

Tese de Doutorado

Caracterização de material magnético em abelhas meliponini
Schwarziana quadripunctata: magnetometria SQUID e Ressonância

Ferromagnética

Marcelo Javier Lucano Lucano

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Rio de Janeiro, 2006

Resumo

Material magnético na abelha sem ferrão *Schwarziana quadripunctata* foi estudado utilizando as técnicas de magnetometria SQUID e Ressonância Ferromagnética. Foram feitas medidas de variação térmica entre 5 – 300 K em ambas técnicas para todas as partes da abelha e de variação angular com RFM, a temperatura ambiente, para as antenas.

Curvas de magnetização de congelamento com campo e sem campo de duas abelhas mostraram a presença de seis temperaturas de bloqueio.

As curvas de histerese apresentam contribuições para/diamagnéticas em todas as temperaturas e a 5 K, um efeito de não saturação é observado. Um decréscimo do campo coercivo e da remanência no par de antenas indica uma transição a 65 ± 5 K.

Os espectros de RFM para todas as partes apresentam uma componente larga em campo alto (CA), uma linha estreita em $g = 2$ ($\Delta H_{pp} \sim 14$ Oe) relacionada a radicais livres, uma linha assimétrica em $g = 4,3$, característica de íons de Fe^{3+} magneticamente isolados, e para temperaturas abaixo de 60 K, uma estrutura de seis linhas correspondente ao manganês com uma envoltória centrada em $g \sim 2$. Só nas antenas uma outra componente a campo baixo (CB) é claramente observada, não sendo resolvida a estrutura correspondente ao manganês. Para as amostras de abdômen e antenas observa-se uma linha em $g = 2,07$ relacionada a presença de ferritina. Observou-se uma periodicidade de 180° do fator-g das componentes CA e CB e da área dos espectros das antenas.

Do ajuste linear da variação térmica do campo de ressonância das antenas, obteve-se um valor para a constante de anisotropia efetiva de $K_{ef} = 1,7 \pm 0,4 \times 10^5$ erg/cm³. Valores de K_{ef} de uma ordem menor foram obtidos através do ajuste da variação térmica do campo coercivo H_C .

Através da variação da relação de frações de material magnético entre as partes, obtida da magnetização de saturação e da área dos espectros de RFM entre 70 e 300K, observou-se que a maior quantidade de material magnético provém das antenas. Ambas as técnicas indicam partículas com diâmetro < 100 nm nas antenas e > 220 nm na cabeça, tórax e abdômen, na região de multi/monodomínio.

Abstract

Magnetic material in the stingless bee *Schwarziana quadripunctata* was studied using SQUID magnetometry and Ferromagnetic Resonance. Measurements between 5 and 300 K were performed with both techniques and the angular dependence of the antennae FMR spectra was obtained at room temperature.

Zero Field Cooling and Field Cooling curves of whole bees revealed the presence of six blocking temperatures.

The hysteresis curves present dia/paramagnetic contributions at all temperatures and at 5 K a non-saturation effect is observed. A decrease in the antennae coercive field and remanence indicate a transition at 65 ± 5 K.

The FMR spectra of all body parts present a wide high field component (CA), a narrow line at $g = 2$ ($\Delta H_{PP} \sim 14$ Oe) related to free radicals and an asymmetric line at $g = 4,3$ characteristic of Fe^{3+} ions. At temperatures below 60 K, a six line manganese structure is observed with an envelop line centered at $g \sim 2$. Only the antennae clearly show another component, the low field (CB), but manganese structure is not present. A line at $g = 2,07$ related to ferritin is observed in antennae and abdomen spectra. A 180° period were observed for the CA and CB g-factor and the total area of the antennae spectra.

From the linear fitting of the temperature dependence of the antennae resonance field, a value of the anisotropy constant, $K_{ef} = 1,7 \pm 0,4 \times 10^5$ erg/cm³ was obtained. Values of K_{ef} an order of magnitude lower were obtained from the coercive field temperature dependence.

The magnetic material fraction of the body parts obtained from the saturation magnetization and the FMR spectra area, from 70 to 300K, revealed the antennae with highest magnetic material fraction. Both techniques yield particles with diameters < 100 nm in the antennae and > 220 nm in the head, thorax and abdomen, in the multi/single domain region.

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais e irmãos cujo constante apoio esteve sempre presente apesar da distância

As minhas orientadoras Darci Motta e Eliane Wajnberg pela competência, confiança e paciência em mim depositadas no desenvolvimento deste trabalho.

A Geraldo e Henrique Duarte pelo suporte técnico nas medidas de SQUID e RFM.

A Roberto Eizemberg pela coleta das amostras.

À CFC, Myriam S. Coutinho e José de Almeida Ricardo pelo apoio e estrutura oferecidos no CBPF.

A Ana Amélia por ser incondicional amiga e confidente e por me fazer sentir em casa nos primeiros anos. A Moises por nossas longas conversas recheadas de risos e pizza.

A Diana pelo carinho e ao Isaac pelo seu senso de humor e amizade.

A Jane, Manuela e Daniel pelas lições de vida de perseverança e trabalho.

A Jandira Oliveira e Leida Abraçado, cuja amizade sempre foi além das salas e os laboratórios.

A Lúcia (Lú) Araújo e Marcelo Perantoni pela cumplicidade e companheirismo que sempre lembrarei.

Aos colegas e amigos do CBPF, Cambraia, Leandro, Erick, Patrícia, Barmack, Henrique Lins, Daniel Acosta e Luciano.

E finalmente, mas não menos importante, ao Cássio pela amizade e pelas conversas sempre interessantes.

Gostaria de agradecer também a todas as pessoas que tomaram parte deste trabalho não só como colegas, mas também como amigos.

Ao CLAF e ao CNPq pela bolsa concedida.

ÍNDICE

Resumo	ii
Abstract	iii
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	xii
Introdução	1
Capítulo 1. Biomineralização, Magnetorecepção e Abelhas	
1.1 Biomineralização	3
1.2 Orientação e Magnetorecepção	9
1.3 Magnetorecepção em Animais.....	10
1.4 Abelhas	14
Capítulo 2. Conceitos e Definições	
2.1 Materiais magnéticos.....	18
2.2 Magnetita	20
2.3 Transição de Verwey.....	21
2.4 Magnetometria SQUID	22
2.5 Histerese: Parâmetros Magnético.....	25
2.6 Congelamento com campo e sem Campo ZFC-FC.....	30
2.7 Ferritina	33
2.8 Ressonância Paramagnética Eletrônica	35
2.9 Ressonância Ferromagnética RFM.....	39
2.10 Simulação dos espectros	40
2.11 Superparamagnetismo	41
2.12 Revisão dos Modelos teóricos e experimentais de ressonância ferromagnética.....	43

Capítulo 3. Materiais e Métodos

3.1 Coleta e preparação das amostras	48
3.2 Magnetometria SQUID.....	49
3.3 Ressonância Ferromagnética	51

Capítulo 4. Resultados

4.1 Magnetometria SQUID	52
4.1.1 Medidas de ZFC-FC.....	52
4.1.2 Medidas Magnéticas a Temperatura Ambiente da Abelha Inteira e as Partes do corpo....	54
4.1.3 Variação Térmica das Curvas de Histerese.....	57
4.1.4. Variação Térmica da Magnetização de Saturação J_S	63
4.1.5 Variação Térmica da Remanência J_R	67
4.1.6 Variação térmica do Campo Coercivo H_C	70
4.1.7. Variação Térmica da Razão J_R/J_S	77
4.1.8 Medidas da variação da razão J_R/J_S com o campo coercivo H_C	80
4.2 Ressonância Ferromagnética	83
4.2.1. Medidas das Partes da Abelha a Temperatura Ambiente.....	83
4.2.2. Variação Angular das Antenas a Temperatura Ambiente.....	84
4.2.3. Medidas com Variação Térmica das Partes da Abelha.....	87
4.2.4 Decomposição dos espectros em componentes	93
4.2.5. Variação Térmica do Campo de Ressonância e Largura de linha das Componentes das Antenas.....	96
4.2.6 Estimativa dos volumes das partículas a partir da variação térmica do campo de ressonância H_R	98
4.2.7 Estimativa dos volumes das partículas a partir da variação térmica da largura de linha ΔH_{PP}	102

4.2.8 Área dos espectros da antena.....	105
---	-----

Capítulo 5. Discussão e Conclusão

5.1. Comparação entre dados de magnetômetro SQUID e RFM.....	107
--	-----

5.2 Conclusões e sugestões	117
----------------------------------	-----

Referências	119
--------------------------	-----

Lista de Figuras

- Figura 1.1. Imagem de Chiton e dentadura radicular recoberta por magnetita [7]
- Figura 1.2. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) de Bactérias *Magnetospirillum magnetotacticum* e *Magnetobacterium bavaricum*, as bactérias tem um tamanho de 3 μ m com cristais de magnetita típicos da ordem de 30 – 50 nm [10]
- Figura 1.3. Imagens de MET de a) um Microorganismo Multicelular Magnetotático (MMM) que consiste em aproximadamente 20 células cada uma das quais contem magnetosomas de greigita Fe_3S_4 . b) detalhe dos cristais [17]
- Figura 1.4. Imagem de MET de um cristal de magnética da *M. magnetotacticum* [18]
- Figura 1.5. Imagens MET de cristais de magnetita monodomínio extraídas do tecido frontal do salmão *Onchorynchus nerka* (sockeye) [2]
- Figura 1.6. Localização de possíveis magnetoreceptores no bico de pombos a) Desenho esquemático do crânio do pombo mostrando as ramificações do nervo trigêmeo b) Vista do bico superior do pombo. Os pontos brancos indicam a localização dos terminais dos nervos nos quais estão localizados os grupos de nanopartículas superparamagnéticas [22]
- Figura 1.7. Aglomerados de partículas ferromagnéticas extraídos do cupim *N. Exitiosus*[29].
- Figura 1.8. a) Imagens de MET de uma partícula de maghemita e b) magnética, encontradas no cerebelo humano [2]
- Figura 1.9. Variação do campo magnético terrestre provocado por uma tempestade magnética ocorrida no dia 06/11/01 [63]
- Figura 1.10. Variação do ângulo de saída do ninho das abelhas *S. quadripunctata* no dia 06/11/01 [63].
- Figura 1.11. Microscopia MET do a) cérebro dos insetos NA: nervo antenal, AL: lobo antenal, BR: cérebro, b) Detalhe da cabeça do inseto S: escape, P: Pedicelo, F: flagelo (barra 1mm).
- Figura 1.12. a) Abelha sem ferrão, *Schwarziana quadripunctata* b) Detalhe da cabeça e antenas [67].
- Figura 1.13. a) Entrada do ninho b) ninho da abelha *S. quadripunctata*.
- Figura 2.1. Célula cristalina da magnetita [3]
- Figura 2.2. Variação da constante de anisotropia K_1 da magnetita em função da temperatura [76]
- Figura 2.3. Solenóide supercondutor composto de filamentos de Nióbio [77].

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

Figura 2.5. Corrente do SQUID em função do fluxo magnético.

Figura 2.6. Diagrama de detecção de variação de fluxo de um SQUID DC.

Figura 2.7. Esquema do gradiômetro e sinal de saída do transformador de fluxo.

Figura 2.8. Curva de histerese e seus parâmetros.

Figura 2.9. Ajuste linear da componente para e diamagnética. A inclinação da linha ajustada representa a susceptibilidade conjunta $\chi_{\text{dia+para}}$.

Figura 2.10. a) Diagrama de Day [90] b) Diagrama de Tauxe [91].

Figura 2.11. Curvas de ZFC e FC para partículas de magnetita de 10 nm (M10) e 5 nm (M5) [94].

Figura 2.12. Histerese a 5K de ferritina de a) baço de cavalo [33] e c) ferritina de tecido de cérebro humano [39]

Figura 2.13. Comportamento do campo coercivo da ferritina com variação térmica [99]

Figura 2.14. Diagrama do espectrômetro de RPE. O símbolo \otimes denota a amostra. A cavidade ressonante possui uma íris que para ajustar a ressonância da fonte de microondas à cavidade.

Figura 2.15. Cavidade ressonante e íris acopladora.

Figura 2.16. Efeito da modulação de 100 kHz na saída do detector. O campo magnético é modulado entre os limites B_a e B_b . A corrente do detector varia entre os limites i_a e i_b .

Figura 2.17. a) Espectro de absorção de RFM e b) sua derivada e os respectivos parâmetros característicos.

Figura 2.18. Variação da largura de linha ΔH_{PP} de um conjunto de partículas randômicamente orientadas em função do parâmetro de Langevin $\xi_0 \propto 1/T$ com anisotropia a) uniaxial e b) cúbica. As linhas sólidas representam os cálculos numéricos e as tracejadas o comportamento assintótico de ΔH_{PP} para as partículas superparamagneticas (curva 1) e uniaxiais (curva 2).

Figura 2.19. Variação do campo de ressonância em função do parâmetro de Langevin $\xi_0 \propto 1/T$ para a anisotropia uniaxial (curva 1) e cúbica (curva 2) quando $\varepsilon = 0.1$ (curva sólida) e $\varepsilon = -0.1$ (curva tracejada).

Figura 3.1 a) Orientação do eixo longo do corpo (z) do inseto com respeito ao campo magnético b) orientação das amostras no porta-amostra de teflon para medidas de RFM, c) orientação das amostras na fita kapton para medidas de magnetometria.

Figura 4.1. Curvas de ZFC e FC de duas abelhas inteiras *S. quadripunctata* com um campo aplicado de $H = 100$ Oe. O detalhe mostra a remanência induzida *Rem*.

Figura 4.2. a) Distribuição das temperaturas de bloqueio para a abelha inteira, a linha cheia é uma guia para os olhos, b) e c) ajuste com três distribuições log-normal (linhas tracejadas), a linha cheia é a soma das três distribuições.

Figura 4.3. Curvas de histerese de duas abelhas a) e um par de antenas b) da abelha *S. quadripunctata* a temperatura ambiente. Pode-se observar a contribuição diamagnética e paramagnética respectivamente dominante em campos altos. As retas obtidas correspondem ao ajuste linear.

Figura 4.4. Histereses da abelha inteira e das suas partes normalizadas a um indivíduo e uma parte respectivamente a temperatura ambiente.

Figura 4.5. Região de campo baixo das histereses da cabeça e do par de antenas, normalizadas aos seus valores de magnetização de saturação, respectivamente.

Figura 4.6. Histereses da abelha inteira e abdômen com componentes para e diamagnética a $T = 170, 90$ e 20 K

Figura 4.7. Efeito de não saturação das curvas de histerese da abelha inteira e do par de antenas a $T = 5$ K. Inserções: detalhe da região de campo baixo. As linhas retas representam o ajuste linear feito com os últimos pontos da curva em campos altos.

Figura 4.8. Variação térmica das suscetibilidades aparentes $\pm\chi_{ap}$ do material da amostra de abelha inteira e as partes. As linhas cheias são guias para os olhos.

Figura 4.9. Ajuste linear de χ_{ap} em função de $1/T$ para a amostra de a) cabeça com antenas b) tórax e c) abdômen.

Figura 4.10. Variação térmica da magnetização de saturação J_S da amostra de abelha inteira e das partes de seu corpo. As linhas cheias são guias para os olhos.

Figura 4.11. Contribuição de magnetização de saturação J_S (emu): % das partes da abelha. As linhas cheias e tracejadas são guias para os olhos.

Figura 4.12. Variação da magnetização remanente da amostra de abelha inteira e de suas partes com a temperatura. As linhas cheias são guias para os olhos.

Figura 4.13. a) Distribuição das temperaturas de bloqueio a partir da derivada da remanência J_R , para a a) cabeça, b) tórax, c) par de antenas e d) inteira. A linha tracejada é a soma das distribuições log-normal.

Figura 4.14. Variação térmica dos campos coercivos H_C das amostras de abelha inteira e de partes do seu corpo. As linhas cheias são guias para os olhos.

Figura 4.15. Ajuste linear da variação térmica de H_C para a potência a) $k = 0,77$, par de antenas b) $k = 0,5$, tórax e c) $k = 0,77$, abdômen.

Figura 4.16. Variação térmica de H_C do sistema de partículas de magnetita caracterizado por Ozdemir et al [34] e das partes da abelha *S. quadripunctata*.

Figura 4.17. Variação de H_C a temperatura ambiente em função dos diâmetros das partículas de magnetita estudado por Goya et al. Os valores de H_C das partes da abelha *S. quadripunctata*, a temperatura ambiente, estão incluídos para efeitos de comparação

Figura 4.18. Variação térmica da razão J_R/J_S da amostra de abelha inteira e das partes de seu corpo. As linhas cheias são guias para os olhos

Figura 4.19. Valores de J_R/J_S para os sistemas de partículas de magnetita estudados por Ozdemir e das partes da abelha [13].

Figura 4.20. Classificação das partículas para as diferentes partes do corpo da abelha no diagrama-SC [91].

Figura 4.21. Espectro de ressonância ferromagnética na banda-X das partes de abelha *S. quadripunctata* orientadas paralelas ao campo magnético a temperatura ambiente.

Figura 4.22. Espectros de RFM do par de antenas com variação angular a temperatura ambiente.

Figura 4.23. Comparação dos espectros de antenas com diferença de 180° para dois ângulos diferentes a temperatura ambiente.

Figura 4.24. Espectro de absorção (primeira integral da derivada do espectro) do par de antenas a temperatura ambiente orientadas paralelas ao campo (que corresponde a $\theta = 0^\circ$).

Figura 4.25. Dependência angular da área S e dos fatores g_{CB} e g_{CA} do espectro do par de antenas a temperatura ambiente (a linha cheia é uma guia para os olhos).

Figura 4.26. Variação térmica dos espectros de RFM das antenas orientadas paralelas ao campo.

Figura 4.27. a) Espectros de RFM entre $T = 125K$ e $70 K$, mostrando uma diminuição da intensidade pico a pico I_{PP} entre $T = 100 K$ e $T = 90 K$. b) Decaimento de I_{PP} em função da

temperatura. Inserção: Derivada de I_{PP} , que mostra a temperatura em que o máximo do decaimento acontece.

Figura 4.28. Variação térmica dos espectros de RFM da cabeça.

Figura 4.29. Variação térmica dos espectros de RFM do tórax.

Figura 4.30. Variação térmica dos espectros de RFM do abdômen.

Figura 4.31. Efeito de dispersão do espectro de RFM das amostras de a) tórax e b) abdômen em 5 K e temperatura ambiente.

Figura 4.32. Área do espectro de RFM das partes da abelha com variação da temperatura (as linhas cheias são guias para os olhos).

Figura 4.33 Espectros de absorção a 20K das amostras de a) antenas b) abdômen c) cabeça e d) tórax

Figura 4.34. a) Campos de ressonância efetivos das componentes de campo alto CA e baixo CB do espectro das antenas. b) Campos de ressonância efetivo das linhas de campo alto da cabeça, tórax e abdômen. As linhas cheias são guias para os olhos.

Figura 4.35. Simulação do espectro experimental das antenas com três componentes a 100K.

Figura 4.36. Variação térmica do campo de ressonância e da largura de linha das componentes a) 1L e b) 2G.

Figura 4.37. Comparação da variação dos campos de ressonância da componente 1G (ajuste) e componente CA da amostra de antenas.

Figura 4.38. Variação como inverso da temperatura do campo de ressonância das componentes 1L e 2G.

Figura 4.39. Ajuste linear $H_R = A + B*T$ dos campos de ressonância segundo o modelo de Moraes das componentes a) 1L, b) 2G da antena e c) componente CA do abdômen.

Figura 4.40. Variação térmica do parâmetro $H_R/(H_0-H_R)$ para as componentes a) 1L e b) 2G dos espectro de antenas e c) do espectro do abdômen.

Figura 4.41. Variação da largura de linha das componentes 1L e 2G em função.

Figura 4.42. Variação térmica da largura de linha das componentes a) e b) 1L e c) e d) 2G. A linha sólida é o ajuste com a equação (2.22).

Figura 4.43. Logaritmo de δH_R em função do logaritmo da largura ΔH_{PP} para as componente a) 1L e b) 2G. A linha sólida representa o ajuste obtido na faixa de temperatura considerada com inclinação n.

Figura 4.44. Comparação entre as áreas obtidas através da soma das áreas das componentes 1G, 2G e 1L e a área obtida através da integração numérica.

Figura 5.1. Variação térmica da área dos espectros e RFM e magnetizações de saturação, normalizados aos seus valores mais altos. As linhas cheias são guias para os olhos.

Figura 5.2. Ilustração qualitativa do comportamento do campo coercivo em função do diâmetro das partículas em sistemas granulares [27,28].

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Algumas propriedades físicas da magnetita maciça.

Tabela 2.2. Valores da constante c para as técnicas de magnetometria SQUID e RFM

Tabela 4.1. Temperaturas de bloqueio médias e desvio da distribuição log-normal* para a abelha inteira. Volumes e diâmetros calculados a partir da temperatura de bloqueio.

Tabela 4.2. Parâmetros magnéticos da abelha *S. quadripunctata* e das suas partes a temperatura ambiente, normalizados para um indivíduo e uma parte, respectivamente.

Tabela 4.3. Valores das susceptibilidades $\pm\chi_{ap}$ (10^{-9} emu/Oe) do material da abelha inteira e das partes do seu corpo com variação térmica.

Tabela 4.4. Suscetibilidade diamagnética e constante de Curie paramagnética do material biológico.

Tabela 4.5. Valores de magnetizações de saturação J_S (10^{-6} emu) da abelha inteira e das partes do seu corpo com variação térmica.

Tabela 4.6. Porcentagem (%) da contribuição da magnetização de saturação J_S (emu) das diferentes partes do corpo de uma abelha com variação térmica.

Tabela 4.7. Variação térmica de magnetização remanente J_R (10^{-7} emu) da abelha inteira e das suas partes.

Tabela 4.8. Temperaturas de bloqueio médias e desvio da distribuição e peso percentual das distribuições log-normal para a abelha inteira e partes obtidas da variação térmica de J_R .

Tabela 4.9. Valores dos campos coercivos H_C (Oe) obtidas das curvas de histerese de abelha inteira e das partes do corpo com variação da temperatura e orientadas paralelas ao campo magnético.

Tabela 4.10. Parâmetros do ajuste linear da variação térmica do campo coercivo para $T^{0,5}$ e $T^{0,77}$.

Tabela 4.11. Valores das razões J_R/J_S da abelha inteira e das partes do seu corpo com variação térmica.

Tabela 4.12. Media da medida das áreas das partes da abelha para temperaturas entre 5 e 300K.

Tabela 4.13. Parâmetros do ajuste linear para o campo de ressonância segundo o modelo de Morais et al [115,116]

Tabela 4.14. Volumes e diâmetros obtidos a partir da temperatura de saturação do campo de ressonância para as componentes da antena e abdômen.

Tabela 4.15. Volumes e diâmetros calculados a partir do modelo de Raikher e Stepanov [111]

Tabela 4.16. Parâmetros obtidos do ajuste da variação da largura de linha com a temperatura para as componentes 2G e 1L segundo a equação (2.40).

Tabela 5.1. Temperaturas de bloqueio obtidas através da variação térmica de H_C , da curva de ZFC/FC da abelha inteira e através do campo de ressonância H_R dos espectros de RFM das antenas e abdômen.

Tabela 5.2. Diâmetro das partículas (nm) nas partes da abelha comparando os diversos métodos e modelos para a variação térmica dos parâmetros magnéticos e de RFM.

Tabela 5.3. Parâmetros magnéticos das abelhas *A. mellifera* e *S. quadripunctata* a temperatura ambiente.

Tabela 5.4. Comparação percentual de material magnético das partes da abelha *S. quadripunctata* e *P. marginata* a temperatura ambiente a partir das medidas de magnetometria e espectros de RFM.

Introdução

Há mais de 30 anos vêm sendo estudados diversos organismos, desde bactérias, insetos e mamíferos, incluindo o homem, visando relacioná-los aos mecanismos de percepção do campo geomagnético sejam estes de orientação, de forrageamento, de volta ao lar ou de migração [40]. A influência do campo geomagnético em organismos vivos, através do mecanismo de magnetotaxia só é bem compreendida, do ponto de vista físico, em microorganismos [5,8]. No caso de organismos superiores como pombos, insetos, etc., o mecanismo de magnetorecepção é ainda muito pouco entendido [40].

A magnetorecepção é um processo ativo de detecção, envolvendo o sistema nervoso e cérebro, do qual até agora só existem algumas hipóteses isoladas ou modelos específicos para alguns animais [22]. Este processo tem sido observado em organismos superiores nos processos de migração e orientação espacial. Também, tem se comprovado a presença de partículas de magnetita em muitos animais, e na maior parte deles se tem experiências comportamentais de que eles também são influenciados pelas mudanças no campo geomagnético [2].

Existem algumas hipóteses para tentar explicar o processo de magnetorecepção e a que mais tem sido explorada é aquela que postula a existência de nanopartículas magnéticas acopladas ao sistema nervoso do organismo, como sendo as responsáveis pela transdução da informação do campo geomagnético. A observação de material magnético biomineralizado semelhante a aquele encontrado nas bactérias magnetotáticas, em geral monodomínios magnéticos de magnetita (Fe_3O_4), em organismos tão diversos como peixes, pombos e o próprio ser humano, tem reforçado esta última teoria [11,24].

O inseto sobre o qual mais estudos foram feitos demonstrando sua capacidade de detectar o campo geomagnético é a abelha *Apis mellifera*. Nela, foram observadas partículas de magnetita na região abdominal [23,25], mas até hoje, não se demonstrou com clareza que essas partículas fazem parte do processo envolvendo as células com terminações nervosas, que permitem a transmissão da informação do campo geomagnético para o cérebro do inseto.

Estudos feitos por ressonância ferromagnética (RFM) em formigas da espécie *Solenopsis substituta* tem mostrado a existência de material ferromagnético nos abdomens das formigas operárias [34]. Estudos comportamentais com as abelhas *Schwarziana quadripunctata* (Hymenoptera – Meliponinae Lepeletier, 1836) (conhecidas como “guiruçu”) dão indícios de que ela também utiliza o campo magnético para efeitos de orientação [63].

O objetivo do presente trabalho é a caracterização do material magnético em abelhas *S. quadripunctata* através dos métodos de magnetometria SQUID e Ressonância Ferromagnética (RFM) visando um maior entendimento da magnetorecepção dentro da hipótese ferromagnética. No caso do magnetômetro SQUID, foram feitas medidas de histerese entre 5 e 300K com as partes do corpo e de abelhas inteiras, e medidas de ZFC/FC com abelhas inteiras. No caso das medidas de RFM, foram feitas medidas entre 5 e 300K das partes do corpo da abelha e uma medida de variação angular das antenas a temperatura ambiente.

No Capítulo 1 tem-se uma breve descrição dos conceitos relacionados à biomineralização de material magnético em animais, orientação e magnetorecepção e uma descrição da abelha utilizada neste estudo.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão dos conceitos de materiais magnéticos assim como os seus parâmetros e as técnicas experimentais utilizadas para sua caracterização.

O Capítulo 3 apresenta os materiais e métodos utilizados.

O Capítulo 4 refere-se aos resultados obtidos e a análise dos dados.

O Capítulo 5 mostra uma comparação entre os resultados obtidos com ambas técnicas e as conclusões e sugestões obtidas a partir de esta comparação.

Capítulo 1: Biomineralização, Magnetorecepção e Abelhas

1.1 Biomineralização

A biomineralização é um processo através do qual os organismos formam minerais inorgânicos e ocorre em quase todas as espécies [1]. Dados geológicos indicam que o processo de biomineralização começou no período cambriano, há 525 milhões de anos [2]. Existe uma grande variedade de biominerais, conhecendo-se em torno de sessenta deles [3]. Estes minerais têm entre outras funções formar exo/endo esqueletos, estocar carga, de lentes, de sensores de gravidade, de sensores de campos elétricos e magnéticos.

Dois modos fundamentais de biomineralização são definidos por Lowenstam e Wiener (1989) [4]. Um é chamado mineralização biologicamente induzida (MBI), pelo qual um organismo modifica seu microambiente externo criando condições apropriadas para a precipitação química de fases minerais extracelulares. O segundo modo é chamado mineralização biologicamente controlada (MBC) pelo qual, partículas inorgânicas são sintetizadas dentro de matrizes produzidas pelo próprio organismo [5]. No MBI as partículas do mineral têm tipicamente, uma distribuição grande de tamanhos e morfologia. No MBC o processo de biomineralização é altamente controlado e as partículas apresentam uma distribuição estreita de tamanho. Em ambos processos, exportação celular de produtos metabólicos resulta em formação de mineral extracelular, com íons no ambiente.

O ferro é o quarto elemento mais abundante na litosfera (5,1 % massa) e pode formar compostos estáveis em ambas formas, divalente e trivalente, uma vez que o estado de valência depende das condições ambientais.

No caso específico da magnetita Fe_3O_4 , H. Lowenstam foi o primeiro a observá-la biologicamente precipitada como material que recobria os dentes dos chitons [6] (uma espécie de molusco marino entre 6 – 12 cm de tamanho). No caso dos chitons a magnetita serve para “endurecer” os dentes (Figura 1.1). Antes dessa descoberta, pensava-se que a magnetita só podia

se formar em altas temperaturas e altas pressões, sendo achada principalmente em rochas ígneas ou metamórficas.

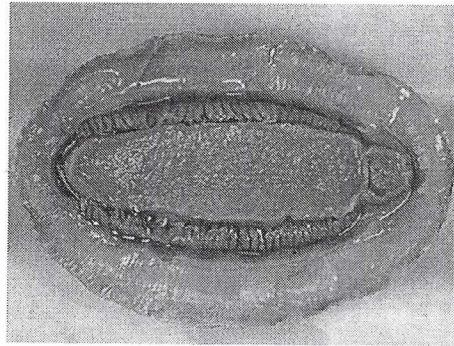


Figura 1.1. Imagem de Chiton e dentadura radicular recoberta por magnetita [7]

A bactéria magnetotática foi o segundo organismo no qual foi encontrada magnetita biogênica [8,9]. Esta bactéria é encontrada em sedimentos de água marinha salgada e doce. As partículas de material magnético encontram-se dentro de membranas e o conjunto denomina-se magnetosoma. No caso das bactérias, em geral, os magnetosomas estão alinhados em cadeias (Figura 1.2). Estudos por difração de raios-X mostraram que os cristais de magnetita possuem uma estrutura cúbica espinel inversa (Fd3m) [5]. Estas cadeias de partículas em magnetosomas criam um dipolo magnético permanente dentro da bactéria que a orienta de forma passiva, inclusive depois da morte, através do torque entre o momento magnético das partículas e a direção do campo geomagnético.

