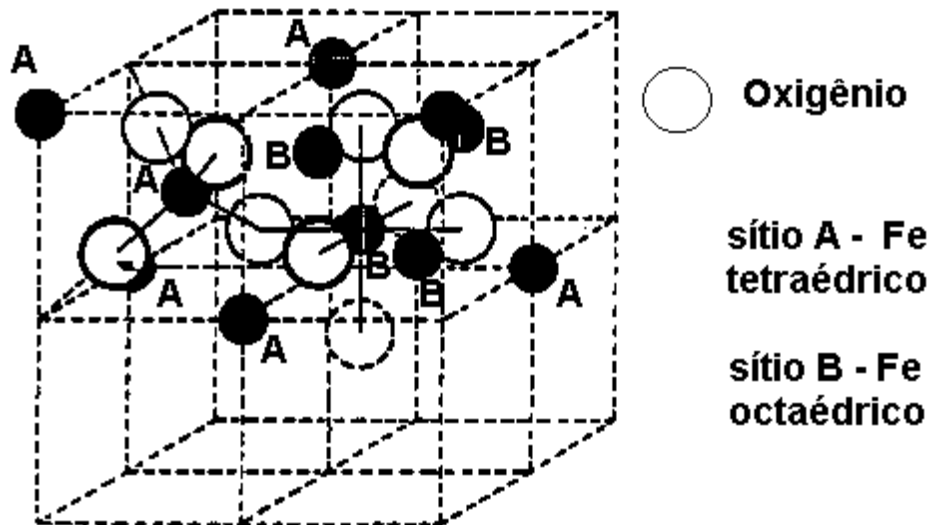


Figura 2.1: Ligação tetraédrica e octaédrica na magnetita, onde estão indicados os íons metálicos e os ânions oxigênio O^{2-} (por círculos maiores). As setas indicam as orientações magnéticas de cada íon (para a esquerda representam os íons Fe^{3+} e para a direita Fe^{2+}) dos sítios A e B.

Magnetização de saturação (M_s)	471 (emu/cm^3)
Temperatura de Curie (T_C)	847 K
Constante de anisotropia magnetocristalina	$K_1 = -1,35 \times 10^5$ (erg/cm^3) $K_2 = -0,44 \times 10^5$ (erg/cm^3)

Tabela 2.1: Propriedades características da magnetita maciça [48].

Amostras de material ferro(i)magnético maciço apresentam, na ausência de um campo magnético externo e abaixo da temperatura de Curie, um momento magnético resultante pequeno. Isto é resultado da organização dos momentos em muitas regiões (domínios), cada uma com um vetor de magnetização diferente. Se o tamanho da amostra diminui, diminui o número de domínios magnéticos. Existe um tamanho crítico onde a energia necessária para criar paredes de domínio é muito maior que o decréscimo na energia magnetostática resultante da divisão do

grão em mais de um domínio, formando-se um único domínio. Estes grãos são chamados de monodomínios.

Um conjunto de partículas monodomínios não interagentes, apresenta um comportamento similar ao de uma amostra de material paramagnético, que obedece a lei de Curie $\chi = C / T$. Quando há interação entre as partículas, observa-se um comportamento similar ao de amostras ferro(i)magnéticas, que obedecem a lei de Curie-Weiss $\chi \propto C / (T - \theta_C)$ [49].

Dependendo do tamanho, as partículas são classificadas como: multidomínio (MTD); pseudomonodomínio (PMD); monodomínio (MD); pseudosuperparamagnética (PSP) e superparamagnéticas (SP). Uma partícula MD está sempre magnetizada para o seu valor de saturação. Partículas PMD são partículas de transição, ou seja, possuem tamanhos um pouco maiores do que partículas MD, no entanto suas propriedades aproximam-se mais daquelas de MD do que a MTD. O termo superparamagnetismo foi primeiramente utilizado para descrever sistemas de grãos ferromagnéticos em 1959, por Bean e Livingston [50]. Uma partícula, a uma dada temperatura, é superparamagnética se o seu tempo de relaxação é menor que o tempo de medida experimental (t_m). A temperatura onde $\tau = t_m$ é chamada de temperatura de bloqueio (T_B), depende da técnica utilizada (tempo de medida) e então para $T > T_B$ o comportamento superparamagnético é observado. Ou seja, para medidas a altas temperaturas ou partículas com volumes pequenos, $k_B T \gg \Delta E$, diz-se que a partícula se encontra no estado superparamagnético. Por outro lado, se $k_B T \ll \Delta E$, τ é maior que o tempo de medida, a magnetização da partícula permanece no mesmo estado de mínimo local de energia, e esta partícula é dita bloqueada.

A figura 2.2 mostra um diagrama das regiões de domínio para partículas de magnetita com a forma paralelepípedica, considerando o comprimento da partícula em função da razão largura/comprimento, onde são indicadas as regiões das partículas encontradas em diferentes animais [51].

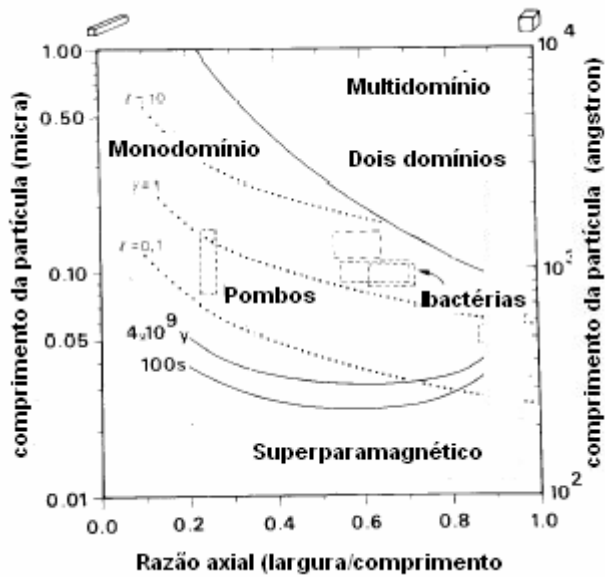


Figura 2.2: Domínios magnéticos para paralelepípedos retangulares de magnetita. As linhas sólidas representam os limites entre os tamanhos de cristal MTD, MD e SP, com os tamanhos e formas de magnetitas biogênicas. As linhas tracejadas são regiões onde o momento magnético é constante com $\gamma = \mu B/kT$ [51].

2.2 SQUID:

O princípio de operação do SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) é baseado no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado. A corrente crítica (figura 2.3) é função do fluxo magnético aplicado, apresentando uma periodicidade equivalente ao quantum de fluxo $h/2e$, onde h é a constante de Planck e e é a carga do elétron. A medida da variação da corrente crítica permite determinar a variação do fluxo que atravessa o dispositivo com alta resolução. Desta maneira, estes dispositivos podem ser entendidos como conversores, de extrema sensibilidade, de variação de fluxo magnético em variação de corrente crítica, que são amplificadas e detectadas.

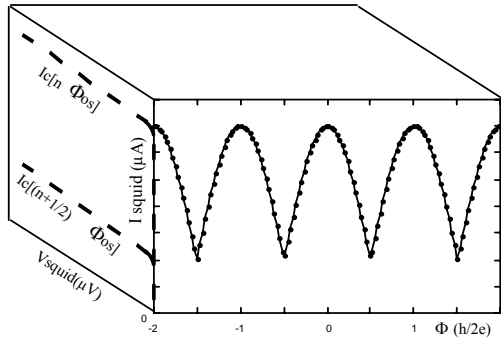


Figura 2.3: Corrente do SQUID em função do fluxo magnético.

Basicamente, um SQUID consiste em um anel supercondutor interrompido por uma ou duas junções Josephson. No primeiro caso ele é denominado SQUID RF, no segundo caso SQUID DC (figura 2.4). A diferença está no modo de detecção.

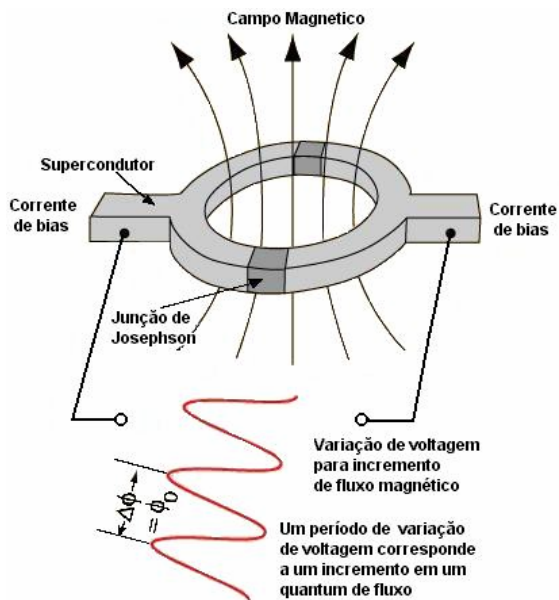


Figura 2.4: O SQUID consiste em um anel supercondutor interrompido por uma ou duas junções Josephson. Sua corrente crítica I_c é periódica em função do fluxo com um período de $h/2e$ ($\phi_0 = 2 \times 10^{-15}$ Wb).

Os magnetômetros convencionais apresentam uma bobina de entrada (“pick-up coil”) que é conectada às bobinas de detecção (acopladas com a amostra), e uma bobina de modulação (Figura 2.5).

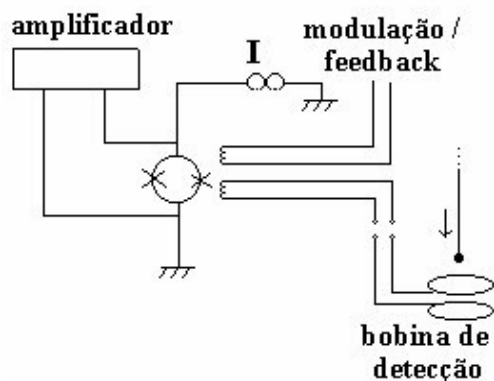


Figura 2.5: Diagrama de um SQUID DC.

O sistema de detecção consiste em um conjunto de bobinas supercondutoras (chamada gradiômetro) pelas quais a amostra passa. O arranjo do gradiômetro é tal que existe uma diminuição máxima de campos externos. O modelo utilizado neste trabalho possui um gradiômetro de segunda ordem acoplado a um transformador de fluxo (Figura 2.6).

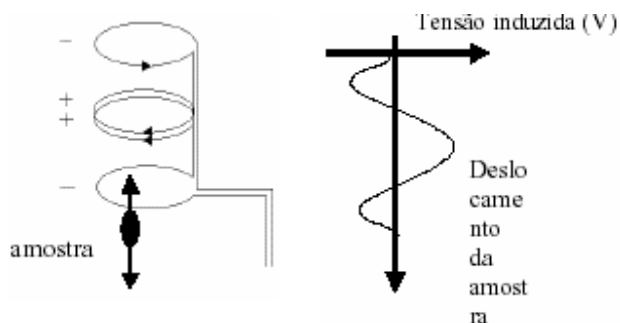


Figura 2.6: Esquema do gradiômetro e o sinal obtido no Transformador de Fluxo.

A amostra é colocada num tubo plástico, que é fixado à haste, que movimenta a amostra repetidas vezes através do gradiômetro. Sua magnetização produz uma variação de fluxo no

sistema sensor que induz uma corrente, que por sua vez, é proporcional a magnetização da amostra.

Os magnetômetros SQUID são equipamentos de alta precisão. Por exemplo: o instrumento da Quantum Design MPMS-7 é capaz de medir uma magnetização absoluta de 10^{-7} a 10^{-11} meu (10^{-10} a 10^{-14} Am²), correspondente a ≈ 1 ng de magnetita. Entretanto, em amostras biológicas, esta precisão não é conseguida. Na presença de ≈ 100 mg de tecido biológico existe uma contribuição de $\approx -9 \times 10^{-9}$ meu/Oe a 10kOe, a medida de 1 ng de magnetita em 100 mg de tecido tem sua precisão reduzida de um fator 10, com uma perda na acurácia de um fator de 2,5 [52]. O volume extra de material biológico também reduz a acurácia em torno de 25% [52].

2.3 Curvas ZFC-FC:

Experimentos de congelamento da amostra a campo nulo (ZFC) e a campo aplicado (FC) são um meio de investigar os efeitos de interações magnéticas e distribuição de tamanhos. Na ZFC uma amostra de nanopartículas magnéticas é congelada na ausência de um campo magnético. Um campo uniforme, em geral pequeno ($\sim 10^2$ Oe), é aplicado e a magnetização desta amostra é medida enquanto aumenta-se a temperatura. Como as partículas são congeladas em campo nulo, elas tendem a magnetizar-se na rede ao longo das direções cristalinas preferenciais, buscando minimizar a energia magnetocristalina. Já que a orientação de cada cristal varia, o momento resultante do cristal será zero. Mesmo quando um pequeno campo externo é aplicado, os momentos permanecem orientados nas direções preferenciais do cristal. Com o aumento da temperatura, a energia térmica perturba o sistema, permitindo que momentos alinhem-se com a direção do campo externo de forma a minimizar o termo da energia de Zeeman. Numa determinada temperatura o momento do sistema alcança um máximo onde a maior população de momentos está alinhada com o campo externo. A temperatura deste pico associada a temperatura de bloqueio, T_B , depende do volume da partícula. Quando a partícula está em uma temperatura acima de T_B , a energia térmica é maior do que a magnética e é suficiente para randomizar o momento [50].

As medidas de congelamento com campo aplicado (FC) são similares às medidas de ZFC, exceto pelo campo magnético uniforme, aplicado enquanto se resfria a amostra. O momento total é usualmente medido quando se aquece a amostra. Em um sistema de partículas

superparamagnéticas a curva FC separa-se da ZFC em uma determinada temperatura também associada à T_B , a temperatura de bloqueio das partículas maiores [53].

Da subtração das curvas FC e ZFC obtêm-se a “remanência induzida” (REM). O decaimento da remanência é dado pela integração da curva de distribuição de temperaturas de bloqueio [54]:

$$\langle \text{REM} \rangle = \frac{1}{2} \int_{T_B/\langle T_B \rangle}^{\infty} f(T_R) dT_R \quad (2.1)$$

onde $\langle \text{REM} \rangle = \text{REM}/J_S$ é a remanência induzida, J_S a magnetização de saturação da amostra, $T_R = T/\langle T_B \rangle$ é a temperatura de bloqueio reduzida, e $f(T_R)$ é a distribuição de temperaturas de bloqueio reduzidas. Derivando a equação 2.1 pode-se verificar que a derivada da REM é a média direta das temperaturas de bloqueio (equação 2.2).

$$d(\langle \text{REM} \rangle) \propto f(\Delta E) \propto f(T_B) \quad (2.2)$$

Em sistemas granulares de partículas a distribuição de diâmetros é usualmente uma distribuição log-normal [55]. Nesta o logaritmo da variável tem uma distribuição normal, ou seja, se a variável randômica é y temos:

$$f(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_y} \exp \left\{ -\frac{[(\ln y) - (\ln y_0)]^2}{2\sigma^2} \right\}, \quad (2.3)$$

onde $\ln(y_0)$ é o valor mais provável de $\ln(y)$ e σ o desvio padrão de $\ln(y)$, que caracterizam a distribuição lognormal. $1/\sqrt{2\pi}\sigma$ é um fator de normalização tal que

$$\int_0^{\infty} f(y) dy = 1 \quad (2.4)$$

Se a variável randômica y é o diâmetro D , o diâmetro onde a distribuição é máxima (D_{\max}), e seu valor mais provável $\langle D \rangle$, são dados por:

$$D_{\max} = D_0 \exp(\sigma^2) \quad \langle D \rangle = \exp ([2\ln y_0 + \sigma^2]/2) \quad (2.5)$$

A função log-normal tem sido aplicada para encontrar a distribuição tanto de diâmetros [56] como de temperaturas de bloqueio [57].

2.4 Histereses e seus parâmetros:

A caracterização macroscópica dos materiais ferro(i)magnéticos é feita pelas curvas de magnetização ($J \times H$) ou de Indução ($B \times H$), que normalmente apresentam uma histerese (figura 2.7). A magnetização de saturação, J_s , é o valor máximo da magnetização. Nesta condição todos os dipolos magnéticos dentro do material estão alinhados com H . Este parâmetro depende da quantidade de material magnético na amostra e de M_s que depende somente da magnitude dos momentos magnéticos atômicos m e do número de átomos por unidade de volume, n . Portanto, M_s é característico do material presente na amostra, não sendo sensível à estrutura. A magnetização remanente ou remanência (J_r) é a magnetização quando o campo aplicado é nulo, depois de ter passado pela saturação. Depende do tamanho da partícula e das interações na amostra. O campo coercivo, H_c , é o campo reverso necessário para reduzir a magnetização de uma amostra a zero. Este parâmetro é fortemente dependente da condição da amostra, sendo afetado por tratamento térmico ou deformações. H_{cr} é o campo coercivo remanente, campo necessário para anular J_r , sendo sempre maior ou igual ao campo coercivo.

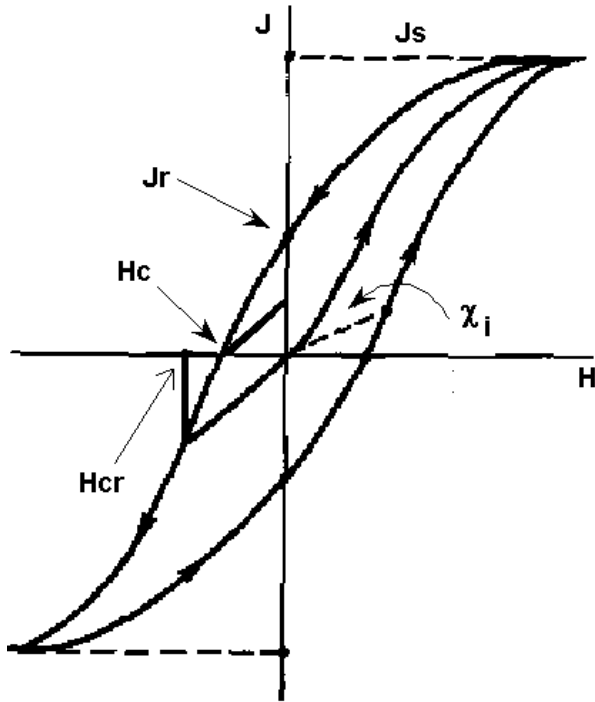


Figura 2.7: Curva de histerese com seus principais parâmetros: J_s , H_c , H_{cr} , J_r e χ_i .

Partindo-se de uma amostra desmagnetizada, $J(H=0)=0$, a curva inicial de magnetização tem um formato em S com uma inclinação inicial (em $H=0$) chamada de susceptibilidade inicial. Esta parte é reversível, ou seja, ao diminuir H até zero não se forma uma histerese, a magnetização se repete para os mesmos campos aplicados. Na região de maior inclinação a permeabilidade máxima é alcançada ($\mu = B/H$) e é caracterizada pela movimentação das paredes de domínios, que são as regiões que separam domínios com diferentes direções de magnetização. A partir deste ponto a permeabilidade diminui gradualmente até a saturação, caracterizada pela rotação da magnetização em domínios não alinhados. Estas duas últimas regiões são caracterizadas por serem irreversíveis, apresentando histerese. Uma vez saturada se diminuirmos H até 0, a curva separa-se do trecho inicial e apresenta uma magnetização remanente. Para removê-lo precisa-se inverter o campo aplicado e seguir com a curva com o campo aplicado até o campo coercivo H_c , agora já na parte negativa de H . Continuando a aumentar o módulo do campo atinge-se a saturação no outro sentido.

A forma e o tamanho dos ramos da curva dependem de vários fatores que são importantes para as diversas aplicações dos materiais ferromagnéticos. Dependem da composição, tratamento térmico, anisotropia cristalina, stress, tamanho, etc.

O campo coercivo é que caracteriza o material como sendo mole ou doce, ($H < 10$ Oe) ou duro ($H > 100$ Oe). H_c é fortemente dependente da temperatura, pois para uma partícula reverter seu momento magnético é necessária energia térmica suficiente para superar a barreira de energia $\Delta E = KV$. A altas temperaturas, as partículas possuem maior energia térmica, portanto um campo menor é necessário para reverter a magnetização. No caso de anisotropia uniaxial, H_c e é dado por [58]:

$$H_c = H_{c,0} [1 - (25k_B T / KV)^k] \quad (2.6)$$

Quando T se aproxima de zero, H_c se aproxima de $H_{c,0} = 2K/M_s$. O fator $25k_B/KV$ é a temperatura de bloqueio (para medidas magnéticas) de um conjunto de partículas de de um único volume V. O expoente k é 0,5 para sistemas de partículas de monodomínios orientados e 0,77 para orientação randômica [58].

Misturas do mesmo mineral de tamanhos distintos ou diferentes minerais podem ser identificadas pela forma da curva de histerese, se as componentes tiverem H_c significativamente distintos. As curvas são caracterizadas por uma forma de “cintura de vespa” na região de campo baixo, e o grau de estreitamento depende da contribuição relativa das componentes. Os parâmetros da histerese de partículas MD são mais alterados quando há mistura com grãos SP do que com MTD [59,60].

Medidas de remanência podem ser usadas para determinar a fração de grãos SP (f_{SP}) em uma amostra [59]. Esta pode ser estimada pela comparação entre a remanência à baixa temperatura (temperatura de hélio líquido) com a mesma a temperatura ambiente pela equação [61]:

$$f_{SP} = \frac{J_{RS}(4,2 \text{ K}) - J_{RS}(300 \text{ K})}{J_{RS}(4,2 \text{ K})} \quad 2.7$$

O parâmetro f_{SP} irá superestimar a quantidade de grãos SP, pois não considera a dependência com a temperatura de J_s .

As curvas de histerese têm sido interpretadas utilizando o chamado diagrama de Day, que define as regiões de domínio do material a partir dos parâmetros J_r/J_s versus H_{cr}/H_c [62]. O diagrama define as regiões de monodomínios (MD), pseudomonodomínios (PMD) ou multidomínios (MTD), sem considerar a mistura destes. A maioria das amostras paleomagnéticas estão na região PMD deste diagrama, indicando grãos com tamanhos de 1-15 μm , baseada na ampliação dos parâmetros de titanomagnetitas pulverizadas [62]. Este diagrama ainda é usado mesmo tendo sido mostrado que o comportamento das histereses destas diferem das não pulverizadas [61,63].

Mais recentemente, um diagrama considerando $J_r/J_s \times H_c$ foi proposto por Tauxe et al. [64]. Neste trabalho foram feitas simulações a partir de modelos micromagnéticos que mostram o prevaletimento de estados magnéticos remanentes que não estão uniformemente magnetizados em partículas MD e tampouco nas MTD, conhecidos com os estados remanentes com configurações flor e vórtice [65]. As simulações consideram uma grande variedade de formas e tamanhos e o diagrama foi confrontado com resultados de magnetita geológica com tamanhos de 20 nm a 140 nm com razões comprimento/largura distintas.

2.5 Anisotropia magnética:

As curvas de magnetização podem mudar drasticamente segundo a direção do campo magnético aplicado, esta anisotropia decorre de diversos fatores: estrutura cristalina, forma da amostra, stress interno e temperatura. Existem eixos preferenciais ao longo dos quais os momentos magnéticos se alinham, chamados de eixos de fácil magnetização. Outras direções em que os momentos magnéticos atômicos não apontam, pois custa muita energia, são chamados de eixos de difícil magnetização. A constante de anisotropia se refere à energia necessária para defletir os momentos magnéticos de spin da direção cristalográfica fácil para a difícil. Na magnetita, as direções fácil, difícil e intermediária são as cúbicas [111], [100] e [110], respectivamente.

As propriedades da magnetita na região de transição a baixa temperatura ($T_t = 100 - 135$ K) ainda não foram totalmente explicadas. A temperatura ambiente, os elétrons circulam

livremente entre os cátions Fe^{+3} e Fe^{+2} , e não existe um ordenamento. Para temperatura em torno de 120 K, existe um ordenamento destes cátions na posição octaédrica, chamada estrutura espinel inversa da magnetita. Devido à diferença de tamanho, a célula unitária é distorcida e passa de cúbica a monoclítica. Esta transição é conhecida como transição de Verwey. Belov [66] sugeriu que existem dois tipos de transição distintas nesta faixa de temperatura, a primeira entre 100 e 120 K, chamada temperatura de transição (T_i), que foi relacionada a uma transição estrutural eletrônica que gera uma anisotropia magnetoestrutiva espontânea (figura 2.8), com uma variação brusca no valor de K_1 e, a segunda, entre 130 e 135 K, a temperatura de ordenamento (T_{or}), uma transição associada a magneto-orientação (figura 2.9).

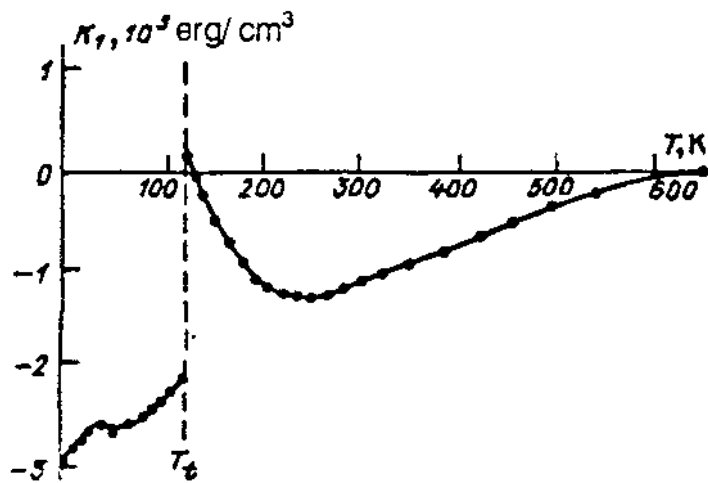


Figura 2.8: Dependência com a temperatura da constante de anisotropia K_1 na região de transição a baixa temperatura [66].

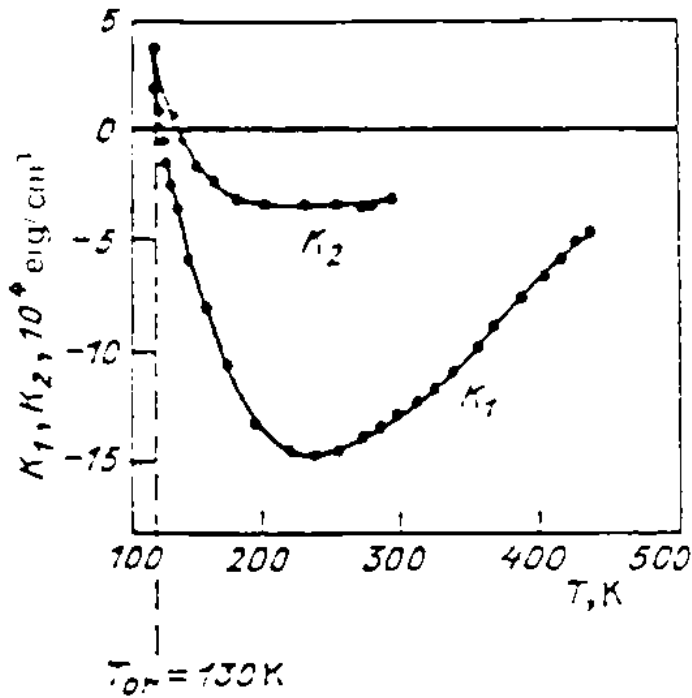


Figura 2.9: Dependência com a temperatura das constantes de anisotropia K_1 e K_2 da magnetita [66].

2.6 Ressonância Magnética:

A espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) ou Ressonância de Spin Eletrônico (RSE) é um método físico, baseado na absorção de microondas por spins eletrônicos desemparelhados em um campo magnético. Na ausência de um campo magnético os spins estão alinhados ao acaso. Quando submetidos a um campo magnético, entretanto, tendem a se orientar paralela ou antiparalelamente ao campo aplicado. A espectroscopia de RPE mede a energia absorvida para reverter a orientação do spin de um elétron não pareado.

O desdobramento de níveis de energia dos diferentes estados de momento magnético do elétron devido a sua interação com um campo magnético H é conhecido como efeito Zeeman. A energia Zeemann de cada estado é dada pela equação 2.8.

$$E_z = g \beta H M_z \quad (2.8)$$

onde β é o magneton de Bohr, g é o fator giromagnético ($g = 2,0023$ para um elétron livre) e M_z é o número quântico do momento magnético na direção do campo. No caso mais simples de um elétron com spin $S = 1/2$, $M_z = \pm 1/2$, a condição de ressonância é

$$g \beta H_R = h \nu_0 \quad (2.9)$$

onde H_R é o campo de ressonância e ν_0 a frequência da microonda. A condição de ressonância pode ser atingida tanto variando o campo magnético como a frequência, porém razões de caráter instrumental justificam o espectrômetro de frequência fixa [67]. Usualmente os espectrômetros de RPE utilizam um detetor síncrono e modulação de campo magnético com 100kHz para melhorar a relação sinal-ruído, obtendo um espectro de RPE na forma da primeira derivada da potência de microondas absorvida em função do campo magnético.

Para um sistema em equilíbrio térmico, sob a ação de um campo magnético externo, a população de spins no nível de energia superior n_2 está relacionada com o número no nível inferior n_1 pela distribuição de Boltzmann, equação 2.10.

$$n_2 = n_1 \exp(-\Delta E / kT) = n_1 \exp(-g\beta H / k_B T) \quad (2.10)$$

A intensidade do espectro de EPR é proporcional à diferença de população entre os níveis de energia envolvidos na transição, $n = n_1 - n_2$. O valor desta diferença em um determinado campo H pode ser obtido em função do número total de spins $N = n_1 + n_2$, equação 2.11.

$$(n / N) = [1 - \exp(-g\beta H / k_B T)] / [1 + \exp(-g\beta H / k_B T)] \quad (2.11)$$

A altas temperaturas, $g \beta H \ll k_B T$, o termo exponencial pode ser expandido por uma série de potências, de onde obtêm-se:

$$(n / N) \sim g \beta H / k_B T \quad (2.12)$$

A equação 2.12 mostra que a sensibilidade é inversamente proporcional à temperatura, o que significa que a absorção observada à temperatura de nitrogênio líquido (77 K), por exemplo, é aproximadamente quatro vezes maior que à temperatura ambiente (~300 K), enquanto à temperatura de hélio líquido (~4 K) este valor sobe para setenta e cinco. Para medidas de amostras biológicas, onde a quantidade de material magnético é muito pequena comparada a amostras sintetizadas em laboratório, medidas a baixas temperaturas podem melhorar a relação sinal - ruído.

Um espectrômetro de RPE é basicamente formado de uma fonte de radiação eletromagnética de frequência estável e de duas bobinas de Helmholtz que geram um campo magnético que pode ser lentamente variado ao longo de uma determinada faixa, para se registrar um espectro. Os elementos básicos de um espectrômetro convencional são mostrados na figura 2.8.

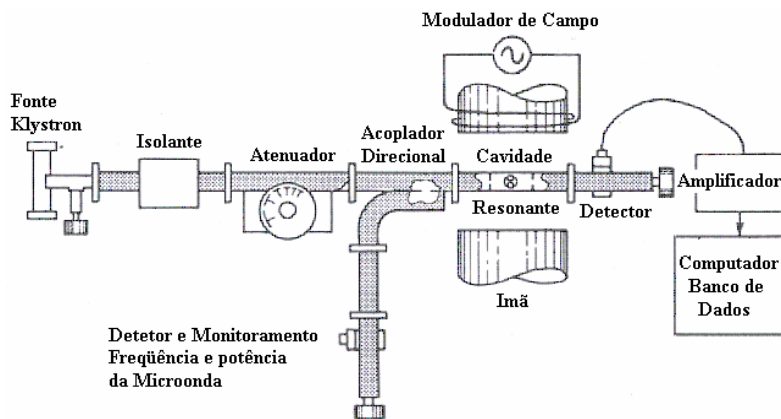


Figura 2.10: Componentes principais de um espectrômetro convencional.

2.7 Ressonância ferromagnética:

A absorção de microondas por materiais ferro(i)magnéticos na presença de um campo é chamada Ressonância Ferro(i)magnética (RFM) que, em princípio, é similar à RPE onde o momento magnético total do ferro(i)magneto interage com o campo aplicado. A intensidade do sinal de RFM é maior que a de RPE no mesmo campo, devido às relações entre as magnetizações

das duas espécies de materiais. É importante destacar a dependência da RFM com a forma do material e sua orientação devido à contribuição dos campos de desmagnetização e de anisotropia.

Em experiências de RFM a condição de ressonância da equação 2.3 deve considerar um campo efetivo com três componentes: o campo externo H_E , o campo de desmagnetização, H_d e o campo de anisotropia, H_A :

$$\hbar\omega_0 = g \beta H_{ef} = g \beta (H_E + H_d + H_A) \quad (2.13)$$

Em geral, chama-se o campo de ressonância H_R , o valor do campo externo onde ocorre a intensidade zero do espectro da derivada.

$$H_R = \hbar (\omega_0 / g \beta) - H_d - H_A \quad (2.14)$$

O campo de desmagnetização depende da forma da amostra e da magnetização de saturação, M_S e considerando o eixo paralelo corresponde à direção de magnetização fácil [68,69] $H_D = (N_{//} - N_{\perp}) M_S$, e se considerarmos um sistema composto por partículas esféricas, H_D é nulo.

Para elipsóides com eixos principais a , b e c , sendo $c \gg a = b$ e $q = c/b$, para o prolato e $c \ll a = b$ e $q = b/c$ para o oblato, pode-se usar as expressões de $N_{//}$ em função de q :

$$\text{Para prolato: } N_{//} = N_c = 4\pi \{q \ln[q + (q^2 - 1)^{1/2}] / (q^2 - 1)^{1/2} - 1\} / (q^2 - 1) \quad (2.15)$$

e

$$\text{Para oblato: } N_{//} = N_a = N_b = (\pi/2) \{ [q^2 / (q^2 - 1)^{3/2}] \arcsen[(q^2 - 1)^{1/2} / q] - 1 / (q^2 - 1) \} \quad (2.16)$$

Sendo a componente N_{\perp} obtida da relação abaixo:

$$N_{//} + 2 N_{\perp} = 4\pi \quad (2.17)$$

O modelo acima desenvolvido para materiais maciços tem sido aplicado a sistemas de nanopartículas considerando as flutuações térmicas dos momentos magnéticos [70-72]. De Biasi

e Devezas [70] discutiram os efeitos de flutuações térmicas sobre o campo de ressonância de um sistema constituído por partículas elipsoidais não interagentes em uma matriz diamagnética, supondo que todas têm o mesmo momento intrínseco, volume e constante de anisotropia e o campo aplicado em um dos eixos principais do elipsóide é suficientemente intenso para que $H M_S \gg K$. Obtiveram uma expressão para os campos médios de anisotropia H_A^{SP} e de desmagnetização H_D^{SP} em função do volume da partícula e da temperatura.

$$\text{Simetria axial: } H_A^{SP(A)} = H_A \frac{1 - 3x^{-1} \coth x + 3x^{-2}}{\coth x - x^{-1}} \quad (2.18)$$

$$\text{Simetria cúbica: } H_A^{SP(C)} = H_A \frac{1 - 10x^{-1} \coth x + 45x^{-2} - 105x^{-3} \coth x + 105x^{-4}}{\coth x - x^{-1}} \quad (2.19)$$

onde $x = M_S V H / k_B T$,

$$H_D^{SP} = (-\Delta N) L(x) \quad (2.20)$$

onde ΔN é o fator de anisotropia de forma e $L(x)$ é a função de Langevin. Se os parâmetros do material maciço são conhecidos, pode-se estimar os volumes das nanopartículas a partir destas expressões.

$$H_A = H_A^{SP} \{L(x)/[1-(3/x)L(x)]\} \quad (2.21)$$

onde $x = M_S V H / k_B T$, V é o volume e $L(x)$ é a função de Langevin definida por:

$$L(x) = L(M_S V_H / k_B T) = \coth(M_S V_H / k_B T) - M_S V_H / k_B T \quad (2.22)$$

Sugerem que para amostras em pó, a variação da largura de linha é influenciada pelos campos médios de anisotropia. Se a largura de linha intrínseca é pequena quando comparada a $H_A^{SP} + H_D^{SP}$ (equações 2.20, 2.21), a largura da linha será diretamente proporcional a este campo, e é possível uma estimativa do tamanho da partícula por medidas de ressonância.

Assumindo que a anisotropia magnética efetiva H_{eff} de ligas magnéticas de cobalto-cobre tem simetria uniaxial, e que o alargamento das linhas de RPE é causado pela distribuição randômica dos campos de anisotropia efetivos locais, a partir das equações acima (2.14, 2.21 e 2.22) e a observação de que o campo de ressonância e a largura de linha têm comportamento espelhado foi fenomenologicamente proposta uma expressão para a largura de linha proporcional à anisotropia uniaxial efetiva, equação 2.23.

$$\Delta H = \Delta H_0 + \sigma H_{eff} \{ [1 - (3/x)L(x)] / L(x) \} \quad (2.23)$$

onde ΔH_0 é a largura de linha a altas temperaturas e σ é uma constante de proporcionalidade [73].

Este comportamento espelhado também foi observado em polímeros compostos por nanopartículas (30-50 nm) de Fe_3O_4 e Fe_3C [74], onde uma mudança brusca no espectro de RFM é observada a temperatura de 81 K, associado à transição de Verwey das partículas de Fe_3O_4 . E para nanopartículas de maguemita ($\gamma-Fe_2O_3$) [75], onde a mudança na forma do espectro ocorre em 90 K.

A interação entre os dipolos magnéticos é geralmente a causa mais importante para o alargamento da linha de ressonância numa rede rígida [69]. Para um sistema de grãos na fase superparamagnética a largura de linha diminui com o aumento da temperatura, devido ao aumento da agitação térmica dos átomos. Os efeitos do movimento sobre a largura de linha são ainda mais evidentes em líquidos, porque nestes os átomos apresentam maior mobilidade.

Baseado no método dos momentos de Van Vleck, considerando a interação Zeeman e a dipolar magnética, obtêm-se a dependência da largura de linha com a temperatura de um sistema partículas superparamagnéticas imersas em uma matriz inerte, na faixa de 77 K a temperatura ambiente [76]:

$$\Delta H_R = \Delta H_R^0 \tanh (\Delta E/2k_B T) \quad (2.24)$$

onde $\Delta H_R^0 = 5g\beta S n D^3$ e $\Delta E = KV$ e V é o volume da partícula. A constante ΔH_R^0 depende do spin associado a cada centro magnético dentro das partículas S , do número de centros magnéticos por partícula n e de D , a distância partícula - partícula na matriz. O modelo foi verificado para amostras de ferrofluido iônico de $MnFe_2O_4$ em água, considerando partículas com raio de 20 a 89 nm [77].

Raikher e Stepanov [78] obtiveram as formas de linhas de ressonância ferromagnética de um conjunto de monodomínios com anisotropia magnética orientados randômicamente. Mostraram que as flutuações do momento magnético devido ao aumento da temperatura podem enfraquecer ou suprimir inteiramente o alargamento inhomogêneo da linha de RFM causado pela distribuição nas direções dos eixos de anisotropia das partículas, e simultaneamente criar um alargamento homogêneo (superparamagnético). Somente para o caso de partículas com constante de anisotropia uniaxial, K_u , foram obtidas as expressões das contribuições superparamagnéticas, $\Delta_u H$ e inhomogênea.

2.8 Variação angular do campo de ressonância:

Em geral, o campo efetivo é o resultado de três componentes (equação 2.8), A dinâmica do momento magnético da partícula é descrita pela equação de Landau-Lifschitz, e para partículas uniaxiais a condição de ressonância é dada por:

$$\omega_R = \gamma [H_R + 2(K/M_S)(L_2/L_1)P_2(\cos\theta)] \quad (2.25)$$

onde K é a anisotropia efetiva, $L_2=1-3(L_1/\xi)$, $L_1=\coth\xi-1/\xi$ ($\xi=\mu H_R/kT$) e θ é o ângulo entre o eixo fácil e o campo externo. O momento magnético da partícula (μ) é correlacionado a magnetização de saturação pela relação $\mu=M_S V$, onde V é o volume da partícula.

A anisotropia magnética efetiva da amostra pode ser escrita em termos dos harmônicos esféricos como [79]:

$$K=\sum_l \sum_m K_l P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (2.26)$$

Na equação 2.22 $P_l^m(\cos\theta)$ são os polinômios de Legendre e K_l são as constantes de anisotropia. Para partículas uniaxiais só se mantém o termo $l=2$, em adição, considerando partículas magnéticas esféricas, só se mantém o termo $m=0$. Assim, a anisotropia efetiva pode ser escrita como $K=K_2 P_2^0(\cos\theta)$ e o campo de anisotropia pode ser aproximado para $H_A=(2V/\mu) K_2 P_2^0(\cos\theta)$. Substituindo o campo de anisotropia na equação 2.11, temos a descrição do campo de ressonância em função do ângulo θ (equação 2.27).

$$H_R=(\omega_R/\gamma)-(K/M_S)(3 \cos^2\theta - 1) \quad (2.27)$$

A equação 2.27 descreve a dependência angular de H_R com o ângulo da amostra em relação ao campo externo aplicado.

Um estudo de ferrofluido de $Mn_{0.1}Fe_{0.9}Fe_2O_4$, utilizando a equação 2.27 para ajustar os dados experimentais, mostrou um periodicidade de 180° de H_R na condição FC (5000 G) a 77 K [80]. Outro estudo em $MnFe_2O_4$ mostrou que a dependência angular de H_R varia com a temperatura e com o diâmetro das partículas [81].

A dependência angular de H_R para a simetria cúbica é um pouco mais complexa. Para estima-la é preciso partir da fórmula geral para a condição de ressonância [82]:

$$(\omega/\gamma)^2 = (1/M_S^2 \sin^2\psi) [(\partial^2 E_0/\partial\phi^2) (\partial^2 E_0/\partial\psi^2) - (\partial^2 E_0/\partial\psi\partial\phi)] \quad (2.28)$$

onde a energia de magnetização E_0 é dada por:

$$E_0 = -\mathbf{H} \cdot \mathbf{M} + F(\psi, \varphi) \quad (2.29)$$

Considerando as condições de equilíbrio:

$$(\partial E_0 / \partial \varphi) = 0 \text{ e } (\partial E_0 / \partial \psi) = 0 \quad (2.30)$$

Pode-se chegar a equação:

$$(\omega/\gamma)^2 = H^2 + (H/M) \{F_\theta [(1/\sin\theta \cos\theta) + (\sin\theta/\cos\theta)] + (F_{\varphi\varphi}/\sin^2\theta) + F_{\theta\theta}\} \quad (2.31)$$

Considerando uma anisotropia cúbica, ou seja, $F=E_A$, onde

$$E_A = K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) \quad (2.32)$$

e $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ são os cossenos diretores de M, obtém-se a equação 2.33:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = H^2 + \frac{H}{M} \left\{ \begin{array}{l} K_1 \left[\begin{array}{l} -8\cos^2\theta - 12\cos^2\varphi + 12\cos^4\theta + 12\cos^4\varphi + 24\cos^2\theta\cos^2\varphi - 24\cos^2\theta\cos^4\varphi \\ -12\cos^4\theta\cos^2\varphi + 12\cos^4\theta\cos^4\varphi \end{array} \right] + \\ K_2 \left[\begin{array}{l} 2\cos^2\theta - 2\cos^2\varphi - 2\cos^4\theta + 2\cos^4\varphi - 26\cos^2\theta\cos^2\varphi + 26\cos^2\theta\cos^4\varphi \\ + 56\cos^4\theta\cos^2\varphi - 56\cos^4\theta\cos^4\varphi - 30\cos^6\theta\cos^2\varphi + 30\cos^6\theta\cos^4\varphi \end{array} \right] \end{array} \right\}$$

onde θ e φ são os ângulos de M (ou H) com respeito aos eixos cristalinos (na simetria cúbica).

Como estamos supondo que são eles que giram junto com a amostra, então os ângulos θ e φ são função do ângulo de giro. Considerando a aproximação da equação 2.34 obtêm-se a equação 2.35:

para $x \ll 1$ temos:

$$(1 + x)^{1/2} \approx 1 + \frac{x}{2} \quad (2.34)$$

$$H = H_0 + \frac{1}{M} \left\{ \begin{array}{l} K_1 \left[\begin{array}{l} -8 \cos^2 \theta - 12 \cos^2 \varphi + 12 \cos^4 \theta + 12 \cos^4 \varphi + 24 \cos^2 \theta \cos^2 \varphi - 24 \cos^2 \theta \cos^4 \varphi \\ -12 \cos^4 \theta \cos^2 \varphi + 12 \cos^4 \theta \cos^4 \varphi \end{array} \right] + \\ K_2 \left[\begin{array}{l} 2 \cos^2 \theta - 2 \cos^2 \varphi - 2 \cos^4 \theta + 2 \cos^4 \varphi - 26 \cos^2 \theta \cos^2 \varphi + 26 \cos^2 \theta \cos^4 \varphi \\ + 56 \cos^4 \theta \cos^2 \varphi - 56 \cos^4 \theta \cos^4 \varphi - 30 \cos^6 \theta \cos^2 \varphi + 30 \cos^6 \theta \cos^4 \varphi \end{array} \right] \end{array} \right\}$$

Supondo que o eixo de giro da amostra está no eixo Z e o campo H esta no eixo Y, e supondo que o eixo cristalino Z' faz ângulos α com o eixo Z (ângulo fixo) e γ no plano XY (corresponde com o ângulo de giro experimental), e também supondo que o eixo cristalino X' faz ângulos δ como eixo Z (ângulo fixo) e γ' no plano XY (também ligado ao ângulo de giro experimental, pois os dois são eixos num sistema rígido), (figura 2.11) podemos escrever as seguintes relações:

$$\cos \theta = \sin \alpha \sin \gamma \quad (2.36)$$

e

$$\sin \theta \cos \varphi = \sin \delta \sin \gamma' \quad \text{ou} \quad \cos \varphi = \frac{\sin \delta \sin \gamma'}{\sin \theta} = \frac{\sin \delta \sin \gamma'}{\sqrt{1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \gamma}} \quad (2.37)$$

considerando a aproximação da equação 2.34, os ângulos γ e γ' podem ser escritos como:

$$\gamma = \Psi + \gamma_0 \quad (2.38)$$

e

$$\gamma' = \Psi + \gamma'_0 \quad (2.39)$$

onde Ψ é o ângulo de giro experimental. Na orientação PER α e δ são os ângulos diretamente as inclinações dos eixos cristalinos com respeito ao eixo do corpo do inseto.

