

Jandira Ferreira de Oliveira

Caracterização do material magnético do
cupim *Neocapritermes opacus*: magnetometria
SQUID e Ressonância Ferromagnética

Tese de Mestrado

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Rio de Janeiro

2005

Agradecimentos:

Durante todos esses anos, desde que decidi seguir os caminhos da física, inúmeras pessoas contribuíram e continuam contribuindo para minha formação e amadurecimento nessa carreira. Além da confiança e carinho que tenho por elas, gostaria de agradecer:

Ao professor Luiz Eduardo, em memória, que serviu de fonte de inspiração na escolha da física como profissão, com suas aulas interessantes e engraçadas.

A minha mãe, irmã, Glorinha e meus tios, especialmente Geraldino e José, que sempre me deram apoio e suporte em tudo que foi necessário para que eu concluísse a graduação e o mestrado em física.

As minhas orientadoras Eliane Wajnberg e Darci Motta pela orientação, estímulo e confiança em mim depositada.

A Leandro T. Sabbagh, Paulo S. Oliveira e Humberto Dutra pela coleta das amostras utilizadas nesta tese.

Às pessoas que fizeram ou fazem parte do grupo de biofísica, presentes em momentos de trabalho e diversão, que foram parte importante na minha caminhada até aqui, em especial Odivaldo Cambraia, Marcelo J. Lucano, Henrique Lins e Marcelo Perantoni.

A Geraldo Cernicchiaro pela manutenção do laboratório SQUID.

A Evaldo M. F. Curado, Myriam S. Coutinho e José de Almeida Ricardo, a CFC pelo apoio e estrutura oferecidos pelo CBPF.

Aos amigos da dança, que sempre me proporcionaram momentos de felicidade ou relaxamento, mesmo quando chegava com cara de que tinha tido o pior dia da minha vida, em especial Khadige, Raquel, Roberta, Ricardo, Luis, Liliane, Celso, Izabel, Eliane (como companheira de dança, não como orientadora), Márcio e Cambraia.

Aos amigos sempre presentes, Renata, Aline Jansen, Ana Graice, Virginia e aqueles que são queridos, mas estão distantes, Areta, Roberto Linares e Wagner.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Resumo

Material magnético presente em cupim *Neocapritermes opacus* foi estudado utilizando as técnicas de Ressonância Ferromagnética (RFM) e magnetometria SQUID. Uma dieta de celulose foi introduzida nestes indivíduos, durante um período de até quatro dias, com o objetivo de limpar seu sistema digestivo de material magnético ingerido. Esta dieta visa possibilitar a identificação de material magnético biomineralizado. A remoção de hemolinfa, visando extrair a ferritina presente no sistema circulatório destes insetos, em outro grupo de cupins, sem ou com um dia de dieta, foi realizada para verificar a contribuição da proteína nas medidas magnéticas.

Curvas de magnetização, congelando com e sem campo magnético aplicado de 100 e 500 Oe, foram realizadas em temperaturas entre 5 e 320 K para cada amostra com um único indivíduo. A análise destas curvas mostrou três distribuições de temperaturas de bloqueio, sendo estimados seus respectivos diâmetros. Os valores encontrados foram divididos em faixas: $T_{B\text{mín}}$ para valores entre 11 e 80K, $T_{B\text{int}}$ para valores entre 100 e 200K e $T_{B\text{máx}}$ para valores entre 200 e 300K, com diâmetros $d_{\text{mín}} = 12\text{-}20$ nm, 26-38 nm e 40-46 nm, respectivamente.

Curvas de histerese de cupins que passaram pela dieta, com e sem hemolinfa, foram obtidas para diversas temperaturas, entre 5 e 300K. A análise da variação térmica dos parâmetros obtidos diretamente das curvas, ou seja, a magnetização remanente, J_r , e de saturação, J_s , do campo coercivo, H_c , e da razão J_r/J_s foi feita.

As curvas de histereses obtidas foram ajustadas com duas componentes: uma componente ferromagnética e outra superparamagnética, representadas por uma sigmóide e uma Langevin a 150K e 300K e duas sigmóides de 5 a 100K. A mudança indica um bloqueamento das partículas superparamagnéticas a 150K. Os diâmetros encontrados a partir dos parâmetros da Langevin são $d_{150\text{K}} = 22 \pm 2$ nm e $d_{300\text{K}} = 34 \pm 2$ nm.

Foram feitas medidas de variação térmica por RPE nas amostras dia 0, com e sem hemolinfa, dia 1 com hemolinfa e dia 3. Os espectros obtidos são compostos de uma linha larga ($\Delta H_{pp} > 1000$ Oe) na região de $g = 2$, associada à presença de nanopartículas isoladas em outros insetos sociais. Da variação térmica do campo de ressonância e da largura de linha, estimou-se os diâmetros de nanopartículas magnéticas de ~ 14 nm e constante de

anisotropia magnética maciça $K_0 = (5,64 \pm 0,02) * 10^{-4}$ a $(6,4 \pm 0,1) * 10^{-4}$ erg/cm³, para todas as amostras exceto a do dia 3, para o qual $K_0 = (3,1 \pm 0,1) * 10^{-4}$ erg/cm³.

Da comparação entre J_s e a área do espectro de absorção de RFM dos cupins com dieta a 300K, observa-se uma boa correlação dentre os dois parâmetros ($J_s/S = (5,4 \pm 0,8) * 10^{11}$ emu/u.a.) e uma alteração no processo de eliminação de material magnético no terceiro dia de dieta.

Abstract

Magnetic material in *Neocapritermes opacus* termite has been studied using Ferromagnetic Resonance (FMR) and SQUID magnetometry. To clean their digestive system of any ingested magnetic material, termites were fed with cellulose (paper filter) until die, which took from one to four days. The diet showed turns possible the identification of biomineralized magnetic material. Hemolymph extraction was performed in another termite group, either submitted to the diet for one day or not, to eliminate the ferritin present on the circulatory system of these insects. These samples allow verifying the protein contribution to magnetic measurements.

Zero field cooling and field cooling curves with applied magnetic fields of 100 and 500 Oe were performed, from 5 K to 320K, for each individual. Three blocking temperatures and their correlated diameters were estimated. The values were separated in three ranges, T_{Bmin} for values between 11 and 50 K, T_{Bint} for values between 100 and 200 K and T_{Bmax} for values between 200 and 300 K and their associated magnetic nanoparticles diameters of 12-20 nm, 26-38 nm and 40-46 nm, respectively.

Hysteresis loops of termites submitted to the diet, with and without hemolymph, were obtained at different temperatures, from 5 to 300K. The temperature dependences of the hysteresis parameters, such as saturation, J_s , and remanent, J_r , magnetizations coercive field, H_c , and the squareness (J_r/J_s) were analysed.

Hysteresis loops were fitted with a sum of two components: a ferromagnetic and a superparamagnetic one represented by a sigmoidal and a Langevin (sig+lang) from 150 K to 300K and two sigmoidal (2sig) from 5 to 100K. The change from a Langevin to a sigmoidal curve below 150 K indicates blocking of the superparamagnetic nanoparticles. The diameters calculated from the Langevin parameters are $d_{150K} = 20 \pm 1$ a 22 ± 2 nm e $d_{300K} = 31 \pm 1$ a 37 ± 3 nm.

The FMR spectra temperature dependence has been performed for termite without diet, with and without hemolymph, 1-day diet termite with hemolymph and 3-day diet termite. The spectra, in general, are composed by a broad line ($\Delta H_{pp} \sim 1000$ or larger) in the region of $g = 2$ (HF) associated to isolated nanoparticles in others social insects. From the temperature dependence of the resonant field and linewidth, nanoparticles diameter of

aproximately 14 nm and bulk magnetic anisotropy constant of $K_0 = (5,64 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$ to $(6,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ erg/cm³ are estimated for all samples except for 3-day diet with $K_0 = (3,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ erg/cm³.

A comparison between J_s and the FMR absorption spectra area, S , at room temperature yields a good correlation of these parameters ($J_s/S = (5,4 \pm 0,8) \cdot 10^{11}$ emu/u.a) and it reveals a change in the magnetic material elimination process at the third day diet.

ÍNDICE

Resumo	II
Abstract	IV
Introdução	1

Capítulo I – Cupins, biomineralização e magnetorecepção

I.1 Cupins	3
I.2 Biomineralização	4
I.3 Magnetorecepção	8

Capítulo II – Revisão de conceitos

II.1 Ferromagnetismo	11
II.2 Superparamagnetismo	13
II.3 Ferritina.....	15
II.4 Magnetita	18
II.5 Magnetometria SQUID	20
II.6 ZFC/FC	22
II.7 Distribuição lognormal	23
II.8 A histerese e seus parâmetros	25
II.9 Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	29
II.10 Ressonância Ferromagnética (RFM)	32

Capítulo III – Material e métodos

III.1 Preparação de amostras	36
III.2 SQUID	37
III.3RFM	40

Capítulo IV – Resultados

IV.1 Curvas ZFC/FC	42
IV.2 Curvas de histereses	52
IV.3 RFM.....	75

Capítulo V

V.1 Comparação entre resultados de SQUID e RFM	88
V.2 Conclusão e sugestões	95
Referências	100

Introdução

A influência do campo geomagnético em seres vivos vem sendo estudada há muito tempo através de fenômenos naturais, como migração, volta ao lar, etc. Há cerca de três décadas foi observada a primeira evidência física deste fenômeno através do alinhamento passivo de bactérias magnetotáticas na presença de um campo magnético, a magnetotaxia [1]. Estudos comportamentais posteriores têm mostrado que o campo magnético terrestre é mais uma fonte de informação do meio ambiente para um grande número de animais, para orientação e navegação.

Magnetorecepção é um complexo mecanismo animal que detecta o campo geomagnético e a informação recebida é transferida para o sistema nervoso e utilizada para distintos propósitos. Esse mecanismo ainda é pouco compreendido. Entre as hipóteses e modelos que discutem a natureza dos receptores magnéticos, a hipótese ferromagnética que sugere nanopartículas magnéticas biomineralizadas como transdutores da informação recebida é uma das mais aceitas.

Estudos com diversas espécies de animais, incluindo insetos, especialmente os sociais, têm mostrado influências no comportamento, na orientação e navegação como respostas ao campo magnético terrestre [2,3]. A construção de ninhos e a busca por alimentos em diferentes espécies de cupim são afetadas pelo campo geomagnético [2]. Apesar de não ter sido mostrado o efeito do campo magnético no comportamento do cupim *Neocapritermes opacus*, este é a única presa da formiga *Pachycondyla marginata* que apresenta um comportamento migratório, mudando os ninhos de lugar em intervalos de tempo irregulares [4]. A migração destas formigas é significativamente orientada com um ângulo de 13° em relação ao eixo Norte-Sul magnético [5] e nanopartículas magnéticas foram encontradas em diferentes partes do seu corpo [6].

Resultados preliminares de microscopia eletrônica nesses cupins não foram capazes de identificar nanopartículas magnéticas biomineralizadas devido à quantidade de material magnético ingerido por eles. Visando excluir material magnético não biogênico, os cupins foram alimentados com celulose pura por até quatro dias, para limpar o sistema digestivo [7].

A magnetometria SQUID e a Ressonância Ferromagnética (RFM) foram utilizadas para o estudo das propriedades magnéticas deste material. O magnetômetro utilizado é capaz de medir momentos magnéticos de até 10^{-7} emu. Estas medidas possuem alta sensibilidade e podem dar informação dos diâmetros das nanopartículas magnéticas. Medidas de curvas de histerese e ZFC/FC a baixas temperaturas permitem obter temperaturas de transição e de bloqueio. A técnica de RFM permite obter anisotropia magnética e, a análise da variação térmica dos parâmetros obtidos dos espectros pode indicar o tipo de estrutura presente, bem como o diâmetro médio das nanopartículas.

No capítulo I é apresentada uma descrição geral dos cupins e seu comportamento, além de uma breve introdução à biomineralização e a magnetorecepção nos seres vivos, com enfoque nos cupins *Neocapritermes opacus*.

O capítulo II é uma revisão de todos os conceitos utilizados na tese, incluindo aqueles referentes às técnicas físicas de magnetometria SQUID e RFM.

Os materiais e métodos utilizados são apresentados no capítulo III, os resultados obtidos estão no capítulo IV e conclusões e sugestões são apresentadas no capítulo V.

Capítulo I

Cupins, biomineralização e magnetorecepção

I.1 Cupins

Os cupins ocorrem em áreas tropicais e temperadas de todo o mundo. São da ordem Isoptera. Eles são insetos sociais polimórficos que constroem seus ninhos, chamados cupinzeiros ou termiteiros, para proteção da colônia, armazenamento de alimento e a manutenção de condições ótimas para o desenvolvimento dos indivíduos. O cupim *Neocapritermes opacus* pertence à família Termitidae, considerada a mais evoluída e que inclui cerca de 75% das espécies conhecidas [8]. A espécie estudada vive em ninhos subterrâneos.

As colônias de cupim compreendem três castas básicas: operário, soldado e reprodutor (Fig I.1.1).



Fig I.1.1 – Cupins. De cima para baixo: soldado, rainha e operário.

Os operários são a maioria da população. Eles alimentam todos os outros indivíduos, ou seja, larvas, ninfas, soldados e reprodutores. Eles também constroem túneis, localizam comida e água, mantêm o equilíbrio homeostático da colônia e constroem e reparam os ninhos. Os soldados se desenvolvem de ninfas ou operários. A metamorfose ocorre em duas mudas. O estágio de transição é chamado pré-soldado. Com seu armamento defensivo especializado, os soldados asseguram a defesa da colônia contra numerosos predadores tais como formigas e centopéias. Os reprodutores são indivíduos alados, que se desenvolvem a partir de ninfas pelo crescimento de asas e olhos compostos (ocelos). Cada

espécie produz um grupo de alados em uma determinada estação. Os alados de cada espécie voam uma única vez ao dia e sob condições específicas. Depois do vôo, as asas são perdidas e o casal formado cava um túnel em um terreno próximo a madeira e iniciam uma nova colônia. O par formado se tornam o rei e a rainha da nova colônia [9]. A cabeça possui forma e tamanhos variáveis nas diferentes espécies. O abdômen é volumoso, aderente ao tórax e é composto de 10 segmentos. O cupim *N. opacus* operário possui, em média, massa de $1,0 \pm 0,1$ mg, comprimento de $4,3 \pm 0,4$ mm e diâmetro de $1,7 \pm 0,06$ mm [10].

A dieta desses animais baseia-se em uma grande variedade de produtos de origem animal, como couro, lã, excrementos, e de materiais de origem vegetal como madeira (viva ou morta), raízes de plantas, húmus, etc. A digestão da madeira fornece aos cupins as proteínas e os sais minerais necessários, enquanto que a celulose fornece a energia para o seu metabolismo. Como as espécies não são capazes de digerir a celulose, a digestão é feita por microorganismos simbiotes, existentes no intestino posterior.

Embora os cupins possam ser considerados benéficos, por atuarem na decomposição da matéria orgânica, colaborando assim na reciclagem dos minerais, eles destacam-se como organismos daninhos às culturas. Indivíduos da espécie *Neocapritermes opacus* danificam culturas de cana, mudas de plantas e raízes de Eucalipto. Esta espécie ocorre principalmente nas regiões sudeste, sul e centro-oeste do Brasil.

I.2 Biomineralização

H.A. Lowenstam foi o primeiro a identificar magnetita bioquimicamente precipitada em dentes de chiton, um molusco marinho [11]. Antes disso a magnetita só era conhecida em rochas ígneas ou metamórficas sob altas temperaturas e pressões.

Existem dois tipos de processos de biomineralização: biologicamente induzido e mineralização mediada por uma matriz orgânica [12]. No primeiro caso, o mineral é formado pela interação de produtos biológicos finais com cátions no ambiente externo à célula. O mineral precipitado assemelha-se ao formado por processos inorgânicos. Os agregados assim formados não possuem forma única, normalmente estão randomicamente orientados e possuem cristais de vários tamanhos. É mais comum em procariotos e os cristais são encontrados extracelularmente. Entre os eucariotos ocorrem em algumas algas [13], plantas [14] e animais [11].

Na mineralização mediada por uma matriz orgânica a nucleação e posterior desenvolvimento dos minerais ocorre em contato com uma matriz orgânica pré-formada. Nesse caso os cristais possuem uma única forma cristalina e distribuição de tamanho estreita. Esse processo ocorre largamente em eucariotos e também em microorganismos, como no multicelular procarioto [15].

Os minerais de ferro biomineralizados possuem diferentes funções como transporte e estocagem de ferro, eliminação de desperdício, endurecimento de dente, orientação e navegação. A função da magnetita nos chitons é de endurecimento da coroa dos dentes, permitindo a esses animais a extração do seu alimento de uma rocha. O processo de formação de magnetita se inicia com o transporte de ferro metabólico para a parte posterior final da rádula. Esse ferro é depositado como ferridrita mineral dentro de uma rede protéica pré-formada [16], formando uma ou duas linhas distintas de dentes avermelhados. Essa ferridrita é rapidamente convertida em magnetita por um processo ainda desconhecido.

O segundo organismo no qual se encontrou magnetita biogênica foram as bactérias magnetotáticas (fig I.2.1) [17].

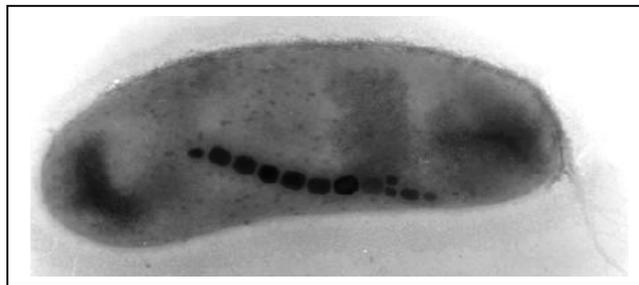


Fig I.2.1 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão de uma bactéria magnetotática. A bactéria mede $3\mu\text{m}$, com cristais de magnetita com tamanhos da ordem de $30\text{-}50\text{nm}$ [17].

Elas precipitam cristais de magnetita individuais com tamanhos de $40\text{-}200\text{ nm}$, dentro de uma membrana intracelular composta de fosfolipídeos, formando estruturas chamadas magnetossomas [18]. Além da magnetita, cristais de greigita (Fe_3S_4) foram encontrados em bactérias que sobrevivem em ambientes sulfídricos [15]. Os cristais formam cadeias que atuam como agulhas de bússolas. Essas cadeias sofrem um torque que as alinham com o campo magnético da Terra, o que permite que as bactérias encontrem uma zona com pouco

oxigênio (microaerofílica) na interface lama/água da maioria dos ambientes aquáticos. Essas bactérias nadam para o norte magnético no hemisfério norte, para o sul magnético no hemisfério sul e para ambos sentidos no equador geomagnético.

A produção de magnetossomas com cristais de magnetita também foi encontrada em algas eucarióticas magnetotáticas, com cada uma das células contendo milhares de cristais [13]. Foi proposto um processo de formação de magnetita em bactérias similar ao do dente do chiton, envolvendo a deposição de um mineral tipo ferridrita como precursor da formação de magnetita [19]. Os cristais de magnetita formados dentro destes magnetossomas possuem cinco características que as distinguem daquelas formadas por processos geológicos: 1) são cristais quase perfeitos que violam a simetria da magnetita, 2) são comumente alongados na direção [111] [18, 20], 3) são Fe_3O_4 quimicamente puros, ou possuem baixíssimas quantidades de impurezas, 4) possuem tamanho e forma restritos e 5) apresentam a estrutura de monodomínio. Magnetitas inorgânicas são frequentemente pequenos cristais octaédricos, que possuem impurezas químicas e defeitos cristalinos. Magnetitas inorgânicas tendem a ter distribuições de tamanho lognormal que frequentemente se estendem à região de multidomínio.

Muitas das características encontradas para magnetita de bactérias são compartilhadas por cristais de magnetita extraídos de salmão (fig I.2.2) [21] e do cérebro humano (fig I.2.3) [22,23]. Isso mostra que organismos superiores, incluindo humanos, possuem a capacidade de biomineralizar magnetita.

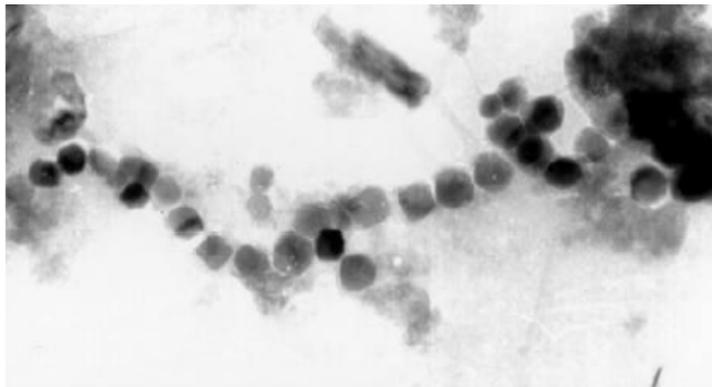


Fig I.2.2 – Cristais de magnetita monodomínio extraídos do tecido frontal do salmão sockeye [21].Essas partículas são estruturalmente quase idênticas às presentes em bactéria magnetotática.

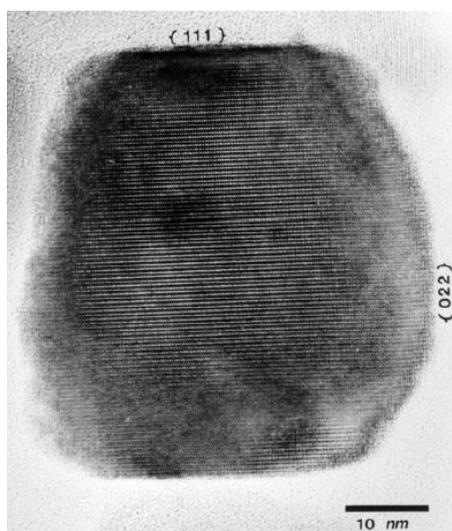
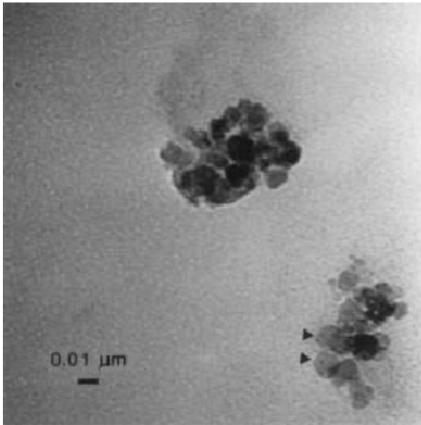
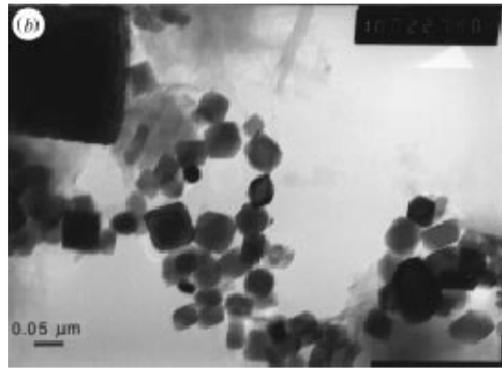


Fig I.2.3 – Cristais de magnetite extraída de tecidos do cérebro humano [22].

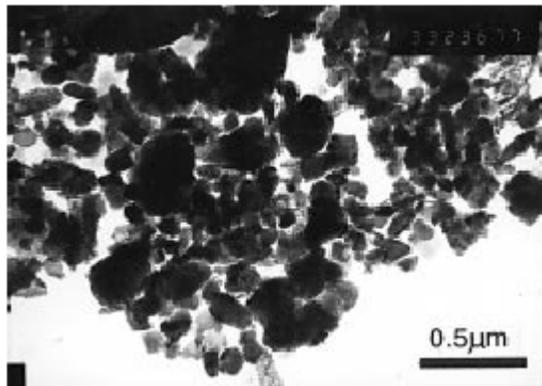
Material magnético foi extraído de cupins *Nasutitermes exitiosus* e *Amitermes meridionalis* após a introdução de uma dieta de celulose, visando eliminar material magnético ingerido dos cupins [7]. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada para identificar o tamanho e a forma das partículas extraídas. Encontrou-se aglomerados de cristais ricos em ferro, com distribuição estreita de tamanho de partículas, com uma média de 10 nm. Os cristais possuem boa cristalinidade, com faces possuindo morfologias hexagonais e cúbicas. A natureza unidimensional dos grãos sugere uma origem intracelular, com as membranas celulares vinculadas ao crescimento e tamanho final dos cristais precipitados. Todas as características descritas e o fato de que os cristais encontrados são distintos daqueles provenientes da terra, são indicativos de formação de material magnético biogênico nestas duas espécies de cupim. Na fig I.2.4 [7] são mostradas as imagens obtidas por MET para material magnético de bactéria, cupim e solo.



a – Material extraído do cupim *Nasutitermes*. As setas indicam as faces do cristal e a morfologia [7].



b – MET de partículas de magnetita formadas intracelularmente por bactéria magnetotáctica (extraído de um sedimento marinho) [7].



c – MET de partículas de magnetita formadas extracelularmente em um tipo de solo escuro (Broadway, Costwolds, Reino Unido) [7].

Fig I.2.4 – MET de partículas de magnetita [7].

I.3 – Magnetorecepção

A influência do campo geomagnético em seres vivos, do ponto de vista físico, vem sendo estudada há três décadas. Magnetorecepção é o mecanismo de percepção do campo geomagnético e transdução do sinal pelo sistema nervoso dos animais. É baseada na existência de sensores capazes de perceber propriedades do campo da Terra. A intensidade e/ou direção do campo pode ser detectada, portanto, diferentes receptores seriam necessários. Os pombos-correio e as abelhas, por exemplo, utilizam o campo magnético

como uma bússola, ao mesmo tempo em que respondem a variações de intensidade do campo magnético, neste caso, dois tipos de mecanismo de recepção seriam necessários.

Enquanto o mecanismo de transdução desta informação é ainda pouco conhecido, os modelos para detecção de campo mais estudados atualmente baseiam-se em três sensores: de indução eletromagnética, em fotopigmentos e em partículas magnéticas biomineralizadas, em particular magnetita.

A hipótese de indução assume que a informação magnética é percebida por eletroreceptores que percebem um campo elétrico induzido, de acordo com a lei de Faraday. Estes eletroreceptores foram encontrados em peixes, mas esta hipótese não se aplica a animais que vivem fora d'água [3].

A percepção via fotopigmentos baseia-se na presença de criptocromas que quando levadas ao estado excitado, via absorção de fótons, funcionam como transdutores da informação magnética. Estas macromoléculas no estado fundamental possuem momento magnético nulo, porém certos estados excitados podem mostrar várias reações que dependem da intensidade e direção do campo magnético ambiente [24].

Já a hipótese ferromagnética está baseada na biomineralização de nanopartículas magnéticas, nos diferentes animais, principalmente a magnetita [36-38]. Magnetita foi encontrada em todos os grandes grupos de animais [3]. Na truta, *Oncorhynchus mykiss*, foi mostrado que nervos magneticamente sensíveis no ramo oftálmico do nervo trigeminal se conectam a células do tecido olfatório lamelar que contém cristais de magnetita. Estudos de comportamento de animais na presença de campos magnéticos têm sido realizados com aves [25-27], mamíferos [3], crustáceos [28], além dos insetos [2], como borboletas [35], e aqueles denominados sociais, onde se incluem formigas [29-33] e abelhas [3,34]. Trabalhos comportamentais com abelhas e pássaros têm mostrado que pulsos magnéticos são capazes de alterar as respostas magnéticas [27,41].

Há evidências experimentais de magnetorecepção em cupins [42]. Forrageadores do cupim ceifador, *Trinervitermes geminatus*, foram desviados de sua trilha via um tubo e então foram derrubados através de uma armadilha em uma arena experimental. Nessa arena estavam arranjadas oito trilhas radiais de feromônios. Os cupins escolheram preferencialmente a trilha mais próxima a direção do ninho, até que o norte magnético foi

artificialmente deslocado de 33°, e a direção preferencial dos cupins foi deslocada da mesma forma.

Ninhos de *Amitermes laurenses* são orientados em relação ao eixo norte-sul [43]. Esta direção foi relacionada a um mecanismo termoregulatório que permite que o ninho não fique muito quente durante o dia ou muito frio durante a noite.

Posteriormente, um experimento de aproximadamente sete anos foi realizado com ninhos de *Amitermes laurenses* e *Amitermes vitosus* [44]. O experimento consistiu em colocar imãs a 90° e 270° em relação ao norte, de forma que o campo criado gerasse uma anomalia magnética que desvia o campo original de 40°-90°. O grupo controle foi submetido a imãs falsos colocados exatamente da mesma forma. Após esse período os ninhos do grupo controle cresceram e amadureceram naturalmente, enquanto os outros foram abandonados. Esperava-se que os cupins sujeitos ao campo orientassem seus ninhos diferentemente dos outros, mas isso não ocorreu, indicando que os cupins provavelmente utilizaram o campo geomagnético como fonte de informação posicional e direcional.

A formiga migratória *Pachycondyla marginata* se alimenta unicamente do cupim *Neocapritermes opacus*. Foi mostrado que esta formiga muda de ninho durante a estação seca/fria orientada preferencialmente a 13° em relação ao eixo Norte-Sul magnético [4]. Embora não haja uma direção preferencial quando ocorrem migrações na estação chuvosa ou no processo de caça, a presença de nanopartículas de magnetita e maghemita na cabeça, tórax e abdômen dessa formiga [31] podem ser um indicativo de que ela usa o campo geomagnético para orientação na estação seca.

A relação presa-predador torna interessante o estudo do cupim *Neocapritermes opacus*, já que haveria a possibilidade dele estar fornecendo material magnético biomineralizado para a formiga, material que seria identificado no abdômen da predadora. Embora não haja trabalhos sobre magnetorecepção nesta espécie, a busca de um mecanismo comum para os cupins é mais um fator que estimula esta pesquisa.

Capítulo II

Revisão de conceitos

II.1 Ferromagnetismo

Ferromagnetismo é o fenômeno pelo qual um material pode exibir uma magnetização espontânea. É responsável pela maior parte do comportamento magnético encontrado na vida diária e é a base para todos os ímãs permanentes. São ferromagnéticas ligas metálicas amorfas congeladas rapidamente, feitas de metais de transição, comumente ferro, cobalto ou níquel, e um outro componente, por exemplo, alumínio.

A interação do spin do elétron com o momento angular orbital dá origem a um momento de dipolo magnético. No entanto, muitos materiais, especificamente aqueles com camadas eletrônicas completas, possuem momento de dipolo magnético total nulo. Somente átomos com camadas parcialmente preenchidas (spins desemparelhados) possuem momento magnético resultante na ausência de um campo externo. Um material ferromagnético possui grande quantidade destes elétrons e, se alinhados criam um campo macroscópico mensurável. A origem do alinhamento dos momentos de dipolo está na interação de troca, um termo de energia que surge do Hamiltoniano de Heisenberg devido somente a energia eletrostática entre os dois spins.

Nos materiais paramagnéticos, os momentos magnéticos que estão orientados aleatoriamente em uma amostra tendem a se alinhar com um campo magnético externo, na direção deste campo. O ferromagnetismo se caracteriza pelo fato dos dipolos se alinharem espontaneamente, sem qualquer campo aplicado.

Uma amostra de material magnético é formada por domínios, que são pequenas regiões dentro deste material cada uma com uma magnetização em direções diferentes. Em cada um destes domínios a magnetização tem seu valor de saturação. Dependendo do tamanho das partículas, elas são classificadas em multidomínio (MTD), monodomínio (MD), pseudomonodomínio (PMD) e superparamagnéticas (SP). Os domínios se formam de maneira a reduzir a energia magnetostática. Na estrutura MTD as regiões adjacentes são separadas por uma parede de domínio. A largura desta parede é definida pela competição entre a energia de anisotropia e a energia de troca. A primeira é reduzida para paredes estreitas e a segunda, para paredes largas. 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 e, no entanto suas propriedades se aproximam mais daquelas referentes à MD do que a MTD. Na fig II.1.1 está mostrado um diagrama das regiões de domínio para partículas de magnetita com a forma cúbica, dependendo da razão largura/comprimento feito por Kirschvink et al. [38], após o diagrama para partículas de magnetita feita por Butler et al. [45].

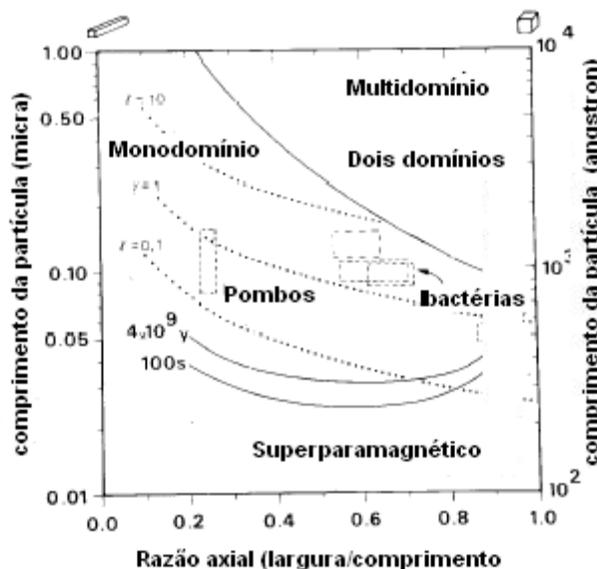


Fig II.1.1 – Cálculos de domínios teóricos para paralelepípedos retangulares de magnetita [38]. As linhas sólidas representam os limites entre os tamanhos de cristal MD, MTD e SP, com os tamanhos aproximados e formas para magnetitas biogênicas superpostas. $\gamma = \mu B/kT$ e as linhas tracejadas são regiões onde o momento magnético é constante.

O primeiro modelo para comportamento ferromagnético foi proposto por P. Weiss [46]. Cada momento atômico individual é orientado não somente por um campo aplicado H , mas também pela influência de todos os outros momentos magnéticos que agem através de um campo efetivo (ou campo molecular de Weiss), B_m , devido aos outros momentos, logo

$$B_m = H + \lambda M \quad (\text{II.1.1})$$

onde λ é uma constante positiva e H o campo magnético externo. Na fase paramagnética utiliza-se a lei de Curie e

$$M = \frac{C}{T} * B_m \quad (\text{II.1.2})$$

Substituindo II.1.2 em II.1.1 obtém-se

$$M = \frac{C}{T - \theta_p} * H \quad (\text{II.1.3})$$

onde θ_p é a temperatura de Curie-Weiss. Da relação $\partial M / \partial H$ obtém-se a susceptibilidade e a lei de Curie-Weiss

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (\text{II.1.4})$$

Quando a temperatura aumenta, a agitação térmica compete com a tendência de alinhamento dos momentos de dipolo. Acima da temperatura de Curie, existe uma transição de fase de segunda ordem (porque a descontinuidade envolve a segunda derivada da energia livre com o campo) e o sistema responde paramagneticamente a um campo externo.

II.2 Superparamagnetismo

Uma partícula monodomínio de volume V tem uma magnetização uniforme que é dirigida ao longo do eixo em que a energia de anisotropia (E_a) é um mínimo local. Se V é pequeno o bastante ou a temperatura é alta o bastante, a flutuação térmica será suficiente para ultrapassar a barreira de energia de anisotropia $E = E_{\max} - E_{\min}$, causando uma reversão espontânea da magnetização. Um conjunto de tais partículas se aproximará do equilíbrio térmico com um tempo de relaxação característico. O momento magnético resultante, (μ), em campo zero e em $T > 0\text{K}$ será, na média, nulo ($J_r = 0$), porém em um campo aplicado

existirá um alinhamento dos momentos magnéticos. A fração da magnetização total que estará alinhada pelo campo em uma temperatura T é dada pela função de Langevin:

$$M(T) = \coth(\mu H/kT) - kT/\mu H \quad (\text{II.2.1})$$

Este comportamento com a temperatura é análogo ao paramagnetismo exceto pelo fato de que agora μ não é devido a um único átomo, mas a uma partícula monodomínio contendo um número superior a 10^5 átomos. Daí vem o nome superparamagnetismo [47].