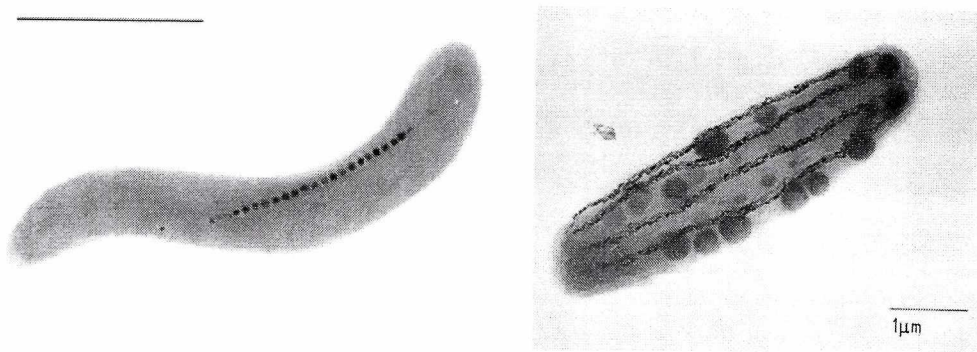
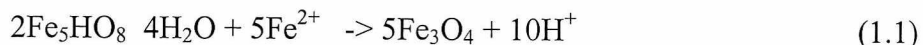


Figura 1.2. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) de Bactérias *Magnetospirillum magnetotacticum* e *Magnetobacterium bavaricum*, as bactérias tem um tamanho de 3 µm com cristais de magnetita típicos da ordem de 30 – 50 nm [10].

Magnetosomas de magnetita também têm sido encontrados em algas magnetotáticas eucariotas em que cada célula contém milhares de cristais [11].

Sob influência de condições ambientais similares a aquelas da produção de biomagnetita, a magnetita se forma via a reação da ferrihidrita (ou um óxido reativo contendo Fe(III)) com Fe^{2+} dissolvido [12]:



O pH deve estar entre 7 e 8. A alta cristalinidade da biomagnetita é atribuída a uma favorável taxa de suplemento de Fe e a um adequado nível de pH mediado por mecanismos biológicos tais como redução de Fe e absorção de Fe nas estruturas celulares.

Existe uma semelhança entre o processo de formação de magnetita nas bactérias e a magnetita nos dentes dos chitons, já que ambas envolvem a deposição de mineral tipo ferrihidrita como precursor da magnetita [13]

Na grande maioria das bactérias magnetotáticas conhecidas, as partículas formadas nos magnetosomas são de magnetita. No entanto, em ambientes com alto nível de enxofre, observou-se que o mineral que se forma é a greigita Fe_3S_4 , como observado em microorganismos multicelulares magnetotáticos (MMM) [14-16] Figura 1.3.

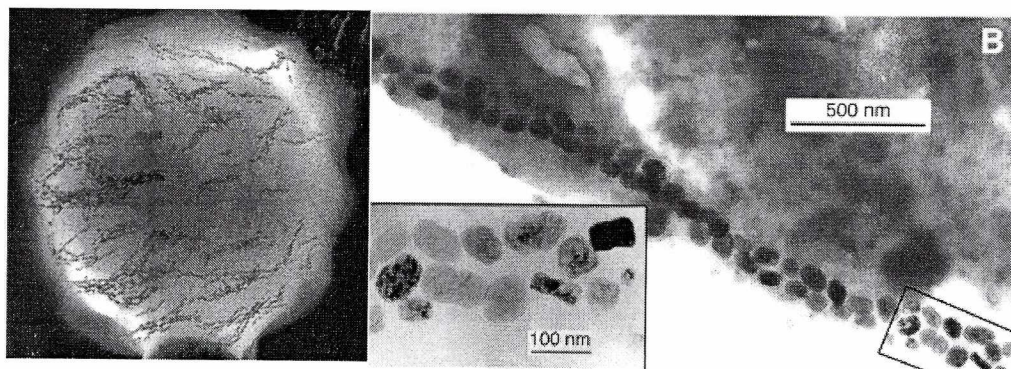


Figura 1.3. Imagens de MET de a) um Microorganismo Multicelular Magnetotático (MMM) que consiste em aproximadamente 20 células cada uma das quais contém magnetosomas de greigita Fe_3S_4 . b) detalhe dos cristais [17].

Os cristais de magnetita formados nos magnetosomas possuem características que as distinguem dos cristais de magnetita formados através de processos geológicos como por exemplo: 1) não possuem simetria cúbica 2) tem um alongamento na direção [111] (Figura 1.4) 3) não contem impurezas 4) são restritos em tamanho e forma para formar monodomínios magnéticos uniformemente magnetizados (35 – 50 nm) [18]. O alongamento na direção [111] serve para estabilizar o momento magnético da partícula, e é presumivelmente, o resultado de uma seleção natural de propriedades magnéticas [19]. Em contraste, cristais de magnetita inorgânica, não biomineralizada, apresentam uma forma octaédrica, com deslocamentos de rede, impurezas químicas e outros tipos de defeitos cristalinos e tamanhos que se estendem à região de multidomínios.

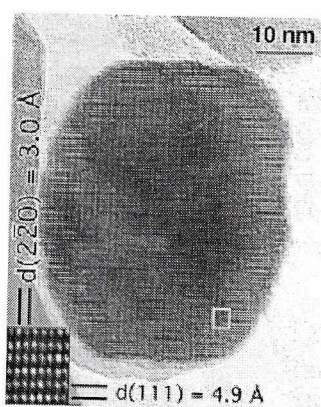


Figura 1.4. Imagem de MET de um cristal de magnetita da *M. magnetotacticum* [18]

No caso de animais, partículas de magnetita foram extraídas do tecido frontal do salmão [20] (Figura 1.5). Estas partículas são estruturalmente semelhantes a aquelas de bactérias magnetotáticas. Na truta marrom, Walker et al [21] mostraram que nervos magneticamente sensíveis localizados no ramo oftálmico do nervo trigêmeo contêm nanocristais de magnetita.

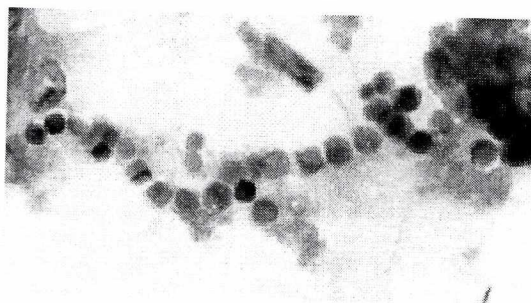


Figura 1.5. Imagens MET de cristais de magnetita monodomínio extraídas do tecido frontal do salmão *Onchorynchus nerka* (sockeye) [2]

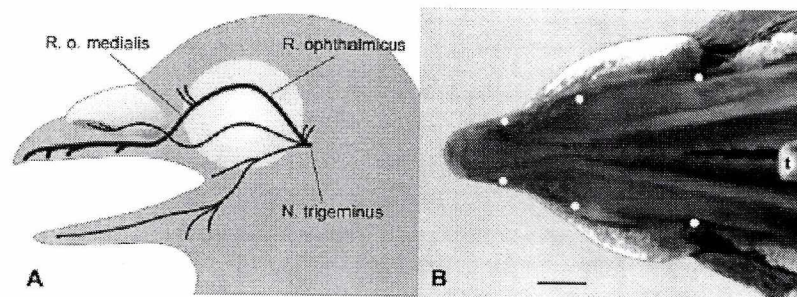


Figura 1.6. Localização de possíveis magnetoreceptores no bico de pombos a) Desenho esquemático do crânio do pombo mostrando as ramificações do nervo trigêmeo b) Vista do bico superior do pombo. Os pontos brancos indicam a localização dos terminais dos nervos nos quais estão localizados os grupos de nanopartículas superparamagnéticas [22]

Microscopia ótica e eletrônica foram utilizadas para investigar a organização da região dos terminais do nervo trigêmeo nos pombos correio, *Columba livia*, localizado na arte superior do bico com diâmetros de 5 μm . Observou-se a presença de 10 – 15 grupos de partículas de magnetita superparamagnética (SPM). (com diâmetro entre 1 a 2 μm).

Em insetos, os possíveis magnetoreceptores ainda não foram localizados, os primeiros estudos para localizá-los foram feitos em abelhas *Apis mellifera* e mostraram que o maior sinal magnético provem do abdômen [23]. Estudos posteriores mostraram trofocitos dentro do abdômen da abelha adulta contendo nanopartículas de ferro [24], identificadas como magnetita superparamagnética [26], entretanto este resultado não foi reproduzido. Estudos em vespas [25] e zangões [27] também evidenciaram a presença de nanopartículas de magnetita biomineralizada no corpo destes insetos.

Em formigas, estudos por microscopia eletrônica e difração de raios-X nas partes do corpo da formiga migratória *Pachycondyla marginata* mostraram a presença de partículas de magnetita e maghemita com uma relação de quantidade de 3:1:2 para o abdômen, tórax e cabeça, respectivamente, e tamanhos de partículas de $\sim 38 \times 26 \text{ nm}$ [28]. Extração de material magnético feito em cupins *Nasutitermes exitiosus* e *Amitermes meridionalis*, levou à

identificação de aglomerados de cristais com tamanho ~ 10 nm (Figura 1.7), similares em morfologia aos cristais da bactéria magnetotática [29].

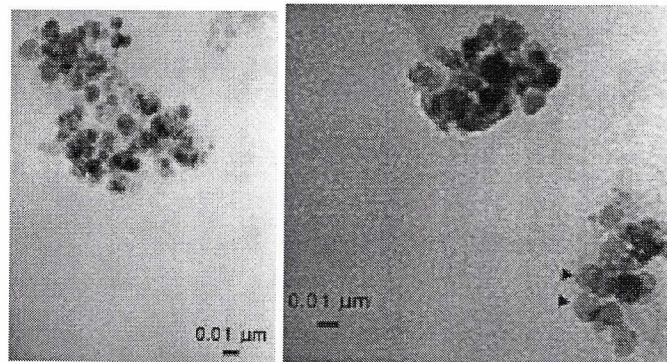


Figura 1.7. Aglomerados de partículas ferromagnéticas extraídos do cupim *N. exitiosus* [29]

No caso de abelhas sem ferrão, a presença de nanopartículas de ferro foi observada por microscopia eletrônica e ótica nos “trofocitos” da abelha *Scaptotrigona postica* [30]. Entretanto recentemente partículas ricas em ferro foram observados no corpo gorduroso das rainhas das abelhas de mel *A. Mellifera* e *S. postica*, tendo como proposta serem constituídas de holoferritina com fosfato inorgânico e cálcio (e magnésio no caso da *S. postica*), e apresentando diâmetros menores que aqueles descritos na literatura [31].

Estudos de ressonância ferromagnética no abdômen da abelha *A. mellifera* e formigas *P. marginata* e *S. substituta* sugerem a presença de partículas de magnetita de ~ 13 nm [32-34]. Estudos ulteriores de ressonância ferromagnética e magnetometria indicam que no caso da formiga *P. marginata* e abelha *S. quadripunctata*, o maior sinal magnético provem da antena [35,36].

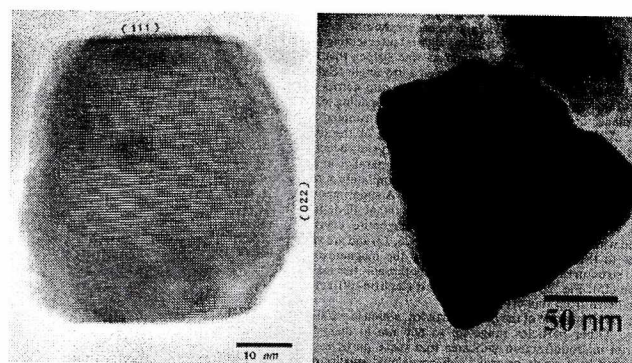


Figura 1.8. a) Imagens de MET de uma partícula de maghemita e b) magnética, encontradas no cerebelo humano [2].

No caso do seres humanos, tem-se identificado partículas de magnetita e maghemita no cérebro humano com morfologia e estrutura semelhante à aquela precipitada pela bactéria magnetotática (Figura 1.8) [37], mas ainda não se tem evidência se essas partículas formam parte de algum sistema de orientação ou sua ligação com o uso do campo magnético da terra ou outros campos externos. A presença destas partículas no tecido cerebral têm sido associada a doenças como Alzheimer, Parkinson e epilepsia [38,39].

1.2 Orientação e Magnetorecepção

A percepção de sinais tem levado ao desenvolvimento de diferentes mecanismos responsáveis para a sobrevivência das espécies ao longo do tempo e que contribuem para o processo de adaptação ao meio.

A orientação, é entendida como o ato de estabelecer, mediante um processamento de informação ativa funcional, a correlação do movimento com uma direção referente a pontos de referência. A orientação não acontece por si mesma, é sempre uma componente de um comportamento específico e pode ser observada se o comportamento respectivo é realizado. Quando um certo comportamento de orientação é esperado, mas não observado, a razão pode ser a falta de motivação tanto quanto a falta de orientação.

A orientação em animais é de natureza complexa, já que em princípio, a informação está sempre sujeita a interpretação pelo indivíduo, o qual pode ter vários graus de resposta, incluindo a opção de não responder em absoluto. No caso de orientação animal, três aspectos importantes devem ser levados em conta: 1) variabilidade da motivação 2) o uso de múltiplas estratégias e estímulos e 3) variabilidade no processamento da informação.

A orientação não é controlada só por um fator, diferentes estímulos de varias modalidades sensoriais como luz, cor, odor entre outros, podem estar integradas para formar uma resposta. Na natureza, os animais vivem em ambientes complexos que proporcionam um grande numero de estímulos. Fatores como disposição genética e experiência previa também devem ser levados em conta. A orientação não pode ser entendida só na base dos estímulos.

No caso da magnetorecepção, o campo magnético da terra é o fator que é continuamente avaliado e processado para obter informação respeito de pontos de referência e no caso dos animais para controlar e/ou dirigir o seu comportamento. O campo magnético da terra é uma fonte de informação confiável e onipresente para todos os organismos e animais que são sensíveis a este campo. Entretanto o campo geomagnético raramente atua como um fator direto na orientação.

1.3 Magnetorecepção em Animais

A orientação magnética passiva direta é observada no único caso da bactéria magnetotáctica. Nesta orientação, chamada magnetotaxia, a bactéria se movimenta em direção norte (ou sul) seguindo as linhas do campo magnético da terra. As bactérias magnetotáticas são microaeróbicas ou anaeróbicas; quando a bactéria é removida do sedimento que é seu habitat natural, seu movimento magnetotático a guiará do ambiente rico em oxigênio para lugares mais profundos com nichos mais favoráveis de nutrientes. Para organismos anaeróbicos e microaeróbicos que são muito pequenos para usar a gravidade, as linhas do campo da terra são uma alternativa para se movimentar até as profundezas. As bactérias magnetotáticas nadam para o norte magnético no hemisfério norte, para o sul magnético no hemisfério sul e para ambos sentidos no equador geomagnético.

Os experimentos comportamentais têm demonstrado que diversas espécies de animais [40], podem sentir e usar o campo magnético da terra como estímulo para a migração ou deslocamento dentro do seu habitat. Algumas das primeiras experiências em animais visando correlacionar o seu comportamento com o campo magnético da terra, foram os alinhamentos na posição de repouso em relação aos eixos magnéticos. As primeiras indicações de que alguns insetos tendem a alinharem o eixo dos seus corpos com os eixos do campo geomagnético, provem de imagens de ninhos de cupins no seu ambiente natural [41]. Também, varias espécies de moscas comuns parecem preferir orientar seu repouso paralelamente ao eixo norte-sul ou leste-oeste do campo geomagnético [42].

Nos insetos sociais, estudos comportamentais exaustivos feitos com a abelha *A. mellifera* mostraram correlação entre o comportamento da abelha e o campo geomagnético [43]. Estudos complementares com estas abelhas reportaram também posições de repouso ao longo dos eixos do campo geomagnético [44]. Estudos das propriedades do material magnético no corpo desta abelha usando magnetometria supercondutora, sugeriu um provável mecanismo de recepção composto de diminutas partículas que poderiam atuar como sensores magnéticos [23]. Material eletronicamente denso foi encontrado nos pelos do abdômen da abelha de e/ou perto do “cutex” identificando-o como partículas de magnetita monodomínio e superparamagnética [45] e uma hipótese foi desenvolvida para um aprendizado associativo devido a um estímulo magnético e visual [46].

No caso de formigas, Anderson e Vander Meer [47] observaram diferenças no tempo de formação da trilha na busca de alimento para a formiga *Solenopsis invicta*, quando elas são submetidas a campos magnéticos opostos. Uma pesquisa feita na migração da formiga *P. marginata* mostrou que as rotas de migração estão preferencialmente na direção norte respeito do campo da terra [48]. Outras pesquisas foram feitas com as espécies de *Formica rufa* [49] e *Oecophylla smaragdina* [50] onde foi comparada a orientação usando o campo magnético da terra e outros estímulos, como raios ultravioletas provenientes do sol, feromônios, etc. Nestes estudos foi mostrado que o estímulo do campo geomagnético não é predominante diante dos outros estímulos excepto quando os outros estímulos são bloqueados.

A hipótese de que as aves migratórias também utilizam o campo geomagnético para sua orientação foi proposta em 1859 por von Middendorff [51]. O uso de uma bússola magnética para robins europeus foi demonstrado em 1966 [52], e desde então, em outras dezessete espécies de aves [53]

Apesar das evidências comportamentais, relativamente pouco é conhecido, acerca do mecanismo fisiológico de esta habilidade sensorial. Os modelos teóricos têm avançado mais rapidamente do que estudos fisiológicos empíricos. Varias hipóteses têm sido propostas e apesar de todas as análises teóricas, poucas evidências neurológicas ou anatômicas diretas existem para dar suporte aos modelos propostos. Em nenhum caso magnetoreceptores primários têm sido

identificados com clareza. A pesquisa recente tem-se focado em três mecanismos de magnetoreceptores: indução eletromagnética, reações químicas dependentes do campo magnético terrestre e partículas de magnetita.

A indução eletromagnética tem sido proposta para explicar como os elasmobrânquios (tubarões e raias) detectam o campo magnético da terra [54,55]. De acordo com esta hipótese, estruturas no peixe, conhecidas como ampolas de Lorenzini parecidas a bobinas de condução, funcionam como transdutores do campo magnético baseado no princípio de indução de Faraday. A água do mar é um meio altamente condutivo, porém o ar não é. Assim, pássaros e outros animais terrestres não podem usar a indução da mesma forma que os animais marinhos. No entanto, um sistema baseado na indução é teoricamente possível, mas, o sistema requereria rotar com respeito ao campo da terra e precisaria de um órgão de transdução de tamanho de milímetros. Até agora não tem se encontrado uma estrutura desse tipo em nenhum animal.

Um segundo modelo proposto envolve reações químicas que são moduladas por campos magnéticos do valor do campo terrestre. A primeira vista, campos fracos como o da terra não poderiam influenciar qualquer reação química, já que tais reações envolvem alterações da energias dos elétrons, e as diferenças de energia entre os diferentes orbitais do elétron são de várias ordens de magnitude para que o campo magnético da terra transfira diretamente elétrons de um orbital a outro. No entanto, campos magnéticos fracos podem influenciar as reações químicas exercendo uma influência nos spins nucleares e eletrônicos, como foi proposto por Schulten et al.[56,57]. Este modelo propõe a presença de bi-radicaís, que quando levados a um estado excitado, devido a absorção de fótons, podem mostrar várias reações que dependem da intensidade e direção do campo magnético. Neste sentido uma nova classe de fotoreceptores, os criptocromos (macromoléculas que regulam o ciclo circadiano) [58,59] foram encontrado nos olhos dos mamíferos e estão sendo considerados como possíveis magnetoreceptores.

A observação de cristais de magnetita na bactéria magnetotática há trinta anos e sua habilidade para se locomover ao longo das linha de campo usando esses cristais inspirou a busca de magnetita em diversos animais. Subseqüentemente, magnetita foi extraída de abelhas, pássaros, peixes, tartarugas marinhas e outros animais os quais se sabe utilizam o campo da

terra para se orientar. A maior parte da magnetita isolada dos animais tem a forma e tamanho de aqueles extraídos da bactéria. Cristais de magnetita poderiam transduzir a informação do campo geomagnético ao sistema nervoso exercendo uma pressão ou torque em receptores secundários (tais como sensores de pressão, ou mecano-receptores) enquanto as partículas tentam se alinhar com o campo. Em alguns animais os cristais têm tamanho de cristais superparamagnéticos, como no caso do pombo [22], para o qual tem-se proposto diversos mecanismos envolvendo aglomerados de partículas superparamagnéticas como transdutores para o sistema nervoso da intensidade e direção do campo magnético da terra [60,61]. As pesquisas comportamentais sugerem que os vários tipos de magnetoreceptores interagem de uma forma complexa [62].

A motivação para a busca de um sensor magnético deveria ser a certeza de que o comportamento da espécie em estudo é sensível ao campo geomagnético. Este parece ser o caso da abelha *S. quadripunctata* sob a qual o efeito do campo geomagnético foi observado na frequência de saída do ninho durante uma tempestade magnética [63]. (Figuras 1.9, 1.10)

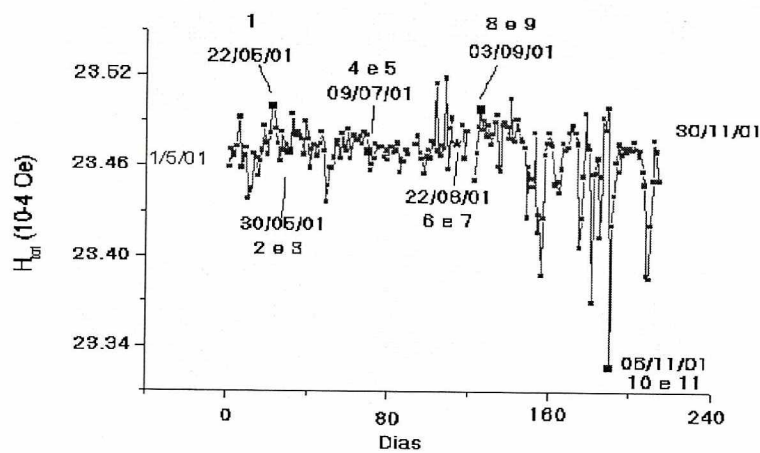


Figura 1.9. Variação do campo magnético terrestre provocado por uma tempestade magnética ocorrida no dia 06/11/01 [63].

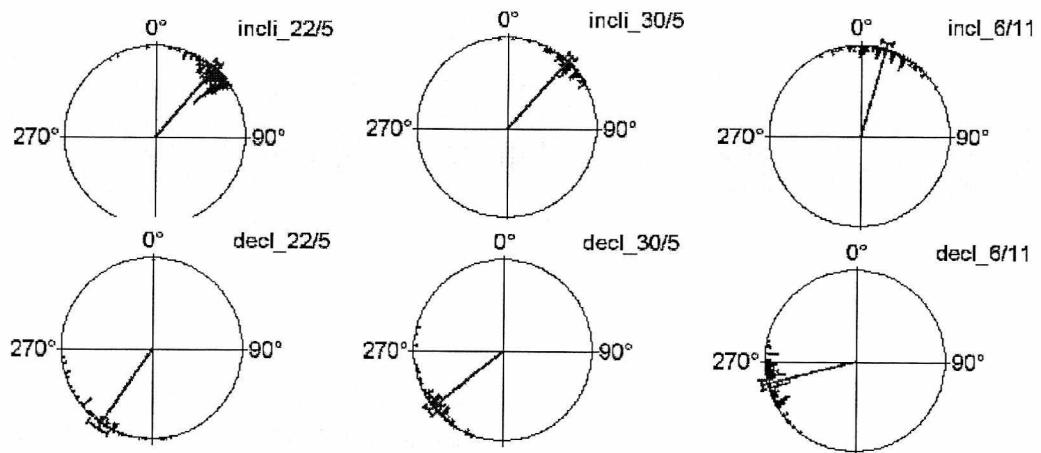


Figura 1.10. Variação do ângulo de saída do ninho das abelhas *S. quadripunctata* no dia 06/11/01 [63].

O segundo passo é detectar e localizar as nanopartículas magnéticas, como candidatas a receptores magnéticos, e determinar as suas propriedades magnéticas. O seguinte passo, mais complexo, é entender o processo fisiológico que toma lugar no mecanismo de magnetorecepção, e se este é dependente de outros fatores.

1.4 Abelhas

As abelhas pertencem à ordem *Hymenoptera* e a família *Apidea*. Por esta denominação são chamadas 20,000 espécies de insetos, sendo somente 5 % sociais [64], isto é, organizadas em grupos: colméias ou ninhos. As abelhas sociais estão organizadas em castas: rainha, operária e zangão e alimentam-se de néctar e pólen. A divisão de trabalho geralmente é feita, de acordo com a idade dos indivíduos. Os indivíduos da família *Apidea* se distinguem pela conformação da extremidade posterior, elas apresentam uma estrutura denominada corbícula, na face externa da tíbia da perna posterior, que serve para transportar o pólen que é coletado nas flores.

O sistema nervoso das abelhas é constituído por um conjunto de gânglios que se distribui pelo corpo, de modo que cada segmento tenha um par de gânglios. O sistema nervoso se divide em central, visceral ou simpático e periférico. O sistema nervoso central abrange os gânglios cerebrais, os gânglios subesofagianos e os gânglios da cadeia ventral. Os gânglios cerebrais, em número de três pares (protocérebro, deutocérebro, tritocérebro) são fundidos numa única massa, formando o cérebro de onde partem as enervaçãoções: o protocérebro envia nervos para os olhos

simples e compostos, já o deutocérebro para as antenas e o tritocérebro para a parte superior da boca, o labro (Figura 1.11).

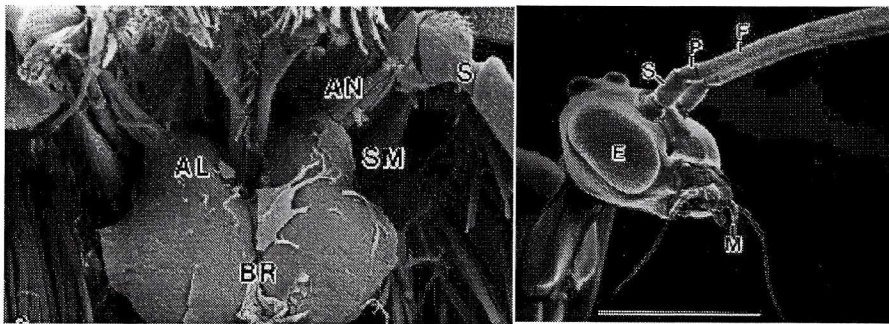


Figura 1.11. Microscopia MET do a) cérebro dos insetos NA: nervo antenal, AL: lobo antenal, BR: cérebro, b) Detalhe da cabeça do inseto S: escape, P: Pedicelo, F: flagelo (barra 1mm).

Os órgãos dos sentidos nas abelhas localizam-se na superfície do corpo; são de tamanho diminuto e apresentam formas variadas. Os estímulos que agem sobre estes órgãos podem ser mecânicos, químicos e luminosos. Os insetos recebem as sensações táteis de duas maneiras: por meio de pêlos que estão em conexão com uma célula nervosa na base, e por meio de minúsculos órgãos chamados sensilos, que ficam ao nível do tegumento. Os pêlos sensoriais situam-se nas antenas, nos palpos, nas pernas, nos cercos e, de maneira mais esparsa, na superfície do corpo. Os sensilos, cuja forma é variável - papila, placa, cone - estão sempre ligados às terminações dos nervos periféricos com função receptora. As sensações gustativas e olfativas também são recolhidas por sensilos análogos aos do tato.[65]

A abelha *S. quadripunctata* (Lepeletier 1836) pertence à subfamília *Meliponinae*, tribo: *Meliponini*, gênero: *Schwarziana* (Figura 1.12). As abelhas da subfamília *Meliponinae*, que tem como característica básica possuem o ferrão atrofiado e são subdivididas em duas tribos. *Meliponini* e *Trigonini*. [66,67]

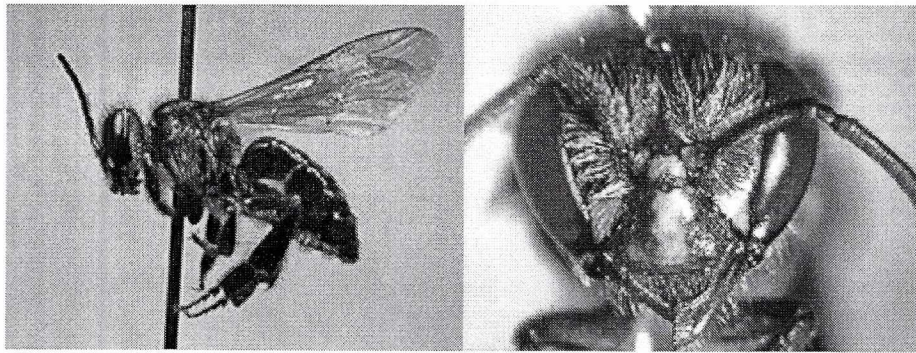


Figura 1.12. a) Abelha sem ferrão, *Schwarziana quadripunctata* b) Detalhe da cabeça e antenas [67].