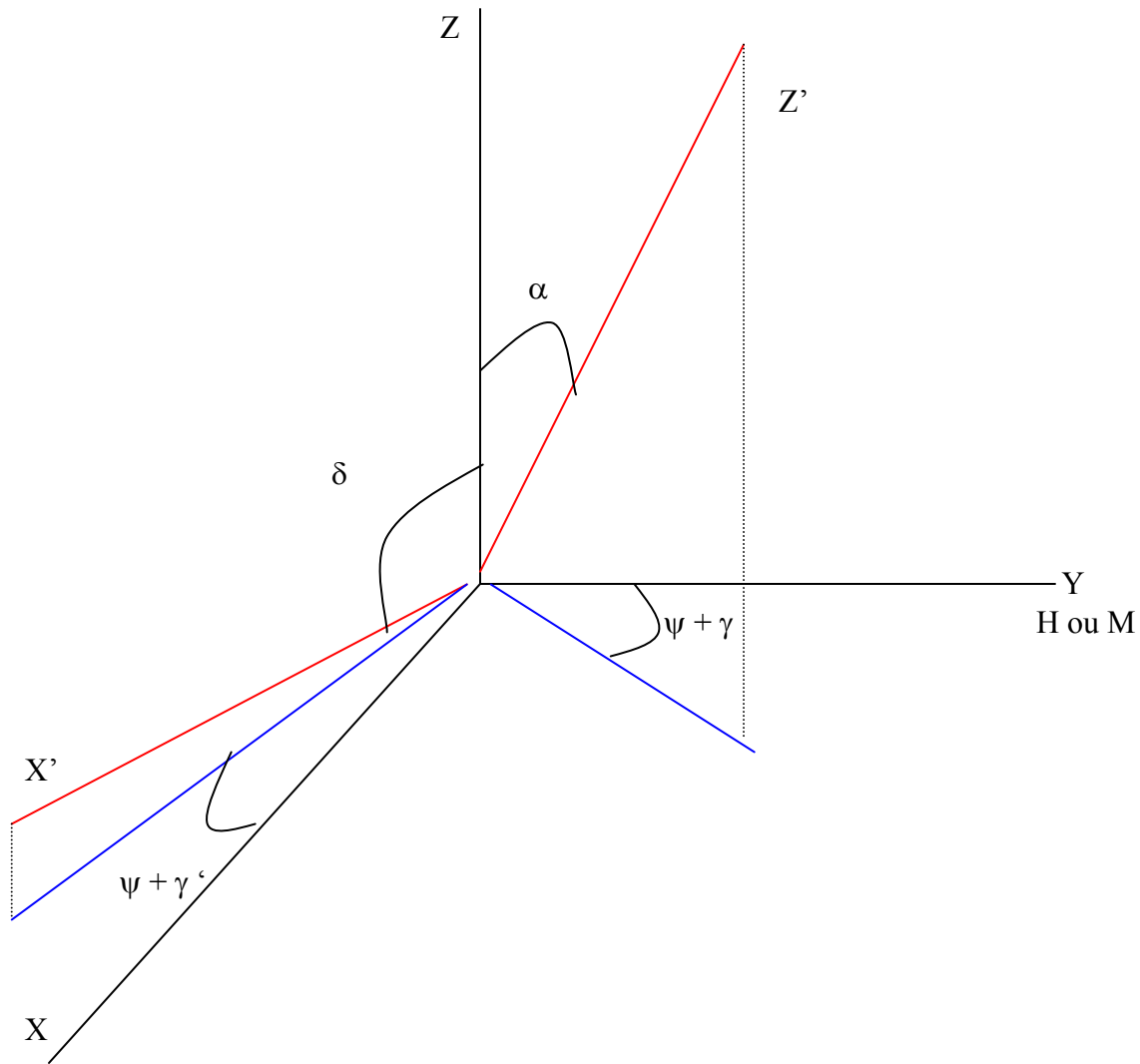


Figura 2.11: Ângulos obtidos a partir da variação angular de H_R onde XYZ é o eixo da amostra, $X'Y'Z'$ é o eixo de cristalino e projeções do eixo cristalino no plano de giro, α e δ são as inclinações entre eixo cristalino e eixo da amostra, ψ é o ângulo de giro, e γ e γ' são os ângulos iniciais no plano de giro (fases adicionadas ao ângulo de giro).

2.9 RFM e SQUID em insetos sociais:

Esquivel et al. [7], utilizaram a técnica de Ressonância Ferromagnética à temperatura ambiente no estudo de materiais magnéticos em formigas da espécie *Solenopsis sp.* coletadas em Citrolândia, Rio de Janeiro e Venda Nova, Espírito Santo. Os espectros obtidos são compostos de diferentes linhas. A maioria dos espectros apresentou uma linha na região de $g = 4.3$ característica de íons de Fe^{+3} magneticamente isolados, spin $S = 5/2$, com vizinhança de baixa simetria [83]. Também foram observadas três linhas na região em torno de $g = 2$. Uma dessas linhas, estreita, está em geral relacionada a radicais livres resultantes de processos biológicos [84]. A linha com uma estrutura de seis picos, foi associada a presença de íons de manganês (Mn^{2+}). Foi sugerido que a linha, mais intensa e mais larga, estaria estar relacionada a presença de magnetita na amostra.

Acosta-Avalos et al. [85] mostraram a presença de material magnético na formiga *Pachycondyla marginata* utilizando a técnica de microscopia eletrônica. Esta formiga é migratória, e na estação seca/fria as migrações têm uma orientação preferencial na direção 60° com o eixo norte-sul geográfico que estimulou a hipótese de que o campo geomagnético seria a pista para estas orientações. Wajnberg et al. [13], estudaram as propriedades do material magnético encontrado no abdômen destas formigas utilizando a variação térmica dos espectros de RFM. Foram analisadas três componentes dos espectros. A primeira chamada de campo alto (HF), uma linha de ressonância larga na região de $g = 2$, foi relacionada à presença de nanopartículas magnéticas isoladas. A segunda chamada de campo baixo (LF), identificada em altos valores de g , foi relacionada à presença de cadeias lineares de nanopartículas magnéticas ou partículas maiores não esféricas. A terceira linha foi chamada de envoltória do Mn.

Assumindo que o campo de anisotropia é o mesmo para as partículas associadas às linhas de campo alto e baixo, foram obtidos o valor do campo de desmagnetização pela diferença entre os campos de ressonância das linha HF e LF, $H_D = 2033$ Oe e o campo de anisotropia H_A em função da temperatura. Para analisar o comportamento da largura de linha com a temperatura, Wajnberg et al. [13] consideraram o modelo descrito por Morais et al. [76] para temperaturas acima de 70 K, e obtiveram para os resultados associados a linha HF, $\Delta H_R^0 = 1373 \pm 10$ Oe e $\Delta E/2k_B = 272 \pm 7$ K. Como a variação da constante de anisotropia K a altas temperaturas é desprezível, foi

estimado um volume médio de $(1,2 \pm 0,1) \times 10^3 \text{ nm}^3$ e diâmetro de $13 \pm 0,4 \text{ nm}$, supondo partículas de magnetita.

De forma semelhante, El-Jaick et al. [14], estudaram abdômens macerados de abelhas da espécie *Apis mellifera*, porém a linha chamada de envoltória do Mn aqui foi sugerida como associada ao óxido férrico FeOOH, um possível precursor de magnetita. Foram estimados volumes de $1 \times 10^3 \text{ nm}^3$ para as partículas isoladas em abdômens e $3 \times 10^2 \text{ nm}^3$ para as de abdomens liofilizados. E Alves et al [15] estimou um diâmetro de $18,5 \pm 0,3 \text{ nm}$ para as partículas presentes em cupins da espécie *Neocapritermes opacus*, com uma constante de anisotropia entre 2,1 e $3,2 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$. Em um trabalho com esta mesma espécie de cupim, Oliveira et al. [86] mostrou uma correlação entre a segunda integral do espectro de RFM e a magnetização de saturação, após 4 dias de dieta a base de celulose, indicando uma eliminação do material magnético ingerido.

Existem poucos trabalhos sobre materiais magnéticos nas diferentes partes do corpo de insetos sociais. No entanto, curvas de histerese a 300K de formigas *Pachycondyla marginata* [16] indicam que a maior contribuição na magnetização de saturação vem da antena, assim como foi encontrado nas abelhas sem ferrão *Schwarziana quadripunctata* [17]. E um estudo de material magnético por RFM nas três partes do corpo da formiga *Solenopsis substituta*, mostrou que a quantidade deste é maior na cabeça com antenas do que no abdômen com pecíolos [46]. Estes resultados apontam a cabeça e/ou a antena como partes onde é possível encontrar magnetoreceptores e sugerem que estudos neurobiológicos detalhados devem focar estas partes do corpo nestes insetos.

Capítulo 3: Materiais e Métodos

3.1 Formigas:

Formigas da espécie *Solenopsis interrupta* (figura 3.1), foram coletadas em Citrolândia, Rio de Janeiro, Brasil. A classificação das amostras foi feita pela Dr. Ana Y. Harada, Curadora de Coleção Entomológica, Departamento de Zoologia, Museu Paraense Emílio Goeldi.



Figura 3.1: Formiga *Solenopsis interrupta* coletada em Citrolândia. Foto tirada por Roberto Eizemberg dos Santos.

Uma parte do ninho destas formigas foi coletada e foi mantida no laboratório (colônia 1). Um sistema foi montado de forma a permitir que as formigas pudessem forragear e ao mesmo tempo separar as castas. O ninho foi mantido em uma caixa de plástico, ligada à outra menor (o alimentador) por uma ponte de madeira (figura 3.2). A comida e a água foram colocadas no alimentador, evitando assim, mofo e proliferação de bactérias no formigueiro.



Figura 3.2: Sistema de forrageamento (Fotos de R. Eizemberg dos Santos).

A alimentação das formigas foi uma combinação de baratas da espécie *Nauphoeta anereal* e da dieta sugerida por Bhatkar [23]. A água foi colocada em um recipiente pequeno com algodão, no alimentador, e a cada dois dias o ninho foi borrifado com água destilada para manter a umidade. As formigas que atravessaram a ponte e voltaram para o ninho carregando comida, foram coloteadas e usadas nas medidas de variação térmica e angular de RFM e de variação térmica de magnetometria SQUID.

As medidas feitas para estimar estatisticamente o percentual de material magnético presente em cada parte do corpo da formiga, foram feitas com formigas coletadas *in situ* (colônia 2), preparadas no mesmo dia. Foram feitas três coletas no mesmo ninho, em um período de 10 dias, num total de aproximadamente 700 formigas. Como os soldados são facilmente identificáveis, foi possível coletar somente formigas operárias, sem distinção de função no formigueiro. Da mesma forma, foram coletadas amostras *in situ* (colônia 3) para as medidas de sazonalidade. Uma média de 50 formigas foi coletada, para cada uma das medidas, no dia 10 de cada mês.

3.2 Preparação das amostras:

Duas soluções foram utilizadas para lavar as amostras neste trabalho. Cada amostra é constituída de 20 partes dos mesmos 20 indivíduos que foram divididos em 3 partes: cabeças com antenas (CAB), abdômen (ou gaster) com pecíolos (ABD) e tórax com patas (TOR).

Na primeira preparação, chamada de amostras frescas, as formigas foram lavadas ainda vivas, uma vez em água destilada antes de serem divididas. Na segunda preparação, chamada de amostras em tampão, as formigas após serem lavadas ainda vivas, foram divididas e mantidas em glutaraldeído 2.5% por 24 horas. São então lavadas 3 vezes por 15 minutos, a temperatura ambiente, em cacodilato tampão 0,1 M pH 7,4, com glutaraldeído 2,5%.

Nas medidas estatísticas e de sazonalidade, só foram utilizadas amostras frescas. Estas amostras foram divididas em pares de antenas (ANT), cabeças sem antenas (CABsa), ABD e TOR.

Foram preparadas 6 amostras distintas da terra peneirada do formigueiro da colônia 1, para medidas de SQUID e três outras para medidas de RFM.

3.3 Porta-amostra:

Nas medidas de RFM foram utilizados suportes de teflon, com uma face plana, adaptados aos tubos de quartzo. As amostras de CAB foram medidas com eixo do corpo paralelo (PAR) e perpendicular (PER) ao campo magnético (figura 3.3) e as outras partes do corpo foram medidas somente na orientação PER. O porta-amostra foi previamente medido e o seu sinal de RFM não se mostrou significativo em relação ao das amostras, como mostra o espectro da amostra de CAB a temperatura ambiente, na orientação PER (Figura 3.4). As amostras foram fixadas no porta-amostra com graxa de vácuo.

* Para as duas orientações, cada CAB é girada sem alterar a sua posição no porta-amostra.

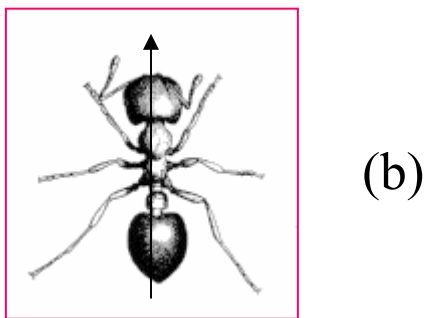
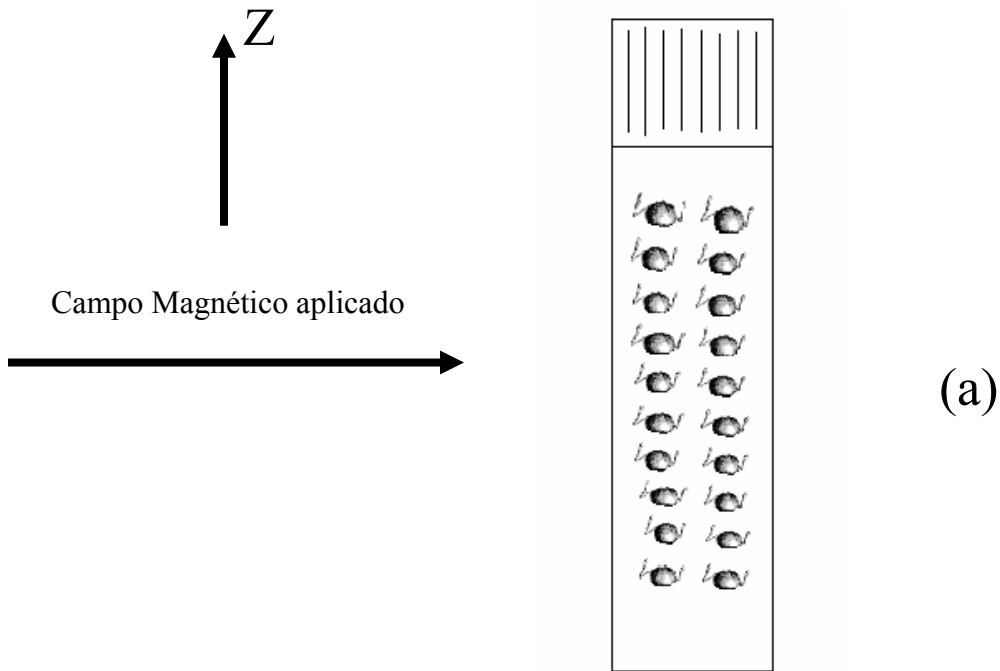


Figura 3.3: (a) CAB com eixo do corpo perpendicular ao campo magnético, orientação PER. (b) Eixo do corpo da formiga.

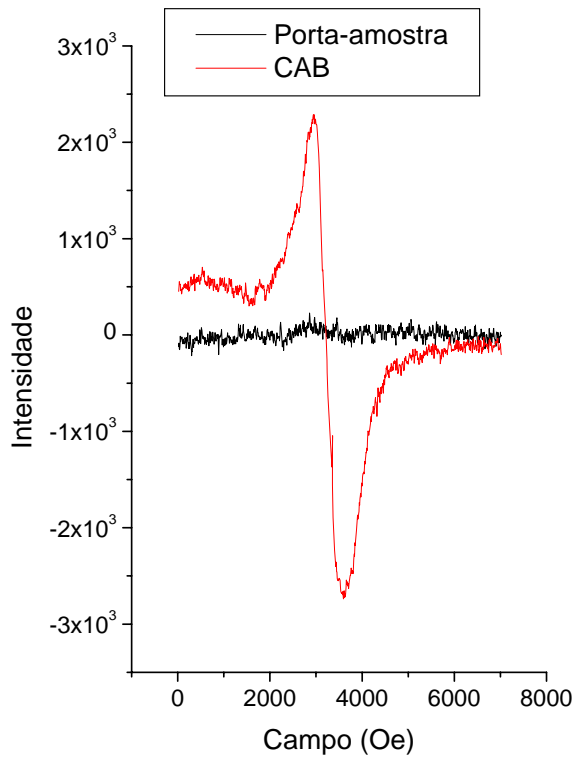


Figura 3.4: Espectro do porta-amostra de teflon e da amostra de CAB a temperatura ambiente, medida com orientação PER.

A amostra utilizada nas medidas de SQUID foi orientada prendendo-se as partes em uma fita de capton (na orientação PAR), que foi inserida em um tubo de plástico descartável, que é preso na haste do SQUID.

A amostra da terra foi colocada diretamente no tubo de quartzo utilizado nas medidas de RFM. Para as medidas de SQUID, as amostras de terra foram colocadas em cápsulas de plásticos.

3.4 Medidas de RFM:

O tamanho da amostra influencia nas medidas de RFM, onde a cavidade ressonante possui aproximadamente três centímetros. Como o material magnético não está uniformemente distribuído no corpo do inseto, é necessário se fazer uma variação na altura desta em relação à cavidade para se encontrar a melhor condição de medida.

A quantidade de água presente nas amostras de insetos causa problemas no acoplamento, tornando difícil ajustar a íris, já que há absorção de microonda. Procura-se a condição limite de extrair a quantidade de água necessária para medir sem alterar o arranjo natural do material magnético. As formigas do gênero *Solenopsis* possuem uma camada de quitina dura, que seca facilmente, possivelmente sem destruir a organização natural do material magnético.

As medidas de RFM foram feitas com um espectrômetro Bruker banda-X, modelo ESP 300E, com uma cavidade retangular (EN 801). Para o controle da temperatura foi utilizado um criostato de fluxo de hélio líquido (Oxford ESR 900) com um controlador de temperatura Oxford ICT4. As temperaturas foram medidas com um termopar AuFe versus Cromel localizado abaixo da amostra. A flutuação na leitura indica que a variação na temperatura durante a varredura foi de cerca de 0,2 K. Todas as amostras foram medidas com potência de microondas de 4 mW, frequência de modulação de 100 KHz e amplitude de 2,018 Oe.

As medidas foram feitas em no máximo uma semana após a preparação, a não ser quando explicitamente indicado. A amostra de CAB foi medida variando a temperatura na faixa em torno de 4 K à temperatura ambiente (~ 296 K), nas orientações PER e PAR, congeladas sem campo (ZFC) e com um campo de 3000 Oe (FC). As medidas de variação angular (de 0 a 240 graus) foram feitas nas temperaturas de 10 K, 80 K, 150 K e TA para todos os casos, e também a 100 K para a orientação PAR. A amostra é girada em torno de um eixo vertical (Z) (figura 3.1 a). $\theta=0$ é a condição de congelamento, com e sem campo. Amostras de ABD e TOR foram medidas somente a temperatura ambiente, com variação angular. Nas séries congeladas sem campo, a medida a temperatura ambiente foi feita antes do congelamento da amostra.

A amostra de CAB (amostra em tampão), depois de medida por RFM, foi dividida em: uma amostra contendo 20 CABsa e outra contendo 20 ANT, sendo estas duas, bem como a amostra ABD medidas em seguida no SQUID. A amostra TOR não resistiu ao ser removida do porta-amostra de RFM para o de SQUID.

3.5 Simulação dos Espectros de RFM:

Os espectros foram simulados usando o programa Microcal Origin 6.0. Este programa permite a simulação com diferentes tipos de curvas, com um número máximo de 200 parâmetros

dependendo da função escolhida para a simulação. Foram utilizadas funções gaussiana e lorentziana. A forma de linha (gaussiana ou lorentziana) foi escolhida verificando aquela que gerava o melhor ajuste, para um coeficiente de correlação $R \geq 0,89$. Os espectros de FMR são proporcionais à primeira derivada da curva de absorção e por isso as simulações foram feitas com as derivadas destas funções, dadas pelas equações 3.1 e 3.2.

$${}^G Y'(H) = - 8 (A / \Delta H_{pp}) \ln 2 (H - H_0 / (2 \ln 2)^{1/2}) \exp [-2 (H - H_0 / \Delta H_{pp})^2] \quad (3.1)$$

$${}^L Y'(H) = - 32 A [(H-H_0) / \Delta H_{pp}] / \{ [3 + (2 (H-H_0) / \Delta H_{pp})^2]^2 \} \quad (3.2)$$

Os parâmetros dos ajustes (figura 3.5) das linhas gaussianas e lorentzianas são: largura de linha pico a pico (ΔH_{pp}), campo de ressonância (H_R) e a constante (A) proporcional a y_m' e relacionada a segunda integral do espectro por: $C (\Delta H_{pp})^2$, onde a constante C é igual a 3,63 para lorentziana e 2,95 para gaussiana.

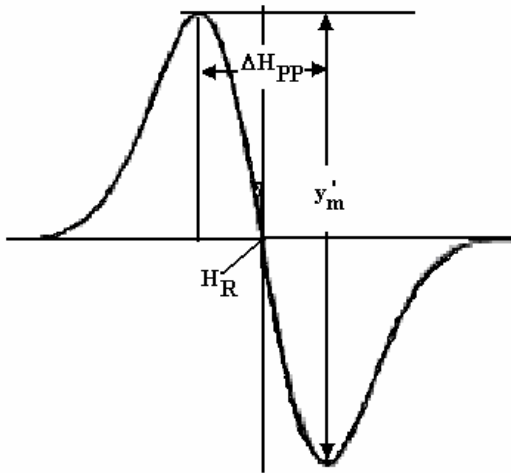


Figura 3.5: Parâmetros dos ajustes das derivadas das curvas gaussiana e lorentziana.

A figura 3.6 mostra ajustes com 2 e 3 componentes para as amostras de CAB à temperatura ambiente 297 K e 4,5 K, onde são mostradas as componentes de campo alto, CA (lorentziana) e bi-radical (lorentziana) e de campo baixo, CB (gaussiana).

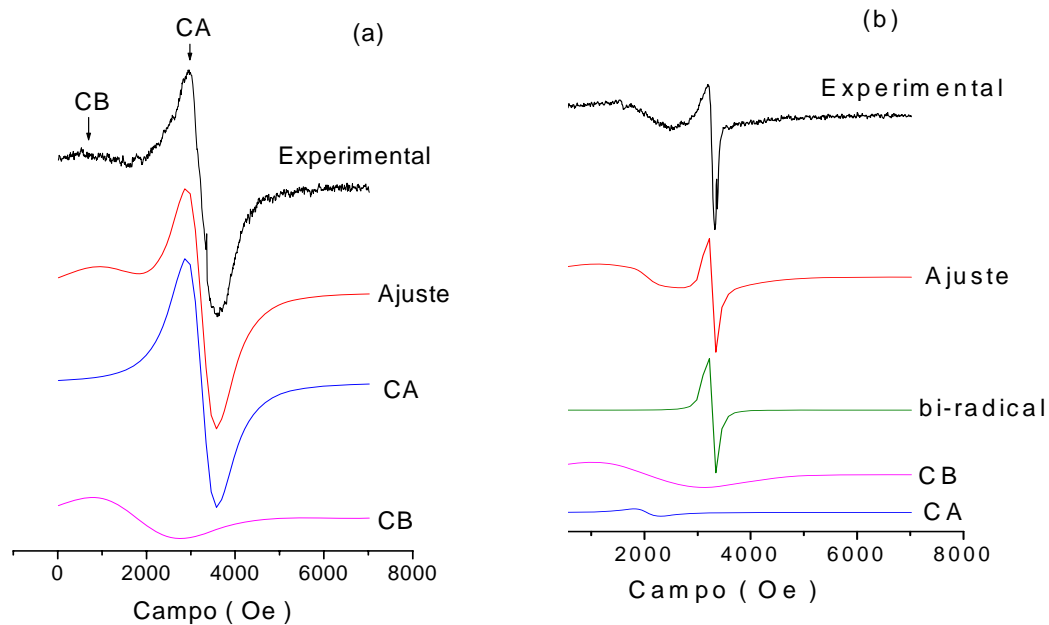


Figura 3.6: Ajustes com 2 e 3 componentes para as amostras de CAB (a) temperatura ambiente 297 K e (b) 4,5 K. Linha Ajuste obtida pela soma das componentes de campo alto, CA, campo baixo, CB, e componente em $g=2,066$, bi-radical.

As áreas do espectro de absorção de RFM foram também calculadas usando o método dos trapézios através de um programa desenvolvido com a linguagem gráfica LabVIEW. A área é calculada escolhendo-se um intervalo de pontos que define a linha de base a campos altos e é feita a integral desta região para campos baixos. Desta forma evita-se tomar como zero o primeiro ponto do espectro (como os programas disponíveis), que não é necessariamente o caso, quando existe a linha CB.

3.6 Medidas de SQUID:

As curvas de magnetização ZFC (congelamento sem campo) e FC (congelamento com campo), e as histereses foram obtidas com um magnetômetro MPMS (Magnetic Property Measurement System, Quantum Design, método de detecção RF). Este sistema considera a amostra pontual e ajusta a curva de resposta magnética como a de um dipolo pontual,

determinando o momento magnético da amostra. Esta aproximação no caso de amostras de partes do corpo de insetos não é ideal, seja pelo tamanho de uma das partes ou pela necessidade de se usar várias partes para obter um sinal dentro da sensibilidade do equipamento.

A centralização da amostra varia com a temperatura. Em diversas medidas faz-se necessário um reajuste na posição da amostra, mas este nem sempre é possível sem o comprometimento da medida. Para uma medida de ZFC-FC, depois do congelamento com campo aplicado, um reajuste na posição da amostra pode alterar o resultado final, já que a centragem exige um campo maior do que o usado na ZFC-FC. A amostra poderia também ser reduzida pela liofilização, mas a extração da água pode alterar o arranjo natural do material magnético, ou formar agregados de partículas não existentes na condição natural. Neste caso, o resultado não representaria significativamente o sistema utilizado para magneto-orientação, que é o objeto procurado e estudado neste trabalho.

No caso específico das amostras de pares de antenas, existe dificuldade na preparação. As antenas desta espécie de formiga são pequenas e finas, com um comprimento da ordem de 1 mm, e largura aproximadamente 10 vezes menor. Não foi possível orientar esta parte da formiga na fita de capton, pois estas se quebram e não permanecem na orientação desejada. Nas amostras medidas por RFM, foi utilizada graxa de vácuo para manter estas antenas orientadas. Para a magnetometria SQUID porém, com o movimento da haste, as antenas se deslocam dentro da fita de capton, impedindo uma boa medida.

As curvas ZFC/FC foram obtidas congelando a amostra, de 300K até 5K, sem a aplicação de um campo. A 5K um campo de 100 Oe foi aplicado e a magnetização foi medida aumentando a temperatura até 320K (ZFC). A medida de FC, manteve-se o campo aplicado congelando a amostra de 320K a 5K. A magnetização foi medida de 5K a 320K.

O tempo de espera para estabilização do campo é de 480 s, enquanto o de estabilização de temperatura é de 1s. Para cada medida foram feitas três varreduras, com 32 pontos cada. A curva de magnetização remanente induzida (REM) foi obtida pela subtração da curva ZFC da curva de FC [57]. O negativo da derivada da REM mostra a distribuição das temperaturas de bloqueio da amostra [55].

As curvas de histerese foram obtidas nas temperaturas de 5, 30, 60, 95, 130, 160, 200, 250 e 300 K (não necessariamente nesta ordem). O ciclo começa em 25000 Oe, diminuindo o campo e terminando o ramo superior em -25000 Oe, e fecha-se aumentando o campo até 25000 Oe. O

campo é zerado antes da mudança de temperatura. As histereses foram medidas no modo “no-overshoot”, onde em cada passo o campo muda 70% do valor da diferença entre o campo atual e o campo programado [52]. A partir das histereses foram obtidas as variações térmicas do campo coercivo (H_C); magnetização de saturação (J_S); magnetização remanente (J_R) e da relação J_R/J_S , utilizados na caracterização do material presente na amostra.

3.7 Ajuste das histereses de SQUID:

Diferentes questões estão envolvidas nas medidas com amostras biológicas. O fato de estarmos trabalhando próximo ao limite de sensibilidade do equipamento (SQUID) torna necessário fazer a medida com um maior número de pontos que o usual. Como a quantidade de material ferromagnético é muito menor que a para/diamagnético, estas contribuições são subtraídas, comprometendo ainda mais a precisão da medida.

Todas as curvas de histerese possuem uma componente linear, diamagnética para CAB e TOR (TA), e paramagnética, para ABD (TA), facilmente observadas em campos altos ($H > 5000$ Oe). Esta contribuição se torna mais evidente para a amostra de CAB à medida que a temperatura aumenta, pelo aumento no módulo da susceptibilidade aparente, χ_{ap} . Esta componente é subtraída usando a equação 3.3.

$$J_{\text{Total}} = J_{\text{ferro}} + \chi_{\text{ap}} * H \quad (3.3)$$

Para campos altos, $H > 5000$ Oe, $J = J_S + \chi_{\text{ap}} * H$ e, do ajuste linear, obtém-se uma estimativa para J_S , e para a susceptibilidade aparente, χ_{ap} , paramagnética ou diamagnética.

A figura 3.7 mostra a histerese a 300 K da amostra fresca de ABD, antes e depois de retirada a componente paramagnética. Após a subtração da componente paramagnética, observa-se a saturação da curva.

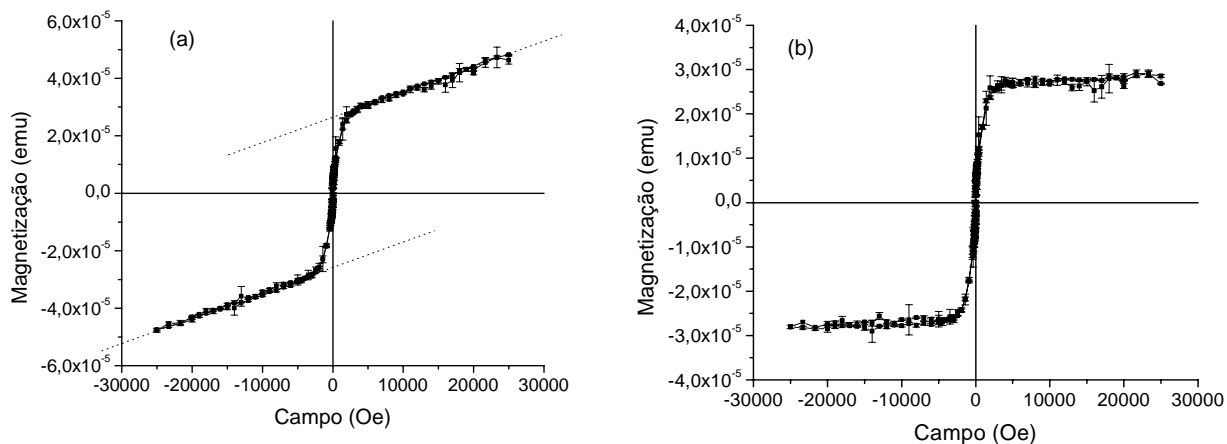


Figura 3.7: Histerese a 300 K da amostra fresca de ABD. (a) Original (linha tracejada é a contribuição paramagnética) e (b) subtraída a componente paramagnética.

A figura 3.8 mostra a histerese de CAB, em tampão a 300 K, antes e depois de subtraída a componente diamagnética. Observa-se uma curva sobreposta, na região de campo alto (indicada na figura), que dificulta a extração da componente diamagnética (figura 3.8 a). Este efeito repete-se em todas as temperaturas, exceto para 5 K. Optamos por fazer a estimativa da componente diamagnética na região entre 3000 e 10000 Oe, e manter assim, o efeito na componente ferrimagnética (figura 3.6 b). Desta forma aumenta o erro na estimativa de J_S , afetando conseqüentemente a relação J_R/J_S , e limitando a aplicação de modelos utilizados para amostras sintéticas [60,62,64,87,88].

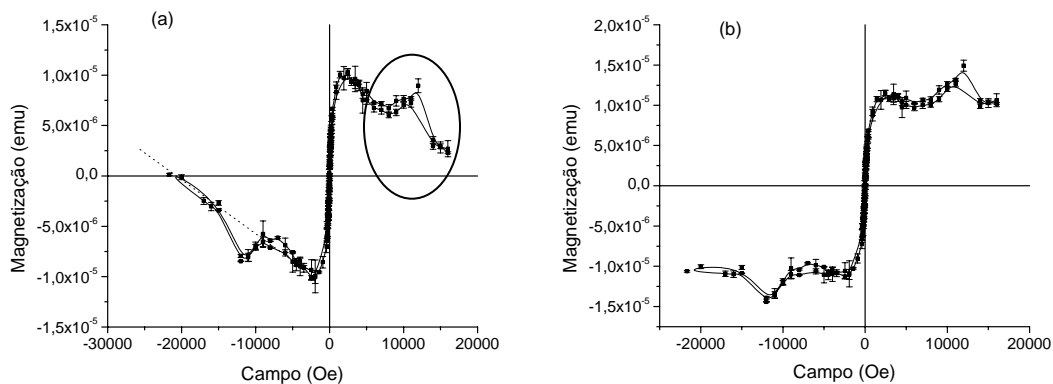


Figura 3.8: Histerese a 300 K de CAB após 2,5 meses no formigueiro do laboratório em dieta e em tampão. (a) Original (linha tracejada é a contribuição paramagnética) e (b) subtraída a componente diamagnética.

A figura 3.9 mostra a variação térmica de χ_{ap} para a amostra CAB em tampão. O gráfico mostra um decréscimo não-linear com a temperatura, indicando que a χ_{ap} é o resultado de uma contribuição diamagnética, independente da temperatura, e uma contribuição paramagnética.

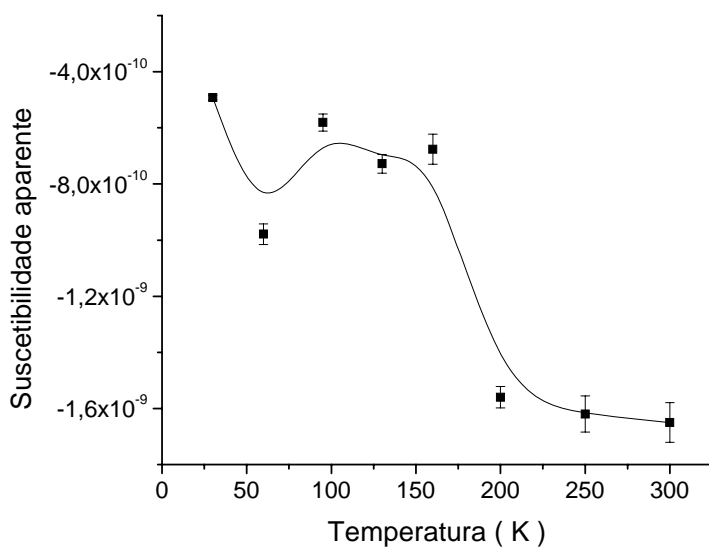


Figura 3.9: Variação térmica de χ_{ap} para a amostra conservada de CAB.

Capítulo 4: Conservação e efeitos de dieta – Uma possível contribuição para elaboração de protocolos para utilização de técnicas físicas nas medidas de materiais magnéticos presentes em formigas *Solenopsis*.

4.1 Introdução:

No estudo de material magnético em insetos, aparecem várias dificuldades na coleta, preparação e conservação das amostras, como descrito a seguir. É necessário lembrar que cada indivíduo é único, podendo assim, duas ou mais formigas da mesma espécie e com a mesma função no formigueiro, apresentarem diferentes quantidades de material magnético nas partes de seus corpos. Sazonalidade e diferenças de função dos indivíduos na colônia também podem influenciar os resultados das medidas magnéticas [89,90], já que estes parâmetros influenciam o comportamento destas associados a magnetorecepção. O efeito da sazonalidade foi mostrado em formigas *Pachycondyla marginata*, na migração, onde foi observada uma direção preferencial na estação seca/fria [89]. As distâncias das migrações são maiores nesta estação do que na estação úmida/quente [45].

Formigas operárias podem se adaptar, mudando seu comportamento, dependendo do ambiente da colônia, para garantir o seu crescimento e sobrevivência [23]. As mudanças climáticas relacionadas à sazonalidade modificam o comportamento em função das suas necessidades. Formigas operárias *Rhytidoponera metallica* [91] de colônias maiores (ou mais maduras) forrageiam a distâncias maiores e permanecem mais tempo fora do ninho do que as de colônias menores, enquanto que colônias de *Solenopsis invicta* [92] de aproximadamente 12.000 indivíduos podem sobreviver com privação de comida por cerca de dois meses, aumentando a probabilidade de sobrevivência durante as mudanças de estação. Por outro lado, sabe-se que espécies que podem estocar comida são capazes de manter colônias menores em ambientes com mudanças climáticas [92].

Um estudo de RFM sistemático baseado nas duas componentes ferromagnéticas (CA e CB) e na área de absorção dos espectros de seis espécies de formigas, sugeriu que a quantidade de material magnético no corpo destas cresce quando a intensidade do campo magnético local cresce [93], indicando uma capacidade de adaptação ao meio ambiente.

A conservação de amostras biológicas, no caso de insetos, pode influenciar os resultados no estudo de material magnético, enquanto a aplicação de uma dieta pode determinar a quantidade de material biomineralizado nelas. Ainda que os magnetômetros SQUID sejam instrumentos de alta sensibilidade, quando se trata de insetos, onde a quantidade de material magnético é baixa comparada ao de material biológico, este equipamento pode não ter sensibilidade suficiente para estas amostras. A precisão da medida deste material magnético pode ficar reduzida por um fator de 10 devido à contribuição diamagnética do tecido biológico, de aproximadamente -9×10^{-9} emu/Oe a 10 kOe. Dificuldades de centragem e tamanho da amostra (descritos no capítulo 3) também reduzem a precisão da medida do material magnético diluído no volume biológico, por exemplo, cápsulas de gelatina, preenchida com amostra biológica, com 14 mm de altura a precisão da medida é reduzida de 75 % [52].

O tempo entre a coleta e a preparação das amostras pode alterar o material magnético, pois a degradação do material biológico, modificará sua organização e/ou favorece a oxidação do mesmo. Resultados anteriores [13-15,46] mostraram a presença de partículas magnéticas na região superparamagnética para diferentes espécies de insetos, incluindo uma espécie de formiga *Solenopsis* [46]. A oxidação de materiais magnéticos afeta mais intensamente as partículas pequenas [94]. Deve-se, então, ter em mente a possibilidade de oxidação destas partículas, que pode alterar a interpretação dos resultados obtidos através das medidas magnéticas.

Estudos para caracterizar material magnético em insetos e tentar relacioná-lo com o possível magneto-receptor vêm sendo feitos com as técnicas de Ressonância Magnética e magnetometria [13-15,46,90,93]. Dietas especializadas podem ser utilizadas para eliminação do material magnético ingerido pelo inseto [86], entretanto, um protocolo eficaz para a preservação do material magnético propriamente, da estrutura biológica e da sua organização, não está estabelecido e é fundamental para o estudo do magnetosensor. Neste trabalho, medidas com duas diferentes preparações, fresca e em tampão (capítulo 3), foram testadas e analisadas. Medidas estatísticas e medidas considerando a sazonalidade foram feitas, a fim de compreender a dificuldade de reprodutibilidade das medidas em insetos.

4.2 Conservação e preparação das amostras:

A Figura 4.1 mostra as curvas de histerese de uma amostra fresca (capítulo 3) de CAB, na orientação PAR e à temperatura ambiente, feita imediatamente a preparação da amostra e 45 dias após. A magnetização de saturação (M_S) na segunda medida diminuiu para aproximadamente $\frac{1}{4}$ da primeira, e o campo coercivo (H_C) e a magnetização remanente (M_R) são nulos dentro do erro experimental.

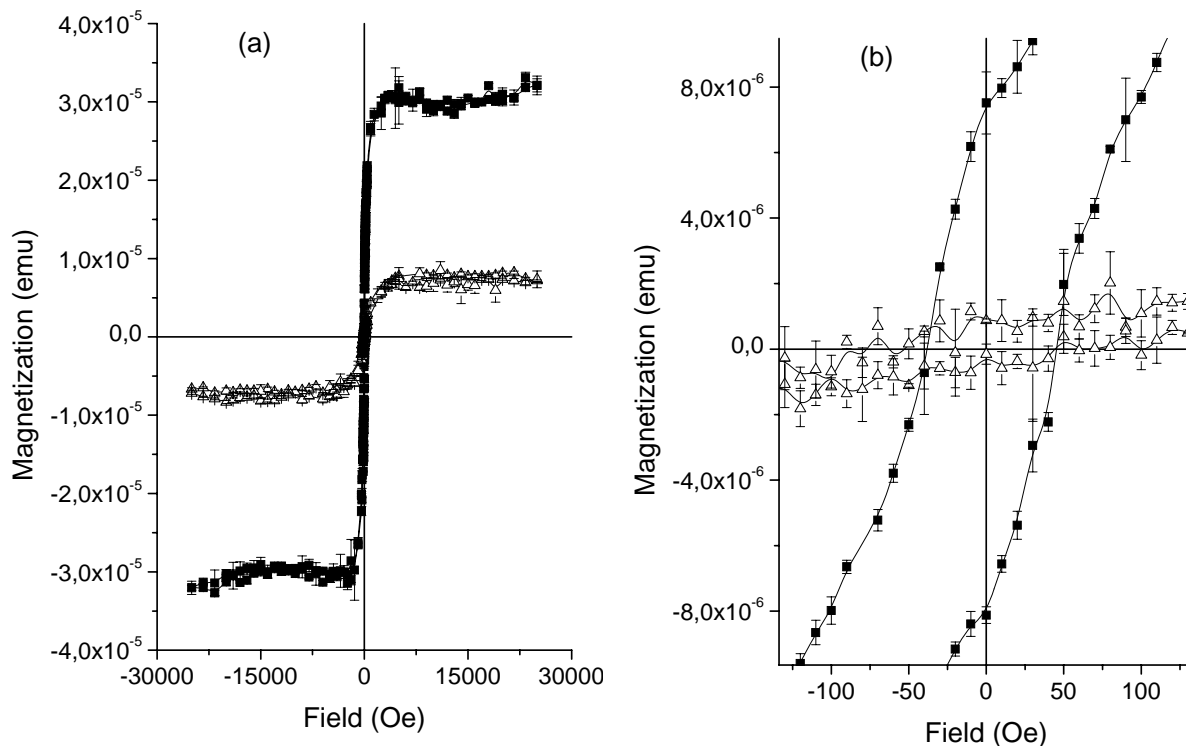


Figura 4.1: (a) Curvas de histerese de uma amostra fresca de CAB, com orientação PAR, a temperatura ambiente, um dia e 45 dias após a preparação da amostra, e (b) ampliação da região de campos baixos.

Estas alterações mostram a necessidade de um protocolo para preparação e conservação das amostras de formigas *S. interrupta*, pois indica mudanças nas propriedades magnéticas após 45 dias. Deve-se considerar ainda que durante o tempo gasto em cada medida de histerese (14 horas) ou ZFC-FC (9 horas), a amostra e o material magnético devem estar preservados.

A figura 4.2 mostra os espectros de RPE das amostras maceradas de CAB e TOR de *S. substituta*, coletadas em Fernando de Noronha em 06/11/1997, conservadas na geladeira em

álcool 70%, maceradas em 08/12/1997 e 28/08/1998 e medidas à temperatura ambiente em 09/12/1997 e 10/10/1998, respectivamente. A diminuição na intensidade dos espectros é clara chegando a um fator de 1/14 para CAB. Isto indica que, apesar da conservação em álcool ser adequada para análises de taxonomia e DNA, não conserva o material magnético em seu estado natural e, portanto, não é a solução mais indicada para medidas magnéticas.

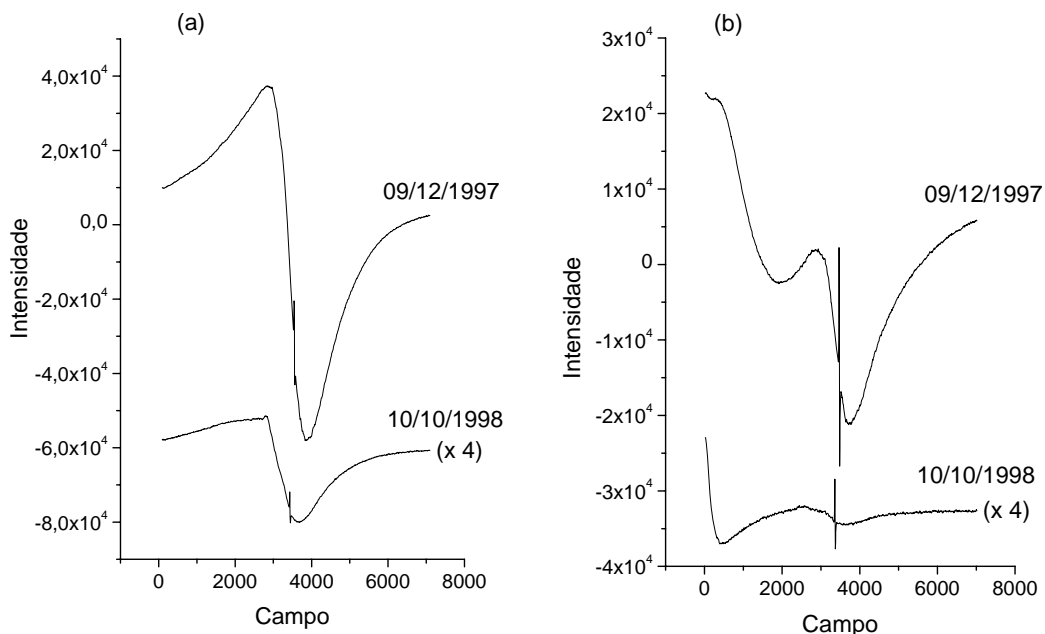


Figura 4.2: Espectros de (a) CAB e (b) TOR de *S. substituta*, a temperatura ambiente, obtidos em 09/12/1997 (1 mês depois) e 10/10/1998 (11 meses depois), coletadas em Fernando de Noronha em 06/11/1997 e conservadas na geladeira em álcool 70%.

A utilização de glutaraldeído e tampão cacodilato para fixar e conservar a amostra tem se mostrado adequada para preservação de células e partículas magnéticas em microorganismos [95]. Preparação semelhante foi então utilizada para a conservação do material magnético biomineralizado nestas formigas para medidas magnéticas.