A aproximação para o equilíbrio térmico é governada pelo tempo de relaxação, que é o tempo médio para reverter a magnetização de um estado de equilíbrio a outro e é dado por:

$$1/\tau = f_0 \exp(-\Delta E/kT) \quad (\text{II.2.2})$$

onde f_0 é o fator de frequência, que depende do material, e ΔE é a barreira de energia que se opõe a reversão espontânea da magnetização, a energia magnética KV , onde K é a constante de anisotropia, e V , o volume da partícula.

Da expressão II.2.2 é possível definir uma temperatura de bloqueio, T_B , para uma determinada partícula, dependente do tempo de medida experimental. Para $\tau \ll t_{\text{exp}}$ a partícula é superparamagnética, enquanto que para $\tau \gg t_{\text{exp}}$ a partícula está bloqueada, portanto a condição de magnetização instável ou estável depende do t_{exp} relacionado a técnica utilizada.

Os tempos de medida característicos de cada técnica podem ser relacionados. Considerando-se a expressão de Néel-Arrhenius (II.2.2), o fator f_0 quando ΔE_a é a mesma para ambas técnicas é dado por:

$$f_0 = (t_1^\beta/t_2)^{1/\beta} \quad (\text{II.2.3})$$

onde $\beta = T_{B1}/T_{B2}$ é a razão das temperaturas de bloqueio médias determinadas pelos experimentos com tempos de medida t_1 e t_2 . O fator f_0 foi determinado como $(5,4 \pm 2,4) * 10^{11}$ Hz para partículas antiferromagnéticas de óxido hidróxido do centro da

proteína ferritina de baço de cavalo [48], usando uma combinação de experimentos magnéticos ($T_B = 9 \pm 0,2$ K e $t = 100$ s) e Mossbauer ($T_B = 36 \pm 1$ K e $t \geq 5 \cdot 10^{-9}$ s). O fator encontrado difere do valor $2,8 \cdot 10^9$ Hz comumente utilizado para óxidos de ferro. O valor encontrado nestes cálculos sugere um outro critério para partículas bloqueadas para medidas magnéticas DC em uma escala de tempo de 100 s, ou seja, $KV = 32kT_B$ ao invés de $KV = 25kT_B$.

Considerações de volume e temperatura levam a mesma conclusão: para partículas com volumes pequenos ou sujeitas a altas temperaturas $kT \gg \Delta E$ a partícula é superparamagnética. Se a partícula possui um volume grande ou as medidas são feitas a baixas temperaturas, $kT \ll \Delta E$ e a partícula se comporta como um monodomínio.

II.3 Ferritina

A hemolinfa é um fluido encontrado nos insetos com funções semelhantes ao do sangue nos vertebrados, porém com composição química diferente. Esse fluido é em geral composto de um líquido claro, de cor verde-azulada ou amarela, que constitui em média 25% do corpo do animal. Além de atuar nas trocas químicas necessárias para o funcionamento dos órgãos e tecidos, ela tem papel na ecdise (troca de exoesqueleto) e também na reserva de água. A hemolinfa é composta principalmente de aminoácidos e proteínas e sua composição varia não somente entre as diversas ordens de insetos, mas também de acordo com o sexo, idade, alimento ingerido, etc.

As células da hemolinfa são chamadas hemócitos e podem ter formas variadas. Possuem quatro funções básicas: fagocitose (ingestão de partículas pequenas e substâncias como metabólitos), encapsulação de partículas estranhas e invasoras, coagulação da hemolinfa e o armazenamento e distribuição de nutrientes. O número de hemócitos na hemolinfa também depende da espécie, fase de desenvolvimento, etc., sendo que em geral há de 30.000 a 50.000 células/mm³ de fluido. Como a hemolinfa contém baixos teores de pigmentos respiratórios, possui uma capacidade de transporte de oxigênio insignificante [49].

Uma das proteínas presentes na hemolinfa é a ferritina, cuja função é estocar ferro no organismo em uma condição não tóxica. A presença desta proteína é comum em todos

os tipos de organismos vivos: sua presença foi reportada em mamíferos, pássaros, peixes, invertebrados, plantas, fungos e procariotos.

A molécula de ferritina de mamíferos consiste de um núcleo de óxido hidróxido de ferro $(\text{FeOOH})_8(\text{FeOH}_2\text{PO}_4)$ com um diâmetro de aproximadamente 8 nm, circundado por uma casca protéica com diâmetro externo de 12 nm [50]. A quantidade de ferro de uma molécula de ferritina de baço de cavalo varia de 0 a 4500 átomos. Essa proteína contém 24 subunidades e o peso molecular da ferritina de vertebrados é de 460 kDa.

A ferritina de inseto é encontrada também no retículo endoplasmático e no citoplasma de algumas espécies, possuindo peso molecular de aproximadamente 600kDa. Estudos filogenéticos indicam que a ferritina de inseto é distinta da ferritina de vertebrado e sugere que a ferritina de inseto possa ter um papel diferente dos mamíferos no metabolismo de ferro [51].

Os núcleos de ferro da ferritina consistem de íons de Fe^{3+} antiferromagneticamente ordenados, ocorrendo uma transição para estado de spins ordenados, com momento magnético de rede resultante abaixo do ponto de Néel (T_N). Cada núcleo possui um momento magnético resultante, que surgem dos spins de ferro não compensados na superfície do núcleo. Uma molécula de ferritina completamente carregada é um modelo de um sistema ideal de partículas superparamagnéticas monodispersas [52].

Medidas da dependência da magnetização com a temperatura foram feitas com amostras de ferritina de baço de cavalo [50], [52] e, histereses foram observadas abaixo de uma T_B de 20K(fig II.3.1). Acima desta temperatura as curvas são ajustadas com a expressão de Langevin somada a um termo χH associado a contribuição linear,

$$J = J_s * (\coth(x) - 1/x) + \chi H, \quad (\text{II.3.1})$$

na qual J_s é a magnetização de saturação e $x = \mu_c H / k_B T$, sendo μ_c , o momento magnético não compensado associado aos núcleos de ferro.

A contribuição linear à magnetização, χH , foi relacionada ao comportamento superantiferromagnético. O superantiferromagnetismo ocorre em pequenas partículas antiferromagnéticas com um número par de planos reticulares, e resulta em um aumento da

susceptibilidade antiferromagnética e em uma dependência não linear da magnetização em altos campos [53].

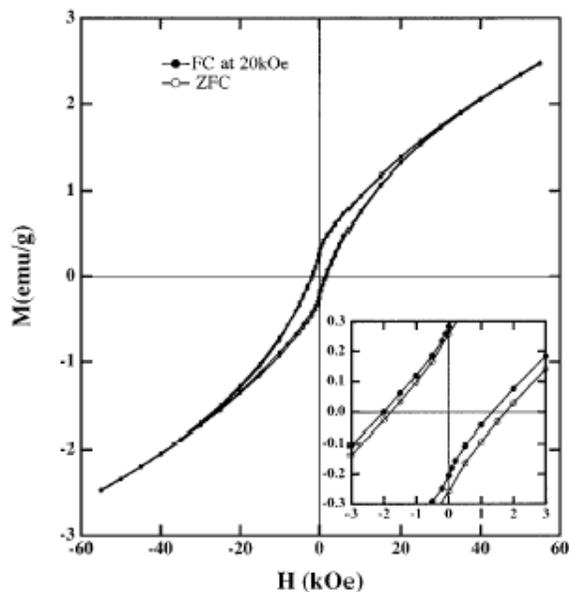


Fig II.3.1 – Curva de histerese a 5 K de uma amostra de ferritina congelada com e sem campo de 20 kOe [50]. A inserção é uma expansão da porção central da curva.

O campo coercivo obtido de uma curva de histerese congelada em um campo de 20 kOe, a 5K é da ordem de 1800 Oe. H_c decresce rapidamente entre 5 e 12K, mais lentamente até 20K e torna-se desprezível acima dessa temperatura [52], como mostrado na fig II.3.2.

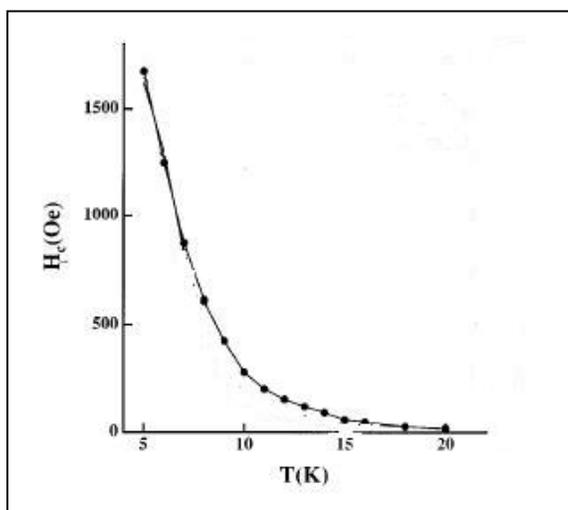


Fig II.3.2 – Variação térmica de H_c da ferritina após congelar com campo de 20 kOe [52].

A variação térmica dos espectros de RPE de ferritina de baço de cavalo mostrou que os espectros são compostos de duas linhas, uma em $g = 2$ e outra com máximo em $g = 6$ com características de material superparamagnético [54]. Quando o oxigênio é completamente removido, a baixas temperaturas, o sinal é composto de uma linha em $g = 2,066$ associada à formação de radical hidroxila [55] e do sinal em $g = 4,3$ associado à presença de Fe^{3+} . Uma temperatura de bloqueio, $T_B = 106 \pm 9K$, foi obtida a partir da variação de intensidade das duas componentes. Foi ainda sugerida uma temperatura de Néel (T_N) para momentos não compensados na superfície, associada ao desaparecimento do sinal da ferritina em $T_N = 14 \pm 5K$.

II.4 Magnetita

A magnetita é um óxido férrico que apresenta uma forte magnetização e é encontrada como pequenos grãos disseminados em alguns tipos de rocha e em grandes quantidades em algumas areias de praia, conhecidas como areia mineral, ferrosa ou preta.

A magnetita tem uma estrutura espinel inversa de fórmula estrutural $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$. Sua célula unitária é uma rede cúbica de face centrada. Os oxigênios estão ligados ao ferro nas formas tetraédrica, nos sítios A e octaédrica, nos sítios B (fig II.4.1).

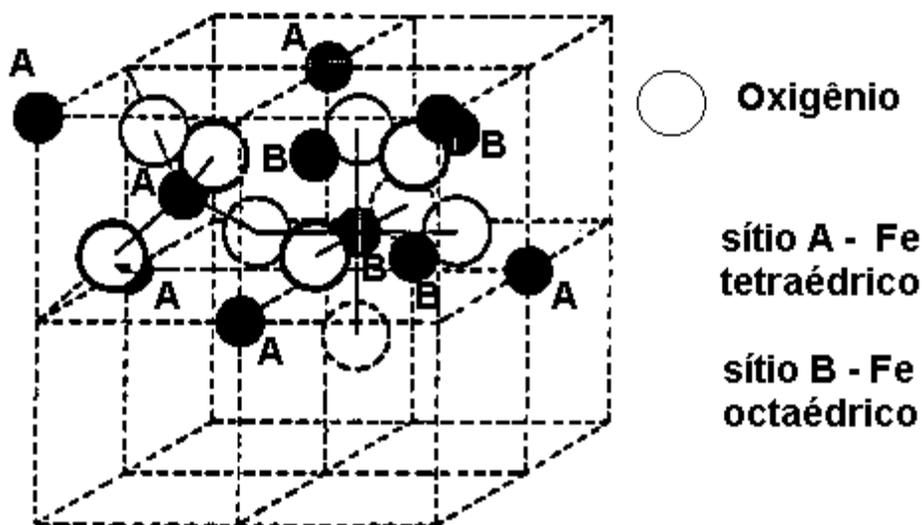


Fig II.4.1 – Célula espinel unitária mostrando a localização dos íons em dois dos oito octantes.

Os íons de ferro dos sítios A e B da magnetita dão origem a uma subestrutura magnética na qual o momento magnético de rede da subrede A é antiparalelo ao momento magnético de rede da subrede B.

Na década de 30 uma transformação de baixas temperaturas foi identificada na magnetita, através de medidas de variação térmica do calor específico, resistência elétrica e outras. Dependendo da impureza e da estequiometria da amostra, esta transição ocorre entre 100-120K. Em 1941, Verwey supôs que esta transformação era uma transição de fase estrutural-eletrônica. . Acima de 100-120K (T_V), os íons Fe^{3+} e Fe^{2+} estão randomicamente distribuídos sobre os sítios B, tornando o salto de elétrons entre os íons de Fe do sítio B energeticamente favorável. Na temperatura de transição surge um arranjo ordenado, definido classicamente como o arranjo periódico dos íons com diferentes estados de valência, dos cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} nas posições octaédricas da rede espinel de magnetita. Este ordenamento ocorre por uma mudança da valência dos cátions através de um salto de elétrons entre os cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} [56]. O ordenamento destes íons abaixo de T_V provoca um aumento de resistividade elétrica, que aumenta cem vezes em relação ao valor a temperaturas acima da transição. Além disso, o ordenamento de carga produz uma transição de fase estrutural de cúbica para ortorrômbica [57].

A transição cristalográfica é associada com um ponto magnético isotrópico onde a constante de anisotropia magnetocristalina (K_1) muda o sinal de negativo para positivo, ou seja, $K_1 = 0$ a T_V .

Na tabela II.4.I são mostrados os valores da magnetização de saturação, M_s , da temperatura de Curie –Weiss, θ_c , e das constantes de anisotropia magnetocristalina, a 300K da magnetita maciça.

M_s	471 emu/cm ³
θ_c	847 K
Constantes de anisotropia magnetocristalina	$K_1 = -1,35 \cdot 10^5$ erg/cm ³ $K_2 = -0,44 \cdot 10^5$ erg/cm ³

Tabela II.2.I – Propriedades física e magnéticas da magnetita maciça [58].

II.5 Magnetometria SQUID

O SQUID é o elemento detector do magnetômetro, um dos mais sensíveis, detectando variações de fluxo magnético equivalente a momentos magnéticos da ordem de 10^{-8} emu. O princípio de operação é baseado no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado [59]. Experimentalmente ele é caracterizado por uma corrente crítica abaixo da qual uma barreira de potencial, ou junção é supercondutora. No estado supercondutor o circuito apresenta resistência nula, enquanto no estado normal, ou seja, acima do valor da corrente crítica, detecta-se um nível de tensão não nulo. Esta corrente crítica é função do fluxo magnético aplicado (fig II.5.1) 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. Estas variações são amplificadas e detectadas.

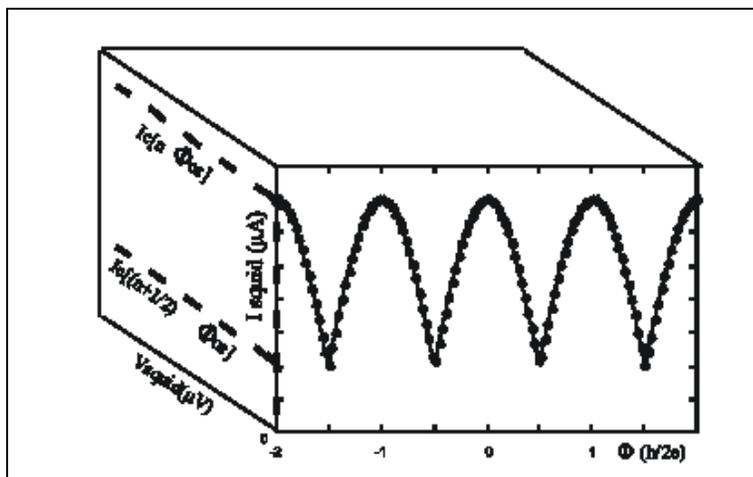


Fig II.5.1 - A corrente crítica no SQUID é periódica em função do fluxo com um período de $h/2e$ ($\phi_s = 2 \cdot 10^{-15}$ Wb).

Existem dois tipos de SQUID, RF e DC, definidas a partir da interrupção do anel supercondutor por uma ou duas junções, respectivamente. A diferença está na forma de alimentação do sistema que pode ser através de radiofrequência ou corrente contínua. O

método de detecção por radiofrequência pode gerar interferências nas amostras a serem medidas [60].

O magnetômetro MPMS-XL da Quantum Design, permite medidas a temperaturas que variam de 2 a 400K. Um esquema do sistema SQUID é mostrado na fig II.5.2. O SQUID e seus componentes supercondutores associados são mantidos a 4,2 K por imersão em hélio líquido mantido em um criostato com paredes duplas, onde se estabelece o vácuo. O magnetômetro consiste de um eletroímã supercondutor, uma bobina de detecção supercondutora, que é acoplada indutivamente à amostra, um SQUID conectado à bobina de detecção e uma blindagem magnética supercondutora.

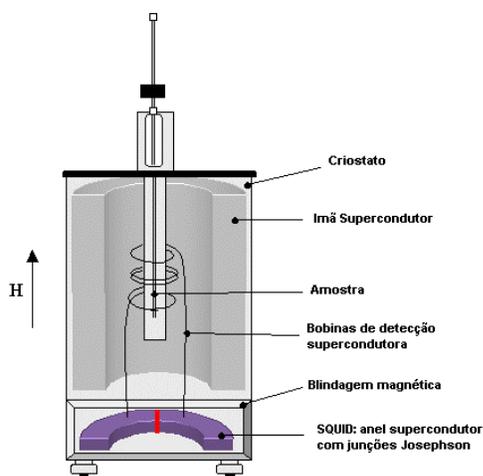


Fig II.5.2 - Diagrama do magnetômetro SQUID.

O eletroímã é um solenóide supercondutor (fig II.5.3) que produz um campo magnético uniforme ao longo da cavidade cilíndrica axial. Os campos magnéticos obtidos podem variar de zero até 5 tesla.

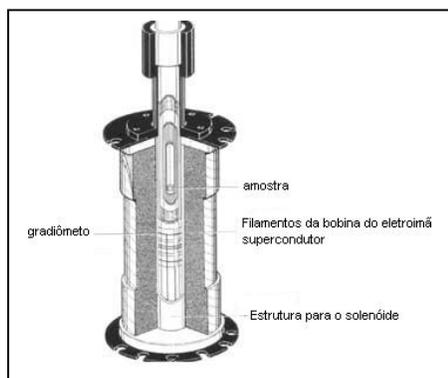


Fig II.5.3 – Diagrama de um eletroímã supercondutor típico.

Um pequeno campo uniforme ($\sim 10^2$ Oe) é aplicado e a magnetização desta amostra é medida enquanto se aumenta 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 do pico geralmente é chamada de temperatura de bloqueio, T_B , e 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 [47].

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 para partículas maiores [61].

II.7 Distribuição lognormal

Quase todos os sistemas granulares possuem uma distribuição lognormal de tamanhos de partícula [62]. A distribuição lognormal é uma distribuição gaussiana de $\ln y$, onde y é a variável randômica, ou seja,

$$f(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma y} \exp \left\{ -\frac{[(\ln y) - (\ln y_0)]^2}{2\sigma^2} \right\}, \quad (\text{II.7.1})$$

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

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

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

$$D_{\max} = D_0 \exp(\sigma^2) \quad \langle D \rangle = \exp([\ln y_0 + \sigma^2]/2) \quad (\text{II.7.2})$$

Na fig. II.7.1 está mostrado um exemplo da curva. Para um valor mais provável fixo, a assimetria aumenta quando o desvio padrão aumenta.

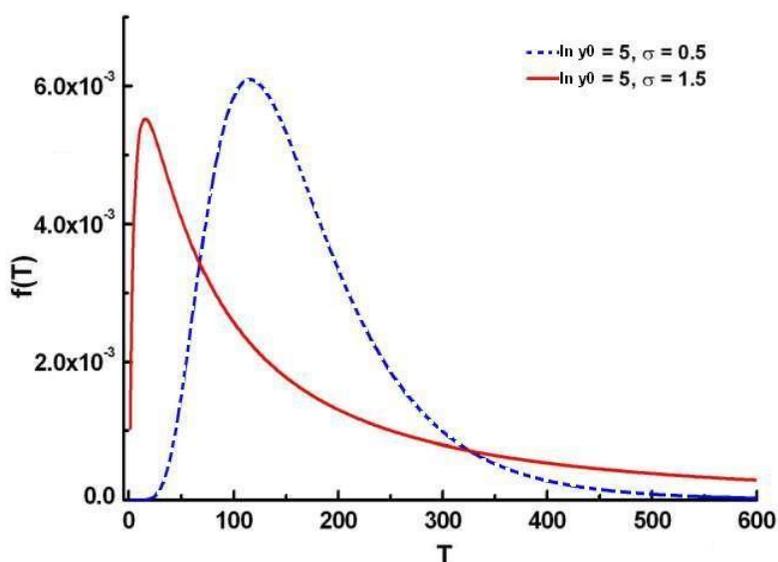


Fig II.7.1 – Exemplo de distribuição lognormal mostrando a assimetria na curva para um valor mais provável.

Um sistema de partículas com distribuição de volumes apresenta uma distribuição de energia magnética KV , $f(\Delta E)$, que pode ser obtida a partir do decaimento da remanência com a temperatura [47]. Nesta medida o sistema é levado a baixas temperaturas, onde um campo alto é aplicado com o objetivo de alinhar todos os momentos de dipolo da amostra, e a remanência é medida a temperaturas crescentes. Quando cada partícula alcança a sua temperatura de bloqueio, T_B , isto é, $KV = 25k_B T$, ela está sujeita a

relaxação térmica resultando no decaimento da remanência. Esta distribuição pode ser obtida da equação [63]:

$$\langle RI \rangle = \frac{1}{2} \int_{T_B / \langle T_B \rangle}^{\infty} f(T_R) dT_R \quad (\text{II.7.3})$$

onde $\langle RI \rangle = RI/J_s$ é a remanência reduzida, sendo 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 das temperaturas de bloqueio reduzidas. A derivada da curva de decaimento da remanência dá uma medida direta da distribuição de temperaturas de bloqueio, $f(T_B)$. Já que T_B é proporcional a KV a distribuição $f(T_B)$ representa a distribuição das barreiras de energia.

II.8 A histerese e seus parâmetros

A partir de II.1, viu-se que materiais ferromagnéticos possuem regiões chamadas domínios. Um material magnético possui pouco ou nenhum momento magnético resultante. No entanto, se este material é posto em um campo magnético externo forte, os momentos tendem a se reorientar paralelamente a direção do campo, e irão permanecer orientados quando o campo é anulado, criando deste modo um ímã permanente.

A magnetização de um material ferro(i)magnético em função do campo externo é descrita por uma curva de histerese. O ciclo de histerese é a curva de magnetização completa, traçada desde $H = 0$ até $H = H_{\text{máx}}$, diminuindo até inverter o sentido do campo chegando a $H = -H_{\text{máx}}$, e retornando ao seu valor máximo. Da fig II.8.1 pode-se identificar os quatro principais parâmetros da curva de histerese.

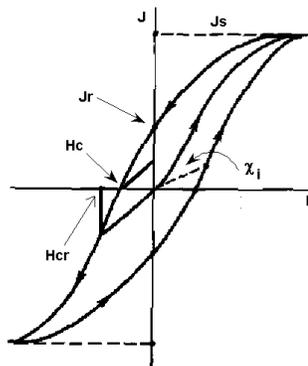


Fig II.8.1 – Curva de histerese com seus principais parâmetros: J_s , H_c , H_{cr} e J_r .

A forma da curva de magnetização em função do campo aplicado em um monocristal ferromagnético depende da direção de aplicação do campo (H). A origem deste efeito está nos momentos magnéticos no interior do material que se orientam preferencialmente na direção fácil de magnetização. Para ferro metálico, por exemplo, a direção $[100]$ é a do eixo fácil. Aplicando um campo magnético ao longo destas direções, a saturação é alcançada com valores menores de H . Existem diferentes contribuições para a anisotropia magnética: do cristal (magnetocristalina), de forma, de stress, induzida (deformações, irradiação, etc.) e de troca [64,65]. Somente a anisotropia magnetocristalina é intrínseca ao material e surge principalmente da interação do momento angular orbital eletrônico com o campo cristalino, isto é, com o campo elétrico no sítio dos íons magnéticos. A intensidade da anisotropia, em particular a cristalina, é medida pela magnitude das constantes de anisotropia, K_1 , K_2 , etc.

A forma de uma amostra afeta sua energia de anisotropia magnética. Sua origem está no campo de desmagnetização, H_D que depende da forma da amostra. O campo de desmagnetização é menor ao longo da dimensão maior da amostra, e maior no caso oposto. Necessita-se de um campo magnético menos intenso na direção do eixo maior, para induzir o surgimento de um campo magnético no interior de uma amostra. Portanto, a direção de maior comprimento é um eixo fácil de magnetização, nos casos em que este eixo fácil é definido pela anisotropia de forma. Embora os outros tipos de anisotropia sejam importantes, não serão descritos aqui, pois não se aplicam às amostras estudadas.

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 é dependente somente da magnitude dos momentos magnéticos atômicos m e do número de átomos por unidade de volume, n . Portanto, J_s depende somente dos materiais presentes 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.

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 [66]:

$$H_c = H_{c,0} [1 - (25k_B T/KV)^k] \quad (\text{II.8.1})$$

Quando T se aproxima de zero, H_c se aproxima de $2K/M_s$, isto é, $H_{c,0} = 2K/M_s$. O fator $25k_B/KV$ é a temperatura de bloqueio considerando um conjunto de partículas de tamanho único. O expoente k é 0,5 para sistemas de partículas de monodomínios orientados e 0,77 para orientação randômica [66].

Há uma distinção de ferromagnetos que é feita de acordo com seus valores de H_c . São conhecidos como materiais duros aqueles que possuem H_c acima de 10^4 A/m (> 125 Oe), intermediários com H_c variando entre 10^3 A/m (13 Oe) e 10^4 A/m (125 Oe) e os macios com H_c menor do que 10^3 A/m (< 13 Oe) [64,65]. Um H_c relativamente alto é necessário para desmagnetizar uma amostra e essa é uma característica importante dos materiais duros.

A razão J_r/J_s dá uma informação da região de domínios a que pertence determinado material magnético. Um material $J_r/J_s = 0,5$ é composto de monodomínios magnéticos com anisotropia cúbica ou axial [67]. A dependência de J_r/J_s com a temperatura dá uma informação do tipo de domínio presente.

Day et al. [68] propuseram o diagrama de Day que define as regiões de domínio do material. O diagrama de Day é dado por J_r/J_s versus H_{cr}/H_c . O diagrama define as regiões de monodomínios (MD), pseudomonodomínios (PMD) ou multidomínios (MTD), sem considerar a mistura destes. Ainda de acordo com o trabalho de Day et al, os parâmetros de histerese de titanomagnetitas pulverizadas [68] grãos com tamanhos de 1-15 μm são PMD, embora outros autores [69,70] afirmem que o comportamento de histereses de partículas de magnetita pulverizadas diferem das não pulverizadas.

Misturas de materiais (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 (fig II.8.2) 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 [71, 72].

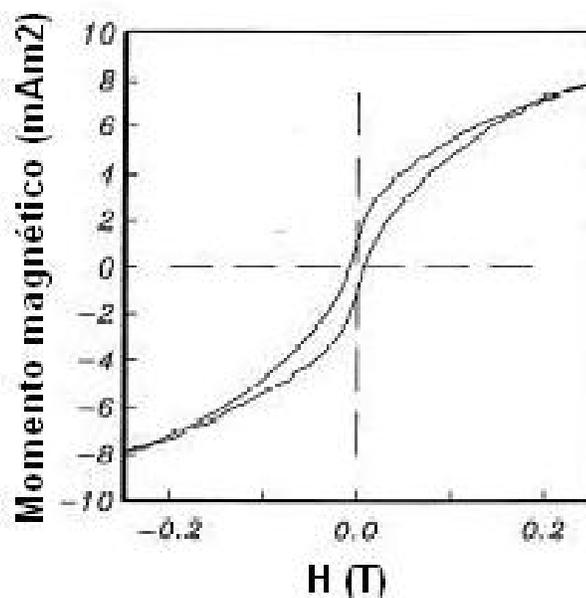


Fig II.8.2 – Curva de histerese para vidro basáltico submarino [71].

Um diagrama considerando $J_r/J_s \times H_c$ foi proposto por Tauxe et al. [73]. Neste trabalho foram feitas simulações a partir de modelos micromagnéticos que mostram o prevaletimento de estados magnéticos remanentes que não estão uniformemente magnetizados como um MD verdadeiro e tampouco são MTD. Estes estados remanentes foram definidos como flor e vértice, para partículas de magnetita cúbica com anisotropia uniaxial [74]. No estado remanente flor, as magnetizações se espalham em direção às quinas dos cubos estando essencialmente magnetizadas no centro do grão, enquanto no estado vértice, J_r gira em torno dos centros do cubo. Esses estados de equilíbrio não uniformes ocorrem em partículas não elipsoidais. As simulações de Tauxe et al. foram feitas para partículas de magnetita com tamanhos de 20 nm a 140 nm com razões comprimento/largura distintas. Além do tamanho, são levadas em consideração as formas

da partícula, anisotropia magnetocristalina de primeira ordem, energia de troca e magnetização de saturação, J_s .

II.9 Ressonância Paramagnética Eletrônica

Espectroscopia é a medida e interpretação das diferenças de energia, ΔE , entre os estados moleculares e atômicos de um sistema, permitindo identificar a estrutura e dinâmica da amostra estudada. A relação entre as energias absorvidas e a radiação eletromagnética é dada pela lei de Planck:

$$\Delta E = h\nu \quad (\text{II.9.1})$$

onde h é a constante de Planck e ν é a frequência da radiação.

As diferenças de energia observadas por RPE são predominantemente devido a interação de elétrons não pareados na amostra com um campo magnético aplicado (efeito Zeeman). O momento magnético do elétron interage com o campo que pode gerar dois estados de energia, um mínimo quando este momento está alinhado com o campo ($= -\mu H$) e um máximo quando este momento é antiparalelo ao campo ($= \mu H$). Da mecânica quântica têm-se as equações básicas de RPE dadas por:

$$E = g\mu_B H M_S = (\pm 1/2) g\mu_B H \quad (\text{II.9.2})$$

e

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B H. \quad (\text{II.9.3})$$

onde g é o fator giromagnético, que depende da configuração eletrônica do radical ou íon. μ_B é o magneton de Bohr, a unidade de momento magnético eletrônico. Para um campo da ordem de 3000 Oe, a frequência é da ordem da microonda (9 GHz).

Os espectrômetros de RPE utilizam frequência fixa e campo magnético variável, ao contrário dos espectrômetros tradicionais, onde a frequência é variável. A configuração de

freqüência fixa e campo variável deve-se a limitações na eletrônica da microonda. Haverá um pico de absorção quando o campo magnético satisfizer a eq. II.9.3. Esse campo é chamado de campo de ressonância, H_r .

As principais componentes de um espectrômetro RPE são a fonte de microonda, o ressonador, o campo magnético e o detector (Fig II.9.1).

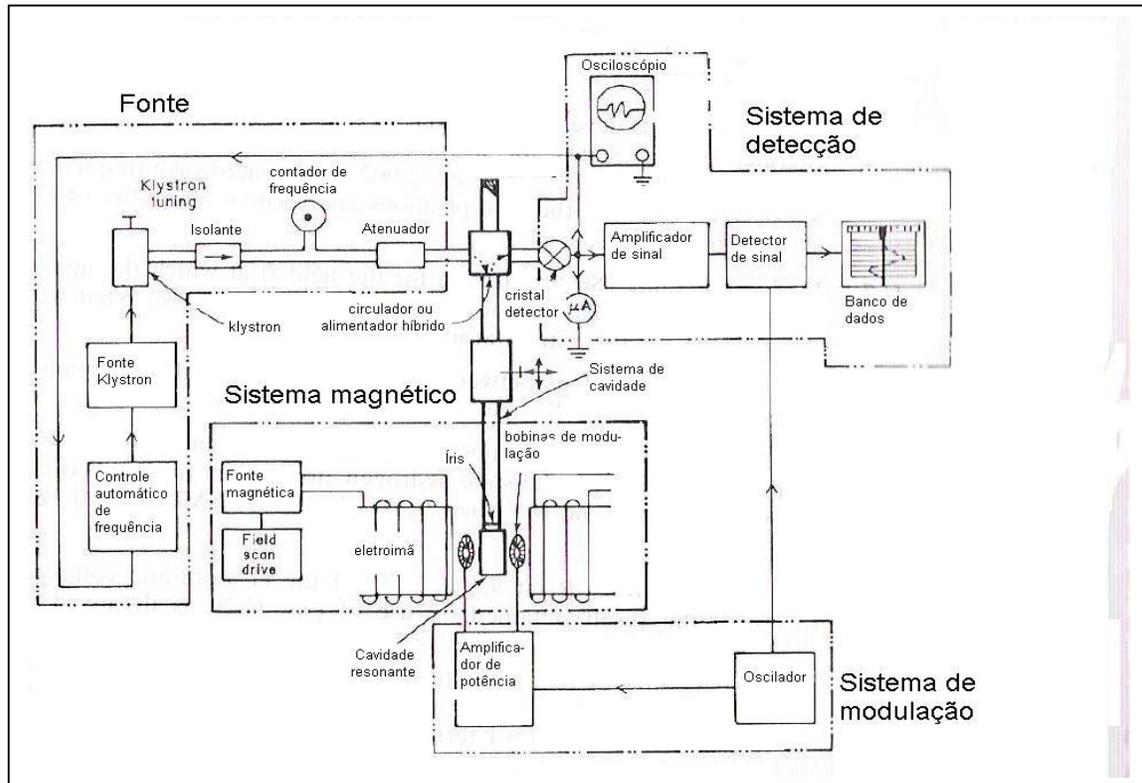


Fig II.9.1 – Diagrama de um espectrômetro RPE Banda-X. Em espectrômetros modernos o computador não é somente usado para aquisição de dados e análise, mas também para controlar parâmetros do espectrômetro.

A fonte de microonda é um tubo em vácuo que pode produzir oscilações de microondas, centradas em uma pequena faixa de freqüências (“klystron”). A transmissão de energia se dá através de guias de onda, e a microonda incide na amostra continuamente.

A freqüência da fonte é sintonizada para a freqüência de ressonância da cavidade. Os comprimentos de onda ressonantes correspondentes estão relacionados a dimensão da cavidade.

II.10 – Ressonância Ferromagnética

A ressonância ferromagnética (RFM) é a absorção de microondas por materiais ferromagnéticos na presença de um campo. O processo é similar a RPE onde o momento magnético total da amostra interage com o campo aplicado. A intensidade do sinal de RFM é maior que a de RPE no mesmo campo, devido às relações das magnetizações nas duas espécies de material. A RFM depende da forma do material e da orientação devido a contribuição do campo externo, H_E , campo de desmagnetização, H_D , e do campo de anisotropia, H_A (eq. II.10.1) [75].

$$h\omega_0 = g\beta H_{ef} = g\beta (H_E + H_D + H_A) \quad (\text{II.10.1})$$

Na ressonância

$$H_r = h(\omega_0/g\beta) - H_D - H_A \quad (\text{II.10.2})$$

O campo de ressonância, H_r , é o valor do campo quando a derivada da absorção é nula. O valor de g_{ef} é definido como $g_{ef} = hv/\beta H_r$. ΔH_{pp} é uma medida característica do alargamento dos valores de campo sobre os quais se observa a ressonância. É definida como a diferença entre os valores de H nos picos positivo e negativo da linha. A_w é a razão entre as larguras obtidas à esquerda (ΔH_{CB}) e à direita (ΔH_{CA}) da curva de absorção de HF. Ambos são obtidos de $y_{m\acute{a}x}/2$ no espectro integrado (Fig II.10.1). Os valores de g_{ef} , ΔH_{pp} e A_w podem dar informação sobre a intensidade e orientação de campos de anisotropia na amostra, tamanho do cristal e composição.