Esta abelha é restrita à parte sul, leste meridional e setentrional do Brasil, norte da Argentina e leste do Paraguai. A entrada do ninho da abelha *S. quadripunctata* muitas vezes identifica a espécie. No caso de *S. quadripunctata*, a entrada é uma elevação unicamente feita de barro, sem cera, cerume ou restos vegetais. Esta entrada é relativamente ampla podendo passar até três abelhas por vez e não se localiza em locais expostos ao sol e a chuva. (Figura 1.13)

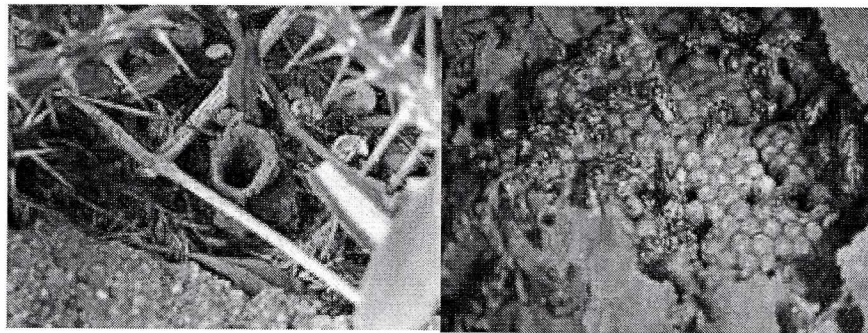


Figura 1.13. a) Entrada do ninho b) ninho da abelha *S. quadripunctata*.

O ninho propriamente dito, pode estar entre 30 cm e 3 m de profundidade. A galeria de entrada (parte entre a elevação de barro e o ninho) pode apresentar 20° de inclinação no início e ser sinuosa no final. Estas abelhas não constroem o ninho, elas utilizam ninhos de cupins e formigas abandonados.

A reprodução da colônia envolve uma rainha virgem e parte das operárias. Algumas destas operárias deixam a colônia original e procuram um local adequado para construção de novo ninho. Ao encontrá-lo, sua localização é informada às demais abelhas do grupo, através do processo de comunicação e parte dessas operárias migram para esse local levando cerume,

retirado da colônia original, e iniciam a construção do novo ninho. Inicialmente, todo o material utilizado é retirado do ninho materno.

Quando o novo ninho está em condições de receber a nova colônia, para ele vão a rainha e muitas operárias. O vínculo com a colméia materna se mantém ainda por algum tempo, durante o qual as operárias da nova colônia continuam freqüentando o ninho original e daí transportando para o novo ninho, alimento e cerume. Só após a rainha estar na nova colônia realiza o vôo nupcial.

A forma mais simples de comunicação consiste, simplesmente, em dispersar, na colônia, o "cheiro" do alimento que as campeiras estão trazendo. As campeiras correm por dentro do ninho, excitando as demais operárias pela movimentação. Novas operárias saem ao campo em busca da fonte de alimento, orientadas apenas por esse "cheiro". Durante a movimentação dentro da colônia, produzem um som que ajuda a estimular as operárias a saírem em busca de alimento com odor semelhante àquele que estão transportando. São poliléticos, ou seja, saem para coletar durante o ano todo, mas apenas em condições favoráveis [68].

Capítulo 2. Conceitos e Definições

Neste capítulo será feita uma revisão das técnicas e conceitos utilizados para o estudo e caracterização do material magnético nas abelhas *S. quadripunctata*.

2.1. Materiais Magnéticos

O magnetismo é um fenômeno pelo qual alguns materiais exercem uma força repulsiva ou atrativa sobre outros materiais. As propriedades magnéticas da matéria se originam essencialmente dos momentos magnéticos dos elétrons em camadas incompletas nos átomos, e por elétrons desemparelhados na banda de condução (no caso dos metais). A camada incompleta pode ser a 3d –no caso dos elementos do grupo do ferro, ou na camada 4f – nas terras raras. Materiais magnéticos são aqueles que apresentam um momento magnético permanente com um ordenamento de longo alcance, chamado interação de troca. As propriedades magnéticas que descrevem este comportamento são susceptibilidade: χ e permeabilidade magnética: $\mu = \chi + 1$. [69]

Um material magnético é geralmente formado por regiões ordenadas, chamadas domínios, nos quais a magnetização aponta numa mesma direção e que variam de uma região a outra. De acordo com o tamanho das partículas do material magnético, elas são classificadas em multidomínio (MTD), monodomínio (MD), pseudo-monodomínio (PMD) e superparamagnéticas (SPM). O grau de ordem estrutural é importante para o magnetismo da matéria podendo os materiais ser (1) cristalinos, nos quais os sítios atômicos possuem simetria translacional; (2) desordenados, com átomos ocupando de forma aleatória a estrutura cristalina; e (3) amorfos, onde não existem sítios atômicos equivalentes.

Os materiais paramagnéticos são caracterizados por uma susceptibilidade positiva. Os momentos dos átomos μ tendem a se alinhar na presença de um campo magnético, mas não interagem entre si. A magnetização está dada por:

$$J = N \mu L(x) , \quad (2.1)$$

onde $L(x)$ é a função de Langevin e $x = \mu H/k_B T$. Para temperaturas altas $x \ll 1$, $L(x) \sim x/3$. A magnetização está dada por:

$$M = C^* H/T, \quad (2.2)$$

onde $C = N\mu^2/3k_B T$ é a constante de Curie e a susceptibilidade:

$$\chi = C/T. \quad (2.3)$$

Os materiais ferromagnéticos são caracterizados por um alinhamento espontâneo dos momentos magnéticos atômicos, com ordem de longo alcance. Este ordenamento desaparece acima da temperatura de ordenamento - Temperatura de Curie (θ_C). Variações dos materiais ferromagnéticos são os antiferromagnetismos nos quais os momentos atômicos se alinham antiparalelamente, com magnetização resultante zero e os ferrimagnéticos nos quais duas ou mais espécies existem (átomos ou íons) cada uma com momento magnético colinear. Em geral, os momentos de cada espécie acoplam-se de forma antiparalela e a magnetização resultante é diferente de zero. Exemplos são a magnetita Fe_3O_4 .

O primeiro modelo para explicar o comportamento dos materiais ferromagnéticos foi proposto por P. Weiss em 1907 [70], baseado num campo efetivo B_m (chamado campo molecular) que representa a soma do campo aplicado e um campo adicional gerado pelos outros momentos magnéticos e que interage com cada momento atômico,

$$H_m = H + \lambda M, \quad (2.4)$$

onde λ é uma constante de acoplamento positiva, M é a magnetização do material e H o campo magnético externo. Considerando uma fração de alinhamento pequena, similar a fase paramagnética, podemos encontrar a susceptibilidade dos materiais ferromagnéticos usando a equação a relação entre a magnetização e temperatura dos materiais paramagnéticos (equação 2.2):

$$M = \frac{C}{T} H_m, \quad (2.5)$$

Substituindo (2.5) em (2.4) obtém-se:

$$M = \frac{C}{T - \theta_c} H, \quad (2.6)$$

onde θ_c é a temperatura de Curie-Weiss. A susceptibilidade definida como $\chi = \partial M / \partial H$, para um material ferromagnético, calculada a partir da equação (2.6) é:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_c}, \quad (2.7)$$

chamada lei de Curie-Weiss.

2.2. Magnetita

A magnetita é o material magnético mais antigo do qual se tem referência, descoberto há cerca de 2500 anos por Thales de Miletus (625-547 BC). A magnetita é um óxido de ferro, contendo sub-redes alternadas de íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} , que estão acopladas antiferromagneticamente. A alternância das duas sub-redes, com números diferentes de elétrons desemparelhados é a razão da forte magnetização ferrimagnética. A fórmula iônica geral é $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$. Os íons de ferro octaédricos estão indicados entre colchetes e os íons de ferro tetraédricos estão indicados fora do colchete tal que, os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} coexistem no mesmo local cristalográfico na chamada estrutura espinel inversa que consiste de um empacotamento fechado cúbico de íons de oxigênio, no meio um grande número de vacâncias, que estão parcialmente preenchidas com íons de metal. A célula unitária é composta de 32 íons de O_2 que contem 64 interstícios tetraédricos (tipo A) e 32 octaédricos (tipo B) (Figura 2.1).

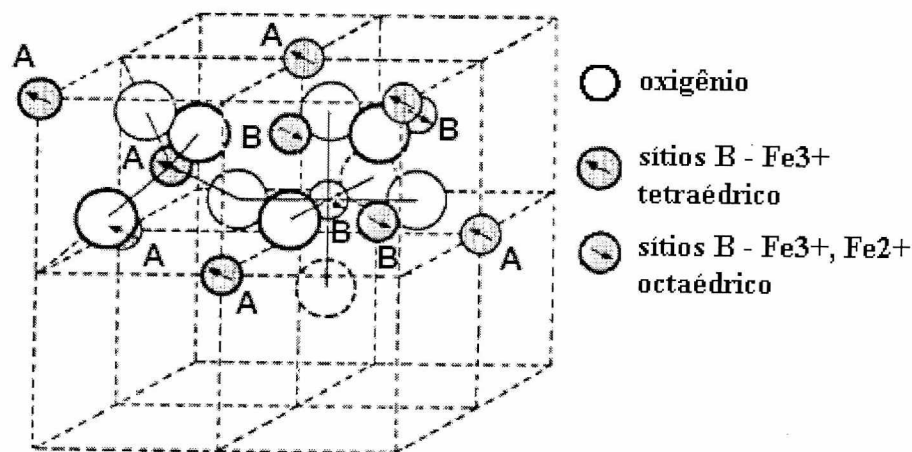


Figura 2.1. Célula cristalina da magnetita [3]

Abaixo da temperatura de Curie $\theta_C = 847$ K, a magnetita se ordena ferrimagneticamente. O reordenamento magnético implica que os íons nos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) se alinham ferromagneticamente dentro de cada sub-rede e antiferromagneticamente entre as duas sub-redes. Esta estrutura magnética está de acordo com o momento de saturação magnético, $4 \mu_B$, determinado experimentalmente [71] e foi uma das primeiras provas da validade do modelo de Néel para o ferrimagnetismo [72].

Na Tabela 2.1 são apresentadas algumas das propriedades e constantes mais importantes da magnetita maciça [73].

Tabela 2.1. Algumas propriedades físicas da magnetita maciça.

Constante de rede (a)	8,393 – 8,3963 Å
Magnetização de saturação (M_S)	471 emu/cm ³
Constantes de anisotropia magneto-cristalina a 300K	$K_1 = -1,35 \times 10^5$ erg/cm ³ $K_2 = -0,44 \times 10^5$ erg/cm ³
Temperatura de Curie (θ_C)	847 K

2.3 Transição de Verwey

A temperatura ambiente, os elétrons circulam livremente entre os íons octaédricos Fe^{3+} e Fe^{2+} e não existe um ordenamento. Para temperaturas menores que 120K, existe um ordenamento destes íons, devido à diferença de tamanho, a célula unitária é distorcida e passa de cúbica a monoclinica. Esta transição é conhecida como transição de Verwey que foi o primeiro a reportá-la em 1939 [74] e aparece em varias das suas propriedades elétricas e magnéticas [75].

A transição cristalográfica está associada com um ponto de isotropia magnética onde a constante de anisotropia magneto-cristalina (K_I) muda de sinal de negativo a positivo ($K_I = 0$ em T_V). (Figura 2.2)

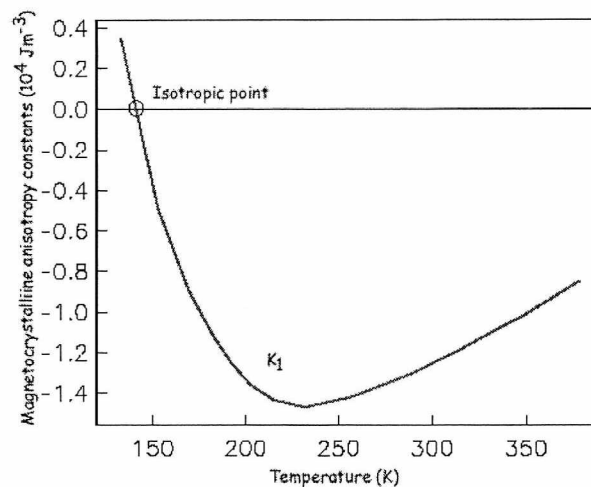


Figura 2.2. Variação da constante de anisotropia K_1 da magnetita em função da temperatura [76]

Apesar de que o ponto isotrópico (medido magneticamente) e a transição de Verwey (medido eletricamente) estão separados por uma temperatura de 15K, são fenômenos relacionados (o ordenamento e o salto dos elétrons causam a mudança de sinal em K_1).

2.4 Magnetometria SQUID

O magnetômetro consiste em um eletroímã supercondutor e um detector de variação de fluxo. O eletroímã é formado por fios de material supercondutor que formam um solenóide é que produz um campo magnético uniforme ao longo de uma cavidade cilíndrica pela qual passa a amostra (Figura 2.3).

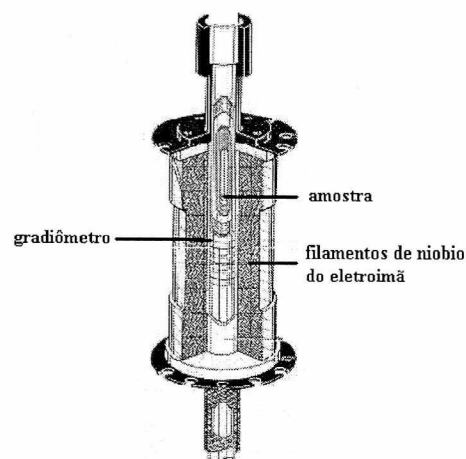


Figura 2.3. Solenóide supercondutor composto de filamentos de Nióbio [77].

O detector de variação de fluxo conhecido como SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) consiste em um anel supercondutor interrompido por uma ou duas junções Josephson (Figura 2.4). No primeiro caso ele é denominado SQUID RF, no segundo caso SQUID DC. A diferença entre eles reside no modo de detecção.

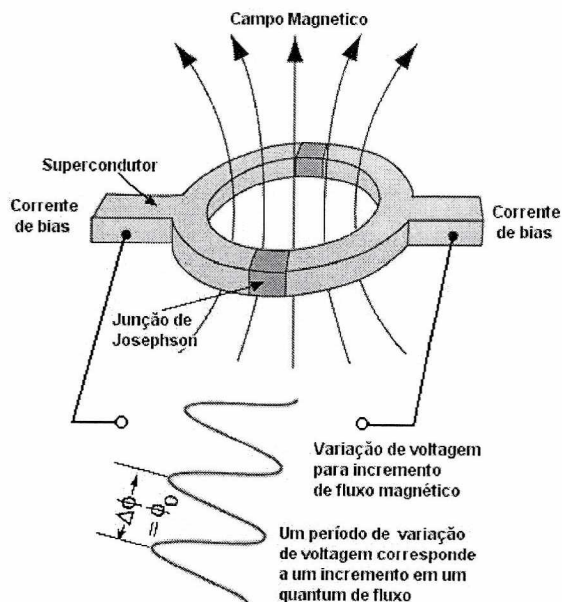


Figura 2.4. O SQUID consiste em um anel supercondutor interrompido por uma ou duas junções Josephson. Sua corrente crítica I_C é periódica em função do fluxo com um período de $h/2e$ ($\phi_0 = 2 \times 10^{-15}$ Wb).

O princípio de operação do SQUID é baseado no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado. A corrente I_C que passa pelo anel supercondutor é função do fluxo magnético aplicado, como ilustra a Figura 2.5, apresentando uma periodicidade equivalente ao quantum de fluxo $\Phi = h/2e$, onde h é a constante de Planck e e é a carga do elétron [78]. A medida da variação da corrente crítica permite determinar a variação do fluxo que atravessa o dispositivo.

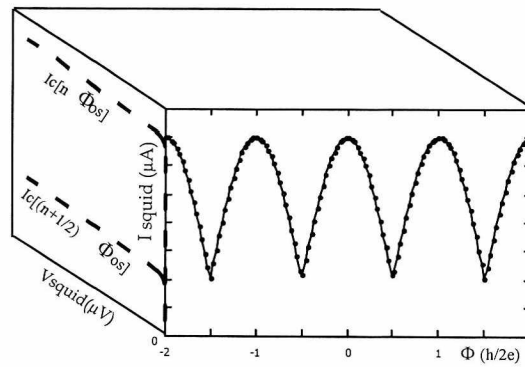


Figura 2.5. Corrente do SQUID em função do fluxo magnético.

Assim, estes dispositivos são conversores, de extrema sensibilidade, de variação de fluxo magnético em variação de corrente crítica. Os SQUIDs, são atualmente, os sistemas mais sensíveis para medidas de magnetização [79].

O sistema de detecção consiste de bobinas de detecção (acopladas com a amostra) e uma bobina de modulação (feedback) que regulam a variação de fluxo que é detectada pelo SQUID, o que gera uma variação de corrente que é posteriormente amplificada [80] (Figura 2.6).

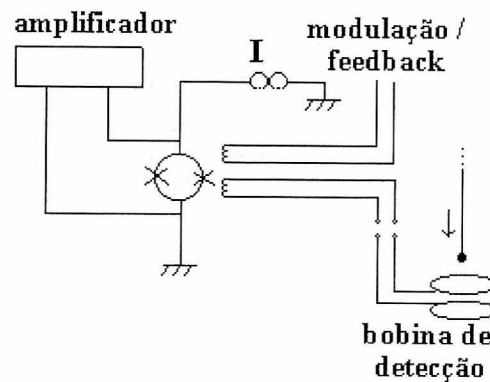


Figura 2.6. Diagrama de detecção de variação de fluxo de um SQUID DC.

A bobina de detecção consiste em um arranjo de bobinas supercondutoras (chamado gradiômetro) através das quais a amostra passa. O arranjo do gradiômetro é tal que existe uma diminuição máxima de campos externos; no caso do SQUID, este possui um gradiômetro de segunda ordem acoplado a um transformador de fluxo (Figura 2.7).

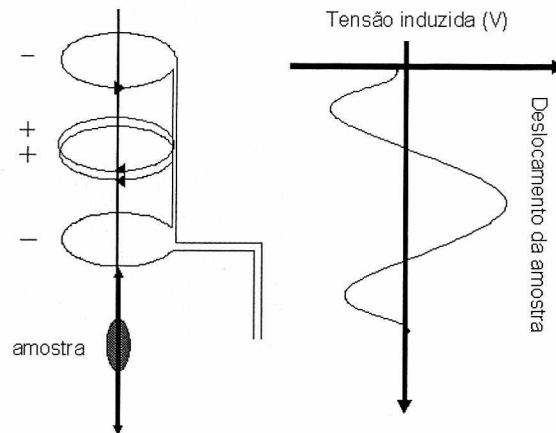


Figura 2.7. Esquema do gradiômetro e sinal de saída do transformador de fluxo.

A amostra passa repetidas vezes através do gradiômetro e sua magnetização produz uma variação de fluxo no sistema sensor que é transformada em corrente e que por sua vez é proporcional a unidades de magnetização da amostra.

2.5 Histerese: Parâmetros Magnéticos

A principal característica dos materiais ferromagnéticos é que podem ser magnetizados, uma vez expostos a um campo magnético eles mantêm a magnetização ainda quando o campo magnético é retirado. A forma de representar as propriedades magnéticas de um material ferromagnético é através de um diagrama do valor da indução magnética B para várias intensidades de campo H ou um diagrama da magnetização J em função do campo H , que é equivalente, já que $B = \mu_0(H+J)$. Esta curva é chamada de histerese. A forma da curva de histerese depende de fatores tais como o tipo de simetria cristalina do cristal, a forma da amostra ou a interação entre os dipolos magnéticos. A distribuição das orientações de magnetização é encontrada minimizando a energia total de cada uma das partículas do sistema. A densidade total de energia é expressa como:

$$E_T = E_A + E_h + Ee + E_m + E_\sigma, \quad (2.8)$$

onde E_A é a densidade de energia de anisotropia magneto-cristalina que é minimizada quando os vetores de magnetização estão alinhados na direção de magnetização fácil do cristal, E_h é a

energia que provem do torque que produz o campo magnético externo, E_e é energia de troca que é minimizada quando as magnetizações dentro da partícula estão alinhadas paralelas umas com respeito as outras, E_m é a energia magnetostática produzida pela própria partícula, quando E_m é suficientemente grande as partículas tendem a formar regiões múltiplas minimizando esta energia (formando domínios magnéticos) e E_σ é a energia devida ao esforço.

A energia de anisotropia magneto-cristalina provem principalmente da interação entre o momento magnético e o campo cristalino. Para o caso simples de simetria uniaxial a energia de anisotropia está dada por [81]:

$$E_{AU} = K_U \sin 2\phi, \quad (2.9)$$

onde K_U é a constante de anisotropia e ϕ é o ângulo entre o vetor de magnetização e o eixo de simetria do cristal que para $K_U > 0$ é o eixo fácil, enquanto que para $K_U < 0$ é o eixo difícil. O campo de anisotropia calculado H_A a partir da energia de anisotropia é dado por:

$$H_A = \frac{2K_U}{M_S}, \quad (2.10)$$

onde M_S é a magnetização de saturação da partícula.

Para o caso de simetria cúbica, a energia de anisotropia é [69]:

$$E_{AC} = K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 (\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3)^2 + \dots, \quad (2.11)$$

onde K_1 e K_2 são as constantes de anisotropia magneto-cristalina e os α 's são os cosenos diretores entre o vetor de magnetização e os eixos cristalográficos [100, 010, 001]. Na magnetita, que possui simetria cúbica, as constantes de anisotropia são negativas (Figura 2.2) a temperatura ambiente e o eixo de fácil magnetização é ao longo das diagonais [111].

Uma típica curva de histerese com seus parâmetros é mostrada na Figura 2.8.

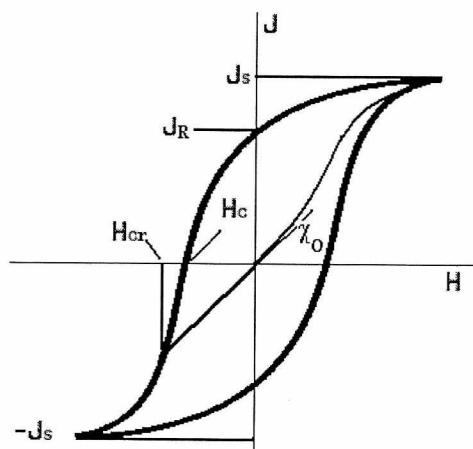


Figura 2.8. Curva de histerese e seus parâmetros.

Os parâmetros da curva de histerese são: a magnetização de saturação J_S , a remanência J_R , campo coercivo H_C , susceptibilidade inicial χ_0 , e coercividade de remanência H_{CR} .

Da Figura 2.8 observa-se que um ferromagneto no estado inicial (campo zero) não está magnetizado. A aplicação de um campo causa que a magnetização aumente na direção do campo H . O razão entre a magnetização inicial e o campo J/H proporciona a susceptibilidade inicial χ_0 . Se a campo é aumentado continuamente, a magnetização atinge a saturação de forma irreversível, estado no qual todos os momentos magnéticos apontam na mesma direção. A magnetização de saturação depende só da magnitude dos momentos atômicos m e do numero de átomos por unidade de volume n , $J_S = nm$. Assim, J_S depende da quantidade e dos materiais presentes na amostra.

Amostras não sintéticas possuem diversos materiais e diversos tipos de magnetização, estando elas misturadas. Por essa razão a magnetização total J_T estará composta de três componentes: ferromagnética, paramagnética e diamagnética:

$$J_T = J_{ferromagnética} + J_{paramagnética} + J_{diamagnética} . \quad (2.12)$$

Para uma dada temperatura, o que se observa é soma das contribuições paramagnética e diamagnética e não de cada uma individualmente. A susceptibilidade total será a soma das susceptibilidades:

$$\chi_{dia+para} = \chi_{para} + \chi_{dia} , \quad (2.13)$$

e a magnetização será:

$$J_T = \chi_{ferro}(H) * H + \chi_{dia+para} * H . \quad (2.14)$$

O coeficiente $\chi_{dia+para}$ é obtido fazendo-se o ajuste linear das curvas de histerese sem tratamento, na região mais distal da curva, onde a saturação foi atingida (Figura 2.9).

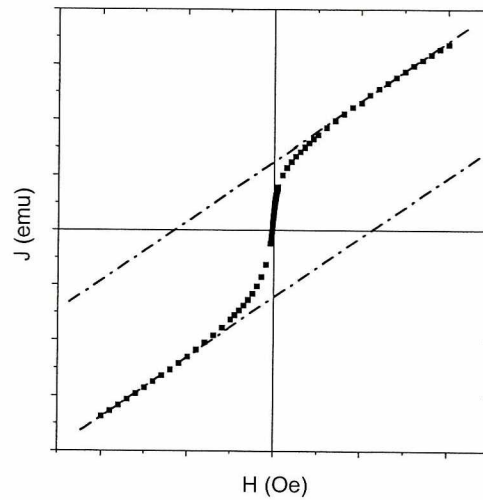


Figura 2.9. Ajuste linear da componente para e diamagnética. A inclinação da linha ajustada representa a susceptibilidade conjunta $\chi_{dia+para}$.

Nesta região J_{ferro} é constante e o comportamento da curva é aproximadamente linear. A reta ajustada nessa região será da forma:

$$J_T = J_S \pm \Delta J_S + (\chi_{dia+para} \pm \Delta\chi_{dia+para}) H . \quad (2.15)$$

A remanência J_R é a magnetização resultante uma vez que o campo magnético é reduzido a zero. O valor de J_R obedece à soma vetorial, já que uma vez desligado o campo, não todos os dipolos magnéticos apontam na mesma direção como no caso de J_S . Por essa razão J_R depende das interações entre os momentos magnéticos.

Pode-se obter uma magnetização nula aplicando um campo no sentido inverso de magnitude H_C . Este valor de campo é chamado campo coercivo. O campo coercivo é fortemente

dependente do tipo de amostra, sendo afetada por fatores tais como tratamento térmico ou deformação. A coercividade de remanência H_{CR} é o campo necessário para anular J_R , sendo sempre maior ou igual ao campo coercivo. Os materiais ferromagnéticos estão subdivididos em *duros* e *macios* dependendo do valor da sua coercividade. Aqueles materiais que possuem coercividade acima de 10 kA/m (125 Oe) são chamados duros enquanto que os macios são aqueles com coercividades menores a 1kA/m (12,5 Oe) [81].

Para um sistema de partículas, H_C decresce com o aumento da temperatura devido à agitação térmica que desestabiliza os momentos magnéticos das partículas. Para partículas magnéticas monodomínio a dependência de H_C com a temperatura obedece a equação de Kneller-Luborsky: [82]

$$H_C = H_{C0} \left(1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^k \right), \quad (2.16)$$

onde H_{C0} é o campo coercivo quando a temperatura tende a zero, e T_B é a temperatura de bloqueio. Para partículas ferromagnéticas com simetria axial, H_{C0} é dada por [83,84]

$$H_{C0} = \frac{2K_{ef}}{M_S}. \quad (2.17)$$

Bean e Livingston [85] propuseram que a relação entre a coercividade e a temperatura satisfaz a curva característica $T^{0,5}$ para sistemas compostos por partículas monodomínio, alinhadas e sem interações magnéticas. No entanto, Pfeiffer et al [86,87] mostraram que para um conjunto de partículas orientadas aleatoriamente, H_C teria uma dependência com a temperatura de $\sim T^{0,77}$, resultado confirmado em um sistema de nanopartículas de bário ferrita [88].

Com o valor da razão entre a magnetização de saturação e a remanência J_R/J_S pode-se estimar o tipo de domínio magnético da partícula [73,89] através do diagrama de Day [90] o de Tauxe [91]

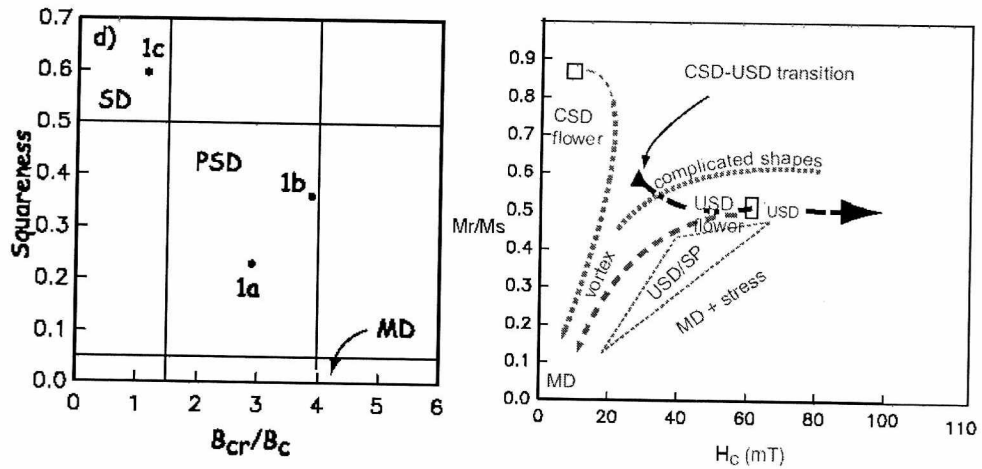


Figura 2.10. a) Diagrama de Day [90] b) Diagrama de Tauxe [91].

No diagrama de Day (Figura 2.10a), a razão J_R/J_S é função da razão entre a coercividade da remanência H_{CR} e campo coercivo H_C . Nele, os pontos encontram-se no primeiro quadrante o qual está dividido em três regiões: monodomínio (SD), pseudo-monodomínio (PSD) e multidomínio (MD).

A medida de H_{CR} em sistemas magnéticos não é trivial. Um diagrama alternativo foi proposto por Tauxe et al (Figura 2.10b) que é resultado de uma análise de dados teóricos e simulações micromagnéticas para diferentes tamanhos e diferentes configurações de magnetização para partículas de magnetita, chamado também diagrama-SC, onde a razão J_R/J_S (chamada quadratura S) é função só do campo coercivo H_C . O diagrama-SC, não depende da temperatura, os parâmetros da magnetita usados correspondem a aqueles da magnetita maciça a temperatura ambiente. Em ambos diagramas o valor de J_R/J_S é dependente do tamanho ou mesmo de uma mistura de materiais.