Outra questão importante é a separação das partes da formiga, o material magnético ou parte deste pode ser destruído, desorganizado ou perdido. A figura 4.3 mostra as medidas de amostras frescas de 4 formigas inteiras, à temperatura ambiente, e a soma dos espectros das partes de outros vinte indivíduos. Os espectros foram medidos com os mesmos parâmetros e normalizados para 1 indivíduo. As amostras das partes foram preparadas e medidas em 08/03/2004 e a das

formigas inteiras em 19/03/2004. A área normalizada da soma das partes é $3,9 \times 10^8$, enquanto que a dos indivíduos inteiros é $1,8 \times 10^9$. Há uma aparente perda de 79% de material magnético na amostra dividida em partes. As amostras foram preparadas com diferentes formigas, e apesar de cada indivíduo ser único, implicando na possibilidade de diferentes quantidades de material magnético em diferentes indivíduos, a hipótese de perda de material magnético ou modificação no arranjo natural dos cristais durante a separação não pode ser descartada porque a localização precisa deste material no corpo da formiga é ainda desconhecida.

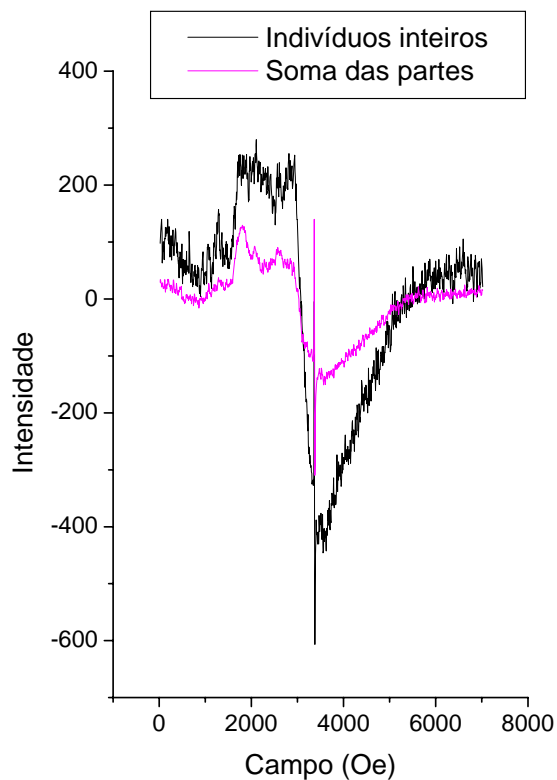


Figura 4.3: Espectros normalizados de um indivíduo inteiro e da soma dos espectros das partes de formigas *Solenopsis interrupta*.

4.3 Efeitos de dieta (amostras em tampão):

As figuras 4.4 e 4.5 mostram espectros de RFM e histereses das partes e formigas, a temperatura ambiente, após aproximadamente 12 dias e 2,5 meses no formigueiro do laboratório. Observa-se uma diminuição significativa no ruído e uma mudança na forma de linha nos espectros das amostras em tampão, após 2,5 meses no laboratório. A redução do sinal é confirmada pela diminuição em torno de $\frac{1}{2}$ e $\frac{1}{4}$ da magnetização de saturação das amostras CAB e ABD em tampão em relação às amostras frescas. Estas alterações podem estar relacionadas à utilização de uma dieta específica na manutenção do formigueiro no laboratório, como foi mostrado para cupins submetidos a uma dieta sem ferro com a eliminação de material magnético ingerido [86]. Porém o efeito de conservação pelo tampão da amostra não pode ser descartado.

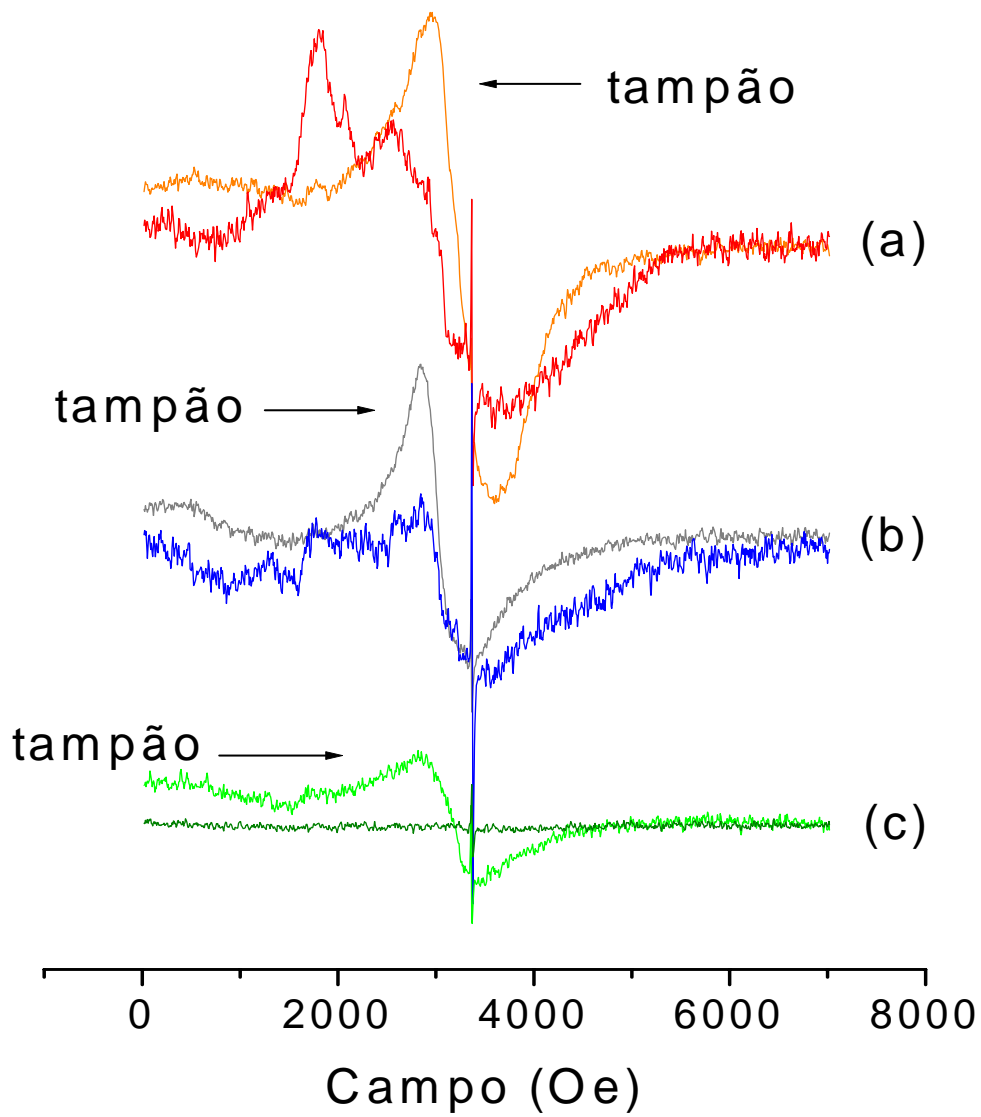


Figura 4.4: Espectros de RFM das partes da formiga, a temperatura ambiente, mantidas no formigueiro do laboratório 12 dias e fresca e após 2,5 meses em tampão. (a) CAB, (b) ABD e (c) TOR.

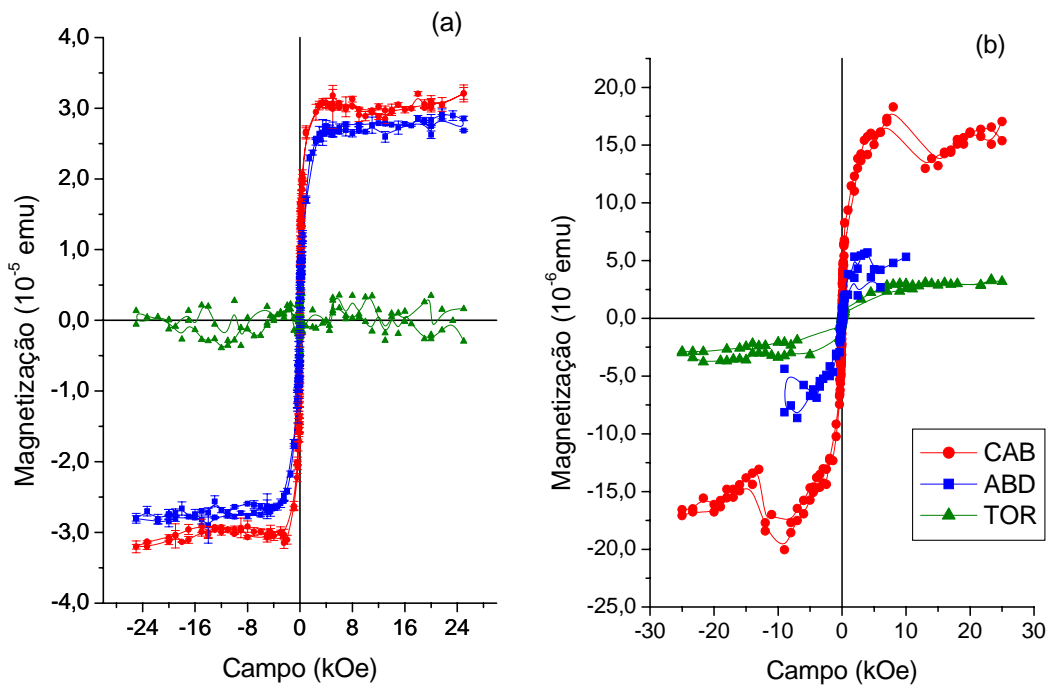


Figura 4.5: Histereses a temperatura ambiente das partes da formiga mantidas no formigueiro do laboratório (a) após 12 dias e frescas, e (b) após 2,5 meses e em tampão.

As duas técnicas utilizadas, independentes de dieta e do método de preparação da amostra, mostram que a cabeça com antenas da formiga *Solenopsis interrupta* apresenta a maior quantidade de material magnético (tabela 4.1). Este resultado foi observado anteriormente em formigas *Solenopsis substituta* [46] e outros insetos sociais [16,17]. Um resultado interessante é que no TOR, ao contrário das outras partes, nas duas técnicas utilizadas, não se obteve sinal nas amostras frescas, entretanto após a dieta e em tampão, se observa uma contribuição significativa.

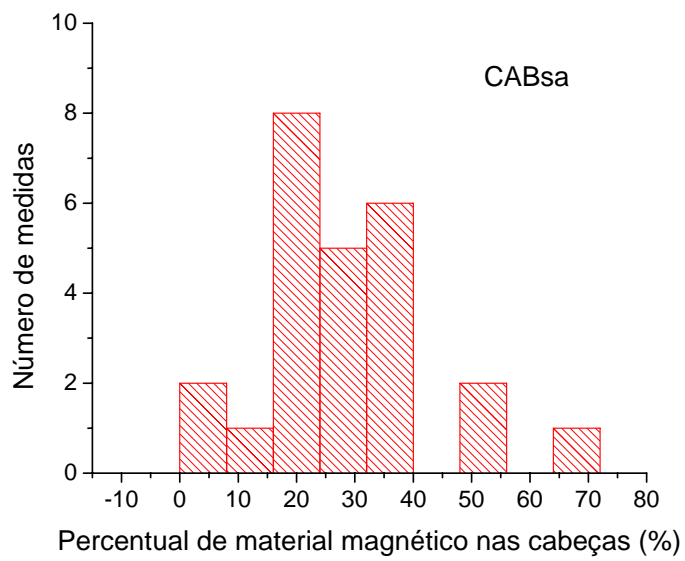
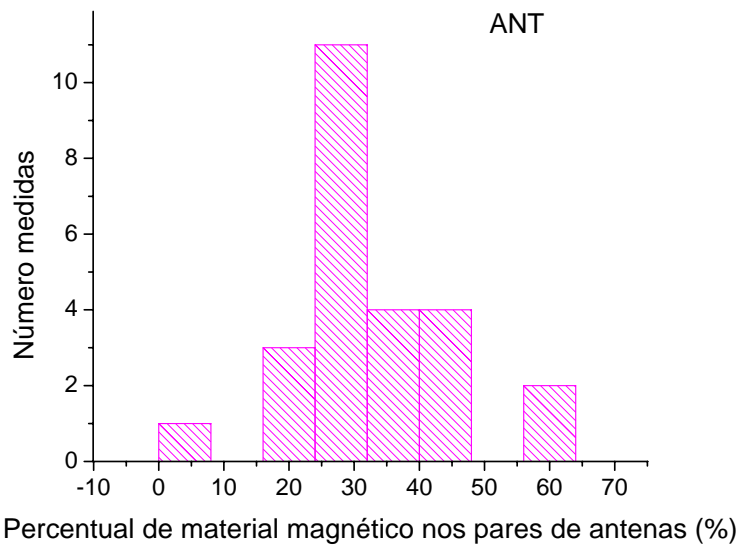
Amostra	CAB fresca	ABD fresco	CAB tampão	ABD tampão	TOR tampão
S ($\times 10^9$ u.a.)	5,3	2,4	5,2	1,5	2,2
Percentual S	70%	30%	58%	17%	25%
J_S ($\times 10^{-5}$ emu)	$2,9 \pm 0,3$	$2,7 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,4$	$0,52 \pm 0,16$	$0,31 \pm 0,04$
J_R ($\times 10^{-6}$ emu)	$7,5 \pm 0,9$	$3,9 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,5$	$0,53 \pm 0,04$	$0,19 \pm 0,04$
H_C (Oe)	40 ± 5	70 ± 5	31 ± 5	83 ± 8	83 ± 2
Percentual J_S	52%	48%	66%	21%	13%

Tabela 4.1: Parâmetros de medidas de RFM a temperatura ambiente, e de histereses para as partes da formiga *Solenopsis interrupta* frescas com 12 dias de dieta e em tampão depois de 2,5 meses de dieta no formigueiro do laboratório.

4.4 Medidas estatísticas (individualidade):

Para verificar a reprodutibilidade e validade do valor médio obtido em amostras com 20 partes cada, considerando separadamente as contribuições da cabeça e das antenas, foram feitas medidas de RFM de 25 amostras de: ANT, CABsa, ABD e TOR, cada uma com 20 partes, na orientação PER. A figura 4.6 mostra os histogramas dos percentuais de material magnético em cada parte do corpo da formiga *S. interrupta* obtidos a partir da área S. Foram encontrados os percentuais médios de (31 ± 3) , (27 ± 3) , (20 ± 2) e (21 ± 3) % para pares de antenas, cabeças, ABD e TOR, respectivamente. A soma do percentual de material magnético dos pares de antenas, e suas respectivas cabeças, resultou em (58 ± 6) %.

Este resultado indica uma maior quantidade de material magnético nas antenas e cabeças de operárias, ainda que sem distinção de função, em boa concordância com o resultado obtido com as forrageadeiras em laboratório por 2,5 meses em tampão e por 12 dias frescas.



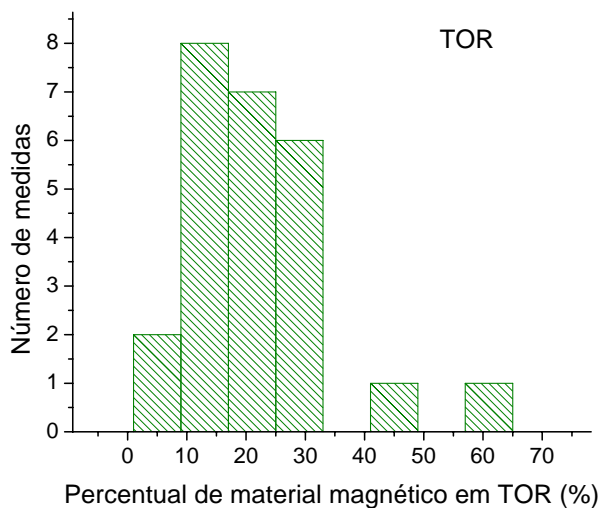
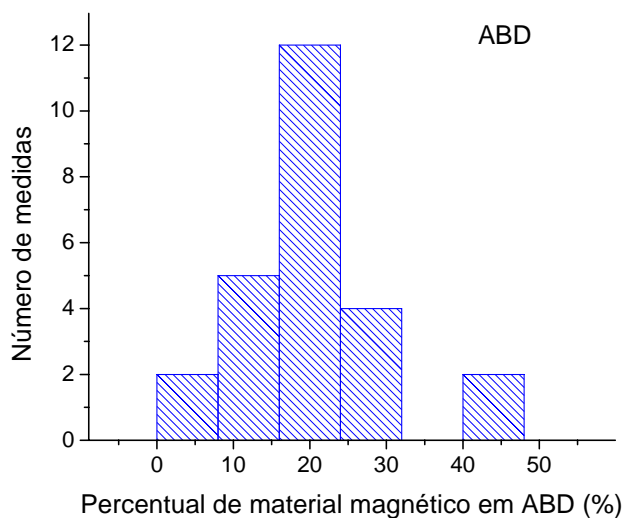


Figura 4.6: Histogramas do percentual de material magnético em cada parte do corpo da formiga *S. interrupta*.

A figura 4.7 mostra exemplos dos espectros de RFM de algumas das 25 amostras medidas de cada parte do corpo. A forma do espectro é reprodutiva e estes apresentam as linhas CA e CB observadas anteriormente em formigas *Solenopsis substituta* [46] e outros insetos [13-15]. A linha CA apresenta a mesma largura ($\Delta H_{pp}=530\pm 50$) e campo de ressonância ($H_R=3150\pm 100$) em todas as amostras. A linha relacionada a radicais livres aparece nos espectros de CABsa, ABD e TOR.

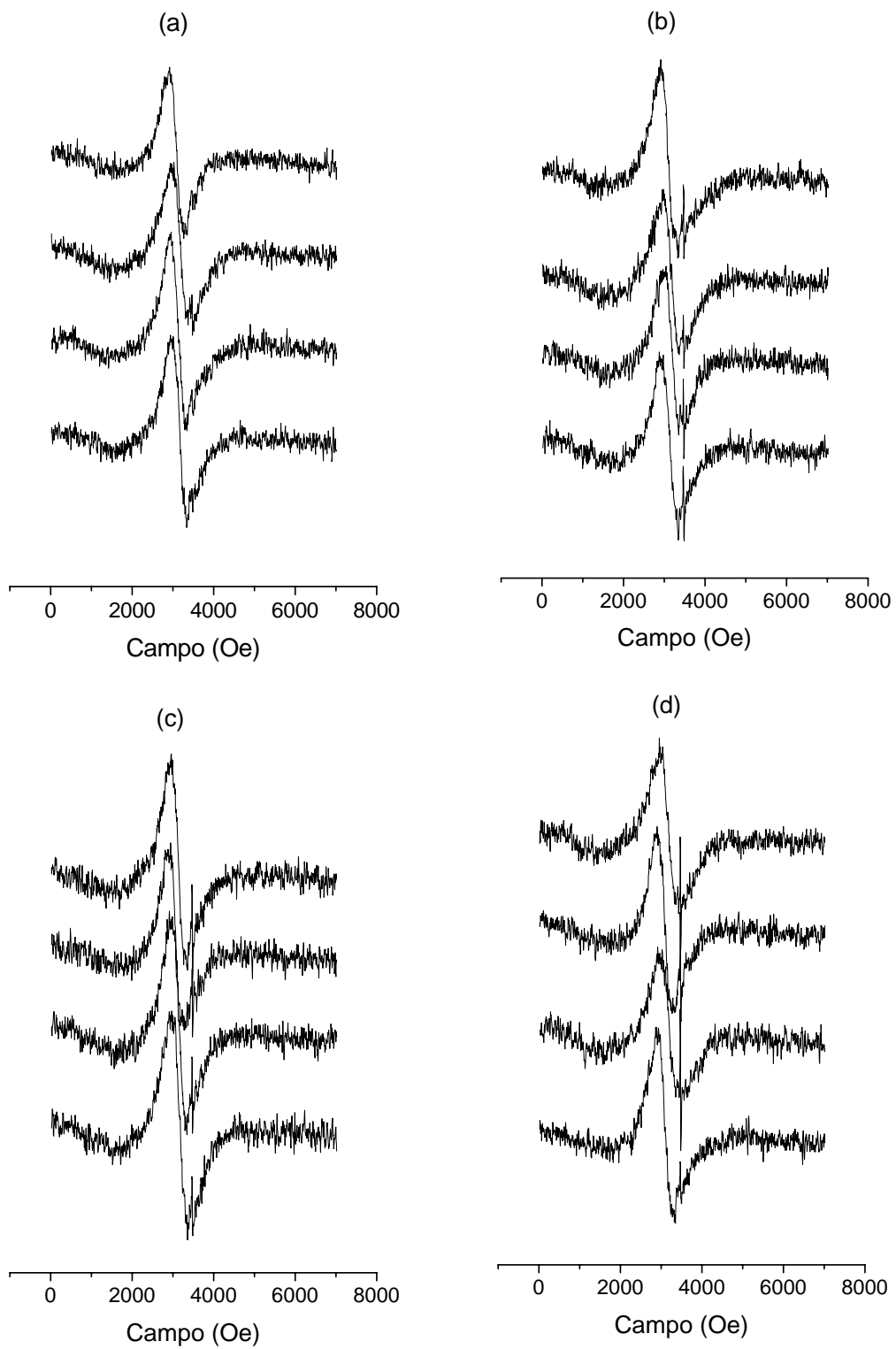


Figura 4.7: Espectros das partes da medida estatística: (a) ANT; (b) CABsa; (c) ABD e (d) TOR.

4.5 Sazonalidade:

Amostras de formigas operárias inteiras (~50) foram coletadas e medidas sempre no décimo dia de cada mês de março a julho de 2005. Estas medidas envolvem três diferentes estações do ano: verão (21 de dezembro a 20 de março), outono (21 de março a 20 de junho) e inverno (21 de junho a 20 de setembro). A figura 4.8 (a) mostra a variação das áreas dos espectros de RFM de cada parte da formiga. Existe um mínimo no período entre maio e junho. Esta variação pode estar relacionada a um menor número de formigas forrageiras fora da colônia, supondo que estas formigas operárias têm maior quantidade de material magnético, e neste período haja menos necessidade de busca de alimento. Para confirmar esta hipótese seria interessante a coleta identificada destas formigas. Por outro lado, o percentual de material magnético em cada parte para o mesmo período, não varia, apresentando um valor médio em bom acordo com a distribuição encontrada a partir das medidas dos 500 indivíduos (figura 4.6), (39 ± 8) , (25 ± 8) , (19 ± 3) e (17 ± 5) % na ANT, CABsa, ABD e TOR, respectivamente. Isto indica que a sazonalidade pode alterar a quantidade total de material magnético, mas a distribuição nas partes do corpo permanece a mesma.

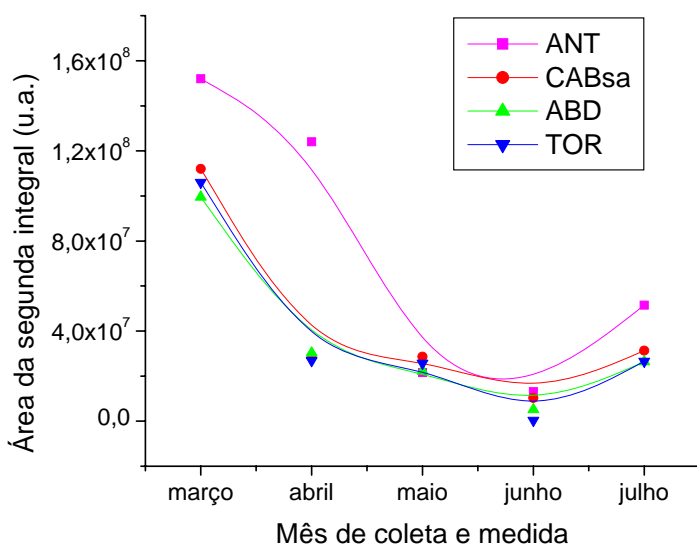


Figura 4.8: Variação sazonal da quantidade de material magnético das partes do corpo da formiga *S. interrupta*.

Capítulo 5: Resultados

Neste capítulo abordamos os resultados obtidos com a aplicação das técnicas de Magnetometria SQUID e Ressonância Ferromagnética (RFM), o tratamento e análise dos mesmos. Serão mostradas as medidas de variações térmicas (RFM e SQUID) e angulares (RFM) de CAB; variação térmica (SQUID) das amostras de ABD e CABsa e variações angulares a temperatura ambiente (RFM) das amostras de ABD e TOR da formiga *Solenopsis interrupta*.

5.1 Magnetometria SQUID:

A magnetometria SQUID, como citado anteriormente, tem sido bastante empregada no estudo de sistemas biológicos [6,90,96,97,98]. Foram feitas escolhas específicas para os parâmetros de medida (maior número de pontos nas medidas e varreduras por ponto) e porta amostra, para a obtenção das medidas de magnetização das partes do corpo da formiga *S. interrupta*, conforme descrito em materiais e métodos.

5.1.1 Curvas ZFC-FC:

A figura 5.1 mostra as curvas ZFC-FC para as amostras de CAB e CABsa. Estas curvas para as amostras de ABD e TOR, com o campo aplicado de 100 Oe, mostram diferenças próximas ao limite de sensibilidade do aparelho e não foram analisadas. Na literatura, as temperaturas dos picos na curva ZFC-FC e de separação destas curvas são associados às temperaturas de bloqueio (T_B) [53]. As medidas de magnetização de qualquer parte da formiga *S. interrupta* estão próximos ao limite de sensibilidade do magnetômetro SQUID. Os erros experimentais são maiores que os obtidos em outros insetos [99,100], não sendo possível um cálculo preciso das T_B e/ou volumes e diâmetros das partículas. Pode-se observar picos em (15 ± 5) K para as duas amostras, e em (55 ± 10) K para CABsa, enquanto, a separação entre as curvas ZFC e FC ocorre em torno de (180 ± 20) K para CAB e (270 ± 20) K para CABsa.

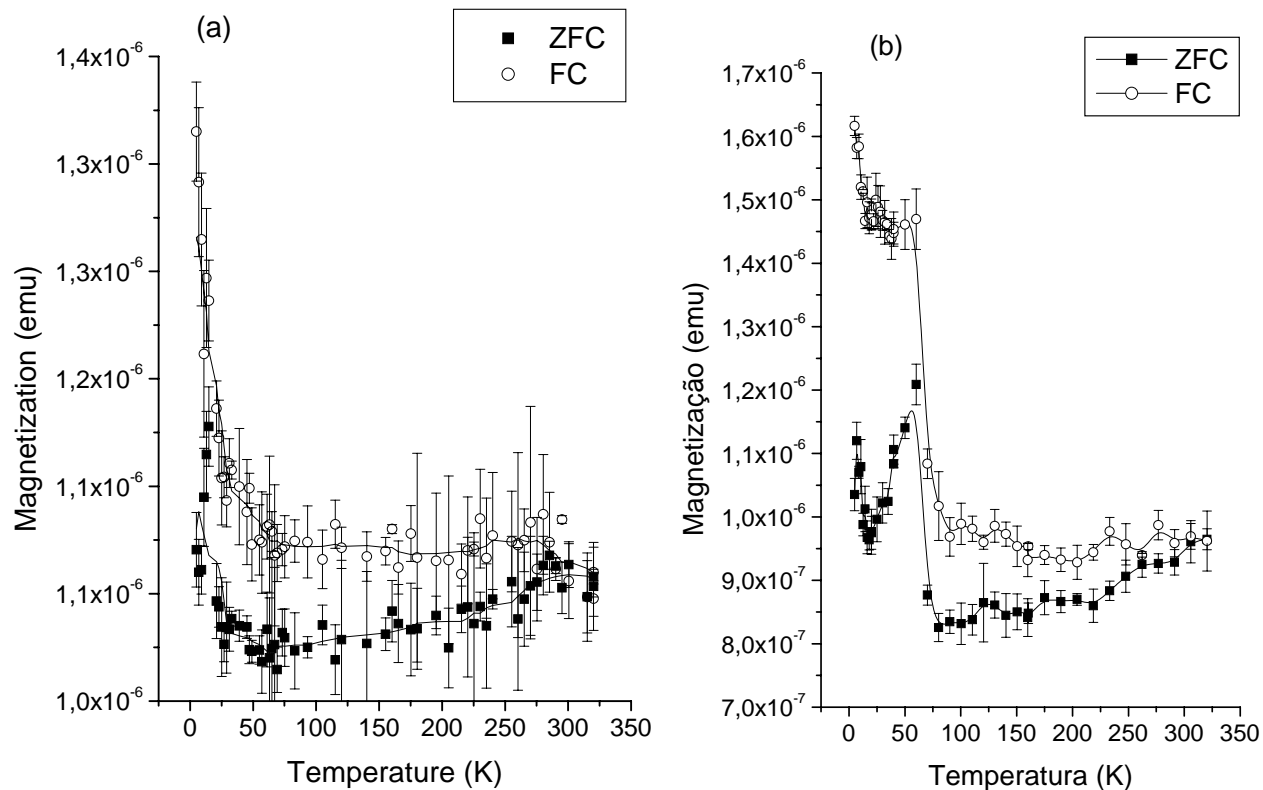


Figura 5.1: Curvas ZFC-FC a 100 Oe de (a) CAB (barra de erro $\cong 7.0 \times 10^{-8}$ emu) e (b) CABsa. As linhas contínuas são guias para os olhos.

A distribuição de T_B pode ser estimada a partir da derivada da curva de remanência induzida (REM). As figuras 5.2 e 5.3 mostram as curvas REM, calculadas pela diferença FC-ZFC, de CAB e CABsa e suas derivadas, respectivamente. Na curva derivada é possível observar máximos locais, nas temperaturas de bloqueio médias: $T_1 \leq 5$ K nas duas amostras e $T_2 = (60 \pm 20)$ K de CABsa. Apesar das diferenças entre as duas estimativas, as curvas de ZFC-FC e derivada da REM sugerem a presença de mais de um tamanho de partícula nas duas amostras.

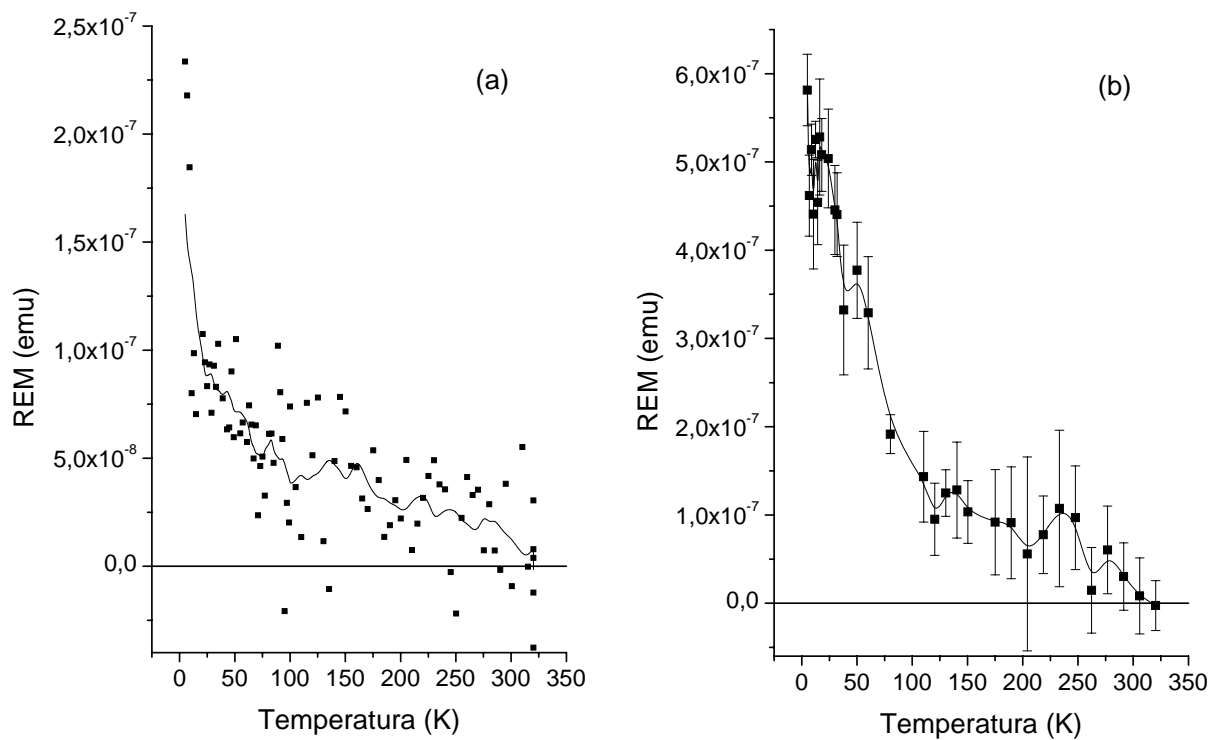


Figura 5.2: Curvas da remanência induzida (REM) obtidas pela subtração das curvas FC-ZFC de (a) CAB e (b) CABsa. A linha contínua é guia para os olhos.

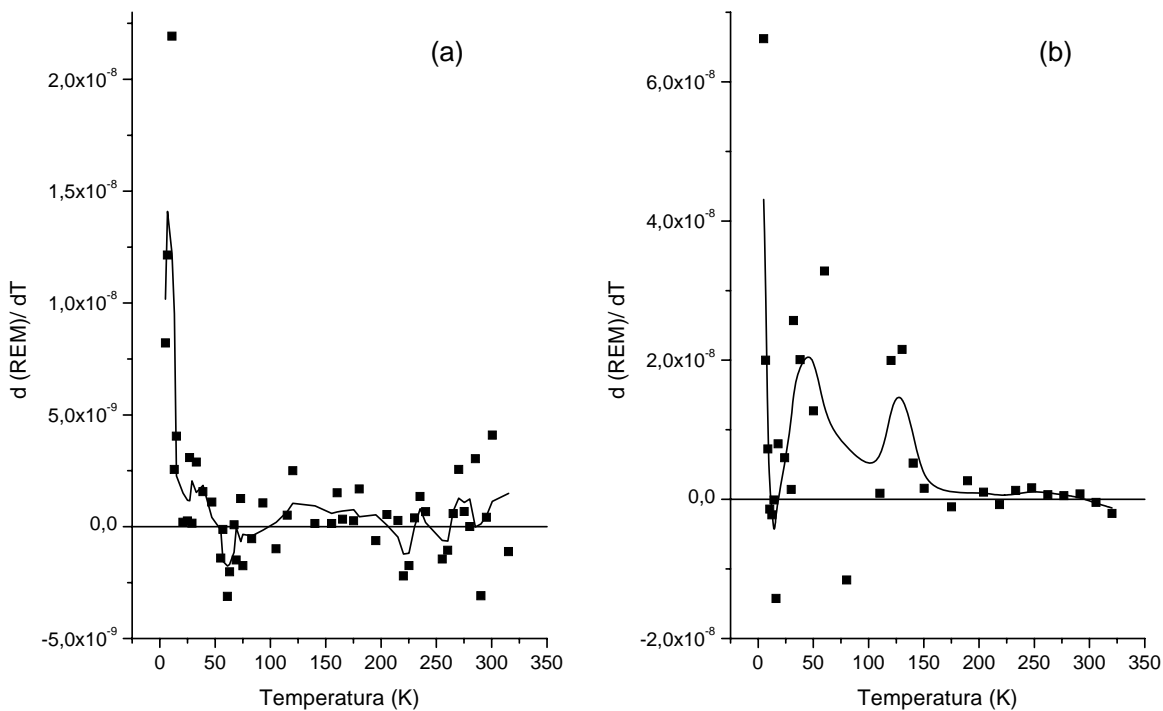


Figura 5.3: Distribuições das temperaturas de bloqueio obtidas a partir da derivada da subtração (FC-ZFC) de (a) CAB e (b) CABsa. A linha cheia é guia para os olhos.

5.1.2 Curvas de histerese:

Grupo 1:

O grupo 1 é composto pelas amostras: CAB, ABD e TOR, preparadas como descrito no capítulo 3, e medidas somente com a técnica SQUID. Neste item são analisados os parâmetros: H_C , J_S e J_R , obtidos a partir das curvas de histerese. As curvas de histerese das três partes da formiga *Solenopsis interrupta* a 300 K, temperatura em que o animal vive, são mostradas na figura 5.4, e a tabela 5.1 mostra os parâmetros obtidos a partir das mesmas.

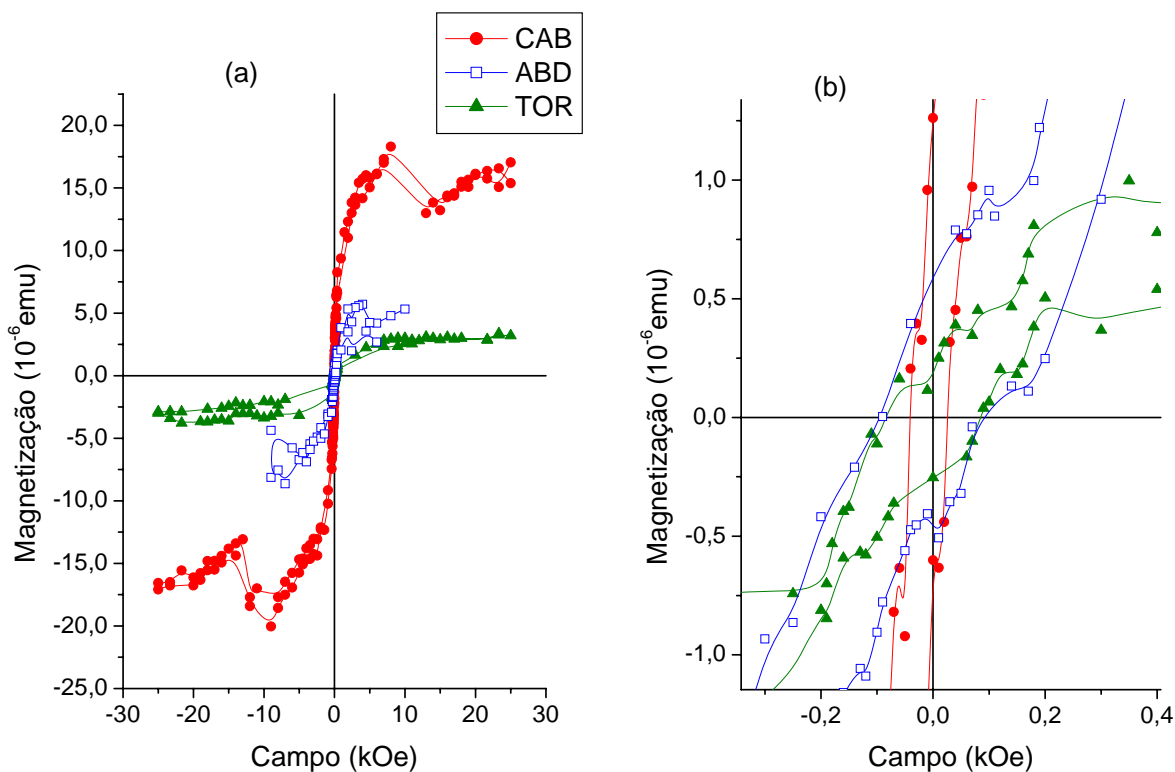


Figura 5.4: (a) Curvas de histerese das partes da formiga *Solenopsis interrupta* a 300 K, e (b) Ampliação da região de campo baixo.

Amostra	J_S (10^{-5} meu)	H_C (Oe)	J_R (10^{-6} meu)	J_R / J_S	Percentual (%)
CAB	$1,6 \pm 0,2$	30 ± 10	$1,2 \pm 0,5$	$0,07 \pm 0,03$	66 ± 1
ABD	$0,52 \pm 0,16$	83 ± 8	$0,53 \pm 0,04$	$0,1 \pm 0,03$	21 ± 1
TOR	$0,31 \pm 0,04$	83 ± 2	$0,19 \pm 0,04$	$0,06 \pm 0,01$	13 ± 1

Tabela 5.1: Parâmetros obtidos da histerese das partes da formiga em tampão cacodilato a 300 K.

O tamanho de partículas de magnetita, principal constituinte magnético em seres vivos [7,8,85,101], é usualmente obtido utilizando o diagrama de Day [62], a partir da relação J_R/J_S

versus H_C/H_{CR} . Quando a relação H_C/H_{CR} não é conhecida, uma alternativa é utilizar o diagrama de Tauxe [64], ou diagrama-SC, obtido a partir de modelos micromagnéticos para partículas de magnetita randomicamente orientadas, com tamanhos de 20 a 140 nm e razões comprimento/largura variados considerando também os resultados experimentais. Este diagrama considera a razão J_R/J_S e H_C destas partículas a temperatura ambiente.

Os valores de J_R / J_S e H_C da tabela 5.1 das três partes do corpo estão representados no diagrama de Tauxe [64] (figura 5.5), onde foi acrescentada a linha MDC+SP (figura 4 do artigo), e indicam que, as partículas de CAB estão na região de transição MDC+SP e MTD enquanto que TOR e ABD estão na região de multidomínio entre MDC flor e vórtice. Este diagrama não considera a distribuição de volumes normalmente observada neste tipo de amostra [85], e sugerida para esta espécie de formiga pelas curvas ZFC-FC.

A figura 5.6 mostra uma comparação das curvas de histerese das partes da formiga *Solenopsis interrupta* medidas a 5 K. A tabela 5.2 mostra os parâmetros obtidos a 5 K. J_S diminui com o aumento da temperatura, como esperado, no entanto H_C de ABD se mantém e de TOR aumenta quatro vezes.

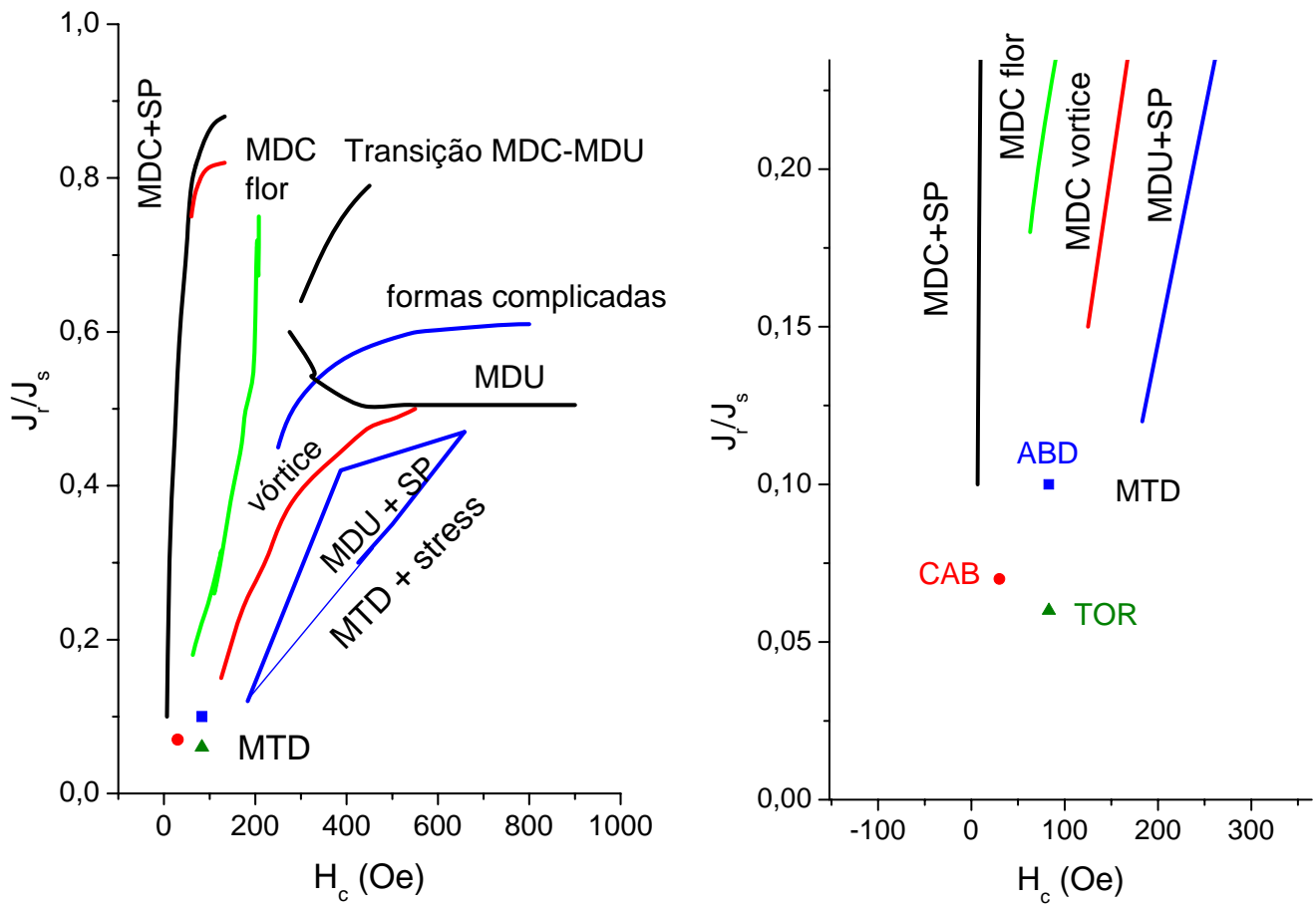


Figura 5.5: (a) J_R / J_S versus H_C das partes do corpo da formiga (tabela 5.2) no diagrama de Tauxe [64] e (b) Ampliação da região dos valores das partes do corpo da formiga.

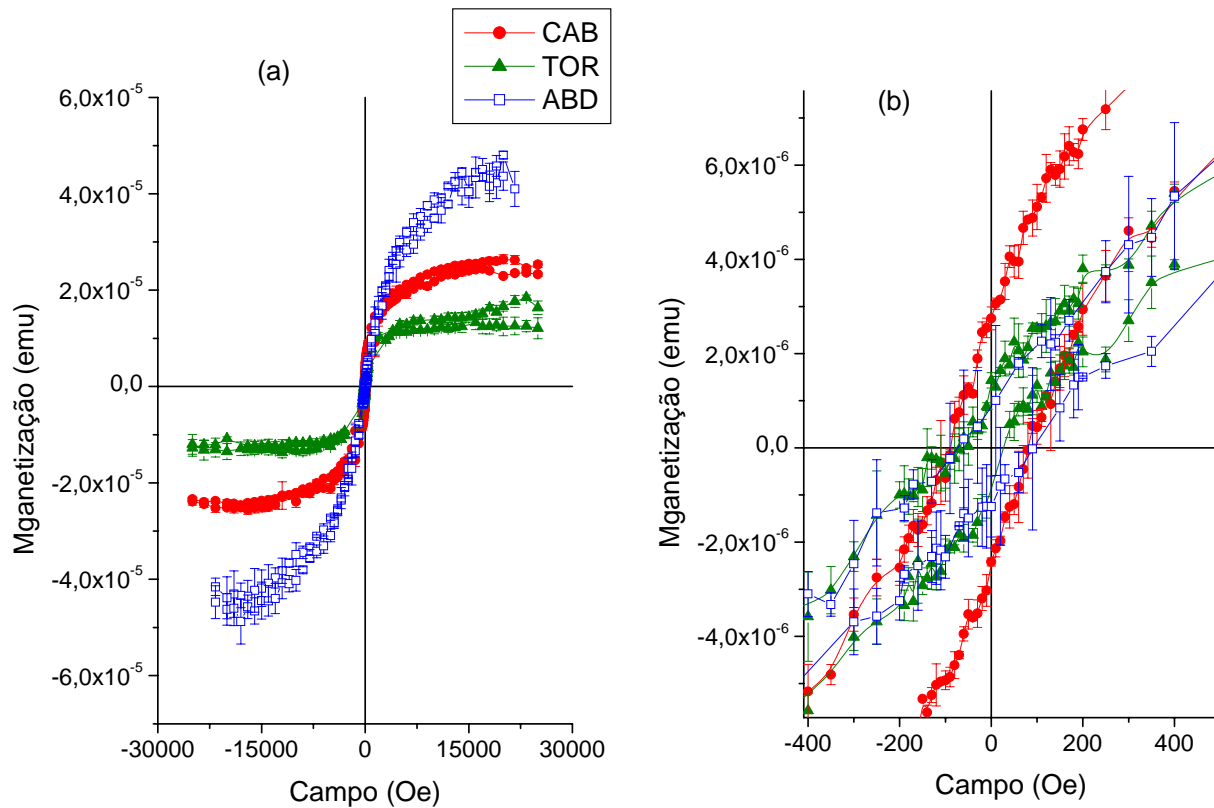


Figura 5.6: Curvas de histerese das partes da formiga *Solenopsis interrupta* em tampão cacodilato a 5 K.