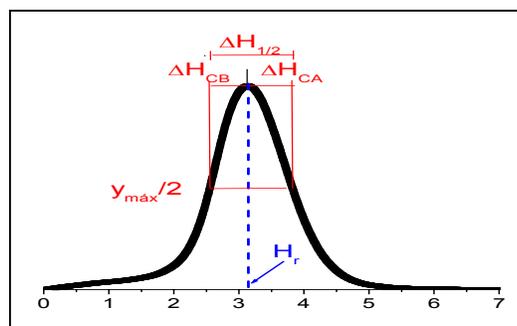


Fig II.10.1 – Espectro de absorção do RFM, mostrando alguns parâmetros que podem ser obtidos.

Um modelo para a dependência linear do H_r com a temperatura foi proposto para partículas de magnetita dispersas em uma matriz copolímera mesoporosa [76] e magnetopolissomas e ferrofluidos de magnetita [77] na faixa de temperatura entre 100K e 250K. Neste modelo a dependência com a temperatura do H_r é principalmente associada a H_A , através da sua dependência com a densidade de anisotropia magnetocristalina efetiva. O campo de anisotropia em nanopartículas de magnetita esféricas é dado por $H_A = 2K_{ef}/M_s$, onde M_s é a magnetização de saturação. Em nanopartículas magnéticas a densidade de energia de anisotropia efetiva possui as componentes maciça (K_B) e de superfície (K_s), isto é,

$$K_{ef} = K_B + K_s \quad (\text{II.10.4}).$$

A componente de superfície é relacionada à razão superfície-volume por $K_s = (6/D)*k_s$, onde D é o diâmetro da nanopartícula e k_s é a anisotropia de superfície. Em geral, K_{ef} e M_s dependem da temperatura. No entanto, considerando que os dados obtidos estão bem abaixo do ponto de Curie para magnetita maciça (850K), $M_s \sim 470$ Oe. A constante de anisotropia magnética efetiva pode ser representada empiricamente como:

$$K_{ef} = K_0 + k_{ef}*T \quad (\text{II.10.5})$$

K_0 é uma constante e k_{ef} é um coeficiente dependente do diâmetro da partícula expresso em $\text{erg}/\text{cm}^3\text{K}$.

A variação térmica de H_r é analisada considerando um campo magnético efetivo (H_{ef}) tal que $\omega_r = \gamma H_{ef}$, onde γ é a razão giromagnética (para magnetita $\gamma = 1,87*10^7$ $\text{Oe}^{-1}\text{s}^{-1}$, $g = 2,12$) e ω_r é a frequência de ressonância ($\sim 2\pi*9,4\text{GHz}$). O campo magnético efetivo é resultado de três componentes: o campo externo (H_E), o campo de anisotropia ($H_A = 2K/M_s$) e o campo desmagnetizante (H_D) que foi considerado nulo. Na condição de ressonância, H_E corresponde a H_r , o qual é descrito por [75]:

$$H_r = \omega_r/\gamma - H_A \quad (\text{II.10.6})$$

As retas obtidas para esse modelo são ajustadas com a relação empírica

$$H_r = A + BT \quad (\text{II.10.7})$$

onde $A = \omega_r/\gamma - 2K_0/M_s$ e $B = 2k_{ef} / M_s$. A comparação entre (II.10.4) e (II.10.5), identifica-se $K_0 = K_B$ e $k_{ef}T = (6/D)k_S$. Logo, $k_{ef} \propto (6/D)$.

Um modelo fenomenológico baseado nos resultados de um sistema de silicatos de vidro com alto conteúdo de aglomerados de Fe^{2+} e Fe^{3+} foi proposto por Hagihara et al. em [78]. Foi observado um deslocamento de H_r para valores menores à medida que a temperatura diminui, mesmo comportamento observado com a lei de Curie-Weiss na susceptibilidade de sistemas ferromagnéticos. O modelo consiste de um aglomerado superparamagnético (I) circundado por uma região de contorno amorfa (II). A interação efetiva entre I e II induz magnetização \mathbf{M} para a região I e \mathbf{m} para a região II e são aproximadas pelas fórmulas simultâneas baseadas na teoria do campo molecular:

$$m = \chi_m * H = C_m * (H + \lambda M) / T \quad (\text{II.10.6})$$

$$M = \chi_M * H = C_M * (H + \lambda m) / T \quad (\text{II.10.7})$$

onde χ_m e C_m são as susceptibilidades e a constante de Curie relacionadas a região II e χ_M e C_M a região I e λ é a constante de interação de $-\lambda \mathbf{m} \cdot \mathbf{M}$

Na RFM \mathbf{m} permanece na direção do campo estático aplicado, por causa de sua relaxação rápida, enquanto \mathbf{M} precessiona na condição de ressonância. Desta forma, \mathbf{M} recebe um torque adicional $\mathbf{M} \times \lambda \mathbf{m}$ de \mathbf{m} e H_r se desvia do valor H_0 . A equação para RFM é escrita como

$$\omega/\gamma = H_r + \lambda m \quad (\text{II.10.8})$$

onde ω é a frequência angular da microonda e γ é o fator giromagnético. A equação II.10.8 é reescrita como uma expressão para χ_m em H_r :

$$\chi_m^{-1} \propto \lambda H_r / (H_0 - H_r) \propto (T - \theta_c) / C \quad (\text{II.10.9})$$

mostrando que se as equações (II.10.6) e (II.10.7) são relevantes, o valor experimental de $H_r / (H_0 - H_r)$ obedece a lei de Curie-Weiss. Da equação II.10.9 nota-se que a temperatura de Curie que será encontrada é aquela correspondente ao limite amorfo (II).

A variação térmica da largura de linha de ressonância (ΔH_{pp}) é dada pela equação II.10.10 e foi proposta para partículas de magnetita superparamagnéticas dispersas em uma matriz não magnética para temperaturas de 100K a 290K [79]:

$$\Delta H_{pp} = \Delta H_{pp}^0 \cdot \tanh(\Delta E / 2k_B T) \quad (\text{II.10.10})$$

onde $\Delta H_{pp}^0 = 5g\beta S n / D^3$ e $\Delta E = KV$ é principalmente associada a altura da barreira de energia magnética onde K é a constante de anisotropia magnética e V é o volume da partícula. A descrição do pré-fator na equação II.10.10 inclui o fator g (g), o magnéton de Bohr (β), o spin associado com cada centro magnético dentro da nanopartícula (S), o número de centros magnéticos por partícula (n) e a distância partícula-partícula na matriz. Esse modelo foi aplicado a larguras de linha obtidos por estudos de RPE em abdomens de abelhas *Apis mellifera* [80], formigas *Solenopsis sp.* [30] e *Pachycondyla marginata* [81].

Nagata e Ishihara apresentaram uma relação para H_r e ΔH_{pp} em nanopartículas superparamagnéticas de uma ferrita Mn-Zn dispersa em querosene sólido baseada na distribuição dos campos desmagnetizantes produzidos por partículas randomicamente orientadas [82]. O deslocamento da linha em relação a H_r em altas temperaturas (H_0), $\delta H_r = H_0 - H_r$ e a largura de linha ΔH_{pp} são relacionadas por $\delta H_r \propto (\Delta H_{pp})^n$ com $n=3$ para partículas randomicamente orientadas, com uma distribuição estatística de tamanhos e formas e $n=2$ para partículas parcialmente orientadas.

Capítulo III

Material e métodos

III.1 Preparação de amostras

Todos os cupins utilizados neste trabalho são originários de uma mesma coleta realizada em fevereiro de 2004. Os cupins operários *Neocapritermes opacus* foram coletados na mata de Santa Genebra, Campinas, São Paulo. Estes foram submetidos a uma dieta de celulose, em laboratório, visando eliminar de seu aparelho digestivo material magnético ingerido para facilitar a identificação e caracterização de material magnético biomineralizado, se presente. A dieta foi feita até o momento em que todos os indivíduos morreram. Eles foram numerados de acordo com o dia da morte, ou seja, dia 1 para insetos que morreram no primeiro dia de dieta e assim sucessivamente. Foi denominado dia 0 os indivíduos que morreram no dia da coleta, sem serem submetidos a dieta.

Logo após a morte os cupins foram colocados em solução fixadora de glutaraldeído 2,5%. O glutaraldeído é usado para a preservação, fixação das estruturas morfológicas das células e tecidos, procedimento comum para microscopia eletrônica [83]. A profundidade de penetração é de 2-3 mm/hora [84]. Após uma semana, os cupins foram lavados duas vezes em tampão cacodilato de sódio 0,1 M, pH 7,4, trocando-se a solução a cada 15 minutos, permanecendo neste tampão até o momento de serem medidas.

A extração de hemolinfa foi realizada adaptando o procedimento utilizado para o mosquito *Aedes aegypti* [85]. Foi feita uma pequena incisão no último segmento do abdômen de cupins vivos. Eles foram postos em tubos de microcentrífuga, de 2 em 2, com um furo em sua base. Este tubo foi colocado em um outro maior com aproximadamente 0,1 mL de anticoagulante EDTA 0,01 M e centrifugado por 2 minutos, à velocidade de 13700 RPM. A solução extraída foi guardada no congelador e os cupins sem hemolinfa na geladeira, em tampão cacodilato.

Antes das medidas as amostras são postas na estufa por 20 minutos e transferidas para um porta amostra dependendo da técnica física que será utilizada. Para RFM um indivíduo é fixado com um pouco de graxa de vácuo em um porta amostra de teflon e colocado em um tubo de quartzo orientado paralelamente (PAR), fig III.1.1a, ou perpendicularmente (PER) ao campo magnético aplicado (fig. III.1.1b). Para medidas no

SQUID o cupim é colocado em um canudo de plástico de aproximadamente 20 cm de comprimento, com orientação, PAR ou PER, envoltos numa fita kapton.

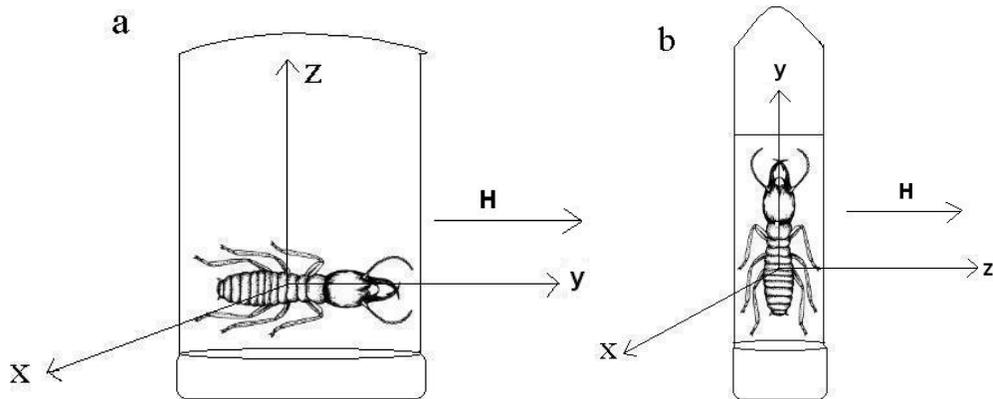


Fig III.1.1 – Orientações dos cupins em relação ao campo magnético (a) paralela ao eixo longo do corpo (y) e (b) perpendicular ao eixo longo do corpo.

III.2 Magnetometria SQUID

As curvas ZFC/FC e histereses foram obtidas com um magnetômetro MPMS (Magnetic Property Measurement System, Quantum Design, método de detecção RF).

Para as curvas de ZFC/FC a amostra é posta na orientação desejada (PER ou PAR) e a seqüência consiste em congelar a amostra, partindo de 300K até 5K, sem a aplicação de um campo. A 5K um campo de 100 ou 500 Oe é aplicado e a magnetização é medida até a temperatura de 320K (ZFC). Para a medida de FC, mantém-se o campo aplicado congelando a amostra de 320K a 5K. A magnetização é medida de 5K a 320K. As amostras medidas estão mostradas na tabela III.2.I. O tempo de espera para estabilização do campo é de 480 s, enquanto o de estabilização de temperatura é de 1s. Para cada medida são feitas 3 varreduras, com 32 pontos.

A primeira informação que se pode obter dos resultados é a temperatura dos picos e a temperatura onde as curvas ZFC e a FC se separam. Usualmente estes são associados a temperaturas de bloqueio.

As curvas de magnetização remanente induzida foram obtidas pela subtração da curva ZFC da FC [86]. O negativo da derivada desta curva mostra a distribuição das temperaturas de bloqueio da amostra [87]. Distribuições lognormal (II.7) foram utilizadas

para ajustar as curvas, tendo como parâmetros de ajuste a temperatura de bloqueio, o desvio padrão σ e as constantes de normalização que estão relacionadas a frações das componentes bloqueadas. Foram necessárias três distribuições para ajustar as curvas obtidas, utilizando o programa Origin. Das temperaturas obtidas é possível estimar os diâmetros das partículas correspondentes às temperaturas encontradas a partir da equação (II.2):

$$KV = 25k T_B \quad (III.2.1)$$

onde K é a constante de anisotropia magnetocristalina e k é a constante de Boltzman. Considerando as partículas esféricas, obtém-se os diâmetros.

A curva de ZFC foi considerada proporcional a curva de susceptibilidade inicial da amostra, ou seja,

$$\chi_i = M/H \quad (III.2.2)$$

A expressão III.2.2 só é válida para campos pequenos. Isso equivale à região em que a magnetização é linear na curva de histerese, condição atendida para 100 Oe e 500 Oe.

Somente o ramo superior das curvas de histerese foi medido reduzindo o tempo de utilização do equipamento e o consumo de hélio. O procedimento consistiu em colocar um campo de 25000 Oe variando-o até -25000 Oe. 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 requerido [88], com um tempo de 60 s para estabilização do campo e três varreduras. A tabela III.2.I resume as medidas de magnetometria e RFM para cada amostra.

amostras	ZFC/FC				Histereses (5-300K)		RFM (5-300K)	
	PER		PAR		PER	PAR	Congelando	
	100 Oe	500 Oe	100 Oe	500 Oe			Com H = 3000 Oe	Sem H
Dia 0	X*	X*	X	X	X*	X	X	X
Dia 1	X	X	X	X	X (exceto 5 K)	X	-	X (300K)
Dia2	X*	X*	-	-	X* (300K)	-	-	X (300K)
Dia 3	X*	X*	X*	X*	X* (exceto 10K)	X* (exceto 10K)	X	X
Dia 4	-	X	-	-	X (300K)	-	-	-
Dia 0 sem hemolinfa	X*	X*	X*	X*	X* (exceto 10 e 30K)	-	X	X
Dia 1 sem hemolinfa	X*	X*	X*	X*	X*	X* (50,150,300K)	X	-

Tabela III.2.1 – Medidas realizadas com todas as amostras. (*) Representa indivíduos que não foram medidos por ambas técnicas.

As curvas de histereses medidas foram ajustadas com a soma de duas componentes: duas sigmóides Boltzman ou uma sigmóide mais uma Langevin. A sigmóide Boltzmann é dada por

$$J_s / (1 + \exp((H-H_c)/\Delta'H)) \quad (III.2.3)$$

onde os parâmetros ajustados são a magnetização de saturação da amostra, J_s , o campo coercivo, H_c , $\Delta'H$, relacionado à inclinação da curva em relação a H_c . Este parâmetro, juntamente com H_c , indica se o material é magneticamente duro (maior H_c e $\Delta'H$) ou macio (menor H_c e $\Delta'H$). A curva de Langevin para materiais superparamagnéticos é dada por

$$J_s * (\coth(\mu H/kT)) - (k_B T / \mu H) \quad (III.2.4)$$

onde:

$$\mu = M_s \langle V \rangle \quad (\text{III.2.5})$$

onde M_s é a magnetização de saturação do material e $\langle V \rangle$ é o volume médio da partícula.

III.3 RFM

Um espectrômetro banda-X, modelo ESP 300E (Bruker), foi utilizado para a obtenção dos espectros. Para medidas de variação térmica utilizou-se um criostato de fluxo de hélio líquido ESR 900 (Oxford) com um controlador de temperatura ICT4 (Oxford). As temperaturas foram medidas com um termopar AuFe versus Cromel localizado abaixo da amostra. Os seguintes parâmetros foram utilizados: potência de microondas de 4 mW, amplitude de modulação de 2,02 G, frequência de modulação de 100 KHz, ganho de $2 \cdot 10^4$, constante de tempo de 40,96 ms, tempo de conversão de 40,96 ms e de varredura 41,902s.

As medidas de RFM estão mostradas na tabela III.3.I. A 300K foi feita uma variação de altura com o objetivo de obter o espectro com a maior intensidade pico a pico. Encontrada a altura, foi feita uma variação térmica de 5K a 280K, depois de congelar todas as amostras, com ou sem um campo aplicado de 3000 Oe, exceto para a amostra dia 1 sem hemolinfa, cujas medidas restringiram-se ao congelamento com este campo.

A detecção de um sinal de RFM é feita com um campo de modulação somado ao campo uniforme H na frequência de modulação, usualmente 100 kHz. Se houver um sinal o campo de modulação varre rapidamente parte do sinal e as microondas refletidas da cavidade são moduladas na mesma frequência. Um detector síncrono é utilizado obtendo-se em geral a derivada da absorção, podendo também ser gerada a segunda derivada.

A segunda integral da derivada da absorção (área da absorção) S foi calculada utilizando-se o programa winepr e seus valores foram normalizados em relação ao dia 0, com e sem hemolinfa, para temperaturas fixas em função dos dias de dieta, ou normalizadas para a maior área em função da temperatura para cada dia de dieta.

Os parâmetros e sua dependência com a temperatura são analisados a partir do espectro experimental usando o programa Origin: H_r é o campo de ressonância, obtido no ponto em que a absorção é máxima, ΔH_{pp} é a largura de linha pico a pico, obtida da

subtração entre o valor do campo no máximo e mínimo do espectro, o fator g efetivo, obtido de $g_{ef} = hv/\beta H_r$, onde h é a constante de Planck e β é o magneton de Bohr. A razão de assimetria, A_w , é obtida do espectro de absorção. $A_w = \Delta H_{CB}/\Delta H_{CA}$ onde ΔH_{CB} e ΔH_{CA} são obtidas pela diferença em campo entre as posições de metade da intensidade máxima, $y_{m\acute{a}x}/2$, a campo baixo e alto, respectivamente (fig II.10.1).

A região linear da variação térmica de H_r é ajustada de acordo com a eq. II.10.7 cujos parâmetros estão relacionados a constantes de anisotropia maciça e de superfície e também ao inverso do diâmetro. A variação térmica da largura de linha é ajustada com a equação (II.10.10), proposta para a componente de campos altos (HF) de partículas superparamagnéticas dispersas em uma matriz não magnética.

Capítulo IV

Resultados e discussão

IV.1 – Curvas ZFC/FC

As medidas ZFC-FC foram realizadas com amostras de cupim *Neocapritermes opacus* submetidos à dieta de celulose, com ou sem hemolinfa. A dieta tem como objetivo eliminar todo material magnético ingerido acumulado no abdômen.

Foram aplicados campos de 100 Oe e 500 Oe nas orientações paralela (PAR) e perpendicular (PER). A forma geral das curvas é aproximadamente a mesma para todas as condições, ou seja, as curvas ZFC/FC se separam a temperaturas em torno de 300K e possuem uma mudança de comportamento em temperaturas inferiores a 50K, como mostrado na fig. IV.1.1.

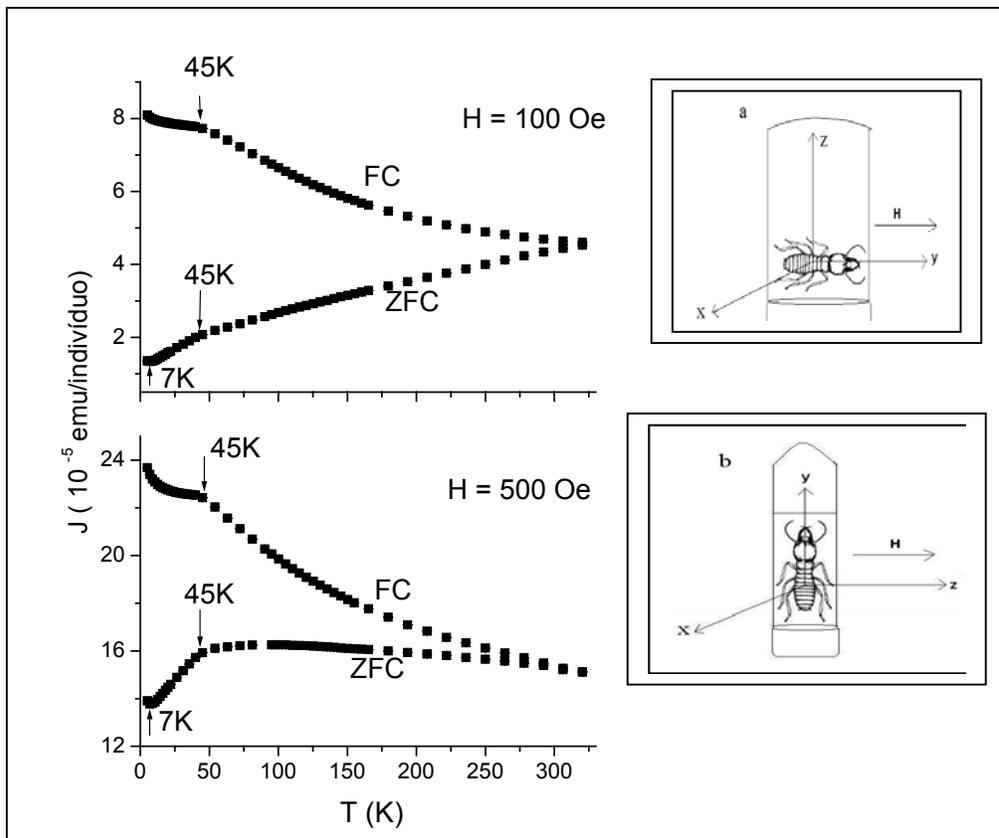


Fig. IV.1.1 – Curvas ZFC/FC da amostra dia 0 com $H = 500$ Oe. Na inserção as duas orientações, PAR (a) e PER (b).

Observa-se uma mudança de comportamento da curva ZFC em torno de 45 K, a partir da qual a magnetização começa a decrescer mais fortemente com o decréscimo da temperatura, até um mínimo em $T = 6-12\text{K}$. De 54K até a temperatura ambiente (TA) observa-se comportamentos distintos para as diferentes amostras, que dependem basicamente do campo aplicado. Para campos de 100 Oe, as amostras dias 0 e 1, com e sem hemolinfa, nas duas orientações, e dia 3 PAR exibem um aumento da magnetização quando a temperatura aumenta (Fig IV.1.2a). Já para as amostras dia 3 PER, ainda com o campo de 100 Oe, dias 0, 1, 3, 4 e, 0 e 1 sem hemolinfa, nas duas orientações em um campo de 500 Oe, na mesma faixa de temperatura observa-se uma linha larga, sem um pico bem definido (Fig IV.1.2b).

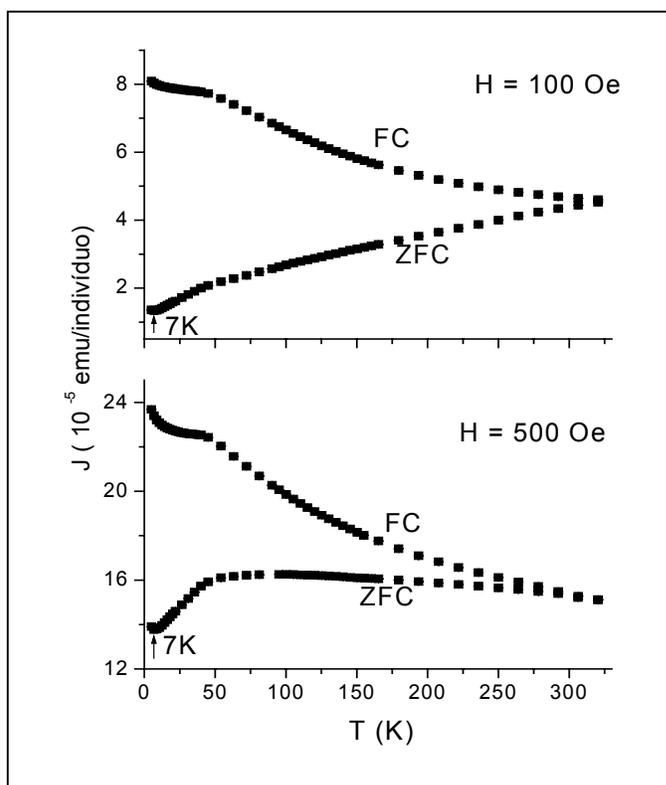


Fig. IV.1.2 – Curvas ZFC/FC da amostra dia 1 sem hemolinfa sob dois campos distintos: 100 Oe e 500 Oe mostrando o mínimo da magnetização na curva ZFC.

Na literatura os picos e a temperatura de separação são associados a temperaturas de bloqueio (T_B) [61]. No caso das curvas obtidas para estas amostras de cupim não há picos e a temperatura de separação está em torno de 300K. A ausência dos picos não permite uma

estimativa direta da temperatura de bloqueio. O pico largo de T_B , presente em amostras medidas a 500 Oe e a completa ausência de pico em amostras medidas a 100 Oe não permitem verificar diretamente das curvas se há alguma mudança de T_B relacionada ao aumento do campo ou a dieta.

Na FC quando a temperatura decresce nota-se uma mudança de comportamento da curva a partir de 40K que independe dos dias de dieta, da extração da hemolinfa, da orientação e do campo aplicado. Acima de 40K observa-se um decréscimo da magnetização com o aumento da temperatura, para todas as amostras. Esse é o comportamento esperado já que os domínios magnéticos foram congelados orientados paralelamente ao campo magnético aplicado.

Um comportamento similar foi observado na curva ZFC de goetita hidratada, obtida a partir da síntese de precursores de Fe^{3+} (GONOSA) [89]. Os valores quase constantes de J na curva de FC abaixo de 40 K parecem indicar uma transição de vidro de spin, como observada para ligas de Cu-Co [90]. Esta transição foi associada à presença de impurezas.

Da subtração das curvas FC e ZFC obtêm-se o decaimento da remanência induzida (RI) em função da temperatura (fig. IV.1.3). Nota-se um decréscimo de até duas ordens de grandeza de RI.

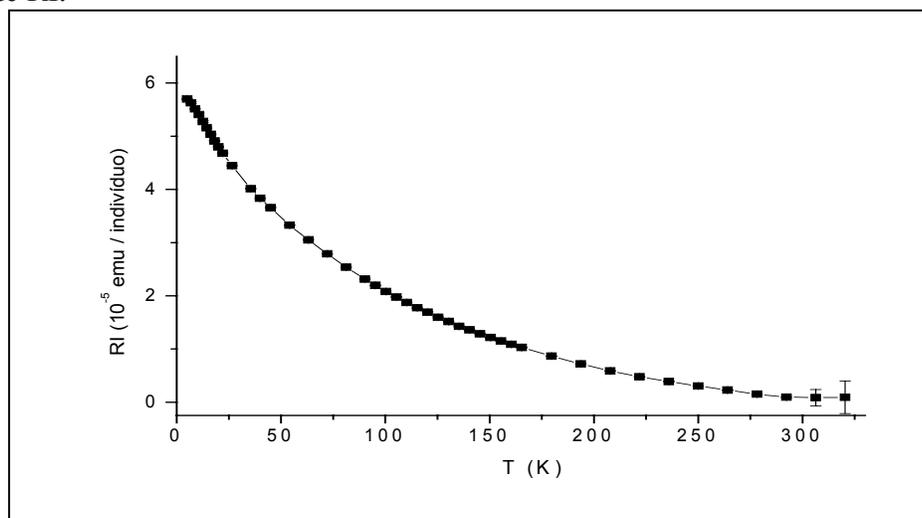


Fig. IV.1.3 – Decaimento da remanência induzida (RI) obtida pela subtração da curva FC e ZFC. Amostra dia 3 orientação PAR com campo de 500 Oe.

As distribuições de temperaturas de bloqueio foram obtidas derivando as curvas de remanência induzida, e são mostradas na fig. IV.1.4.

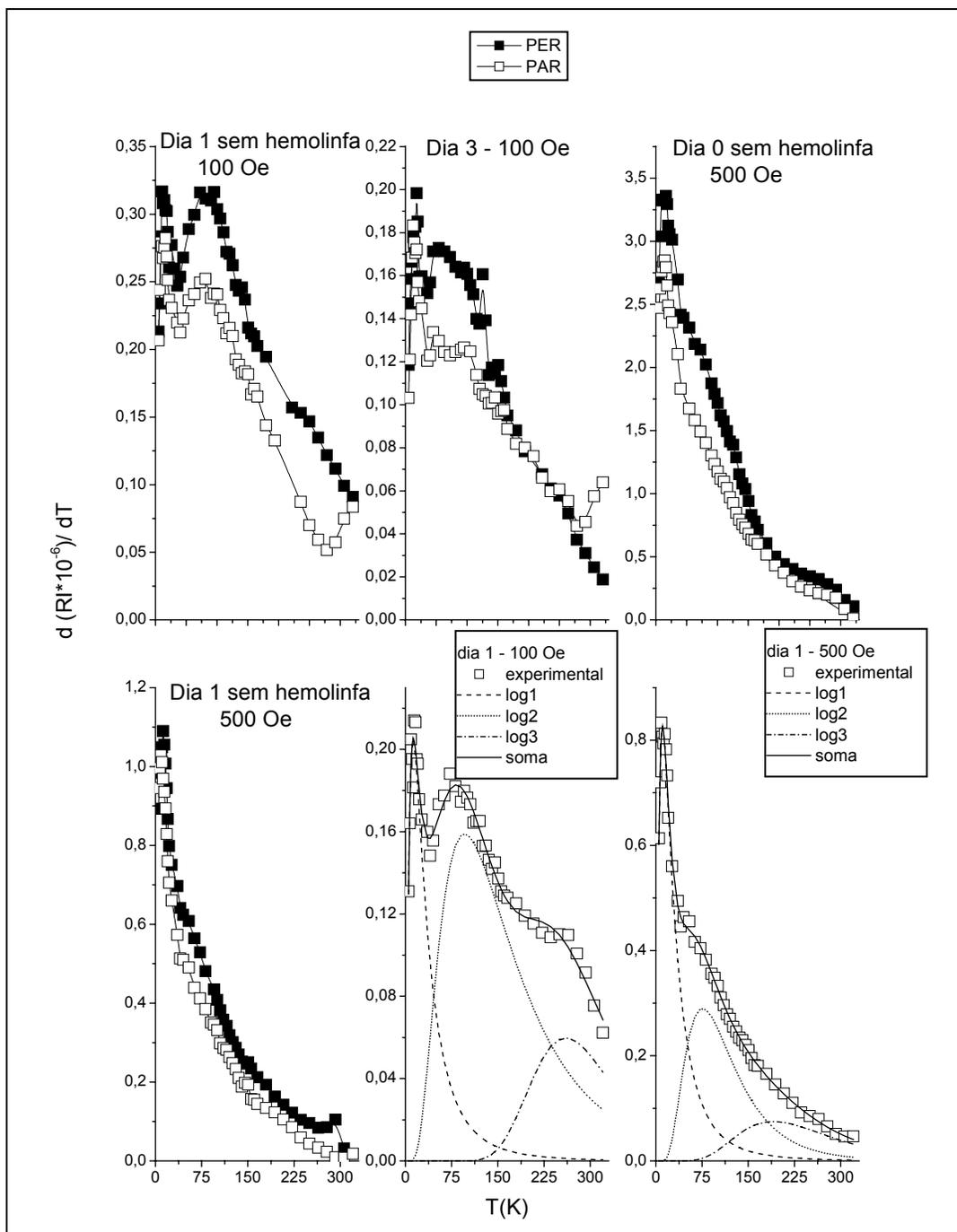


Fig. IV.1.4 – Distribuições de temperatura de bloqueio obtidas a partir da derivada da subtração FC – ZFC nas orientações PER e PAR. Ajuste da amostra dia 1 PAR, mostrando as três componentes para campos de 100 Oe e 500 Oe.

As três regiões de T_B encontradas caracterizam a presença de partículas superparamagnéticas pequenas e aglomerados. As curvas de distribuição de T_B obtidas se diferenciam na forma quando se varia o campo de 100 Oe para 500 Oe. A 100 Oe, as curvas em geral, possuem três picos bem resolvidos na distribuição enquanto a 500 Oe a forma da curva é mais suave, com um pico bem definido a baixas temperaturas (em torno de 20-30K), um pico largo em torno de 100-150K e um ombro a altas temperaturas.

Algumas medidas foram realizadas com o equipamento fora das condições ideais. Neste caso, somente aquelas medidas em condições experimentais adequadas foram consideradas. Nas amostras dia 3 e dia 1 sem hemolinfa em orientação PAR a 100 Oe, cujas medidas para ambas orientações são comparáveis, observa-se uma diferença de comportamento a altas temperaturas (acima de 280K) (fig IV.1.4), sugerindo uma orientação do material magnético.

As curvas de distribuição de T_B foram ajustadas com somas de distribuições lognormal (II.7.2), sendo obtidas as frações de partículas relacionadas a cada temperatura de bloqueio. Os parâmetros do ajuste, T_B , σ e frações percentuais são mostrados na tabela IV.1.I para as duas orientações.

100 Oe								
Amostras	T_{Bmin} (K)	σ_{min}	$f_{min}(\%)$	D_{min} (nm)	T_{Bint} (K)	σ_{int}	$f_{int}(\%)$	D_{int} (nm)
Dia0	20±2	0,74±0,04	8±2	18±6	233±26	0,97±0,09	89±1	40±14
Dia0(*)	18±2	0,81±0,05	12±1	18±6	196±13	0,83±0,06	84±1	38±8
Dia1	29±11	0,8±0,2	23±8	20±26	109±50	0,5±0,2	56±26	32±24
Dia1(*)	31±6	0,95±0,07	20±3	20±14	142±10	0,63±0,06	59±4	34±8
Dia3	50±20	1,1±0,1	37±8	24±32	141±6	0,61±0,06	60±6	34±4
Dia3(*)	24±3	0,81±0,06	15±2	20±8	185±8	0,83±0,06	83±1	38±6
Dia0sh	79±47	0,4±0,2	6±24	28±56	152±69	0,4±0,4	23±28	36±52
Dia0sh(*)	40±8	1,05±0,07	24±4	22±14	160±6	0,69±0,04	71±2	36±4
Dia1sh	38±6	1,03±0,06	23±3	22±12	128±8	0,57±0,04	53±4	34±6
Dia1sh(*)	32±4	1,02±0,06	24±2	20±8	150±2	0,67±0,02	74±1	38±2

100 Oe				
Amostras	T _{Bmax} (K)	σ _{máx}	f _{máx} (%)	D _{max} (nm)
Dia0	266±5	0,08±0,02	3±1	42±2
Dia0(*)	313±20	0,05±0,07	1±1	44±10
Dia1	205±39	0,3±0,3	21±43	38±24
Dia1(*)	278±9	0,26±0,04	21±5	44±4
Dia3	245±12	0,10±0,06	3±2	42±6
Dia3(*)	317±9	0,03±0,04	2±2	44±4
Dia0sh	220±196	1,6±0,2	71±13	40±116
Dia0sh(*)	251±6	0,17±0,04	5±2	42±2
Dia1sh	286±11	0,33±0,06	24±6	44±6
Dia1sh(*)	317±7	0,04±0,02	2±1	44±4

500 Oe								
Amostras	T _{Bmin} (K)	σ _{min}	f _{min} (%)	D _{min} (nm)	T _{Bint} (K)	σ _{int}	f _{int} (%)	D _{int} (nm)
Dia0(*)	20±1	0,82±0,03	29±1	18±2	105±2	0,60±0,02	70±1	32±2
Dia1(*)	27±2	0,96±0,03	41±2	20±4	100±0	0,53±0,03	40±2	30±0
Dia3	27±4	0,91±0,05	34±3	20±10	97±2	0,64±0,03	62±2	30±2
Dia3(*)	31±2	0,92±0,03	39±5	20±4	114±10	0,55±0,07	53±2	32±10
Dia0sh	69±7	1,30±0,04	78±1	28±10	106±3	0,45±0,03	21±3	32±2
Dia0sh(*)	64±8	1,33±0,05	80±2	26±10	111±7	0,48±0,07	19±4	32±6
Dia1sh	27±5	1,01±0,08	42±4	20±12	116±5	0,68±0,05	56±4	32±4
Dia1sh(*)	29±3	1,12±0,04	43±2	20±6	109±2	0,58±0,03	55±2	32±2

500 Oe				
Amostras	T_{Bmax} (K)	$\sigma_{m\acute{a}x}$	$f_{m\acute{a}x}(\%)$	D_{max} (nm)
Dia0(*)	313±20	0,05±0,07	1±1	44±10
Dia1(*)	224±10	0,40±0,05	19±2	40±6
Dia3	249±13	0,21±0,07	5±2	42±8
Dia3(*)	214±9	0,23±0,07	8±5	40±6
Dia0sh	263±12	0,07±0,05	1±1	42±6
Dia0sh(*)	182±18	0,1±0,1	1±1	38±12
Dia1sh	286±0	0,01±0,01	2±1	44±0
Dia1sh(*)	201±7	0,10±0,04	2±1	38±4

Tabela IV.1.I – Parâmetros obtidos dos ajustes de dRI/dT para todas as amostras em $H = 100$ Oe e 500 Oe, nas orientações PER e PAR (*). Os subíndices mín, int e max referem-se às faixas de temperatura de bloqueio entre : $T_{Bmín}$ para valores entre 11 e 80K, T_{Bint} para valores entre 100 e 200K e $T_{Bm\acute{a}x}$ para valores entre 200 e 300K. Os dados em negrito indicam que as curvas experimentais têm menos pontos devido às condições do equipamento.