2.6 Congelamento com campo e sem Campo ZFC-FC

As medidas de esfriamento a campo zero (ZFC) proporcionam uma maneira de investigar os efeitos das interações magnéticas entre partículas. O conjunto de nanopartículas é esfriado até temperaturas baixas sem nenhum campo magnético aplicado, posteriormente um campo é aplicado e a magnetização resultante é medida enquanto a temperatura da amostra aumenta de forma constante.

Para partículas magnéticas pequenas, esta curva tem um comportamento característico, mostrando um ou vários picos de magnetização em temperaturas que dependem das características das partículas. A medida que o sistema de partículas é esfriado sem campo, elas tendem a se alinhar ao longo de direções preferenciais na rede cristalina, minimizando assim a energia magneto-cristalina. Já que a orientação de cada cristal varia, a magnetização total da amostra tende a zero. A medida que a temperatura aumenta, uma quantidade maior de energia térmica perturba o sistema e se um campo magnético externo é aplicado os momentos magnéticos tendem a alinhar-se com a direção do campo para minimizar a energia magnética.

A magnetização do sistema atinge um máximo onde uma grande população de momentos está alinhada com o campo magnético. A temperatura onde acontece este máximo é associada a uma temperatura de bloqueio T_B , que depende do volume da partícula. A medida que a temperatura continua aumentando, a energia térmica torna o sistema mais instável, ultrapassando a energia de alinhamento e fazendo a magnetização decair.

As medidas de esfriamento com campo (FC), são similares às de ZFC, mas com a diferença que o sistema é esfriado sob um campo externo que permanece para a medida da magnetização quando a temperatura do sistema vai aumentando. A curva de FC se separa da curva ZFC em um ponto próximo da temperatura de bloqueio (Figura 2.11). Esta separação acontece porque os spins de cada partícula tendem a se alinhar ao longo dos eixos cristalinos que são mais próximos à direção do campo magnético aplicado, e permanecem “congelados” nessa direção a temperaturas baixas [92-94].

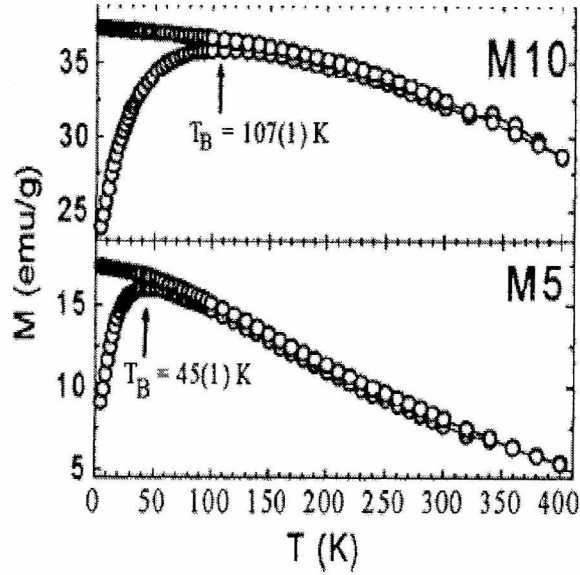


Figura 2.11. Curvas de ZFC e FC para partículas de magnetita de 10 nm (M10) e 5 nm (M5) [94].

Através da subtração das curvas FC e ZFC obtém-se a “remanência induzida”: $M_{FC} - M_{ZFC} = Rem$ [27]. O decaimento da remanência é dada pela integração da curva de distribuição das temperaturas de bloqueio [95]:

$$\langle Rem \rangle = \frac{1}{2} \int_{T_B / \langle T_B \rangle}^{\infty} f(T_R) dT_R, \quad (2.18)$$

onde $\langle Rem \rangle = Rem/J_S$ 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 de temperatura de bloqueio reduzida. A partir da equação (18) a distribuição das temperaturas de bloqueio está dada por:

$$\frac{d(\langle Rem \rangle)}{dT} \propto f(\Delta E) \propto f(T_B). \quad (2.19)$$

Assim, a derivada da curva de remanência induzida Rem da uma medida direta das temperaturas de bloqueio.

Usualmente em sistemas granulares de partículas a distribuição de diâmetros das partículas possuem uma distribuição log-normal [96]. A distribuição log-normal é uma distribuição, na qual o logaritmo da variável tem uma distribuição normal. Se a variável randômica é x :

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(\ln x - \ln x_0)^2}{2\sigma^2}\right], \quad (2.20)$$

onde $\ln x_0$ é o valor médio de $\ln x$ e σ é a desvio padrão. O valor médio está dado por:

$$\langle x \rangle = \exp(\sigma^2 / 2) \quad (2.21)$$

e a variância:

$$\sigma_v = \langle x \rangle^2 [\exp(\sigma^2) - 1] \quad (2.22)$$

Esta distribuição está normalizada já que:

$$\int_0^{\infty} f(x) dx = 1 \quad (2.23)$$

Quando existe mais de uma temperatura de bloqueio no sistema associada a um tamanho de partícula diferente, a distribuição é calculada como uma soma de funções $f(x)$ e um fator f e adicionado à Equação 2.20 para obter a fração percentual de cada função. A função log-normal tem sido aplicada para encontrar a distribuição tanto de diâmetros [97] como temperaturas de bloqueio para sistemas granulares[98].

2.7 Ferritina

O sistema de armazenamento de ferro nos organismos vivos encontra-se na forma de ferrihidrita ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) encapsuladas por uma capa de proteína. Esta proteína armazenadora de ferro é chamada ferritina e mantém o ferro disponível de forma não tóxica e solúvel.

Cada proteína de ferritina consiste de 24 subunidades de polipeptídios formando uma estrutura específica de 12 nm de diâmetro. O ferro nocivo para o organismo é removido e oxidado dentro da ferritina. A cavidade interna possui um diâmetro de aproximadamente 8 nm e está ocupada por um núcleo de ferrihidrita que passa para a fase antiferromagnética a baixas temperaturas e tem um momento magnético que provem dos spins não emparelhados na sua superfície devido a seu minúsculo tamanho [39].

Em insetos, a hemolinfa é o análogo do sangue nos mamíferos, presente em todo o interior do corpo e rodeando as células. A hemolinfa tem como função transportar as diferentes proteínas, como a ferritina, para as reações químicas necessárias.

Estudos de magnetometria e ressonância paramagnética têm sido feitos em ferritina de baço de cavalo e ferritina extraída do tecido de cérebro humano [99 - 102].

Uma temperatura de bloqueio a 20 K foi observada das curvas de ZFC/FC [99] e curvas de histerese obtidas de ferritina de baço de cavalo e de tecido do cérebro humano mostraram um efeito de não saturação a 5 K, mesmo até campos de 70 kOe (Figura 2.12) .

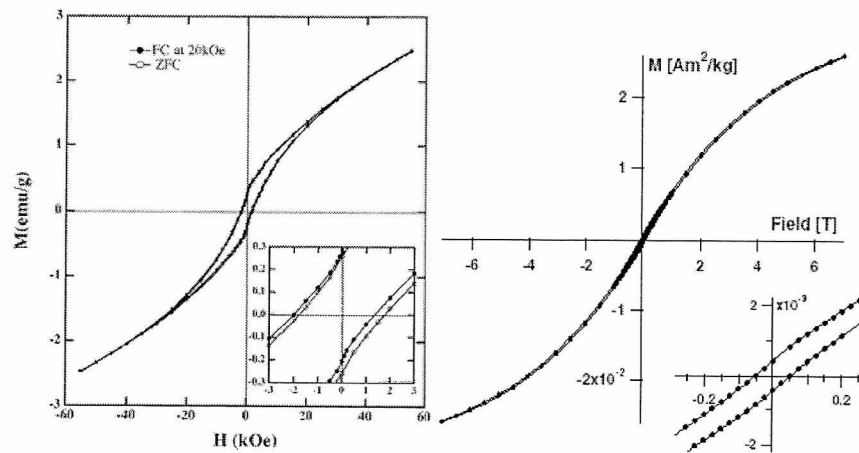


Figura 2.12. Histerese a 5K de ferritina de a) baço de cavalo [99] e c) ferritina de tecido de cérebro humano [39]

O comportamento do campo coercivo da ferritina de baço de cavalo com variação de temperatura é mostrado na Figura 2.13 [99].

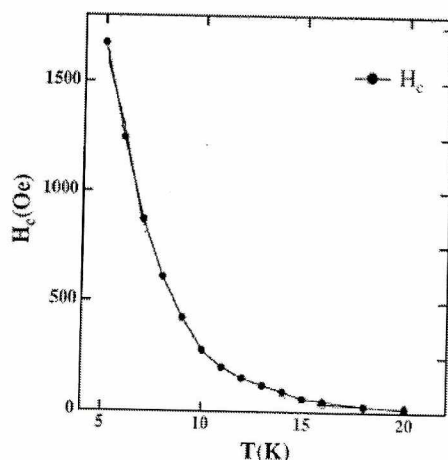


Figura 2.13. Comportamento do campo coercivo da ferritina com variação térmica [99]

Através de estudos com ressonância paramagnética eletrônica com variação térmica, observou-se que os espectros de ferritina de baço de cavalo estão compostos de duas linhas, uma em $g = 2$ e outra com máximo ao redor de $g = 6$ [102] com comportamento similar respeito da variação de temperatura. Uma linha em $g = 2,066$ está também presente no espectro, linha que foi observada na formação de radicais, quando o núcleo da ferritina é desenvolvido a partir de Fe^{2+} e O_2 em apoferritina. Também foi sugerida uma temperatura de ordenamento de $T_N = 14 \pm 5$ [102].

2.8 Ressonância Paramagnética Eletrônica

O desenvolvimento da técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) começou com Zavoisky (1945) [103]. A RPE é uma forma de espectroscopia de absorção similar a outras técnicas espectroscópicas como a óptica, ultravioleta ou infravermelha. A radiação eletromagnética passa através da amostra, e são medidas as frequências em que ocorrem o máximo de absorção de energia. Podem-se deduzir os níveis de energia dentro da amostra, através das energias dos fótons que foram absorvidos.

A característica da RPE é que a medida ocorre quando a amostra está submetida a um campo magnético, indicando que a absorção de microonda está associada à interação com dipolos magnéticos na amostra. Sabe-se que na maioria dos materiais os elétrons ficam emparelhados e não existe um momento magnético total. Para obter-se um espectro de RPE,

devem existir elétrons desemparelhados na amostra. Materiais que contem elétrons desemparelhados estão em duas categorias: i) elétrons paramagnéticos dos grupos de metal de transição da tabela periódica, os quais contem camadas de elétrons parcialmente preenchidas e ii) radicais livres e íons radicais, onde o elétron desemparelhado é um elétron de valência que normalmente toma parte da ligação química.

O elétron desemparelhado pode formar parte de um átomo, íon, radical ou de um sólido, de forma tal que é submetido a outras forças além do campo magnético externo, causando um deslocamento da posição de ressonância que é dada por:

$$h\nu = g\beta H, \quad (2.24)$$

onde g é conhecido como fator de desdobramento ou simplesmente fator- g , h é a constante de Planck, β o magnéton de Bohr, ν a frequência de microonda e H o campo magnético. Segundo a equação (2.24), a condição de ressonância pode ser atingida tanto variando o campo magnético como a frequência, mas por razões de caráter instrumental os espectrômetros são de frequência fixa [104,105].

Um elétron livre é um elétron desemparelhado que é influenciado só pelo campo magnético externo, e cujo momento magnético é devido inteiramente ao seu spin, sem nenhuma contribuição do movimento orbital. O momento magnético do espín do elétron é igual a $1,0011596\beta$, onde β é o magnéton de Bohr e $g = 2,00232$.

A linha de ressonância se estende sobre uma faixa de frequências dando uma curva de absorção com uma largura de linha, devido a fatores como a interação entre os momentos magnéticos e o tempo de medida da energia absorvida regido pelo principio de incerteza de Heisenberg. Algumas vezes, as linhas são tão largas que não são observadas.

As principais componentes de um espectrômetro de RPE são mostradas na Figura 2.14 [105].

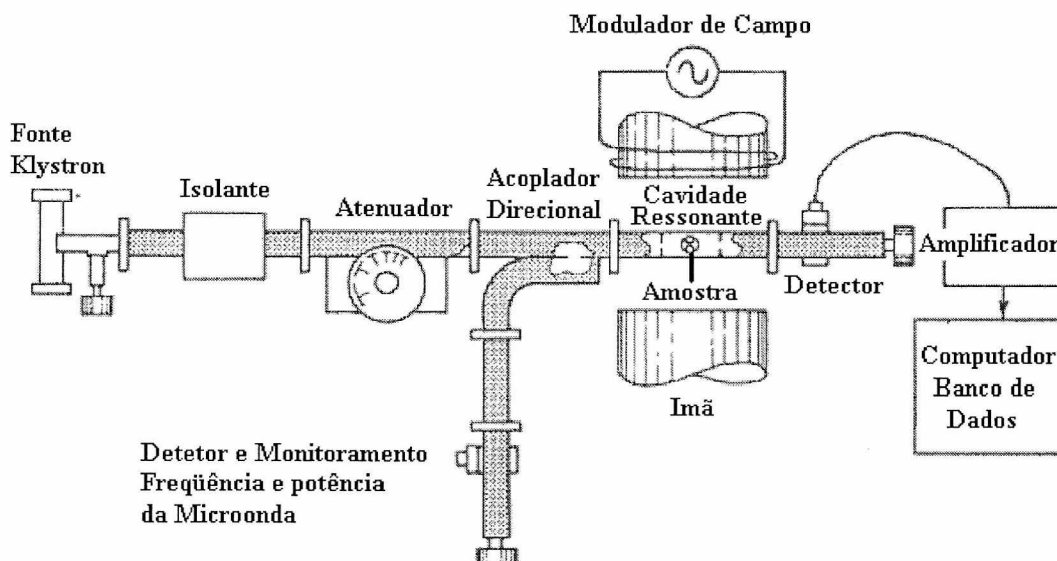


Figura 2.14. Diagrama do espectrômetro de RPE. O símbolo \otimes denota a amostra. A cavidade ressonante possui uma íris que para ajustar a ressonância da fonte de microondas à cavidade.

A fonte de radiação eletromagnética e o detector estão dentro de uma caixa chamada “ponte de microondas”. A amostra é colocada na cavidade ressonante. As bobinas e o modulador geram o campo magnético. Tem-se um painel que contém o processador de sinais, os circuitos eletrônicos e o computador. A fonte das microondas é uma válvula eletrônica oscilatória estável a vácuo chamada klystron (na faixa de 500 a 35000 MHz).

O acoplador direcional permite que a radiação que provém da fonte de microondas passe à cavidade, mas não ao detector, assim mesmo permite que a radiação que provém da cavidade vá diretamente ao detector. Ele permite a passagem de ondas para a cavidade, enquanto atenua fortemente as ondas refletidas. Com o atenuador pode-se controlar a potência da fonte de microondas com precisão.

Os espectrômetros de RPE não medem a quantidade de radiação que passa através de uma amostra, mas a quantidade de radiação refletida pela amostra. Para detectar as ondas de microondas refletidas utiliza-se um diodo Schottky, que converte a potência da microonda numa

corrente elétrica. Em potências baixas (menor a $1 \mu\text{W}$) a corrente do diodo é proporcional à raiz quadrada da potência da microonda.

A cavidade ressonante é uma caixa metálica com paredes feitas de um metal condutor de forma quadrada ou cilíndrica. Na ressonância, a cavidade retém a energia de microonda e as ondas permanecem dentro da cavidade. A cavidade é sintonizada na frequência de modulação através do ajuste da íris e o tamanho da íris é ajustado através de um parafuso (Figura 2.15).

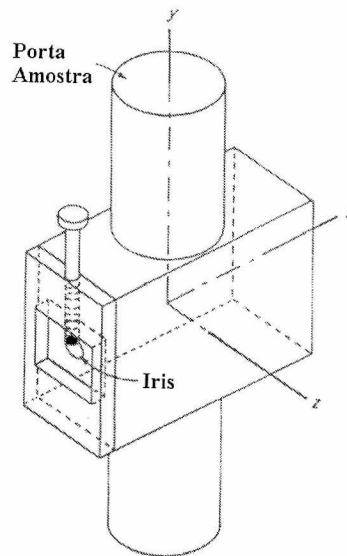


Figura 2.15. Cavidade ressonante e íris acopladora.

Os espectrômetros de RPE baseiam-se na detecção de fase utilizando um detector síncrono. A amplitude do campo magnético de fase é modulada senoidalmente. O detector síncrono é sensível somente a sinais que têm a mesma frequência de fase que a da modulação do campo. Um sinal de RPE, que é aproximadamente linear, é transformado numa onda senoidal resultando na derivada da curva de absorção com uma amplitude proporcional a inclinação do sinal (Figura 2.16).

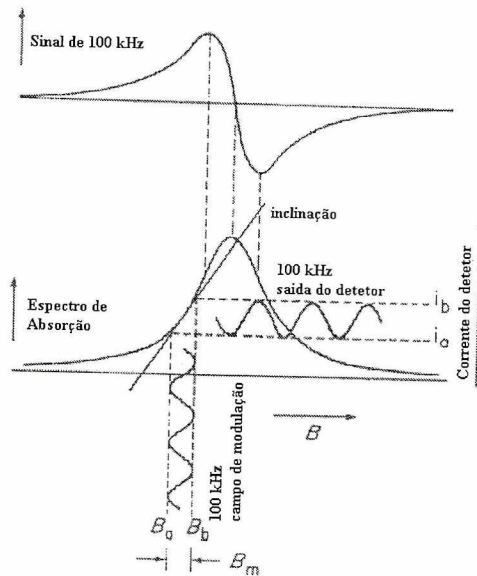


Figura 2.16. Efeito da modulação de 100 kHz na saída do detector. O campo magnético é modulado entre os limites B_a e B_b . A corrente do detector varia entre os limites i_a e i_b .

2.9. Ressonância Ferromagnética RFM

A absorção de microondas por materiais ferro(i)magnéticos na presença de um campo é chamada Ressonância Ferro(i)magnética RFM, baseada na interação do momento magnético total do ferro(i)magneto com o campo efetivo. Em medidas de RFM a condição de ressonância considera este campo efetivo (H_{ef}) com pelo menos três componentes: o campo externo (H_E), o campo de desmagnetização (H_D) e o campo de anisotropia (H_A) [106],

$$\hbar\omega_0 = g\beta H_{ef} = g\beta(H_E + H_D + H_A). \quad (2.25)$$

Na condição de ressonância:

$$H_R = \hbar \left(\frac{\omega_0}{g\beta} \right) - H_D - H_A. \quad (2.26)$$

O campo de desmagnetização depende a forma da amostra e da magnetização de saturação e o campo de anisotropia, da orientação do vetor momento em relação aos eixos de magnetização fácil. A ressonância ferromagnética se diferencia da ressonância paramagnética por ter um sinal maior porque a magnetização do ferromagneto em campo é maior do que a magnetização dos materiais paramagnéticos [106].

2.10 Simulação dos Espectros de RFM

A Figura 2.17 mostra um espectro de absorção assim como sua derivada e seus parâmetros.

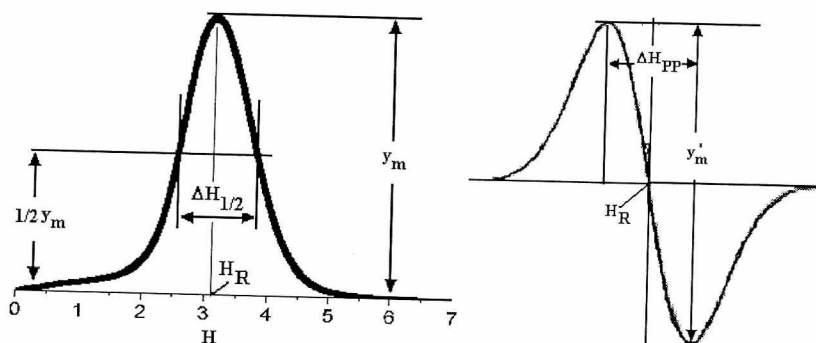


Figura 2.17. a) Espectro de absorção de RFM e b) sua derivada e os respectivos parâmetros característicos.

As curvas de absorção de RPE são usualmente representadas por uma curva gaussiana ou por uma curva lorentziana, dependendo de suas características embora o espectro obtido seja a derivada da curva de absorção. Os parâmetros que caracterizam a derivada da curva são: o campo de ressonância H_R , que é o valor do campo em que se atinge um máximo na curva de absorção ou equivalentemente o ponto da curva em que a derivada da absorção é nula; a largura de linha pico a pico ΔH_{PP} , que é a diferença entre os campos de intensidade máxima e mínima da curva na derivada da absorção e a amplitude pico a pico da derivada da absorção y'_m . As funções analíticas da derivada da curva gaussiana Y'_G e lorentziana Y'_L que relacionam estes parâmetros são [104]:

$$Y'_G = 1,649 y'_m \left(\frac{H - H_R}{(1/2)\Delta H_{PP}} \right) \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{H - H_R}{(1/2)\Delta H_{PP}} \right)^2 \right], \quad (2.27)$$

$$A_G = y'_m (\Delta H_{PP})^2, \quad (2.28)$$

$$Y'_L = \frac{16 y'_m \left[\frac{H - H_R}{(1/2)\Delta H_{PP}} \right]}{\left[3 + \left(\frac{H - H_R}{(1/2)\Delta H_{PP}} \right)^2 \right]^2}, \quad (2.29)$$

$$A_L = 3,63 y'_m (\Delta H_{PP})^2, \quad (2.30)$$

onde A_G e A_L são as áreas das curvas de absorção gaussiana e lorentziana respectivamente.

2.11 Superparamagnetismo

Uma partícula monodomínio (MD) de volume V tem uma magnetização uniforme ao longo de um eixo onde a energia de anisotropia apresenta um mínimo local. Se o volume V é suficientemente pequeno, ou a temperatura suficientemente alta, a energia das flutuações térmicas será suficiente para ultrapassar a barreira de energia de anisotropia, causando uma reversão espontânea da magnetização. Um conjunto destas partículas atingirá um equilíbrio térmico com um tempo de relaxação característico. Neste conjunto, o momento magnético total $J = \mu_{at}N$, onde μ_{at} é o momento magnético de cada átomo e N o numero total de átomos, em campo zero e $T > 0$ K será em média nulo ($J = 0$). Porém, com um campo aplicado, existirá um alinhamento estatístico resultante dos momentos magnéticos. A fração da magnetização total, devida ao alinhamento dos momentos em uma temperatura T , é dada pela função de Langevin:

$$J_{(T)} = J_S \left[\coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} \right], \quad (2.31)$$

onde J_S é a magnetização de saturação. A equação (2.31) é análoga à equação que descreve o alinhamento dos momentos magnéticos em um material paramagnético (equação 2.1), porém na equação (2.31) μ corresponde ao momento magnético de uma partícula que possui $N \sim 10^5$ átomos [107].

A aproximação para o equilíbrio térmico é governada pelo tempo de relaxação τ^{-1} , que é o tempo médio para reverter a magnetização de um estado de equilíbrio a outro e é dado por uma equação tipo Arrhenius [107]:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (2.32)$$

proposta inicialmente por Néel [108]. O fator pré-exponencial τ_0^{-1} , chamado fator de frequência, escrito também como f_0 , 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 equação (2.32) é possível definir uma temperatura de bloqueio, T_B para um determinado tempo de medida experimental: t_m . Para $k_B T \gg \Delta E$ ($\tau \ll t_m$), a partícula é superparamagnética, enquanto que para $k_B T \ll \Delta E$ ($\tau \ll t_m$) a partícula está bloqueada, portanto a condição de magnetização instável ou estável depende do tempo de medida relacionado à técnica utilizada.

Os valores de f_0 obtidos experimentalmente para materiais magnéticos estão em torno de $\sim 10^9$ Hz [109], valor que é comumente usado no caso de materiais magnéticos. No entanto um estudo experimental com espectroscopia Mössbauer e medidas magnéticas em ferritina de baço de cavalo atribuíram um valor a $f_0 = 5,4 \times 10^{11}$ Hz [110]. Quando o tempo de medida experimental é o fator f_0 são conhecidos, pode-se obter a relação a partir da equação (2.32) entre a temperatura e o volume:

$$KV = c(t_m, f_0) T k_B, \quad (2.33)$$

onde,

$$c = \ln(t_m * f_0). \quad (2.34)$$

A equação (2.33) relaciona o volume crítico V_C que é diretamente proporcional à temperatura tal que, partículas com volumes maiores que V_C estarão bloqueadas nesta temperatura. Se tivermos uma distribuição de volumes de partículas ao elevar-se a temperatura, cada vez mais partículas vão tornando-se superparamagnéticas.

No caso de medidas de magnetometria e ressonância ferromagnética os tempo de medida são de ~ 100 s [79] e $\sim 10^{-10}$ s [102] respectivamente, utilizando os dois valores de f_0 o valor numérico da constante c pode ser calculada (Tabela 2.2):

Tabela 2.2. Valores da constante c para as técnicas de magnetometria SQUID e RFM

	$c_{\text{magneto}} (t_m=100 \text{ seg})$	$c_{\text{RFM}} (t_m= 10^{-10} \text{ seg})$
$f_0 = 10^9 \text{ Hz}$	25	-2,3
$f_0 = 5,4 \times 10^{11} \text{ Hz}$	32	4

O valor negativo de c na Tabela 2.2 não tem sentido físico pelo qual, no caso das medidas de RFM, se utilizara só o valor de c calculado a partir de $f_{01} = 5,4 \times 10^{11}$ Hz para estimar o tamanho das partículas.

2.12 Revisão dos Modelos Teóricos e Experimentais de Ressonância Ferromagnética

Para um sistema de partículas com anisotropia cúbica e uniaxial, Raikher e Stepanov [111,112] observaram que o comportamento da largura de linha ΔH_{PP} não é uma função monótona da temperatura. A baixas temperaturas ΔH_{PP} é grande devido ao espalhamento em direção dos campos de anisotropia das partículas e causa um alargamento inhomogêneo de ΔH_{PP} . A medida que a temperatura aumenta a energia térmica tende a fazer o ferromagneto isotrópico e causa o decaimento de ΔH_{PP} , porem na região de flutuação, onde as partículas passam a ser superparamagneticas ΔH_{PP} novamente tende a aumentar como se observa na Figura 2.18.

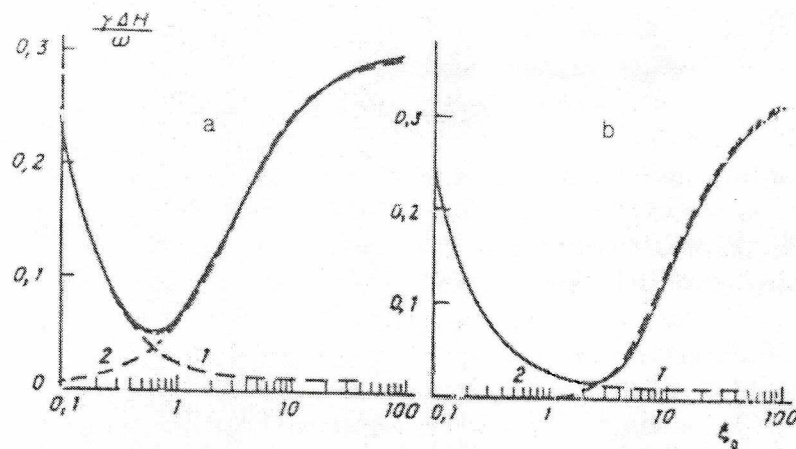


Figura 2.18. Variação da largura de linha ΔH_{PP} de um conjunto de partículas randômicamente orientadas em função do parâmetro de Langevin $\xi_0 \propto 1/T$ com anisotropia a) uniaxial e b) cúbica. As linhas sólidas representam os cálculos numéricos e as tracejadas o comportamento assintótico de ΔH_{PP} para as partículas superparamagneticas (curva 1) e uniaxiais (curva 2).

As expressões analíticas que relacionam a condição de mínimo de largura de linha na Figura 2.18, com parâmetro de Langevin ξ , frequência ω e constante de anisotropia K_U para partículas com simetria uniaxial só podem ser obtidas para o caso de partículas com esta

simetria. As contribuições das componentes assintóticas superparamagneticas $\Delta_S H$ (homogênea) e inhomogênea $\Delta_U H$ (Figura 2.18) estão dadas por:

$$\Delta_S H = \frac{2\omega\alpha}{3^{1/2}\gamma} \frac{\xi - L_1(\xi)}{\xi L_1(\xi)}, \quad (2.35)$$

$$\Delta_U H = \frac{3\omega\varepsilon}{\gamma} \frac{L_2(\xi)}{L_1(\xi)}, \quad (2.36)$$

$$\xi_0 = \frac{\omega}{\gamma} \left(\frac{M_S V}{k_B T} \right), \quad (2.37)$$

onde $L(\xi)$ é a função de Langevin, $\gamma = g\beta/\omega$, $\varepsilon = K_U/M_S H$ e $\alpha = 10^{-2}$ é uma constante de relaxação adimensional. O ponto em que a contribuição de ambas componentes é igual representa o mínimo de ΔH_{PP} que é observado na Figura 2.18. As coordenadas em que as duas curvas assintóticas se cruzam (ξ_{\min} , ΔH_{\min}) estão dadas por pela condição $\Delta_S H = \Delta_U H$:

$$\xi_{\min} = 2 \left(\frac{5\alpha}{3^{1/2}\varepsilon} \right)^{1/2} \quad \text{e} \quad \frac{\gamma}{\omega} \Delta H_{\min} = 4 \left(\frac{3^{1/2}\alpha\varepsilon}{5} \right)^{1/2}. \quad (2.38)$$

Pode-se estimar o volume das partículas que formam o sistema isolando o volume V da equação (2.38) e substituindo os valores de ξ_{\min} e γ/ω em (2.37):

$$V = \frac{8\alpha k_B T}{M_S \Delta H_{\min}}. \quad (2.39)$$

O campo de ressonância (ponto onde a derivada do espectro é nula) do sistema depende também do tipo de anisotropia (cúbica ou uniaxial). A medida que a temperatura aumenta o campo de ressonância pode aumentar ou diminuir, dependendo do sinal da constante de anisotropia magnética K_U (ou ε) (Figura 2.19).