Amostra	J_S (10^{-5} emu)	H_C (Oe)	J_R (10^{-6} emu)	J_R / J_S	Percentual (%)
CAB	$2,5 \pm 0,1$	80 ± 20	$2,7 \pm 0,3$	$0,11 \pm 0,01$	32 ± 1
ABD	$4,4 \pm 0,3$	85 ± 9	$2,1 \pm 0,9$	$0,05 \pm 0,01$	54 ± 1
TOR	$1,2 \pm 0,2$	48 ± 17	$2,2 \pm 1,3$	$0,2 \pm 0,05$	14 ± 1

Tabela 5.2: Parâmetros obtidos das histereses das partes da formiga *Solenopsis interrupta* em tampão cacodilato a 5 K.

As curvas de histerese da amostra de CAB foram obtidas para as temperaturas de 5, 30, 60, 95, 130, 160, 200, 250 e 300 K. As componentes diamagnética e paramagnética estão

presentes nas amostras, predominante a campos acima de 3000 Oe, esta contribuição torna-se mais evidente a medida que a temperatura aumenta, com o aumento da susceptibilidade aparente χ_{ap} .

A figura 5.8 mostra histereses nas temperaturas de 30 K e 130 K, como exemplos. A magnetização atinge a saturação a campos de 3000 Oe, na faixa de temperatura de 30 K a 300 K. No entanto, a 5 K, a saturação da magnetização é difícil de ser observada nesta faixa de campo. Os parâmetros obtidos para todas as temperaturas medidas são mostrados na tabela 5.4.

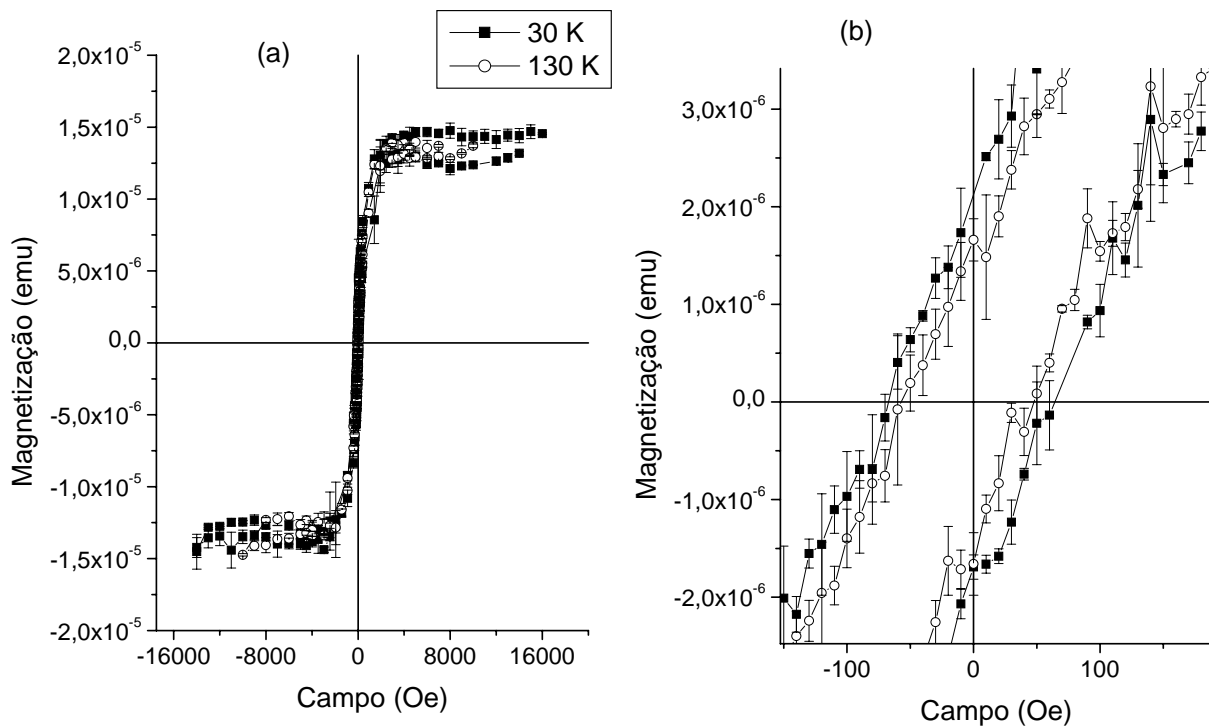


Figura 5.7: (a) Histereses de CAB nas temperaturas de 30 K e 130 K, sem a componente diamagnética, e (b) ampliação da região a campos baixos.

CAB	J_S (10^{-5} emu)	H_C (Oe)	J_R (10^{-6} emu)	J_R / J_S
300 K	$1,6 \pm 0,2$	30 ± 10	$1,2 \pm 0,5$	$0,07 \pm 0,03$
250 K	$1,5 \pm 0,2$	30 ± 10	$1,1 \pm 0,5$	$0,07 \pm 0,03$
200 K	$1,45 \pm 0,25$	40 ± 10	$1,1 \pm 0,3$	$0,08 \pm 0,02$
160 K	$1,3 \pm 0,1$	40 ± 10	$1,3 \pm 0,3$	$0,10 \pm 0,02$
130 K	$1,3 \pm 0,1$	50 ± 10	$1,4 \pm 0,3$	$0,11 \pm 0,02$
95 K	$1,2 \pm 0,1$	57 ± 5	$1,6 \pm 0,2$	$0,13 \pm 0,02$
60 K	$1,7 \pm 0,1$	60 ± 10	$2,0 \pm 0,4$	$0,12 \pm 0,02$
30 K	$1,4 \pm 0,2$	65 ± 5	$2,1 \pm 0,4$	$0,15 \pm 0,03$
5 K	$2,5 \pm 0,1$	80 ± 20	$2,7 \pm 0,3$	$0,11 \pm 0,01$

Tabela 5.4: Parâmetros da variação térmica das histereses de CAB.

A Figura 5.8 a mostra a dependência com a temperatura da magnetização remanente (J_R) de CAB. J_R diminui com a temperatura, e sua ordem de grandeza está na faixa de 10^{-6} emu. Este comportamento é observado para sistemas de partículas ferromagnéticas, mesmo havendo uma distribuição de tamanho, pois a agitação térmica diminui a organização dos momentos.

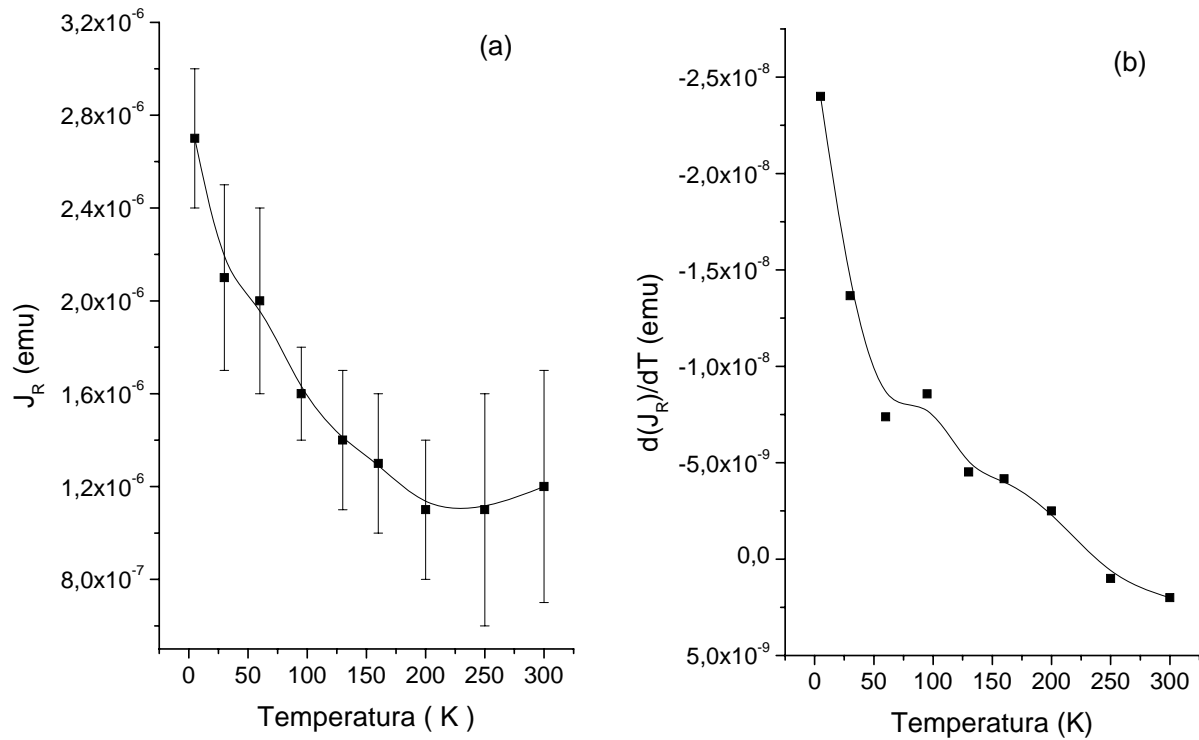


Figura 5.8: (a) Dependência com a temperatura da magnetização remanente (J_R) de CAB, e (b) Distribuição de T_B obtida pela derivada de J_R . A linha contínua é guia para os olhos.

De forma similar ao tratamento dado às curvas ZFC-FC, pode-se estimar as temperaturas de bloqueio do sistema através da derivada da curva de remanência em função de temperatura. A figura 5.8 b mostra a derivada de J_R , onde observa-se duas possíveis temperaturas de bloqueio médias de $T_1 \leq (5 \pm 2)$ K e $T_2 = (100 \pm 20)$ K, o que indica dois tamanhos de partículas. A partir de T_B pode-se obter os volumes (diâmetros) das partículas associados a estas temperaturas ($\Delta E = KV = 25k_B T_B$, onde $K = 2,3 \times 10^4$ erg/cm³), $V_1 \leq (0,8 \pm 0,2) \times 10^{-18}$ cm³ ($D_1 \leq 6 \pm 1$ nm) e $V_2 \leq (15,0 \pm 2,0) \times 10^{-18}$ cm³ ($D_2 \leq 15 \pm 1$ nm).

Da distribuição de temperaturas de bloqueio obtida da variação térmica de J_R , observou-se que existem pelo menos dois tamanhos de partículas para CAB, sendo um deles associados a partículas SP, com um percentual estimado na faixa de 55 a 70 %, e [60,63]. E para ABD e TOR observou-se um percentual de SP estimado nas faixas de 55 a 91 e 55 a 75 %, respectivamente [60,63].

A figura 5.9 mostra a dependência do campo coercivo (H_C) com a temperatura. H_C diminui com o aumento da temperatura, comportamento típico de sistemas ferromagnéticos, uma vez que a redução da agitação térmica aumenta o alinhamento das partículas no sistema.

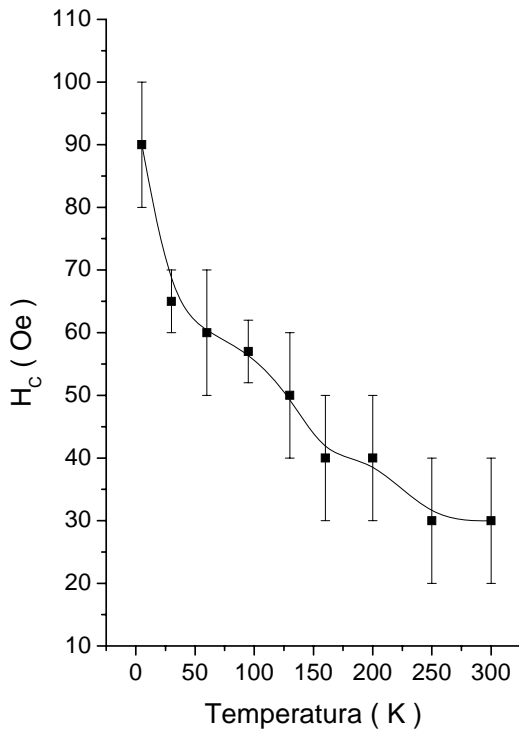


Figura 5.9: Variação térmica do campo coercivo (H_C) de CAB. A linha contínua é um guia para os olhos.

A variação térmica de H_C pode ser associada às temperaturas de bloqueio pela equação 2.6. Ajustes de H_C em função temperatura utilizando a equação com $T^{0,5}$ e $T^{0,77}$ (figura 5.10), resultam nos parâmetros $H_{C,0}$ e T_B , mostrados na tabela 5.6, onde R é o coeficiente de correlação

[58]. Apesar de ser difícil distinguir entre os valores obtidos, o coeficiente de correlação R indica um melhor ajuste para as partículas alinhadas ($k=0,5$). Utilizando o valor de $H_{C,0}$ obtido neste ajuste e considerando $M_S = 470$ Oe da magnetita, obtem-se $K = 2,3 \times 10^4$ erg/cm³ e calcula-se um volume de $(8,3 \pm 0,3) \times 10^{-18}$ cm³ (diâmetro $D = 26 \pm 2$ nm) a partir de T_B .

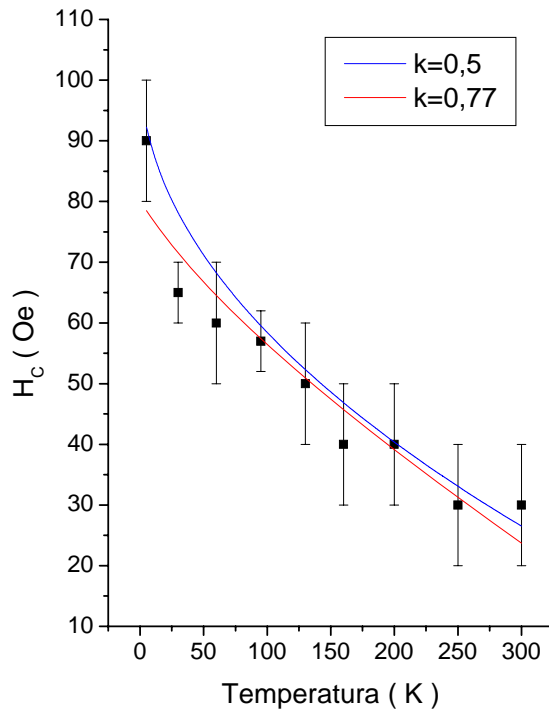


Figura 5.10: Variação térmica do campo coercivo (H_C) de CAB, as linhas são ajustes de H_C com a equação 2.6 para $k=0,5$ e $k=0,77$.

CAB	$H_{C,0}$ (Oe)	T_B (K)	R
$T^{0,5}$	102 ± 6	55 ± 3	0,93
$T^{0,77}$	81 ± 4	47 ± 2	0,91

Tabela 5.6: Valores de $H_{C,0}$ e T_B obtidos do ajuste linear do campo coercivo em relação a $T^{0,5}$ e $T^{0,77}$, onde R é o coeficiente de correlação [58].

A dependência da magnetização de saturação (J_S) com a temperatura (figura 5.11), apresenta um máximo em $T = 60 \pm 10$ K. O comportamento observado não é o esperado para

amostras de magnetita maciça [102], nanopartículas de magnetita esféricas [88] ou de ferrofluidos de magnetita [103], onde J_S aumenta com o decréscimo da temperatura.

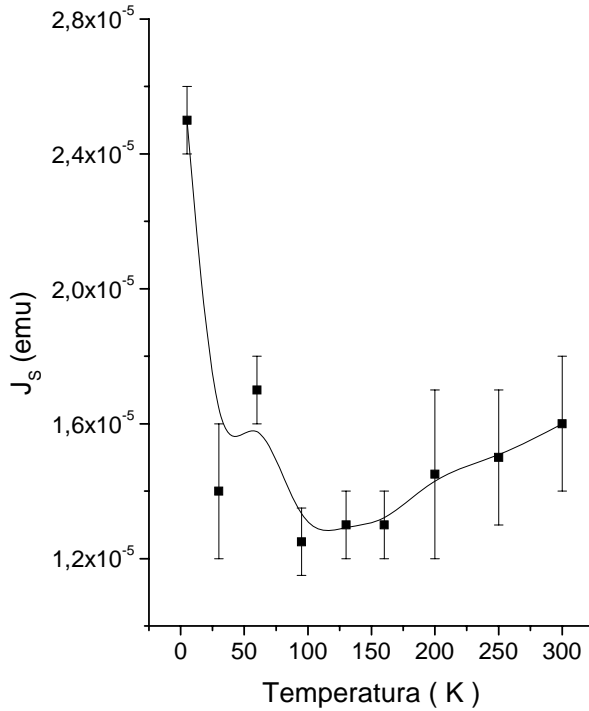


Figura 5.11: Variação térmica da magnetização de saturação (J_S) de CAB. A linha contínua é uma guia para os olhos.

A temperatura de Verwey (T_V) foi observada em torno de 120 K para partículas de magnetita de 37, 100 e 220 nm pelo decréscimo abrupto de H_C e da relação J_R/J_S , com o aumento da temperatura [87]. A figura 5.12 mostra a variação térmica do campo coercivo (H_C) de CAB comparado com os daquelas partículas [87]. A curva de H_C de CAB apresenta uma transição similar, com um deslocamento na transição para $T=(160\pm 10)$ K. A transição de Verwey é também observada na variação térmica de J_R/J_S [87]. Na figura 5.13 na temperatura de $T=(170\pm 10)$ K, sugerindo a presença de partículas com tamanhos médios maiores que 220 nm.

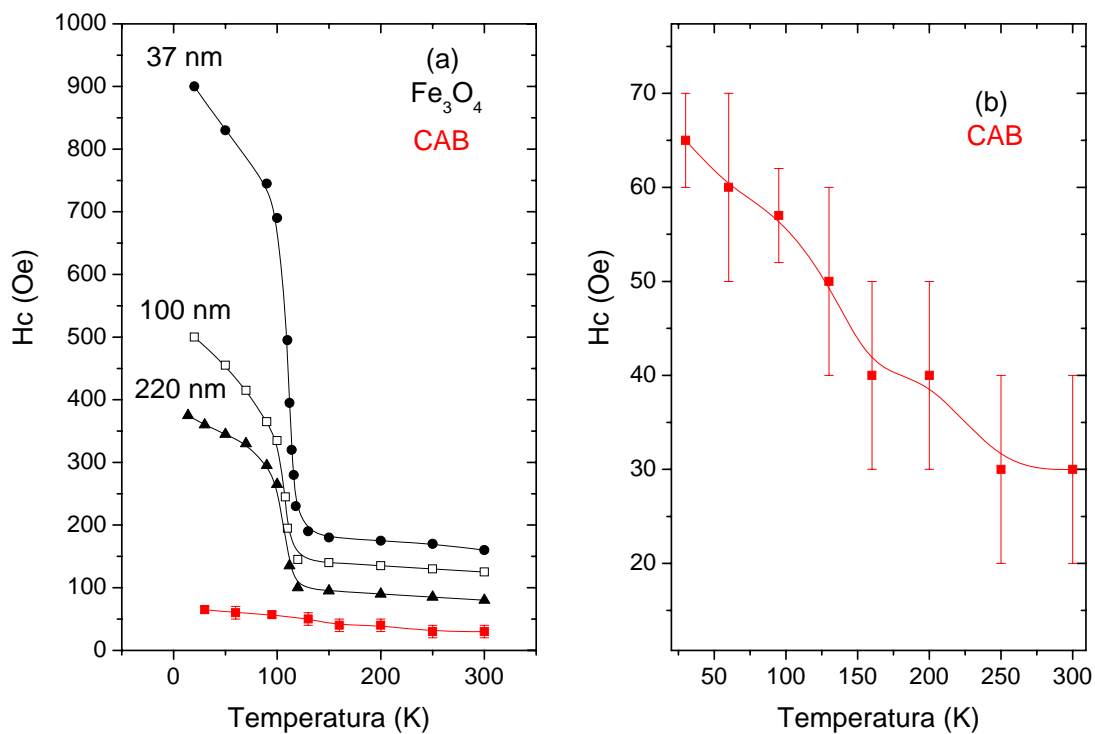


Figura 5.12: (a) Variações térmicas do campo coercivo (H_c) de CAB e de partículas de magnetita de 37, 100 e 220 nm [87]. As linhas contínuas são guias para os olhos, e (b) ampliação de H_c de CAB.

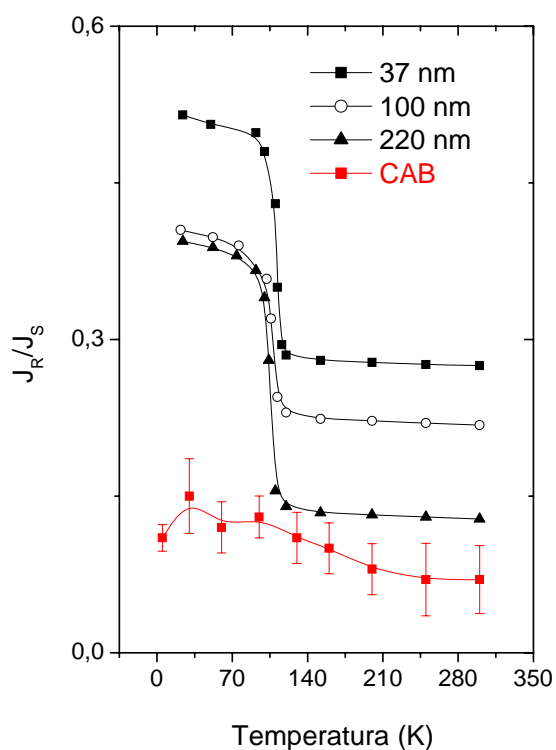


Figura 5.13: Variação térmica da razão J_R/J_S de CAB e de partículas de magnetita de 37, 100 e 220 nm [87]. As linhas contínuas são guias para os olhos.

Por outro lado, um estudo de nanopartículas de magnetita com tamanhos entre 4,1 e 150 nm, mostrou valores de J_R/J_S na faixa de 0,25 (5 K) a 0,006 (300 K) e H_C de 323 ± 7 Oe (5 K) a 12 ± 7 Oe (300 K) [88]. Para CAB, foram observados valores J_R/J_S na faixa de $0,11 \pm 0,01$ (5 K) e $0,08 \pm 0,04$ (300 K).

Grupo 2:

As amostras do grupo 2 são as mesmas amostras medidas com a técnica de RFM, com a diferença que CAB foi dividida em uma amostra de 20 CABsa e outra de 20 ANT. Pelos motivos citados no capítulo 3, não foi possível medir as amostras de pares de antenas e também de TOR, e para CABsa e ABD só foram medidas a temperaturas de 5, 30 e 60 K.

Das curvas de histerese das amostras de CABsa e ABD medidas a 5 K (figura 5.14) são obtidos os parâmetros das histereses deste grupo 2, a 5 K, mostrados na tabela 5.7. Os valores de H_C e a razão J_R/J_S são diferentes dos obtidos para CAB e ABD do grupo 1 (tabelas 5.3 e 5.7).

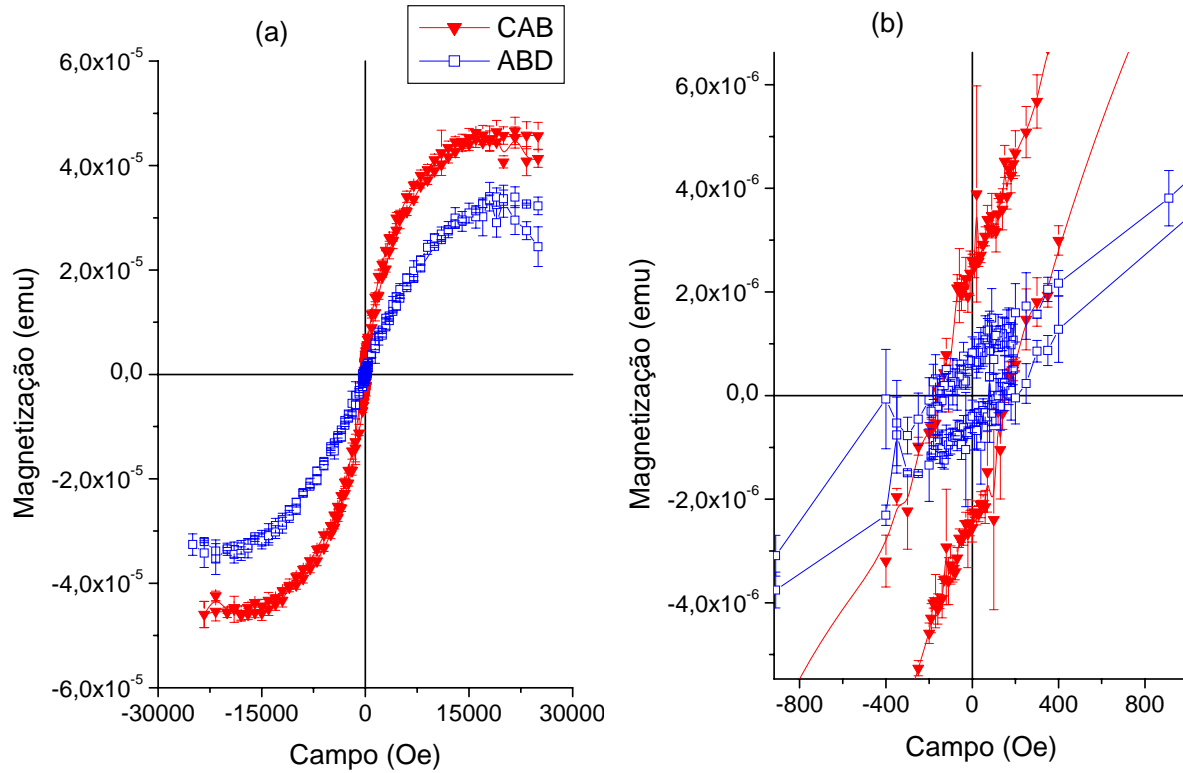


Figura 5.14: (a) Curvas de histerese de CAB e ABD a 5 K, e (b) ampliação da região a campos baixos.

Amostra	J_S (10^{-5} meu)	H_C (Oe)	J_R (10^{-6} meu)	J_R / J_S
CABsa	$4,5 \pm 0,5$	150 ± 10	$2,4 \pm 0,1$	$0,05 \pm 0,01$
ABD	$3,2 \pm 0,2$	145 ± 8	$0,71 \pm 0,04$	$0,02 \pm 0,01$

Tabela 5.7: Parâmetros das histereses das partes do corpo das formigas do grupo 2 a 5 K.

As curvas de histerese das amostras de CABsa nas orientações PAR e PER a 5 K são mostradas na figura 5.16. As histereses a 5, 30 e 60 K nas orientações PAR e PER forneceram os parâmetros da tabela 5.8. Na temperatura de 5 K há uma diferença entre valores de J_S (J_S PER é 31% de PAR), e H_C e J_R são iguais dentro do erro. Em 30 K há uma diferença significativa para todos os parâmetros (sendo maior o PAR) e, em 60 K, todos os parâmetros são iguais dentro do erro. Na orientação PAR J_S , J_R e H_C decrescem com a temperatura, enquanto que na orientação PER isto só ocorre para H_C . Com somente três temperaturas medidas não é possível concluir sobre o comportamento destes parâmetros, já que estes pontos de mínimo e máximo locais podem representar somente pequenas transições dentro de uma variação térmica entre 5 e 300 K. Estes parâmetros (tabela 5.8) mostram uma diferença entre as orientações PAR e PER, porém, para definir esta diferença são necessárias mais medidas em diferentes temperaturas, principalmente a temperaturas próximas às transições, da mesma forma, os parâmetros da variação térmica das histereses de ABD na orientação PAR (tabela 5.9) apresentam diferenças, porém são necessárias mais medidas.

CABsa	J_S (10^{-5} meu)	H_C (Oe)	J_R (10^{-6} meu)	J_R / J_S
5 K (PAR)	$4,5 \pm 0,5$	151 ± 1	$2,4 \pm 0,1$	$0,05 \pm 0,01$
30 K (PAR)	$2,1 \pm 0,1$	185 ± 1	$1,9 \pm 0,2$	$0,09 \pm 0,02$
60 K (PAR)	$1,1 \pm 0,5$	104 ± 3	$1,6 \pm 0,1$	$0,15 \pm 0,05$
5 K (PER)	$1,4 \pm 0,4$	150 ± 2	$2,2 \pm 0,2$	$0,16 \pm 0,03$
30 K (PER)	$0,91 \pm 0,05$	100 ± 5	$0,2 \pm 0,04$	$0,02 \pm 0,01$
60 K (PER)	$1,0 \pm 0,2$	97 ± 4	$1,6 \pm 0,1$	$0,16 \pm 0,05$

Tabela 5.8: Parâmetros da variação térmica das histereses de CABsa, PAR e PER.

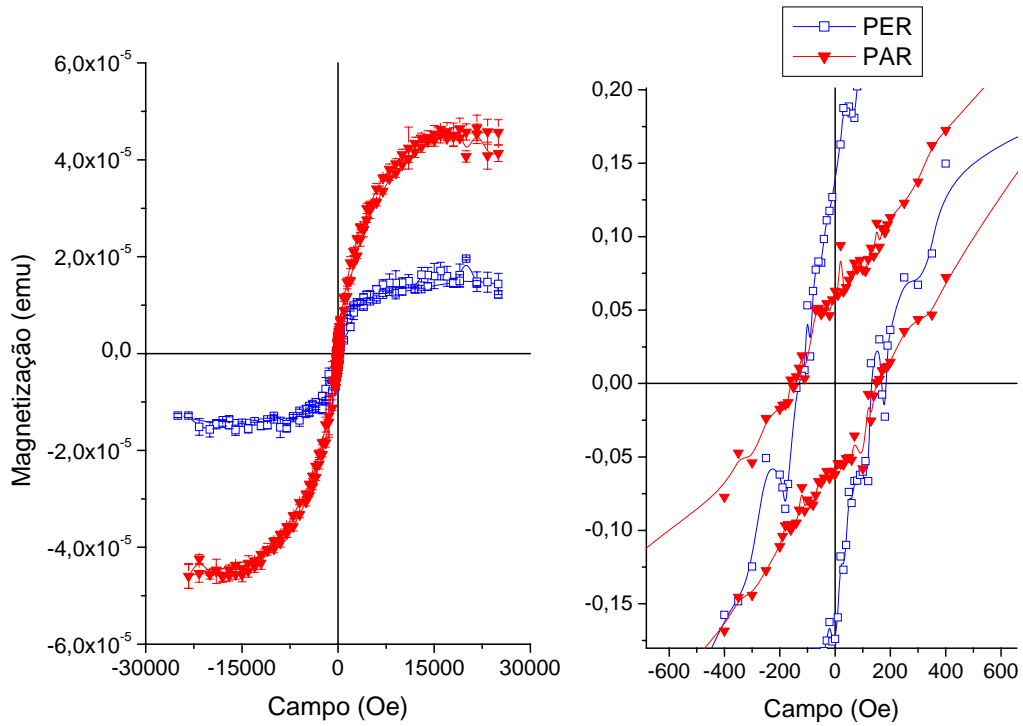


Figura 5.16: (a) Curvas de histerese de CABSa nas orientações PAR e PER medidas a 5 K, e (b) Histerese normalizada para J_S , ampliação da região a campos baixos.

ABD	J_S (10^{-5} meu)	H_C (Oe)	J_R (10^{-6} meu)	J_R / J_S
5 K (PAR)	$3,3 \pm 0,3$	144 ± 7	$6,5 \pm 1,6$	$0,20 \pm 0,05$
30 K (PAR)	$0,35 \pm 0,10$	189 ± 25	$0,62 \pm 0,20$	$0,18 \pm 0,04$
60 K (PAR)	$0,33 \pm 0,10$	187 ± 28	$0,4 \pm 0,1$	$0,12 \pm 0,04$

Tabela 5.9: Parâmetros da variação térmica das histereses de ABD PAR.

5.2 Ressonância Ferromagnética (RFM):

Assim como a magnetometria SQUID, a técnica de RFM tem sido empregada na caracterização de materiais magnéticos presentes em seres vivos [104] em especial insetos [13-15,46]. Estudo sistemáticos das linhas ferromagnéticas e áreas de absorção dos espectros de RFM em insetos permite uma análise do material magnético visando uma correlação entre este e o magnetosensor [13-15,46,91]. Nesta seção serão mostradas as medidas de variações térmica e angular da amostra CAB, e as medidas de variações angulares, a temperatura ambiente, das amostras ABD e TOR.

5.2.1 Variação Térmica:

A figura 5.17 mostra a variação térmica dos espectros da amostra de CAB nas orientações PER e PAR congelada sem campo (ZFC) e com campo (FC). Os espectros foram medidos na faixa de temperatura entre 4 K e a temperatura ambiente.

Uma linha estreita ($\Delta H \sim 14$ Oe) em $g=2$, correlacionada aos radicais livres resultantes de processos biológicos é facilmente observada nos espectros obtidos para a condição PER ZFC, esta linha é observada nas outras condições com menor intensidade. Uma linha em $g=2.066$, com aproximadamente 100 Oe de largura, apresenta um comportamento tipicamente paramagnético, e é facilmente identificada para temperaturas abaixo de 70 K. Mais duas componentes com larguras maiores que 500 Oe são observadas, a primeira em torno de $g=2$ (CA), a temperatura ambiente, que se desloca para a região de $g=3.2$ a temperatura de 4 K. A segunda (CB), se faz notar na região de $g=4.3$, a temperatura ambiente, através da linha de base não nula a campos baixos, confirmada pelos ajustes dos espectros mostrados posteriormente (vide exemplo de ajuste no capítulo 3).

Estas linhas foram observadas anteriormente em abdomens macerados da formiga migratória *Pachycondyla marginata* [13], cabeças com antenas, tórax com patas e abdômen com pecíolos macerados da formiga *Solenopsis substituta* [46] e abdomens macerados da abelha *Apis mellifera* [14]. A componente CA foi relacionada a nanopartículas esféricas isoladas de magnetita e a CB com partículas grandes ou agregados destas partículas com uma contribuição de um campo de desmagnetização [13,14,46]. A linha estreita em $g = 2.066$ foi observada em

espectros de cabeça de *N. opacus* [15] e nas amostras de ferritina de baço de cavalo, sendo associada na formação de um radical quando o centro da ferritina é desenvolvido a partir de Fe^{+2} e oxigênio na apo-ferritina, foi fortemente sugerido como um co-produto neste processo [105].

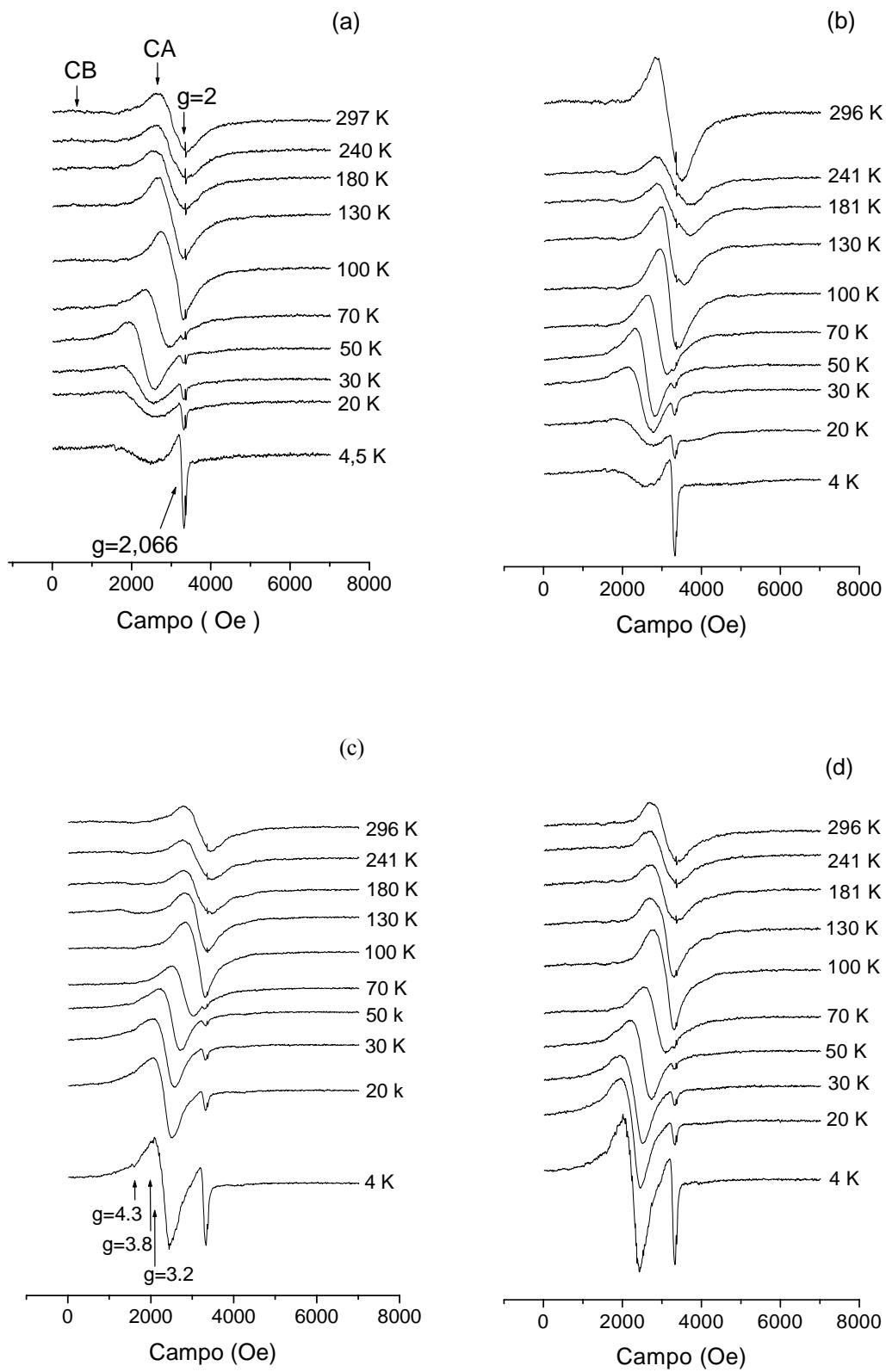


Figura 5.17: Variação térmica dos espectros de RPE de CAB nas orientações: (a) PER ZFC, (b) PAR ZFC, (c) PER FC e (d) PAR FC.

A figura 5.18 mostra os espectros de CAB a temperatura ambiente, na condição ZFC, nas orientações PAR e PER. A intensidade do espectro é maior na orientação PAR, onde a área ($S=8.1 \times 10^9$ u. a.) é 56% maior do que na orientação PER ($S=5.2 \times 10^9$ u. a.).

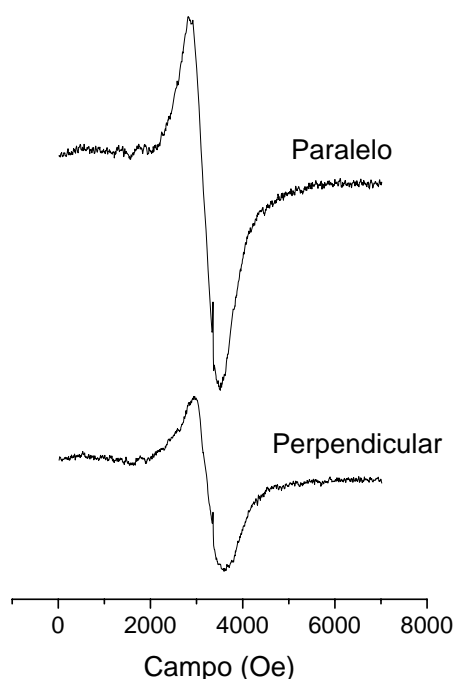


Figura 5.18: Espectros da amostra de CAB, na condição ZFC, e nas orientações PAR e PER.

A variação térmica dos campos de ressonância (H_R) obtidos dos ajustes dos espectros da amostra de CAB nas orientações PAR e PER, nas condições ZFC e FC, são mostradas na figura 5.19. As curvas de H_R para a componente CA saturam acima de 130 K em torno de (3220 ± 50) Oe na orientação PAR e em (3010 ± 50) Oe na orientação PER na condição ZFC e em (3050 ± 80) Oe na condição FC, nas duas orientações. As curvas de CA e CB, na condição ZFC, são aproximadamente paralelas com uma diferença em torno de 300-500 Oe, entre as orientações PAR e PER. Já na condição FC, as curvas são iguais para as duas orientações, dentro do erro experimental.

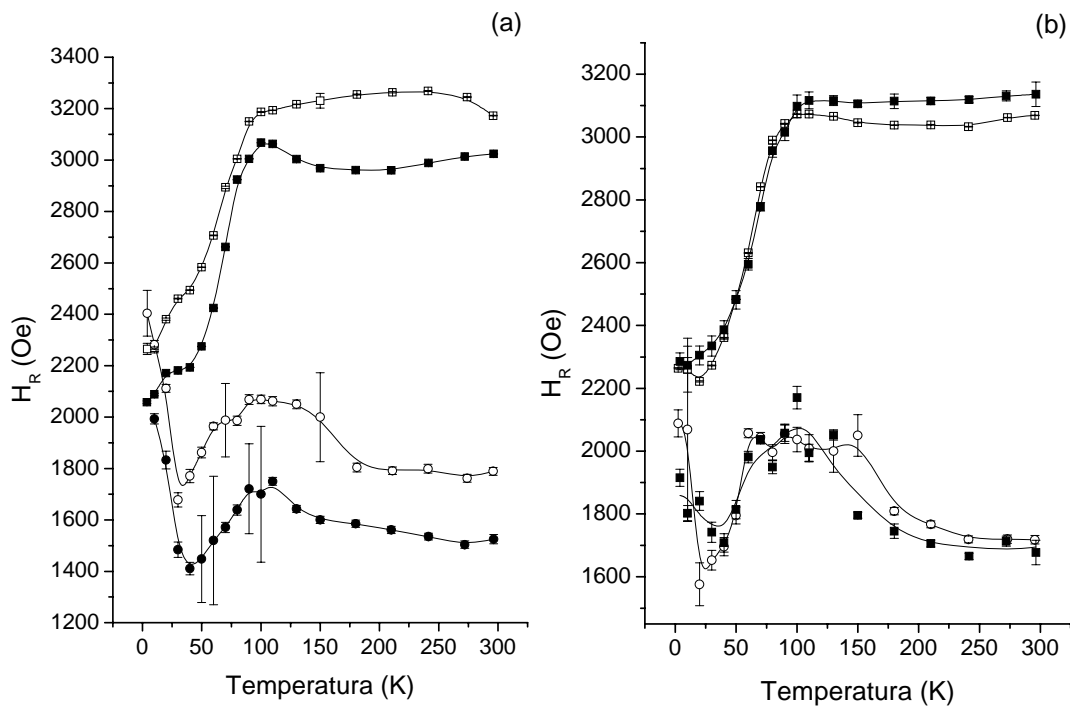


Figura 5.19: Variações térmicas dos campos de ressonância das componentes CA (quadrados) e CB (círculos) de CAB nas orientações PAR (símbolo vazio) e PER (símbolo cheio), nas condições (a) ZFC e (b) FC.

Os valores de g calculados na região de alta temperatura (Figura 5.19) são $2,25 \pm 0,01$ e $2,17 \pm 0,03$ para a componente CA na orientação PER e, $2,08 \pm 0,03$ e $2,21 \pm 0,01$ para a PAR, ZFC e FC, respectivamente. Estes estão em bom acordo com $g=2,12$ da magnetita maciça [106,107] e $g=2,25$ de nanopartículas de magnetita [78].

Conforme trabalhos anteriores [13-15,46] o campo de desmagnetização (H_D) das partículas associadas a CB foi estimado considerando que as curvas de H_R em função da temperatura são paralelas. Analisando a figura 5.19 (a) e (b), observa-se que as curvas do campo de ressonância são paralelas na região acima de 180 K e que a diferença média entre elas é de $H_D = (1400 \pm 70)$ Oe.

Os valores do campo de desmagnetização de nanopartículas de magnetita e maghemita para elipsóides, prolato e oblato, foram calculados segundo as equações 2.15, 2.16 e 2.17 do capítulo 2 (tabela 5.10), considerando as magnetizações de saturação da magnetita ($M_S = 471$ Oe) e da maghemita ($M_S = 442$ Oe). O valor estimado de H_D concorda com o valor calculado

para uma estrutura prolata de magnetita ou maguemita, com fator de forma $q=2$ equivalente a duas partículas associadas (tabela 5.10).

q	H_D (Oe) (supondo magnetita)		H_D (Oe) (supondo maguemita)	
	prolato	oblato	prolato	oblato
2	1418	2435	1331	2285
3	1994	2555	1871	2397
4	2290	2630	2149	2468
50	2946	2925	2765	2745
300	2959	2954	2777	2772

Tabela 5.10: Estimativa dos campos de desmagnetização, considerando estruturas prolata e oblata de magnetita e maguemita, segundo as equações 2.15, 2.16 e 2.17 do capítulo 2.

O campo de anisotropia H_A foi estimado a partir dos valores de H_R , usando os valores de g e H_D , obtidos anteriormente, na equação 2.14. A variação térmica de H_A para as componentes CA e CB para as condições ZFC e FC é mostrada na figura 5.20.