A soma das frações relativas $T_{Bmín}$ e T_{Bint} são as mesmas a 100 Oe e a 500 Oe, indicando que $T_{Bm\acute{a}x}$ também se conserva.

Uma análise das T_{Bs} encontradas em relação aos campos medidos revelam que as temperaturas obtidas diminuem com o aumento do campo, exceto $T_{Bmín}$ da amostra dia 0 sem hemolinfa (tabela IV.1.I). Uma redução de T_B com o aumento do campo é esperada para sistemas superparamagnéticos. No entanto, foi observado para amostras de ferritina de baço de cavalo [92] e para amostras de ferrofluido de magnetita com diâmetro de 5 nm [91], o aumento de T_B com o aumento do campo magnético aplicado. Para ferritina o aumento de T_B foi associado a relaxação mais rápida deste sistema em campo nulo do que em campos finitos, até um valor de 3000 Oe, quando T_B passa a diminuir com o aumento do campo magnético aplicado. O aumento de T_B foi associado à interação dipolo-dipolo entre partículas do ferrofluido com anisotropia randômica [91].

Medidas de ZFC/FC de ferritina de baço de cavalo indicam T_B entre 11 K a 13 K [92,93], para campos de 100 Oe e 500 Oe chegando mesmo a 20 K para partículas maiores

na amostra, para um campo de 50 Oe [50]. Para a amostra dia 0 sem hemolinfa, o pico de $T_{B\text{mín}}$ não desaparece, mas se desloca, em relação a amostra dia 0 com hemolinfa, para aproximadamente 40K a 100 Oe e 67 ± 8 K a 500 Oe. Para a amostra dia 1 sem hemolinfa $T_{B\text{mín}} = 35\pm 5$ a 100 Oe e 28 ± 4 a 500 Oe, semelhantes às da amostra dia 1 com hemolinfa. Não é possível confirmar a extração da hemolinfa a partir dos dados encontrados, mas sugerem que a contribuição da ferritina não é importante.

As T_{BS} são maiores na orientação PAR com exceção de $T_{B\text{máx}}$ a 500 Oe. A diferença nas formas das curvas de acordo com a orientação observada nas amostras a 100 Oe (dia 3 e 1 sem hemolinfa) está refletida neste deslocamento de T_B , principalmente $T_{B\text{int}}$ e $T_{B\text{máx}}$, para valores maiores (Fig IV.1.5). Considerando as medidas que possuem a maior quantidade de pontos na figura e os parâmetros obtidos das curvas com os melhores ajustes, $T_{B\text{mín}}$ aumenta com a dieta, tendendo a uma estabilização, enquanto $T_{B\text{int}}$ e $T_{B\text{máx}}$ diminui com a dieta tendendo a estabilização.

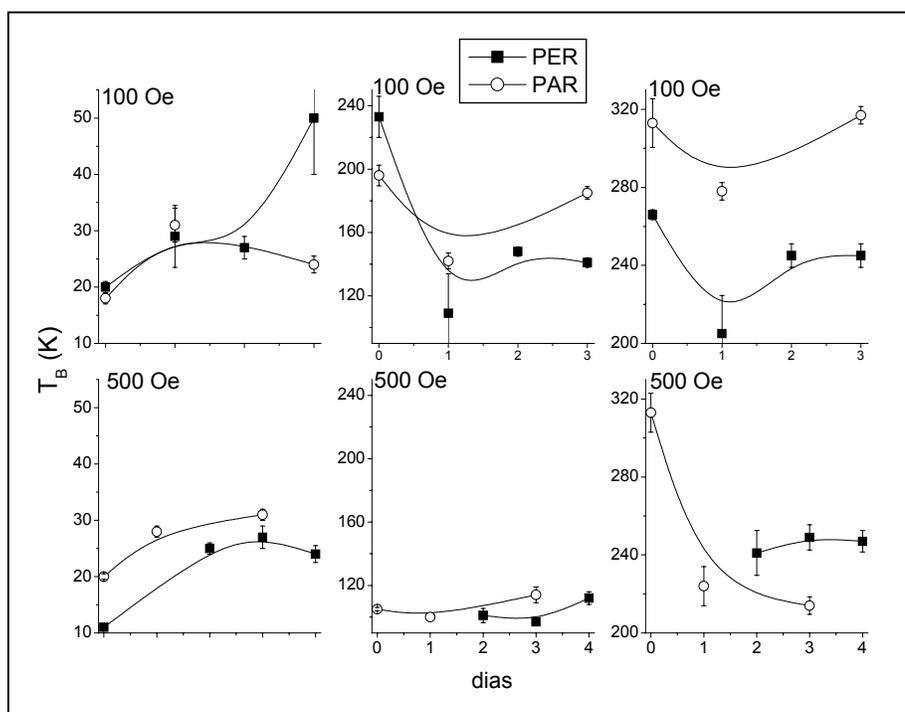


Fig IV.1.5 – Temperaturas de bloqueio em função dos dias de dieta. $T_{B\text{mín}}$ (a1), $T_{B\text{int}}$ (a2) e $T_{B\text{máx}}$ (a3) a 100 Oe ; $T_{B\text{mín}}$ (b1), $T_{B\text{int}}$ (b2) e $T_{B\text{máx}}$ (b3) a 500 Oe.

Para calcular os volumes críticos associados as T_{BS} da tabela IV.1.I, considerou-se a equação $KV = 25kT_B$ (II.2), o valor obtido para ferrofluido de magnetita [91], $K = 2,3 \cdot 10^4$

erg/cm³. Os valores obtidos para os diâmetros, considerando partículas esféricas, estão também indicados na tabela IV.1.I e ficam entre 12-20 nm, 26-38 nm e entre 40-46 nm. Os diâmetros mínimos estão em boa concordância com os resultados estimados usando RFM (D = 18 nm), para indivíduos não submetidos à dieta [94]. Os diâmetros independem dos dias de dieta dentro do erro experimental.

Foram obtidos os gráficos do inverso da susceptibilidade inicial ($1/\chi_i$) em função da temperatura considerando a aproximação, $\chi_i = M_{ZFC}/H$. (fig. IV.1.6 e fig IV.1.7). Para todas as amostras, os gráficos mostram um pico na região de baixas temperaturas, entre 5 e 14K. Para temperaturas acima de 50K existe uma região linear que obedece a uma lei do tipo Curie-Weiss [95]. Do ajuste linear, obtém-se a temperatura de Curie-Weiss, θ_p . A estimativa da temperatura de ordenamento reflete a força de interação entre as partículas, enquanto o sinal dela indica o tipo de interação (ferro ou antiferromagnética). Para campos de 100 Oe somente dia 1 PER foi ajustado, já que para outras medidas $1/\chi_i$ decresce com o aumento da temperatura (Fig. IV.1.6). Dia 3 PER também não foi ajustada já que o comportamento da curva a temperaturas acima do pico é não linear.

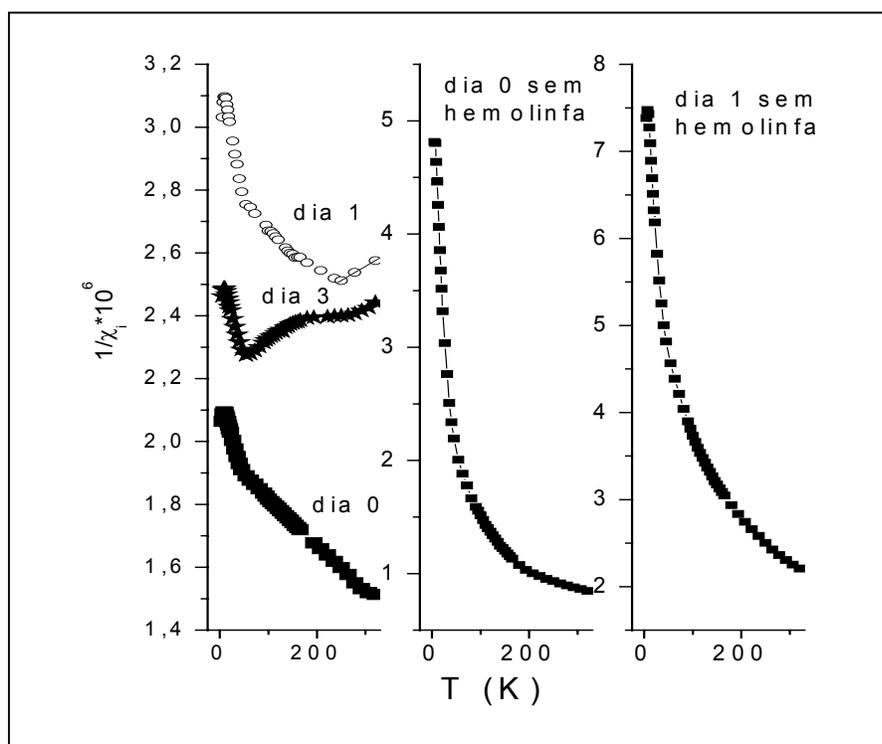


Fig. IV.1.6 - Variação térmica de $1/\chi_i$ com indivíduos orientados perpendicularmente a um campo de 100 Oe.

A 500 Oe todas as amostras foram ajustadas em intervalos de temperatura em que as curvas eram lineares. Esses intervalos diferem de acordo com a amostra e a orientação (Fig. IV.1.7). As temperaturas a partir da qual os dados foram ajustados na orientação PER e PAR são, respectivamente: dia 0 – 193K e 165K, dia 1 – 105K e 281K, dia 2 – 250K, dia 3 – 80K e 54K, dia 4 – 278K, dia 0 sem hemolinfa – 180K nas duas orientações e dia 1 sem hemolinfa – 165K e 150K.

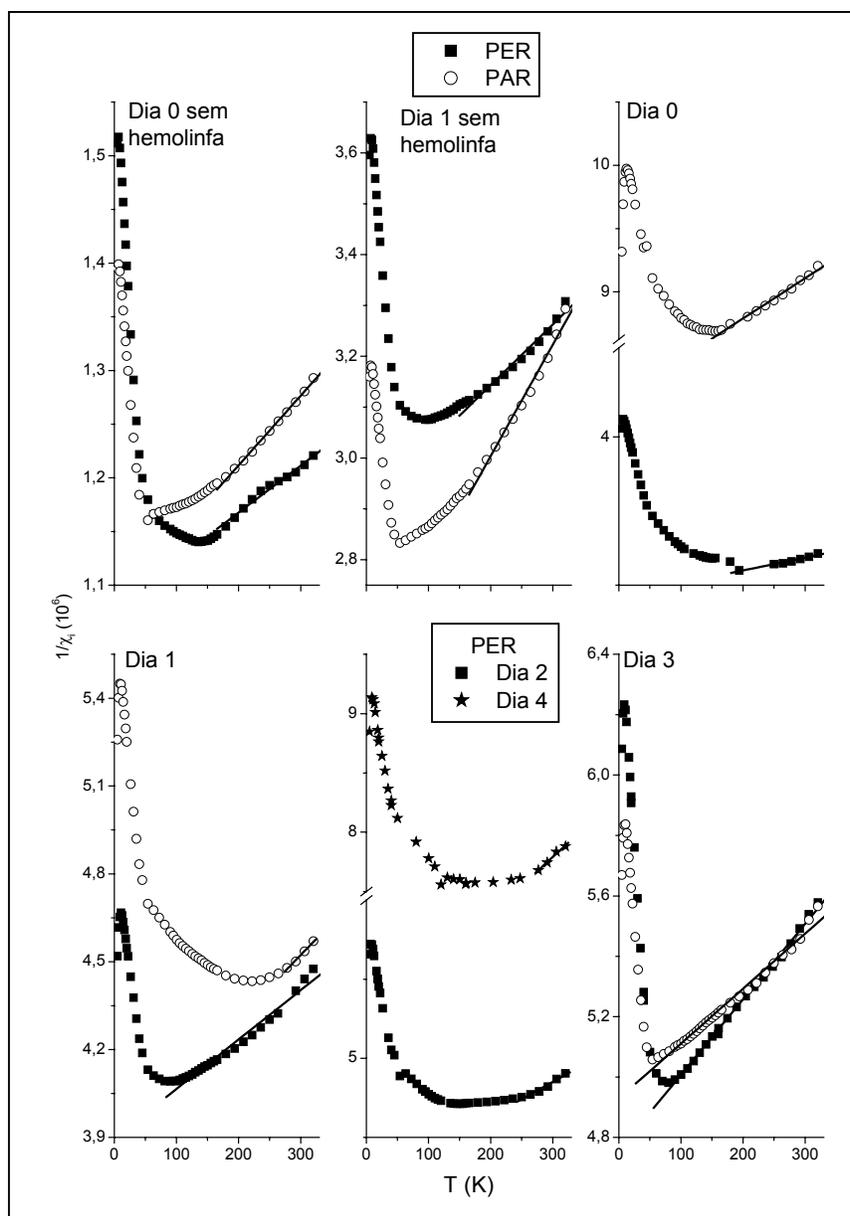


Fig. IV.1.7 – Ajustes lineares da variação térmica de $1/\chi_i$ de todas as amostras orientadas PER e PAR em um campo de 500 Oe.

No entanto, as temperaturas de ordenamento encontradas são extremamente baixas (entre -1666 ± 33 e -3403 ± 288 K), indicando que este tipo de ajuste não é adequado para nossas amostras, já que a contribuição à susceptibilidade não é somente ferromagnética, mas também paramagnética e diamagnética.

IV.2 – Curvas de histereses

As curvas de histerese foram obtidas a temperaturas de 5K, 10K, 30K, 50K, 70K, 100K, 150K e 300K. Foram escolhidas por diferentes razões. A 300 K é importante por ser a temperatura onde o animal vive. Entre 70K e 150 K abrange a faixa da transição de Verwey da magnetita entre 100-120K [57]. Abaixo de 50K por ser a faixa onde foi observada uma mudança de comportamento nas curvas ZFC (IV.1), sendo importante para caracterizar o material.

Todas as curvas de histerese possuem uma componente linear, predominantemente paramagnética em campos altos ($H > 5$ kOe). Essa contribuição torna-se mais evidente à medida que a temperatura diminui, com o aumento da susceptibilidade aparente, χ_{ap} . A 5 e 10K a forma da curva a campos altos deixa de ser linear (Fig IV.2.1).

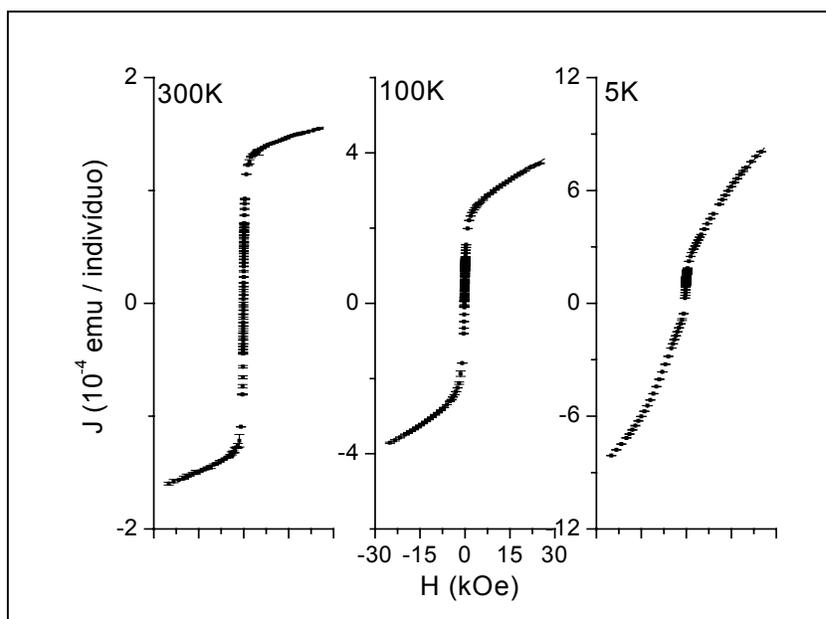


Fig IV.2.1 – Ramo superior das curvas de histerese obtidas a $T = 5$ K, 100K e 300K para amostras de cupim dia 3 orientado perpendicularmente ao campo.

Essa componente é subtraída usando a equação

$$J_{\text{Total}} = J_{\text{ferro}} + \chi_{\text{ap}} * H \quad (\text{IV.2.1})$$

Para campos altos, $H > 5000 \text{ Oe}$, $J = J_s + \chi_{\text{ap}} * H$ e do ajuste linear obtém-se a magnetização de saturação, J_s , e a susceptibilidade aparente para- e/ou diamagnética, χ_{ap} . Na tabela IV.2.I estão mostrados os valores encontrados para χ_{ap} .

T (K)	χ_{ap}		
	Dia 0	Dia 1	Dia 3
5	(1,3±0,1)E-08	(2,87±0,05)E-08	(1,8±0,1)E-08
10	(1,37±0,01)E-08	(2,24±0,02)E-08	-
30	(6,82±0,01)E-09	(1,26±0,02)E-08	-
50	(5,40±0,07)E-09	(1,04±0,01)E-08	(6,6±0,1)E-09
70	(4,13±0,06)E-09	(8,1±0,4)E-09	(4,97±0,09)E-09
100	(3,09±0,04)E-09	(6,10±0,02)E-09	(3,0±0,1)E-09
150	(1,77±0,03)E-09	(4,15±0,02)E-09	(1,5±0,1)E-09
300	(5,3±0,2)E-10	(1,28±0,03)E-09	(5,9±0,3)E-10

Tabela IV.2.I – Valores das susceptibilidades paramagnéticas para amostras submetidas a dieta medidas em orientação PAR, subtraídas do ramo positivo da curva de histerese.

A fig. IV.2.2 mostra as curvas da susceptibilidade aparente χ_{ap} em função da temperatura. Considerando a contribuição para- e diamagnética, as curvas foram ajustadas com a equação $\chi_{\text{ap}} = C/T + \chi_{\text{dia}}$ na faixa de temperaturas onde a linearidade com o inverso da temperatura foi observada: de 50 K a 300 K para as amostras com dieta e com hemolinfa e de 100K a 300K para as amostras sem hemolinfa. A amostra dia 0 PER só possui contribuição paramagnética. Os valores encontrados para χ_{dia} e a constante C para a orientação PER são mostrados na fig IV.2.2.



Fig IV.2.2 – Variação de χ com o inverso da temperatura das amostras dia 0 (a), dia 1 (b), dia 3 (c), dia 0 sem hemolinfa (d) e dia 1 sem hemolinfa (e) medidas PER ao campo, onde C é a constante de Curie e χ_{dia} é a susceptibilidade diamagnética.

Após a subtração da componente linear obtém-se uma curva típica de materiais ferromagnéticos, onde se pode determinar os parâmetros, magnetização de saturação, J_s , campo coercivo, H_c e magnetização remanente, J_r . As histereses a 5 e 10K possuem poucos pontos que indiquem uma saturação (fig IV.2.3).

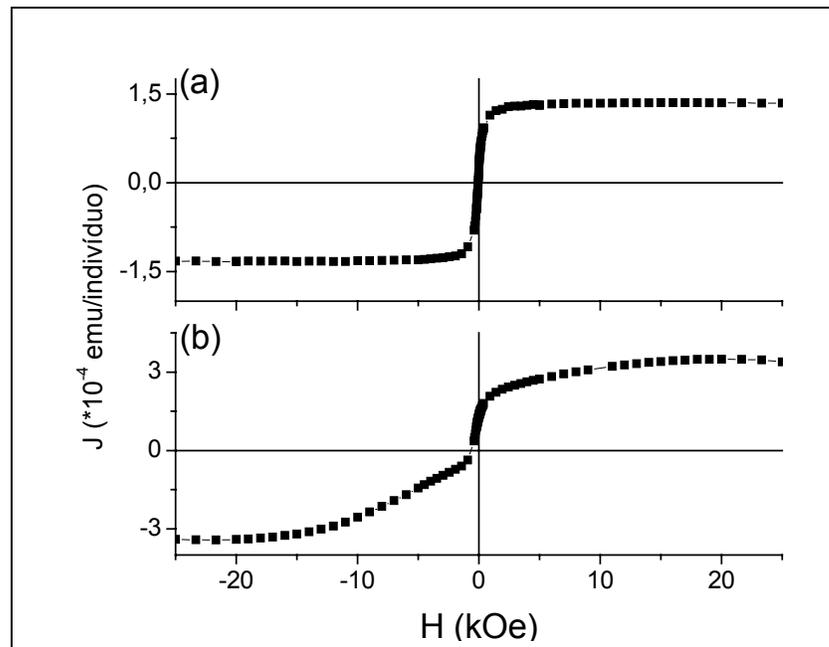


Fig IV.2.3 – Ramo superior da histerese depois de subtrair a contribuição paramagnética do cupim dia 3 PER a 300K (a) e 5K (b).

A seguir é apresentada a análise do comportamento dos parâmetros obtidos diretamente das curvas. Os valores, a 300K, estão mostrados na tabela IV.2.II, seguida dos J_s obtidos dos ajustes lineares e J_r/J_s .

Amostras	J_s (emu por indivíduo)	J_r (emu por indivíduo)	H_c (Oe)	J_r/J_s
Dia0PER	$(2,10 \pm 0,008)E-04$	$(3,40 \pm 0,04)E-05$	57 ± 5	$0,162 \pm 0,01$
Dia0PAR	$(8,40 \pm 0,08)E-05$	$(1,50 \pm 0,02)E-05$	70 ± 5	$0,179 \pm 0,01$
Dia1PER	$(1,50 \pm 0,06)E-04$	$(2,90 \pm 0,08)E-05$	62 ± 5	$0,193 \pm 0,07$
Dia1PAR	$(1,60 \pm 0,006)E-04$	$(3,2 \pm 0,1)E-05$	65 ± 5	$0,200 \pm 0,04$
Dia3PER	$(1,40 \pm 0,004)E-04$	$(2,30 \pm 0,02)E-05$	60 ± 5	$0,164 \pm 0,01$
Dia3PAR	$(1,30 \pm 0,008)E-04$	$(3 \pm 1)E-05$	70 ± 5	$0,207 \pm 0,01$
Dia0shPER	$(6,00 \pm 0,06)E-04$	$(1,10 \pm 0,004)E-04$	68 ± 5	$0,183 \pm 0,001$
Dia1shPER	$(2,30 \pm 0,01)E-04$	$(4,30 \pm 0,04)E-05$	72 ± 5	$0,187 \pm 0,001$
Dia1shPAR	$(2,30 \pm 0,01)E-04$	$(4,30 \pm 0,04)E-05$	72 ± 5	$0,187 \pm 0,001$

Tabela IV.2.II – J_s , J_r , H_c e J_r/J_s experimentais a $T = 300K$.

J_r diminui com a temperatura, possuindo ordem de grandeza de 10^{-4} a 5K e 10^{-5} emu/indivíduo a 300 K, para a maior parte das amostras e orientações. A fig IV.2.4 mostra como exemplo a dependência de J_r para a amostra dia 1.

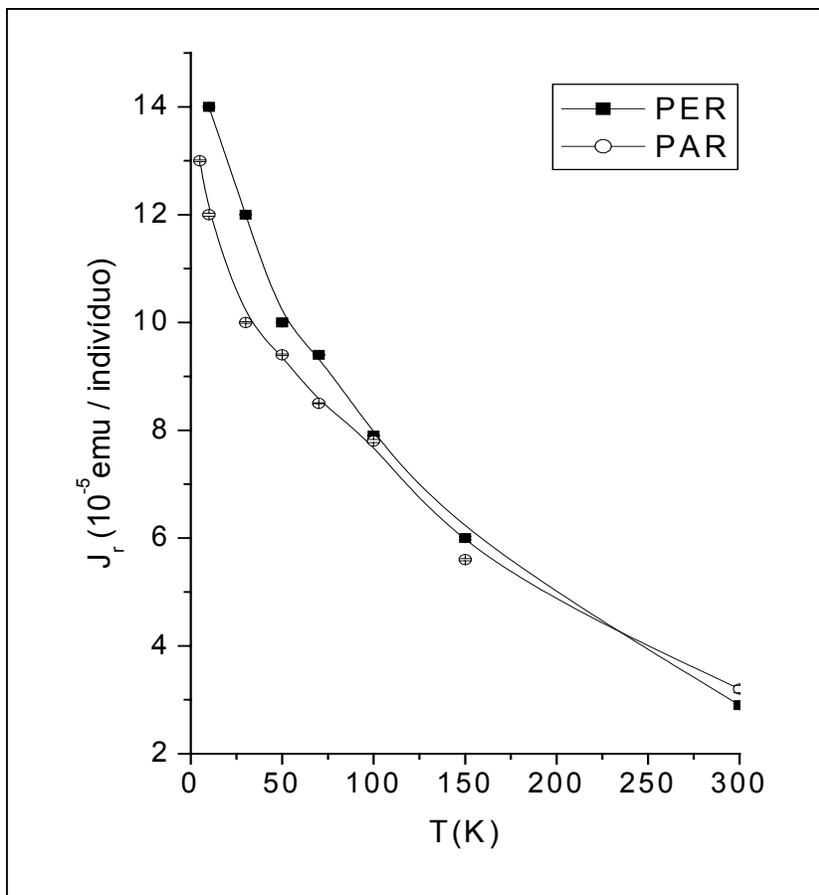


Fig IV.2.4 – Dependência com a temperatura da magnetização remanente (J_r) da amostra dia 1 nas orientações PER e PAR.

A amostra dia 0 PAR, que é distinta da dia 0 PER possui $J_r = 10^{-5}$ emu/indivíduo a 5K enquanto a amostra dia 0 sem hemolinfa possui $J_r = 10^{-4}$ emu/indivíduo a 300K . Há uma ligeira diferença entre as medidas PER e PAR: em geral as curvas das amostras orientadas perpendicularmente possuem J_r um pouco maior, ou seja, diferença máxima de $2 \cdot 10^{-5}$ (17%) emu/indivíduo relativa a orientação paralela.

Os valores de campo coercivo, H_c , foram obtidos a partir da interpolação entre os dois valores de magnetização mais próximos que cruzam o eixo do campo magnético. O erro da medida é atribuído à metade da diferença entre esses dois valores experimentais [96]. O

comportamento de H_c , em função da temperatura da amostra é dado na fig. IV.2.5. H_c é fortemente dependente da temperatura. A diferença entre os valores de H_c das orientações PAR e PER, aparecem para $T < 100K$, sendo H_c da orientação PER maior (até 20%).

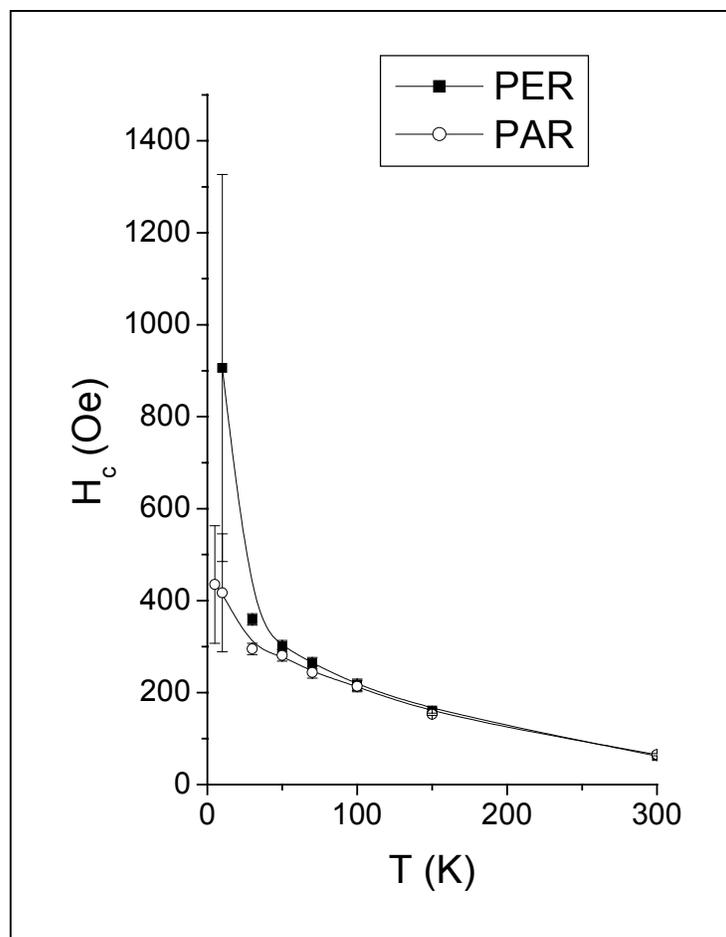


Fig IV.2.5 - Dependência com a temperatura do campo coercivo (H_c) da amostra dia 1 nas orientações PER e PAR.

Os valores de H_c diminuem com a temperatura, sendo o valor a 5K dez vezes maior do que o valor a 300 K. Esse comportamento é típico de sistemas ferromagnéticos, uma vez que a redução na agitação térmica aumenta o alinhamento das partículas magnéticas do sistema. A presença de partículas de magnetita superparamagnéticas contribui fortemente para o campo coercivo quando diminuimos a temperatura, já que abaixo da temperatura de bloqueio passam a contribuir para H_c . Partículas de magnetita monodomínio (MD) provocam um pequeno acréscimo e as multidomínio (MTD) mostram um decréscimo de H_c .

abaixo de 118K [58]. O comportamento obtido indica que o sistema estudado não tem contribuição de partículas MTD.

O comportamento de H_c está associado a temperaturas de bloqueio pela equação (II.8.1). Um ajuste linear de H_c em função de $T^{0,5}$ e $T^{0,77}$ e outro ajuste com a equação $H_c = H_{c,0}[1 - (T/T_B)^k]$ foram feitos. Os ajustes realizados com o expoente livre são aplicados a intervalos de temperatura, dependendo da amostra. Um exemplo de ajuste é mostrado na fig IV.2.6. Na tabela IV.2.III estão mostrados todos os valores obtidos para $H_{c,0}$ e T_B a partir dos ajustes lineares em relação a $T^{0,5}$ e $T^{0,77}$.

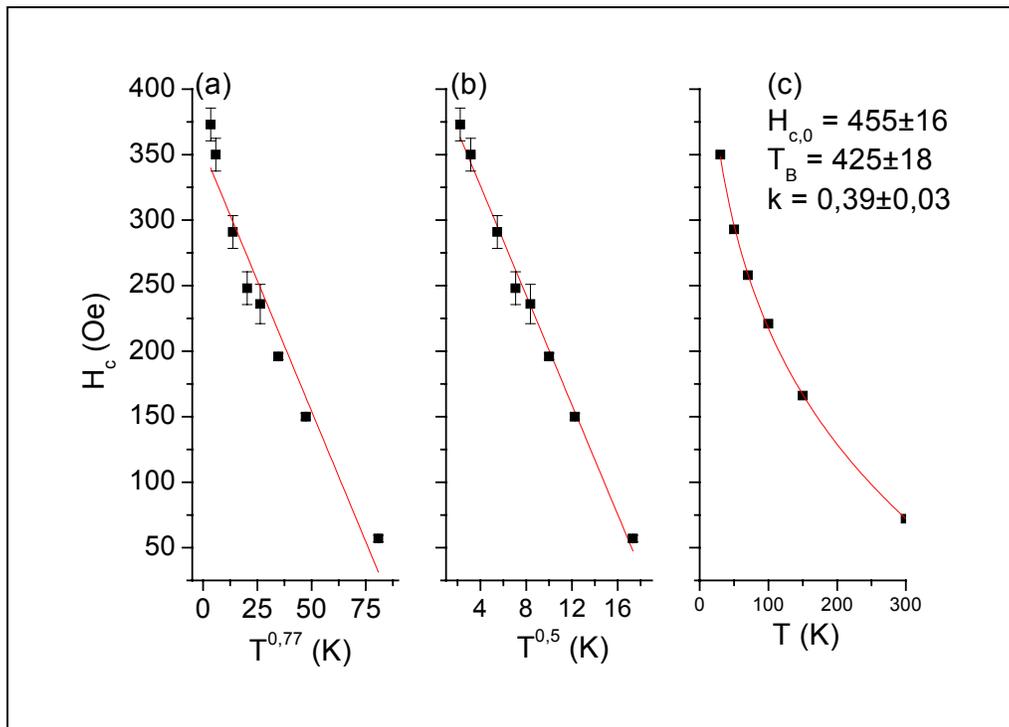


Fig IV.2.6 – Variação térmica de H_c da amostra dia 0 PER. $T^{0,77}$ (a), $T^{0,5}$ (b) e ajustada com a eq. II.8.1 (c).

k = 0,5				
amostras	faixa (K)	$H_{c,0}$ (Oe)	T_B (K)	R
dia0PER	5-300	410±6	385±37	0,99686
dia0PAR	30-300	489±3	303±10	0,98764
dia1PER	30-150	511±11	333±38	0,99234
dia1PAR	30-300	423±17	406±110	0,99551
dia3PER	30-100	593±14	209±30	0,97255
dia3PAR	50-300	418±9	432±53	0,99774
dia0shPER	30-100	573±7	294±20	0,99103
dia1shPER	30-150	487±13	325±41	0,99234

k = 0,77				
amostras	faixa (K)	H _{c,0} (Oe)	T _B (K)	R
dia0PER	5-300	354±14	338±247	0,95314
dia0PAR	30-300	406±8	261±43	0,99306
dia1PER	30-150	424±14	263±66	0,96095
dia1PAR	30-300	361±8	315±132	0,98135
dia3PER	30-100	487±11	184±8	0,93004
dia3PAR	50-300	338±7	393±261	0,99248
dia0shPER	30-100	463±11	260±29	0,98089
dia1shPER	30-150	408±15	282±97	0,96258

Tabela IV.2.III – 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}. R é o coeficiente de correlação.

Os parâmetros dos ajustes com o expoente k livre não são mostrados, pois os valores de k encontrados só se aproximam do valor k = 0,5, associada a monodomínios alinhados para as amostras dia 0. O erro em k para as amostra dia 3 não permite afirmar se k tende para 0,5 ou 0,77. Dia 0 sem hemolinfa e dia 1, com e sem hemolinfa, possuem valores de k menores que 0,2. Além disso, as temperaturas de bloqueio encontradas possuem incertezas superiores a 50%.