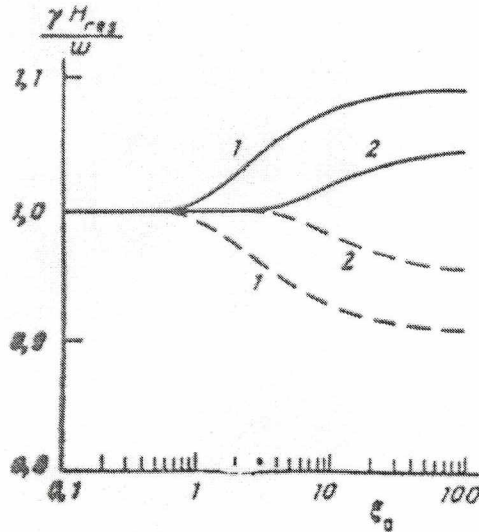


Figura 2.19. Variação do campo de ressonância em função do parâmetro de Langevin $\xi_0 \propto 1/T$ para a anisotropia uniaxial (curva 1) e cúbica (curva 2) quando $\varepsilon = 0.1$ (curva sólida) e $\varepsilon = -0.1$ (curva tracejada).

Morais et al [113] propuseram um modelo para a dependência da largura de linha com a temperatura de um sistema de partículas superparamagnéticas regularmente espaçadas imersas em uma matriz inerte, através do método de momentos de Van Vleck [114]. O modelo considera a interação Zeeman e dipolar, desprezando as interações de troca. A expressão para a dependência da largura de linha com a temperatura é:

$$\Delta H_{PP} = \Delta H^0_{PP} \tanh\left(\frac{\Delta E}{2k_B T}\right), \quad (2.40)$$

onde

$$\Delta H^0_{PP} = \frac{5g\beta S n}{a^3}. \quad (2.41)$$

O prefator ΔH^0_{PP} depende do spin associado a cada centro magnético dentro da partícula S , do número de centros magnéticos por partícula n e da distância entre os centros magnéticos, a . O fator $\Delta E = KV$ é a altura da barreira de energia de anisotropia, onde K é a constante de anisotropia magnética e V o volume da partícula.

Para explicar a dependência linear do campo de ressonância H_R com a temperatura como o encontrado em sistemas de partículas de magnetita dispersas em uma matriz copolímera [115]

e para um sistema de magnetopolisomas e ferrofluidos de magnetita, na faixa 100 – 250 K [116] foi proposto o seguinte modelo. O campo magnético efetivo pode ser descrito como a resultante de três componentes dada pela equação (26). A dependência com a temperatura provem do campo de anisotropia através de sua dependência com a constante de anisotropia efetiva K_{ef} . O campo de anisotropia é dado por $H_A = 2K_{ef}/M_S$, onde M_S é a magnetização de saturação do material. Em nanopartículas magnéticas, a densidade de energia de anisotropia possui uma contribuição de volume (bulk) K_B e de superfície K_S tal que $K_{ef} = K_B + K_S$. A componente de superfície está relacionada à razão superfície-volume através de $K_S = (6/D)k_S$, onde D é o diâmetro da partícula e k_S é a constante de anisotropia de superfície.

Em geral, tanto K_{ef} quanto M_S dependem da temperatura, mas considerando que a região de temperatura das medidas (5 – 300 K) é bem menor que a temperatura de Curie para a magnetita bulk (850 K), M_S pode ser considerada constante com valor de 471 emu/cm^3 . Neste modelo não foi considerada a contribuição do campo de desmagnetização. A dependência da temperatura do campo de anisotropia segue a dependência da temperatura da anisotropia magnética efetiva K_{efs} , representada empiricamente por $K_{ef} = K_0 + k_{ef}T$, onde K_0 é uma constante e k_{ef} é um coeficiente que depende do tamanho da partícula. O campo de ressonância é representado por:

$$H_R = A + B*T, \quad (2.42)$$

onde $A = \frac{\omega_R}{\gamma} - \frac{2K_0}{M_S}$ e $B = \frac{2k_{ef}}{M_S}$. Comparando a relação $K_{ef} = K_0 + k_{ef}T$ com $K_{ef} = K_B + K_S$, pode-se identificar K_0 com K_B e $k_{ef}T$ com $(6/D)k_S$. Os coeficientes A e B podem ser determinados através do ajuste e obter, então os valores de K_B e K_S de forma separada.

Hagiwara e Nagata [117] no estudo de vidros de silicato ricos em íons de Fé onde foram depositados microcristais de oxido de ferro (magnetita ou maghemita), através de estudos de ressonância ferromagnética, observaram que o campo de ressonância H_R diminui a medida que a temperatura decresce, comportamento similar à lei de Curie-Weiss para a inverso da susceptibilidade. Consideram o sistema composto de três regiões (I) agregados superparamagneticos (II) a região de limite amorfo rodeando os agregados (III) região amorfa restante, que tem interação desprezível com o campo magnético. Na presença de um campo

magnético H , a magnetização induzida para a região I é M e para a região II é m . Considerando uma interação entre as regiões I e II, baseada na teoria do campo molecular, as magnetizações são dadas por:

$$m = \chi_m H = C_m \frac{H + \lambda M}{T}, \quad (2.43)$$

$$M = \chi_M H = C_M \frac{H + \lambda m}{T}, \quad (2.44)$$

onde χ_m e C_m (χ_M e C_M) são as susceptibilidades e a constante de Curie respectivamente relacionadas a região II (I), e λ é a constante de interação. No caso da RFM, na condição de ressonância, devido a sua relaxação rápida, m permanece na direção do campo aplicado H e M precessiona em torno do campo. Assim, M recebe um torque adicional $M \times \lambda m$ de m e o campo de ressonância se desvia do campo original H_0 , a condição para a ressonância está dada por:

$$H_0 = \frac{\omega}{\gamma} = H_R + \lambda m. \quad (2.45)$$

Substituindo a expressão para m (equação 2.43) na equação (2.45) (sem considerar o campo de anisotropia e desmagnetização), obtém-se a expressão para χ_m .

$$\chi_m^{-1} \propto \frac{\lambda H_R}{H_0 - H_R}, \quad (2.46)$$

que segundo as medidas magnéticas e a lei de Curie-Weiss, deve ser proporcional a:

$$\chi_m^{-1} \propto \frac{T - T_C}{C}, \quad (2.47)$$

onde T_C é a temperatura de Curie correspondente à região II.

Estudos de RFM em sistemas de partículas superparamagnéticas de ferritas Mn-Zn dispersas em querosene sólido feitas por Nagata e Ishihara [118] proporcionam um método para determinar se as partículas do sistema estão parcialmente ou randômicamente orientadas. Eles obtiveram que a variação do campo de ressonância $\delta H_R = H_0 - H_R$ é proporcional à largura de linha elevada a segunda ou terceira potência ΔH_{PP}^n , se as partículas estão parcialmente orientadas ou randômicamente orientadas respectivamente.

Capítulo 3. Materiais e Métodos

3.1 Coleta e Preparação das Amostras

O ninho da qual provem as abelhas utilizadas neste estudo está localizado em Teresópolis na região da Mata Atlântica no Rio de Janeiro, e foi escolhido devido a sua localização e tamanho de população. Está a 1000 m acima do nível do mar e a intensidade de campo geomagnético local é de 0,238 Oe com inclinação -32° e declinação $-20^\circ 30'$. Abelhas forrageiras adultas foram coletadas na primavera de 2004 (26/09/04) entre 8 e 13 h na faixa de temperatura de 21 – 26 °C, período de atividade máxima de forrageamento [119].

As abelhas foram coletadas vivas, e colocadas em solução fixadora de glutaraldeído 2,5 % seguindo procedimentos padrões para a preservação e fixação de estruturas morfológicas utilizados em microscopia eletrônica [120,121]. Após uma semana, as abelhas foram lavadas por três 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 colocadas no porta-amostra respectivo.

Antes das medidas magnéticas as amostras foram colocadas dentro da estufa a 50 °C por 30 minutos e transferidas para um porta-amostra, que depende da técnica a ser utilizada. Dez indivíduos foram utilizados sem os membros torácicos. Dois grupos de quatro abelhas cada foram separados em quatro partes: cabeça, par de antenas, tórax e abdômen. Duas abelhas inteiras foram usadas como controle. Para minimizar a contaminação, instrumentos de aço inox foram utilizados.

As quatro unidades de cada parte foram orientadas uma junta da outra, fixadas em fita kapton e com graxa de vácuo em um porta-amostra de teflon para as medidas de SQUID e RFM, respectivamente (Figura 3.1).

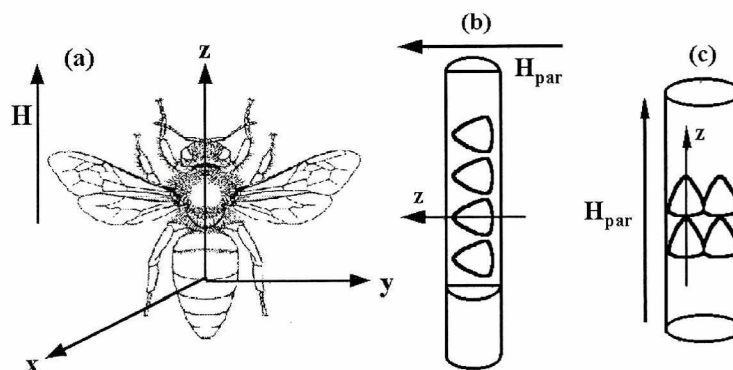


Figura 3.1 a) Orientação do eixo longo do corpo (z) do inseto com respeito ao campo magnético b) orientação das amostras no porta-amostra de teflon para medidas de RFM, c) orientação das amostras na fita kapton para medidas de magnetometria.

No caso das medidas com o SQUID a fita kapton é introduzida em um canudo plástico de aproximadamente 20 cm de comprimento e este é fixado à haste que movimenta a amostra dentro do gradiômetro. No caso da RFM, o porta-amostra de teflon é introduzido em um tubo de quartzo que por sua vez é introduzido na cavidade ressonante. Em ambos os casos, as amostras são orientadas paralelamente ao campo aplicado (Figura 3.1). As duas abelhas inteiras foram fixadas lado a lado em fita kapton e orientadas paralelas ao campo magnético para medidas de controle somente no magnetômetro SQUID.

3.2 Magnetometria SQUID

As curvas de ZFC-FC e curvas de histerese foram obtidas com um magnetômetro Quantum Design MPMS-XL5, no modo de detecção de radio frequência RF. O magnetômetro possui sensibilidade de 10^{-7} a 300 emu, permite variação de campo entre +/- 5 Tesla, e variação térmica de 1,9 – 400K [77].

A seqüência de ZFC-FC consiste no congelamento da amostra sem campo, de 300 K até 5K. Em 5K, um campo de 100 Oe é aplicado e utilizado na medida de magnetização a cada temperatura até 300 K (ZFC). Uma vez a 300 K, a amostra é esfriada até 5K na presença do campo, e a magnetização é medida novamente (FC). O tempo de estabilização é de 120 segundos para o campo e para a temperatura, com 3 varreduras e 32 pontos de ajuste.

A curva de remanência induzida é obtida pela subtração das curvas ZFC e FC e sua derivada com sinal negativo é proporcional à distribuição de temperaturas de bloqueio. A curva de remanência foi ajustada com a soma de seis funções log-normal, três entre 5 e 70 K e três entre 70 e 270K, já que o programa Origin com o qual foi feito o ajuste, torna-se instável quando são simuladas quatro ou mais funções log-normal.

As curvas de histereses foram feitas a 300, 230, 170, 90, 70, 50, 35, 20 e 5 K. As susceptibilidades dia/paramagnéticas aparentes foram subtraídas das histereses ajustando linearmente os pontos em campo alto ($H > 5\text{kOe}$) acima do qual a saturação é atingida. Em $T = 5\text{K}$ a susceptibilidade aparente foi obtida usando os últimos dois ou três pontos em campo alto ($H = 25\text{kOe}$) da curva de histerese, devido aos efeitos de não saturação.

A 5K, as histereses da abelha e de suas partes não apresentam uma saturação. Neste caso a susceptibilidade aparente é obtida tomando os três ou quatro últimos pontos em campo alto, sendo a diferença do valor da susceptibilidade de até 4 % entre ambos casos.

O magnetômetro SQUID está calibrado para amostras pontuais e uniformes. Um dos parâmetros que define a validade de um ponto experimental é o *Long Reg Fit*, que é o coeficiente de correlação para o sinal gerado pela amostra. Nas amostras de abelha, cujo tamanho está entre 5 – 8 mm e tem distribuição irregular do material magnético, o critério para a validade dos pontos da curva de magnetização em função do campo ou da temperatura foi considerar somente pontos com *Long Reg Fit* $> 0,8$.

O ciclo de histerese completo foi medido para todas as partes da abelha e em todas as temperaturas, exceto para a amostra de antenas à temperatura ambiente, onde só foi medida uma das partes do ciclo (descendo o campo). Os valores dos parâmetros magnéticos correspondem a uma média dos valores obtidos nas duas partes do ciclo de histerese, e o respectivo erro, corresponde ao desvio padrão do conjunto de valores.

3.3 Ressonância Ferromagnética

As medidas de Ressonância Ferromagnética foram feitas com um espectrômetro Bruker ESP 300E em banda-X. Os espectros foram obtidos com 4mW de potencia de microonda, 4 varreduras, ganho de 2×10^4 , modulação de campo de 2,018 Oe e frequência de modulação de 100 KHz. Para a variação termica foi utilizado um criostato de fluxo de Helio liquido (Oxford ESR 900) com um controlador de temperatura Oxford ICT4. As temperaturas foram medidas com um termo par AuFe versus Cromel, localizado abaixo da amostra. A flutuação na leitura indica que a variação na temperatura durante a varredura foi de cerca de 0,2 K.

Para a simulação dos espectros experimentais foram utilizadas combinações de curvas gaussianas e lorentzianas, que proporcionavam o melhor comportamento do espectro, usando o programa Origin. Os erros dos parâmetros das componentes que simulam o espectro, não correspondem aos erros experimentais, mas sim ao erro que o próprio programa gera, baseado no ajuste.

A integração numérica para a obtenção das áreas dos espectros foi feita usando um programa desenvolvido em LabView. O valor da área varia com a faixa de campo escolhida para fazer a correção de linha de base, que geralmente é escolhida nos últimos pontos em campo alto. A correção de linha de base foi feita por três vezes em faixas de campo próximas tal que os valores da área correspondem a uma média dos valores seguido do desvio padrão.

A medida de variação angular foi feita acoplado o tubo de quartzo que contém o porta-amostra a um transferidor e este acoplado por sua vez à cavidade ressonante. As medidas foram feitas variando o angulo em 10° de cada vez.

Capítulo 4. Resultados

4.1. Magnetometria SQUID

4.1.1. Medidas de ZFC-FC de duas Abelhas Inteiras

Para encontrar a distribuição das temperaturas de bloqueio, usou-se a técnica de esfriamento sem campo (ZFC) e esfriamento com campo (FC) como explicado no Capítulo 2.

As curvas de ZFC e FC obtidas com um campo de $H = 100$ Oe para duas abelhas *S. quadripunctata*, orientadas paralelamente ao campo magnético aplicado, são mostradas na Figura 4.1.

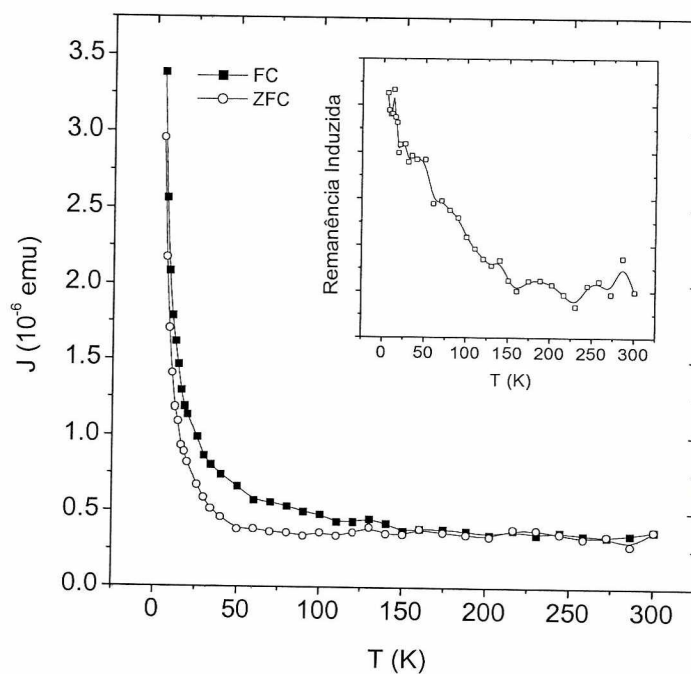


Figura 4.1. Curvas de ZFC e FC de duas abelhas inteiras *S. quadripunctata* com um campo aplicado de $H = 100$ Oe. O detalhe mostra a remanência induzida *Rem*.

A curva de remanência induzida *Rem*, obtida pela subtração entre as curvas FC e ZFC (Seção 2.6) das abelhas inteiras é mostrada no detalhe da Figura 4.1. Usualmente a curva ZFC de um sistema de partículas superparamagneticas apresenta um máximo numa temperatura

identificada como T_B , que não é observado na Figura 4.1. No entanto, a distribuição de temperaturas de bloqueio pode ser calculada a partir da derivada da curva Rem (equação 2.19).

A Figura 4.2 mostra a distribuição destas temperaturas e os ajustes feitos usando funções log-normal, divididos em duas regiões de temperatura, de 5 a 70 K e de 70 a 270 K, para melhor visualização. Observam-se seis temperaturas de bloqueio na faixa entre 5 e 270K.

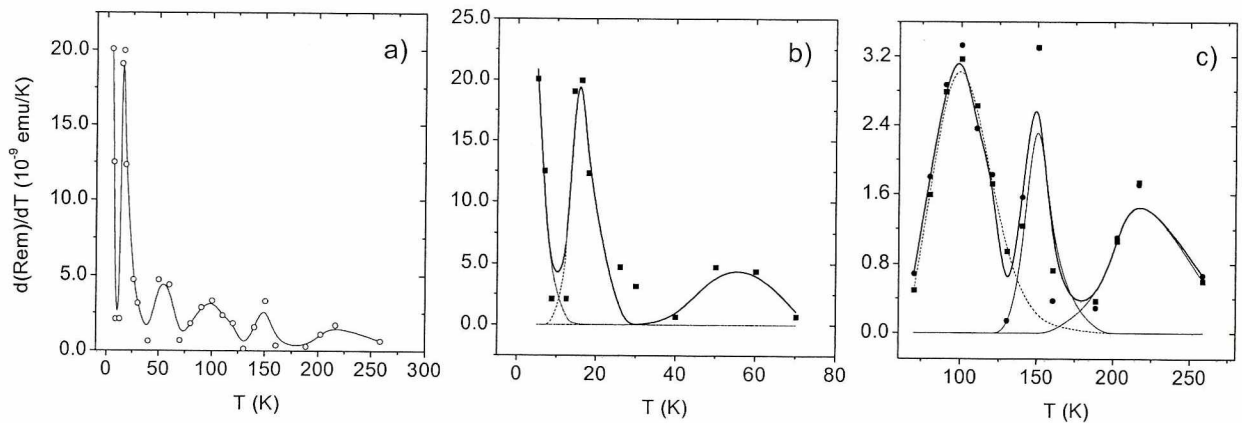


Figura 4.2. a) Distribuição das temperaturas de bloqueio para a abelha inteira (A linha cheia é uma guia para os olhos), b) e c) ajuste com três distribuições log-normal (linhas tracejadas), a linha cheia é a soma das três distribuições.

As temperaturas de bloqueio médias estão relacionadas aos tamanhos e fases das partículas magnéticas presentes na amostra e distribuídas nas partes do corpo. Os volumes magnéticos são calculados segundo a equação (2.33).

Como estabelecido no Capítulo 2, o valor da constante c depende do valor da constante de frequência f_0 para materiais magnéticos e do tempo de medida da técnica t_m . O valor de f_0 comumente usado para óxidos de ferro é $f_{01} = 2,8 \times 10^9$ Hz [109], mas para fins de comparação utilizaremos também $f_{02} = 5,4 \pm 2,4 \times 10^{11}$ Hz [110] calculado para ferritina de baço de cavalo. Os cálculos de volumes serão feitos supondo partículas esféricas de magnetita e constante de anisotropia efetiva $K_{ef} = 1,7 \pm 0,4 \times 10^5$ erg/cm³, que é o valor encontrado a partir da variação térmica dos espectros de RFM na mesma abelha *S. quadripunctata*, que será explicada em

detalhe na Seção 4.2.6. A Tabela 4.1 mostra os parâmetros dos ajustes, T_B , o desvio σ e o peso percentual f , para cada distribuição bem como os volumes e diâmetros estimados.

Tabela 4.1. Temperaturas de bloqueio médias, desvio, e peso percentual* das distribuições log-normal para a abelha inteira. Volumes e diâmetros calculados a partir da temperatura de bloqueio.

$\langle T_B \rangle$ (K)	σ	f (%)	$V_1(f_{01})$ (10^{-19} cm ³)	D_1 (nm)	$V_2(f_{02})$ (10^{-19} cm ³)	D_2 (nm)
5 ± 1	0,36 ± 0,09	16 ± 3	1,0 ± 0,2	5,8 ± 3,3	1,3 ± 0,3	6,3 ± 0,4
17 ± 4	0,12 ± 0,02	18 ± 3	3,4 ± 0,8	8,6 ± 5,3	4,5 ± 1,0	9,5 ± 1,2
57 ± 6	0,13 ± 0,10	17 ± 5	11,4 ± 1,2	13,0 ± 6,1	14,8 ± 1,5	14,1 ± 1,8
102 ± 4	0,18 ± 0,01	24 ± 5	20,4 ± 0,8	15,7 ± 4,3	26,5 ± 1,1	17,2 ± 1,6
151 ± 6	0,04 ± 0,01	8 ± 2	30,2 ± 1,2	19,3 ± 6,2	40,0 ± 1,6	20,0 ± 2,0
227 ± 5	0,10 ± 0,02	17 ± 3	45,4 ± 2,1	15,4 ± 5,8	60,0 ± 3,0	22,5 ± 3,5

*Os erros dos parâmetros do ajuste são aqueles calculados pelo programa Origin.

A abelha inteira apresenta pelo menos seis sistemas de partículas e os valores dos diâmetros estimados estão na região de partículas superparamagnéticas [96].

4.1.2 Medidas de Histerese a Temperatura Ambiente da Abelha Inteira e as Partes do Corpo

Cada curva de histerese da abelha inteira e das partes do seu corpo apresenta uma reta com inclinação, positiva ou negativa, na região de campos altos. Esta linha é devida à contribuição para/diamagnética proveniente do material orgânico (biológico), que na abelha inteira (Figura 4.3a), na cabeça, no tórax e no abdômen apresentam uma resultante diamagnética, enquanto que no par de antenas e na cabeça com antenas, paramagnética (Figura 4.3b).

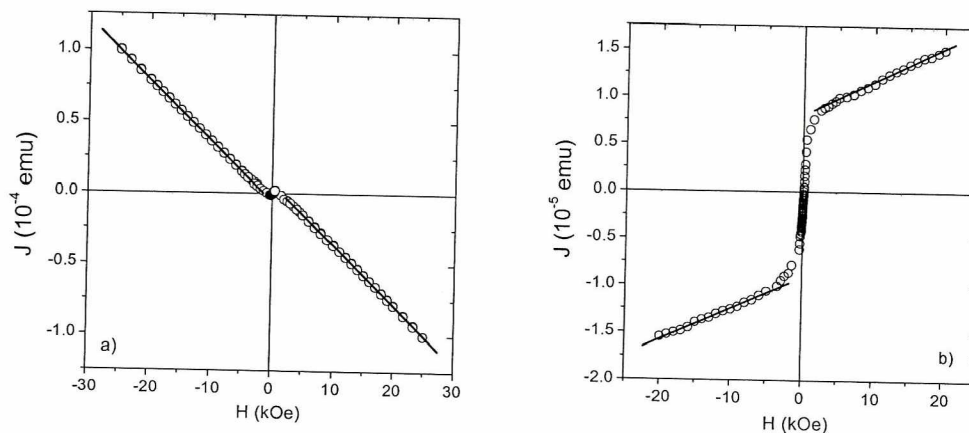


Figura 4.3. Curvas de histerese de duas abelhas inteiras a) e um par de antenas b) a temperatura ambiente. Pode-se observar a contribuição diamagnética e paramagnética respectivamente dominante em campos altos. As retas correspondem ao ajuste linear.

As retas das figuras 4.3a e 4.3b foram obtidas pelos ajustes lineares, conforme descrito no Capítulo 2. Os valores ajustados da susceptibilidade aparente $\pm\chi_{ap}$ para as histereses das partes do corpo e da abelha inteira são mostradas na Tabela 4.2. Os ciclos de histerese ferromagnética e os parâmetros característicos (J_S , J_R , H_C e J_R/J_S) podem ser observados quando as contribuições para/diamagnéticas são subtraídas.

As curvas de histerese das partes e da abelha normalizadas a uma parte e a um indivíduo, respectivamente (Figura 4.4a), mostram que a maior contribuição magnética é proveniente do par de antenas. Por razões de clareza, as curvas de histerese da cabeça com antenas, cabeça e tórax são mostradas em figura separada (Figura 4.4b).

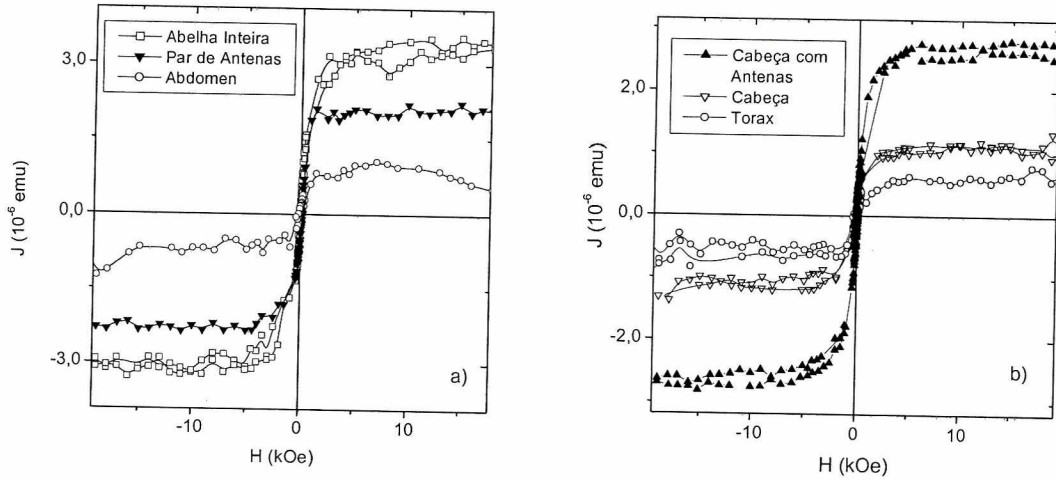


Figura 4.4. Curvas de histerese da abelha inteira e das suas partes normalizadas a um individuo e a uma parte respectivamente.

A região de campo baixo das curvas de histerese da cabeça e das antenas, normalizadas aos respectivos valores de J_S , são mostradas na Figura 4.5. A curva do par de antenas apresenta valores de H_C e J_R/J_S mais altos, $H_C = 130$ Oe, e $J_R/J_S = 0,24$, que os valores das outras partes do corpo, $H_C = 32 - 90$ Oe e $J_R/J_S = 0,09 - 0,12$.

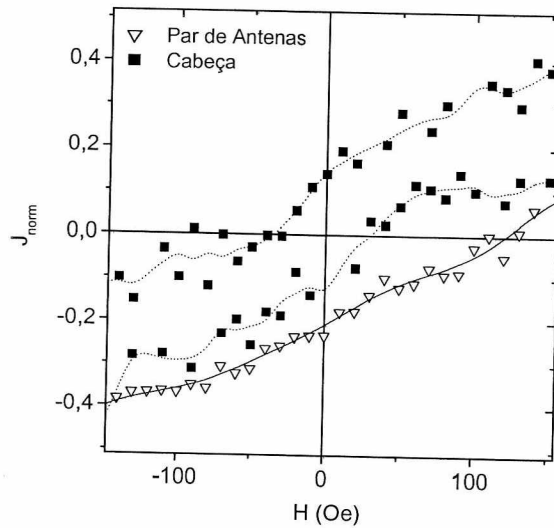


Figura 4.5. Região de campo baixo das histereses da cabeça e do par de antenas, normalizadas aos seus valores de magnetização de saturação, respectivamente.

Na Tabela 4.2 mostram-se os parâmetros magnéticos normalizados obtidos das histereses de abelha inteira e cada uma de suas partes.

Tabela 4.2. Parâmetros magnéticos da abelha *S. quadripunctata* e das suas partes, normalizados para um indivíduo e uma parte, respectivamente.