As propriedades da magnetita na região de transição a baixa temperatura ($T_t = 100 - 135$ K) ainda não foram totalmente explicadas. Belov [66] sugeriu que existem dois tipos de transição distintas nesta faixa de temperatura, a primeira entre 100 e 120 K, chamada temperatura de transição (T_t), que foi relacionada a uma transição estrutural eletrônica que gera uma anisotropia magnetoestrutiva espontânea, com uma variação brusca no seu valor e, a segunda, entre 130 e 135 K, a temperatura de ordenamento (T_{or}), uma transição associada a magneto-orientação. A variação térmica da magnetização de saturação M_S é pequena na faixa de temperatura medida e pode ser considerada constante acima de 180 K, como $H_A = 2 \text{ K} / M_S$ o comportamento de K com a temperatura pode ser analisado a partir da figura 5.20. Experimentalmente T_{or} é a temperatura onde a constante de anisotropia é nula. T_{or} é observada para CA a (100 ± 20) K em todos as condições. Para a componente CB, T_{or} é observada a (70 ± 5) K na orientação PER ZFC

e a (45 ± 5) K nas outras condições. Para a componente CB, T_t é observada a (20 ± 10) K e (40 ± 10) K nas orientações PAR e PER, respectivamente. O deslocamento para temperaturas mais baixas pode estar relacionado a impurezas nos cristais de magnetita.

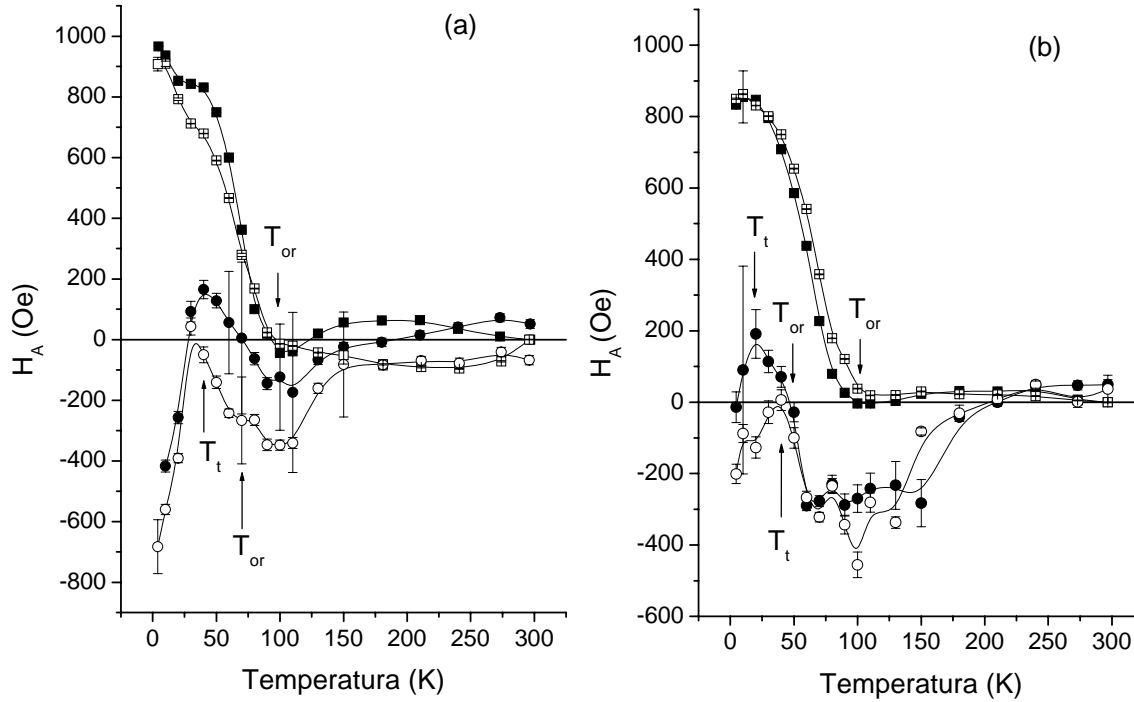


Figura 5.20: Variações térmicas dos campos de anisotropia das componentes CA (quadrados) e CB (círculos) de CAB nas orientações PAR (símbolo vazio) e PER (símbolo cheio), nas condições (a) ZFC e (b) FC.

A figura 5.21 mostra as variações térmicas das larguras de linha (ΔH_{pp}) das componentes CA e CB obtidas dos ajustes dos espectros de CAB nas orientações PAR e PER, nas condições ZFC e FC. Os poucos modelos existentes na literatura não se aplicam a estes resultados [73,76,78]. É interessante notar que, na condição ZFC, há uma diferença entre as curvas nas orientações PAR e PER, porém ao aplicarmos um campo de 3000 Oe as curvas são (dentro do erro experimental) iguais para CA, e acima de 30 K para CB. Para a orientação PAR o

comportamento das larguras das componentes CA e CB, acima de 40 K, é o mesmo nas condições ZFC e FC.

ΔH_{pp} , para CA (ZFC) na orientação PER, decresce na faixa de temperaturas em que H_R cresce, mostrando um comportamento inverso espelhado. Este comportamento vem sendo observado para diferentes nanopartículas sintéticas [73,75,108,109].

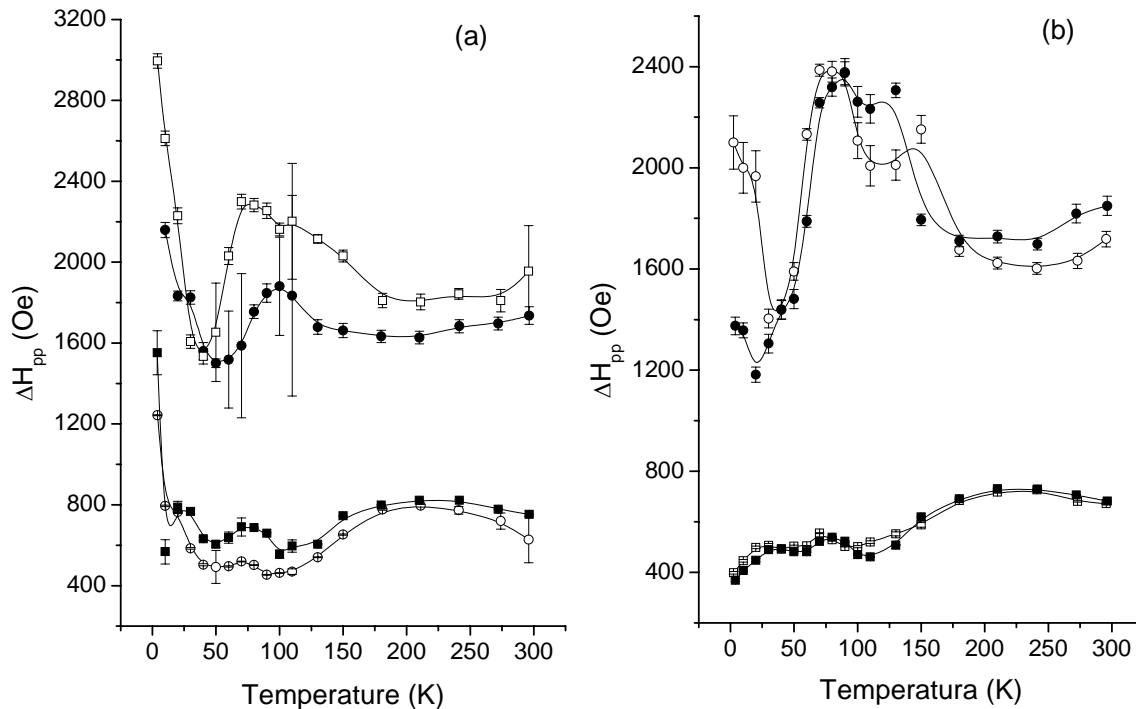


Figura 5.21: Variações térmicas das larguras de linha das componentes CA (quadrados) e CB (círculos) de CAB nas orientações PAR (símbolo vazio) e PER (símbolo cheio), nas condições (a) ZFC e (b) FC.

A figura 5.22 mostra as variações térmicas das áreas (A) das componentes CA e CB obtidas dos ajustes dos espectros de CAB nas orientações PAR e PER, nas condições ZFC e FC. Não existem modelos adequados na literatura para analisar a variação térmica da área do espectro de RFM, entretanto no caso da linha CA PAR e PER ZFC, o comportamento é semelhante aos resultados experimentais obtidos para partículas de magnetita e manganita

[74,75]. Para a orientação PAR as áreas das componentes CA e CB não se alteram da condição ZFC para a FC.

As áreas da componente CA apresentam um máximo em (195 ± 15) K para todos os casos, e um máximo local sugerido em (80 ± 20) K. Um trabalho anterior de nanopartículas de maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [75] associou o máximo (90K) na curva de áreas à temperatura de bloqueio, e justificou o fato deste máximo não ser pontual pela distribuição de temperaturas de bloqueio causada pela distribuição de volume das partículas.

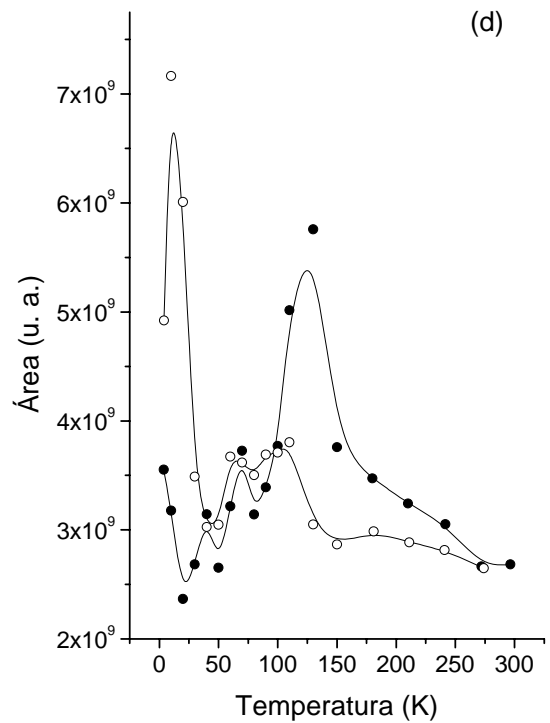
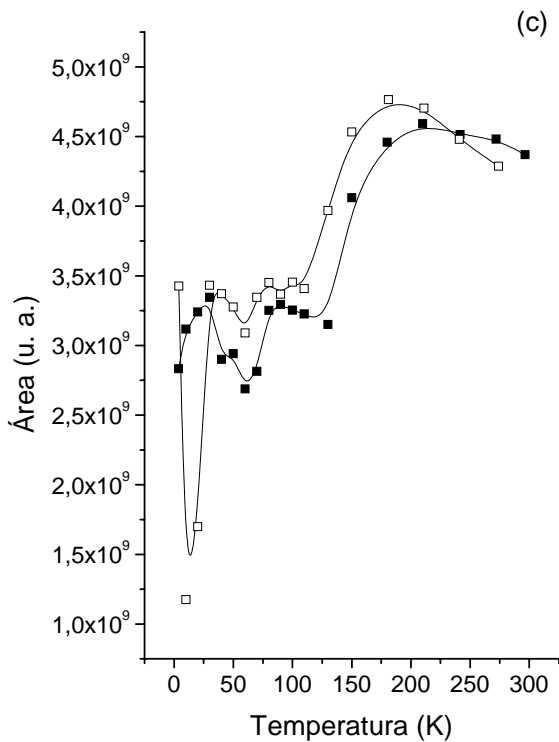
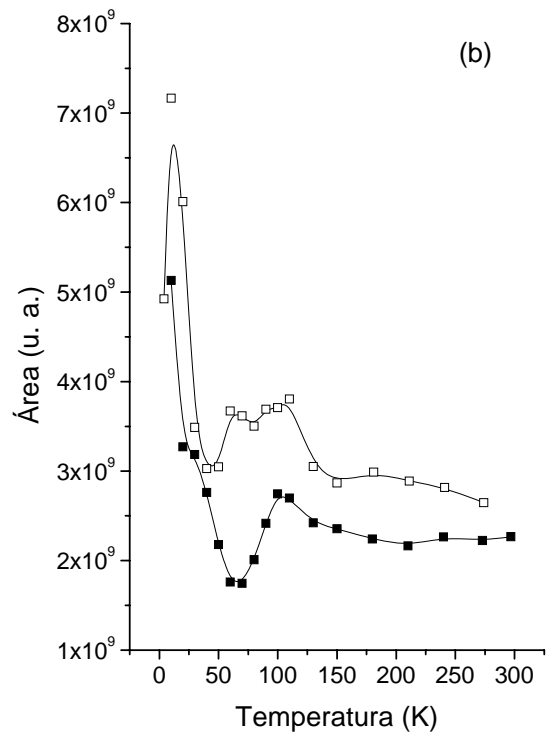
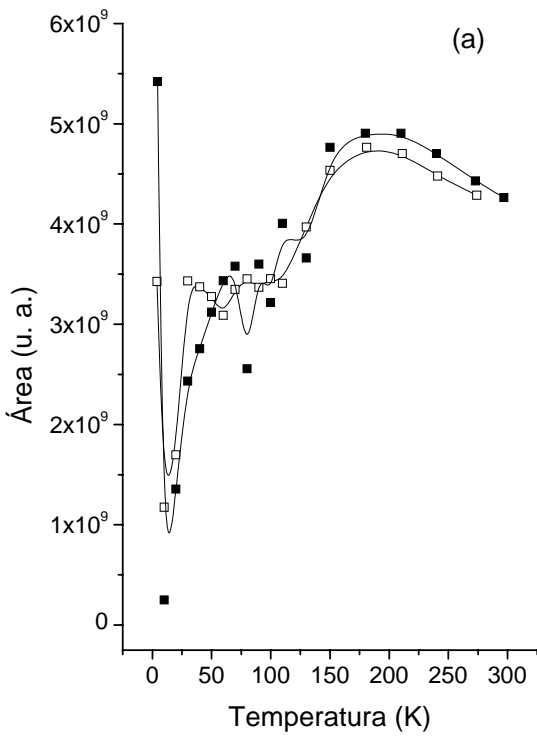


Figura 5.22: Variações térmicas das áreas do espectro de absorção das componentes CA (quadrados) e CB (círculos) obtidas dos ajustes dos espectros da amostra de CAB nas orientações

PAR (símbolo vazio) e PER (símbolo cheio), nas condições (a) CA ZFC, (b) CB ZFC, (c) CA FC e (d) CB FC.

Os parâmetros J_s e A , obtidos das medidas de SQUID e RFM, respectivamente, são proporcionais. Estes parâmetros foram normalizados para os valores de mais alta temperatura para CAB na condição ZFC, com orientação PAR, $J_s = 1,6 \times 10^{-5}$ emu e $A = 8,28 \times 10^9$ a.u. (figura 5.23). Ambos os casos apresentam um mínimo em (50 ± 10) K. As somas das áreas das componentes CA, CA' e CB variam com o aumento da temperatura, proporcionalmente à susceptibilidade [75].

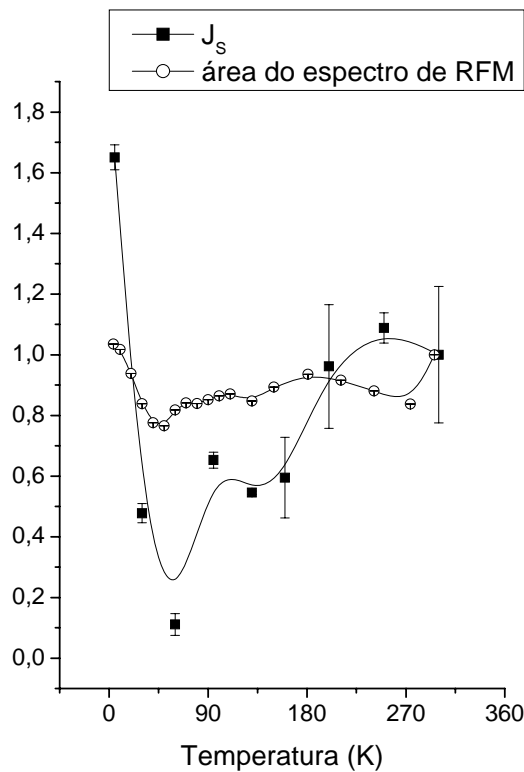


Figure 5.23: Parâmetros magnéticos normalizados (J_s e área do espectro de RFM) em função da temperatura.

Os parâmetros H_R , ΔH_{pp} e A da linha em $g=2,066$, associada a ferritina, não variam, dentro do erro experimental, com a temperatura em nenhuma das orientações e condições de congelamento da amostra. Conseqüentemente, H_A também não varia em nenhum dos casos.

5.2.2 Variação Angular:

Para verificar se as partículas estão com uma determinada estrutura espacial ordenada e a simetria em relação ao corpo da formiga, foram feitas medidas de variação angular dos espectros de RFM das três partes. Nesta seção serão apresentadas as medidas de CAB PAR e PER, nas condições ZFC e FC, nas temperaturas de 10, 80, 100, 150 K e temperatura ambiente. E de ABD e TOR a temperatura ambiente. Os espectros citados e não mostrados nesta seção, estão no apêndice B.

(A) Cabeças com Antenas

A figura 5.24 mostra as variações angulares de CAB nas temperaturas de 10 K e 296 K, na orientação PER e na condição ZFC. Nesta orientação não foi feita variação angular a 100 K. A linha do radical em $g=2,066$ aparece mais evidentemente a 10 K e não apresenta variação angular. Somente a partir do ajuste dos espectros pode-se observar a variação da componente CB. A 80, 150 e 296 K são facilmente observadas as variações na forma e intensidade da linha CA nos espectros, em H_R e em ΔH_{pp} . Para CAB na orientação PER e na condição FC, estas variações são visíveis em todas as temperaturas (figura 5.25). As variações ocorrem de forma diferenciada da condição ZFC, indicando que ao congelar com campo houve uma alteração na estrutura original do material magnético presente na amostra.

Variações angulares de CAB nas temperaturas de 10 e 296 K, na orientação PAR e nas condições ZFC e FC são mostradas nas figuras 5.26 e 5.27. Como na orientação PER, as variações em H_R e ΔH_{pp} ficam mais visíveis na condição FC, em particular a 10 K. As variações angulares de CAB na temperatura de 100 K, na orientação PAR e nas condições ZFC e FC apresentam a linha do radical em $g=2,066$.

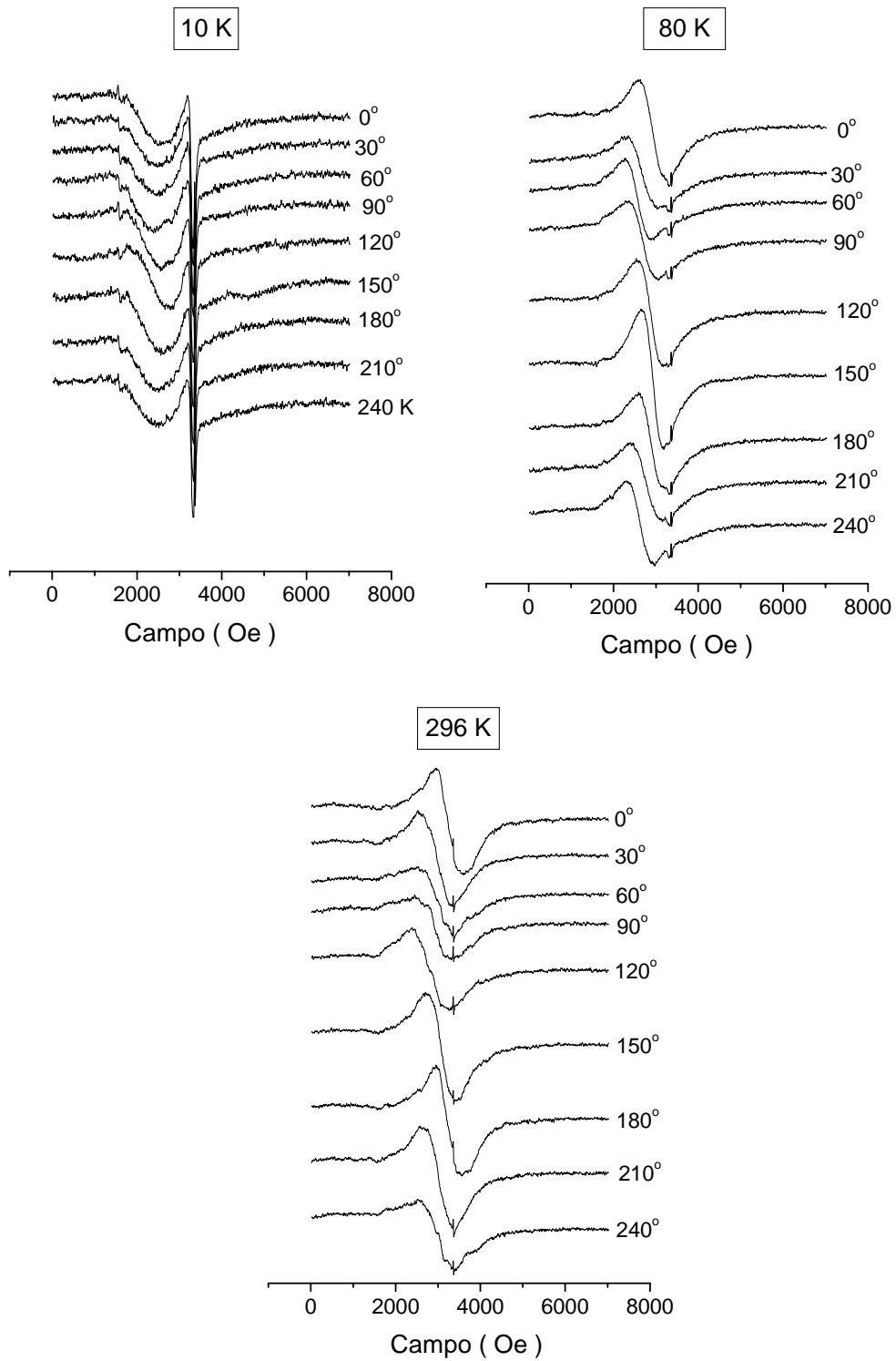


Figura 5.24: Variações angulares de CAB nas temperaturas de 10, 80 e 296 K, na orientação PER e na condição ZFC.

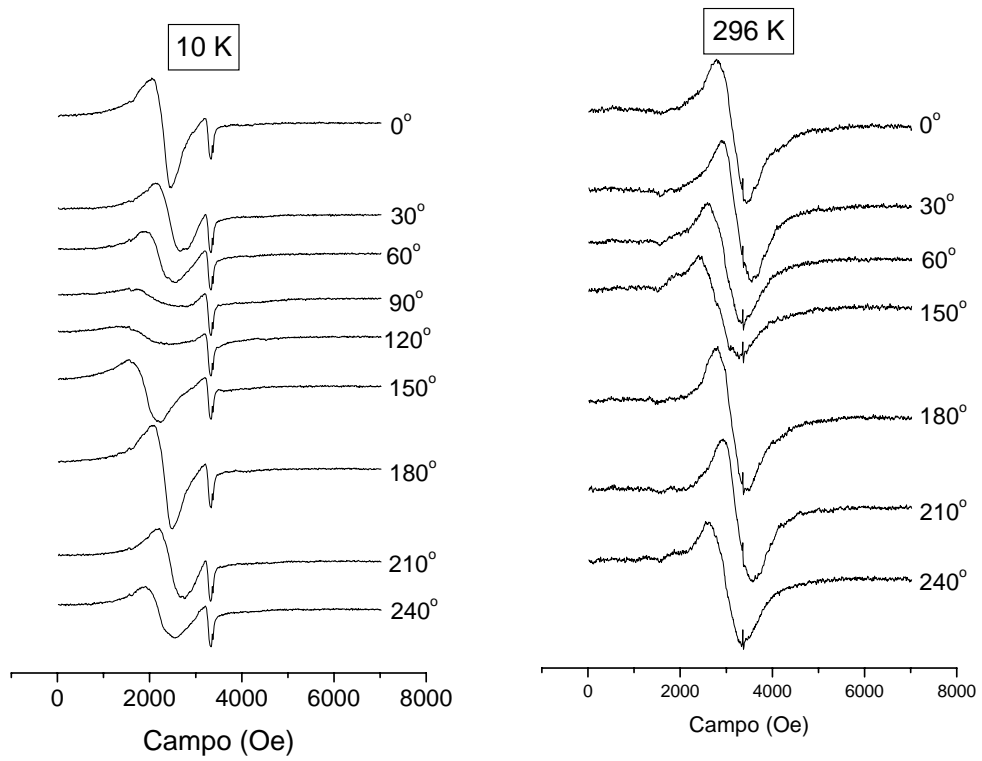


Figura 5.25: Variações angulares de CAB nas temperaturas de 10 e 296 K, na orientação PER e na condição FC.

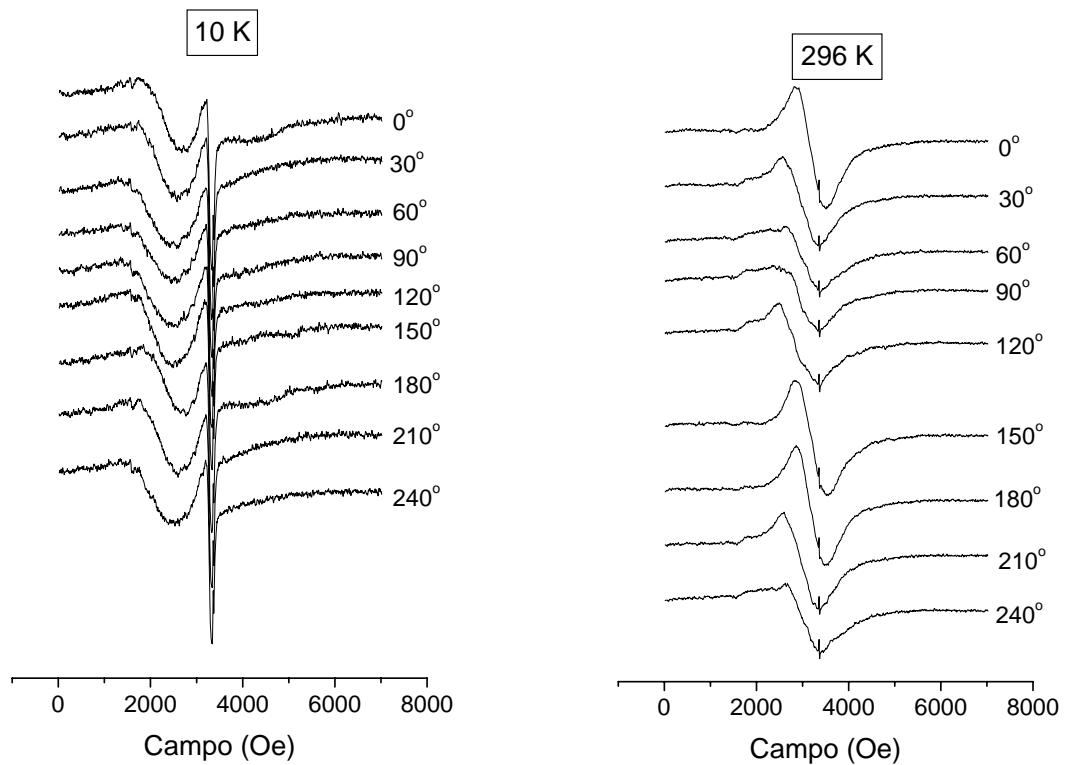


Figura 5.26: Variações angulares de CAB nas temperaturas de 10 e 296 K, na orientação PAR e na condição ZFC.

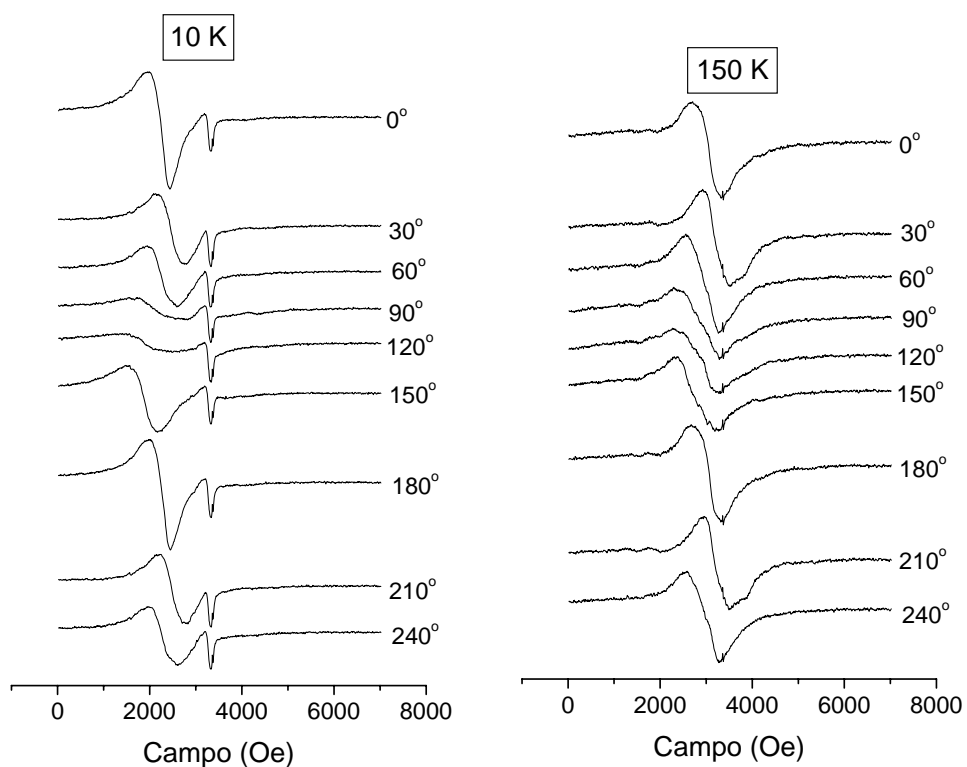


Figura 5.27: Variações angulares de CAB nas temperaturas de 10 e 150 K, na orientação PAR e na condição FC.

Os ajustes dos espectros da variação angular foram feitos da mesma forma que na variação térmica, e a variação angular de H_R das componentes CA e CB são mostradas a seguir, onde as linhas cheias são guias para os olhos.

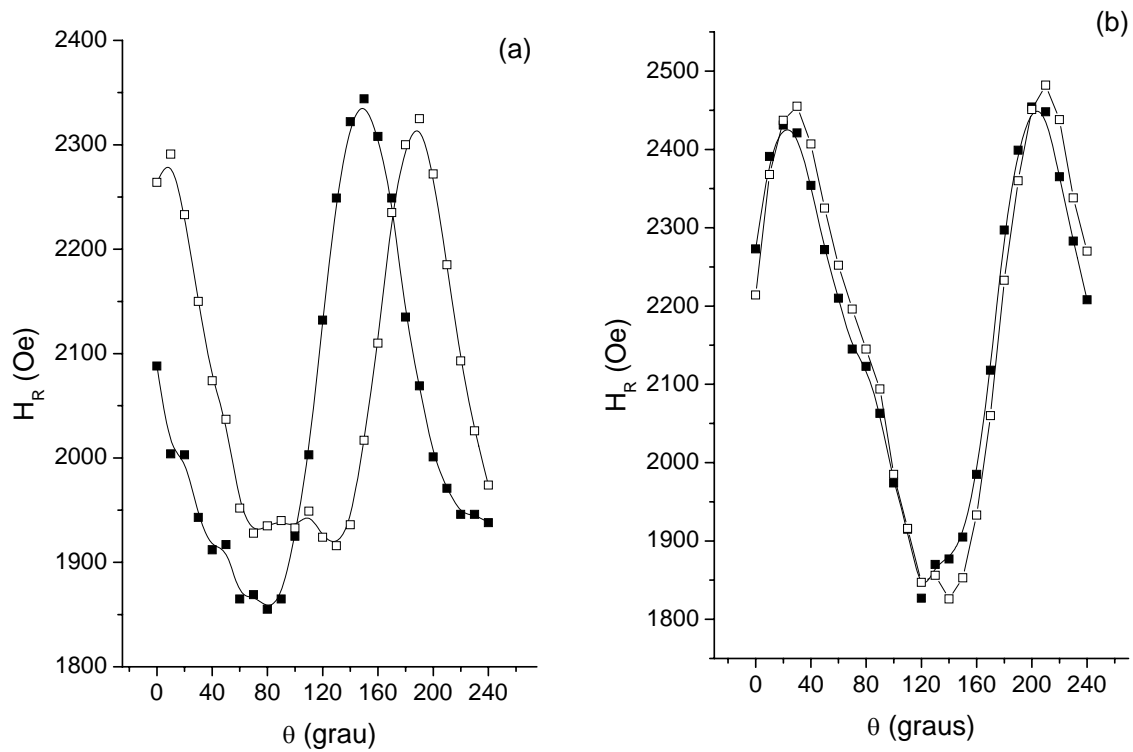


Figura 5.28: Variações angulares dos campos de ressonância da componente CA dos ajustes dos espectros de CAB nas orientações PAR (símbolos vazios) e PER (símbolos cheios), nas condições (a) ZFC e (b) FC a 10 K.

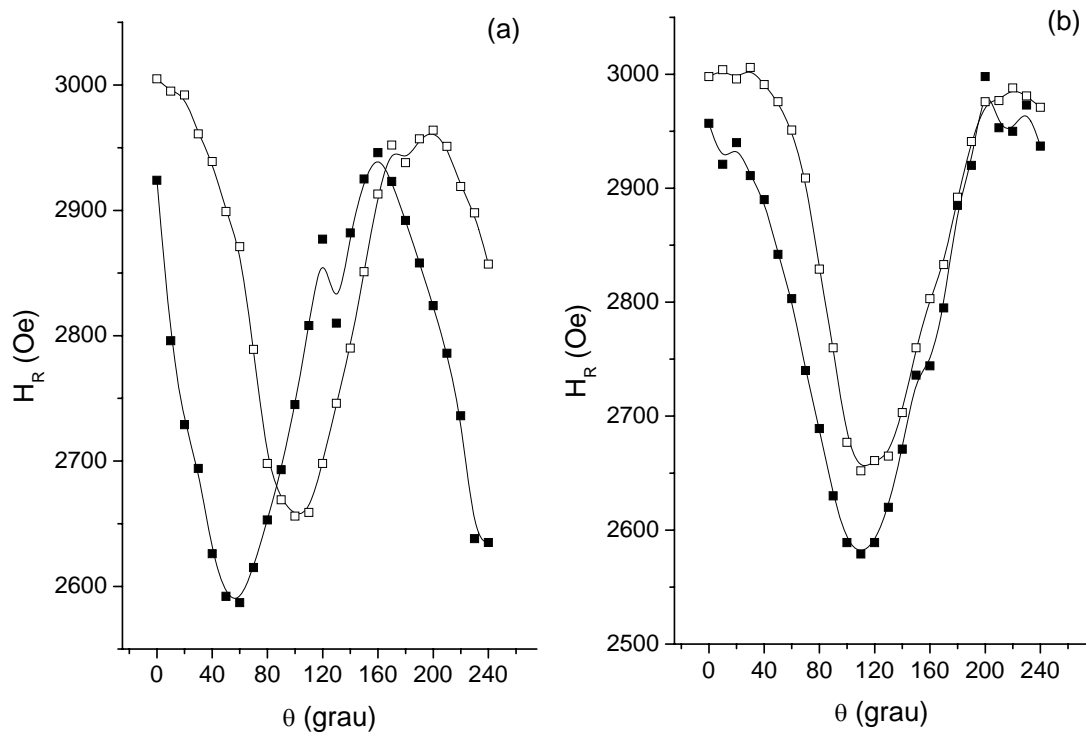


Figura 5.29: Variações angulares dos campos de ressonância da componente CA dos ajustes dos espectros de CAB nas orientações PAR (símbolos vazios) e PER (símbolos cheios), nas condições (a) ZFC e (b) FC a 80 K.

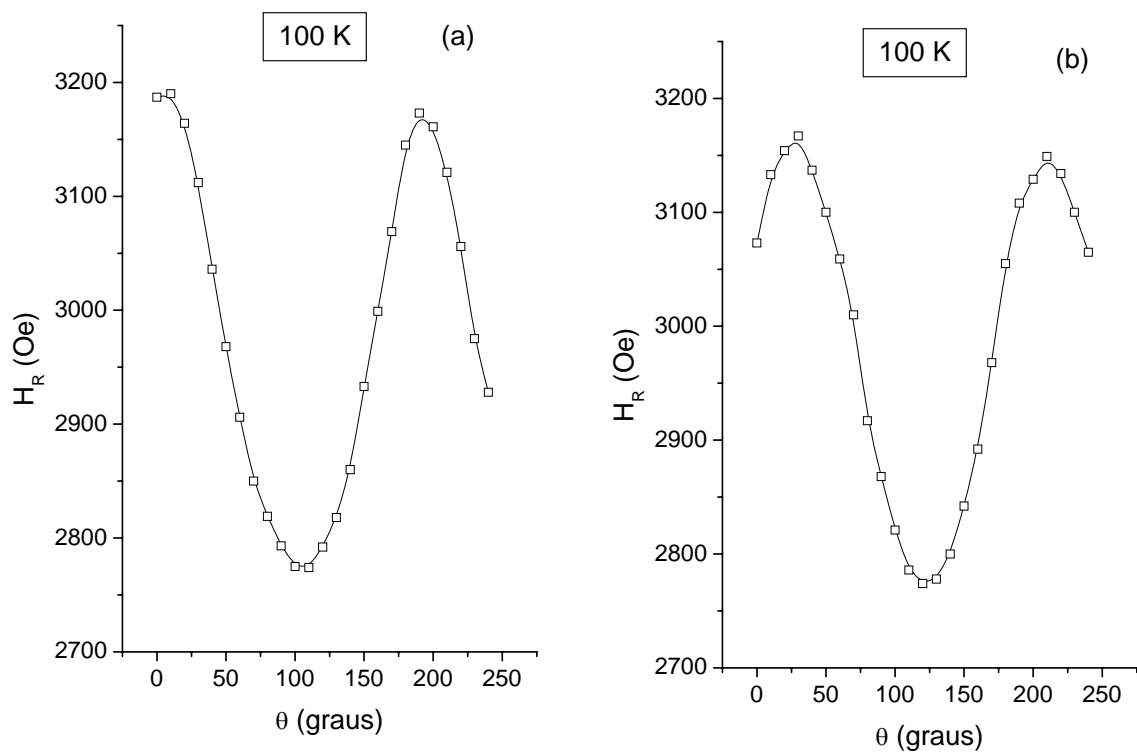


Figura 5.30: Variações angulares dos campos de ressonância da componente CA dos ajustes dos espectros de CAB na orientação PAR, nas condições (a) ZFC e (b) FC, medidos a 100 K.

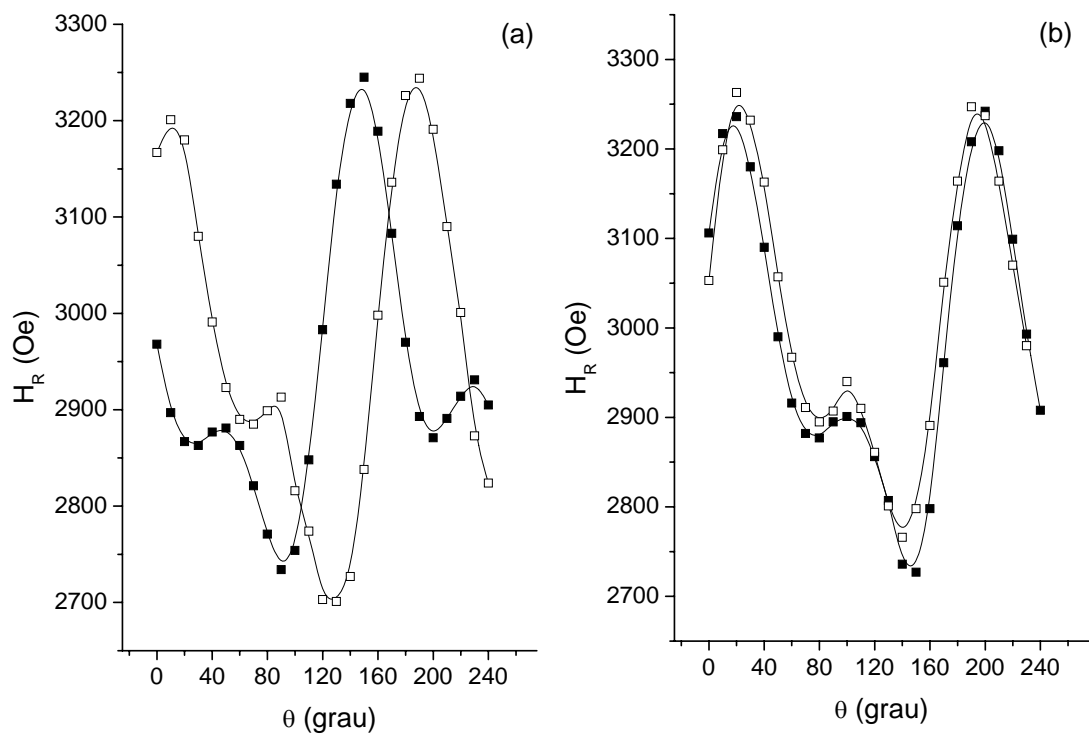


Figura 5.31: Variações angulares dos campos de ressonância da componente CA dos ajustes dos espectros de CAB nas orientações PAR (símbolos vazios) e PER (símbolos cheios), nas condições (a) ZFC e (b) FC a 150 K.

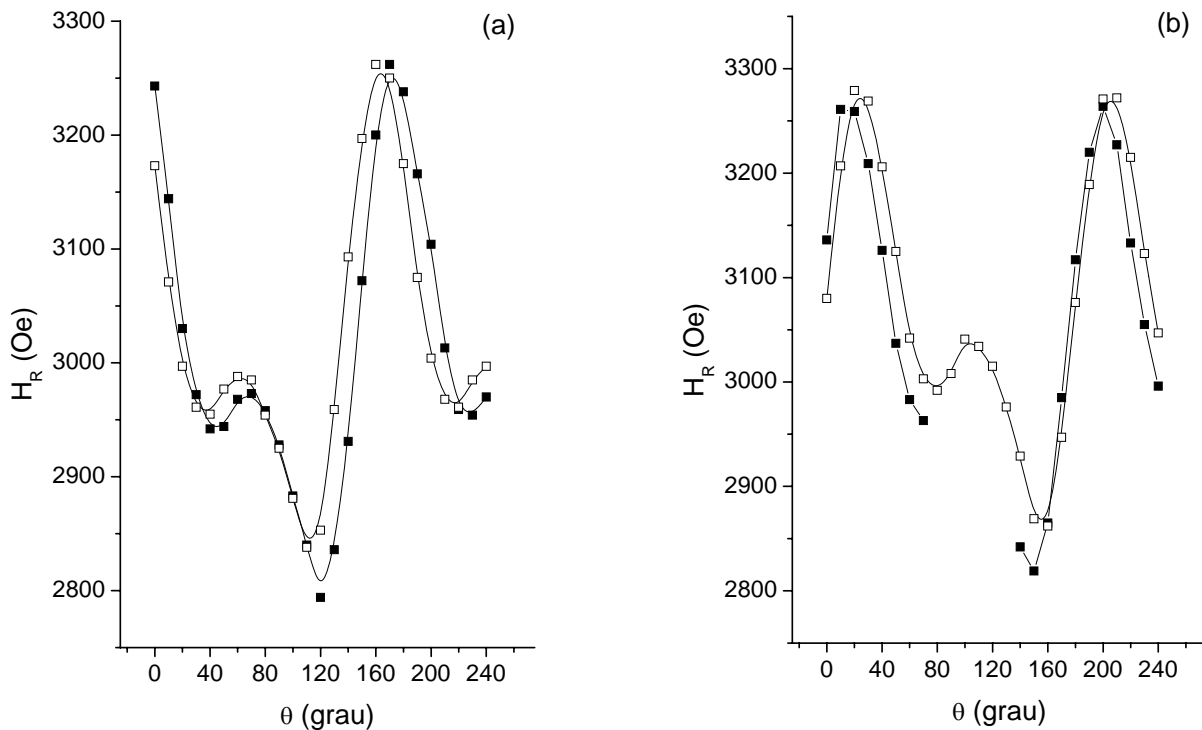


Figura 5.32: Variações angulares dos campos de ressonância da componente CA dos ajustes dos espectros de CAB nas orientações PAR (símbolos vazios) e PER (símbolos cheios), nas condições (a) ZFC e (b) FC a temperatura ambiente.

As figuras 5.28 a 5.32 mostram as variações angulares de H_R da linha CA nas condições ZFC e FC, nas orientações PAR e PER, nas temperaturas 10, 80, 150 e 296 K, e 100 K na orientação PAR. Em qualquer temperatura e condição, as curvas apresentam um período de $180^\circ \pm 10^\circ$. Acima de 100 K um segundo máximo local é observado nas curvas de $H_R(\theta)$ com o mesmo período de $180^\circ \pm 10^\circ$, e deslocado de $90^\circ \pm 10^\circ$ em relação ao máximo absoluto. As temperaturas abaixo de 100 K, o segundo máximo revela-se pelo alargamento (ou ombro) devido ao menor deslocamento ($\cong 40^\circ$) em relação ao máximo absoluto. Na condição ZFC há uma diferença de fase de $45^\circ \pm 10^\circ$ entre as orientações PAR e PER, que desaparece a 296 K e para qualquer temperatura na condição FC, dentro do erro experimental. O congelamento com campo também desloca as curvas de $20^\circ \pm 10^\circ$ e $55^\circ \pm 15^\circ$ nas orientações PAR e PER respectivamente.