Os valores do coeficiente de correlação linear (R) indicam o melhor ajuste para partículas alinhadas (k = 0,5). As T_{Bs} encontradas ficam acima de 209K. O modelo é simplificado para um sistema com 1 tipo de partícula, ou seja, a variação térmica de H_c [66] considera uma única T_B associada a um tamanho de partícula.

A magnetização de saturação, J_s, é obtida do ajuste linear (eq. IV.2.1) e é comparada com o valor extrapolado na curva. A incerteza da medida foi estimada calculando-se a média dos erros experimentais dos pontos que foram subtraídos no ajuste linear. A ordem de grandeza de J_s está entre 10⁻⁴ e 10⁻⁵ emu por indivíduo e seus valores diminuem com o aumento da temperatura. Essa diminuição é mais brusca no intervalo de 5-10K (fig IV.2.7). A diferença entre os valores das orientações PAR e PER está dentro da faixa de erro experimental, como esperado, considerando que este parâmetro é independente da orientação da amostra. O comportamento obtido não é o esperado para amostras de magnetita maciça [58], nanopartículas de magnetita esféricas [97] e ferrofluidos de

magnetita [98]. Não há variação nos valores de J_s que indique a transição de Verwey para magnetita na região de temperaturas entre 70 e 150K.

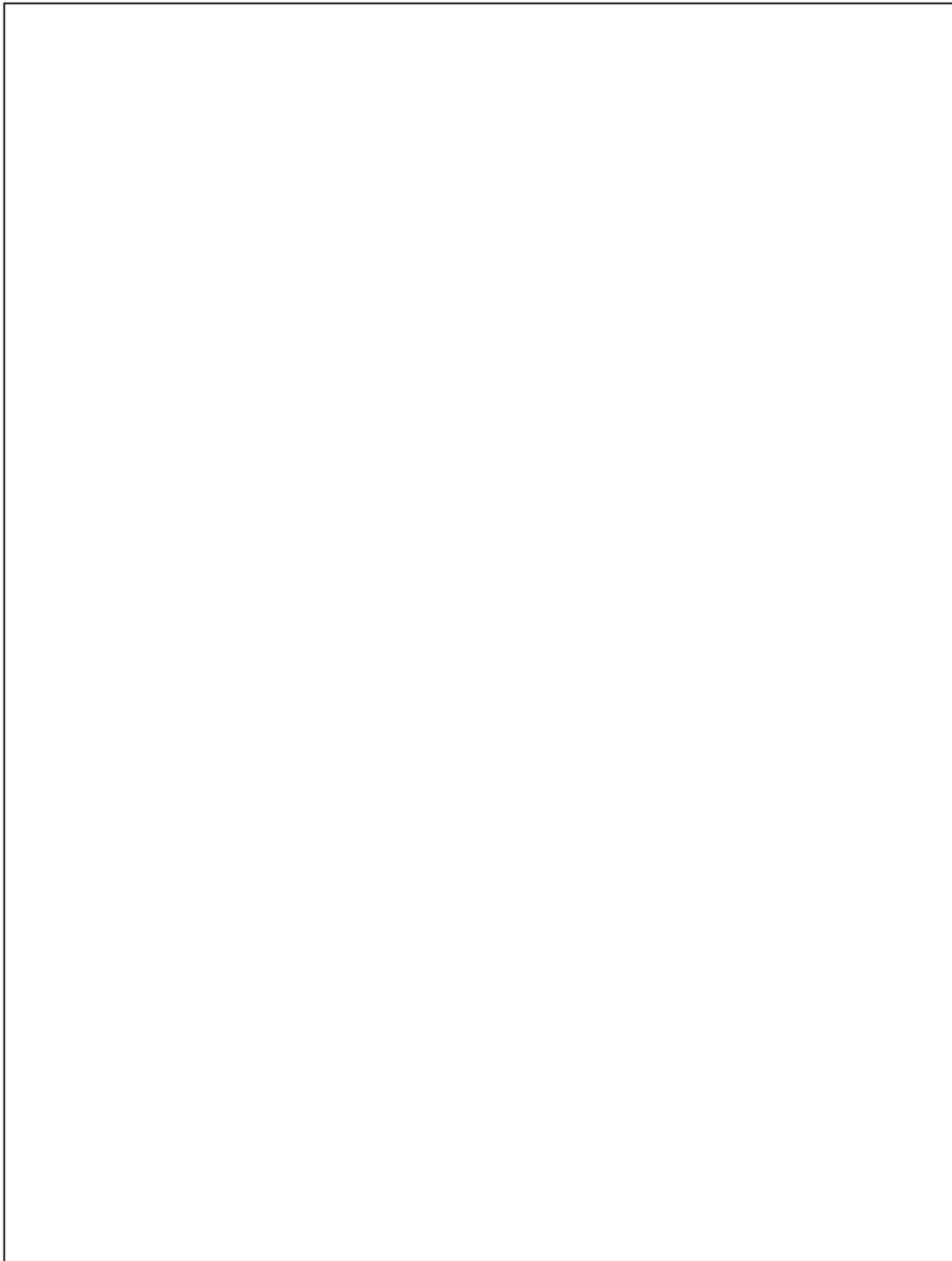


Fig IV.2.7 - Magnetização de saturação (J_s) em função da temperatura para amostras com e sem hemolinfa em orientação PAR e PER.

A variação de J_r/J_s com a temperatura é distinta para cada uma das amostras, especialmente na região de baixas temperaturas ($T < 100\text{K}$), no qual observa-se a presença de regiões onde J_r/J_s é aproximadamente constante, como mostrado na fig IV.2.8.

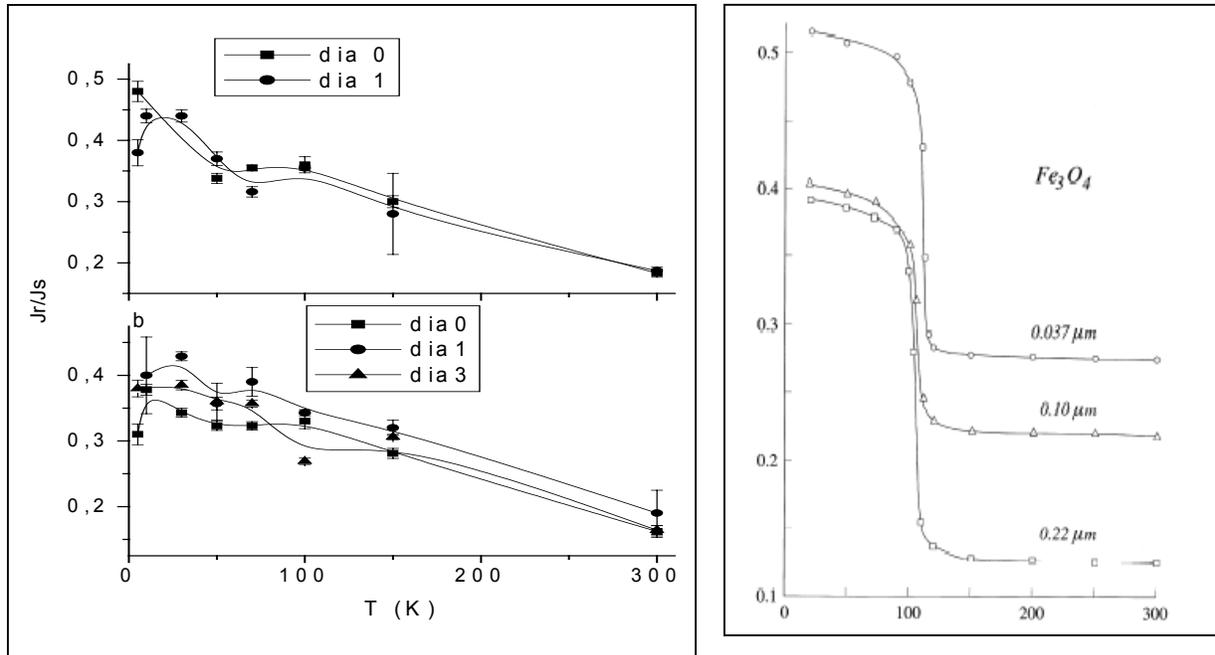


Fig IV.2.8 – Variação térmica de J_r/J_s para amostras PER sem (a) e com hemolinfa (b). Variação térmica de J_r/J_s para cubos de magnetita com arestas de 37nm, 100nm e 220 nm [99].

Para sistemas compostos de partículas superparamagnéticas espera-se que a razão J_r/J_s aumente com a diminuição da temperatura, já que as partículas vão sendo bloqueadas [100]. A temperatura ambiente, na fig IV.2.8 os valores de J_r/J_s estão em torno de 0,2 correspondente a região de pseudo-monodomínio (PMD) e em baixas temperaturas aumenta até 0,4 se aproximando do valor 0,5 correspondente a região de monodomínio [67]. A análise da variação térmica de J_r/J_s feita para cubos de magnetita com arestas de 37nm, 100nm e 220 nm [99] possui duas regiões divididas pela temperatura de Verwey (T_V). Acima de T_V a razão J_r/J_s é constante, entre 120K e 110K J_r/J_s cresce rapidamente e essa razão alcança o valor para partículas monodomínio (MD) a 15K. As amostras medidas não possuem o mesmo comportamento, no entanto, deve-se levar em consideração de que partículas de tamanhos distintos contribuem de forma distinta para esta razão.

Os gráficos de J_r/J_s versus H_c para valores a temperatura ambiente são mostrados na fig. IV.2.9. Os resultados obtidos foram comparados com o diagrama de Tauxe ilustrado na figura [73], obtido para simulações de amostras de magnetita com tamanhos de 20 a 140 nm com razões comprimento/largura distintos, randomicamente orientadas.

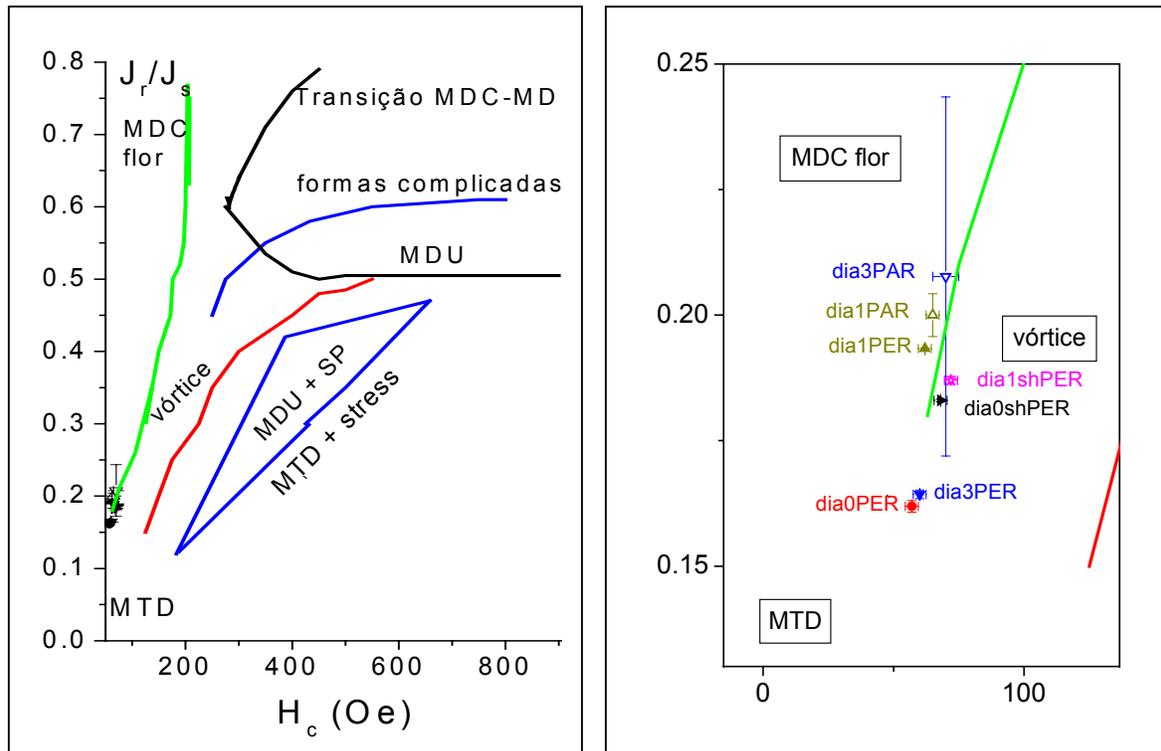


Fig IV.2.9 – J_r/J_s versus H_c para todas as amostras nas orientações PER e PAR a 300 K (a), sobre o diagrama de Tauxe [73]. MDC são monodomínios cúbicos, MDU são monodomínios uniaxiais, SP são partículas superparamagnéticas e MTD são multidomínios. Em (b) a região onde se localizam os pontos experimentais é aumentada. Símbolos fechados correspondem a amostras orientadas PER e abertos PAR ao campo.

De acordo com os gráficos de J_r/J_s X H_c obtido para as partículas dos cupins, a 300K a amostra dia 1 encontra-se na região correspondente a monodomínios cúbicos enquanto todas as outras amostras estão na região de estado remanente vórtice.

χ diminui com os dias de dieta, com ou sem hemolinfa, na orientação PER, para todas as temperaturas, mostrando a eliminação de material paramagnético. Nas medidas feitas com amostras PAR, há um aumento do dia 0 para o dia 1 e depois uma diminuição (Tabela IV.2.I). A amostra dia 0 PAR possui esse parâmetro menor do que todas as outras.

O indivíduo utilizado é distinto daquele medido em orientação PER. Pode ter havido um problema com a manipulação no momento da transferência para a fita kapton. Todos os parâmetros relacionados a amostra dia 0 PAR são atípicos em relação aos demais e serão desprezados.

H_c independe da dieta, dentro da faixa de erro, para todas as temperaturas. Isso parece indicar que o material que está sendo eliminado não contribui fortemente para o campo coercivo. A média dos H_{cs} está mostrada na tabela IV.2.IV.

		H_c (Oe)						
Dieta		5K	10K	50K	70K	100K	150K	300K
Com hemolinfa	PER	512±129	628±421	283±14	253±15	198±9	159±4	60±3
	PAR	426±311	417±181	280±14	251±14	213±14	156±3	68±4
Sem hemolinfa	PER	719±113	-	316±29	-	229±9	166±2	70±2

Tabela IV.2.IV – Média do campo coercivo, H_c , para amostras submetidas a dieta, com e sem hemolinfa, em orientações PER e PAR.

Na orientação PER, J_s decresce com os dias de dieta, com e sem hemolinfa, para todas as temperaturas, comportamento que já havia sido observado para amostras a temperatura ambiente [101]. As frações relacionadas ao decréscimo de J_s para as amostras que passaram pela dieta, com e sem hemolinfa, em relação ao dia 0 são mostradas na tabela IV.2.V.

		5K	30K	50K	70K	100K	150K	300K
% J_s	d1/d0	-	0,800±0,009	0,82±0,01	0,77±0,02	0,821±0,007	0,73±0,01	0,71±0,03
	d1sh/d0sh	0,40±0,04	-	0,29±0,01	0,345±0,008	0,34±0,01	0,350±0,008	0,383±0,005
	D0/d0sh	0,38±0,01	-	0,262±0,003	0,282±0,002	0,304±0,005	0,325±0,008	0,350±0,005
	D1/d1sh	-	-	0,74±0,01	0,63±0,02	0,742±0,004	0,68±0,01	0,65±0,03
	d3/d0	0,69±0,04	0,74±0,01	0,76±0,06	0,74±0,01	0,93±0,02	0,654±0,008	0,667±0,004
	d3/d0	0,97±0,08	1,64±0,06	1,64±0,04	1,69±0,04	1,67±0,06	1,70±0,04	1,55±0,02

Tabela IV.2.V – Frações de J_s de amostras com dieta com (d3, d1) e sem (d1sh) hemolinfa para todas as temperaturas, em relação ao dia 0 com (d0) e sem (d0sh) hemolinfa.

Os valores mostrados na tabela indicam a perda de J_s em relação ao dia 0. A variação dessas frações em relação à temperatura é de no máximo 0,2, permanecendo mais ou menos constante para a maioria dos valores. Uma comparação entre as frações com e sem hemolinfa mostra que a diminuição de J_s é maior nas amostras sem hemolinfa. J_s das amostras sem hemolinfa são maiores do que das amostras com hemolinfa, devido a diferenças individuais e/ou de coleta, mais do que a extração do material.

A razão J_r/J_s em função dos dias de dieta com ou sem hemolinfa é aproximadamente a mesma para todas as temperaturas.

Como as curvas ZFC/FC indicam a presença de mais de uma distribuição de partículas foram realizados ajustes das curvas de histerese com o objetivo de identificar que fases magnéticas estariam presentes no material. Foram feitas três tentativas: uma única sigmóide tipo Boltzmann, sigmóide + langevin (sig + lang) e duas sigmóides (2sig).

A curva sigmóide foi utilizada para verificar se a histerese possui somente uma componente ferromagnética. Os ajustes não reproduzem bem as curvas experimentais na região de campo baixo. As duas sigmóides, sig 1 e sig 2, refletem a presença de duas componentes ferromagnéticas enquanto a soma da sigmóide (sig) e langevin (lang) simulam uma componente ferromagnética e uma superparamagnética.

Dois possibilidades de ajustes foram consideradas para todas as temperaturas simultaneamente e o melhor ajuste é escolhido baseado na curva obtida e nos erros dos parâmetros. A tabela IV.2.VI mostra o resultado para 300K, onde a temperaturas altas a soma sig+lang dá melhor ajuste que 2 sig (Fig IV.2.10 b) e vai se tornando progressivamente pior, à medida que a temperatura diminui. A diferença entre o ajuste sig+lang e a curva experimental é facilmente observada a 70 K, na região de campo alto (Fig IV.2.10 d) sendo melhor o ajuste 2 sig a partir de 150K. Este resultado sugere o bloqueio de partículas superparamagnéticas para $T < 150K$, que se comportam então como ferromagnetos.

A tabela IV.2.VI mostra os parâmetros obtidos dos ajustes com 2 sigmóides a 100K (a) e uma sigmóide mais uma langevin a 300K (b). A 300K e 150K a comparação entre os ajustes 2 sig e sig +lang identificam pela similaridade dos valores de H_c e $D'H$ a componente sig com sig 1 e a componente lang com sig 2. Na análise a seguir, os parâmetros destas componentes são considerados juntos.

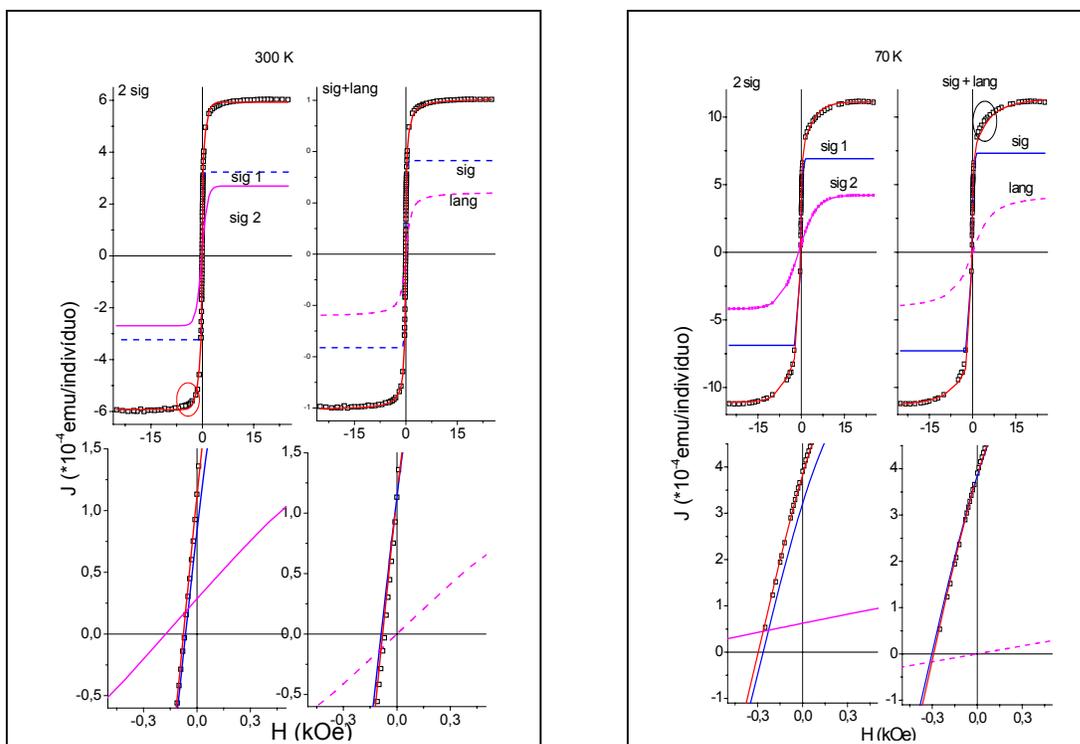


Fig IV.2.10 - Ramo superior da histerese da amostra dia 0 na orientação PER com ajustes e suas componentes e respectivas partes centrais, para 2 sig e sig + lang. A linha contínua é a soma das componentes do ajuste.

a	amostras	J_s (emu/ indivíduo)	J_r (emu/ indivíduo)	H_c (Oe)	$\Delta'H$ (Oe)	J_r/J_s
Sig1	Dia0PER	(2,00±0,02)E-04	7,40E-05	177±4	221±3	0,38
	Dia1PER	(1,50±0,02)E-04	6,30E-05	192±4	220±4	0,42
	Dia1PAR	(1,56±0,02)E-04	6,30E-05	191±3	224±2	0,4
	Dia3PER	(1,60±0,02)E-04	5,40E-05	156±3	223±5	0,34
	Dia3PAR	(1,30±0,01)E-04	5,00E-05	196±2	246±3	0,38
	Dia0shPER	(5,50±0,05)E-04	2,40E-04	199±5	214±3	0,44
	Dia1shPER	(2,00±0,02)E-04	8,40E-05	191±5	219±3	0,42
Sig 2	Dia0PER	(9,0±0,2)E-05	1,50E-05	628±31	1908±45	0,16
	Dia1PER	(7,7±0,2)E-05	1,40E-05	828±56	2210±85	0,18
	Dia1PAR	(7,5±0,2)E-05	1,20E-05	792±61	2430±31	0,16
	Dia3PER	(9,5±0,2)E-05	1,30E-05	484±19	1703±108	0,14
	Dia3PAR	(6,6±0,1)E-05	1,00E-05	823±34	2697±58	0,15
	Dia0shPER	(3,70±0,05)E-04	8,10E-05	801±28	1792±40	0,22
	Dia1shPER	(1,10±0,02)E-04	2,20E-05	834±40	2118±60	0,2

B	amostras	J_s (emu/ indivíduo)	J_r (emu/ indivíduo)	H_c (Oe)	ΔH (Oe)	J_r/J_s	P2 (G^{-1})
Sig	Dia0PER	(1,20±0,07)E-04	3,50E-05	76±3	127±5	0,29	-
	Dia1PER	(8,9±0,6)E-05	2,90E-05	79±2	116±3	0,33	-
	Dia1PAR	(7±2)E-05	2,70E-05	86±7	107±20	0,38	-
	Dia3PER	(7,5±0,3)E-05	2,30E-05	79±12	122±4	0,31	-
	Dia3PAR	(7,6±0,8)E-05	2,40E-05	91±6	138±9	0,32	-
	Dia0shPER	(3,6±0,2)E-04	1,10E-04	88±2	137±5	0,31	-
	Dia1shPER	(1,40±0,05)E-04	4,20E-05	87±2	139±4	0,3	-
	Dia1shPAR	(1,4±0,1)E-04	4,30E-05	89±4	140±8	0,31	-
Langevin	Dia0PER	(1,00±0,07)E-04	-	-	-	0	(2,8±0,3)E-03
	Dia1PER	(6,7±0,6)E-05	-	-	-	0	(2,8±0,2)E-03
	Dia1PAR	(9,±2)E-05	-	-	-	0	(3,1±0,6)E-03
	Dia3PER	(6,1±0,3)E-05	-	-	-	0	(2,6±0,8)E-03
	Dia3PAR	(5,8±0,7)E-05	-	-	-	0	(2,6±0,5)E-03
	Dia0shPER	(2,4±0,2)E-04	-	-	-	0	(1,7±0,2)E-03
	Dia1shPER	(9,1±0,5)E-05	-	-	-	0	(1,9±0,2)E-03
	Dia1shPAR	(9±1)E-05	-	-	-	0	(1,8±0,3)E-03

Tabela IV.2.VI – Parâmetros obtidos a partir das componentes dos ajustes 2sig e sig + lang a 300 K.

Foi verificado que a soma de J_r das componentes (2sig) está em bom acordo com a J_r experimental, como observado na inserção da Fig IV.2.11. As componentes sigmoidais possuem comportamentos distintos: J_r de sig 1-sig possui um máximo em 50 ± 20 K e até 300K diminui com o aumento da temperatura. Sig 2 diminui mais rapidamente com o aumento da temperatura até 100 K.

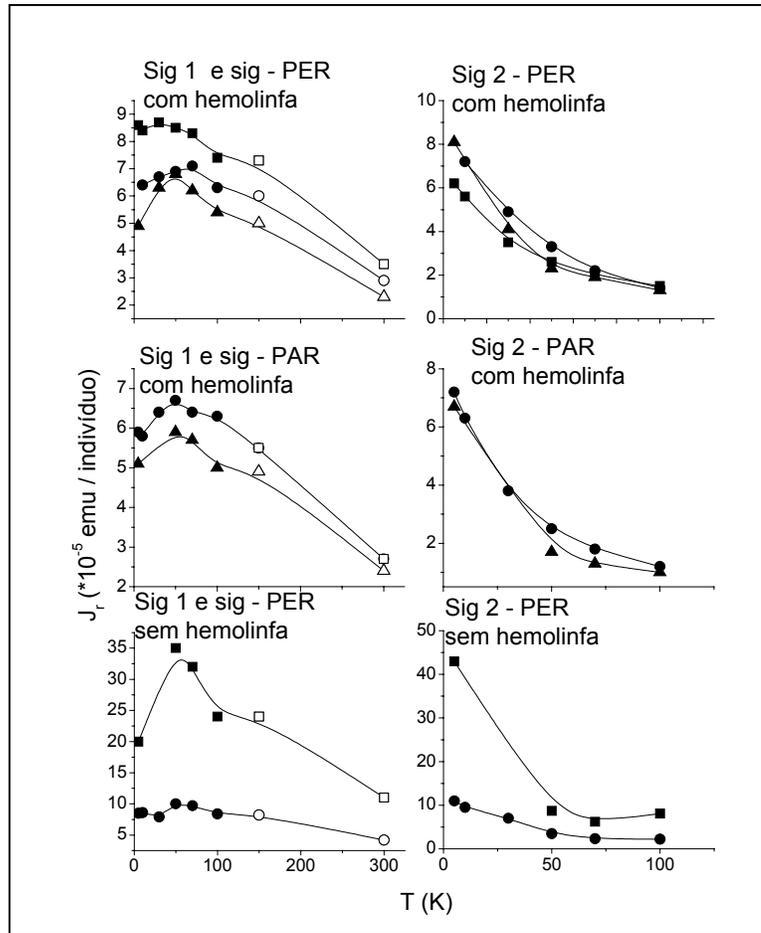


Fig IV.2.11 – Variação térmica da magnetização remanente utilizando os ajustes 2 sig, símbolos preenchidos, ($T = 5$ a 100K) e sig+lang, símbolos abertos, ($T = 150\text{K}$ a 300K) para as amostras ■ dia 0 com e sem hemolinfa, ● dia 1 com e sem hemolinfa e ▲ dia 3.

Na fig IV.2.12 é mostrada a variação térmica do campo coercivo, H_c , onde o erro considerado é o calculado pelo programa de ajustes, podendo o erro ser menor do que o experimental. Os valores de H_c da sig 1-sig variam desde 80 Oe , se diferenciando dos experimentais devido a langevin, a $T = 300\text{K}$, chegando a $\sim 270\text{ Oe}$ para temperaturas abaixo de 50K , enquanto os de sig 2 variam entre $\sim 800\text{ Oe}$ para $T = 100\text{K}$ até $H_c \sim 5000\text{ Oe}$ para $T = 5\text{K}$. De acordo com a definição de materiais magnéticos duros e macios encontrada no item II.8, podemos concluir que a componente sig 1-sig nos dá valores de materiais que estão na faixa intermediária e aumentam para valores de H_c correspondentes a materiais duros ($> 125\text{ Oe}$) à medida que a temperatura decresce, enquanto a componente sig 2 possui valores de H_c correspondente a materiais duros. As curvas das componentes sig 1

apresentam máximos a baixas temperaturas somente para as amostras dia 3 PER (10K, 5% maior em relação ao valor a 5K) e dia 0 sem hemolinfa PER (50K, 21% maior em relação ao valor a 5K). As curvas da componente sig 2 apresentam máximos na região de baixas temperaturas, em 10K (dias 0 e 1). A comparação para as outras amostras não pode ser feita, pois faltam pontos a 10K ou 5K. A redução de H_c observada após os máximos, a 5K nas amostras de cupim chega a ser de 25% em relação ao valor do máximo. Não há diferenças significativas no comportamento de H_c entre as orientações PAR e PER, nem entre amostras com e sem hemolinfa. Foi feito o ajuste dos parâmetros de H_c , visando buscar uma T_B e verificar a orientação das partículas para as componentes sig 1 e sig 2. O intervalo de temperaturas para a primeira componente é de 5 a 300K, enquanto o da segunda de 5 a 100K (Tabela II.2.VII).

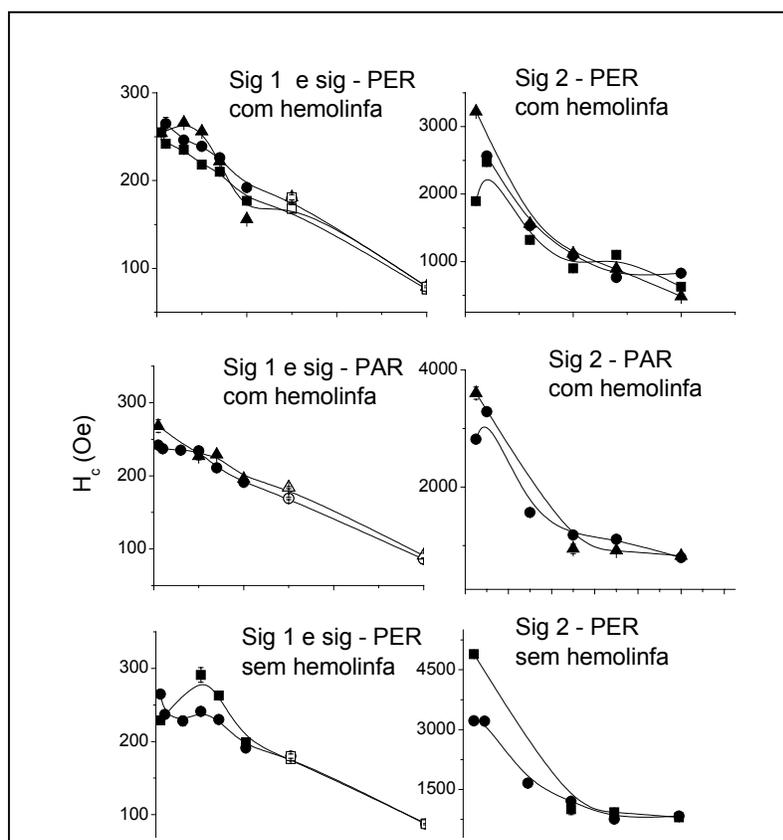


Fig IV.2.12– Variação térmica do H_c utilizando os ajustes 2 sig, símbolos preenchidos, ($T = 5$ a 100K) e sig+lang, símbolos abertos, ($T = 150$ K a 300K) para as amostras ■ dia 0 com e sem hemolinfa, ● dia 1 com e sem hemolinfa e ▲ dia 3.

Sig 1- $H_c = H_{c,0}[1 - (T/T_B)^k]$				
amostras	Faixa (K)	$H_{c,0}$ (Oe)	T_B (K)	k
Dia0PER	5-300	256±7	451±33	0,9±0,1
Dia0PAR	5-300	287±15	462±63	0,8±0,2
Dia 1PER	5-300	271±9	435±30	0,9±0,1
Dia1PAR	5-300	245±5	443±26	1,1±0,1
Dia3PER	5-300	274±32	436±107	0,8±0,4
Dia3PAR	5-300	270±11	479±48	0,9±0,1
Dia1shPER	5-300	253±10	440±52	1,1±0,2

k = 0,5 – sig 1				
amostras	faixa (K)	$H_{c,0}$ (Oe)	T_B (K)	R
dia0PER	5-300	291±10	700±49	0,95002
dia0PAR	5-300	320±12	606±46	0,94464
dia1PER	50-300	353±16	554±50	0,97647
dia1PAR	50-150	317±11	698±49	0,98216
dia3PER	5-300	317±25	595±94	0,84356
dia3PAR	50-300	309±16	663±69	0,93973
dia0shPER	50-300	417±24	482±56	0,96718
dia1shPER	5-300	294±15	714±74	0,88348

k = 0,77 – sig 1				
amostras	faixa (K)	$H_{c,0}$ (Oe)	T_B (K)	R
dia0PER	5-300	263±4	499±78	0,98568
dia0PAR	5-300	287±7	473±145	0,96814
dia1PER	10-300	285±5	469±75	0,98512
dia1PAR	50-300	277±5	477±76	0,99448
dia3PER	5-300	295±20	444±344	0,89582
dia3PAR	50-300	282±10	516±164	0,97544
dia0shPER	50-300	339±21	427±271	0,94557
dia1shPER	5-300	269±8	546±169	0,93974

k = 0,5 – sig 2				
amostras	faixa (K)	$H_{c,0}$ (Oe)	T_B (K)	R
dia0PER	5-100	2617±338	166±43	0,79991
dia0PAR	10-100	3517±388	141±31	0,9095
dia1PER	10-70	3568±224	106±13	0,97943
dia1PAR	30-100	2411±184	221±34	0,96017
dia3PER	30-100	2811±101	146±10	0,99406
dia3PAR	50-100	1247±84	882±119	0,94704
dia0shPER	50-100	1494±59	469±37	0,99015
dia1shPER	5-100	3884±686	134±47	0,85059

k = 0,77 – sig 2				
amostras	faixa (K)	H _{c,0} (Oe)	T _B (K)	R
dia0PER	5-100	2258±273	141±3001	0,78125
dia0PAR	10-100	2873±364	129±3443	0,85413
dia1PER	10-70	2928±247	96±2271	0,95378
dia1PAR	30-100	1985±139	189±1828	0,95089
dia3PER	30-100	2202±92	136±894	0,98917
dia3PAR	50-100	1125±49	529±1588	0,95823
dia0shPER	50-100	1291±28	356±548	0,99468
dia1shPER	5-100	3310±393	122±4094	0,84385

Tabela IV.2.VII - 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} e do modelo da eq. II.8.1.

As curvas da componente sig 1 são ajustadas pela eq. II.8.1 para todas as amostras, exceto dia 0 sem hemolinfa, pela ausência de pontos (30K e 50K) a baixas temperaturas. Os valores de T_B obtidos para estas componentes estão acima de 400K, indicando que esta componente está bloqueada nas temperaturas medidas. Para a componente sig 2, os dados se ajustam com incertezas nos parâmetros superior a 50%, provavelmente devido à ausência de pontos acima de 100K. Para confirmar os resultados obtidos para a componente sig 1 e para identificar os parâmetros da componente sig 2 um ajuste linear em relação a T^{0,5} e T^{0,77} foi feito. Um exemplo de ajuste está mostrado na fig IV.2.13 para as duas componentes.