	Inteira	Cabeça	Par de Antenas	Cabeça com Antenas	Tórax	Abdômen
J_S (10^{-6} emu)	$3,3 \pm 0,4$	$1,1 \pm 0,3$	$2,1 \pm 0,3$	$2,6 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,3$	$0,9 \pm 0,5$
H_C (Oe)	43 ± 15	32 ± 8	130 ± 5	120 ± 20	44 ± 18	90 ± 20
J_R (10^{-7} emu)	$2,0 \pm 0,8$	$1,4 \pm 0,4$	$5 \pm 0,5$	$3,2 \pm 0,4$	$0,8 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,4$
χ_{ap} (10^{-9} emu/Oe)	$-4,2 \pm 0,5$	$-2,0 \pm 0,2$	$+0,4 \pm 0,1$	$+1,1 \pm 0,5$	$-3,6 \pm 0,2$	$-1,6 \pm 0,2$
J_R/J_S	$0,06 \pm 0,03$	$0,12 \pm 0,06$	$0,24 \pm 0,03$	$0,12 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,03$	$0,09 \pm 0,03$
Magnético %	-----	$23 \pm 3 \%$	$44 \pm 4 \%$	-----	$15 \pm 2\%$	$19 \pm 4\%$

O valor da soma de J_S de cada uma das partes isoladas é $(4,8 \pm 1,4) \times 10^{-6}$ emu. Este valor é tomado como referência para o cálculo da contribuição percentual de J_S , que é de $44 \pm 4 \%$, $23 \pm 3 \%$, $15 \pm 2 \%$, $19 \pm 4 \%$ para o par de antenas, cabeça, tórax e abdômen, respectivamente. Considerando que há diferenças de quantidade de material magnético entre os diferentes indivíduos [23] e as barras de erro, o valor da soma dos J_S está em bom acordo com a média de J_S obtido das duas abelhas inteiras usadas como controle.

Medidas a temperatura ambiente são importantes já que esta é a temperatura em que o inseto vive. Pela curvas de histerese das partes e da abelha inteira nesta temperatura foram determinadas as quantidades percentuais de material magnético em cada parte do corpo. Porém, para caracterizar este material são necessárias medidas magnéticas com variação térmica.

4.1.3. Variação Térmica das Curvas de Histerese

As curvas de histerese das partes da abelha foram obtidas a temperaturas 5, 20, 35, 70, 90, 170 e 230 K, e da abelha inteira foram obtidas a 5, 20, 50, 90 e 170 K. Como as medidas a temperatura ambiente, todas as histereses possuem uma componente linear, para/diamagnética,

$\pm\chi_{ap}$ em campos altos ($H > 5\text{kOe}$). Esta contribuição aumenta à medida que a temperatura diminui e em alguns casos muda de sinal, como se observa na Figura 4.6, para as histereses da abelha inteira e abdômen.

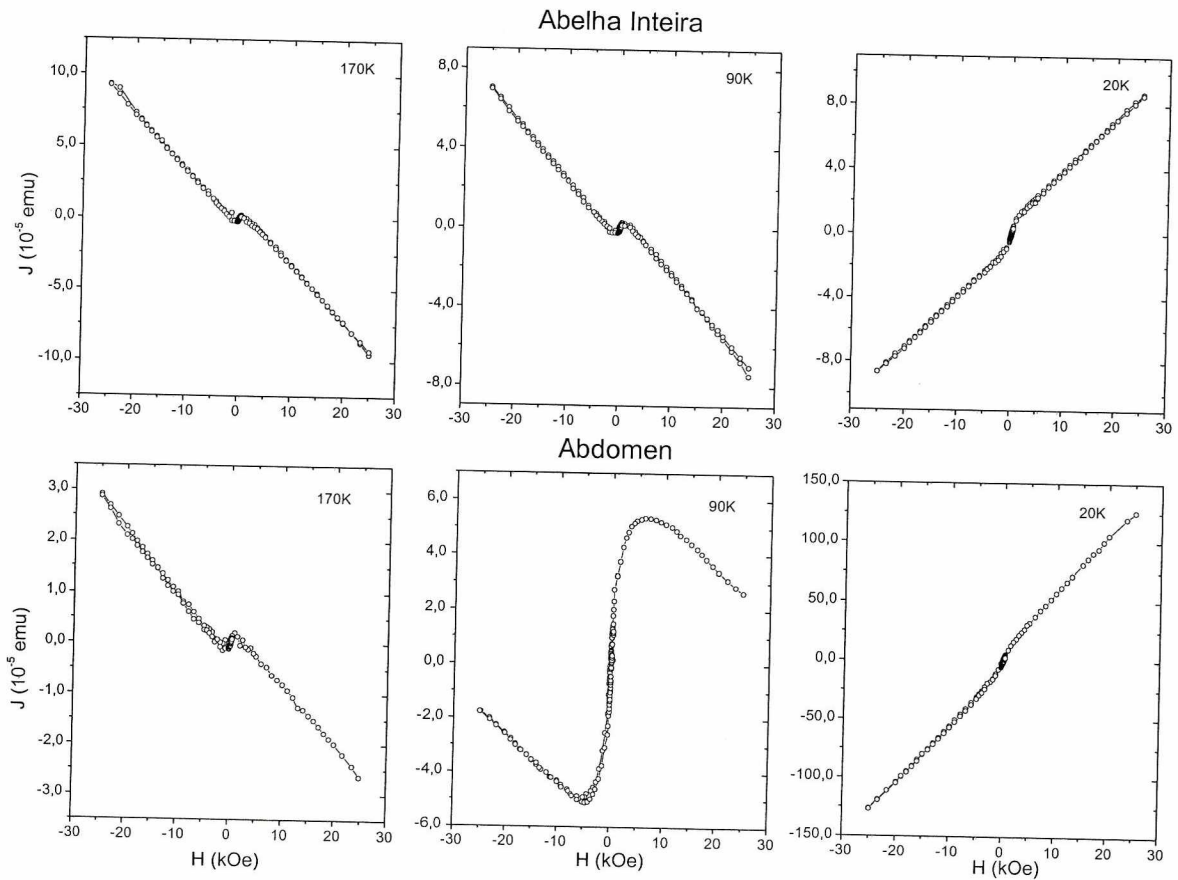


Figura 4.6. Histereses da abelha inteira e abdômen com componentes para e diamagnética a $T = 170, 90$ e 20 K

A magnetização atinge a saturação com um campo magnético de aproximadamente $\sim 2000\text{ Oe}$, característico de partículas de magnetita e maghemita [89], para a faixa de temperatura de 10 a 300 K . No entanto, a 5 K não se observa a saturação das curvas de histereses até campos de 25 kOe , como mostrado nas histereses da abelha inteira e do par de antenas (Figura 4.7). Este efeito aparece nas histereses de todas as partes a $T = 5\text{ K}$. O valor de χ_{ap} depende do número de pontos tomados em campos altos, podendo variar em aproximadamente 4% (Seção 3.2).

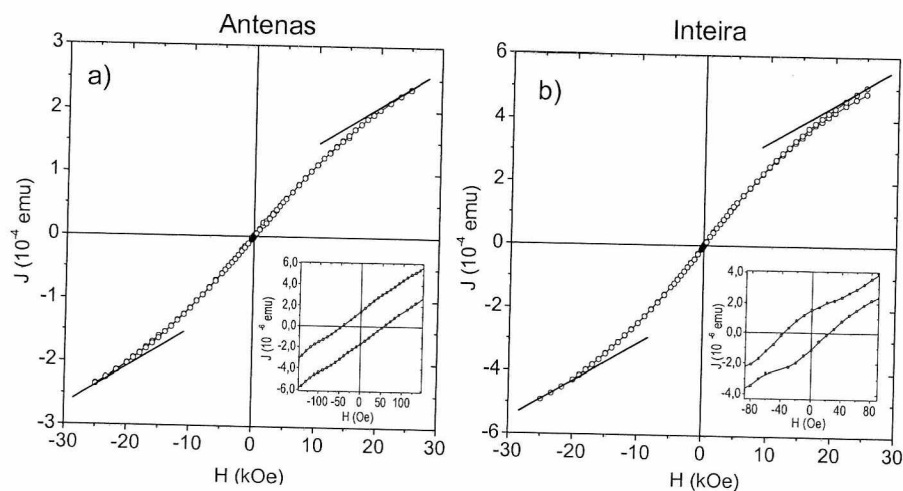


Figura 4.7. Efeito de não saturação das curvas de histerese da abelha inteira e do par de antenas a 5K. Inserções: detalhe da região de campo baixo. As linhas retas representam o ajuste linear feito com os últimos pontos em campos altos da curva.

Esta característica de não saturação da curva de histerese, também foi observada em curvas de histerese de ferritina de baço de cavalo e de ser humano, na mesma temperatura [39, 99].

A variação térmica da susceptibilidade aparente $\pm\chi_{ap}$ das histereses das partes e abelha inteira estão mostradas na Figura 4.8.

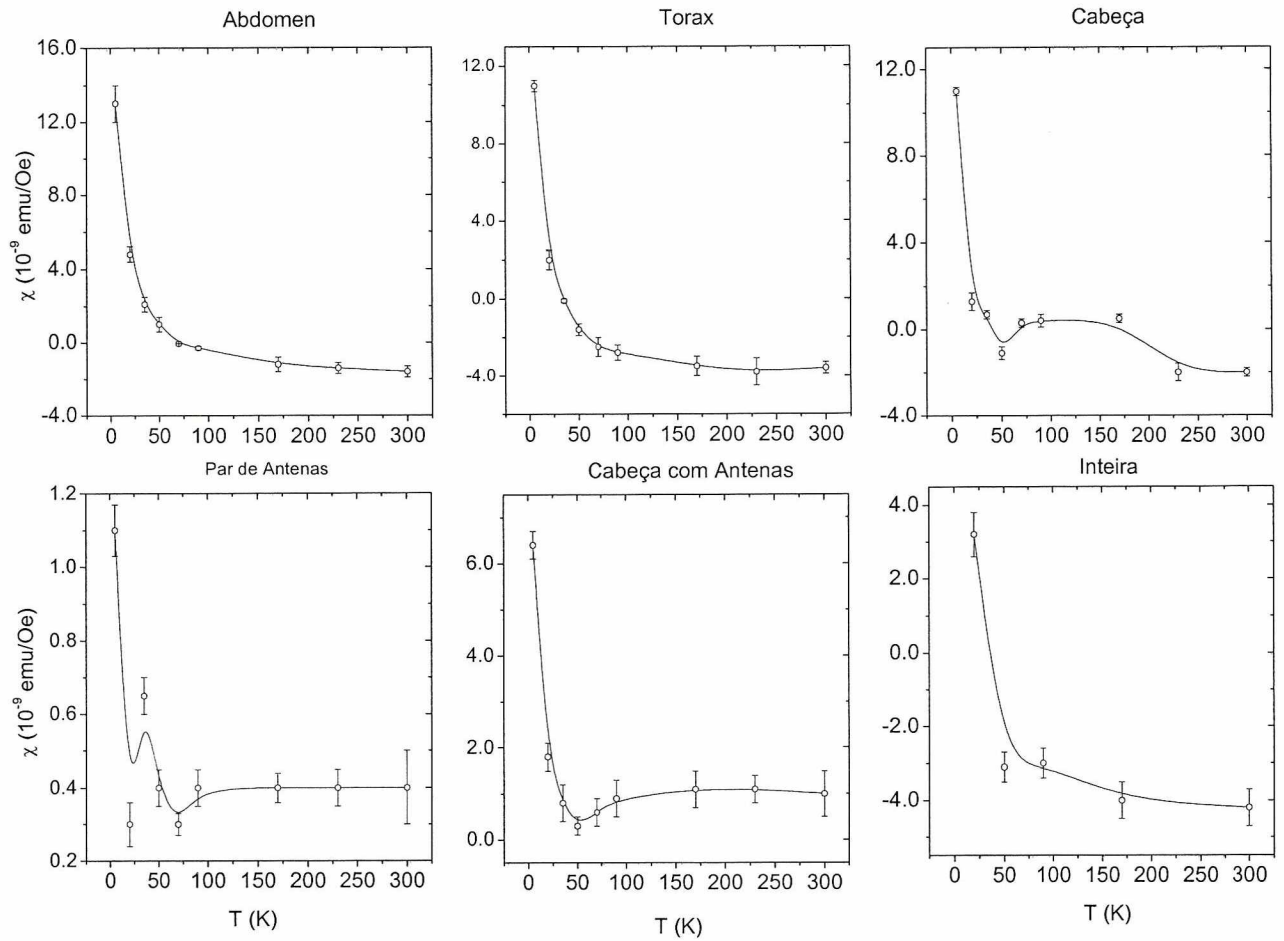


Figura 4.8. Variação térmica das susceptibilidades aparentes $\pm\chi_{ap}$ da amostra de abelha inteira e de suas partes. As barras de erro são aquelas geradas pelo ajuste linear no programa Origin. As linhas cheias são guias para os olhos.

Na Tabela 4.3 estão os valores das susceptibilidades aparentes obtidos da abelha inteira e de suas partes.

Tabela 4.3. Valores das susceptibilidades aparentes $\pm\chi_{ap}$ (10^{-9} emu/Oe) do material da abelha inteira e das partes do seu corpo.

Temp (K)	Inteira	Cabeça com Antenas	Cabeça	Par de Antenas	Tórax	Abdômen
5	$+ 1,2 \pm 0,3$	$+ 6,4 \pm 0,3$	$+ 11,0 \pm 0,2$	$+ 1,10 \pm 0,07$	$+ 11,0 \pm 0,3$	$+ 13 \pm 1$
20	$+ 3,2 \pm 0,6$	$+ 1,8 \pm 0,3$	$+ 1,3 \pm 0,4$	$+ 0,30 \pm 0,06$	$+ 2,0 \pm 0,5$	$+ 4,8 \pm 0,4$

35	-----	+ 0,8 ± 0,4	+ 0,7 ± 0,2	+ 0,65 ± 0,05	- 0,1 ± 0,1	+ 2,1 ± 0,4
50	- 3,1 ± 0,4	+ 0,3 ± 0,2	- 1,1 ± 0,3	+ 0,40 ± 0,05	- 1,6 ± 0,3	+ 1,0 ± 0,4
70	-----	+ 0,6 ± 0,3	+ 0,3 ± 0,2	+ 0,30 ± 0,03	-2,5 ± 0,5	- 0,05 ± 0,01
90	- 3,0 ± 0,4	+ 0,9 ± 0,4	+ 0,4 ± 0,3	+ 0,40 ± 0,05	- 2,8 ± 0,4	- 0,3 ± 0,1
170	- 4,0 ± 0,5	+ 1,1 ± 0,4	+ 0,5 ± 0,2	+ 0,40 ± 0,04	- 3,5 ± 0,5	- 1,2 ± 0,4
230	-----	+ 1,1 ± 0,3	- 2,0 ± 0,4	+ 0,40 ± 0,05	- 3,8 ± 0,7	-1,4 ± 0,3
300	- 4,2 ± 0,5	+ 1,1 ± 0,5	- 2,0 ± 0,2	+ 0,40 ± 0,10	- 3,6 ± 0,3	- 1,6 ± 0,3

Nas amostras de abelha inteira, cabeça, tórax e abdômen a susceptibilidade é negativa a temperatura ambiente e, à medida que a temperatura diminui, ela aumenta, mudando de sinal devido a que a contribuição da susceptibilidade paramagnética começa a ser maior que a diamagnética.

O valor da susceptibilidade a 5 K é afetado pela não saturação da histerese, e seu valor é alto em relação aos seus valores a temperaturas maiores. A forma da curva de histerese sugere que, no caso da saturação ser atingida nesta temperatura, $\chi_{ap} < \chi_{ap} \text{ (saturado)}$.

As contribuições paramagnéticas e diamagnéticas estão presentes no material biológico, devendo ser tratadas conjuntamente. A susceptibilidade aparente é a soma das contribuições para e diamagnética, da forma:

$$\chi_{ap} = \chi_{dia} + \frac{C}{T}, \quad (4.1)$$

onde χ_{dia} corresponde à contribuição diamagnética e C/T à contribuição paramagnética, sendo C a constante de Curie. Para obter os valores de χ_{dia} e C , lineariza-se χ_{ap} em função de $1/T$ e uma reta é ajustada aos pontos. O ajuste só foi feito para as amostras de cabeça com antenas, tórax e abdômen, já que o comportamento de χ_{ap} das outras partes do corpo e para a cabeça com antenas acima de 50 K, não obedece a uma relação linear. Os ajustes e os parâmetros obtidos são mostrados, na Figura 4.9 e na Tabela 4.4, respectivamente. O valor de χ_{ap} a 5 K não foi considerado para no ajuste.

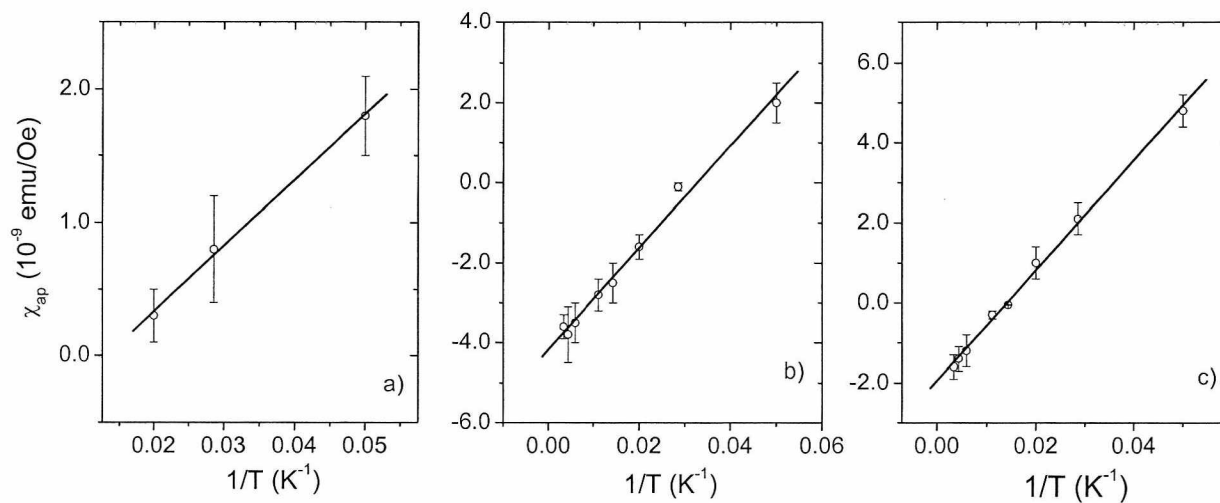


Figura 4.9. Ajuste linear de χ_{ap} em função de $1/T$ para a amostra de a) cabeça com antenas b) tórax e c) abdômen.

Tabela 4.4. Susceptibilidade diamagnética e constante de Curie paramagnética do material biológico.

Amostra	Faixa T (K)	χ_{dia} (10^{-9} emu/Oe)	C (10^{-7} K)
Cabeça com antenas	20-50	$-0,6 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$
Tórax	20-300	$-4,2 \pm 1,2$	$1,2 \pm 0,1$
Abdômen	20-300	$-1,9 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$

4.1.4. Variação Térmica da Magnetização de Saturação J_S .

A Figura 4.10 apresenta a variação térmica da magnetização de saturação J_S das amostras de uma abelha inteira e de partes de seu corpo normalizadas a um indivíduo e a uma parte respectivamente.

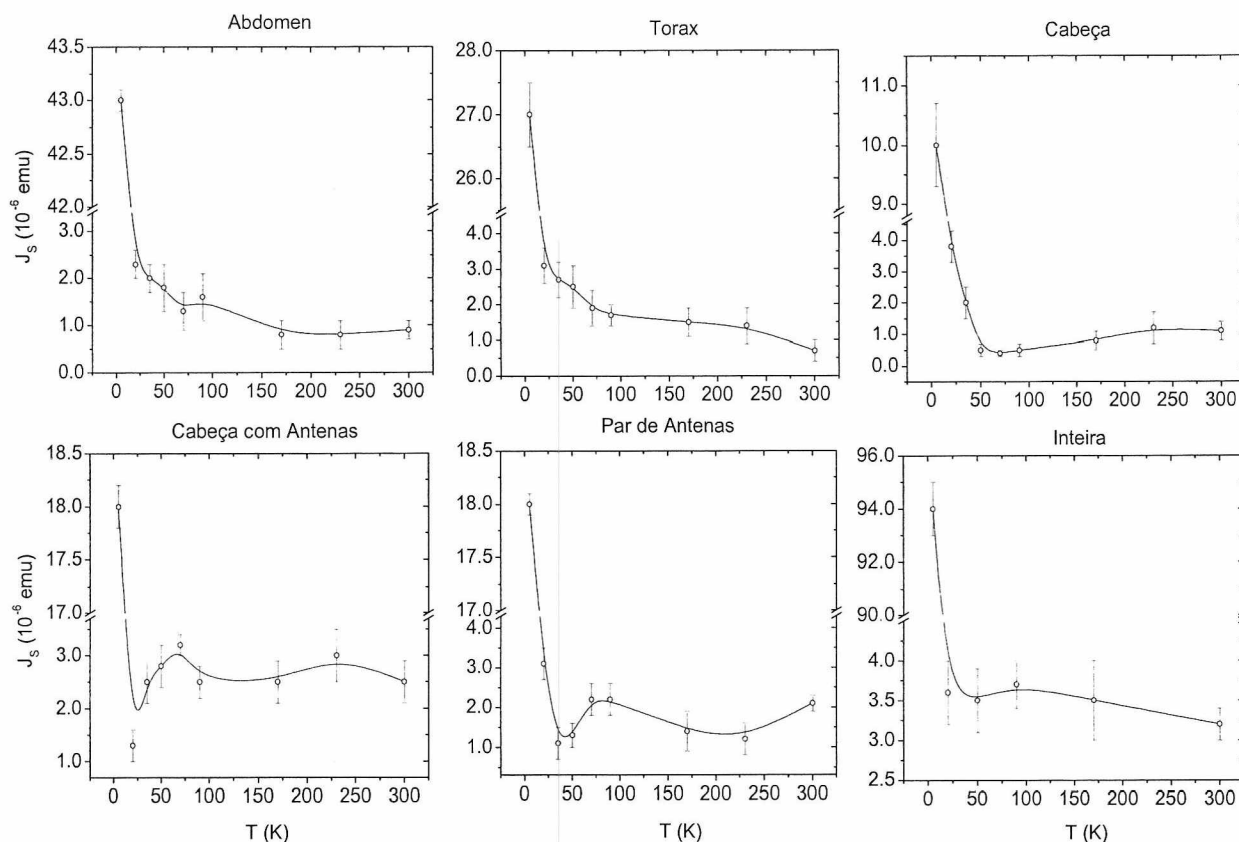


Figura 4.10. Variação térmica da magnetização de saturação J_S da amostra de abelha inteira e das partes de seu corpo. As linhas cheias são guias para os olhos.

A Tabela 4.5 apresenta os valores da magnetização de saturação da abelha inteira e das partes do seu corpo, normalizadas a um indivíduo e a uma parte, respectivamente.

Tabela 4.5. Valores de magnetizações de saturação J_S (10^{-6} emu) da abelha inteira e das partes do seu corpo com variação térmica.

Temp (K)	Inteira	Cabeça com Antenas	Cabeça	Par de Antenas	Tórax	Abdômen
5	94 ± 5	$18,0 \pm 0,5$	$10,0 \pm 0,4$	$18,0 \pm 0,3$	$27,0 \pm 0,7$	43 ± 2
20	$3,6 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,5$	$3,1 \pm 0,4$	$3,1 \pm 0,5$	$2,3 \pm 0,3$
35	-----	$2,5 \pm 0,4$	$2,0 \pm 0,5$	$1,1 \pm 0,4$	$2,7 \pm 0,5$	$2,0 \pm 0,3$
50	$3,5 \pm 0,4$	$2,8 \pm 0,4$	$0,5 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,6$	$1,8 \pm 0,5$
70	-----	$3,2 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,3$	$2,2 \pm 0,4$	$1,9 \pm 0,5$	$1,3 \pm 0,4$
90	$3,7 \pm 0,4$	$2,5 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,4$	$1,7 \pm 0,4$	$1,6 \pm 0,5$
170	$3,5 \pm 0,5$	$2,5 \pm 0,4$	$0,8 \pm 0,3$	$1,4 \pm 0,5$	$1,5 \pm 0,4$	$0,8 \pm 0,3$
230	-----	$3,0 \pm 0,5$	$1,2 \pm 0,5$	$1,2 \pm 0,4$	$1,4 \pm 0,5$	$0,8 \pm 0,4$
300	$3,3 \pm 0,4$	$2,5 \pm 0,4$	$1,1 \pm 0,3$	$2,1 \pm 0,3$	$0,7 \pm 0,3$	$0,9 \pm 0,5$

Pode-se observar na Figura 4.10, que o valor da magnetização de saturação tende a aumentar com a diminuição da temperatura, comportamento esperado para um sistema de nanopartículas que se bloqueiam a medida que a temperatura diminui [122]. A 5 K, observa-se um forte incremento no valor de J_S da abelha inteira e de todas suas partes. Este efeito está relacionado à não saturação da curva de histerese a baixas temperaturas. Como explicado no caso da susceptibilidade, para calcular J_S só podem ser tomados os últimos três ou quatro pontos em regiões de campo alto para fazer a subtração linear da componente paramagnética, e o valor de J_S depende fortemente dos pontos tomados para fazer o ajuste. Uma variação na inclinação da reta implica em uma mudança no valor de J_S de pelo menos 15%. Se a histerese a 5 K apresentasse saturação J_S (saturado) $< J_S$.

O aumento da magnetização de saturação a baixas temperaturas foi observado também em medidas de magnetometria dos três primeiros segmentos de abdomens de abelhas *A. mellifera* [123], que apresentam magnetização de saturação aproximadamente cinco vezes maior do que os abdomens da abelha *S. quadripunctata* em toda a faixa de temperatura, diferença esta, que poderia estar relacionada ao tamanho destas duas espécies de abelhas (comprimento *A. mellifera*: 12 mm, *S. quadripunctata*: 6 mm) a diferentes alimentações e comportamento.

Os valores de J_S das amostras de tórax e abdômen, crescem monotonicamente a medida que a temperatura decresce. As curvas das amostras da cabeça com antenas e do par de antenas apresentam um mínimo em torno de 50 ± 20 K, que pode estar relacionado a um comportamento anômalo ou algum tipo de transição. Este efeito é observado na amostra de cabeça com antenas, mas não na amostra de cabeça, portanto pode ser atribuído ao par de antenas, que também contribui na curva dos valores de saturação da abelha inteira onde se observa um mínimo na mesma faixa de temperatura. Um efeito de transição similar, em 65 ± 5 K foi observado em medidas de magnetização remanente induzida em amostras de formigas *Pachycondyla marginata* [124], podendo-se tratar de uma característica intrínseca do material biomineralizado em insetos sociais. De forma similar, a flutuação dos valores de J_S em torno de 100 K, está presente nas amostras de abdômen da abelha *A. mellifera* [123].

A soma das J_S das partes do corpo e o J_S da abelha inteira estão em bom acordo dentro do erro experimental, para a região entre 70 e 300 K. Abaixo desta temperatura a soma das J_S das partes é maior do que a J_S da abelha inteira. Este efeito pode refletir a diferença de tamanhos das partículas nas diferentes partes, que bloqueiam-se a diferentes temperaturas, ou a uma diferença de distribuição das partículas quando se medem as partes e as abelhas inteiras.

A soma dos valores de J_S das antenas e da cabeça, obtidos separadamente, está em bom acordo dentro do erro experimental, com o valor da medida da amostra da cabeça com antenas, exceto para os valores a 20 K e 5 K, onde começam a surgir os efeitos de não saturação.

Como foi mostrado na Seção 4.1.2, o par de antenas apresenta a maior porcentagem na contribuição para o valor de J_S da abelha inteira a temperatura ambiente. Com variação térmica, no entanto, esta proporção varia a medida que a temperatura decresce (Figura 4.11). As porcentagens foram calculadas em relação à soma dos valores de J_S das partes.

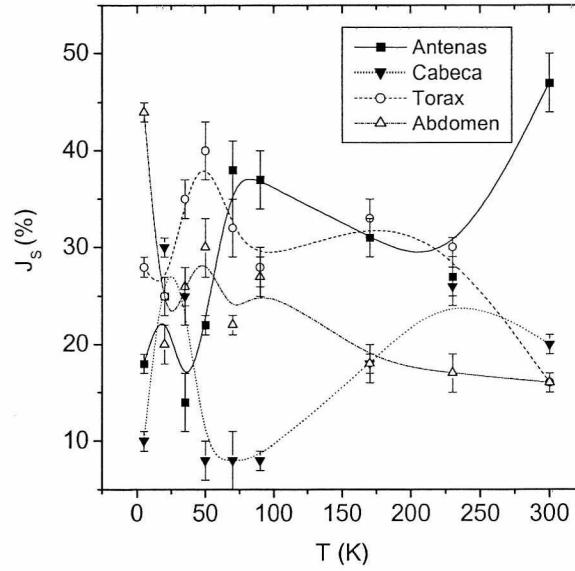


Figura 4.11. Contribuição percentual de magnetização de saturação J_S nas partes da abelha. As linhas são guias para os olhos.

Tabela 4.6. Porcentagem (%) da contribuição da magnetização de saturação J_S (emu) das diferentes partes do corpo da abelha com variação térmica.

Temp (K)	Par de Antenas	Cabeça	Tórax	Abdômen
5	18 ± 1	10 ± 1	28 ± 1	44 ± 1
20	25 ± 2	30 ± 1	25 ± 2	20 ± 2
35	14 ± 3	25 ± 3	35 ± 2	26 ± 2
50	22 ± 1	8 ± 2	40 ± 3	30 ± 3
70	38 ± 3	8 ± 3	32 ± 3	22 ± 1
90	37 ± 3	8 ± 1	28 ± 2	27 ± 2
170	31 ± 2	18 ± 2	33 ± 2	18 ± 1
230	27 ± 2	26 ± 2	30 ± 1	17 ± 2
300	47 ± 3	20 ± 2	16 ± 2	16 ± 2

Para temperaturas menores a 300 K a maior porcentagem de material magnético varia entre as antenas e tórax. A 5K, a maior contribuição provem do abdômen, sugerindo uma acumulo de ferritina no sistema digestivo e na hemolinfa, como no caso da *Musca domestica* [125, 126]

4.1.5. Variação Térmica da Remanência J_R .

A Figura 4.12 mostra a variação térmica da remanência J_R da amostra de abelha inteira e das partes do seu corpo e a Tabela 4.7 mostra estes valores a diferentes temperaturas.