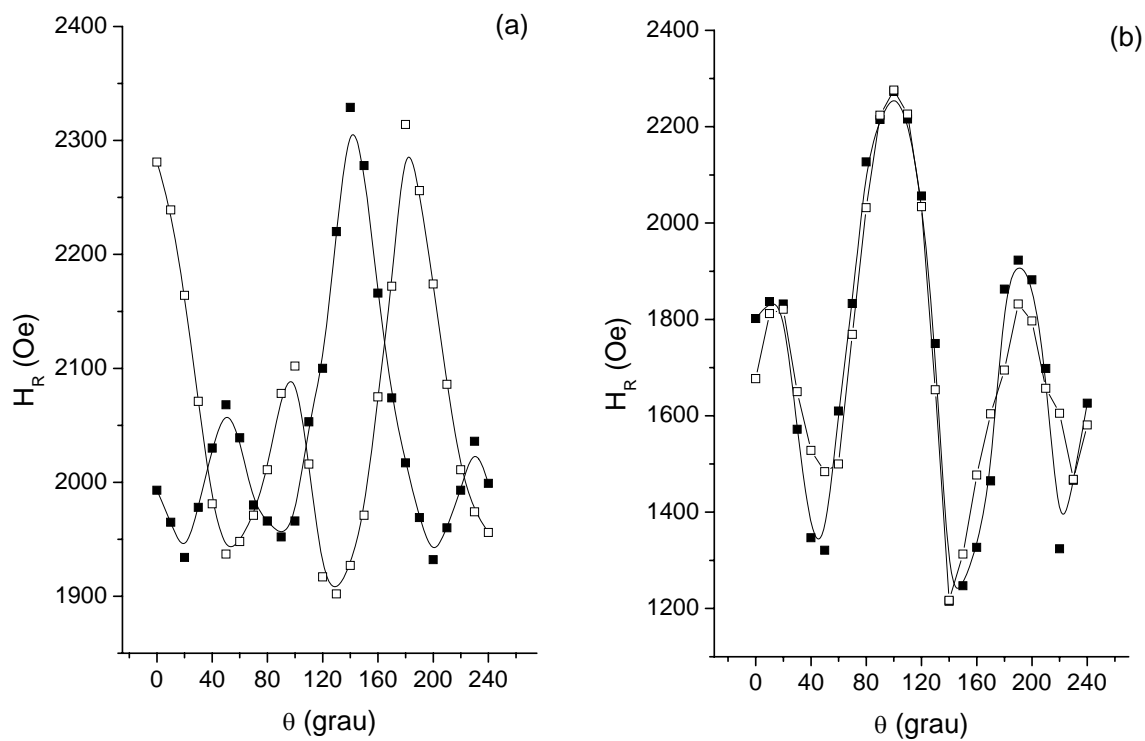


Figura 5.33: Variações angulares dos campos de ressonância da componente CB dos ajustes dos espectros de CAB orientações PAR (símbolos vazios) e PER (símbolos cheios), nas condições (a) ZFC e (b) FC a 10 K.

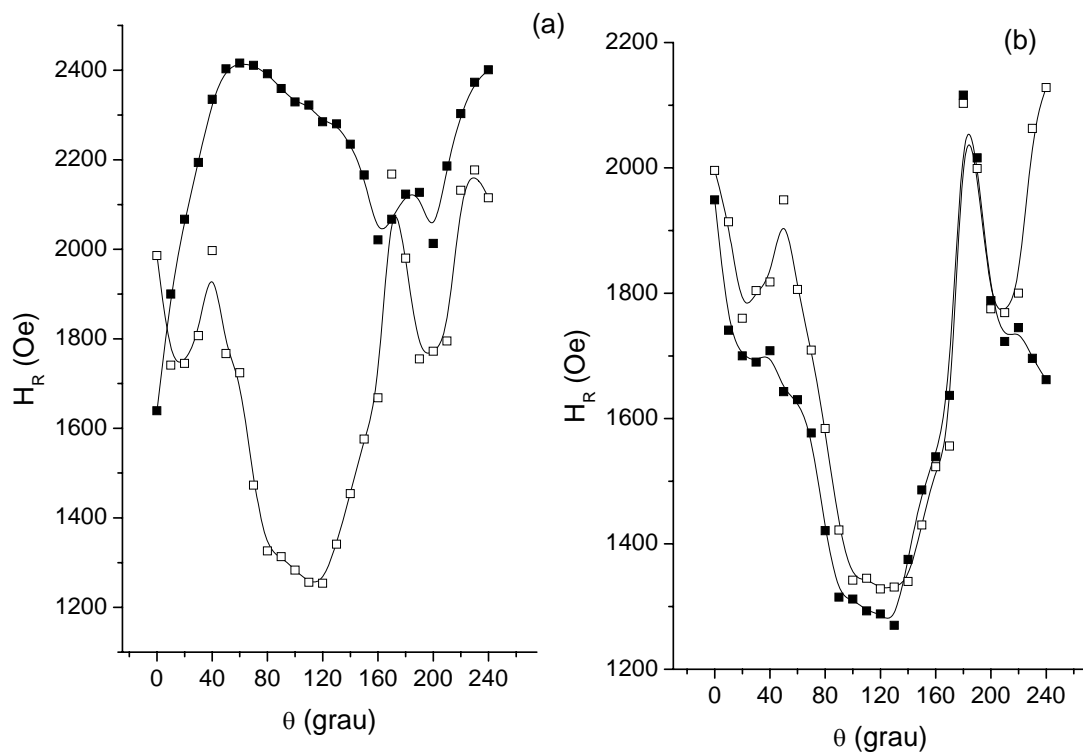


Figura 5.34: Variações angulares dos campos de ressonância da componente CB dos ajustes dos espectros de CAB nas orientações PAR (símbolos vazios) e PER (símbolos cheios), nas condições (a) ZFC e (b) FC a 80 K.

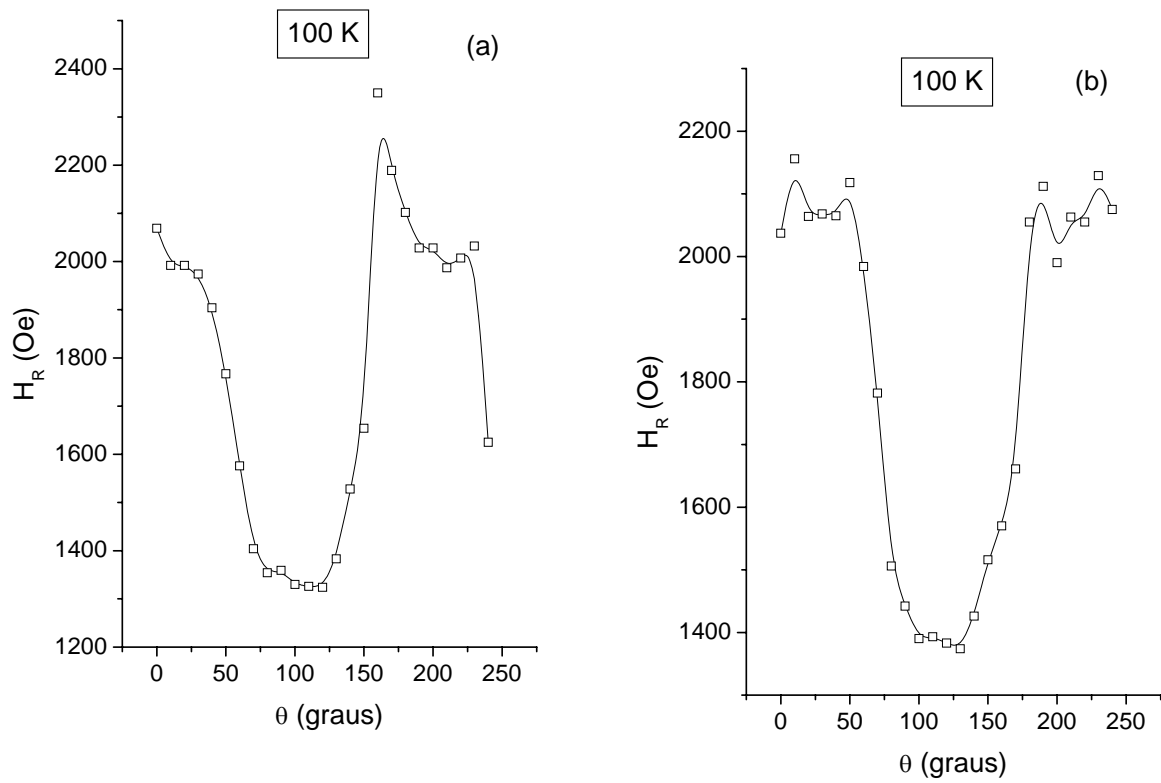


Figura 5.35: Variações angulares dos campos de ressonância da componente CB dos ajustes dos espectros de CAB na orientação PAR, nas condições (a) ZFC e (b) FC, medidos a 100 K.

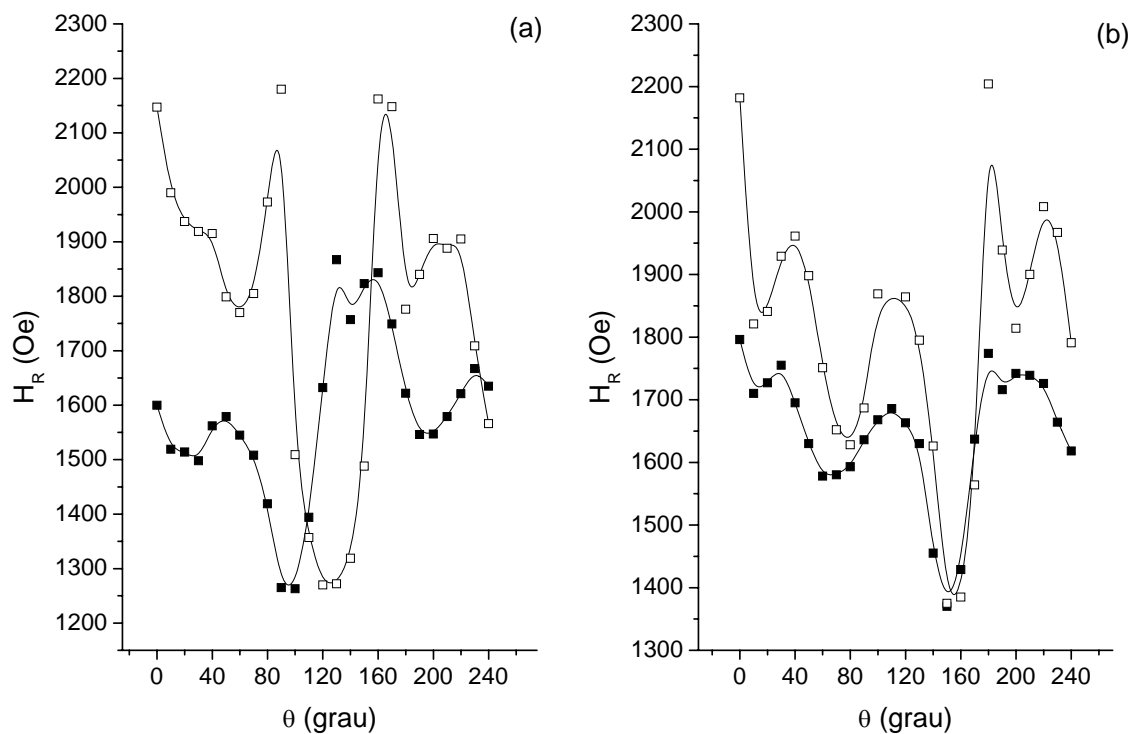


Figura 5.36: Variações angulares dos campos de ressonância da componente CB dos ajustes dos espectros de CAB nas orientações PAR (símbolos vazios) e PER (símbolos cheios), nas condições (a) ZFC e (b) FC a 150 K.

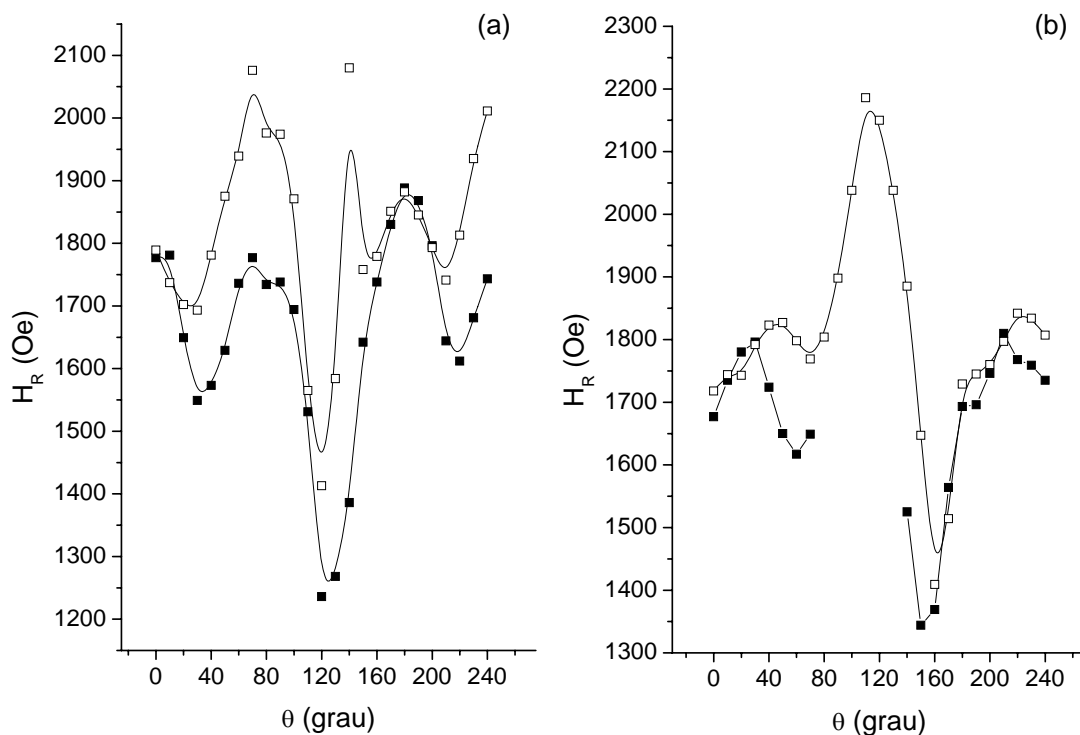


Figura 5.37: Variações angulares dos campos de ressonância da componente CB dos ajustes dos espectros de CAB nas orientações PAR (símbolos vazios) e PER (símbolos cheios), nas condições (a) ZFC e (b) FC a temperatura ambiente.

As figuras 5.33 a 5.37 mostram as variações angulares de H_R para as orientações: PAR e PER, nas condições ZFC e FC, nas temperaturas 10, 80, 150 e 296 K e 100 K na orientação PAR, da componente CB. Assim como para a linha CA, na condição ZFC há uma diferença de fase entre as duas orientações, que desaparece em todas as temperaturas na condição FC. A 10 K as curvas nas orientações PAR e PER, na condição FC coincidem também nos valores de H_R . Nas outras temperaturas a superposição não é facilmente observada, por falta de dados ou pelos erros inerentes a obtenção de H_R .

As curvas de variação angular de H_R foram ajustadas segundo a equação 2.35 do capítulo 2, considerando as aproximações das equações 2.36 a 2.39, onde os valores dos parâmetros obtidos a partir do ajuste (\square_0 , \square'_0 , \square , \square , H , K_1 e K_2) são mostrados nas tabelas 5.11 a 5.14. A

figura 5.38 mostra exemplos de ajustes para (a) CA e (b) CB na orientação PER ZFC a 296K, os demais ajustes são mostrados no apêndice C.

Os ajustes foram feitos com os parâmetros inicialmente livres, porém, devido as limitações do programa Origin, H_0 de CA foi limitado dentro da faixa dos valores obtidos (do limite a altas temperaturas) da variação térmica dos espectros de RFM. E H_0 de CB na faixa de valores de $H_0(\text{CA}) - H_D$, para H_0 segundo a interpolação dos dados da variação térmica (equação 2.14). Baseado nos resultados experimentais (componente CA – FC), alguns parâmetros (α e γ'_0) foram fixados para PAR=PER.

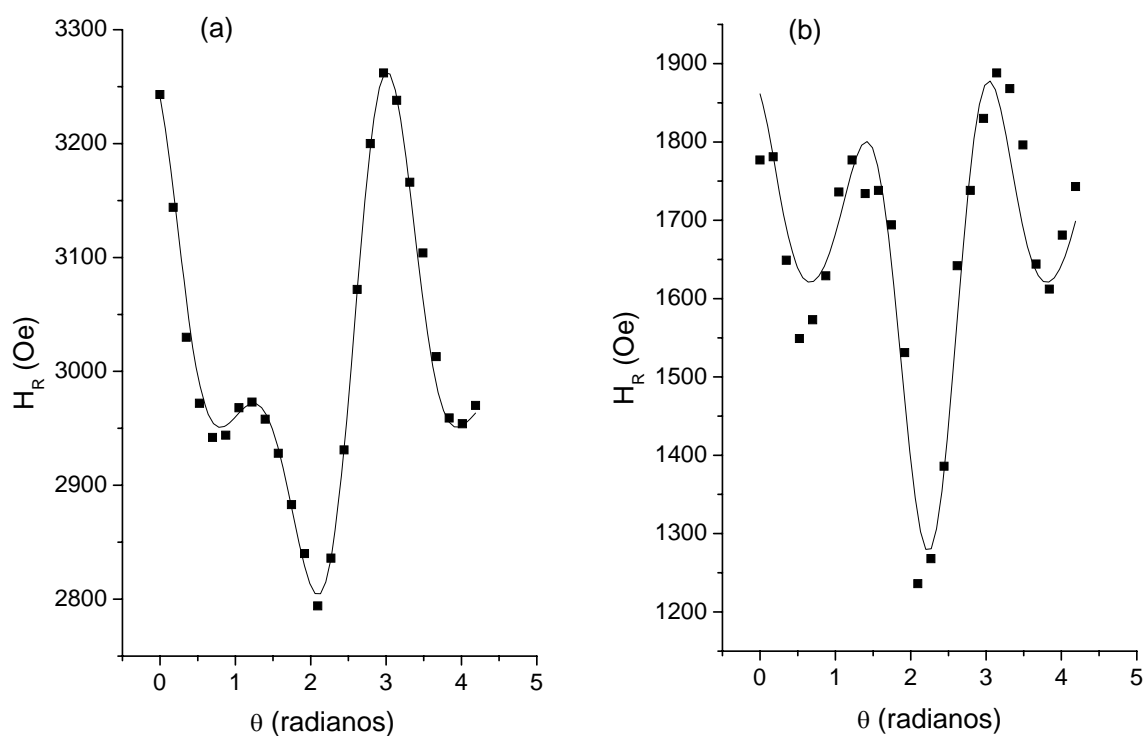


Figura 5.38: Ajustes da dependência angular de H_R para (a) CA e (b) CB na orientação PER ZFC a 296K.

ZFC	10 K		80 K		100 K		150 K		296 K	
CA	PER	PAR	PER	PAR	PER	PAR	PER	PAR	PER	PAR
H	2346	2303	2960	2960	-	3184	3254	3234	3261	3286
$K_1 (x10^5)$	-1,7	0,9	1,6	2,2	-	1,2	-1,6	0,1	-0,9	-1,1
$K_2 (x10^6)$	4,4	1,0	1,0	1,2	-	1,0	0,7	1,0	1,0	0,9
\square	21	69	51	45	-	60	47	60	46	45
\square_0	33	174	20	176	-	170	33	174	8	17
\square	11	8	7	7	-	7	12	9	13	13
\square'_0	39	2	25	25	-	2	62	8	22	30

Tabela 5.11: Parâmetros do ajuste da dependência angular de H_R da linha CA, nas orientações PER e PAR, na condição ZFC.

ZFC	10 K		80 K		100 K		150 K		296 K	
CB	PER	PAR	PER	PAR	PER	PAR	PER	PAR	PER	PAR
H	2290	2281	1711	1353	-	1611	1700	1700	1650	1590
$K_1 (x10^5)$	-6,2	0,8	3,2	0,1	-	0,7	0,04	-0,2	-0,9	0,3
$K_2 (x10^6)$	2,5	1,2	-0,4	0,7	-	0,8	-0,5	0,8	1,1	0,4
\square	15	101	26	90	-	90	101	26	24	25
\square_0	37	176	29	160	-	163	17	9	178	180
\square	25	12	37	36	-	24	40	15	26	66
\square'_0	37	2	15	78	-	96	8	22	22	2

Tabela 5.12: Parâmetros do ajuste da dependência angular de H_R da linha CB, nas orientações PER e PAR, na condição ZFC.

FC CA	10 K		80 K		100 K		150 K		296 K	
	PER	PAR	PER	PAR	PER	PAR	PER	PAR	PER	PAR
H	2560	2006	3024	2958	-	3141	3234	3222	3256	3261
$K_1 (x10^5)$	-1,8	1,3	-1,1	1,3	-	1,3	-0,1	0,2	0,3	-0,2
$K_2 (x10^5)$	-2,2	0,2	-1,1	9,6	-	9,4	10,1	10,0	10,1	8,4
\square	51	19	52	63	-	18	57	63	68	57
\square_0	43	148	44	166	-	157	163	158	163	156
\square	54	64	46	11	-	8	9	8	10	10
\square'_0	166	33	169	3	-	2	9	5	5	1

Tabela 5.13: Parâmetros do ajuste da dependência angular de H_R da linha CA, nas orientações PER e PAR, na condição FC.

FC CB	10 K		80 K		100 K		150 K		296 K	
	PER	PAR	PER	PAR	PER	PAR	PER	PAR	PER	PAR
H	3303	2441	1695	1695	-	1979	1817	1835	1608	1776
$K_1 (x10^5)$	-9,4	-3,4	1,5	0,9	-	0,8	-1,6	-3,0	-1,1	-2,8
$K_2 (x10^6)$	1,7	-0,005	0,9	0,7	-	-1,6	0,5	-3,7	0,8	-1,9
\square	14	13	90	29	-	111	9	111	5	113
\square_0	140	66	16	150	-	150	110	157	114	154
\square	40	52	45	17	-	31	57	21	52	18
\square'_0	32	28	37	123	-	30	33	25	27	31

Tabela 5.14: Parâmetros do ajuste da dependência angular de H_R da linha CB, nas orientações PER e PAR, na condição FC.

(B) Abdômen com pecíolos

A figura 5.38 mostra alguns espectros da variação angular de ABD a temperatura ambiente (orientação PER e condição ZFC), ao contrário do que ocorre para CAB, para ABD os espectros não apresentam variações significativas na forma, na intensidade, no H_R ou na ΔH_{pp} .

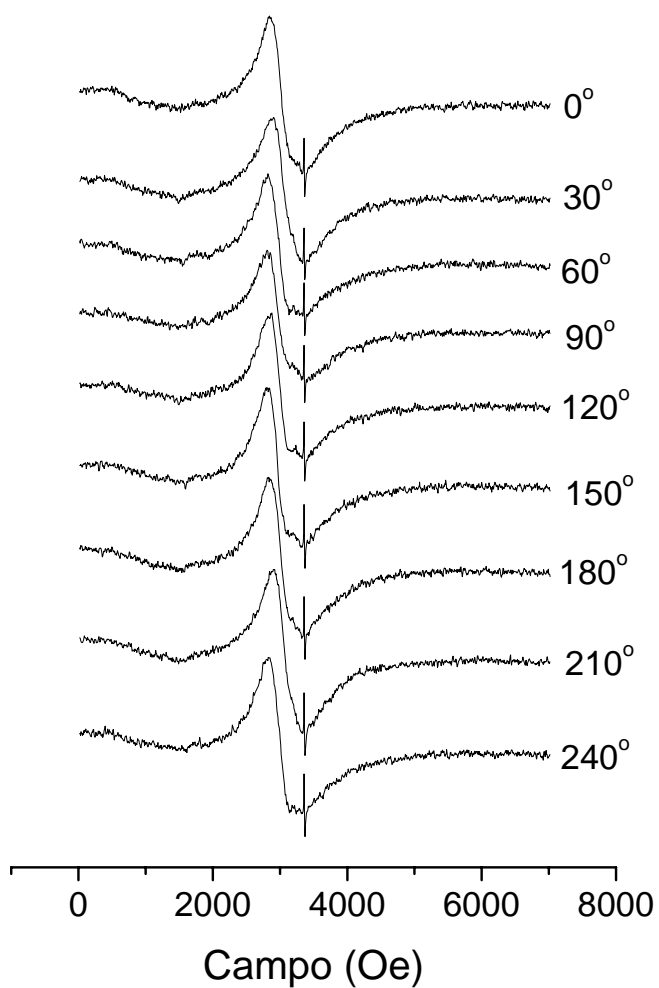


Figura 5.38: Variação angular de ABD a temperatura ambiente, na orientação PER e na condição ZFC.

(C) Tórax com patas

A figura 5.39 mostra alguns espectros da variação angular de TOR a temperatura ambiente (orientação PER e condição ZFC). Os espectros de 20° a 170° são iguais dentro do erro experimental, há um decréscimo abrupto na intensidade e mudança na forma a zero grau. Os espectros a 180, 210 e 240 graus também têm a forma de linha alterada. As variações de H_R e ΔH_{pp} nestes espectros não são periódicas.

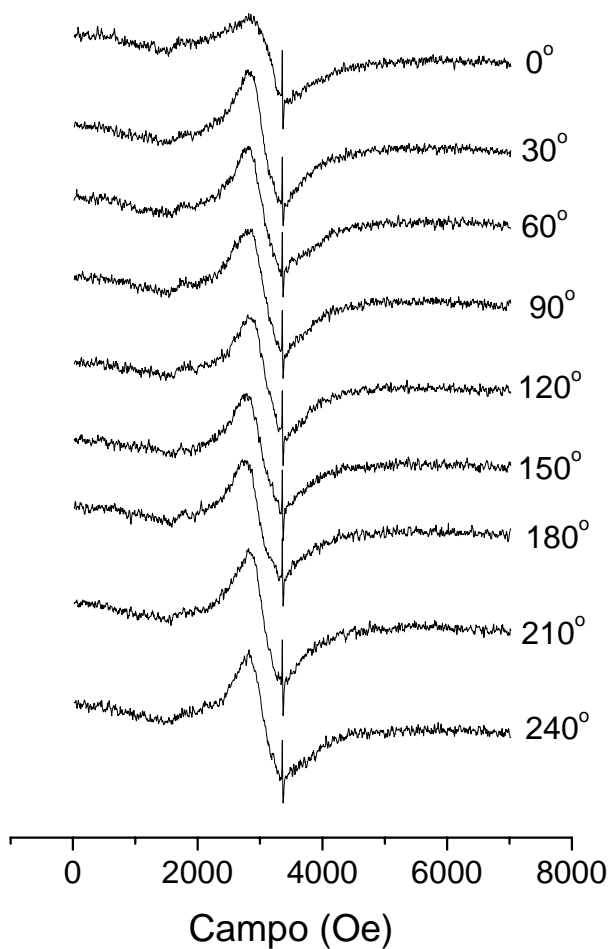


Figura 5.39: Variação angular de TOR a temperatura ambiente, na orientação PER e na condição ZFC.

Capítulo 6: Discussões e Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho são diferentes daqueles observados para um composto inorgânico sintetizado ferro(i)magnético. Amostras sintetizadas podem ser controladas de forma a serem compostas de um só material e com um tamanho determinado. O mesmo não acontece em insetos; cada sinal (espectro, histerese, etc.) referente a uma amostra é a soma de sinais relacionados a diferentes estruturas presentes no inseto. Dois sistemas de partículas de magnetita/maguemita, com diferentes materiais ou diferentes tamanhos, vêm sendo sugeridos em insetos [13-15,46]. Aparecem também componentes diamagnéticas e/ou paramagnéticas, com diferentes contribuições, nas partes do corpo. Por exemplo, nesta formiga *S. interrupta* foi observada uma componente aparentemente diamagnética sobreposta à histerese ferro(i)magnética (capítulo 4), relativa ao material biológico presente no tórax com patas e cabeça com antenas do inseto, enquanto no abdômen com pecíolos, esta componente é predominante paramagnética, que pode ser resultante do material magnético ingerido.

Todos os insetos têm hemolinfa, fluido com funções similares às do sangue em vertebrados, contendo ferritina. A ferritina é a proteína cuja função é estocar ferro no organismo, para ser utilizado em sínteses posteriores, em uma condição não tóxica, composta por um núcleo de hidreto de ferro composto de íons de Fe^{+3} antiferromagneticamente ordenados, envolvido por um cinturão de aminoácidos. O ferro é absorvido do alimento pelas células do intestino, transportado da membrana apical para a basal do epitélio do intestino, e transferida para a hemolinfa. A transferrina é a proteína ao qual o ferro se liga e é transportado para a hemolinfa. O ferro presente nestas duas proteínas poderia contribuir para os sinais das amostras de insetos. Na formiga *Solenopsis interrupta* não foi removida a hemolinfa, e sua contribuição não pode ser descartada, entretanto, não há diferença nas curvas de histerese e espectros de RFM de cupins *Neocapritermes opacus* com e sem hemolinfa [111].

Pelo exposto acima e pelos efeitos da dieta, da sazonalidade e de preparação (apresentados no capítulo 4) os modelos existentes para amostras sintéticas devem ser aplicados cuidadosamente nos resultados de insetos. A análise deve considerar que as propriedades da magnetita biogênica são diferentes das sintetizadas [104]. Não se pretende obter resultados gerais com os poucos estudos em insetos e os múltiplos fatores que os influenciam. Este trabalho indica

um caminho para dar continuidade as pesquisas nesta área, contribuindo para a formação de massa crítica de dados.

A análise dos resultados de amostras com 20 partes mostrou que estes são estatisticamente válidos e confirmou a presença de partículas tanto na cabeça como nas antenas, cujos parâmetros J_R/J_S e H_C , a temperaturas ≤ 60 K, sugerem uma distribuição de tamanhos diferente nas duas partes. Foi evidenciada a sazonalidade na quantidade de material magnético nas partes. A quantidade de material magnético é maior na cabeça e antenas, apesar da variação no percentual de material magnético em cada uma das 25 amostras, que pode estar relacionada a diferentes quantidades de material magnético ingerido individualmente, e ao efeito sazonal.

Este trabalho mostra que o material magnético na cabeça com antenas da formiga *Solenopsis interrupta* está organizado. É a primeira evidência de material magnético biomineralizado em uma parte do corpo onde não se encontra material magnético ingerido. As medidas de variação térmica e angular por RFM, congelando com e sem campo, mostraram que a orientação PER sofre maior alteração que a PAR. Medidas de variação angular por RFM indicam uma constante de anisotropia com simetria cúbica.

Para a componente CA, em qualquer temperatura e condição, as variações angulares de H_R apresentam um período de $180^\circ \pm 10^\circ$. Acima de 100 K um segundo máximo local é claramente observado, com o mesmo período de $180^\circ \pm 10^\circ$, e deslocado de $90^\circ \pm 10^\circ$ em relação ao máximo absoluto. Estudos de ferrofluido de ferritas de manganês mostraram uma periodicidade de 180° de H_R na condição FC (5000 G) [80] que depende da temperatura e do diâmetro das partículas para uma simetria axial [81]. A complexidade dos resultados desta formiga exige uma análise com aproximação de segunda ordem apoiada em dados experimentais complementares que permitirão a determinação da orientação do material em relação ao eixo do corpo da formiga.

Da distribuição de temperaturas de bloqueio obtida da variação térmica de J_R , e a presença de duas componentes nos espectros de RFM, conclui-se que existem pelo menos dois tamanhos de partículas na cabeça com antenas, sendo um deles associados a partículas SP, com um percentual estimado na faixa de 55 a 70 % [60,63].

O valor estimado para K e para os valores de g a TA estão em bom acordo com os valores encontrados para a magnetita, $g=2.12$ (22-24) and $g=2.25$ (25), dando suporte a magnetita como o principal constituinte do material magnético na cabeça com antenas da formiga *S. interrupta*.

Técnicas magnéticas têm sido utilizadas para caracterizar material magnético mineral de processos geológicos, a partir da sistematização dos parâmetros de materiais inorgânicos sintetizados [62]. A complexidade destes sistemas levou, mais recentemente, a elaboração de diagramas e análises mais abrangentes considerando basicamente misturas de domínios magnéticos e variações de temperaturas [60,64,87,88]. É possível obter indicações das regiões de domínios magnéticos a TA pelo diagrama de Tauxe modificado, onde foram acrescentados os resultados de magnetita sintetizada inorgânica [64,87,88] (figura 6.1). Apesar das diferenças nos parâmetros J_R/J_S e H_C , as partículas com tamanhos maiores ou igual a 37 nm encontram-se na região de MDC-vortice, exceto a de 150 nm [88], verificada por raio-x e TEM, que apresenta valores na região de mistura MDU+SP. Da mesma forma, os parâmetros de grãos de magnetita de um único tamanho conhecido e distribuição estreita [60] não estão de total acordo com o diagrama (números na figura 6.1). Mesmo aumentando as regiões de domínio, o diagrama não é suficiente para concluir todos os comportamentos de curvas de histerese. É interessante notar que o método de preparação influencia os parâmetros fortemente (figuras 6.2 e 6.3). A interpolação dos dados de um conjunto de diâmetros na curva do outro conjunto mostra parâmetros magnéticos bastante diferentes dos obtidos experimentalmente. Desta forma, a interpolação dos parâmetros das partes do corpo da formiga nos dados de partículas de magnetita sintetizadas com um tamanho controlado [87,88] não é única, como mostrado nas figuras 6.2 e 6.3. Os tamanhos médios de partículas de cabeça com antenas, abdômen e tórax podem estar na faixa de 17 ± 5 ou 321 ± 18 , 27 ± 4 ou 234 ± 29 e 21 ± 2 ou 258 ± 10 , respectivamente. Sendo os tamanhos menores obtidos dos dados de [88] e os maiores de [87]. A dificuldade é maior ainda na análise de partículas em insetos, consideradas de magnetita, mas sem o conhecimento de sua localização e organização, além da restrição de não se considerar mais de um tamanho e o efeito da síntese biogênica. A relação J_R / J_S e H_C obtidos na tabela 5.2 é provavelmente a resultante de componentes associadas a diferentes estruturas magnéticas. Utilizando este diagrama de J_R / J_S e H_C , a interpretação dos resultados fica limitada ao gráfico apresentados por Tauxe [64] para TA. Na figuras 5.5 a e b são mostrados os parâmetros das partes do corpo da formiga, indicando as partículas de CAB estão na região de transição CMD+SP enquanto que TOR e ABD estão na região de MTD.

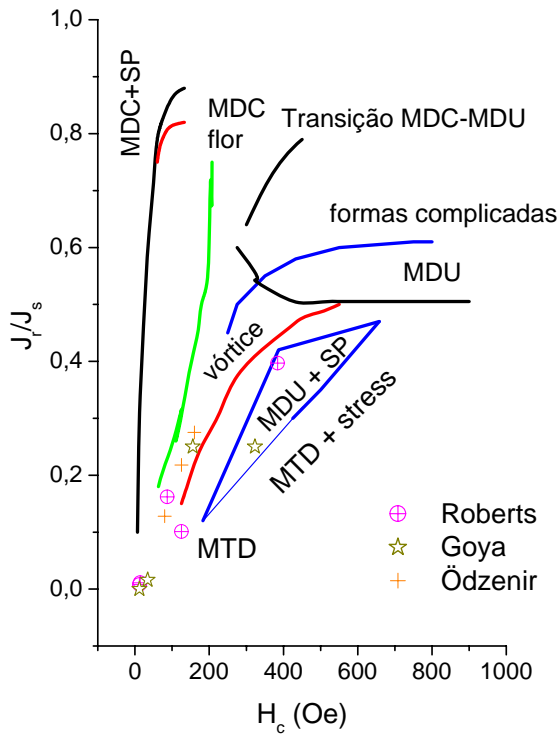


Figura 6.1: J_R / J_S versus H_C , diagrama de Tauxe [64] modificado (vide texto) e com dados de magnetita [60,87,88].

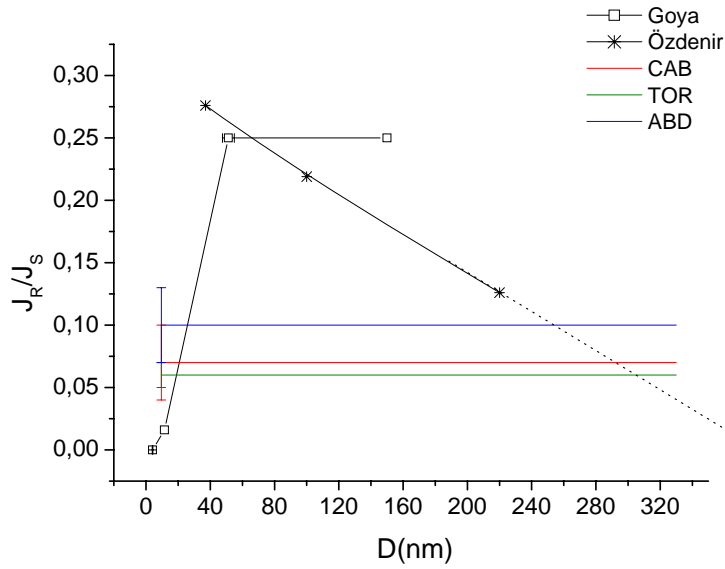


Figura 6.2: J_R / J_S para partículas de magnetita de 37, 100 e 220 nm [87] e 4, 11, 51 e 150 nm [88].

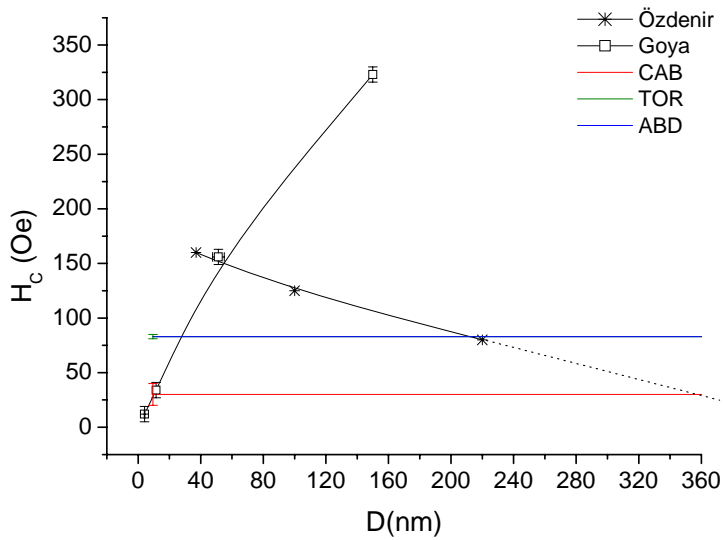


Figura 6.3: H_C para partículas de magnetita de 37, 100 e 220 nm [87] e 4, 11, 51 e 150 nm [88].

A variação térmica dos parâmetros magnéticos das histereses (J_R/J_S e H_C) e de RFM (largura de linha e área de absorção) comparados aos modelos e resultados experimentais de magnetita inorgânica apontam que, a magnetita biogênica apresenta características particulares. Este é o primeiro resultado, obtido por duas técnicas que, assim como nas bactérias, mostra que estas características estão relacionadas com uma função biológica, possivelmente com o magnetosensor na magnetorecepção.

Trabalhos anteriores utilizando a técnica de RPE em diferentes espécies de insetos [62,80,81,104] sugerem a presença de partículas de magnetita com diâmetros na faixa de partículas superparamagnéticas, em bom acordo com os resultados obtidos para cabeça com antenas de *S. interrupta*, sugerindo esta como uma das características do material biogênico.

Belov [66] sugeriu que existem dois tipos de transição distintas nesta faixa de temperatura, a primeira entre 100 e 120 K, chamada temperatura de transição (T_t), que foi relacionada a uma transição estrutural eletrônica que gera uma anisotropia magnetoestrutiva espontânea, com uma variação brusca no seu valor e, a segunda, entre 130 e 135 K, a temperatura de ordenamento (T_{or}), uma transição associada a magneto-orientação. T_{or} é observada para CA de CAB a (100 ± 20) K em todas as condições. A temperatura de transição de Verwey (T_{or}) em torno de 100 K foi reportada pela primeira vez em *Magnetospirillum magnetotacticum* [113], e confirmada como (102 ± 4) K [104]. Esta transição foi também observada em outras bactérias (cocci and *Magnetobacterium bavaricum*) nesta faixa de temperatura, sendo interpretada como uma propriedade intrínseca da magnetita biomineralizada ou como um efeito da oxidação causada durante a preparação da amostra [112]. Estes resultados podem indicar um critério para diagnosticar magnetita biogênica. T_{or} para cabeças com antenas de *S. interrupta* está em acordo com os resultados obtidos em bactérias. As partículas presentes nestas bactérias são monodomínios, entretanto a possibilidade de características comuns para a magnetita biogênica na faixa de tamanho superparamagnética não pode ser descartada.

O sistema nervoso das formigas consiste em alguns centros nervosos (gânglios) conectados entre si por nervos. O maior destes centros está situado na cabeça, e coordena indiretamente as atividades da formiga [23]. Este centro controla diretamente as antenas, órgãos sensoriais, que funcionando primariamente como órgãos olfatório e tátil, poderia ser também o magnetosensor. O material magnético presente nas antenas não pode ser considerado como vindo

do material ingerido. Estes resultados estimulam mais estudos na cabeça e/ou antenas deste gênero de formigas.

Apêndice A - Espectros da variação angular de CAB não mostrados no capítulo 5:

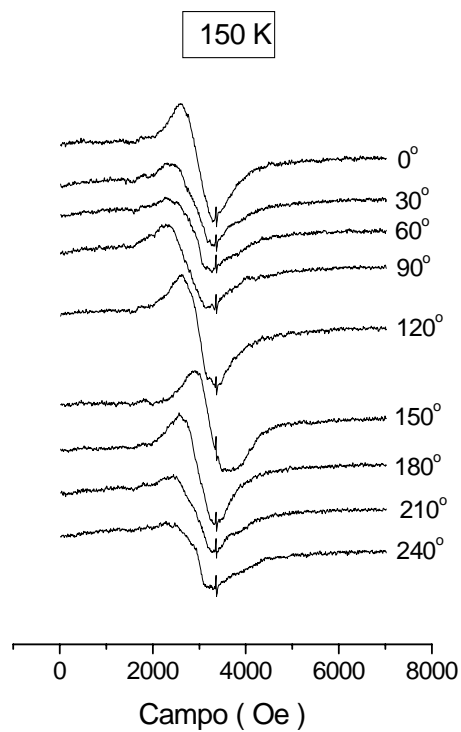


Figura A.1: Variações angulares de CAB a 150 K na orientação PER e na condição ZFC.

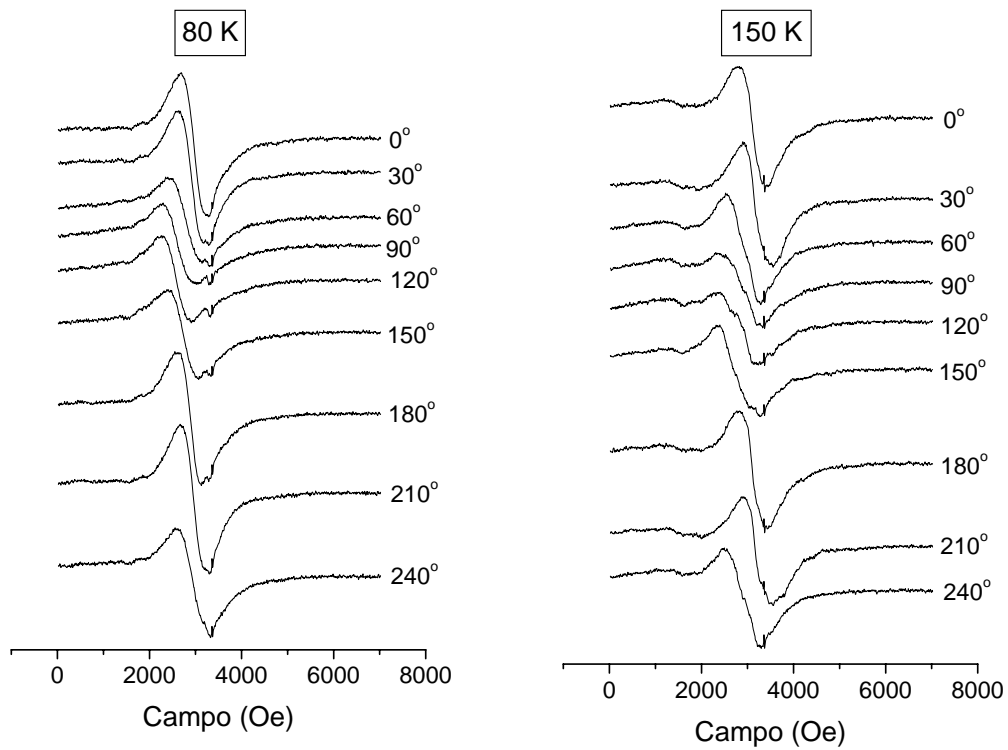


Figura A.2: Variações angulares de CAB a 80 e 150 K na orientação PER e na condição FC.

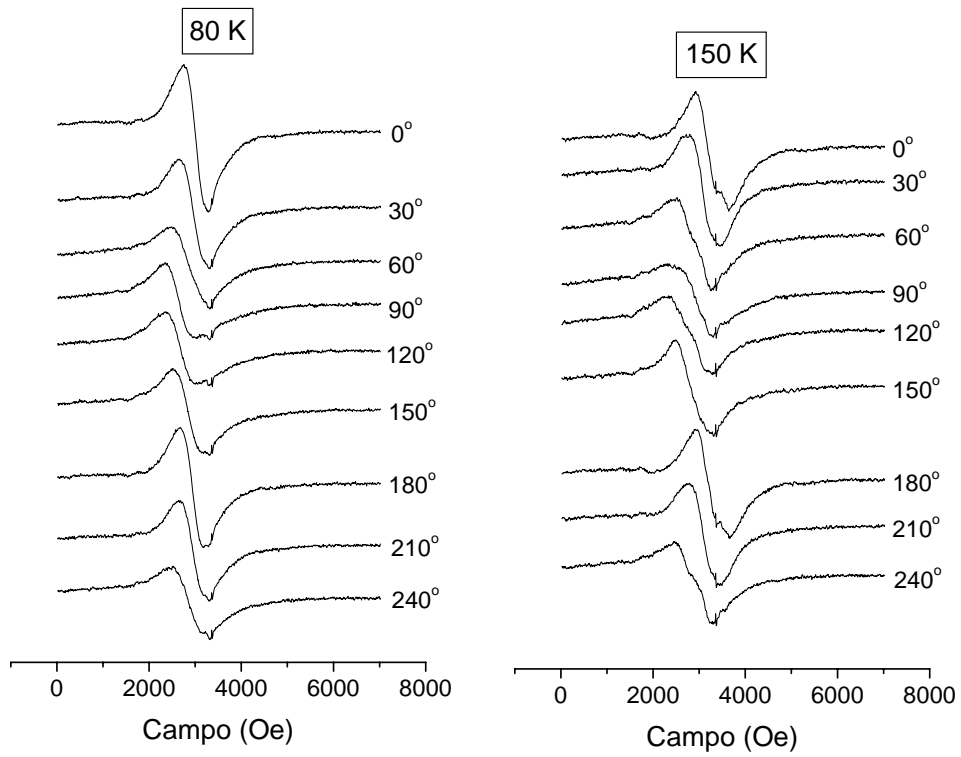


Figura A.3: Variações angulares de CAB a 80 e 150 K, na orientação PAR e na condição ZFC.