Os valores de k da componente sig 1 estão entre 0,8 e 1, acima do valor k = 0,77 que indica orientação randômica para as partículas. Os valores de H_{c,0} para sig 1 variam de 260 Oe a 290 Oe. Comparando-se os valores obtidos dos parâmetros H_{c,0} e T_B do ajuste linear com aqueles obtidos pela eq. com k livre nota-se, da tabela IV.2.VII, que estes valores se aproximam mais daqueles para k=0,77. Os valores do coeficiente de correlação (R) e a incerteza em T_B mostram que o melhor ajuste linear é o de k=0,77, indicando que esta componente está associada a monodomínios randomicamente orientados.

Uma comparação entre os ajustes para k=0,5 e k = 0,77 para a componente sig 2 está associado, a partir dos valores de R, a monodomínios orientados. A dificuldade em se ajustar os dados experimentais com k livre deve-se à presença de duas componentes que contribuem de maneira distinta, indicando um grupo de partículas alinhadas e outro de partículas randomicamente orientadas.

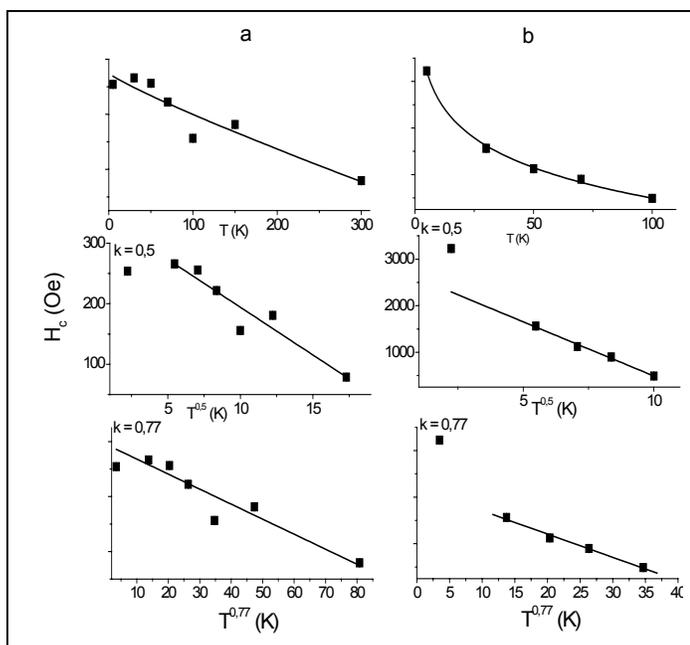


Fig IV.2.13 – Ajuste das componentes sig 1 (coluna a) e sig 2 (coluna b) da amostra dia 3 em orientação PER, utilizando o modelo de distribuição de temperaturas de bloqueio a partir de H_c (eq. II.8.1) e ajuste linear em relação a $T^{0,5}$ e $T^{0,77}$.

A comparação entre a soma dos valores dos ajustes com o experimental mostram uma boa concordância. As J_s da componente sig 2 possuem comportamento com a temperatura similares aos experimentais, enquanto J_s da componente sig 1 aumenta com a diminuição de temperatura com máximo na faixa 50-100K, dependendo do dia de dieta (fig IV.2.14). Mesmo para as componentes, a transição de Verwey e a variação térmica característica de amostras ferro(i)magnéticas não é observada [97,98].

Na tabela IV.2.VIII está mostrado o efeito da dieta no decréscimo de J_s em relação ao dia sem dieta. J_s de todas as componentes decrescem com os dias de dieta com e sem hemolinfa.

		Sig 1 e sig						
		5K	30K	50K	70K	100K	150K	300K
J_s	%%							
	d1/d0		0,65±0,02	0,75±0,03	0,67±0,01	0,75±0,01	0,71±0,04	0,74±0,09
	d1sh/d0sh	0,208±0,003	-	0,32±0,02	0,28±0,01	0,36±0,01	0,40±0,04	0,39±0,03
	d0/d0sh	0,40±0,01	-	0,29±0,02	0,30±0,01	0,36±0,01	0,35±0,05	0,33±0,03
	d1/d1sh	-	-	0,68±0,03	0,74±0,03	0,75±0,02	0,63±0,08	0,64±0,06
d3/d0	0,53±0,01	0,65±0,01	0,75±0,01	0,67±0,01	0,80±0,02	0,7±0,1	0,63±0,06	

Sig 2 e Lang								
		5K	30K	50K	70K	100K	150K	300K
%Js	d1/d0		0,93±0,02	0,93±0,04	1,00±0,03	0,86±0,02	0,86±0,07	0,67±0,06
	d1sh/d0sh	0,287±0,002	-	0,25±0,02	0,43±0,02	0,30±0,01	0,40±0,04	0,38±0,04
	d0/d0sh	0,368±0,004	-	0,22±0,01	0,24±0,01	0,24±0,01	0,28±0,07	0,42±0,05
	d1/d1sh		-	0,81±0,04	0,56±0,03	0,70±0,03	0,8±0,2	0,7±0,1
	d3/d0	0,78±0,01	0,87±0,02	0,79±0,02	0,93±0,03	1,06±0,04	0,7±0,2	0,61±0,07

Tabela IV.2.VIII – Variação térmica das frações de J_s de amostras sob dieta com (d3, d1) e sem (d1sh) hemolinfa, em relação ao dia 0 com (d0) e sem (d0sh) hemolinfa das componentes sig 1 e sig 2.

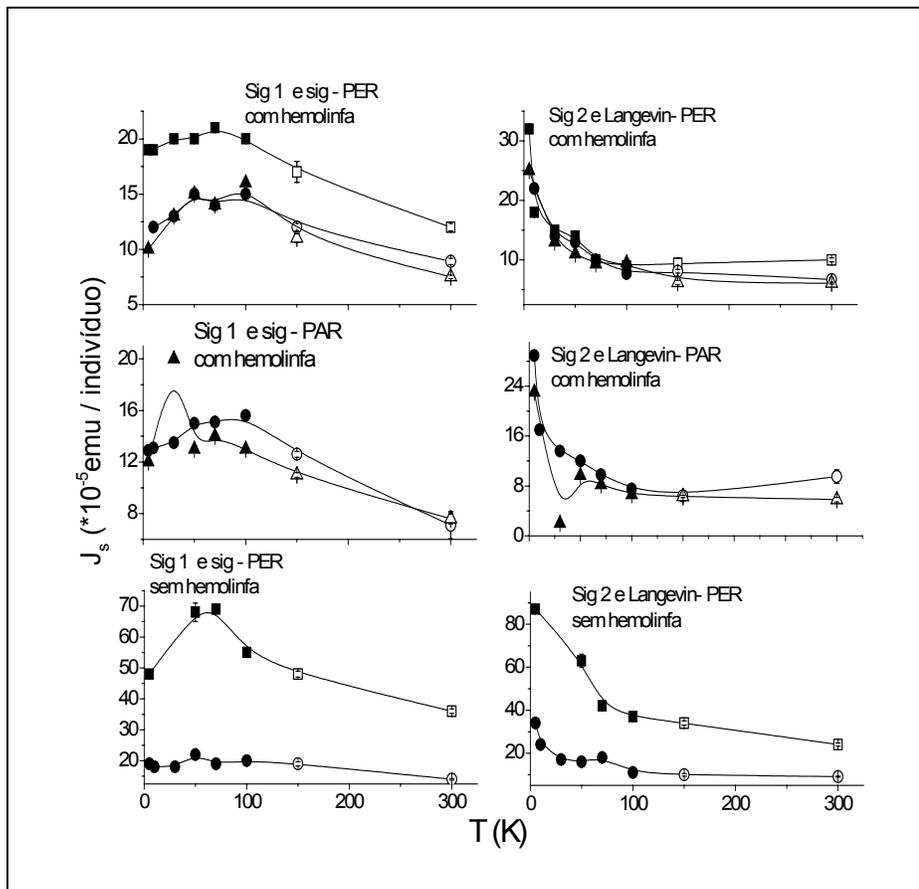


Fig IV.2.14 – Variação térmica de J_s utilizando os ajustes 2 sig, símbolos preenchidos, ($T = 5$ a $100K$) e sig+lang, símbolos abertos, ($T = 150K$ a $300K$) para as amostras ■ dia 0 com e sem hemolinfa, ● dia 1 com e sem hemolinfa e ▲ dia 3.

A diminuição dos valores de J_s é maior na componente sig 2 do que em sig 1 para todas as temperaturas.

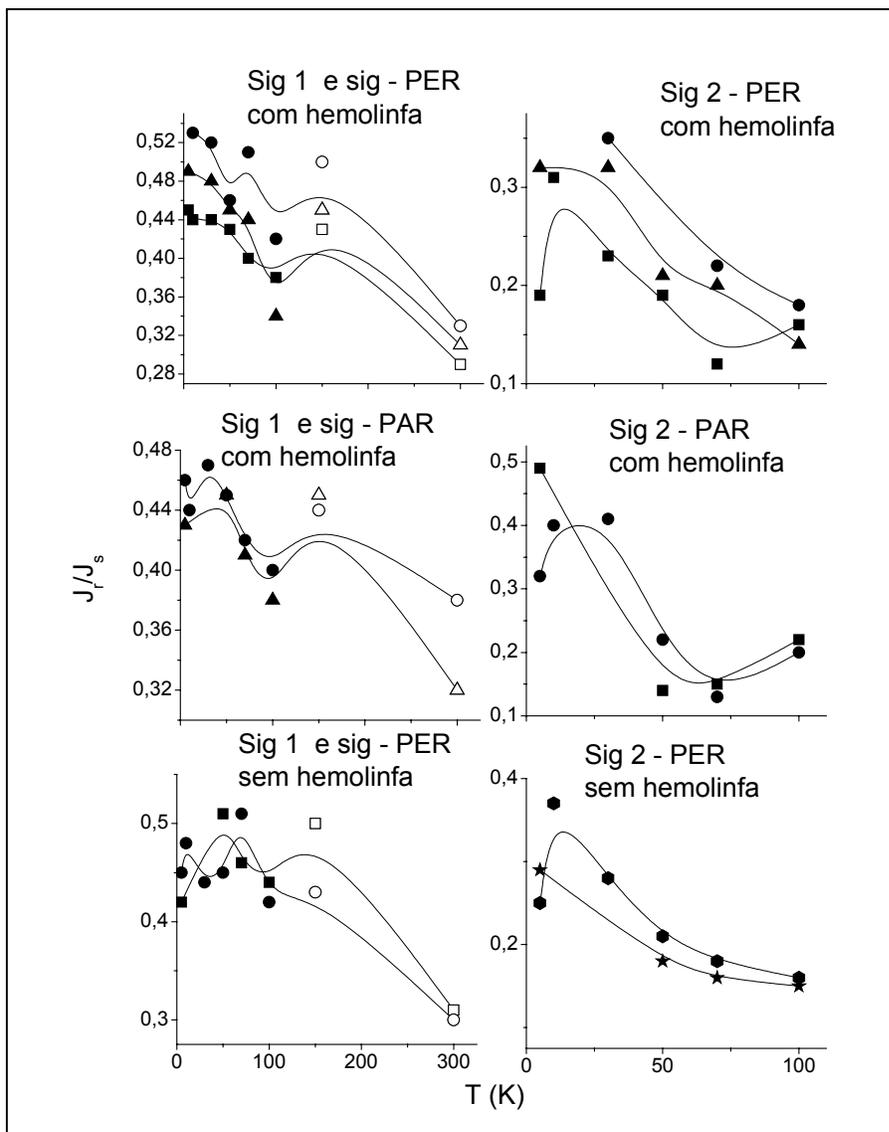


Fig IV.2.15 – Variação térmica de J_r/J_s utilizando os ajustes 2 sig, símbolos preenchidos, ($T = 5$ a $100K$) e sig+lang, símbolos abertos, ($T = 150K$ a $300K$) para as amostras ■ dia 0 com e sem hemolinfa, ● dia 1 com e sem hemolinfa e ▲ dia 3.

Os valores da razão J_r/J_s (Fig IV.2.15) para a componente sig1 e sig variam de aproximadamente 0,3 a 0,5, caindo na região MD [99]. J_r/J_s da componente sig 2 possui máximos em 10K para as amostras dia 0, 1, 1 sem hemolinfa.

A variação de J_r/J_s em função dos dias de dieta não é monotônica, não conclusiva devido ao número reduzido de amostras.

A análise do comportamento de J_r/J_s em relação a H_c das componentes é feita baseando-se no diagrama de Tauxe e é mostrado na fig IV.2.16.

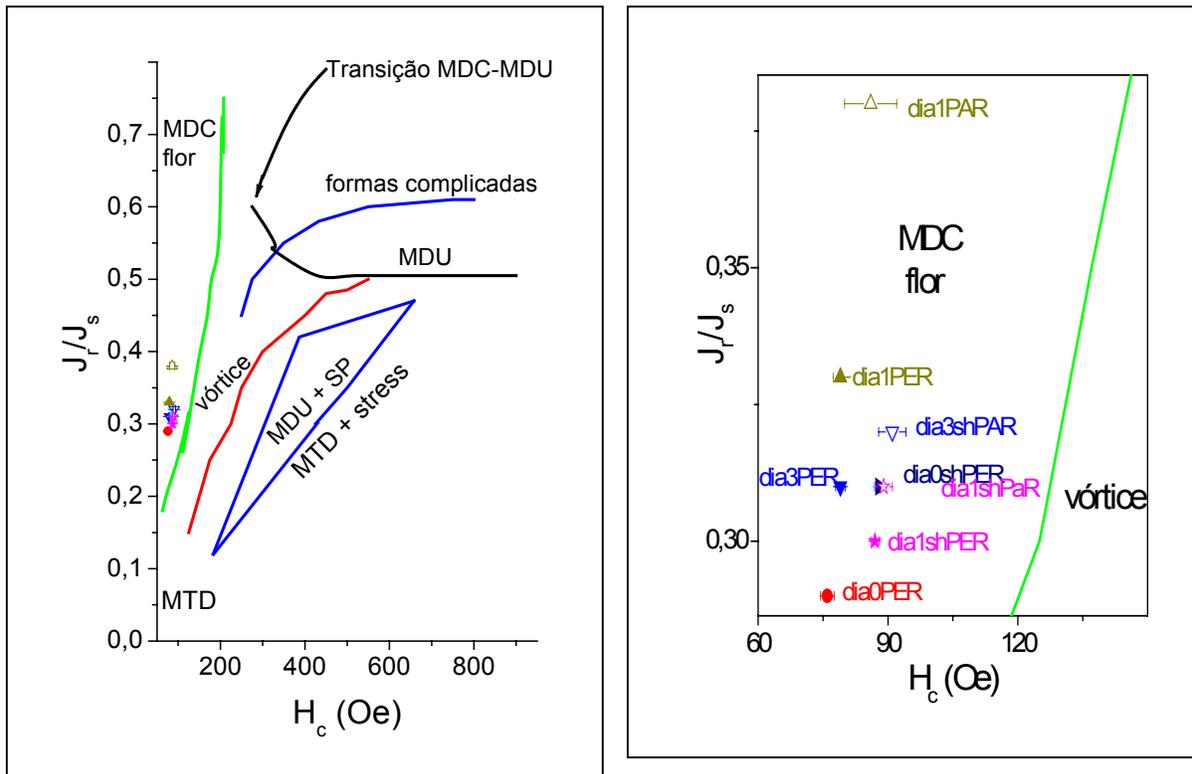


Fig IV.2.16 - J_r/J_s versus H_c da componente sig para todas as amostras nas orientações PER e PAR a 300 K (a), sobre o diagrama de Tauxe [73]. Em (b) a região onde se localizam os pontos experimentais é aumentada. Símbolos fechados correspondem a amostras orientadas PER e abertos PAR ao campo.

A componente sig de todas as amostras indica que a 300K o material se encontra na região de monodomínio cúbico com magnetização remanente tipo flor.

O parâmetro P2 da componente Langevin, relacionado ao momento magnético da partícula, decresce de 150K para 300K. Os valores encontrados variam de $7 \cdot 10^{-17}$ emu a $1,2 \cdot 10^{-16}$ emu a 300K e entre $3,7 \cdot 10^{-17}$ emu a $5,4 \cdot 10^{-17}$ emu a 150K. Para o cálculo do volume a magnetização de saturação, M_s , para magnetita maciça (470 Oe) foi considerada. Da eq. III.2.4 os diâmetros obtidos para 300K são 31 ± 1 nm para amostras sem hemolinfa e

35±2 nm para as outras amostras e a 150K 22±2 nm para todas as amostras. O número de partículas superparamagnéticas é obtido dividindo-se a J_s obtida da Langevin pelo momento magnético da partícula obtido do parâmetro P2 ($=\mu/kT$) obtendo-se $6 \cdot 10^{11}$ a $1,2 \cdot 10^{12}$ partículas a 300K e entre $1,3 \cdot 10^{12}$ a $2,7 \cdot 10^{12}$ a 150K.

Acima da T_B da ferritina, em torno de 12K, a curva M X H da proteína aproxima-se de um superparamagneto com uma contribuição linear, de forma que uma comparação entre campos coercivos e remanências só são possíveis abaixo desta temperatura. Uma curva de histerese obtida de uma amostra de ferritina de baço de cavalo a 5K apresentou um $H_c \sim 1800$ Oe [50]. Comparando-se com os parâmetros da componente sig 2 em 2sig das amostras PER, a 5K obtém-se $H_c = 1895 \pm 16$ Oe para dia 0 e $H_c = 4891 \pm 17$ Oe para dia 0 sem hemolinfa. A 10K, em orientação PER, obtém-se $H_c = 2563 \pm 47$ Oe para dia 1 e $H_c = 3211 \pm 24$ Oe para dia 1 sem hemolinfa.

IV.3 – Ressonância Ferromagnética (RFM)

Foram feitas medidas de variação térmica utilizando a técnica de ressonância ferromagnética (RFM) das amostras de cupins dia 0 (fig IV.3.1) e 3 (fig IV.3.2), 0 e 1 sem hemolinfa com orientação PER ao campo, sem congelar (ZFC) e congelando (FC) na presença de um campo $H = 3000$ Oe. Este campo foi utilizado por garantir a saturação da magnetização observada nas curvas de histerese.

Os espectros foram obtidos a temperaturas de 5K, 10K, 30K, 50K, 70K, 100K, 150K e 300 K, para traçar um paralelo com as medidas feitas no SQUID. Foram feitas ainda medidas entre 150 e 280K, aproximadamente de 20 em 20 K.

Verificou-se para o cupim *Neocapritermes opacus* na orientação PER conservado em etanol 80%, a presença de uma componente a 100K, que se resolve em algumas orientações da variação angular [102]. Por esse motivo a orientação PER foi escolhida, para verificar se o mesmo ocorria para as amostras conservadas em tampão cacodilato, submetidas ou não a dieta, com e sem hemolinfa. Esta componente não se resolve a 100 K em orientação PER. Uma variação angular é necessária para verificar essa componente [102].

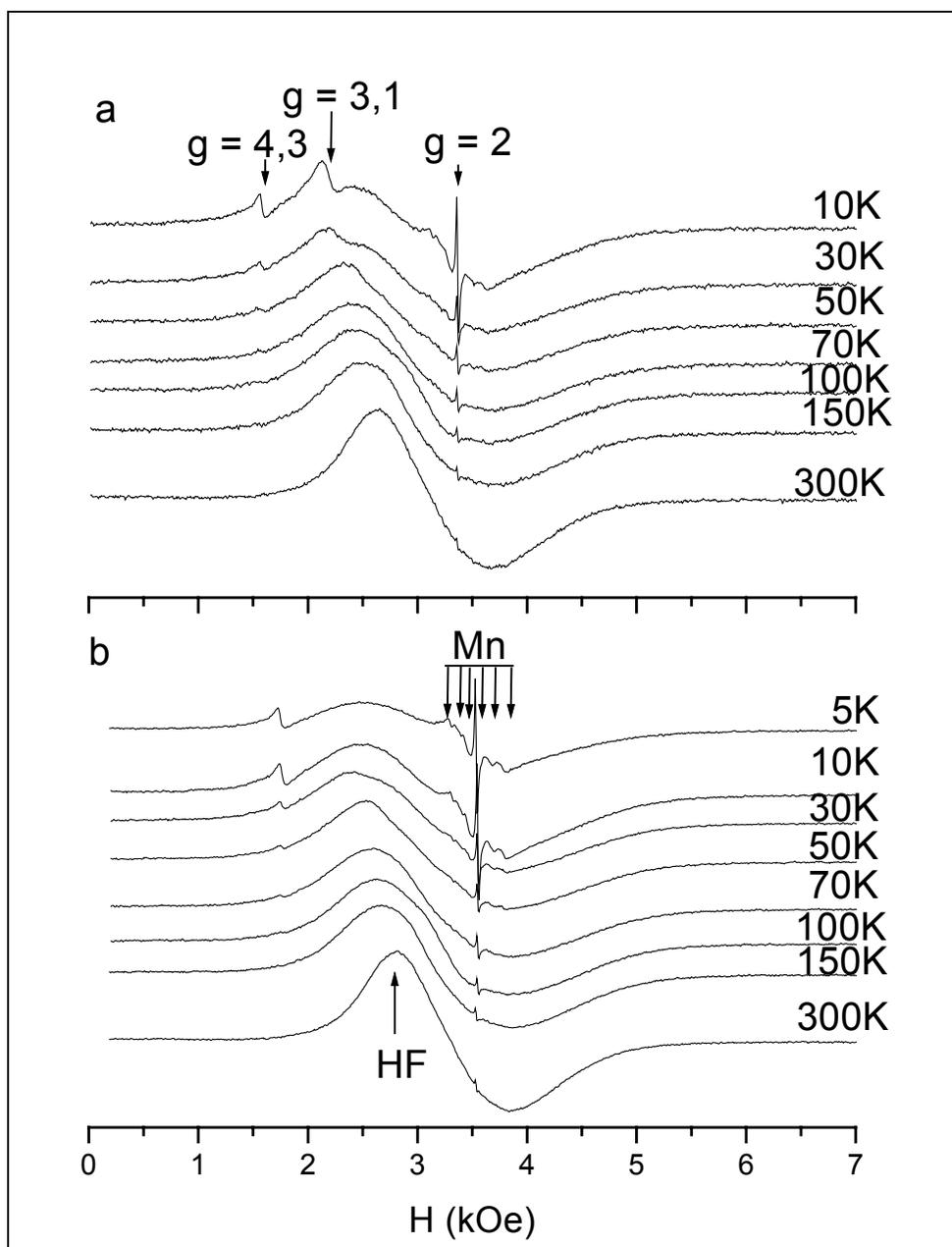


Fig IV.3.1 – Variação térmica dos espectros do cupim dia 0 congelado com $H = 3000$ Oe (a) e congelado sem campo (b).

Os espectros obtidos, em geral, são compostos de uma linha larga ($\Delta H_{pp} \sim 1000$ Oe ou maior) na região de $g = 2$ (HF) usualmente associadas a presença de nanopartículas isoladas [80,81,94]. A linha estreita em $g = 2$ é atribuída a presença de radicais livres resultantes de processos biológicos. Em campo baixo um sinal em $g = 4,3$, relacionado a presença do íon Fe^{3+} pode ser observado facilmente nos espectros a 5 e 10K. Este sinal

decrece fortemente com o aumento da temperatura, desaparecendo a altas temperaturas (na fig. IV.3.1 e IV.3.2). A intensidade pico a pico da linha HF decresce e a largura de linha cresce quando a temperatura decresce.

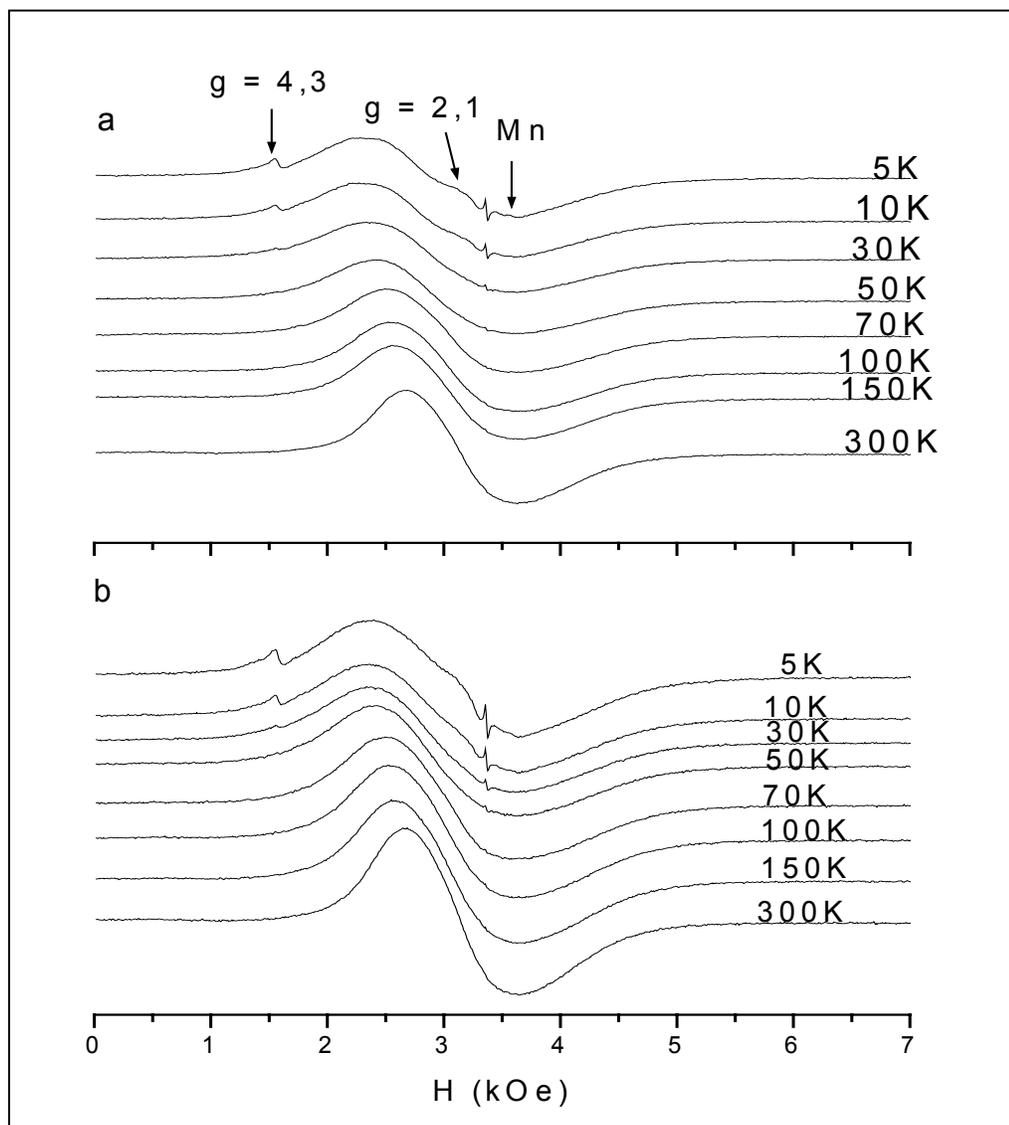


Fig IV.3.2 – Variação térmica dos espectros do cupim dia 3 congelado com $H = 3000$ Oe (a) e congelando sem campo (b).

A estrutura de seis linhas correspondentes ao sinal de manganês em $g = 2,01$ é facilmente observada a 5K. A intensidade decresce quando a temperatura aumenta. Em temperaturas entre 5K e 50K obtém-se espectros distintos para diferentes amostras. No caso do dia 0, por exemplo, a presença do efeito do campo durante o congelamento influencia a

forma dos espectros. O espectro a 10K apresenta uma linha com máximo em $g = 3,1$ que não havia sido observada em espectros de outros insetos sociais [80,81] conservados em etanol. Esta pode estar associada a algum material ou estrutura que não se preserva com o processo de conservação das amostras biológicas em etanol 80%. A amostra dia 3 medida no mesmo dia não apresenta esta linha, descartando a possibilidade de contaminação da cavidade. Esta componente se desloca na direção de campos altos superpondo-se a linha HF a 50K. Para temperaturas maiores que 50K até $T = 280K$ a única alteração observada é o aumento da intensidade e diminuição da largura de linha. O espectro a 5K da amostra em ZFC não possui componente com $g = 3,1$, somente HF que vai se estreitando até 70K. O espectro nesta temperatura é similar ao obtido para abdômen de *Pachycondyla marginata* em $T = 29K$ [81]. Para $T > 70K$ os espectros possuem o mesmo comportamento observado em medidas FC.

Os espectros da amostra dia 3 possuem um ombro, em $g = 2,1$ provavelmente resultante da linha envoltória de Mn, com ΔH_{pp} estimado de 600 Oe, facilmente observada a 5 e 10K independente do congelamento com ou sem campo mostrado na fig IV.3.2. A intensidade decresce com o aumento da temperatura não estando mais resolvida acima de 30K. Os espectros assumem a mesma forma até 280K aumentando somente a intensidade e diminuindo a largura de linha. Entre 50K e 70K há deslocamento do HF na direção de campos mais altos. No caso das amostras sem hemolinfa, o deslocamento do pico é mais suave. Na amostra dia 0 e 1 sem hemolinfa esse deslocamento é percebido entre 70K e 100K (fig IV.3.3).

Da comparação entre as amostras dia 0, com e sem hemolinfa, nota-se ausência do pico em $g=3,1$ a baixas temperaturas e a presença do salto na intensidade entre 70K e 100K com a extração de hemolinfa. No entanto, essas alterações não foram observadas em amostras de ferritina de baço de cavalo. A linha estreita em $g = 2,066$, observada em espectros de cabeça de *N. opacus* [94] e para amostras de ferritina de baço de cavalo [54] a baixas temperaturas não se resolve mesmo a 5K para amostras com hemolinfa, como no corpo deste cupim e outros insetos sociais, provavelmente pela intensidade da linha de HF ser muito maior do que a da ferritina. A contribuição da hemolinfa parece não ser significativa nos espectros deste cupim.

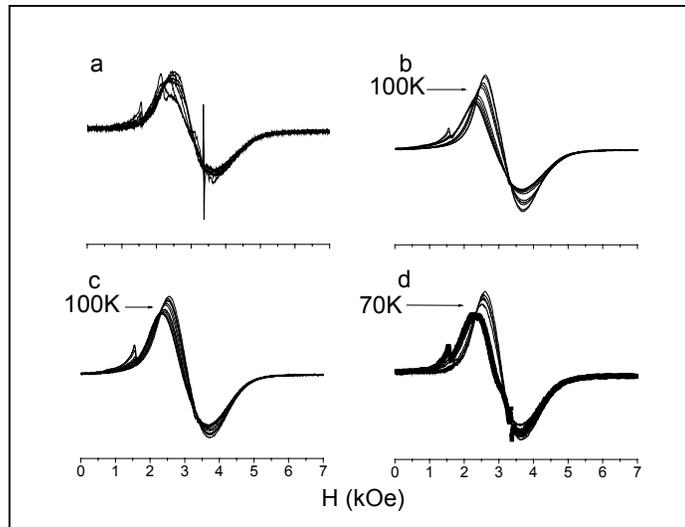


Fig IV.3.3 – Variação térmica dos espectros para a – dia 0, b – dia 0 sem hemolinfa, c- dia 1 sem hemolinfa e d – dia 3, congelando com campo de 3000 Oe (FC). Superpostos para evidenciar deslocamento da linha HF.

A segunda integral da derivada da absorção (área da absorção S) foi calculada utilizando-se o programa (aplicativo) winepr (Bruker). As áreas obtidas foram normalizadas para o maior valor e sua dependência com a temperatura é mostrada na fig. IV.3.4 para amostras FC e ZFC. O comportamento das curvas não é afetado pelo campo no congelamento, embora haja diferenças nos valores de S .

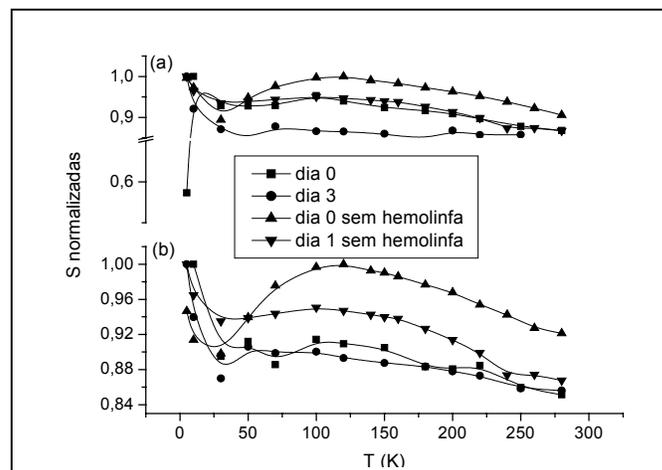


Fig IV.3.4 – Áreas das curvas de absorção, S , normalizadas em relação ao maior valor de S , em função da temperatura. (a) amostras congeladas sem campo aplicado (ZFC) e (b) a amostras congeladas com $H = 3000$ Oe (FC).

O espectro da amostra dia 0 ZFC possui uma área em 5K que corresponde a 58% do maior valor de S encontrado ($T = 10K$). As áreas dos espectros das amostras apresentam um mínimo a 30K.

Na fig IV.3.4, nota-se a presença de um máximo e um mínimo na faixa de temperatura de 100K a 160K e 30K-50K, respectivamente, com exceção da amostra dia 3 cujo máximo não é evidente. S decresce de acordo com os dias de dieta para amostras com e sem hemolinfa, como pode ser observado na tabela IV.3.I.

amostras	Com hemolinfa		Sem hemolinfa	
	Dia 0	Dia 3	Dia 0	Dia 1(*)
5	1,660E+08	1,272E+08	4,099E+08	2,982E8
10	2,830E+08	1,172E+08	3,957E+08	2,877E8
30	2,627E+08	1,108E+08	3,889E+08	2,788E8
50	2,626E+08	1,080E+08	4,068E+08	2,799E8
70	2,630E+08	1,117E+08	4,224E+08	2,814E8
100	2,698E+08	1,102E+08	4,316E+08	2,835E8
120	2,660E+08	1,101E+08	4,330E+08	2,824E8
140	-	-	4,298E+08	2,811E8
150	2,615E+08	1,094E+08	4,288E+08	2,803E8
160	-	-	4,269E+08	2,797E8
180	2,594E+08	1,079E+08	4,229E+08	2,763E8
200	2,573E+08	1,104E+08	4,191E+08	2,725E8
220	2,538E+08	1,090E+08	4,130E+08	2,681E8
240	-	-	4,081E+08	2,605E8
250	2,485E+08	1,091E+08	4,015E+08	2,607E8
260	-	-	3,989E+08	2,587E8
280	2,457E+08	1,077E+08	3,850E+08	2,982E8
300	4,826E+07	1,07E+08	4,099E+08	2,877E8

Tabela IV.3.I – Valores de S para todas as amostras medidas sem congelar com o campo (ZFC) com e sem hemolinfa em todas as temperaturas medidas.(*) Dia 1 sem hemolinfa foi congelada com campo (FC).

A dependência com a temperatura do campo de ressonância (H_r), do fator g efetivo (g_{ef}), da largura de linha pico a pico (ΔH_{pp}) e da razão de assimetria (A_w) foram obtidas dos espectros.

Os valores de A_w variam entre 1,1 e 1,2 para todas as amostras, exceto para as amostras dia 0 ZFC ($A = 0,65$ e $0,89$, a 5K e 10K, respectivamente), dia 0 FC ($0,89$ a 10K) e dia 3 ZFC ($0,84$ a 10K). Esta redução nos valores é causada pela presença das componentes que se resolvem nestas temperaturas. Os valores de g_{ef} variam entre 2,2 e 2,3

para todas as temperaturas, mostrando um pequeno desvio do valor encontrado para magnetita (2,12 a temperatura ambiente). Estes resultados indicam a presença de partículas superparamagnéticas, já que $A \sim 1$ e g_{ef} é próximo ao da magnetita [103]. A_W e g_{ef} combinados juntamente com a largura de linha podem dar informação sobre o tamanho do cristal ferromagnético.

A dependência de H_r com a temperatura é mostrada na fig IV.3.5.