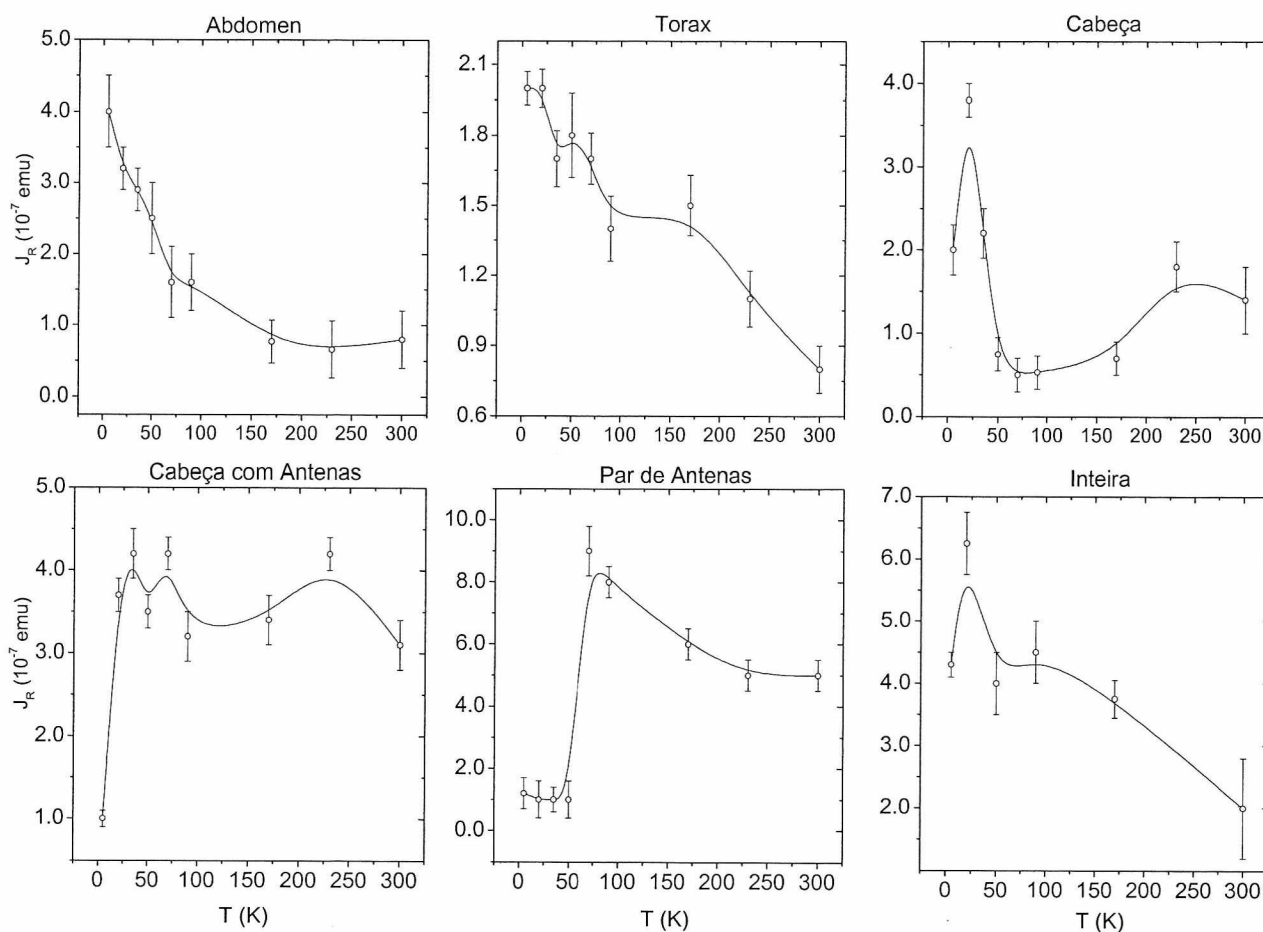


Figura 4.12. Variação térmica da magnetização remanente J_R da amostra de abelha inteira e de suas parte. As linhas cheias são guias para os olhos.

Tabela 4.7. Variação térmica de magnetização remanente J_R (10^{-7} emu) da abelha inteira e das suas partes normalizadas a um individuo e uma parte.

Temp (K)	Inteira	Cabeça com Antenas	Cabeça	Antenas	Tórax	Abdômen
5	$4,3 \pm 0,8$	$1,0 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,5$	$2,0 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,5$

20	$6,2 \pm 0,5$	$3,7 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,6$	$2,10 \pm 0,10$	$3,2 \pm 0,3$
35	-----	$4,2 \pm 0,3$	$2,2 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,4$	$1,70 \pm 0,12$	$2,9 \pm 0,3$
50	$4,0 \pm 0,5$	$3,5 \pm 0,2$	$7,5 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,6$	$1,80 \pm 0,18$	$2,5 \pm 0,5$
70	-----	$4,2 \pm 0,2$	$5,0 \pm 0,2$	$9,0 \pm 0,8$	$1,70 \pm 0,11$	$1,6 \pm 0,5$
90	$4,5 \pm 0,5$	$3,2 \pm 0,3$	$5,3 \pm 0,2$	$8,0 \pm 0,5$	$1,40 \pm 0,14$	$1,6 \pm 0,4$
170	$3,7 \pm 0,3$	$3,4 \pm 0,3$	$6,8 \pm 0,3$	$6,5 \pm 0,5$	$1,50 \pm 0,13$	$0,8 \pm 0,3$
230	-----	$4,2 \pm 0,4$	$1,8 \pm 0,4$	$5,0 \pm 0,8$	$1,10 \pm 0,12$	$0,7 \pm 0,4$
300	$2,0 \pm 0,8$	$3,1 \pm 0,3$	$1,4 \pm 0,4$	$5,0 \pm 0,5$	$0,80 \pm 0,10$	$0,8 \pm 0,4$

Em um sistema de partículas ferromagnéticas, que pode ter uma distribuição de tamanhos, o valor da remanência J_R aumenta à medida que a temperatura diminui, já que a agitação térmica diminui, e as partículas conseguem reter a magnetização do campo magnético. Em particular, para um sistema de partículas de magnetita de 37, 100 e 220 nm observou-se um incremento abrupto em torno de 120 K associada à transição de Verwey [127], mas que não se observa nas medidas da abelha nem de suas partes.

Nas amostras de abelha inteira, tórax e abdômen o valor de J_R aumenta com a diminuição de temperatura observando-se um máximo a 20 K. Para a amostra de cabeça com antenas, a remanência aparentemente permanece constante com valor de $\sim 3,5 \times 10^{-7}$ emu na região de 20 a 300 K, apresentando uma diminuição drástica a 5 K. Por outro lado, a remanência da amostra de cabeça apresenta máximos em 20 e 230 K. Para o tórax e abdômen, não se observa nenhum comportamento que revele algum tipo de transição ou reordenamento. O valor da remanência do par de antenas aumenta de 300 até 70 K, havendo uma diminuição de aproximadamente uma ordem de grandeza abaixo de 50K.

Em toda a faixa de temperatura, o valor da remanência da abelha inteira é diferente da soma das remanências das suas partes, dadas na Tabela 4.7. Não há inconsistência nesta diferença, uma vez que, em contraste com J_S , a soma vetorial das remanências das partes do corpo deve ser considerada e não a soma direta destes valores. Obtém-se este mesmo resultado ao comparar-se a remanência da amostra de cabeça com antenas e a soma da remanência da amostra de cabeça e par de antenas. Este resultado pode estar relacionado também à: variação de

quantidade de material magnético, número de amostras usadas nas medidas (duas abelhas inteiras e quatro unidades de cada parte) e à disposição espacial do material magnético, já que no caso da abelha inteira o material magnético está numa superfície maior do que no caso de amostras de cada parte.

De forma similar ao caso das curvas de ZFC/FC, estimam-se as correspondentes temperaturas de bloqueio do sistema, calculando a derivada da curva de remanência em função da temperatura e posteriormente ajustando a distribuição de temperaturas com funções log-normal. Este procedimento foi feito em cada uma das curvas de remanência (Figura 4.12) da abelha inteira e das suas partes. Alguns dos ajustes mostram-se na Figura 4.13, e na Tabela 4.8, mostram-se os parâmetros e as temperaturas de bloqueio médias obtidas destes ajustes. Em alguns casos, mais de uma temperatura de bloqueio em uma parte do corpo é observada.

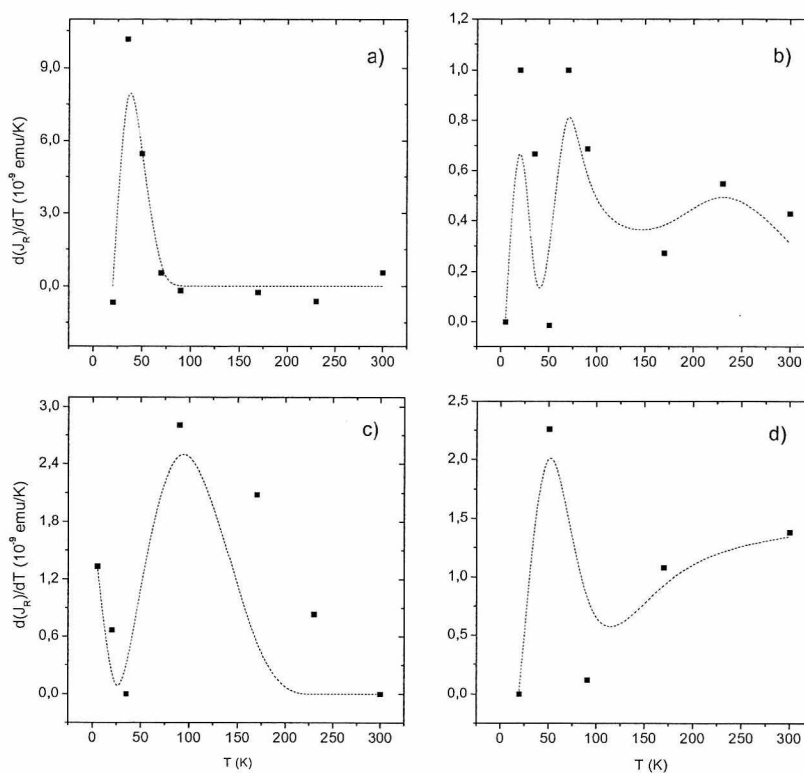


Figura 4.13. Distribuição das temperaturas de bloqueio a partir da derivada da remanência J_R , para a) cabeça, b) tórax, c) par de antenas e d) inteira. A linha tracejada é a soma das distribuições log-normal.

Tabela 4.8. Temperaturas médias de bloqueio, desvios e pesos percentuais das distribuições log-normal, para a abelha inteira e suas partes, obtidas da variação térmica de J_R .

Amostra	$\langle T_B \rangle$ (K)	σ	f (%)
Inteira	50 ± 6	$0,09 \pm 0,03$	8 ± 2
	300 ± 8	$0,04 \pm 0,01$	92 ± 10
Cabeça com antenas	81 ± 9	$0,06 \pm 0,02$	100
Cabeça	41 ± 6	$0,04 \pm 0,01$	100
Par de antenas	5 ± 2	$0,10 \pm 0,03$	3 ± 1
	93 ± 7	$0,05 \pm 0,02$	97 ± 8
Tórax	25 ± 6	$0,06 \pm 0,01$	95 ± 9
	72 ± 5	$0,17 \pm 0,06$	2 ± 1
	240 ± 10	$0,25 \pm 0,08$	3 ± 1
Abdômen	5 ± 3	$0,04 \pm 0,01$	28 ± 9
	60 ± 8	$0,06 \pm 0,01$	72 ± 7

Comparando as Tabelas 4.1 e 4.8 observam-se algumas semelhanças quanto aos valores médios das temperaturas de bloqueio. As temperaturas de bloqueio da abelha inteira a baixas temperaturas ($< 20\text{K}$) parecem estar associadas às antenas, abdômen e tórax; para a faixa entre 20 e 100 K a temperatura de bloqueio está associada ao abdômen e cabeça, e para temperaturas maiores que 100 K as temperaturas de bloqueio estão associadas às cabeças com antenas e tórax. Os valores da Tabela 8 só servem como guia para associar uma determinada temperatura de bloqueio às partes da abelha, porém, o número de pontos e, portanto a resolução, é menor do que no caso da remanência induzida Rem das curvas de ZFC/FC. Por esta mesma razão, a derivada da remanência J_R da abelha inteira não reflete com precisão a distribuição das temperaturas de bloqueio da remanência induzida.

4.1.6. Variação térmica do Campo Coercivo H_C

A Figura 4.14 apresenta a variação térmica do campo coercivo H_C da amostra de uma abelha inteira e das partes do seu corpo e a Tabela 4.9 apresenta os seus valores.

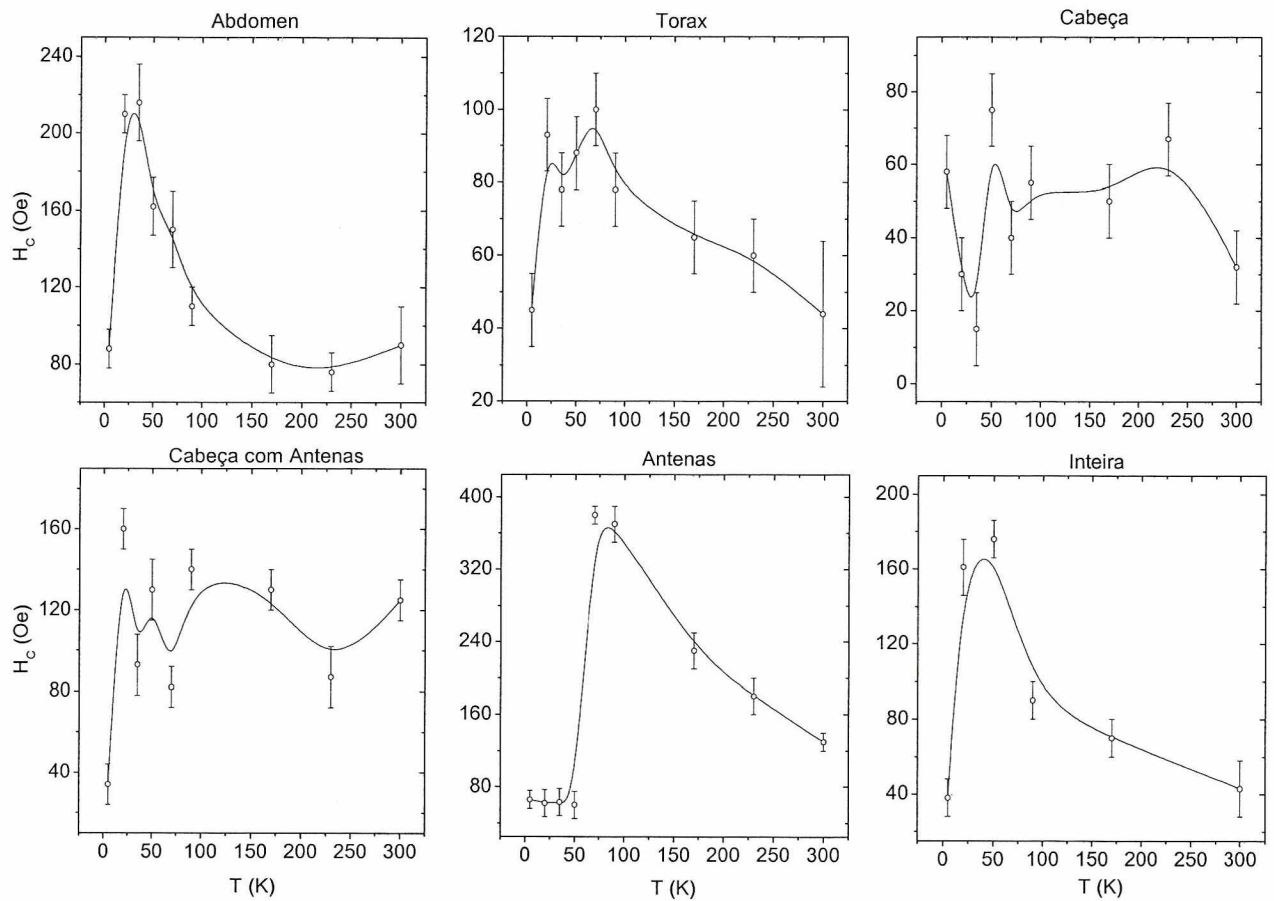


Figura 4.14. Variação térmica dos campos coercivos H_C das amostras de abelha inteira e de partes do seu corpo. As linhas cheias são guias para os olhos.

Tabela 4.9. Campos coercivos H_C (Oe) obtidas das curvas de histerese da abelha inteira e das partes do corpo com variação térmica.

Temp (K)	Inteira	Cabeça com Antenas	Cabeça	Antenas	Tórax	Abdômen
5	38 ± 10	34 ± 10	58 ± 10	66 ± 10	45 ± 10	88 ± 10
20	161 ± 15	160 ± 10	30 ± 10	62 ± 15	93 ± 10	210 ± 10
35	-----	93 ± 15	15 ± 10	63 ± 15	78 ± 10	216 ± 20

50	176 ± 10	130 ± 15	75 ± 10	60 ± 15	88 ± 10	162 ± 15
70	-----	82 ± 10	40 ± 10	380 ± 10	100 ± 10	150 ± 20
90	90 ± 10	140 ± 10	55 ± 10	370 ± 20	78 ± 10	110 ± 10
170	70 ± 10	130 ± 10	50 ± 10	230 ± 20	65 ± 10	80 ± 15
230	-----	87 ± 15	67 ± 10	180 ± 20	60 ± 10	76 ± 10
300	43 ± 15	125 ± 10	32 ± 10	130 ± 10	44 ± 20	90 ± 20

Deve-se notar que o campo coercivo H_C da amostra de antenas apresenta os maiores valores entre 70 e 300 K em relação as outras partes, maiores ainda que os valores de H_C da abelha inteira e da cabeça com antenas. O valor de H_C não é aditivo, e depende só das características da amostra (maciez ou dureza) e não da quantidade de material, portanto uma mistura de fases ferromagnéticas com H_C pode levar a uma diminuição do valor de H_C da mistura, como é visto em histereses com cintura de vespa [89, 128].

Segundo os valores dos campos coercivos e da distinção entre materiais duros e macios (Capítulo 2), os campos coercivos do par de antenas situa-se principalmente na região de materiais duros entre 70 e 300 K (> 120 Oe) e na região intermediária abaixo de 70 K. Os valores de H_C para das outras partes também encontram-se na região intermediária em toda a faixa de temperatura. Nenhum dos valores de H_C encontra-se na faixa de material macio ($H_C < 12,5$ Oe).

O valor de H_C em 5 K para as amostras de abelha inteira, cabeça com antenas, tórax e abdômen apresenta uma forte diminuição, relacionada à não saturação da histerese nesta temperatura. Segundo as considerações dos valores da susceptibilidade aparente (Seção 4.1.3), se a histerese apresentasse saturação $H_{C(\text{saturado})} > H_C$.

O valor de H_C do par de antenas apresenta uma forte diminuição para temperaturas menores que 70 K. Esta diminuição de H_C abaixo de uma certa temperatura foi também observada em sistemas de nanopartículas de hematita com diâmetros de 25 nm, produzidos por implantação de íons de ferro e carbono em um substrato policristalino de cobre [129]. Uma explicação para este comportamento pode estar relacionada ao diâmetro crítico para a formação

de paredes de domínio em partículas isoladas esféricas: $D \sim K_{ef}^{1/2}/M_{S(T)}$ [130,131]. A uma determinada temperatura, partículas de diâmetro D formarão multidomínios magnéticos com uma conseqüente diminuição de H_C . Este comportamento de H_C também foi reportado nas medidas de abdomens de abelhas *Apis mellifera* [123].

Para determinar se as partículas magnéticas encontram-se alinhadas, ou se existe uma mistura de orientações, um ajuste foi feito usando-se os valores de H_C de acordo com as equações 2.16 e 2.17. O ajuste foi feito só para o par de antenas, tórax e o abdômen, em certas faixas de temperatura. Desconsiderou-se o ajuste feito com a abelha inteira porque ela possui uma mistura de no mínimo seis tamanhos de partículas. Para as amostras de cabeça com antenas e de cabeça, os campos coercivos apresentam um comportamento anômalo, o que pode significar uma resultante de várias distribuições de tamanhos de partículas em diferentes fases magnéticas, mas que não são evidentes através das medidas de H_C nem da distribuição das temperaturas de bloqueio calculadas através de J_R (Tabela 4.8).

O ajuste foi feito linearizando H_C em função de $T^{0,5}$ e $T^{0,77}$, conforme é mostrado na Figura 4.15. A potência $k = 0,5$ indica um sistema com partículas de monodomínios orientados e [85] enquanto que a potencia $k = 0,77$ indica um sistema orientado randômicamente [86].

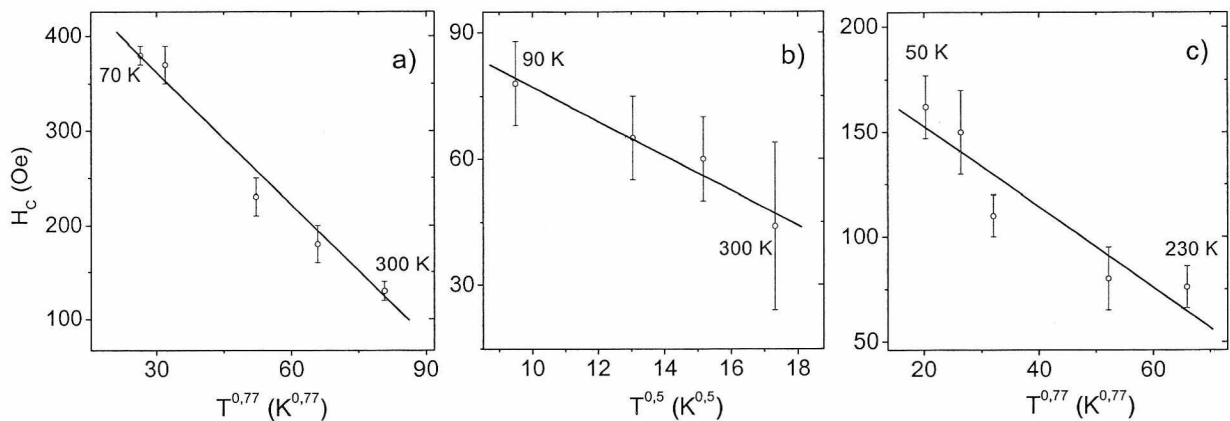


Figura 4.15. Ajuste linear da variação térmica de H_C para a potência a) $k = 0,77$, par de antenas b) $k = 0,5$, tórax e c) $k = 0,77$, abdômen.

Os valores dos parâmetros da equação (2.16) obtidos do ajuste para a potência de $k = 0,77$ e de $0,5$ estão mostrados na Tabela 4.10, incluindo o coeficiente de correlação linear (R), e os

valores das constantes de anisotropia K_{ef} das partículas, calculadas a partir da equação (2.17) e o valor da magnetização de saturação da magnetita maciça ($M_S = 471 \text{ emu/cm}^3$),

Tabela 4.10. Parâmetros do ajuste linear da variação térmica do campo coercivo para $T^{0,5}$ e $T^{0,77}$.

Amostra	Faixa T(K)	H_{CO} (Oe)	T_B (K)	R	K_{ef} (10^5 erg/cm^3)
k = 0,5					
Antena	5 -50	68 ± 2	3969 ± 30	0,89933	$0,16 \pm 0,01$
Antena	70 - 300	634 ± 27	477 ± 182	0,9926	$1,50 \pm 0,06$
Tórax	90 - 300	118 ± 9	870 ± 198	0,97633	$0,28 \pm 0,02$
Abdômen	50 - 230	233 ± 24	445 ± 144	0,94513	$0,55 \pm 0,05$
k = 0,77					
Antena	5 - 50	66 ± 2	1101 ± 31	0,88904	$0,15 \pm 0,01$
Antena	70 - 300	509 ± 24	405 ± 152	0,98832	$0,12 \pm 0,05$
Tórax	90 - 300	100 ± 5	629 ± 160	0,98291	$0,23 \pm 0,01$
Abdômen	50 - 230	191 ± 18	373 ± 105	0,93113	$0,44 \pm 0,04$

O coeficiente de correlação R indica se o ajuste linear é apropriado para o conjunto de dados. Da Tabela 4.10 observa-se que não existe uma diferença entre os valores de R que permite distinguir qual potencia de k é apropriado para o ajuste, além de se ter poucos pontos. Observa-se também, que no caso do par de antenas na faixa entre 5 e 50K, os ajustes lineares tanto para $k = 0,5$ como para $k = 0,77$ não são apropriados para os dados, o que se reflete nos valores das temperaturas de bloqueio que se estendem a valores maiores da temperatura de Curie da magnetita ($\theta_C = 847 \text{ K}$).

Os valores de K_{ef} obtidos através da equação (2.17), quando comparado aos valores da magnetita maciça e ao valor obtido por RFM (seção 4.2.6), são uma ordem de grandeza menor, exceto no caso do ajuste entre 70 e 300 K com potencia $k = 0,5$, para as antenas. Por outro lado, valores de K_{ef} da ordem de 10^4 erg/cm^3 foram encontrados em sistemas de nanopartículas esféricas de magnetita com diâmetro $\sim 5\text{nm}$ [94] e ferrofluidos de partículas de magnetita de $\sim 5\text{nm}$ [132].

Usando o valor da constante de anisotropia $K_{ef} = 1,7 \pm 0,4 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ (seção 4.2.6) junto com a equação (2.33), estimou-se o diâmetro das partículas com as temperaturas de bloqueio da Tabela 4.10, supondo serem de forma esférica, como diâmetros entre 26 a 32 nm.

A baixa eficácia do ajuste dos valores de H_C das partes da abelha com a equação (2.16), pode estar relacionada à presença de interações entre as partículas, a mais de uma distribuição de partículas nas partes ou a magnetização proveniente de partículas superparamagnéticas, cuja fração aumenta com o aumento de temperatura [133]; fatores que não são quantificados por esta equação.

Os valores da variação térmica de H_C das partes da abelha são comparados aos de sistemas de partículas de magnetita sintetizadas estudados por Ozdemir et al [127] e Goya et al [94]. Os parâmetros magnéticos dos sistemas sintetizados foram caracterizados termicamente e servem como referência para estudar as propriedades magnéticas das partículas da abelha de forma similar.

O sistema de partículas estudado por Ozdemir é composto por partículas de 37, 100 e 220 nm de diâmetro, obtidas através de soluções aquosas de ferro tratadas com dióxido e monóxido de carbono apresentando a transição de Verwey em $\sim 120 \text{ K}$ (Figura 4.16). Os valores de H_C das partes da abelha são incluídos na Figura 4.16, para efeitos de comparação.

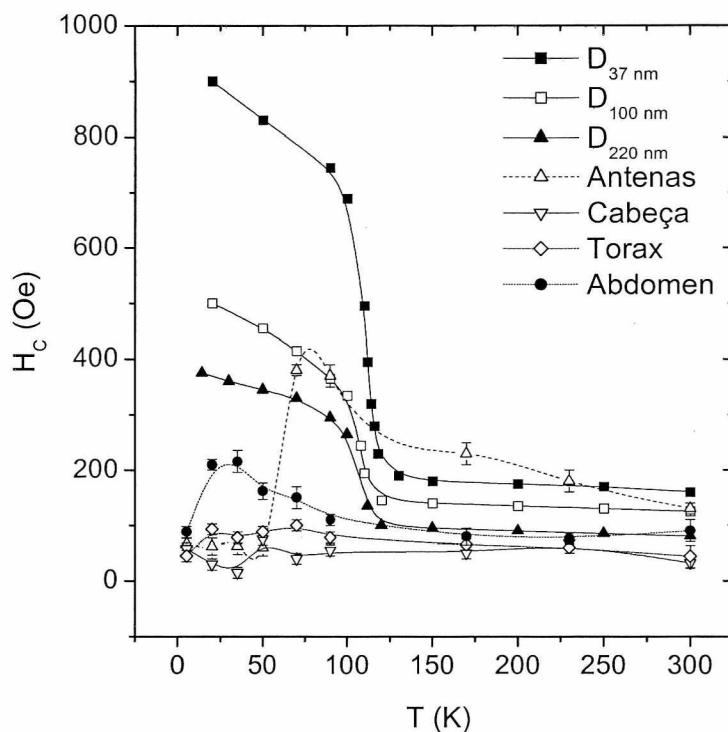


Figura 4.16. Variação térmica de H_C do sistema de partículas de magnetita caracterizado por Ozdemir et al [127] e das partes da abelha *S. quadripunctata*.

Segundo a Figura 4.16, o comportamento e os valores de H_C das antenas é similar ao das partículas de 100 nm entre 70 e 300 K. Abaixo de 70 K, uma diminuição dos valores de H_C sugere, a formação de partículas maiores que 220 nm extrapolando os valores de H_C do sistema de Özdemir. Os valores de H_C da cabeça, tórax e abdômen também sugerem partículas maiores que 220 nm em toda a faixa de temperatura. Por outro lado, o sistema estudado por Goya é composto por partículas de magnetita de diâmetros de 5, 11, 50 e 100 nm, obtidas a partir de grãos de hematita e soluções de hidróxido de potássio KOH e sulfato de ferro $FeSO_4$. Neste sistema, os valores de H_C são proporcionais aos diâmetros a temperatura ambiente (Figura 4.17). Os valores das coercividades a temperatura ambiente sugerem uma relação quase linear para diâmetros menores que 50 nm, os valores interpolados de H_C das partes da abelha, sugerem partículas de diâmetro de 40, 10, 12, 25 nm para as antenas, cabeça, tórax e abdômen, respectivamente.