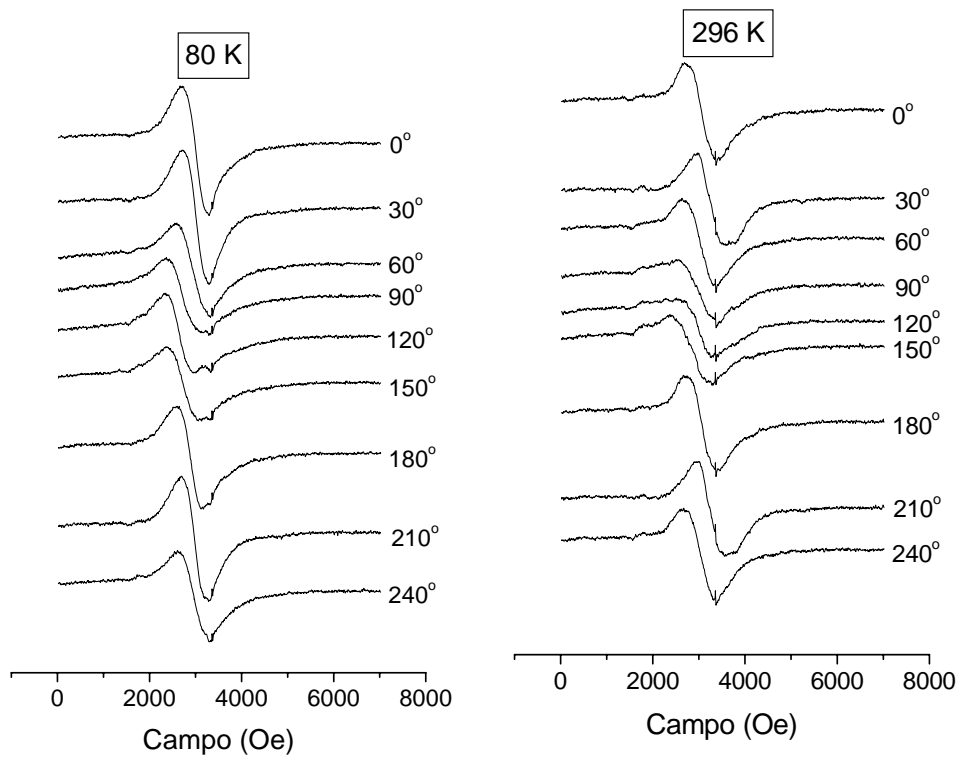


Figura A.4: Variações angulares de CAB a 80 e 296 K, na orientação PAR e na condição FC.

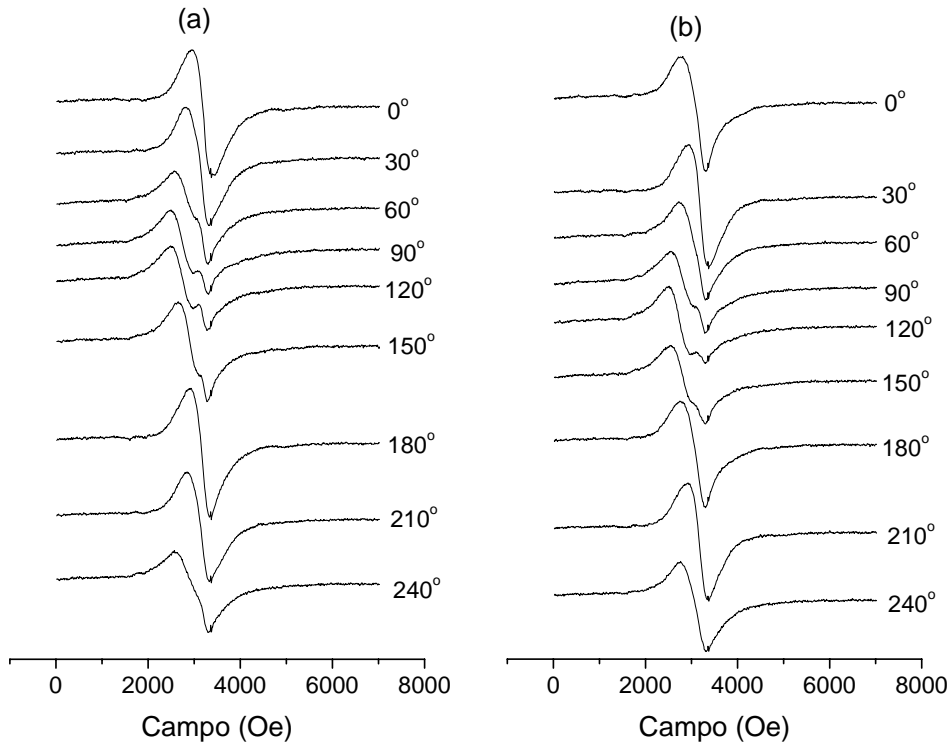


Figura A.5: Variações angulares de CAB a 100 K, na orientação PAR e nas condições (a) ZFC e (b) FC.

Apêndice B: Terra do Formigueiro

B.1 Medidas de SQUID

B.1.1 Curvas ZFC-FC:

A figura 5.1 mostra as curvas ZFC-FC (5-320 K) para duas amostras de terra do formigueiro. Podemos observar um pico em torno de (50 ± 10) K nas duas curvas, enquanto, a separação entre as curvas ZFC e FC se dá em torno de (245 ± 5) K.

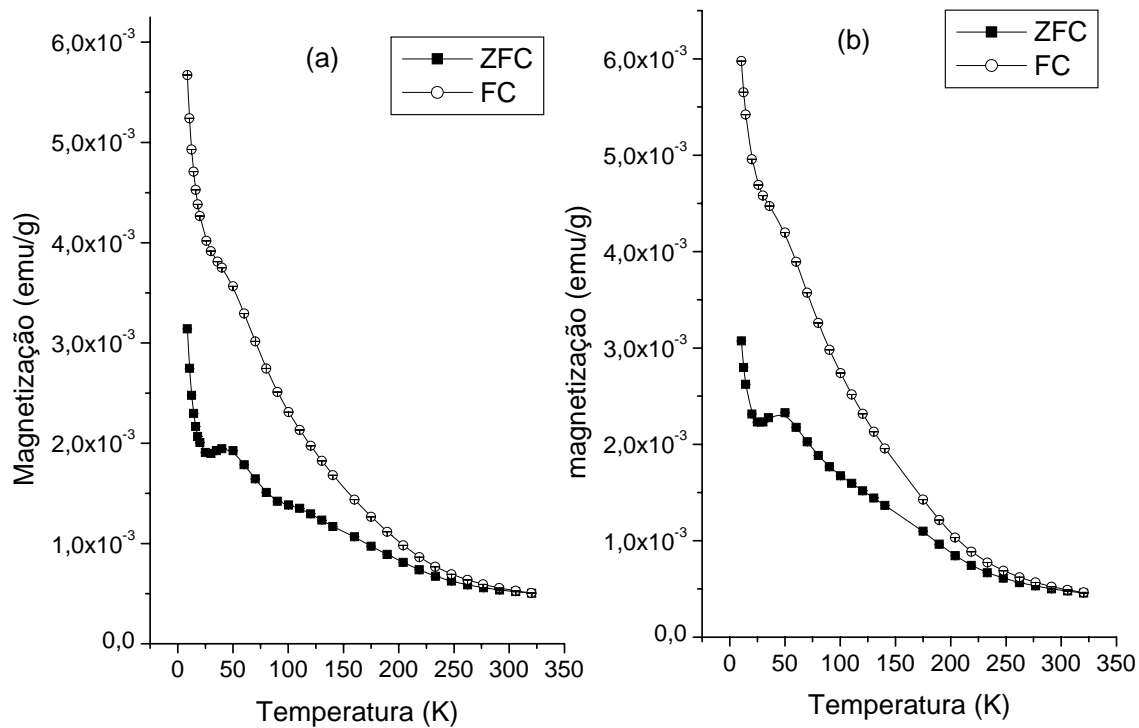


Figura B.1: Curvas ZFC-FC para amostras de terra do formigueiro. As linhas cheias são guias para os olhos.

As figuras B.2 e B.3 mostram as curvas de REM, FC-ZFC, das amostras de terra de formigueiro e suas derivadas, respectivamente. Nas curvas derivadas é possível observar dois pontos de máximos locais, correspondentes a tamanhos e fases das partículas presentes nas amostras. Para estimar as T_B , os dados foram ajustados considerando duas distribuições log-

normal [50,54,110]. Para cada uma das componentes são obtidos três parâmetros: $\langle T_B \rangle$, desvio σ e fração de contribuição. A partir das $\langle T_B \rangle$, considerando $K = 2,3 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$, pode-se estimar os volumes médios das partículas. Estes valores são mostrados na tabela B.1.

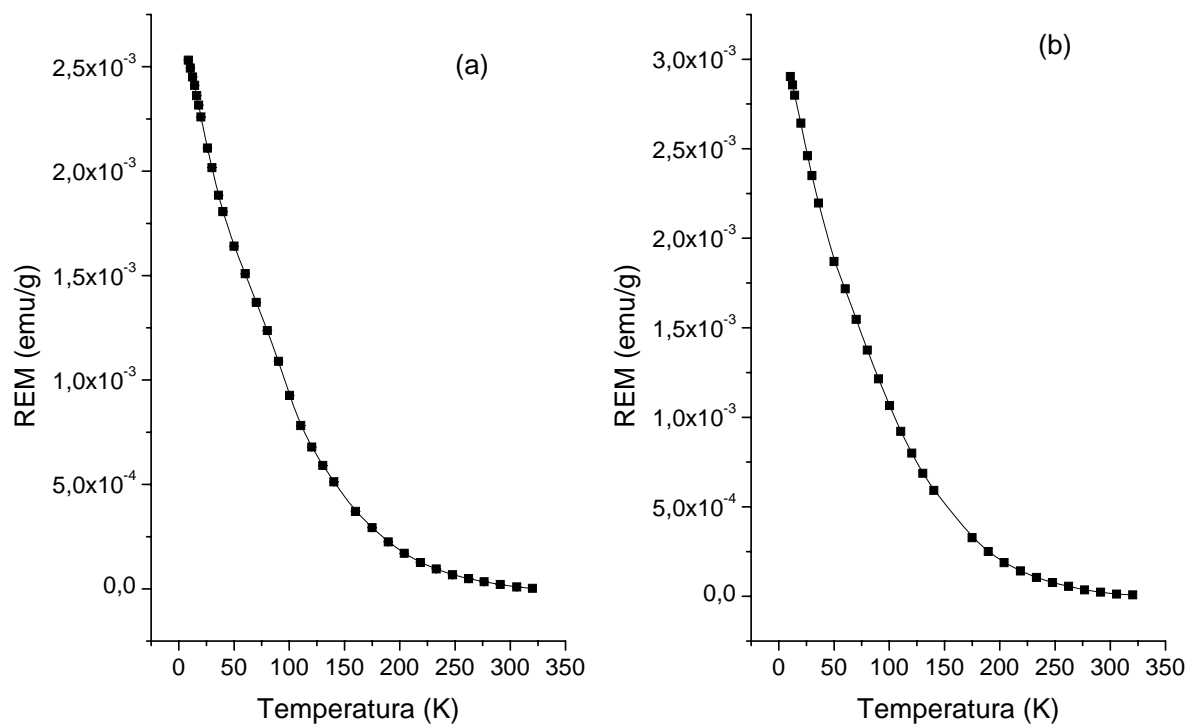


Figura B.2: Curvas de REM (FC-ZFC) da do formiguetto. As linhas cheias são guias para os olhos.

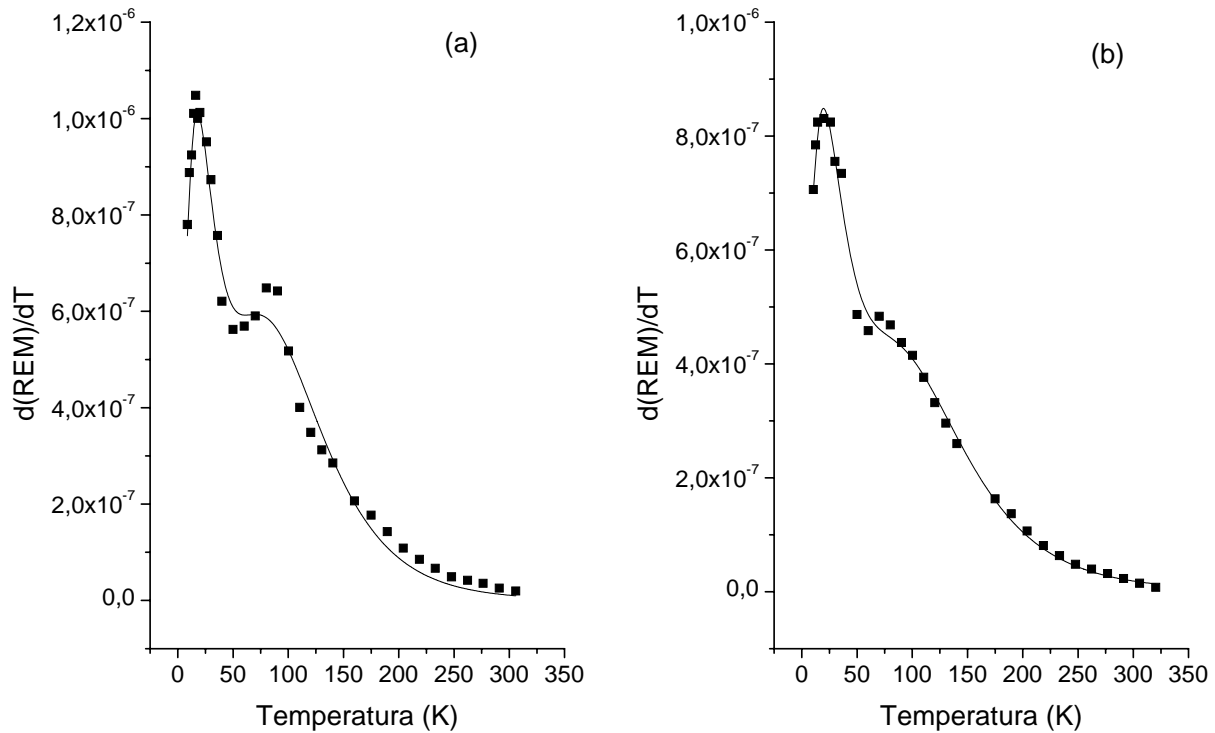


Figura B.3: Distribuições das temperaturas de bloqueio obtidas a partir da derivada de FC-ZFC da terra do formigueiro. As linhas cheias são os ajustes com a soma de duas distribuições log-normal [50,54,110].

Ajustes	$\langle T_B \rangle$ (K)	σ	Percentual (%)	Volumes (10^{-18} cm^3)	Diâmetros (nm)
amostra 1	35 ± 4	$0,9 \pm 0,1$	$44 \pm 0,4$	$5,3 \pm 0,4$	$11 \pm 1,0$
	109 ± 3	$0,42 \pm 0,01$	$56 \pm 0,6$	$16 \pm 1,1$	$16 \pm 1,7$
amostra 2	44 ± 5	$0,9 \pm 0,1$	$67 \pm 0,6$	$7 \pm 0,5$	$12 \pm 1,1$
	125 ± 3	$0,41 \pm 0,01$	$33 \pm 0,5$	$19 \pm 2,0$	$17 \pm 1,8$

Tabela B.1: Parâmetros do ajuste com duas distribuições log-normal [50,54,110].

Foram medidas curvas ZFC e FC a altas temperaturas (298-973 K) de seis amostras de terra do formigueiro, umas destas curvas está ilustrada na figura B.4. Todas as curvas apresentam a temperatura de Curie (T_C) na ordem de (833 ± 20) K, em bom acordo com a magnetita [48]. Este resultado indica que as partículas presentes na terra do formigueiro são de magnetita.

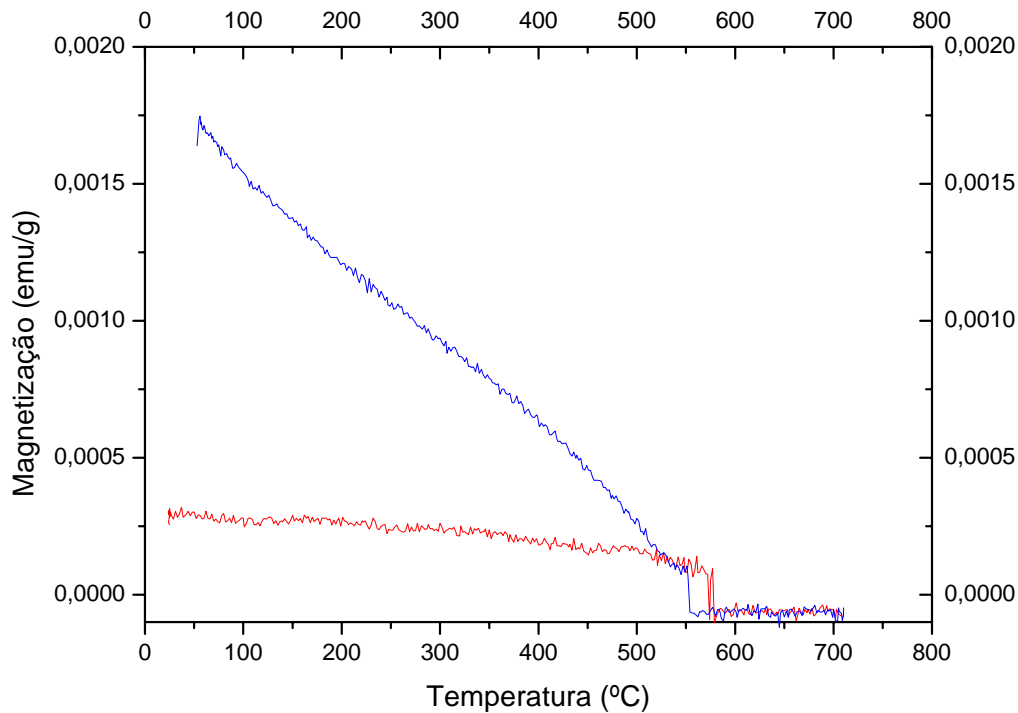


Figura B.4: Curvas ZFC e FC de terra do formigueiro.

B.1.2 Curvas de Histerese a temperatura ambiente:

Foram medidas curvas de histerese a temperatura ambiente de seis amostras de terra do formigueiro, uma destas curvas está ilustrada na figura B.5. Os parâmetros obtidos das demais curvas são mostrados na tabela B.2. Considerando os valores de J_R / J_S e H_C no diagrama de Tauxe [64] as partículas da terra estão na região de multidomínio entre MDC flor e vórtice, mesmo resultado obtido para ABD e TOR em tampão. Acrescentando os resultados obtidos por Özdemir et al. [87], Goya et al. [88] e Robert et al. [60] no diagrama da Tauxe, tem-se a indicação de que as partículas na terra do formigueiro estão localizadas na região de mistura de MTD e PMD.

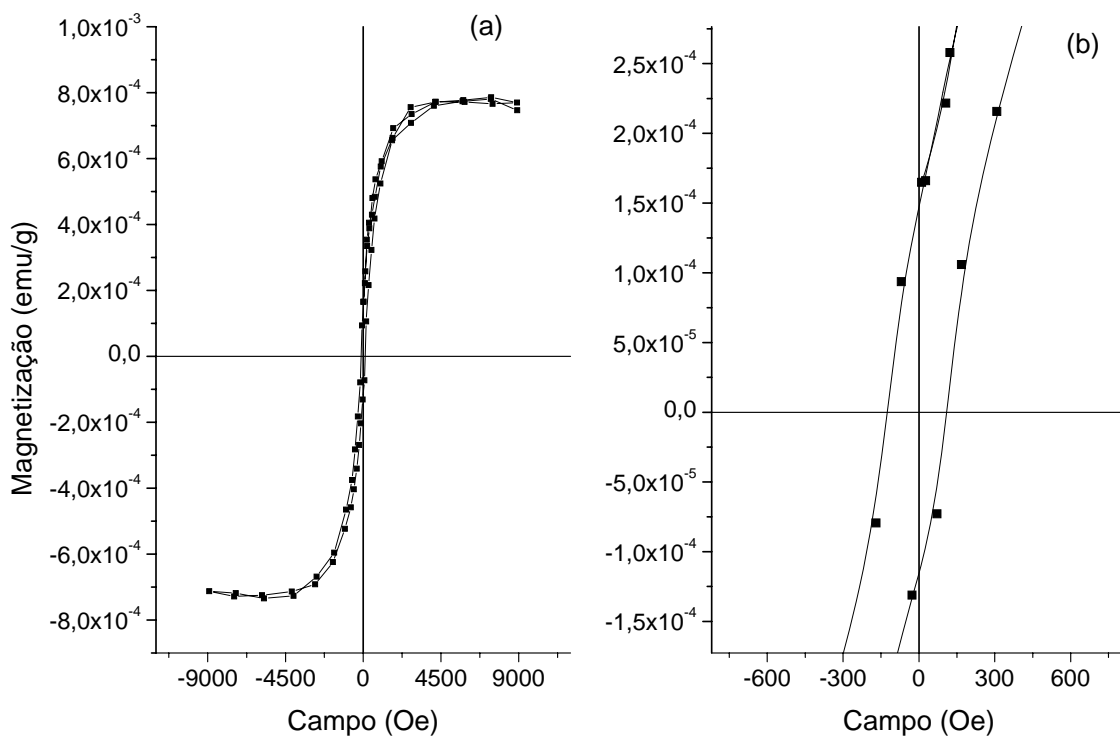


Figura B.5: (a) Curva de histerese a temperatura ambiente de terra do formigueiro e (b) ampliação da região de campo baixo.

Amostra	H_C (Oe)	J_R ($\times 10^{-4}$ emu/g)	J_S ($\times 10^{-4}$ emu/g)	J_R/J_S
1	117 ± 15	$1,1 \pm 0,2$	$7,9 \pm 0,6$	$0,14 \pm 0,02$
2	98 ± 10	$1,1 \pm 0,3$	$7,9 \pm 0,8$	$0,14 \pm 0,03$
3	77 ± 8	$1,0 \pm 0,3$	$9,4 \pm 0,9$	$0,11 \pm 0,01$
4	100 ± 20	$1,6 \pm 0,2$	$10,0 \pm 0,8$	$0,16 \pm 0,03$
5	108 ± 20	$1,8 \pm 0,1$	$10,0 \pm 0,9$	$0,18 \pm 0,01$
6	70 ± 8	$1,5 \pm 0,2$	$10,0 \pm 0,9$	$0,15 \pm 0,03$

Tabela B.2: Parâmetros das curvas de histerese da terra do formigueiro.

B.2 Medidas de RFM - Espectros a temperatura ambiente:

Três amostras de terra do formigueiro foram medidas por RFM a temperatura ambiente (figura B.6). Todos os espectros apresentam as componentes CA e CB observadas nos espectros da formiga *S. interrupta*. A componente CA apresenta $\Delta H_{pp} = (730 \pm 120)$ Oe e a componente CB só é notada através da linha de base não nula a campos baixos. As linhas sobrepostas a CB foram observadas na amostra ABD fresca (figura 4.4), que foi mantida durante 12 dias no formigueiro do laboratório, não observadas na amostra mantida 2,5 meses no formigueiro do laboratório, este resultado indica que a dieta feita durante este intervalo de tempo pode ter eliminado parte do material magnético ingerido pelas formigas.

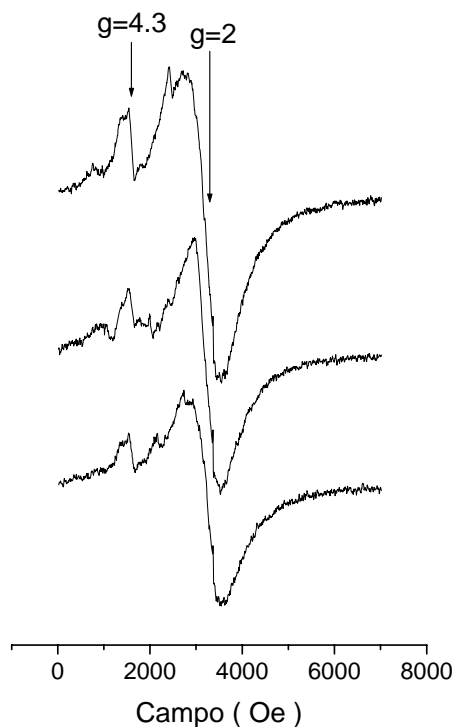


Figura B.6: Espectros de RFM a temperatura ambiente de três amostras de terra do formigueiro.

Apêndice C - Ajustes da variação angular de CAB não mostrados no capítulo 5:

C.1 PER ZFC:

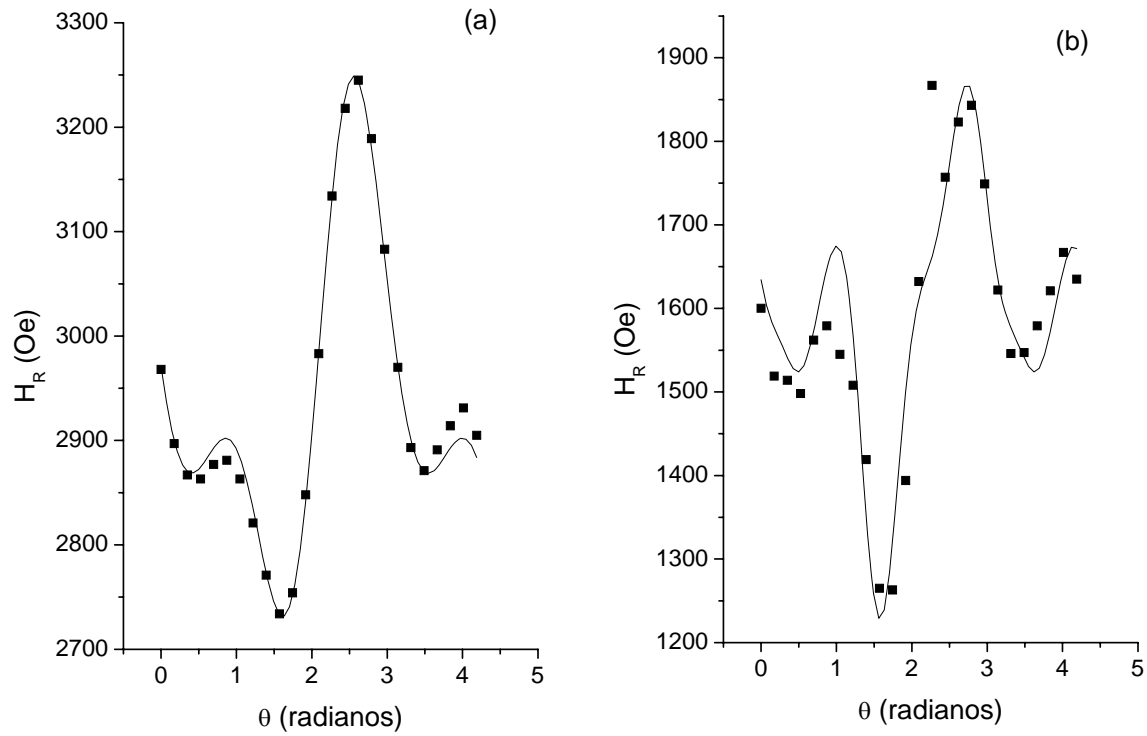


Figura C.1: Ajuste da variação angular das componentes (a) CA e (b) CB de CAB a 150 K, PER ZFC.

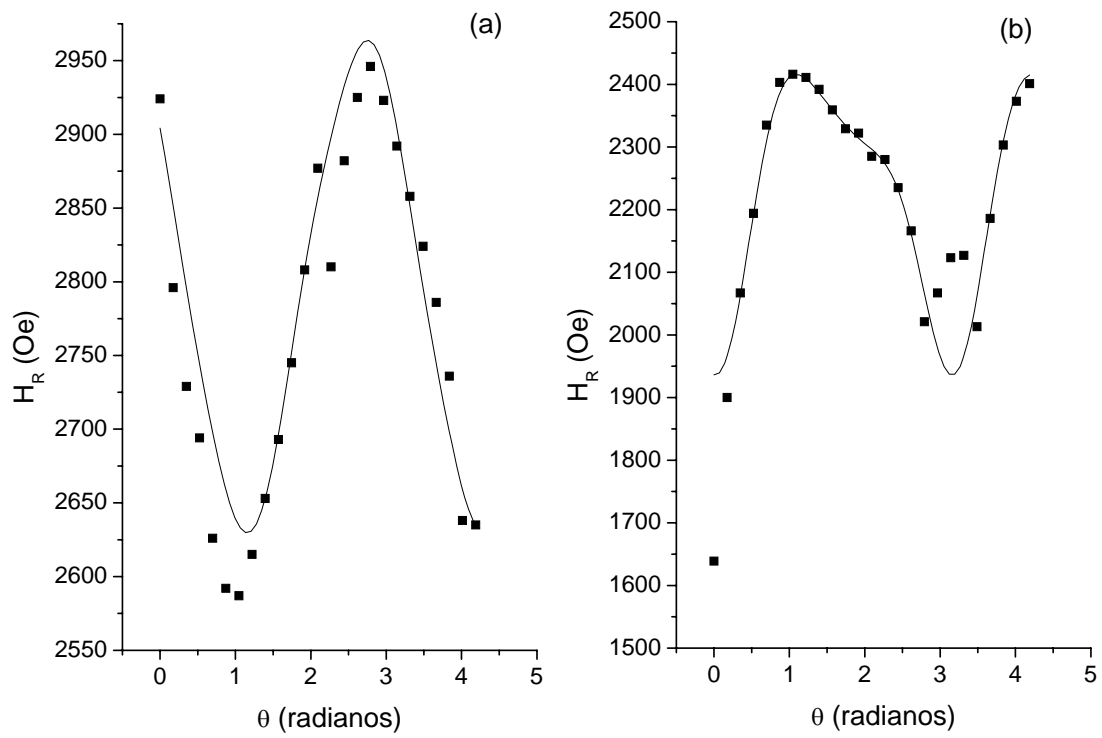


Figura C.2: Ajuste da variação angular das componentes (a) CA e (b) CB de CAB a 80 K, PER ZFC.

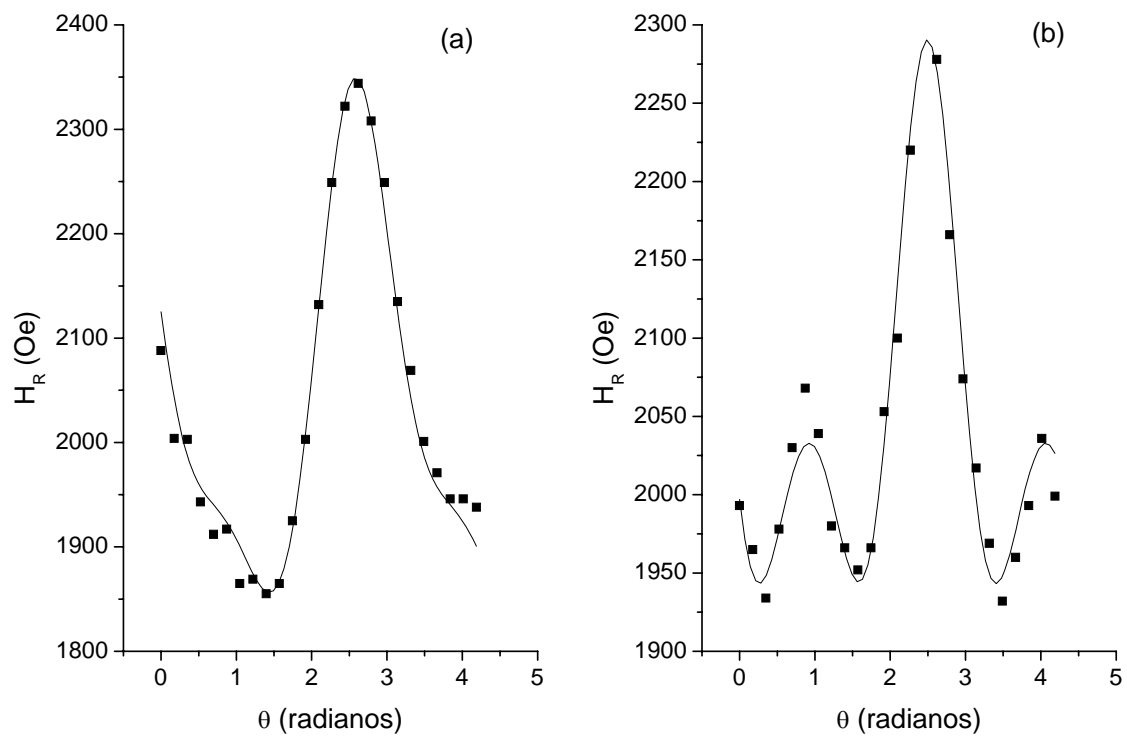


Figura C.3: Ajuste da variação angular das componentes (a) CA e (b) CB de CAB a 10 K, PER ZFC.

C.2 PER FC:

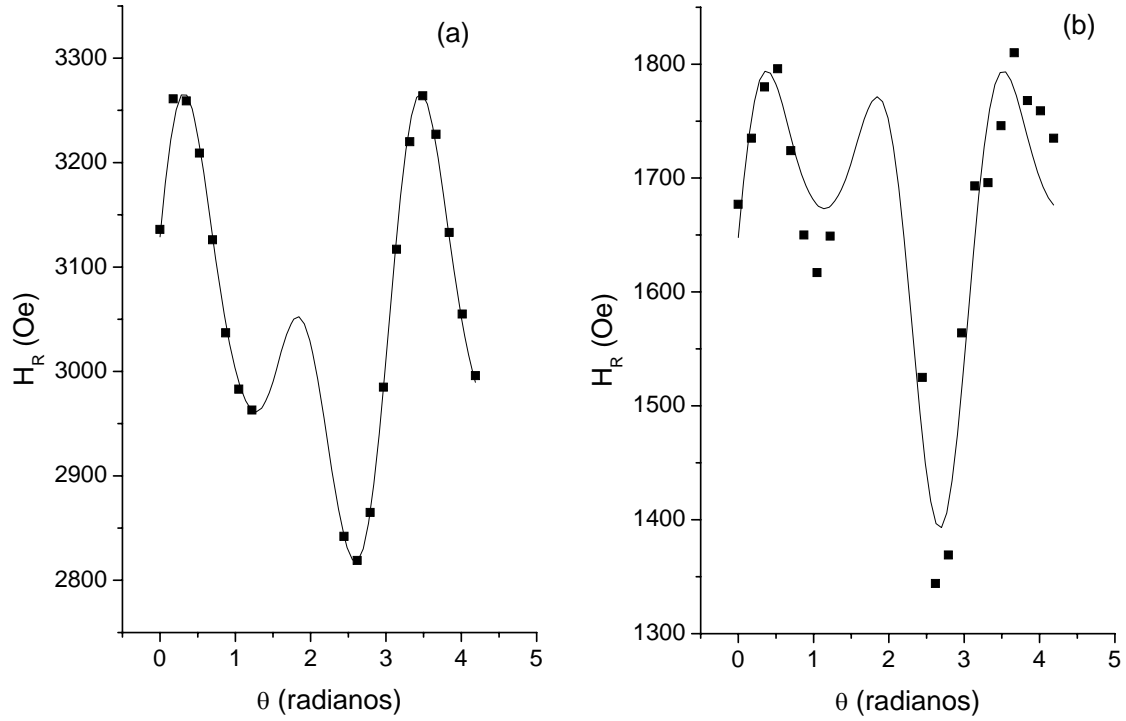


Figura C.4: Ajuste da variação angular das componentes (a) CA e (b) CB de CAB a temperatura ambiente, PER FC.

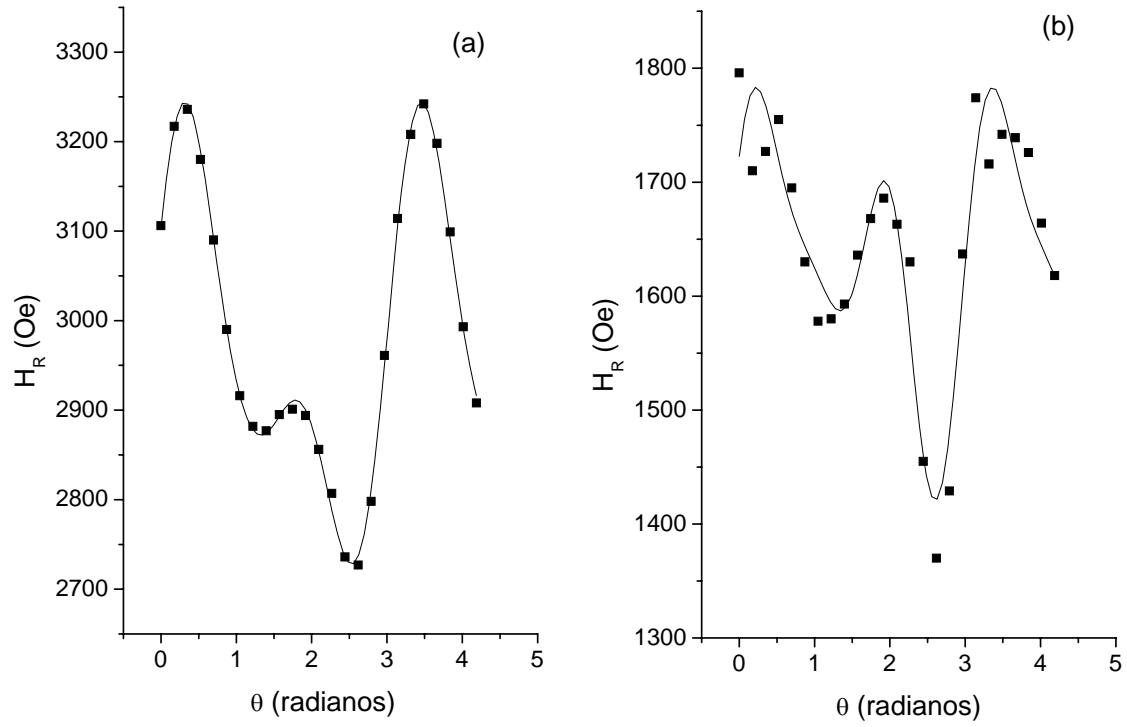


Figura C.5: Ajuste da variaç3o angular das componentes (a) CA e (b) CB de CAB a 150 K, PER FC.

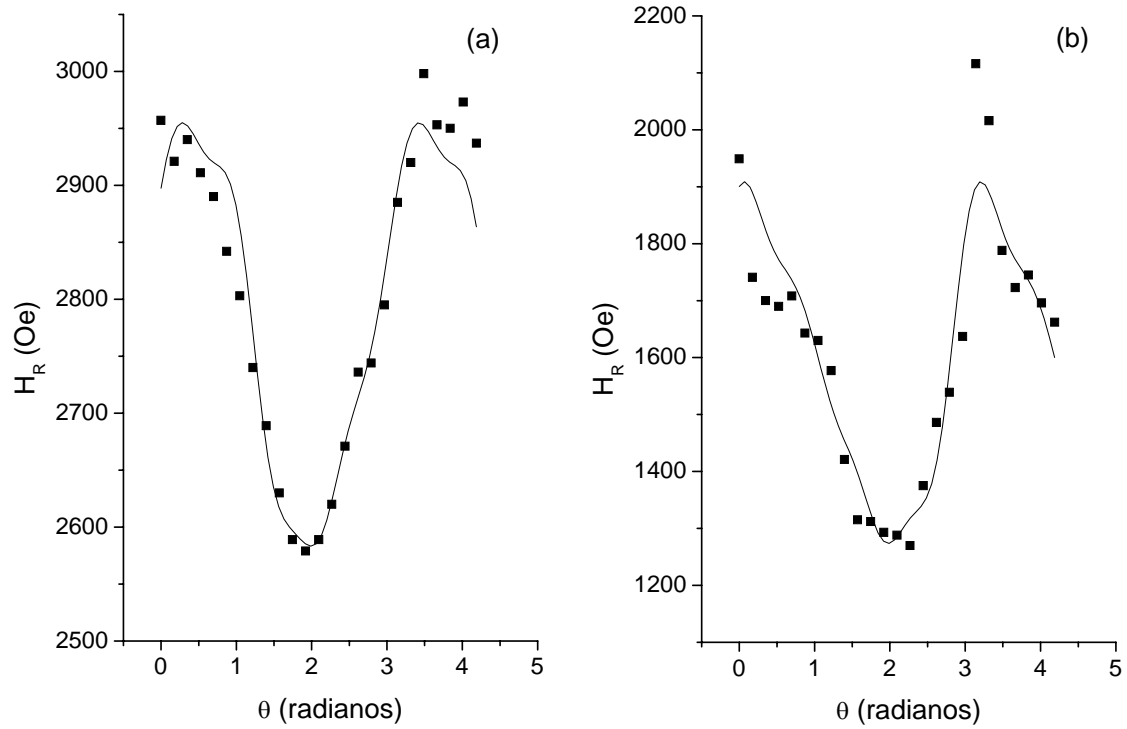


Figura C.6: Ajuste da variação angular das componentes (a) CA e (b) CB de CAB a 80 K, PER FC.

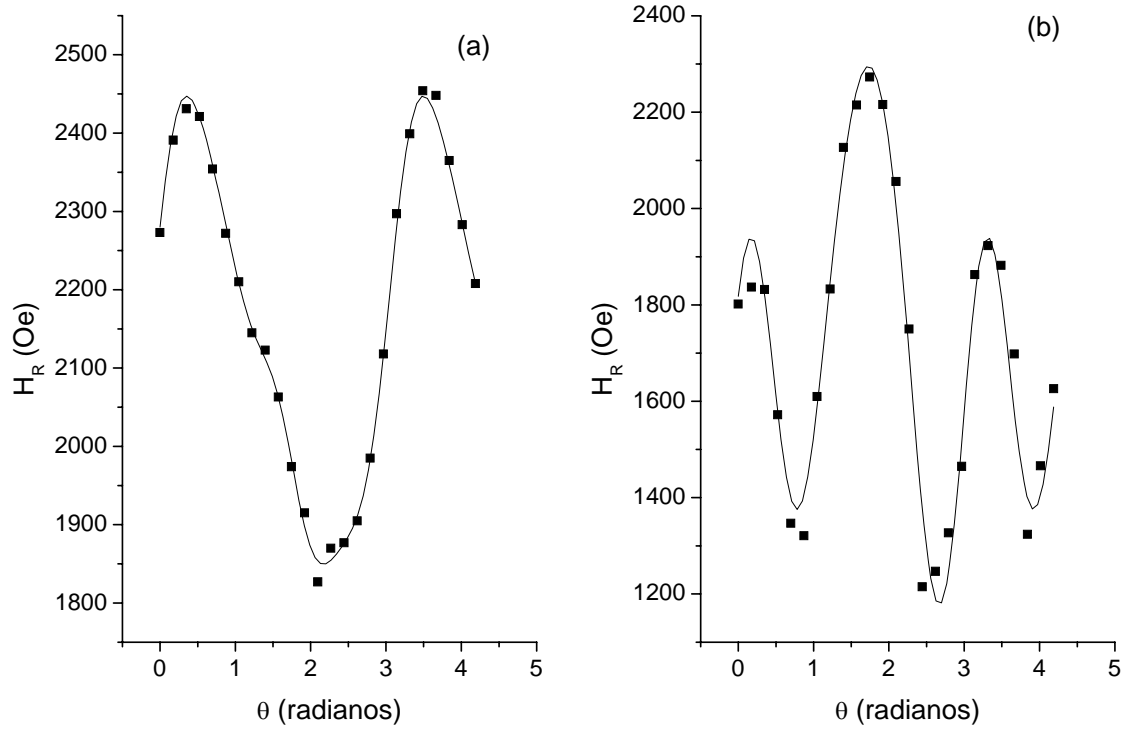


Figura C.7: Ajuste da variação angular das componentes (a) CA e (b) CB de CAB a 10 K, PER FC.

C.3 PAR ZFC:

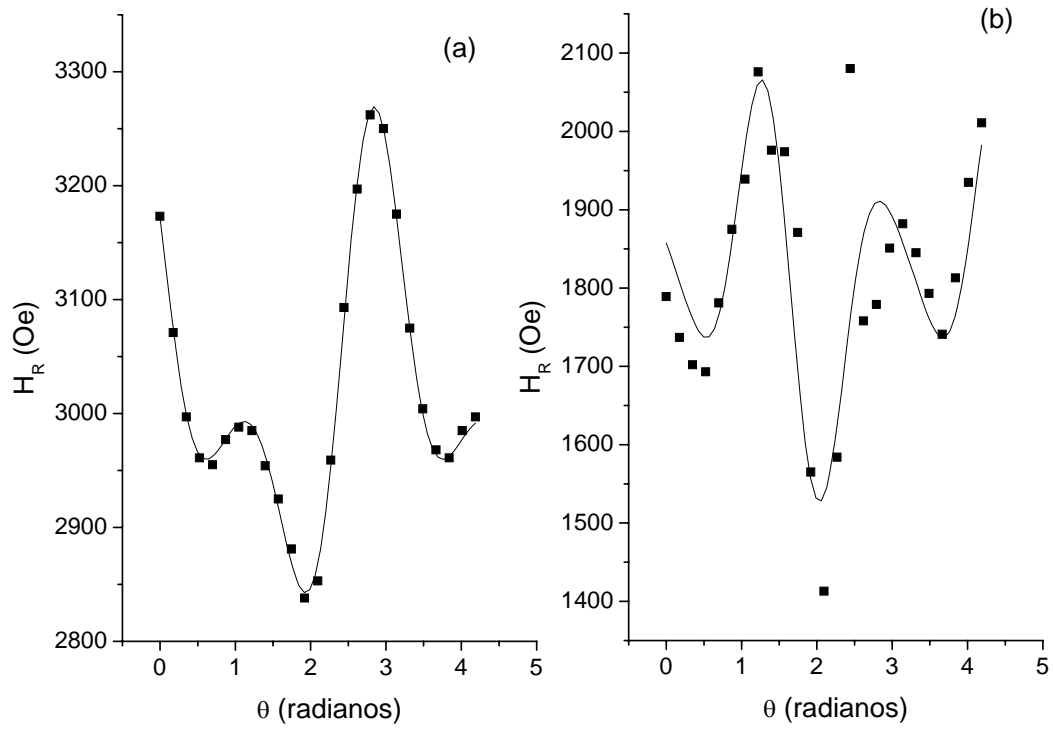


Figura C.8: Ajuste da variação angular das componentes (a) CA e (b) CB de CAB a temperatura ambiente, PAR ZFC.