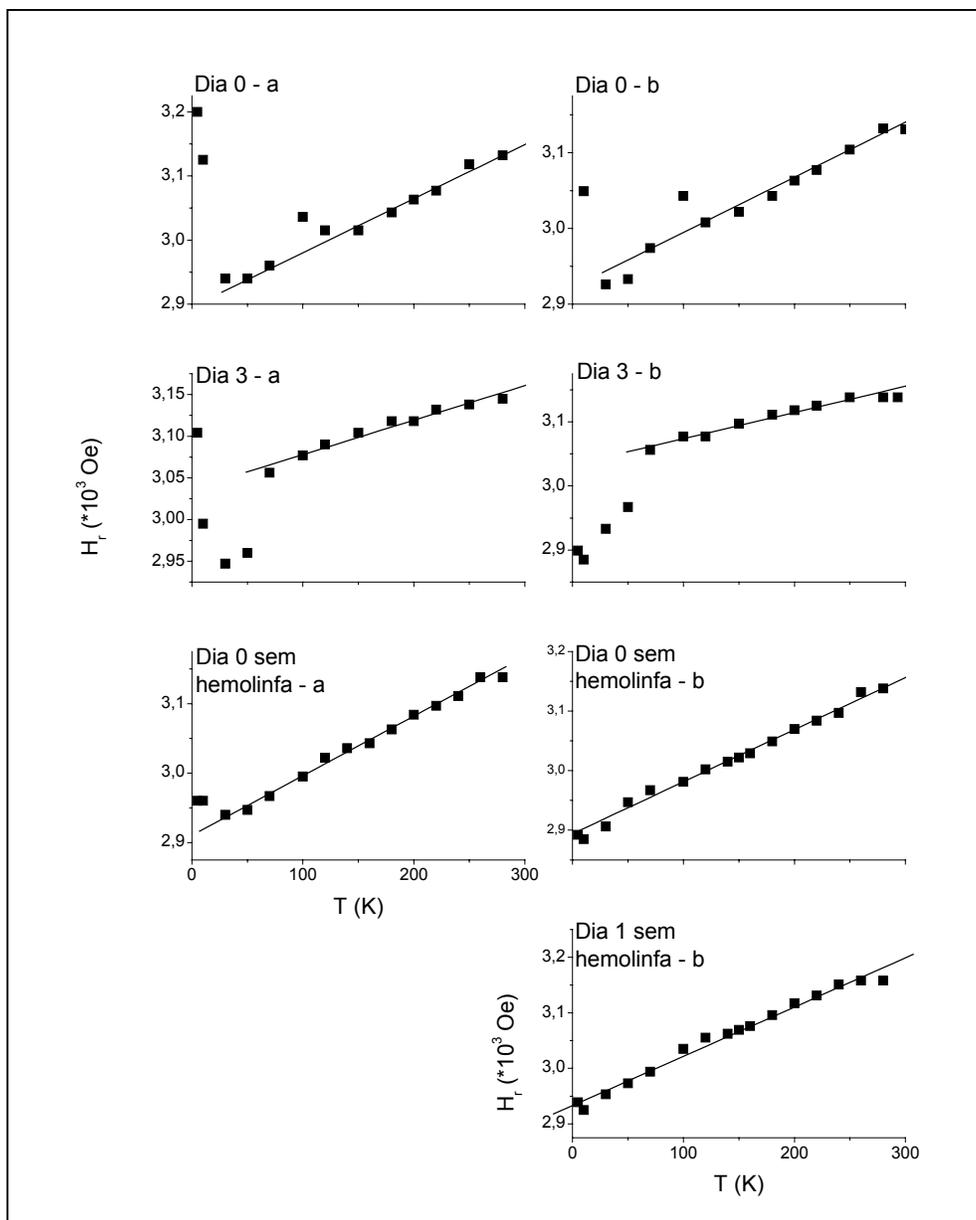


Fig IV.3.5 – Variação térmica de campo de ressonância, H_r , para as amostras ZFC (a) e FC (b).

H_r diminui quando a temperatura diminui até um mínimo a $30\pm 10K$. As amostras dia 0 ZFC e FC e dia 3 FC apresentam um aumento bem acentuado de H_r com a diminuição da temperatura abaixo de $30K$, com uma variação da ordem de $160 Oe$ a $300 Oe$. O comportamento destas curvas é muito similar ao observado em abdômens de *Pachycondyla marginata* [81]. Nas outras amostras esta variação está na faixa de 5 a $10K$ e é da ordem de $10\pm 4 Oe$. Dia 0 sem hemolinfa FC decai até $30K$, mas ainda de maneira suave ($20 Oe$), comportamento mais similar ao encontrado em abdômen + tórax de cupins *Neocapritermes opacus* [94]. Deste resultado, pode-se constatar que o congelamento com ou sem campo provoca uma diferença nos espectros a baixas temperaturas.

A variação térmica de H_r é baseada no modelo proposto por P.C. Morais para medidas de RFM de magnetopolissomas e ferrofluidos [77] e partículas de magnetita dispersas em uma matriz copolímera mesoporosa [76], para temperaturas que variam de $100-250K$. As curvas das amostras dia 0, dia 3 (FC) e dia 1 sem hemolinfa, apresentam duas regiões lineares (fig IV.3.6).

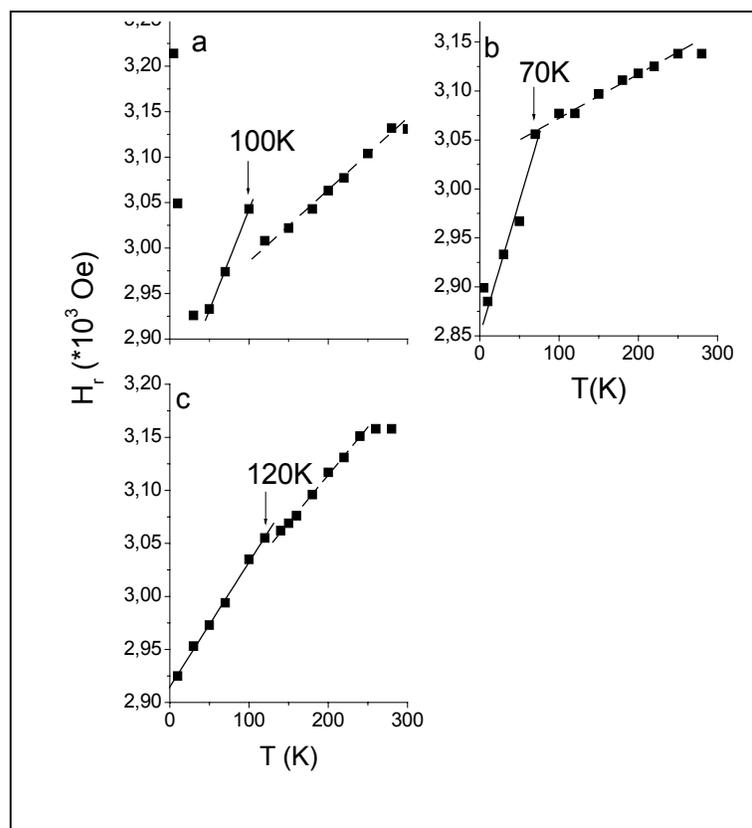


Fig IV.3.6 – Ajuste linear de H_r para as amostras FC dia 0 (a), dia 3 (b) e dia 1 sem hemolinfa (c), simetria _____ axial e --- cúbica.

Os parâmetros A e B (da eq. II.10.7) foram obtidos para diferentes faixas de temperatura dependendo da amostra: de 10 e 30K para as amostras dia 0 e 1 sem hemolinfa 50K, 70K para as amostras dia 3 e 50K para as amostras dia 0, desprezando T=100K no ajuste (fig IV.3.5).

Os coeficientes A variam pouco entre amostras dia 0 com ou sem hemolinfa e dia 1 sem hemolinfa (2896 - 2928 Oe), enquanto que para a amostra dia 3 obtém-se $A = 3032 \pm 22$ Oe. Tomando ω/γ dos valores de $g = 2,12$ para magnetita a 300 K e $\omega \cong 2\pi * 9,4\text{GHz}$, obtém-se o valor de K_0 . B é inversamente proporcional ao diâmetro e seus valores variam entre aproximadamente 0,8 e 1 (Tabela IV.3.II).

Um ajuste linear utilizando a relação de proporcionalidade entre k_{ef} e o diâmetro obtido por raios-X para partículas de magnetita dispersas em uma matriz copolímera mesoporosa [76] está mostrado na fig IV.3.7.

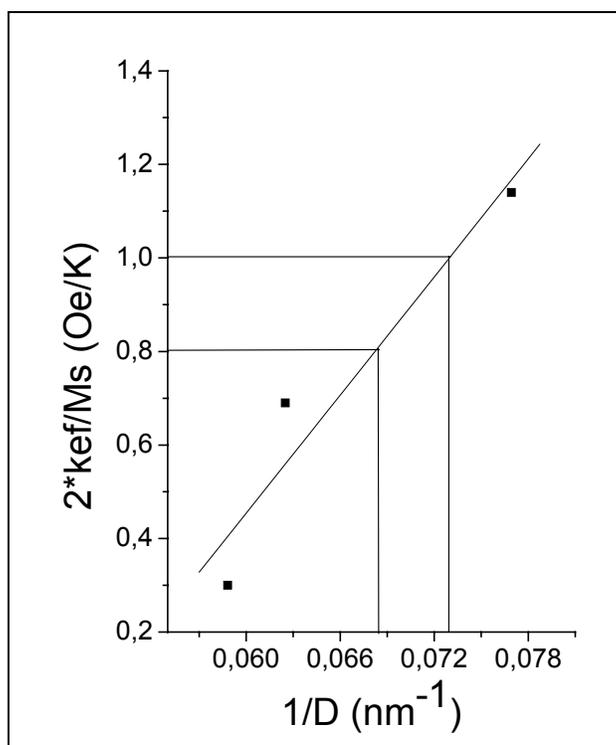


Fig IV.3.7 – Ajuste linear mostrando a relação entre os parâmetros k_{ef} e os diâmetros (D) obtidos de partículas de magnetita [76].

A partir desta relação estimou-se, por interpolação, os diâmetros das partículas dos cupins, mostrados na tabela IV.3.II.

Amostra	faixa (K)	$A = \omega_r/\gamma - H_A$ (Oe)	K_0 (erg/cm ³)	$B = 2k_{ef}/M_s$ (Oe/K)	D (nm)
dia0ZFC	50-280	2896±6	(6,4±0,1)E+04	0,84±0,03	14±0,2
dia0FC	50-280	2908±6	(6,1±0,1)E+04	0,77±0,03	15±0,2
dia3ZFC	70-280	3036±6	(3,1±0,1)E+04	0,41±0,03	17±0,1
dia3FC	70-280	3028±3	(3,29±0,07)E+04	0,45±0,02	16±0,1
dia0shZFC	30-280	2903±4	(6,23±0,09)E+04	0,97±0,02	14±0,2
dia0shFC	30-280	2894±5	(6,4±0,1)E+04	0,87±0,02	14±0,1
dia1shFC	10-260	2928±4	(5,64±0,09)E+04	0,93±0,02	14±0,1

Tabela IV.3.II – Diâmetros calculados a partir da relação entre k_{ef} e D.

A separação entre as duas regiões lineares se dá na região de 70K a 140K. Esta pode ser um indicativo da transição de Verwey. Espera-se que partículas de magnetita abaixo de $T_V \sim 120K$ possuam anisotropia magnetocristalina uniaxial e acima de T_V , cúbica. Considerando $H_A = 2K_0/M_s$, calculou-se K_1 , constante de primeira ordem para anisotropia cúbica ($K_0 = K_1/12$), para região linear de temperaturas mais altas. No entanto, o modelo para H_r não leva em consideração o tipo de anisotropia presente e foi utilizado para amostras medidas entre 100 e 280K [76,77]. Apesar de não considerar a forma da anisotropia, esta é a região onde o modelo foi baseado.

Os valores de K_1 foram obtidos e comparados aos valores de magnetita maciça, onde $K_{1maciça} = 1,1-1,3 \cdot 10^5$ erg/cm³ [76]. K_1 varia de (3,7 a 8,3) $\cdot 10^5$ erg/cm³, da mesma ordem de grandeza, porém maior do que o $K_{1maciça}$. A diferença entre estes valores pode ser atribuída a existência de interação entre as partículas, como sugerido para nanopartículas esféricas de magnetita [97]. Dia 3 possui K_1 mais próximo do valor da magnetita maciça, seguido de dia 1 sem hemolinfa e dia 0, com ou sem hemolinfa.

Na fig. IV.3.8 estão mostradas as curvas obtidas utilizando-se o modelo de Hagihara et al [78], para χ^{-1} (eq. II.10.9), com os ajustes lineares correspondentes, onde H_0 é o obtido do campo de ressonância a altas temperaturas.

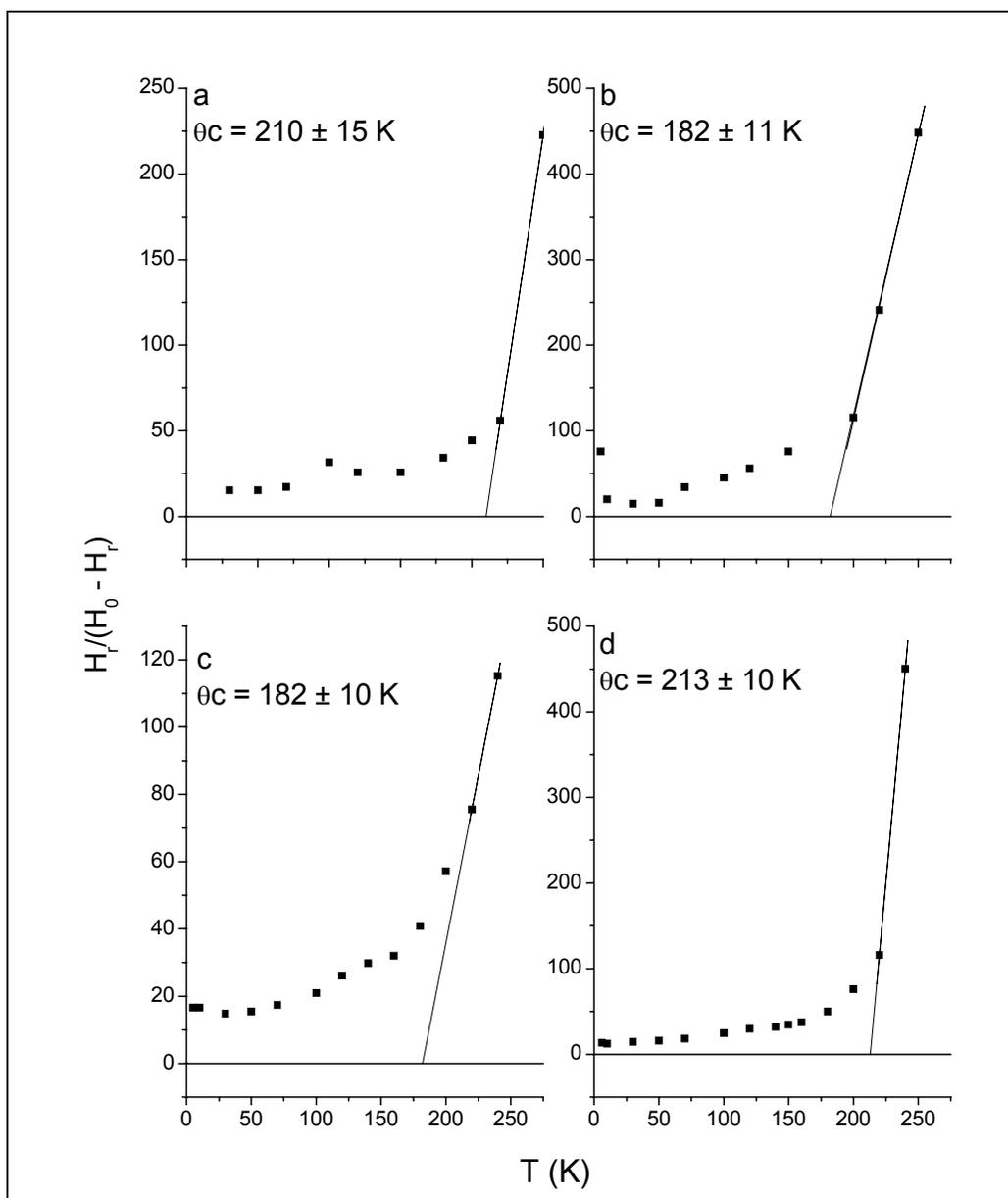


Fig IV.3.8 – Variação térmica do parâmetro $H_r / (H_0 - H_r)$ para as amostras ZFC dia 0 (a), dia 3 (b), dia 0 sem hemolinfa (c) e dia 1 sem hemolinfa, FC, (d).

A temperatura de Curie-Weiss (θ_c) do limite amorfo em torno do centro da partícula foi obtida. Os valores encontrados estão na fig. IV.3.8 e em bom acordo com $\theta_c = 180$ K obtido para nanopartículas de magnetita com diâmetro de 5 nm.

A fig IV.3.9 mostra a dependência da largura de linha com a temperatura pico a pico. As curvas foram ajustadas com a equação II.9.10. O comportamento observado é característico de nanopartículas magnéticas isoladas [79].

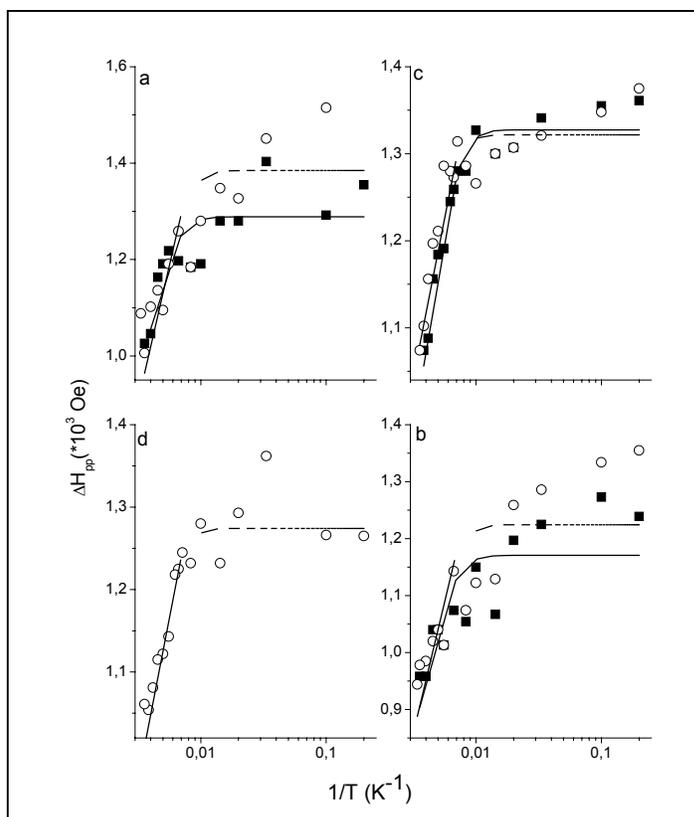


Fig IV.3.9 – Variação térmica da Largura de linha para as amostras dia 0 (a), dia 3 (b), dia 0 sem hemolinfa (c) e dia 1 sem hemolinfa (d). ■ amostras medidas sem congelar e ○ congelando com o campo. _____ ajustes ZFC e ----- ajustes FC.

Os parâmetros obtidos dos ajustes são mostrados na tabela IV.3.III.

amostra	faixa (K)	ΔH_0 (Oe)	ΔE (* 10^{-14} erg)	D (nm)
dia0ZFC	50-280	1289±22	8,3±0,6	13,5±0,2
dia0FC	50-280	1385±33	6,7±0,6	12,8±0,2
dia3ZFC	70-280	1171±25	7,9±0,7	17,0±0,4
dia3FC	70-280	1224±32	7,4±0,7	16,3±0,3
dia0shZFC	30-280	1327±8	7,8±0,2	13,4±0,1
dia0shFC	30-280	1322±9	8,9±0,3	13,8±0,1
dia1shFC	10-260	1274±12	8,3±0,4	14,1±0,1

Tabela IV.3.III– Parâmetros obtidos do ajuste de ΔH_{pp} com eq II.10.10 e diâmetros médios estimados.

Os diâmetros médios, D , foram obtidos usando K_0 (tabela IV.3.II) em $\Delta E = K_0 V$ resultando valores em torno de $14 \pm 0,1$ nm para as amostras dia 0, com e sem hemolinfa, e dia 1 sem hemolinfa. A amostra dia 3 possui $\langle D \rangle \sim 17 \pm 0,4$ nm.

Os gráficos de $\delta H_r \times \Delta H_{pp}$, como proposto pelo modelo de Nagata et al [82], estão mostrados na fig. IV.3.10. Valores de $n = 2$ indicam que as partículas presentes estão parcialmente orientadas, enquanto $n = 3$ indicam partículas randomicamente orientadas.

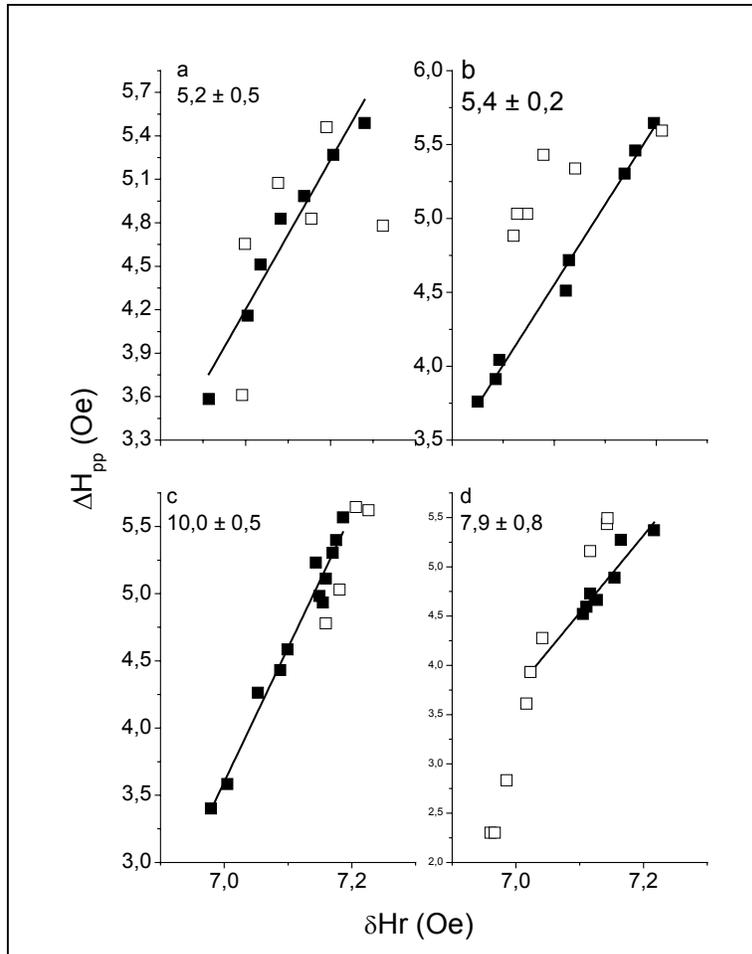


Fig IV.3.10 - $\delta H_r \times \Delta H_{pp}$ para as amostras FC dia 0 (a), dia 3 (b), dia 0 sem hemolinfa (c), dia 1 sem hemolinfa, FC, (d), com $H_0 = 3200$ Oe. Símbolos vazios representam dados que não foram ajustados.

Todas as amostras possuem $n > 3$, não permitindo identificar se as partículas estão orientadas ou não.

Capítulo V

V.1 – Comparação entre dados: SQUID e RFM

J_s obtida das curvas de histerese (medidas do SQUID) e S , são proporcionais a quantidade de material ferromagnético e ferro/paramagnético, respectivamente. Os resultados de magnetometria são usualmente dados em emu/indivíduo, enquanto os espectros de RFM não são magneticamente quantificados. A utilização de ambas técnicas ao mesmo indivíduo permite quantificar as medidas de RFM.

A amplitude pico a pico dos espectros de RFM a temperatura ambiente decresce com o número de dias de dieta (Fig V.1.1).

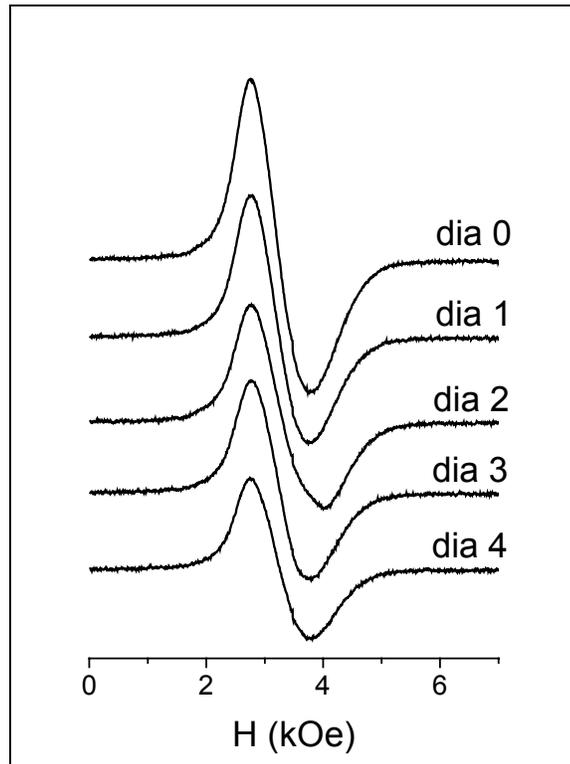


Fig. V.1.1 – Espectros de RFM em função dos dias de dieta a temperatura ambiente PAR ao campo de RFM.

As curvas de histerese, após a subtração da componente linear são mostradas na Fig V.1.2.

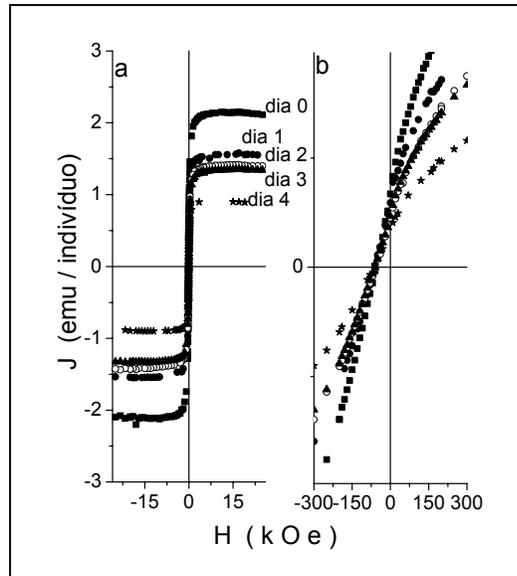


Fig. V.1.2 – Curvas de histerese em função dos dias de dieta (a) e parte central das curvas de histerese (b) a 300 K.

Estes parâmetros foram normalizados para os valores do cupim dia 0 (sem dieta), $J_s = 2.1 \cdot 10^{-4}$ emu/indivíduo e $S = 1,3 \cdot 10^8$ a.u. Os valores normalizados foram comparados e mostraram uma boa concordância entre S e J_s (Fig V.1.3).

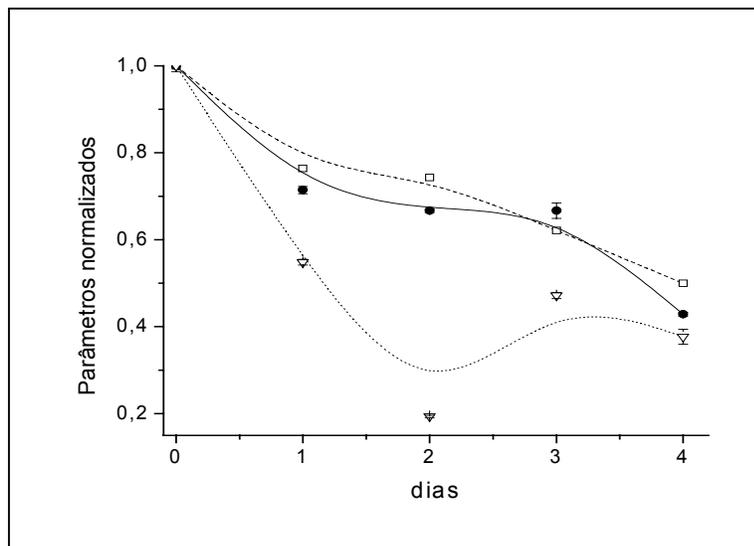


Figura V.1.3 – Parâmetros magnéticos normalizados em função do período de dieta de celulose para amostras medidas perpendicularmente ao campo do SQUID e paralelamente ao campo do RPE. -□- Magnetização de saturação, J_s ; --●-- segunda integral, S e ..▽.. susceptibilidade aparente χ_{ap} a TA.

Uma estabilização aparece na região de 2 a 3 dias, voltando a diminuir com o aumento dos dias de dieta. A introdução de uma dieta a base de celulose foi feita para as espécies de cupim *Nasutitermes exitiosus* e *Amitermes meridionalis*, por um período de pelo menos três dias [7]. Uma relação entre os indivíduos com e sem dieta destas duas espécies não foi feita, porém análises de microscopia eletrônica e de medidas de magnetização indicaram a presença de magnetita biogênica.

A eliminação de material ingerido/digerido é esperada com a dieta de celulose facilitando o estudo de material magnético biomineralizado. A eliminação gradual do material é confirmada pelo decréscimo de J_s , S e χ_{ap} (Fig V.1.3). O comportamento assintótico aparente dos parâmetros nos primeiros 3 dias pode ser devido a algum mecanismo de compensação fisiológica devido a dieta.

Para comparar quantitativamente os parâmetros do SQUID e da RFM, as frações paramagnéticas mínimas foram estimadas usando os valores de magnetização obtidos de χ_{ap} a um campo de 3000 Oe, que é a região do campo de ressonância do espectro de RFM. Os valores variam de $2.0 \cdot 10^{-6}$ emu a $5.2 \cdot 10^{-6}$ emu, que correspondem de 0.7% a 2.4% da magnetização de saturação do cupim. Usando o espectrômetro Bruker, nas condições dadas em materiais e métodos (III.3) o ajuste linear dos parâmetros mostra que, a razão S/J_s é $(5,4 \pm 0,8) \cdot 10^{11}$ u.a./emu. Esta razão relaciona os dois parâmetros obtidos pelas duas técnicas magnéticas a temperatura ambiente e, depende do espectrômetro, da cavidade utilizada, do ganho, potência de microonda e modulação. Estes três últimos parâmetros podem ser corrigidos para cada condição de medida. A correlação entre os resultados de medidas de susceptibilidade e a intensidade do espectro de RFM foi também observada em estudos de Si/FeOOH nH_2O [105].

Da variação térmica dos espectros de RFM e histereses das amostras dias 0, com e sem hemolinfa, 3 e 1 sem hemolinfa em orientação PER, congeladas, com ou sem campo de 3000 Oe, obtém-se a área e J_s normalizadas para o valor máximo de cada um dos parâmetros (fig V.1.4). Observa-se que com o aumento da temperatura tanto a área quanto J_s tendem a diminuir, sendo que J_s decresce mais rapidamente. Não há paralelismo entre a variação térmica dos dois parâmetros, mostrando que a razão entre eles depende da temperatura.

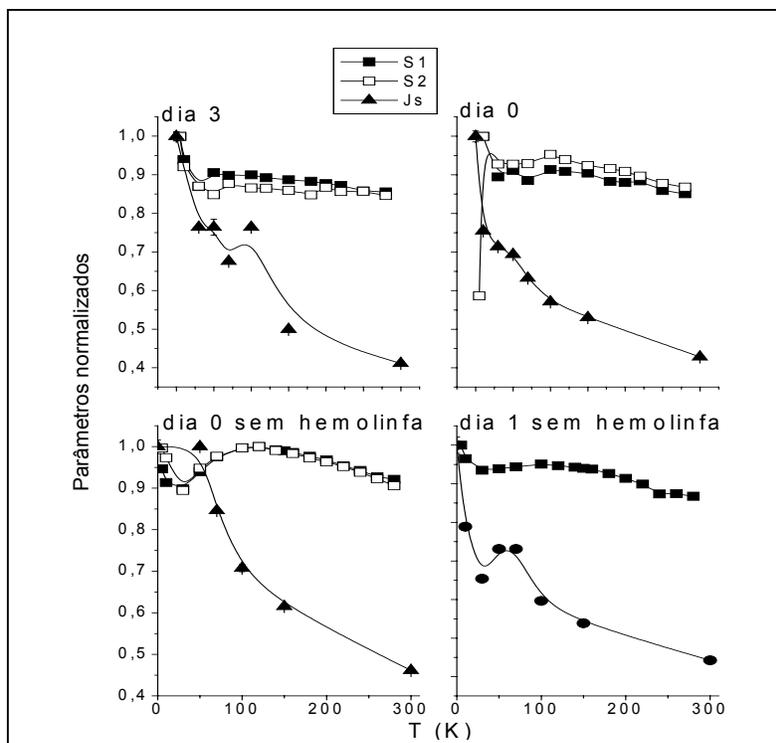


Fig. V.1.4 – Parâmetros normalizados em função da temperatura. S_1 é a área do espectro de absorção das amostras congeladas com $H = 3000$ Oe, S_2 é a área da amostra congelada sem campo e J_s é a magnetização de saturação.

As razões S/J_s encontradas para cada temperatura estão mostradas na tabela V.1.I, para as mesmas condições de medida de RFM a 300 K.

T (K)	S/J_s (ua/emu) cupins dia 0 e 3	S/J_s (ua/emu) Cupins dia 0 e 1 sem hemolinfa
5	$(3,56 \pm 0,05)E+11$	$(4,44 \pm 0,09)E+11$
30	$(5,88 \pm 0,03)E+11$	-
50	$(5,94 \pm 0,08)E+11$	$(5,25 \pm 0,04)E+11$
70	$(6,67 \pm 0,03)E+11$	$(5,62 \pm 0,03)E+11$
100	$(6,94 \pm 0,03)E+11$	$(6,92 \pm 0,04)E+11$
150	$(8,25 \pm 0,03)E+11$	$(7,69 \pm 0,04)E+11$
300	$(4,95 \pm 0,08)E+11$	$(5,74 \pm 0,03)E+11$

Tabela V.1.I – Razão S/J_s obtida da média entre as razões para cada um dos dias, com S obtido das amostras que foram medidas sem congelar com o campo (ZFC).

Os valores encontrados aumentam com o aumento da temperatura até 150K, sendo o valor a 300K menor. Os valores encontrados a temperatura ambiente são próximos a média obtida para amostras dia 0 a 4 [101]. A razão não é afetada pela extração de hemolinfa dentro da faixa de erro, exceto para 70 K.

Da relação de H_c com a temperatura de bloqueio, obtida dos ajustes lineares em relação a $T^{0,5}$ e $T^{0,77}$, o valor limite de H_c (eq.II.8.1) a $T = 0K$ se aproxima do campo de anisotropia da partícula com $H_{c,0} = 2K/J_s$ onde J_s é a magnetização de saturação do material, supondo magnetita maciça (470 emu/cm^3). Estes valores são comparados com os obtidos da variação linear de H_r com a temperatura [76,77], considerando-se a soma das contribuições da constante de anisotropia maciça (K_0) e a constante de superfície (K_s), que varia com a temperatura. Os resultados obtidos para $T = 5K$ e $300K$ são mostrados na tabela V.1.II.

amostras	Histerese		RFM	
	$K = J_s * H_{c,0} / 2$ (erg/cm ³) k = 0,5	$K = J_s * H_{c,0} / 2$ (erg/cm ³) k = 0,77	$K + k_{ef} * T$ (erg/cm ³) T = 5K	$K + k_{ef} * T$ (erg/cm ³) T = 300K
Dia0	(9,6±0,1)E+04	(8,3±3)E+04	(6,5±0,1)E+04	(1,23±0,04)E+05
Dia3	(1,39±0,03)E+05	(1,14±0,03)E+05	(3,1±0,1)E+04	(6,0±0,4)E+04
Dia0 sem hemolinfa	(1,35±0,02)E+05	(1,09±3)E+05	(6,3±0,1)E+04	(1,31±0,02)E+05
Dia 1 sem hemolinfa (#)	(1,14±0,03)E+05	(9,6±0,4)E+04	(5,7±0,1)E+04	(1,22±0,03)E+05

Tabela V.1.II – Valores de K obtidos da dependência de H_c com a temperatura de bloqueio (histerese) e a partir do modelo de H_r (RFM). (#) Amostra congelada com campo no RFM.