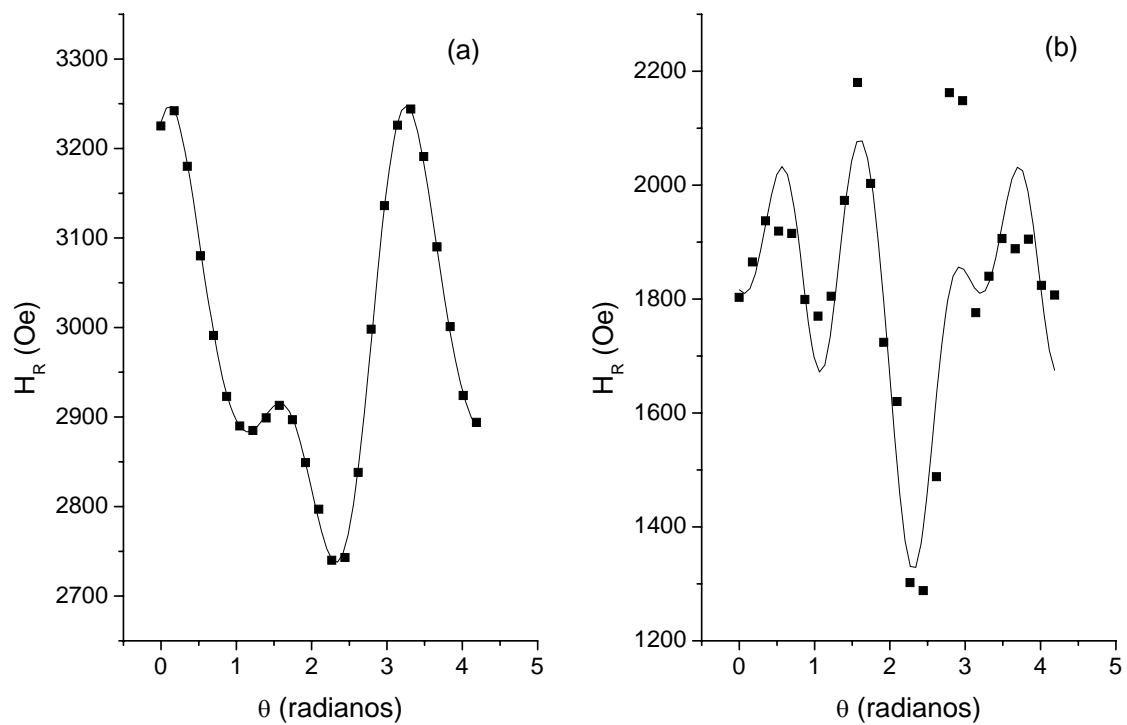


Figura C.9: Ajuste da variação angular das componentes (a) CA e (b) CB de CAB a 150 K, PAR ZFC.

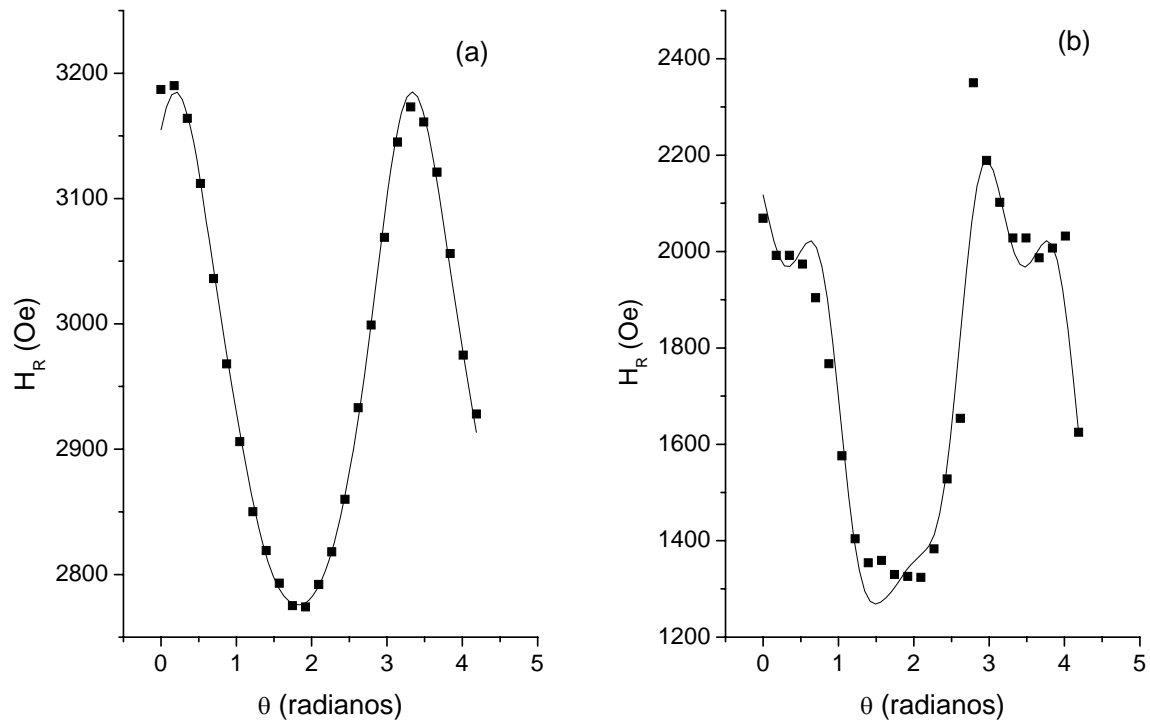


Figura C.10: Ajuste da variação angular das componentes (a) CA e (b) CB de CAB a 100 K, PAR ZFC.

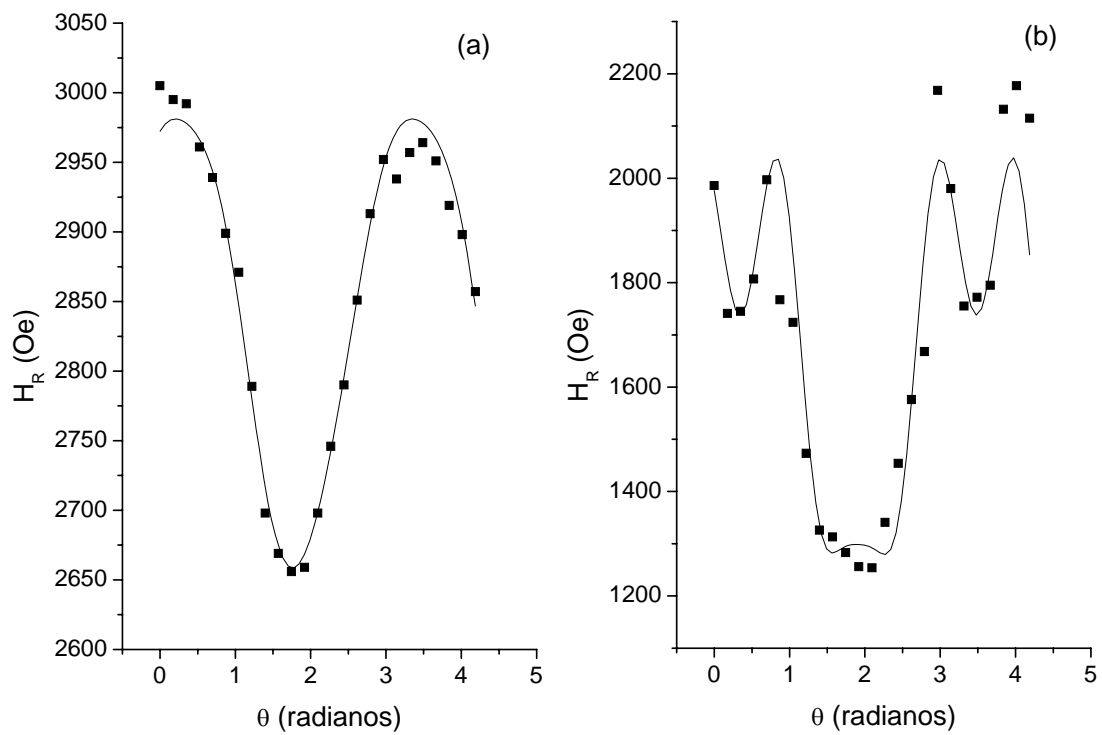


Figura C.11: Ajuste da variação angular das componentes (a) CA e (b) CB de CAB a 80 K, PAR ZFC.

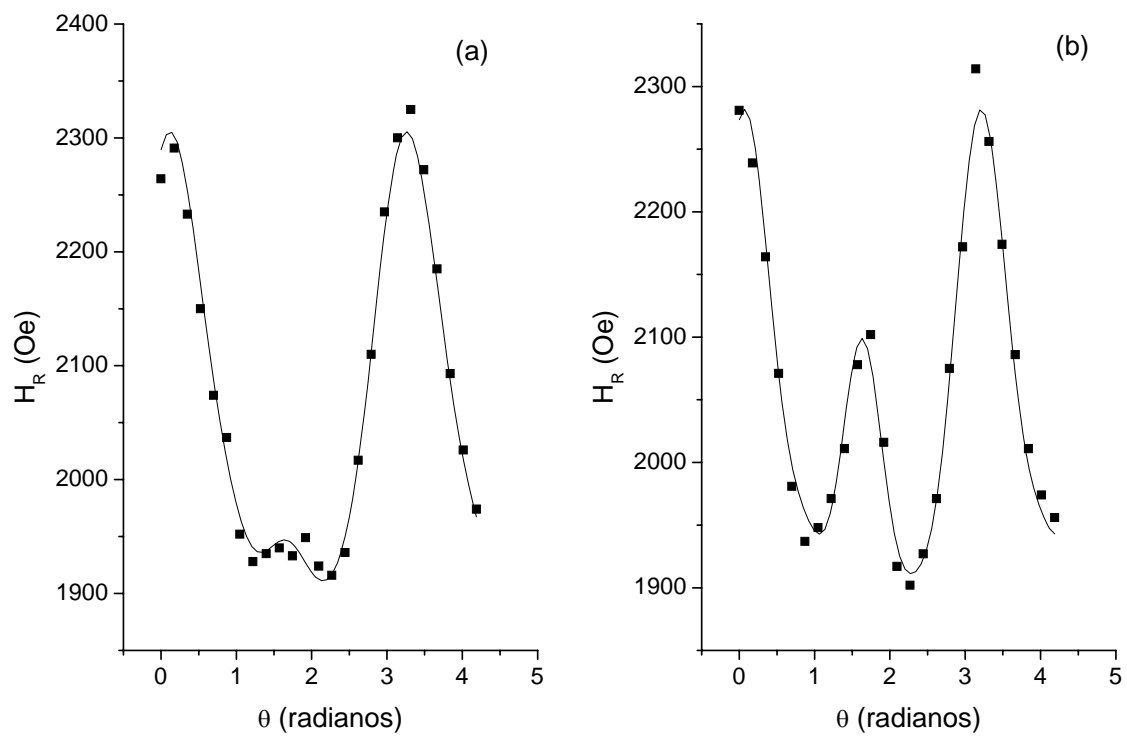


Figura C.12: Ajuste da variação angular das componentes (a) CA e (b) CB de CAB a 10 K, PAR ZFC.

C.4 PAR FC:

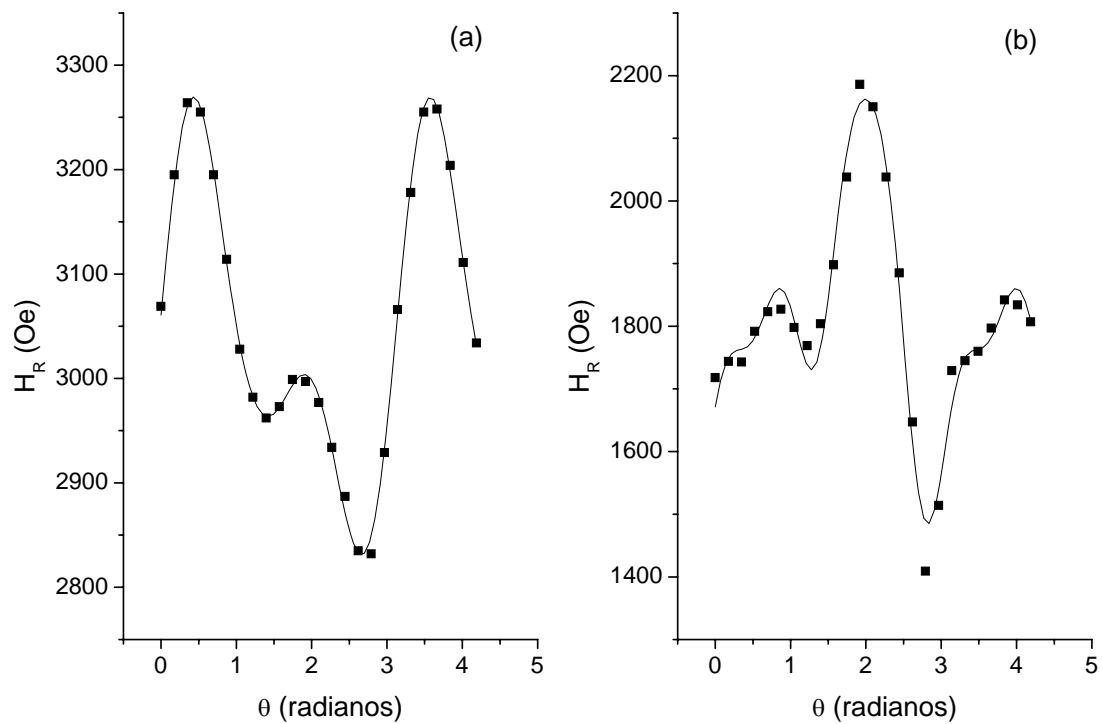


Figura C.13: Ajuste da variação angular das componentes (a) CA e (b) CB de CAB a temperatura ambiente, PAR FC.

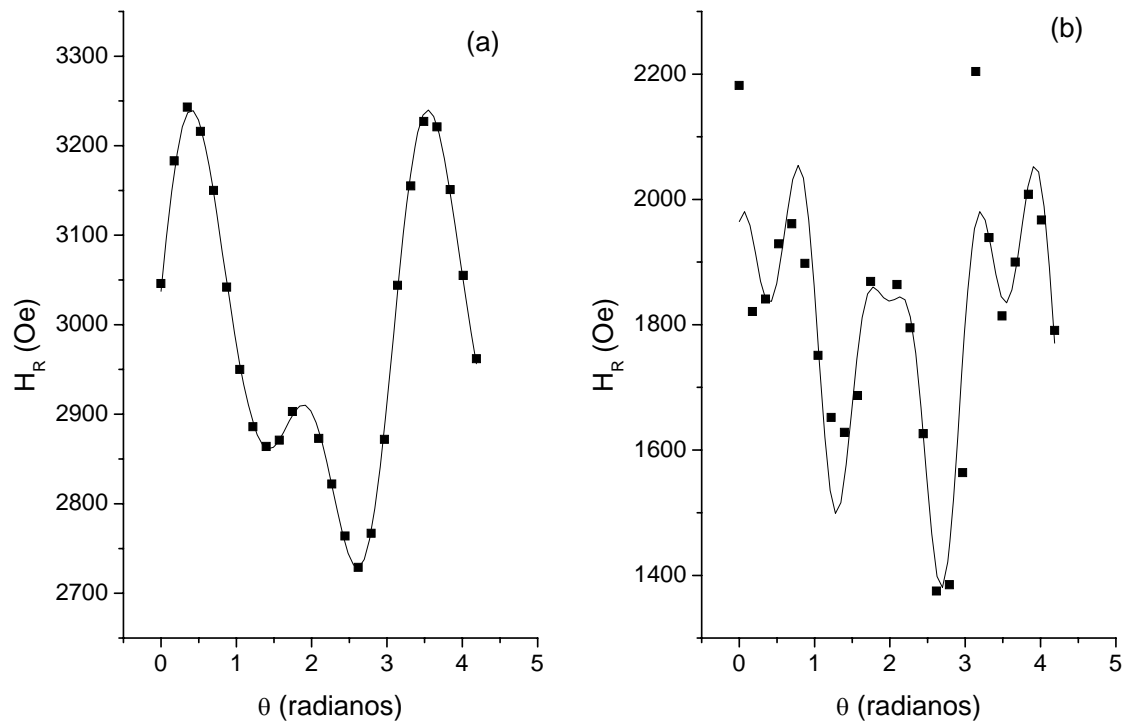


Figura C.14: Ajuste da variação angular das componentes (a) CA e (b) CB de CAB a 150 K, PAR FC.

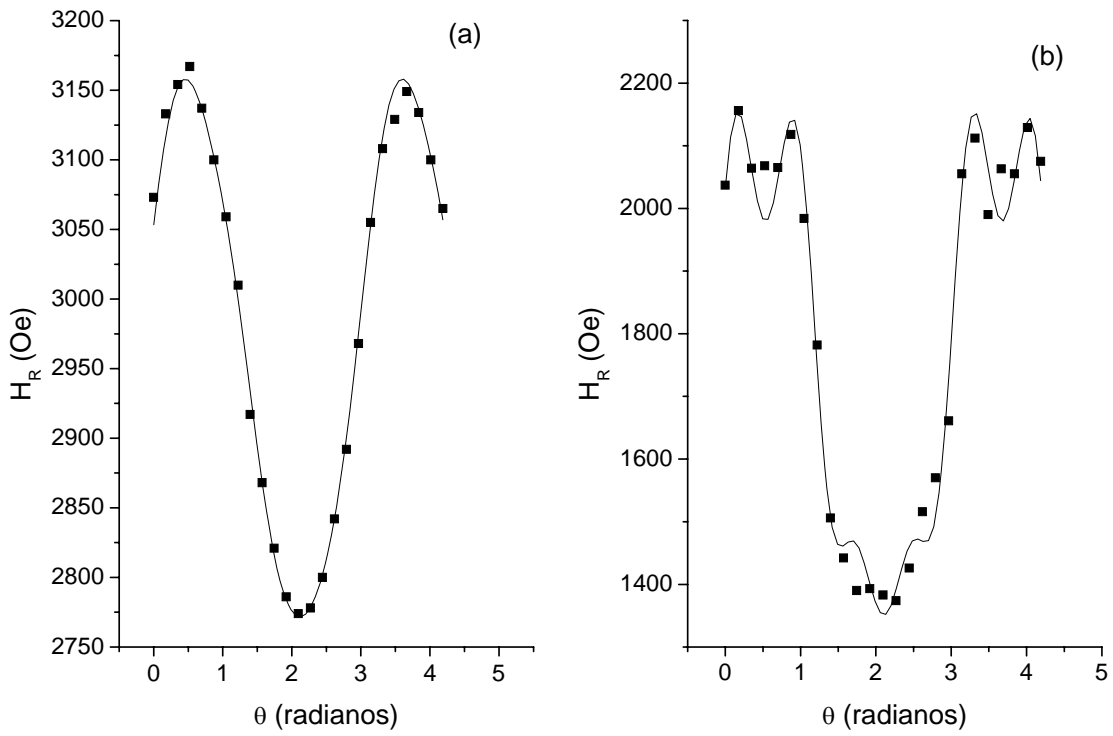


Figura C.15: Ajuste da variação angular das componentes (a) CA e (b) CB de CAB a 100 K, PAR FC.

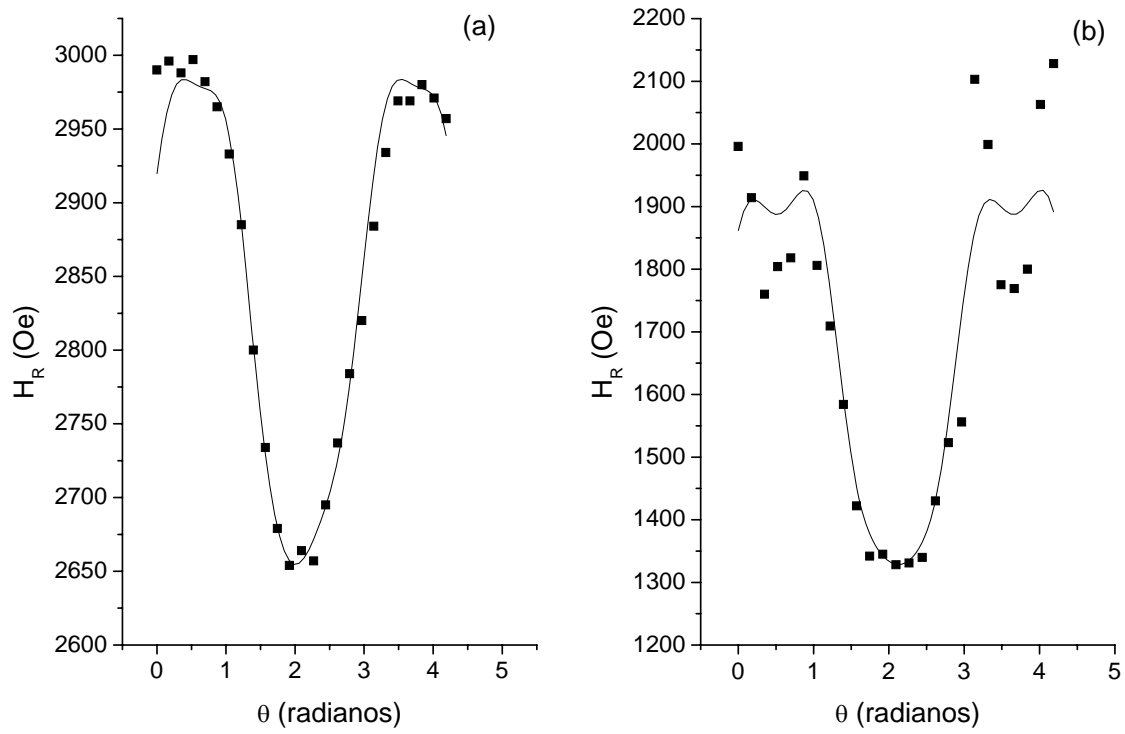


Figura C.16: Ajuste da variação angular das componentes (a) CA e (b) CB de CAB a 80 K, PAR FC.

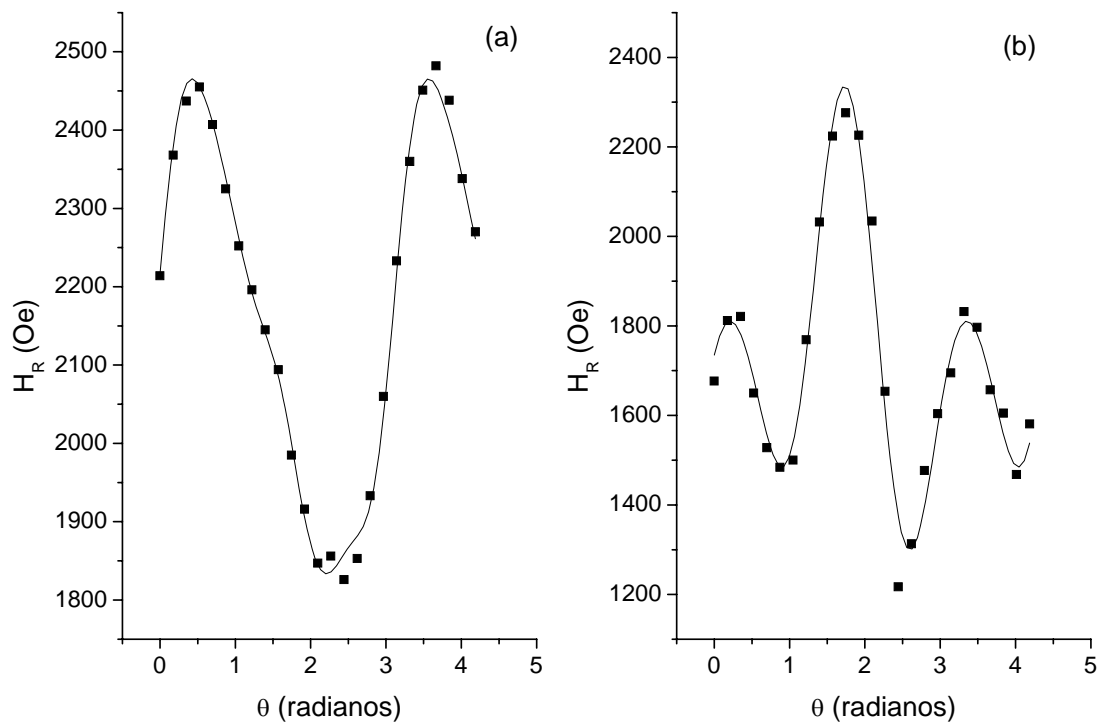


Figura C.17: Ajuste da variação angular das componentes (a) CA e (b) CB de CAB a 10 K, PAR FC.

Referências:

- [1] R. Blakemore. Magnetotactic Bacteria. *Science* 190, 377-379 (1975).
- [2] W. Wiltschko and R. Wiltschko. Magnetic Orientation in Animals. Berlin: Springer-Verlag (1995).
- [3] M. Vácha and Soukopová. Magnetic Orientation in the mealworm beetle *Tenebrio* and the effect of light. *J Exp Biol* 207, 1241-1248 (2004).
- [4] W. Wiltschko, M. Gesson, K. Stapput and R. Wiltschko. Light Dependence magnetoreception in birds: interaction of at least two different receptors. *Naturwissenschaften*. 91, 130-134 (2004).
- [5] KJ. Lohmann and S Johnsen. The neurobiology of magnetoreception in vertebrate animals. *Trends neurosci*. 23: 153-159 (2000).
- [6] JL. Gould, JL. Kirschvink, KS. Deffeyes, and ML. Brines. Orientation of Demagnetized Bees. *J. Exp. Biol*. 86:1-8 (1980).
- [7] DMS. Esquivel, D. Acosta-Avalos, LJ. El-Jaick, ADM. Cunha, MG. Malheiros, E. Wajnberg, and MP. Linhares. Evidence for magnetic material in the fire ant *Solenopsis sp.* By Electron Paramagnetic Resonance measurements. *Naturwissenschaften* 86, 30-32 (1999).
- [8] JL. Kirschvink, AK. Kirschvink and BJ. Woodford. Magnetite biomineralization in the human brain. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 26: 7683-7687 (1992).
- [9] Y. Çamlitepe and DJ. Stradling, Wood ants orient to magnetic fields. *Proc. R. Soc. Lond B* 261 37-41 (1995).
- [10] R. Jander and U. Jander. The light and magnetic compass of the weaver ant, *Oecophylla smaragdina* (Hymenoptera: Formicidae). *Ethology* 104 743-758 (1998).
- [11] AN. Banks and RB. Srygley. Orientation by magnetic field in leaf-cutter ants, *Atta colombica* (Hymenoptera: Formicidae). *Ethology* 109 835-846 (2003).
- [12] JB. Anderson and RK. Vander Meer. Magnetic orientation in fire ant, *Solenopsis invicta*. *Naturwissenschaften* 80 568-570 (1993).
- [13] E. Wajnberg, D. Acosta-Avalos, LJ. El-Jaick, LG. Abraçado, JLA. Coelho, AF. Bakusis, PC. Morais and DM.S. Esquivel. Electron Paramagnetic Resonance Study of the Migratory Ant *Pachycondyla marginata* abdomens. *Biophys. J.* 78, 2 (2000).

- [14] LJ. El-Jaick, D. Acosta-Avalos, DMS. Esquivel, E. Wajnberg and MP. Linhares. Electron paramagnetic resonance study of Honeybee *Apis mellifera* abdomens. Eur. Biophys. J. 29, 579-586 (2001).
- [15] OC. Alves, E. Wajnberg, JF. de Oliveira and DMS. Esquivel. Magnetic material arrangement in oriented térmites: a magnetic resonance study. Journal of Magnetic Resonance. 168, 246-251 (2004).
- [16] E. Wajnberg, G. Cernicchiaro and DMS. Esquivel. Antennae: the strongest magnetic part of the migratory ant. BioMetals 168, 246-251 (2004).
- [17] MJ. Lucano, G. Cernicchiaro, E. Wajnberg and DMS. Esquivel. Stingless Bee Antennae: a magnetic sensory organ? Biometals 19 (3) 295-300 (2006).
- [18] EJ. Fittkau and H. Klinge. On biomass and trophic structure of central amazonian rainforest ecosystems. Biotropica, 5 (1): 2-14 (1973).
- [19] LE. Alonso and D. Agosti. Biodiversity studies, monitoring, and ants: an overview. In: D. Agosti, JD. Majer, LE. Alonso and TR. Schultz (eds). Ants: standart methods for measuring and monitoring biological diversity. Smithsonian Institution Press, Washington D. C., USA, p. 1-8 (2000).
- [20] JD. Majer. Ants: bio-indicators of Minesite Rehabilitation, land use, and land conservation. Environment Management, 7: 375-383 (1983).
- [21] RR. Silva and CRF. Brandão. Formigas (Hymenoptera Formicidae) como indicadores da qualidade ambiental e da biodiversidade da outros invertebrados terrestres. Biotemas, 12 (2): 55-73 (1999).
- [22] EO. Wilson. The Insect Societies. Harvard University Press, Cambridge, MA (1971).
- [23] B. Hölldobler and EO. Wilson. The ants. Harvard University Press, Cambrigde (1990).
- [24] R. Rosengren and W. Fortelius. Ortstreue in foraging ants of the *Formica rufa* groups- Hierarchy of orienting cues and long-term memory. Insectes Soc. 33, 306-337 (1986).
- [25] SPD. Judd and TS. Collett. Multiple stored views and landmark in ants. Nature. 392, 16 (1998).
- [26] TS. Collett. Insect navigation *en route* to the goal: multiple strategies for the use of landmarcks. Journal of Experimental Biology. 199, 227-235 (1996).

- [27] B. Ehmer and W. Gronenberg. Proprioceptors and fast antennal reflexes in the ant *Odontomachus* (Formicidae, Ponerinae). *Cell Tissue Res.* 290:153-165 (1997).
- [28] PS. Oliveira and B. Hölldobler. Orientation and communication in the neotropical ant *Odontomachus bauri* emery. *Ethology.* 83, 154-166 (1989).
- [29] FA. Brown, HM. Webb, MF. Bennett and FH. Barnwell. A diurnal rhythm in response of the Snail *Ilynessa*, to imposed magnetic fields. *Biol. Bull.* 117:405-406 (1950).
- [30] FA. Brown, NJ. Brett, MF. Bennett and FH. Barnwell. Magnetic response of an organism and its solar relationships. *Biol. Bull.* 118: 367-381 (1960).
- [31] M. Lindauer and H. Martin. Die Schwereorientierung der Biene unter dem Einfluss des Erdmagnetfelds. *Z. vergl. Physiol.* 60:219-243 (1968).
- [32] G. Becker. Zur magnetfeld-orientierung von dipteren. *Z. vergl. physiol.* 51:135 (1965).
- [33] MM. Walker, JL. Kirschvink, G. Ahmed and AE. Dizon. Evidence that fin whales respond to the geomagnetic field during migration. *J. Exp. Biol.* 171: 67-78 (1992).
- [34] H. Schiff. Modulation of spike frequencies by varying the ambient magnetic field and magnetite candidates in bees (*Apis mellifera*). *Comp. Biochem. Physiol.* 100 A, n. 4, 975-985 (1991).
- [35] PM. Jacklyn. Solar engineering for the blind: 'magnetic' termite mounds of the Top End. *Territory Naturalist* 13: 9-15 (1992).
- [36] MJM. Leask. A physicochemical mechanism for magnetic field detection by migratory birds and homing pigeons. *Nature* 267: 144-145 (1977).
- [37] LC. Boles and KJ. Lohmann. True navigator and magnetic maps in spiny lobsters. *Nature* 421 (6918): 60-63 (2003).
- [38] M. Farina, DMS. Esquivel and HGPL. Debarros. Magnetic Iron-sulfur crystals from a magnetotactic microorganism. *Nature* 343 (6255): 256-258 JAN 18 (1990).
- [39] VP. Shcherbakov and M. Winklhofer. The osmotic magnetometer: a new model for magnetite-based magnetoreceptors in animals. *Eur. Biophys. J.* 28: 380-392 (1999).
- [40] M. Vácha. Magnetic orientation in insects. *Biologia, Bratislava*, 52/5: 629-636 (1997).
- [41] CE. Diebel, R. Proksch, CR. Green, P. Nellson and MM. Walker. Magnetite defines a vertebrate magnetoreceptor. *Nature*, 406, 20 july (2000).

- [42] W. Wiltschko, J. Traudt, O GüntürKün, H. Prior and R. Wiltschko. Lateralization of magnetic compass orientation in a migratory bird. *Nature* 419 (6906): 467-470 (2002).
- [43] JB. Philips and SC. Borland. Behavior evidence for use of a light-dependent magnetoreception mechanism by a vertebrate. *Nature*, 359: 142-144 (1992).
- [44] W. Wiltschko and R. Wiltschko. Magnetic orientation and magnetoreception in birds and other animals. *J Comp Physiol A* 191: 675–693 (2005).
- [45] I. Leal and PS. Oliveira. Behavioral ecology of the neotropical termite – hunting ant *Pachycondyla* (= *Termitopone*) *marginata*: colony founding, group- raiding and migratory patterns. *Behav. Ecol. Sociobiol.* 37: 373-383 (1995).
- [46] L. G. Abraçado, D. M. S. Esquivel, O. C. Alves, E. Wajnberg, Magnetic Material in Head, Thorax and Abdomen of *Solenopsis substituta* Ants: a Ferromagnetic Resonance (FMR) Study, *J. Magn. Res* 175(2): pp. 306-316 (2005).
- [47] L. Néel, Propriétés Magnétique des Ferrites; Ferrimagnétisme et Antiferromagnétisme, *Annales de Physique*, vol. 3, p.137-198 (1948).
- [48] Kirschvink JL, Jones DS and MacFadden BJ. Magnetite Biomineralization and Magnetoreception in Organisms. Plenum Press, New York and London (1985).
- [49] JL. Dormann, D. Fiorani and E. Tronc. Magnetic relaxation in fine-particle systems *Adv. Chem. Phys.* 98, 283-494 (1997).
- [50] CP. Bean and JD. Livingston, Superparamagnetism. *J. Appl. Phys.* 30, 120 (1959).
- [51] JL. Kirschvink and JL. Gould. Biogenic magnetite as a basis for magnetic-field detection in animals, *Bio Systems* 13, 181 (1981).
- [52] D. Hautot, QA. Pankhurst and J. Dobson. Superconducting quantum interference device measurements of dilute magnetic materials in biological samples. *Review of Scientific Instruments* 76, 045101 (2005).
- [53] J. Ciésłak, BFO. Costa, SM. Dubiel, M. Reissner and W. Steiner. Magnetic properties of a nanocrystalline γ -FeCr alloy. *J. Phys.: Condens. Matter* 17 , 2985 (2005).
- [54] RW. Chantrell, M. El-Hilo and K. O’Grady. Spin glass behavior in a fine particle system. *IEEE Trans. Mag.* 21(4) 3570 (1991).
- [55] M. Blanco-Mantecon and K. O’Grady. Grain size and blocking distributions in fine particle iron oxide nanoparticles. *J. Magn. Mater.* 203, 50-53 (1999).

- [56] CG. Granqvist and RA. Buhrman. Ultrafine metal particles. IEEE Trans. Mag. Mag. 16, 178 (1980).
- [57] M. Hanzlik, C. Heunemann, E. Holtkamp-Rötzler, M. Winklhofer, N. Petersen and G. Fleissner, Superparamagnetic magnetite in the upper-beak tissue of homing pigeons, *Biometals*. 13, 325-331 (2000).
- [58] D. Kumar, J. Narayan, AV. Kvit, AK. Sharma and J. Sankar. High coercivity and superparamagnetic behavior of nanocrystalline iron particles in alumina matrix. *JMMM* 232, 161 (2001).
- [59] L. Tauxe, TAT. Mullender and T. Pick. Potbellies, wasp-waists and superparamagnetism in magnetic hysteresis; *J. Geophys. Res.* 101, 571 (1996).
- [60] AP. Roberts, YL. Cui and KL. Verosub. Wasp-waisted hysteresis loops: Mineral magnetic characteristics and discrimination on components in mixed magnetic systems. *J. Geophys. Res.* 100, 17909 (1995).
- [61] F. Heider, DJ. Dunlop and N. Sugiura. Magnetic properties of hydrothermally recrystallized magnetite crystals. *Science*, 236, 1287 (1987).
- [62] R. Day, M. Fuller and VA. Schmidt. Hysteresis properties of titanomagnetites: Grain size and composition dependence. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 13, 260 (1977).
- [63] DJ. Dunlop. Hysteresis properties of magnetite and their dependence on particle size: A test of PSD remanence models. *J. Geophys. Res.*, 91, 9569 (1986).
- [64] L. Tauxe, HN. Bertram and C. Seberino. Physical interpretation of hysteresis loops: Micromagnetic modeling of fine particle magnetite. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 3, 1525 (2002).
- [65] ME. Schabes and HN. Bertram. Magnetization processes in ferromagnetic cubes. *J. Appl. Phys.* 64, 1347 (1988).
- [66] KP. Belov, Electronic processes in magnetite (or 'enigmas of magnetite'), *Phys. Usp.* 36, 380-391 (1993).
- [67] CP. Poole Jr. *Electron Spin Resonance*. John Wiley & Sons (1983).
- [68] SV. Vonsovskii. *Ferromagnetic Resonance*. Pergamon Press, New York (1966).
- [69] C. Kittel. *Introdução à física do estado sólido*. Guanabara dois, Rio de Janeiro (1978).

- [70] RS. de Biasi and TC. Devezas. Anisotropy-field of small magnetic particles as measured by resonance. *J. Appl. Phys.* 49 (4): 2466-2469 (1978).
- [71] YL. Raiker and VI. Stepanov. Magnetic resonances in ferrofluids – temperature effects. *J. Magn. Magn. Mater.* 149 (1-2): 34-37 AUG (1995).
- [72] YuA. Koksharov, SP. Gubin, ID. Kosobudsky, M. Beltran, Y. Khodorkovsky and AM. Tishin. Low temperature electron paramagnetic resonance anomalies in Fe-based nanoparticles. *J. Appl. Phys.* 88 (3) 1587-1592 (2000).
- [73] BR. Pujada, EHCP. Sinnecker, AM. Rossi and AP. Guimarães. Ferromagnetic resonance studies of cobalt-copper alloys. *Phys Review B* 64, 184419 (2001).
- [74] N. Guskos, EA. Anagnostakis, V. Likodimos, T. Bodziony, J. Typek, M. Maryniak, U. Narkiewicz, I. Kucharewicz and S. Waplak. Ferromagnetic resonance and ac conductivity of a polymer composite of Fe₃O₄ and Fe₃C nanoparticles dispersed in a graphite matrix. *Journal of applied physics* 97, 024304 (2005).
- [75] R. Berger, JC. Bissey, J. Kliava, H. Daubric and C. Estournès. Temperature dependence of superparamagnetic resonance of iron oxide nanoparticles. *J. of magnetism and mag. Materials.* 234, 535-544 (2001).
- [76] PC. Morais, MCFL. Lara and K. Skeff Neto. Electron spin resonance in superparamagnetic particles dispersed in a non-magnetic matrix. *Philos. Mag. Lett.* 55:181-183 (1987).
- [77] AL. Tronconi, PC. Morais, F. Pelegrini and FA. Tourinho Electron paramagnetic resonance study of ionic water-based manganese ferrite ferrofluids. *J. of magnetism and mag. Materials* 122: 90-92 (1993).
- [78] YL. Raiker and VI. Stepanov. The effect of thermal fluctuations on the FMR line shape in dispersed ferromagnets. *Sov Phys JETP* 75: 764-771 (1992).
- [79] H.B. Callen and E. Callen. Present status of temperature dependence of magnetocrystalline anisotropy and $L(L+1)/2$ power law. *J. Phys. Chem. Solids* 27, 1271 (1966).
- [80] MD. Sastry, Y. Babu, PS. Goyal, RV. Mehta, RV. Upadhyay and D. Srinivas. Electron magnetic resonance of ferrofluids: evidence for anisotropic resonance at 77 K in samples cooled in a magnetic field. *J. of magnetism and mag. Materials* 149: 64-66 (1995).

- [81] AF. Bakuzis, PC. Morais and FA. Tourinho. Investigation of the magnetic anisotropy in manganese ferrite nanoparticles using magnetic resonance. Journal of magnetic resonance. Series A 122, 100-103 (1996).
- [82] Chikazumi S. Physics of Magnetism, New York: Wiley (1964).
- [83] EM. Yahiaoui, R. Berger, Y. Servant, J. Kliava, L. Cugunov and A Mednis. Electron paramagnetic resonance of Fe⁺³ ions in borate glass computer simulation. J. Phys. Condens. Matter. 6:9415-9428 (1994).
- [84] PF. Knowles, D. Marsh, and HWE. Rattle. Magnetic Resonance of Biomolecules. Wiley, London.
- [85] D. Acosta-Avalos, E. Wajnberg, PS. Oliveira, I. Leal, M. Farina and DMS. Esquivel. Isolation of Magnetic Nanoparticles from *Pachycondyla marginata* ants. J. Exp. Biol. 202, 2687-2692 (1999).
- [86] J.F. Oliveira, E. Wajnberg, D.M.S. Esquivel, O.C. Alves, Magnetic resonance as a technique to magnetic biosensors characterization in *Neocapritermes opacus* termites. J. Magn. Mater. 294, 171 (2005).
- [87] O. Özdemir, DJ. Dunlop and BM. Moskowitz. Changes in remanence, coercivity and domain state at low temperature in magnetite. Earth and Planetary Science Letters. 194, 343-358 (2002).
- [88] GF. Goya, TS. Berquó, FC. Fonseca and MP. Morales. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles. Journal of applied physics. 94, 3520-3528 (2003).
- [89] D. Acosta-Avalos, DMS. Esquivel, E. Wajnberg, HGP. Lins de Barros, PS. Oliveira and I. Leal. Seasonal patterns in the orientation system of the migratory ant *Pachycondyla marginata*. Naturwissenschaften 88 (8): 343-346 AUG (2001).
- [90] J.F. de Oliveira, G. Cernicchiaro, M. Winklhofer, H. Dutra, P. S. Oliveira, D.M.S. Esquivel and E. Wajnberg. Comparative magnetic measurements on social insects. J. Magn. Mater. 289: 442-444 MAR (2005).
- [91] E. Wajnberg, OC. Alves, AY. Harada and D.M.S. Esquivel. Brazilian ants diversity and the local geomagnetic field: a ferromagnetic resonance study. BioMetals 18: 595-602 (2005).

- [92] ML. Tomas and VW. Framenau. Foraging of individual workers vary with colony size in the greenhead ant *Rhytidoponera metallica* (Formicidae, Ectatomminae). *Insect. Soc.* 52: 26-30 (2005).
- [93] M. Kaspari and EL. Vargo. Colony size as a buffer against seasonality: Bergmann's rule in social insects. *The American Naturalist* 145, 4: 610-632 (1995).
- [94] M. Hagiwara and K. Nagata. Magnetic behaviors of complex nature found in na oxide glass system containing deposited magnetite clusters at the superparamagnetic state. *J. of magnetism and mag. Materials.* 177-181, 91-92 (1998).
- [95] CN. Keim, F. Abreu, U. Lins, HGP. Lins de Barros and M. Farina. Cell organization and ultrastructure of a magnetotactic multicellular organism, *J. Struct. Biol.* 145(3):254-262 (2004).
- [96] E. Wajnberg, G. Cernicchiaro, D. Acosta-Avalos, LJ. El-Jaick and DMS. Esquivel. Induced remanent magnetization of social insects *J. Magn. Magn. Mat.* 226: 2040-2041 (2) (2001).
- [97] BA. Maher. Magnetite biomineralization in termites. *Proc. R. Soc. London B* 265, 733-737 (1998).
- [98] S. Takagi. Paramagnetism in honeybees. *J. Phys. Soc. Jpn.* 64, 4378-4381 (1995).
- [99] Oliveira J.F. Tese de mestrado. Caracterização do material magnético do cupim *Neocapritermes opacus*: magnetometria SQUID e Ressonância Ferromagnética. CBPF (2005).
- [100] Lucano M.J.L. Tese de doutorado. Caracterização do material magnético em abelhas meliponini *Schwarziana quadripunctata*: magnetometria SQUID e Ressonância Ferromagnética. CBPF (2005).
- [101] J. Dobson. Investigation of age-related variations in biogenic magnetite levels in the human hippocampus. *J. Exp. Brain Res.* 144, 122-126 (2000).
- [102] SK. Banerjee and BM. Moskowitz in JL Kirschvink, DS. Jones and BJ. MacFadden. Ferrimagnetic properties of magnetite: Magnetite biomineralization and magnetoreception in organisms, Plenum Press, New York, p. 17 (1985).
- [103] C. Caizer. T^2 law for magnetite-based ferrofluids. *J. Phys.: Condens. Matter.* 15, 765 (2003).
- [104] BP. Weiss, SS. Kim, JL. Kirschvink, RE. Kopp, M. Sancaran, A. Kobayashi and A. Komeili. Ferromagnetic resonance and low-temperature magnetic tests for biogenic magnetite. *Earth and planetary science letters* (1-2): 73-89 JUL 30 (2004).

- [105] E. Wajnberg, L. El-Jaick, MP Linhares and DMS Esquivel. Ferromagnetic resonance of horse spleen ferritin: core blocking and surface ordering temperatures. *Journal of Magnetic Resonance* 153, 69-74 (2001).
- [106] Z. Kakol and JM. Honig. Influence of deviations from ideal stoichiometry on the anisotropy parameters of magnetite $\text{Fe}_{3(1-\alpha)}\text{O}_4$. *Phys. Rev. B* 40, 9090-9097 (1989).
- [107] K. Abe, Y. Mijamoto, and SJ. Chikazumi. Magnetocrystalline anisotropy of low-temperature phase of magnetite. *Phys. Soc. Jpn.* 41, 1894-1902 (1976).
- [108] YuA. Koksharov, SP. Gubin, ID. Kosobudsky, Yu. Yutkov, DA. Pankratov, LA. Ponomarenko, MG. Mikheev, M. Beltran, Y. Khodorkovsky and AM. Tishin. Electron paramagnetic resonance spectra near the spin-glass transition in iron oxide nanoparticles. *Physical Review B.* 63, 012407 (2000).
- [109] F. Gazeau, JC. Bacri, F. Gendron, R. Perzynski, YuL. Raikher, VI. Stepanov and E. Dubois. Magnetic resonance of ferrite nanoparticles: evidence of surface effects. *J. of magnetism and mag. Materials.* 186, 175-187 (1998).
- [110] CG. Granqvist and RA. Buhrman. Ultrafine metal particles. *IEEE Trans. Mag. Mag* 16, 178 (1980).
- [111] Oliveira J.F. Tese de mestrado. Caracterização do material magnético do cupim *Neocapritermes opacus*: magnetometria SQUID e Ressonância Ferromagnética. CBPF (2005).
- [112] Y. Pan, N. Petersen, M. Winklhofer, AF. Davila, Q. Liu, T. Frederichs, M. Hanzlik and R. Zhu. Rock magnetic properties of uncultured magnetotactic bacteria. *Earth and Planetary Science Letters.* 237, 311-325 (2005).
- [113] BM. Moskowitz, RB. Frankel and DA. Bazylinski. Rock magnetic criteria for the detection of biogenic magnetite, *Earth Planet. Sci. Lett.* 120, 283-300 (1993).