Com exceção dos valores do dia 3, aqueles obtidos pelas duas técnicas são concordantes e se aproximam mais dos valores obtidos para $k = 0,5$. Os valores obtidos pelas duas técnicas são da mesma ordem de grandeza.

A transição de Verwey é comumente observada em amostras de magnetita maciça através da presença de um máximo na derivada da curva RI, ou uma variação intensa na magnetização de saturação a 100 K. Em nenhuma das medidas estes comportamentos

foram observados. No entanto, dos espectros de RFM, a alteração na inclinação das retas na variação térmica de H_r , na região de 70K a 140K pode estar associada a esta transição. A presença da transição de Verwey em curvas ZFC/FC em um conjunto de diferentes amostras (bactérias, amostras sintéticas, magnetofósseis) foi notada somente em magnetita monodomínios. A ausência desta transição em medidas de curvas ZFC/FC foi associada à presença de grandes frações de partículas superparamagnéticas [103].

Duas curvas de susceptibilidade foram obtidas: a primeira através do inverso das curvas ZFC, utilizando a aproximação M/H , dessa forma estando definida como χ_i e através de $H_r/(H_0 - H_r) = \chi^{-1}$ eq. II.10.9 do RFM de forma a estimar a temperatura de Curie-Weiss. Nos dados de RFM as temperaturas encontradas estão associadas a um limite amorfo que circunda aglomerados de magnetita ou maghemita como descrito por Hagiwara et al [78], com valores obtidos em boa concordância com os resultados encontrados pelo autor. As contribuições a χ_i não são somente ferromagnéticas, mas também para- e diamagnéticas e os valores da temperatura de ordenamento obtidos são negativos, com valores acima de 2000 K e dessa forma nenhum paralelo entre os dois métodos pode ser traçado.

Substituindo os valores de T_{Bmin} obtidos da curva ZFC/FC na equação (II.2.3) com f_0 encontrado para ferritina de baço de cavalo ($5,4 \pm 2,4 * 10^{11}$ Hz) e considerando os tempos de medida de 100 s para as medidas de magnetometria e $1,05 * 10^{-10}$ s para RFM [54] estima-se temperaturas de bloqueio em RFM acima de 140 K. A variação abrupta na intensidade da linha de RFM na faixa de 70K a 120K não deve então estar relacionada ao bloqueio das partículas ou f_0 utilizado não é apropriado, já que a amostra é composta de material magnético e não somente ferritina. Considerando $f_0 = 2,8 * 10^9$ Hz como usual para materiais magnéticos obtém-se temperaturas negativas, já que $\ln(f_0)$ nesse caso é menor do que $\ln(t_2 = 1,05 * 10^{-10} s)$. Os valores de T_B encontrados utilizando f_0 da ferritina estão mostrados na tabela V.1.III.

amostras	T_{Bmin} (100 Oe - ZFC/FC)	T_{BRPE} (K)	T_{Bmin} (500 Oe - ZFC/FC)	T_{BRPE} (K)
Dia 0	18±2	141±16	11±1	86±8
Dia 1	29±11	227±86	-	-
Dia 2	27±4	211±31	25±2	196±16
Dia 3	50±20	392±157	27±4	211±31
Dia 4	-	-	24±3	188±23
Dia 0 sem hemolinfa	79±47	619±368	69±7	540±55
Dia 1 sem hemolinfa	38±6	298±47	27±5	211±39

Tabela V.1.III – Temperaturas de bloqueio obtidas para RFM a partir da expressão (1) para amostras em orientação perpendicular ao campo (PER).

Das curvas ZFC/ FC encontra-se uma distribuição de três diâmetros de partículas, identificadas com três temperaturas de bloqueio. Os ajustes das curvas de histereses a 150K e 300K considerando uma componente Langevin levaram a estimativa de diâmetro para partículas superparamagnéticas, enquanto os dados de RFM forneceram o diâmetro de partículas relacionadas à componente HF. Os diâmetros encontrados para histerese a 300K são aproximadamente iguais, dentro do erro, aos encontrados para os D_{TB2} das ZFC com temperaturas de bloqueio intermediárias, entre 100 e 240K, enquanto os resultados a 150K concordam com os valores encontrados para temperaturas de bloqueio mínimas, entre 11 e 40K. Os diâmetros obtidos dos dados de RFM estão mais próximos dos diâmetros encontrados para partículas que possuem temperatura de bloqueio baixa (D_{TB1}), confirmando que o comportamento observado a partir dos espectros obtidos para todas as amostras, com a presença de uma componente HF, é típico de amostras com presença de partículas superparamagnéticas.

A tabela V.1.IV mostra os diâmetros, em nm, estimados a partir das medidas ZFC/FC, histereses e por RFM de todas as amostras congeladas sem o campo aplicado.

	ZFC/FC (nm)			Histereses (nm)		RFM (nm)
	Tabela			Componente		Tabela
	IV.1.I			Langevin		IV.3.III
amostras	D_{TB1}	D_{TB2}	D_{TB3}	D_{H150}	D_{H300}	D_{RFM}
Dia0PER	18±6	30±6	-	22±2	36±1	13,5±0,2
Dia0PAR	18±8	38±6	-	22±2	37±2	-
Dia3PER	18±8	34±4	42±8	20±1	35±1	17,0±0,4
Dia3PAR	20±8	38±6	40±6	20±1	35±2	-
Dia0shlinfaPER	28±6	34±8	42±6	21±1	31±1	13,4±0,1
Dia1shlinfaPER	18±6	32±4	44±6	20±2	32±1	14,1±0,1
Dia1shlinfaPAR	20±8	32±2	38±4	20±1	31±1	-

Tabela V.1.IV – diâmetros obtidos das curvas ZFC/FC, histereses e espectros de RFM.

Os diâmetros encontrados a partir da componente Langevin da curva de histerese estão associados a partículas superparamagnéticas naquelas temperaturas (300K ou 150K), que não estão bloqueadas nestas temperaturas. Este resultado está de acordo com os encontrados na ZFC/FC que são menores que 150K e 300K. A piora nos ajustes sig+lang, iniciando-se a 150K indica que partículas maiores do que ~ 37 nm estão sendo bloqueadas nesta temperatura, enquanto a 100K e 70K partículas com este diâmetro estão bloqueadas.

V.2 – Conclusões e sugestões

Este trabalho é uma extensão daqueles realizados no CBPF que estudam o material magnético do cupim *Neocapritermes opacus*. Medidas de microscopia eletrônica indicaram a presença de magnetita biogênica em duas espécies de cupins *Nasutitermes exitiosus* e *Amitermes meridionalis*, que foram submetidos a uma dieta de celulose por três dias para eliminar material magnético ingerido de seus sistemas digestivos. Medidas de magnetometria indicaram a presença de pequenas concentrações de material magnético, com maior quantidade presente no corpo (tórax e abdômen) quando comparados à cabeça. Os grãos encontrados são superparamagnéticos, com diâmetros de 10 nm, porém a

interação entre eles, mesmo fraca, leva a uma magnetização remanente [7]. Neste trabalho mostramos o efeito da dieta na eliminação de partículas (V.1), analisado por RFM e SQUID.

A distribuição das temperaturas de bloqueio que foram obtidas das derivadas da magnetização remanente mostrou a presença de três distribuições de tamanhos de partícula. Os diâmetros estimados, supondo partículas de magnetita esféricas, estão nas faixas de 12-20 nm, 26-38 nm e 40-46 nm. Os valores de T_B não são sensíveis a dieta e não são influenciadas pela extração de hemolinfa. É provável que a influência da hemolinfa seja pequena em relação à quantidade de material magnético do cupim. O pico de T_{Bmin} para amostras sem hemolinfa não desaparece. Medidas de ZFC/FC de ferritina de baço de cavalo indicam T_B entre 11 a 13K [93], chegando mesmo a 20 K para partículas maiores na amostra [50].

Os valores da magnetização remanente, J_r , na orientação PER para temperaturas abaixo de 100K são até 20% maiores do que os das amostras PAR. O comportamento do campo coercivo com a temperatura é característico de sistemas ferromagnéticos ou de misturas de grãos monodomínios e partículas superparamagnéticas. H_c das amostras orientadas PER ao campo são ligeiramente maiores do que as orientadas PAR, para $T < 100K$, com diferenças de até 20%. As diferenças das duas propriedades nas orientações paralela e perpendicular devem estar relacionadas à organização das partículas magnéticas no corpo. Diferenças relacionadas à orientação foram observadas em medidas de RFM de cupim *Neocapritermes opacus* [94], sugerindo um sistema de partículas no plano do corpo xy com o eixo fácil de magnetização próximo à direção z (Fig III.1.1b), perpendicular ao corpo do cupim. A análise térmica de H_c reforça a presença de uma mistura na orientação das partículas de cada uma das componentes (sig1-sig e sig2), monodomínios randomicamente orientados e alinhados (Tabela IV.2.III).

A magnetização de saturação, J_s , diminui com a temperatura, mas a sua forma é distinta da observada para magnetita maciça [58] ou nanopartículas [97]. A transição de Verwey não é observada na região entre 100-150 K provavelmente devido à presença de grande quantidade de partículas superparamagnéticas, ao invés de monodomínios onde saltos na magnetização ocorrem como em [103].

Os valores de J_r/J_s indicam que as partículas presentes estão na região de pseudomonodomínio (PMD) a 300 K tendendo a região de monodomínio (MD) a baixas temperaturas [99]. A partir do diagrama de Tauxe, para valores de H_c e J_r/J_s a 300K as partículas presentes se encontram, na maioria, na região de monodomínios cúbicos com magnetização remanente tipo flor.

Os diâmetros encontrados a partir da componente Langevin, supondo partículas esféricas, são $d_{150K} = 20 \pm 1$ a 22 ± 2 nm e $d_{300K} = 31 \pm 1$ a 37 ± 3 nm. Os diâmetros estimados diretamente a partir da variação linear de H_r do espectro de RFM e das constantes de anisotropia obtidas desse mesmo modelo, combinadas com a variação térmica de ΔH_{pp} , dão $d_{RFM} = 14 \pm 0,1$ nm, exceto para a amostra dia 3 que possui $d_{RFM} \sim 17 \pm 0,4$ nm. Os diâmetros encontrados diferem daqueles obtidos anteriormente em [94], pela diferença de estimativa do campo de anisotropia, feita a partir de um valor médio de H_A a partir de H_r a temperaturas mais altas, enquanto este trabalho baseado em [76,77] considera a variação linear de H_r para $T > 100K$. Utilizando a variação térmica do H_r de [94] para um ajuste baseado em [76,77] encontra-se um diâmetro de $14 \pm 0,2$ nm, o mesmo encontrado para as amostras deste trabalho.

Os diâmetros encontrados para os três tipos de medida dão uma boa idéia do sistema presente: mistura de grãos superparamagnéticos e monodomínios ($d > 30nm$) parcialmente orientados. Esse tipo de sistema, considerando que as partículas foram biomineralizadas, permitem a orientação tipo bússola e a percepção de variações de intensidades do campo geomagnético. Um modelo físico [104] propõe que aglomerados de partículas superparamagnéticas podem se auto-organizar em cadeias que se comportam como bússolas sob um campo magnético determinado, não limitando o sistema de orientação a monodomínios.

Os valores de K_0 para as amostras dia 3 (PER e PAR) também são distintas das demais, sendo aproximadamente 50% do valor das outras amostras. A eliminação de material magnético neste dia provavelmente influenciou a mudança brusca de K_0 . No entanto, na comparação dos valores de K da amostra dia 3, encontrados a partir da variação térmica de H_c se aproximam dos valores encontrados para as outras amostras. A diminuição na quantidade de material magnético ingerido é confirmada pelo decréscimo de J_s com os

dias de dieta de indivíduos com e sem hemolinfa para todas as temperaturas, sem efeito sobre o campo coercivo.

A análise do fator de assimetria A_w e do fator g obtidos dos espectros de RFM indicam que as partículas presentes são superparamagnéticas. A presença da componente HF em todos os espectros não motivou o uso de componentes para o ajuste com gaussianas ou lorentzianas. Esta análise deve ser feita posteriormente e os resultados obtidos devem ser comparados com aqueles encontrados para as componentes utilizadas nos ajustes das curvas de histerese, já que essas curvas, juntamente com a análise das distribuições de temperaturas de bloqueio a partir da ZFC/FC indicaram a presença de pelo menos duas distribuições de partículas no material estudado.

A confirmação da extração de hemolinfa nas amostras é difícil de ser mostrada. Acima da T_B da ferritina, em torno de 12K, não há histerese, portanto, uma comparação entre campos coercivos e remanências só são possíveis abaixo de T_B . Não foram observadas diferenças entre a presença ou ausência de ferritina. Embora não se possa comparar diretamente os valores de J_s das amostras com e sem hemolinfa, já que a ordem de grandeza deste parâmetro é pelo menos dez vezes maior nas amostras sem hemolinfa, o decréscimo desse parâmetro em relação aos dias de dieta é maior nas amostras sem hemolinfa. Esta é uma indicação de que a hemolinfa foi extraída e o que se observa é a redução da fração de material magnético em função da dieta, enquanto nas amostras com hemolinfa a redução é em relação ao material magnético e ferritina.

Os parâmetros obtidos do SQUID do sistema presa-predador: cupim *Neocapritermes opacus* e formiga *Pachycondyla marginata* são distintos [10], indicando que a formiga não utiliza diretamente o material magnético do cupim e abre a possibilidade de um processo evolutivo.

Sugere-se que em próximos estudos sejam feitas medidas de curvas de histereses com campos magnéticos aplicados maiores do que 25000 Oe para que haja mais pontos que assegurem o valor de J_s encontrado. Deve-se diminuir os intervalos de medida na região entre 5 e 50K para confirmar se realmente há um máximo, nestas temperaturas, no campo coercivo.

Os valores de K e os diâmetros obtidos por RFM para a amostra dia 3 são distintos das demais. Para confirmar se este comportamento é característico da dieta, uma nova medida de variação térmica, nas mesmas condições, deve ser realizada.

Medidas de microscopia eletrônica são necessárias para confirmar se o material é magnetita com as distribuições de tamanho estimadas pelas medidas magnéticas. Trabalhos comportamentais são necessários para indicar a utilização do campo geomagnético como fonte de informação.

Medidas magnéticas da solução extraída do cupim devem ser feitas e comparada às amostras sem hemolinfa já medidas. A técnica utilizada para a extração, descrita no capítulo III, não assegura a remoção completa do líquido e pode estar sujeita a contaminação, já que o material extraído pode ser o do sistema digestivo (intestino) e não circulatório. Além disso, a presença da ferritina não se restringe ao sistema circulatório, mas está presente intracelularmente e também no retículo endoplasmático de insetos. Medidas magnéticas comparativas entre a solução extraída dos insetos e a ferritina de baço de cavalo podem ser feitas.

Um porta amostra para líquidos apropriado deve ser feito para permitir medidas de magnetização no SQUID. Uma outra possibilidade seria o uso da centrifugação que permitiria a medida do precipitado utilizando os porta amostras já existentes.

As partes do cupim, cabeça, antenas, tórax e abdômen devem ser estudados separadamente para identificar em que região há maior concentração de material magnético e também para verificar se a antena possui material magnético que atuaria como um sensor de campo magnético [6].

Referências:

- [1] Magnetotactic Bacteria; R.P. Blakemore, Science 19 (1975) 377.
- [2] Magnetic orientation in insects; M. Vácha, Biologia, Bratislava 52(5) (1997) 629.
- [3] Magnetic orientation in animals; R. Wiltschko and W. Wiltschko, Vol. 33, Springer, Berlin 1995.
- [4] Behavioral ecology of the neotropical termite hunting ant *Pachycondyla* (=Termitopone) *marginata* – colony founding, group-raiding and migratory patterns; I. Leal and P.S. Oliveira, Behav. Ecol. Sociobiol. 37 (1995) 373.
- [5] Seasonal patterns in the orientation system of the migratory ant *Pachycondyla marginata*; D. Acosta-Avalos, D.M.S. Esquivel, E. Wajnberg, H.G.P.L. de Barros, P.S. Oliveira and I. Leal, Naturwissenschaften 88 (2001) 343.
- [6] Antennae: the strongest magnetic part of the migratory ant; E. Wajnberg, G.R. Cernicchiaro and D.M.S. Esquivel, Biometals 17 (2004) 467.
- [7] Magnetite biomineralization in termites. B.A. Maher, Proc. R. Soc. Lond. B 265 (1998) 733.
- [8] <http://www.floresta.ufpr.br/~lpf/pragas06.html>
- [9] <http://www.utoronto.ca/forest/termite/iso1.htm>
- [10] Comparative magnetic measurements of migratory ant and its only termite prey; D.M.S. Esquivel, E. Wajnberg, G.R. Cernicchiaro and O.C. Alves, JMMM 278 (2004) 117.
- [11] Minerals formed by organisms; H.A. Lowenstam, Science 211 (1981) 1126
- [12] Iron biomineralization: a geobiological perspective; H.A. Lowenstam and J.L. Kirschvink in J.L. Kirschvink, D.S. Jones and B.J. Macfadden: Magnetite biomineralization and magnetoreception in organisms, Plenum Press, New York, 1985, p.3
- [13] Magnetite and magnetotaxis in algae; F. F. Torres de Araújo, M.A. Pires, R.B. Frankel and C.E.M. Bicudo, Biophys. J. 50 (1986) 375.
- [14] Plant calcification; H.J. Arnot in Biological biomineralization, Wiley, New York, p. 609.
- [15] Magnetotactic microorganisms found in muds from Rio de Janeiro; H.G.P. Lins de Barros and D.M.S. Esquivel in J.L. Kirschvink, D.S. Jones and B.J. Macfadden: Magnetite biomineralization and magnetoreception in organisms, Plenum Press, New York, 1985, p.289.

- [16] Biomineralization process of the radula teeth of chitons; M.H. Nesson and H.A. Lowenstam in J.L. Kirschvink, D.S. Jones and B.J. Macfaddeen: Magnetite biomineralization and magnetoreception in organisms, Plenum Press, New York, 1985, p.333
- [17] Magnetite in freshwater magnetotactic bacteria; R.B. Frankel, R.P. Blakemore and R.S. Wolfe, Science 203 (1979) 1355.
- [18] Observations of magnetosome organization, surface structure, and iron biomineralization of undescribed magnetic bacteria: evolutionary speculations; H. Vali and J.L. Kirschvink, in R.B. Frankel and R.P. Blakemore: Iron Biomineralization, Plenum Press, New York, N.Y. 1991, p. 97.
- [19] Precipitation of Fe_3O_4 in magnetotactic bacteria; R. B. Frankel and R.P. Blakemore, Philos. Trans. Royal Soc. London, series B 304 (1984) 567.
- [20] Structure, morphology, and crystal growth of bacterial magnetite; S. Mann in J.L. Kirschvink, D.S. Jones and B.J. Macfaddeen: Magnetite biomineralization and magnetoreception in organisms, Plenum Press, New York, 1985, p.311
- [21] Ultrastructure, morphology and organization of biogenic magnetite from sockeye salmon, *Oncorhynchus nerka* – implications for magnetoreception; S. Mann, N.H.C. Sparks, M.M. Walker and J.L. Kirschvink, J. Exp. Bio. 140 (1988) 35.
- [22] Magnetite biomineralization in the human brain; J.L. Kirschvink, Kobayashi-Kirschvink A. and B.J. Woodford, Proc. Nat. Acad. Sciences 89 (1992) 7683.
- [23] Magnetic properties of human hippocampal tissue - Evaluation of artefact and contamination sources; J. Dobson and P. Grassi, Brain Res. Bull. 39 (1996) 255.
- [24] A Model for Photoreceptor-Based Magnetoreception in Birds; T. Ritz, Biophys. J. 78 (2000) 707.
- [25] The effect of yellow and blue light on magnetic compass orientation in European robins, *Erithacus rubecula*; W. Wiltschko and R. Wiltschko, J. Comp. Physiol. A 184 (1999) 295.
- [26] A physiochemical mechanism for magnetic field detection by migratory birds and homing pigeons; M.J.M. Leask, Nature 267 (1977) 144.
- [27] The case for magnetic sensitivity in birds and bees (such as is it); J.L. Gould, Am. Sci. 68 (1980) 256.

- [28] Magnetic remanence and response to magnetic fields in crustacea; R.E. Buskirk and W.P. O'Brien, Jr. in J.L. Kirschvink, D.S. Jones and B.J. Macfaddeen: Magnetite biomineralization and magnetoreception in organisms, Plenum Press, New York, 1985, p. 365
- [29] Magnetic orientation in the fire ant, *Solenopsis invicta*; J.B. Anderson and R.K. Vandermeer, *Naturwissenschaften* 80 (1993) 568.
- [30] Evidence for magnetic material in the fire ant *Solenopsis sp.* by electron paramagnetic resonance measurements; D.M.S. Esquivel, D. Acosta-Avalos, L.J. El-Jaick, M.P. Linhares, A.D. M. Cunha, M.G. Palheiros and E. Wajnberg, *Naturwissenschaften* 86 (1999) 30.
- [31] Isolation of magnetic nanoparticles from *Pachycondyla marginata* ants; D. Acosta-Avalos, E. Wajnberg, P.S. Oliveira, I. Leal, M. Farina and D.M.S. Esquivel, *J. Exp. Bio.* 202 (1997) 2687.
- [32] Wood ants orient to magnetic fields; Y. Çamlitepe and D.J. Stradling, *Proc. R. Soc. Lond. B* 261 (1995) 37.
- [33] Orientation by magnetic field in leaf-cutter ants, *Atta colombica* (Hymenoptera: Formicidae); A.N. Banks and R.B. Srygley, *Ethol.* 109 (2003) 835.
- [34] Magnetic field sensitivity in honeybees; W.F. Towe and J.L. Gould in J.L. Kirschvink, D.S. Jones and B.J. Macfaddeen: Magnetite biomineralization and magnetoreception in organisms, Plenum Press, New York, 1985, p. 385.
- [35] Magnetic butterflies: A case study of the Monarch (Lepidoptera, Danaidae); B.J. MacFadden and D.S. Jones in in J.L. Kirschvink, D.S. Jones and B.J. Macfaddeen: Magnetite biomineralization and magnetoreception in organisms, Plenum Press, New York, 1985, p. 407.
- [36] Bees have magnetic remanence; J.L. Gould, J.L. Kirschvink and K.S. Deffeyes, *Science* 201 (1978) 1026.
- [37] Pigeons have magnets; C. Walcott, J.L. Gould and J.L. Kirschvink *Science* 205 (1979) 1027.
- [38] Biogenic magnetite as a basis for magnetic-field detection in animals; J. L. Kirschvink and J.L. Gould, *Bio Systems* 13, (1981) 181.
- [39] Structure and function of the vertebrate magnetic sense; M. M. Walker, C.E. Diebel, C.V. Haugh, P.M. Pankhurst, J.C. Montgomery and C.R. Green, *Nature* 390 (1997) 371.

- [40] Homing in on vertebrates; J. L. Kirschvink, *Nature* 390 (1997) 339.
- [41] Is geomagnetic sensitivity real? Replication of the Walker-Bitterman magnetic conditioning experiment in honey bees; J. L. Kirschvink and A. Kobayashi-Kirschvink, *Am. Zool.* 31 (1991) 169.
- [42] Homing in harvester termites: evidence of magnetic orientation; M. Rickli and R.H. Leuthold, *Etho.* 77 (1988) 209.
- [43] Some consequences of the shape and orientation of “magnetic” termite mounds; G.C. Crigg; *Aust. J. Zool.* 21 (1973) 231.
- [44] The effects of buried magnets on colonies of *Amitermes* spp. Building magnetic mounds in northern Australia; G. Grigg, P. Jacklyn and L. Taplin, *Physiol. Entomol.* 13 (1988) 285.
- [45] Theoretical single-domain grain-size range in magnetite and titanomagnetite; Butler and S.K. Banerjee, *J. Geophys. Res* 80(29) (1975) 4049.
- [46] L'Hypothèse du Champ Moléculaire et la Propriété Ferromagnétique; P.Weiss, *J. de Phys.* 6 (1907) 667.
- [47] Superparamagnetism; C.P.Bean and J.D. Livingston, *J. Appl. Phys.* 30 (1959) 120.
- [48] Determination of f_0 for fine magnetic particles. D. P. E. Dickson, N.M.K. Reid, C. Hunt, H.D. Williams, M. El-Hilo and K. O'Grady, *JMMM* 125, (1993) 345.
- [49] <http://www.ufpe.br/entomologia/insfsio.htm>
- [50] Magnetic hysteresis anomalies in ferritin; SA Makhlof, F.T. Parker and A.E. Berkowitz, *Phys. Rev. B*, 55 (22) (1997) 717.
- [51] Molecular modeling of insect ferritins; D.Q.D. Pham, <http://www.bioinfo.de/isb/2000/01/0023/main.html>
- [52] Ferritin: a model superparamagnet; S.H. Kilcoyne and R. Cywinski, *JMMM* 140-144 (1995) 1466.
- [53] Magnetic hysteresis and superantiferromagnetism in ferritin nanoparticles; C. Gilles, P. Bonville, H. Rakoto, J.M. Brotot, K.K.W. Wong and S. Mann, *JMMM* 241 (2002) 430.
- [54] Ferromagnetic Resonance of Horse Spleen Ferritin: Core Blocking and Surface Ordering Temperatures; E. Wajnberg, L.J. El-Jaick, M.P. Linhares and D.M.S. Esquivel, *J. Mag. Res.* 153 (2001) 69.

- [55] Hydroxyl radical production during oxidative deposition of iron in ferritin; J.K. Grady, Y. Chen, N.D.Chasteen and D.C., *J. Biol. Chem.* 264 (1989) 20224.
- [56] Electronic processes in magnetite (or, “Enigmas of magnetite”); K.P. Belov, *Physics – Uspekhi* 36(5) (1993) 380.
- [57] The Verwey transition – a new perspective; J. García and G. Subias, *J. Phys. Condens. Matter* 16 (2004) R145.
- [58] Ferrimagnetic properties of magnetite; S. K. Banerjee and B.M. Moskowitz in J.L. Kirschvink, D.S. Jones and B.J. MacFadden: *Magnetite biomineralization and magnetoreception in organisms*, Plenum Press, New York, 1985, p. 17.
- [59] An introduction to the use of SQUID magnetometers in biomagnetism; M. Fuller, W.S. Goree and W.L. Goodman in J.L. Kirschvink, D.S. Jones and B.J. MacFadden: *Magnetite biomineralization and magnetoreception in organisms*, Plenum Press, New York, 1985, p.103.
- [60] Técnicas de Magnetometria; L. C. Sampaio, F. Garcia, G.R. Cernicchiaro e A.Y. Takeuchi, *Revista Brasileira de Ensino de Física* 22(3) (2000) 406.
- [61] Magnetic properties of a nanocrystalline α -FeCr alloy; J. Ciésłak, B.F.O. Costa, S.M. Dubiel, M. Reissner and W. Steiner, *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005) 2985.
- [62] Ultrafine metal particles; C.G. Granqvist and R.A. Buhrman, *IEEE Trans. Mag.* MAG 16 (1980) 178.
- [63] Spin glass behavior in a fine particle system; R.W. Chantrell, M. El-Hilo and K. O’Grady, *IEEE Trans. Mag.* 21(4) (1991) 3570.
- [64] *Magnetism and Magnetic Resonance in solids*; AP Guimarães and I.S. Oliveira, John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- [65] *Introduction to magnetic materials*; B.D. Cullity, Addison-Wesley, 1972.
- [66] High coercivity and superparamagnetic behavior of nanocrystalline iron particles in alumina matrix; D. Kumar, J. Narayan, A.V. Kvit, A.K. Sharma and J. Sankar, *JMMM* 232 (2001) 161.
- [67] Detection, extraction, and characterization of biogenic magnetite, *Magnetic biomineralization and magnetoreception in organisms*; M.M. Walker, J.L. Kirschvink, A. Perry and A.E. Dizon in J.L. Kirschvink, D.S. Jones and B.J. MacFadden: *Magnetite*

biomineralization and magnetoreception in organisms, Plenum Press, New York, 1985 p.155.

[68] Hysteresis properties of titanomagnetites: Grain size and composition dependence; R. Day, M. Fuller and V.A. Schmidt, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 13 (1977) 260.

[69] Hysteresis properties of magnetite and their dependence on particle size: A test of PSD remanence models; D.J. Dunlop, *J. Geophys. Res.*, 91 (1986) 9569.

[70] Magnetic properties of hydrothermally recrystallized magnetite crystals; F. Heider, D.J. Dunlop and N. Sugiura, *Science*, 236 (1987) 1287.

[71] Potbellies, wasp-waists and superparamagnetism in magnetic hysteresis; L. Tauxe, T.A.T Mullender and T. Pick, *J. Geophys. Res.*, 101 (1996) 571.

[72] Wasp-waisted hysteresis loops: Mineral magnetic characteristics and discrimination on components in mixed magnetic systems; A.P. Roberts, Y.L. Cui and K.L. Verosub, *J. Geophys. Res.* 100 (1995) 17909.

[73] Physical interpretation of hysteresis loops: Micromagnetic modeling of fine particle magnetite; L. Tauxe, H.N. Bertram and C. Seberino, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 3 (2002) 1525.

[74] Magnetization processes in ferromagnetic cubes; M.E. Schabes and H.N. Bertram, *J. Appl. Phys.*, 64 (1988) 1347.

[75] Ressonância Ferromagnética e Ondas de Spin; Sergio M. Rezende, *Notas para a segunda Escola Brasileira de Magnetismo*

[76] Magnetic Resonance of Magnetite Nanoparticles Dispersed in Mesoporous Copolymer Matrix; P.C. Morais, E.C.D. Lima, D. Rabelo, AC. Reis and F. Pelegrini, *IEEE Trans. Mag.* 36(5) (2000) 3038.

[77] Magnetic resonance of magnetic fluid and magnetoliposome preparations; P.C. Morais, J.G. Santos, K.S. Neto, F. Pelegrini and M. De Cuyper, *JMMM* 293 (2005) 526.

[78] Magnetic behaviors of complex nature found in an oxide glass system containing deposited magnetite clusters at the superparamagnetic state; M. Hagiwara and K. Nagata, *JMMM* 177-181 (1998) 91.

[79] Electron spin resonance in superparamagnetic particles dispersed in a non-magnetic matrix; P.C. Morais, M.C.L. Lara and K.S. Neto, *Philos. Mag. Lett.* 55 (1987)181.

- [80] Electron Paramagnetic Resonance study of honeybee *Apis mellifera* abdomens; L.J. El-Jaick, D. Acosta-Avalos, D.M.S. Esquivel, E. Wajnberg and M.P. Linhares, Eur. Biophys. J. 29 (2000) 579.
- [81] Electron Paramagnetic Resonance study of the migratory ant *Pachycondyla marginata* abdomens; E. Wajnberg, D. Acosta-Avalos, L.J. El-Jaick, L. Abraçado, J.L.A Coelho, AF. Bazukis, P.C. Morais and D.M.S. Esquivel, Biophys. J. 78 (2000) 1018.
- [82] ESR of ultrafine magnetic particles; K. Nagata and A. Ishihara, JMMM 104-107 (1992) 1571.
- [83] Métodos e técnicas para o estudo de células, tecidos e órgãos. G.G. Parreira
- [84] Fixatives commonly used for Electron Microscopy.
<http://www.abdn.ac.uk/emunit/emunit/fixatives.htm>
- [85] The role of hemolymph proline as a nitrogen sink during blood meal digestion by the mosquito *Aedes aegypti*; J.E. Pennington, D.A. Goldstrohm and M.A. Wells, J. Insec. Physio. 49 (2003) 115.
- [86] Superparamagnetic Magnetite in the Upper Beak Tissue of Homing Pigeons; M. Hanzlik, C. Heunemann, E. Holtkamp-Rotzler, M. Winklhofer, N. Petersen and G. Fleissner, BioMetals 13(2000) 325.
- [87] Grain size and blocking distributions in fine particle iron oxide nanoparticles; M Blanco-Mantecón and K. O'Grady, JMMM 203 (1999) 50–53.
- [88] Superconducting quantum interference device measurements of dilute magnetic materials in biological samples; D. Hautot, Q.A. Pankhurst and J. Dobson, Rev. Scien. Inst. 76 (2005) 045101.
- [89] Efecto del contenido de agua en las propiedades magneticas de la goethita; JD Betancur, C.A. Barrero, J.M. Greneche, G.F. Goya y T. Berquo, Revista Colombiana de Física 35 (2) (2003) 323.
- [90] Superparamagnetism in melt-spun CuCO granular samples; BJ Hickey, M.A. Howson, S.O. Musa, G.J. Tomka, B.D. Rainford and N. Wiser, JMMM 147 (1995) 253-259
- [91] Dipole interactions with random anisotropy in a frozen ferrofluid; W.L. Luo, S.R. Nagel, T.F. Rosenbaum and R.E. Rosensweig, Phys. Rev Letters 67 (1991) 2721.
- [92] Anomalous magnetic relaxation in ferritin; JR Friedman, U. Voskoboynik and M.P. Sarachik, Phys Rev B 56 (1997) 10793.

- [93] Classical and quantum magnetism in synthetic ferritin proteins; S Gider, D.D. Awschalom, T. Douglas, K. Wong, S. Mann and G. Cain, *Science* 268 (1995) 77.
- [94]
- [95] The ordering temperature in fine particle systems; M. El-Hilo, K. O'Grady and R.W. Chantrell, *JMMM* 117 (1992) 21-28.
- [96] Medidas de histerese em abdomens de abelha *Apis mellifera*; B.E. Garcia. Dissertação de mestrado.
- [97] Static and dynamic properties of spherical magnetite nanoparticles; G.F. Goya, T.S. Berquo, F.C. Fonseca, and M.P. Morales, *J. Appl. Phys.* 94(5) (2003) 3520.
- [98] T^2 law for magnetite-based ferrofluids; C. Caizer, *J. Phys.: Condens. Matter*, 15 (2003) 765
- [99] Changes in remanence, coercivity and domain state at low temperature in magnetite; Ö. Özdemir, D.J. Dunlop and B. M. Moskowitz, *Earth and Plan. Sci. Lett.* 194 (2002) 343.
- [100] Magnetic properties, relaxation, and quantum tunneling in CoFe_2O_4 nanoparticles embedded in potassium silicate; X. X. Zhang, J.M. Hernandez, J. Tejada and R.F. Ziolo, *Phys. Rev. B* 54(6) (1996) 4101.
- [101] Magnetic resonance as a technique to magnetic biosensors characterization in *Neocapritermes opacus* termites; J.F. Oliveira, E. Wajnberg, D.M.S. Esquivel and O.C. Alves, *JMMM* 294 (2005) e171.
- [102] Anisotropia magnética em cupins *Neocapritermes opacus*; O.C. Alves, D.M.S. Esquivel, E. Wajnberg and J.F. Oliveira, XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada 2004.
- [103] Ferromagnetic resonance and low-temperature magnetic tests for biogenic magnetite; B.P. Weiss, S.S. Kim, J.L. Kirschvink, R.E. Kopp, M. Sankaran, A. Kobayashi and A. Komeili, *Earth Plan. Sci. Lett.* 224 (2004) 73.
- [104] Magnetic pulse affects a putative magnetoreceptor mechanism; A.F. Davila, M. Winklhofer, V.P. Shcherbakov and N. Petersen, *Biophys. J.* 89 (2005) 56.
- [105] Effect of Si doping on the electron spin resonance properties of ferrydrite nanoparticles. M.S. Seehra, A. Punnoose, P. Roy and A. Manivannan, *IEEE Trans Magn* 37 (2001) 2207.