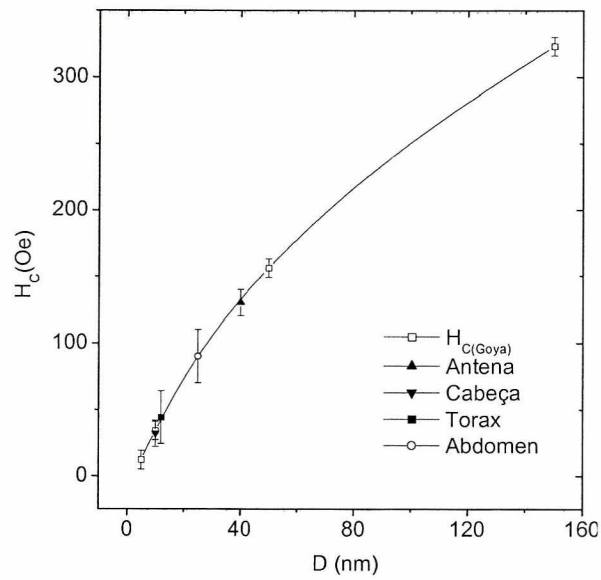


Figura 4.17. Variação de H_C a temperatura ambiente em função dos diâmetros das partículas de magnetita estudado por Goya et al [94]. Os valores de H_C das partes da abelha *S. quadripunctata*, a temperatura ambiente, estão incluídos para efeitos de comparação.

4.1.7. Variação Térmica da Razão J_R/J_S

A Figura 4.18 mostra o comportamento da razão J_R/J_S da abelha inteira e das partes do corpo em função da temperatura.

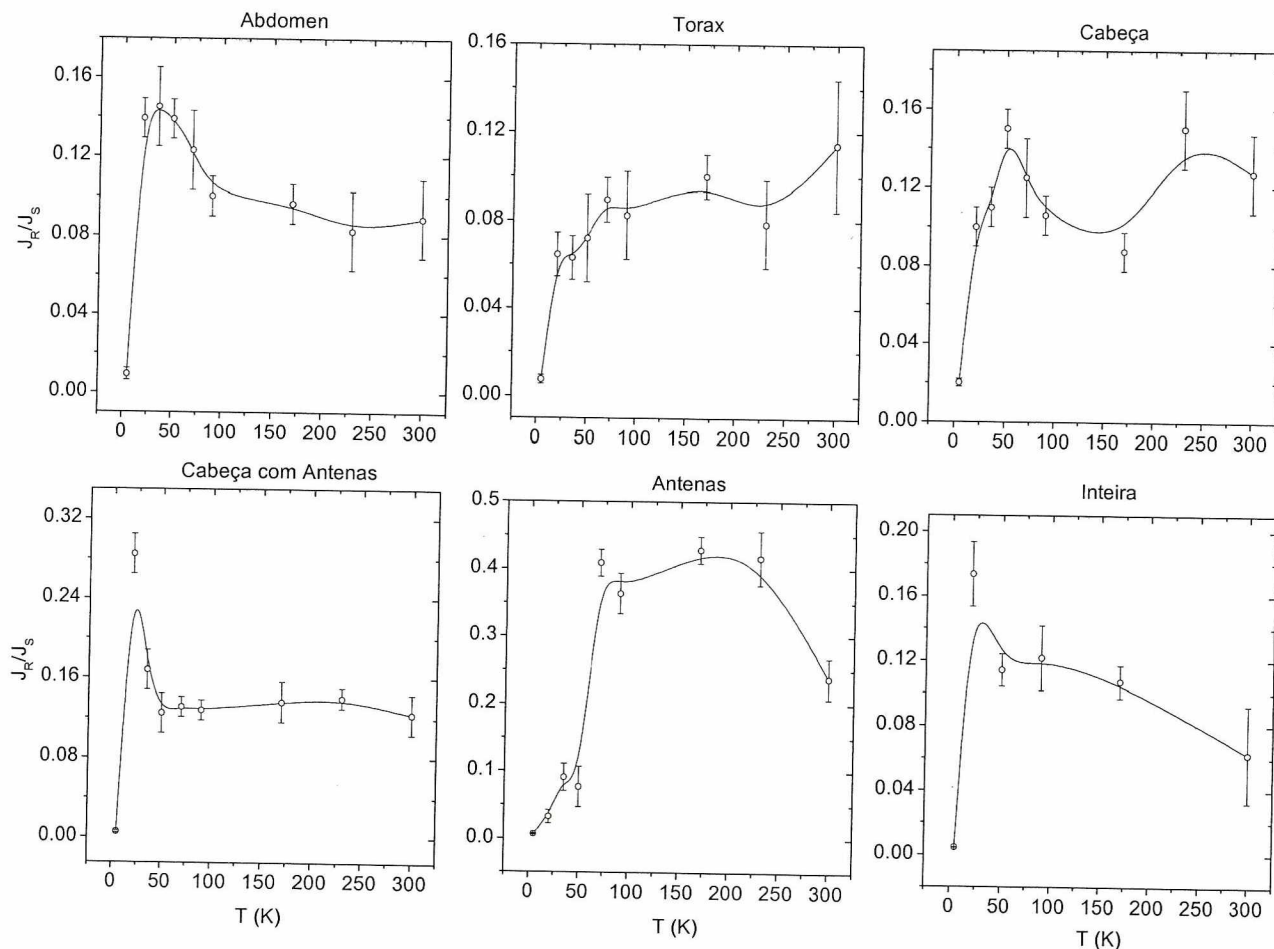


Figura 4.18. Variação térmica da razão J_R/J_S da amostra de abelha inteira e das partes de seu corpo. As linhas cheias são guias para os olhos.

Na Tabela 4.11 estão os valores das razões J_R/J_S , da abelha inteira e das partes do seu corpo.

Tabela 4.11. Valores das razões J_R/J_S da abelha inteira e das partes do seu corpo com variação térmica.

Temp (K)	Inteira	Cabeça com Antenas	Cabeça	Antenas	Tórax	Abdômen
5	$4,5 \pm 0,4 \times 10^{-3}$	$5 \pm 1 \times 10^{-3}$	$20 \pm 2 \times 10^{-3}$	$6 \pm 1 \times 10^{-3}$	$7 \pm 2 \times 10^{-3}$	$9 \pm 3 \times 10^{-3}$
20	$0,17 \pm 0,02$	$0,28 \pm 0,02$	$0,10 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,01$
35	-----	$0,17 \pm 0,02$	$0,11 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,02$	$0,06 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,02$

50	$0,11 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,03$	$0,07 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,02$
70	-----	$0,13 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,02$	$0,41 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,02$
90	$0,12 \pm 0,02$	$0,13 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,01$	$0,36 \pm 0,03$	$0,08 \pm 0,02$	$0,10 \pm 0,01$
170	$0,10 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,02$	$0,10 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,01$
230	-----	$0,14 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,04$	$0,08 \pm 0,02$	$0,08 \pm 0,02$
300	$0,06 \pm 0,03$	$0,12 \pm 0,02$	$0,13 \pm 0,02$	$0,24 \pm 0,03$	$0,11 \pm 0,03$	$0,08 \pm 0,02$

Conhecendo o valor de J_R/J_S , pode-se estimar a região de domínio magnético em que as partículas encontram-se nas diferentes temperaturas, ou se existe algum tipo de transição.

Para a abelha inteira o gráfico na Figura 4.18 só mostra uma tendência geral do comportamento de J_R/J_S em função da temperatura, já que existe uma mistura de fases e de tamanhos das partículas.

Para o par de antenas, J_R/J_S cresce entre 300 K até 230 K, sugerindo uma transição em ~ 256 K, mantendo-se na região de partículas monodomínio com valores de $J_R/J_S = 0,41$, até 70 K. O valor de J_R/J_S diminui drasticamente de 0,41 a 0,08 em 60 ± 10 K. O valor de $\sim 0,08$ foi associado tanto a sistemas de partículas multidomínio de magnetita a temperatura ambiente [89] como a partículas monodomínio de magnetita [73], efeito que já tinha se observado nos valores de H_C do tórax e da cabeça (Figura 4.16). Os valores de J_R/J_S para o tórax permanecem constantes entre 300 e 50 K, diminuindo levemente para temperaturas menores até 20 K. Para a amostra de cabeça, J_R/J_S é praticamente constante em toda a faixa de medidas, com decréscimo apenas 50 K. Já para o abdômen, como no caso das antenas um aumento de J_R/J_S , entre 90 e 35 K, sugere uma transição. Considerando o valor de J_R/J_S para a cabeça, tórax e abdômen o tamanho das partículas nas partes do corpo da abelha estão na região pseudo-monodomínio (PSD) [79].

Um outro efeito que se observa para todas as partes, é o relativamente baixo valor de $J_R/J_S < 0,02$ a 5 K. Porém, este efeito deve-se provavelmente à uma superestimação dos valores de J_S , decorrente da não saturação das histereses, e já que $J_S (\text{saturado}) < J_S$, para uma histerese que apresente saturação, $J_R/J_S (\text{saturado}) > J_R/J_S$.

Para estimar o tamanho das partículas através da variação térmica de J_R/J_S , comparamos estes valores com aqueles obtidos no sistema estudado por Özdemir [127] (Figura 4.19)

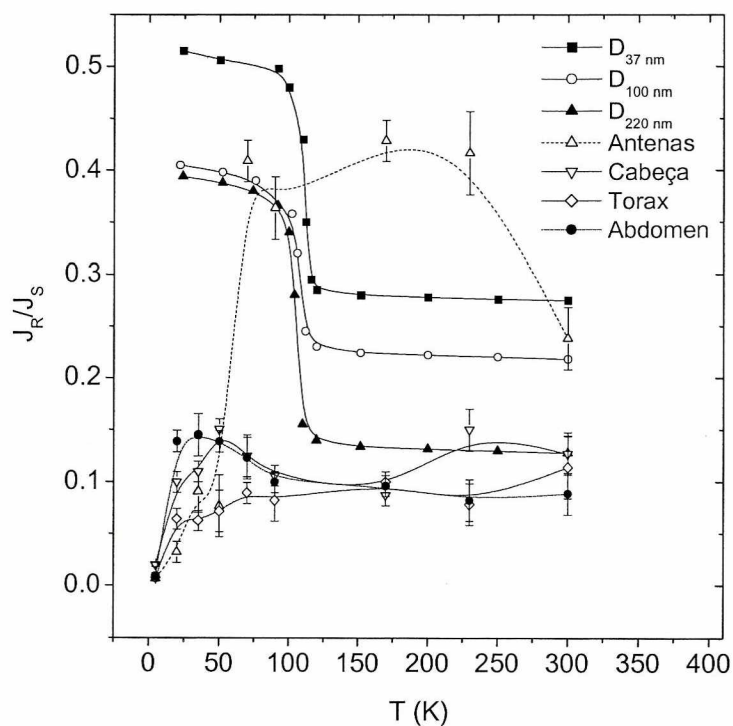


Figura 4.19. Valores de J_R/J_S para os sistemas de partículas de magnetita estudados por Ozdemir e das partes da abelha .

Os valores de J_R/J_S das antenas sugerem um diâmetro de 37 a 100 nm entre 70 e 300 K e abaixo de 70 K partículas maiores que 200 nm, relacionadas a partículas multidomínio. Para a cabeça, tórax e abdômen os valores de J_R/J_S apontam a partículas maiores que 220 nm em toda a faixa de medidas.

4.1.8. Medidas da variação da razão J_R/J_S com o campo coercivo H_C .

Como foi explicado no Capítulo 2, a forma usual de interpretar os tipos e tamanhos dos domínios magnéticos em um sistema de partículas é através do diagrama de Day [90], ou alternativamente através do diagrama de Tauxe chamado também diagrama-SC, onde a quadratura definida como $S = J_R/J_S$ é função do campo coercivo H_C [91] e não de H_{CR} .

Nas medidas magnéticas da abelha e em suas partes não foram feitas medidas de H_{CR} , por esta razão os domínios serão analisados através do diagrama de Tauxe. O diagrama-SC, não depende da temperatura e os parâmetros da magnetita usados correspondem a aqueles da magnetita maciça a temperatura ambiente, no entanto, proporciona uma aproximação qualitativa do tipo de domínio magnético das partículas.

Para fazer a comparação, os dados experimentais obtidos para as diferentes partes foram sobrepostos no diagrama-SC. O resultado é mostrado na Figura 4.20.

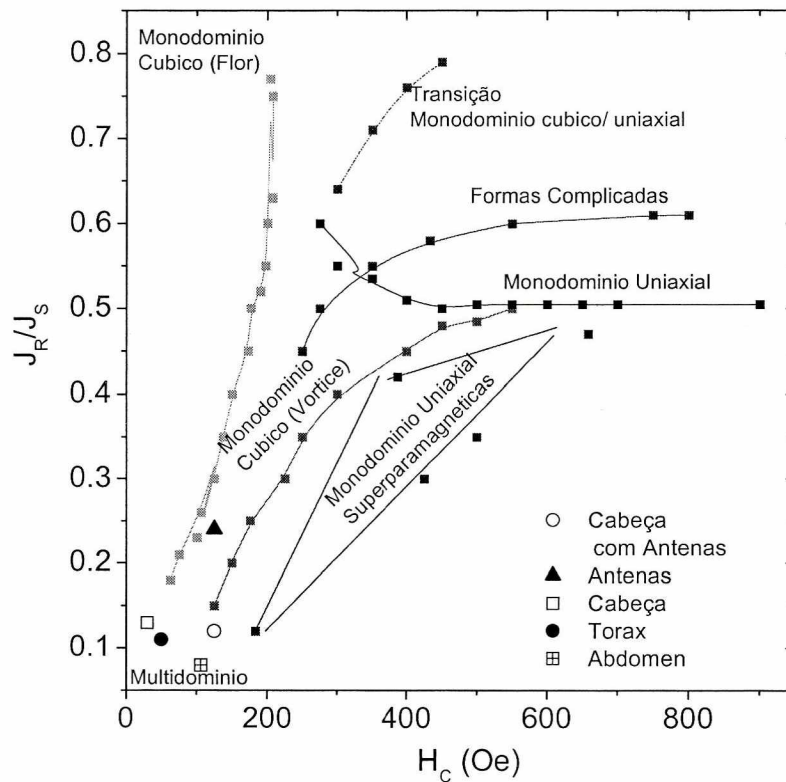


Figura 4.20. Classificação das partículas para as diferentes partes do corpo da abelha no diagrama-SC [91].

Os valores das razões J_R/J_S e dos campos coercivos H_C da abelha inteira e das suas partes para as diferentes temperaturas, encontram-se nas Tabelas 4.9 e 4.11, respectivamente.

Para a cabeça e o tórax, os pontos estão localizados próximos da região de monodomínio cúbico tipo flor e multidomínio. As partículas das antenas estão numa região intermediária entre

o monodomínio cúbico tipo vórtice e tipo flor e, no caso do abdômen, o ponto experimental está localizado na região de multidomínio.

De acordo com os valores de J_R/J_S em função da temperatura, a temperatura ambiente as partículas da antena, cabeça e tórax encontram-se na região pseudo-monodomínio [26]. Entretanto, segundo o diagrama-SC, estas partículas estariam localizadas na região monodomínio tipo vórtice e flor. Esta aparente inconsistência pode ser explicada se considerarmos que os estudos em modelos micromagnéticos assinalam que o estado de magnetização tipo vórtice é responsável pelo comportamento tipo pseudo-monodomínio [29,30].

4.2 Ressonância Ferromagnética

4.2.1. Medidas das Partes da Abelha a Temperatura Ambiente

A Figura 4.21 mostra os espectros de RFM das partes da abelha com o eixo do corpo orientado paralelo ao campo magnético aplicado.

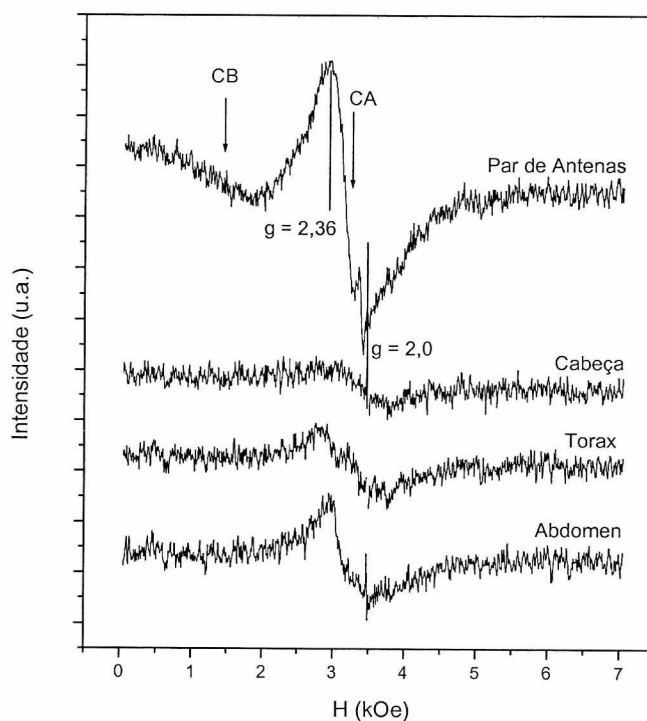


Figura 4.21. Espectro de ressonância ferromagnética na banda-X das partes de abelha *S. quadripunctata* orientadas paralelas ao campo magnético a temperatura ambiente.

Os espectros apresentam duas componentes, de campo alto (CA) e baixo (CB), mostradas por setas na Figura 4.21. Estas componentes foram observadas em abdomens da abelha *A. mellifera* e formiga *P. marginata* e foram associadas a nanopartículas isoladas e agregadas, respectivamente [32,33]. Os espectros das quatro partes apresentam uma CA com largura de linha $\Delta H_{PP} = 550 - 900$ Oe centrada ao redor de 3000 Oe. A componente CA das antenas é mais intensa do que nas outras partes do corpo. Somente no espectro da antena a outra componente CB claramente apresenta-se centrada em aproximadamente 1300 Oe. Todos os espectros apresentam uma linha estreita em $g = 2,0$ associado à presença de radicais livres resultado de processos biológicos [134]

A área do espectro, S , geralmente calculado com um pacote de aplicação da Bruker (WINEPR) não é exato quando uma componente se estende além do campo zero, como é o caso da antena, pois considera nulo o primeiro ponto do espectro. Para solucionar este problema foi desenvolvido um programa de integração que corrige a linha de base a partir da faixa de campo escolhida, e integra numericamente de campos altos a campos baixos. Ainda assim, o valor da área calculado para a antena é um limite inferior já que a componente CB está incompleta e a sua respectiva contribuição não pode ser completamente calculada. Foram obtidas as áreas S (10^8 u.a): $5,0 \pm 0,2$; $2,1 \pm 0,1$; $1,8 \pm 0,1$ e $1,7 \pm 0,1$ proporcionais ao número de espíns ressonantes na amostra, as porcentagens da material magnético em cada parte do corpo: $47 \pm 3\%$, $20 \pm 1\%$, $16 \pm 1\%$ e $16 \pm 1\%$ nas antenas, cabeça, tórax e abdômen, respectivamente.

4.2.2. Variação Angular das Antenas a Temperatura Ambiente

Para determinar se as partículas estão com uma determinada estrutura espacial ordenada e simetria angular, foram feitas medidas de variação angular das antenas a temperatura ambiente e observou-se uma mudança tanto na forma como na intensidade do espectro. A Figura 4.22 mostra alguns espectros obtidos para os diferentes ângulos. O ângulo zero é aquele em que o eixo das antenas está alinhado paralelamente ao campo magnético (Figura 3.1).

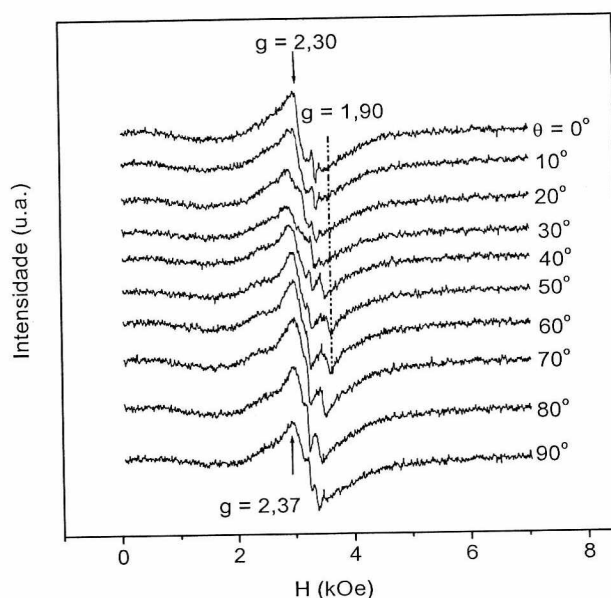


Figura 4.22. Espectros de RFM do par de antenas com variação angular a temperatura ambiente.

Na Figura 4.22, observa-se uma mudança da forma e intensidade da linha CA com a variação do ângulo θ . Especificamente, uma componente parece se separar da componente CA e se deslocar para valores de $g = 2,0$ até um fator mínimo de $g = 1,90$ em $\theta = 60^\circ$, e o máximo da componente CA, inicialmente localizado em $g = 2,30$ desloca-se até um valor máximo de $g = 2,37$ para $\theta = 90^\circ$. A Figura 4.23 compara os espectros em $\theta = 0^\circ$ e 180° e $\theta = 40^\circ$ e 220° e mostra uma periodicidade de 180° .

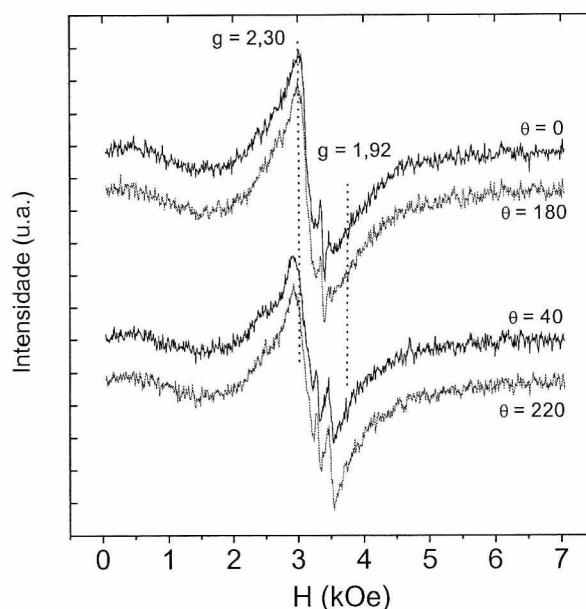


Figura 4.23. Comparação dos espectros de antenas com diferença de 180° para dois ângulos diferentes a temperatura ambiente.

Não é possível simular a componente CA como a soma de componentes já que a componente que se separa é estreita e dependendo do ângulo não se resolve. Assim, optou-se por fazer uma análise da variação angular dos fatores g efetivos e da área do espectro.

Quando se calcula a primeira integral do espectro através da integração numérica, obtém-se o espectro de absorção, onde observam-se dois máximos que correspondem aos campos de ressonância das componentes CA e CB, com fatores g_{CA} e g_{CB} , respectivamente (Figura 4.24). A Figura 4.25 mostra a variação angular destes fatores.

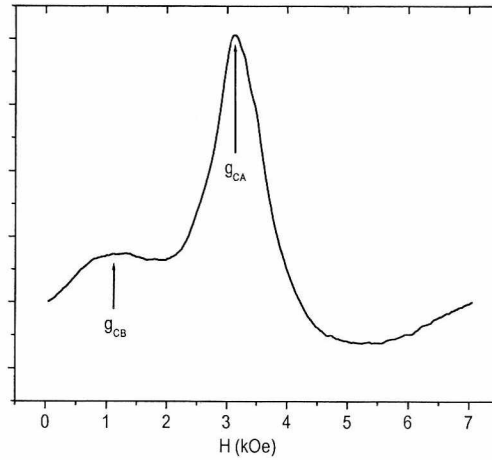


Figura 4.24. Espectro de absorção (primeira integral da derivada do espectro) do par de antenas orientadas paralelas ao campo (que corresponde a $\theta = 0^\circ$).

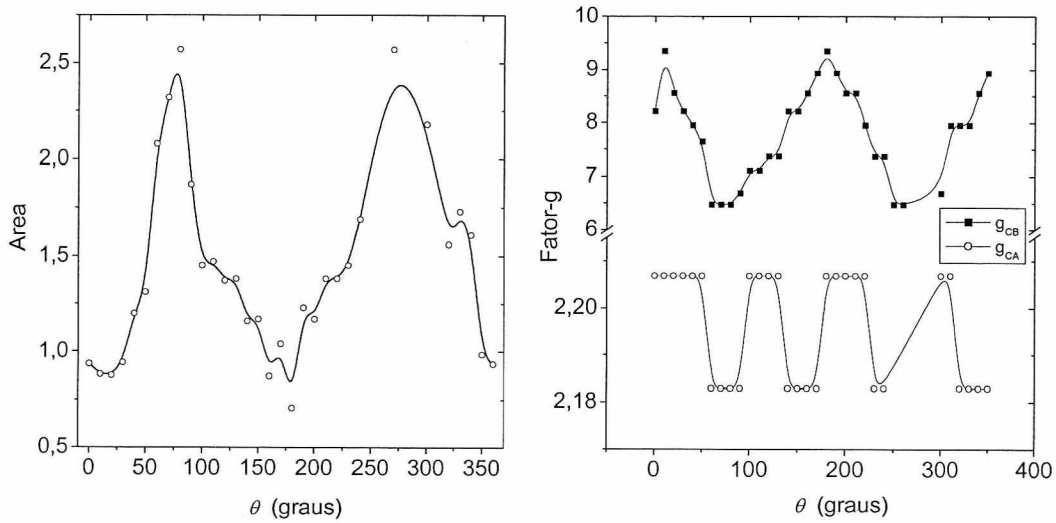


Figura 4.25. Dependência angular da área S e dos fatores g_{CB} e g_{CA} do espectro do par de antenas a temperatura ambiente. As linhas cheias são guias para os olhos.

Observam-se máximos e mínimos de área nas orientações onde aparecem mínimos e máximos do fator g_{CB} , respectivamente. O período destas curvas é de aproximadamente 180° , e o fator g_{CA} apresenta periodicidade de aproximadamente 90° . Conclui-se que existe uma correlação entre a variação angular da área e do fator g_{CB} , enquanto a primeira aumenta a segunda diminui.

A periodicidade do fator g_{CA} pode ser o efeito do desdobramento da componente CA, isto é, como g_{CA} é o valor efetivo para as linhas desta região espectral, a variação observada pode estar refletindo o comportamento de duas linhas com periodicidade de 180° defasadas em 90° . As variações angulares dos espectros também refletem uma anisotropia da susceptibilidade χ e indicam um ordenamento das partículas na amostra como observado para outras espécies de insetos sociais [123, 135].

A área do espectro, S , está diretamente relacionada ao número de spins da amostra, no entanto, a inesperada variação de S não está necessariamente relacionada a uma variação do número de spins ou do material magnético, mas deve-se provavelmente ao deslocamento da componente CB. Como esta componente está incompleta, os valores obtidos para S são limites inferiores. Para posições de g_{CB} menores, a contribuição de CB para S é menor, resultando em uma diminuição de S .

4.2.3. Medidas com Variação Térmica das Partes da Abelha

A medida a temperatura ambiente mostra uma fração importante de material ferromagnético no par de antenas, seguida do abdômen e de contribuições similares da cabeça e do tórax. A Figura 4.26, mostra a variação térmica dos espectros de RFM das antenas.

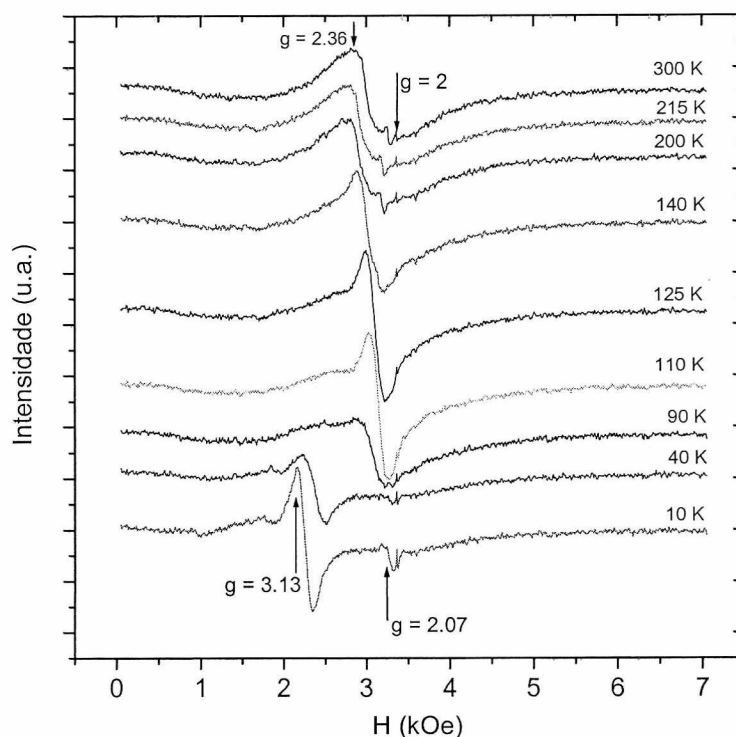


Figura 4.26. Variação térmica dos espectros de RFM das antenas orientadas paralelas ao campo.

Observa-se da Figura 4.26 que as duas componentes que formam o espectro a temperatura ambiente deslocam-se à medida que a temperatura diminui. A linha estreita em $g = 2,0$ é observada em todas as temperaturas. Observa-se também, em todas as temperaturas, uma linha estreita em $g = 2,07$, associada à presença de ferritina [102]. A componente em campo baixo CB ($g = 6$) mantém-se aparentemente constante com a temperatura.

A componente CA, com o máximo inicialmente localizado em $g = 2,36$, desloca-se até $g = 3,13$ a medida que a temperatura diminui com diminuição da sua largura de linha e uma redução da sua amplitude pico a pico I_{PP} até $T = 215\text{K}$; abaixo desta temperatura a CA desloca-se a campos altos e a intensidade pico a pico aumenta. A baixas temperaturas ($T < 125\text{ K}$) observa-se facilmente que a componente CA desdobra-se em duas de larguras diferentes. O decréscimo da intensidade pico a pico de CA com a diminuição da temperatura acontece de forma gradual ao longo da variação de temperatura até 100 K . A 90K a componente CA apresenta uma diminuição súbita na amplitude, como se mostra na Figura 4.27.

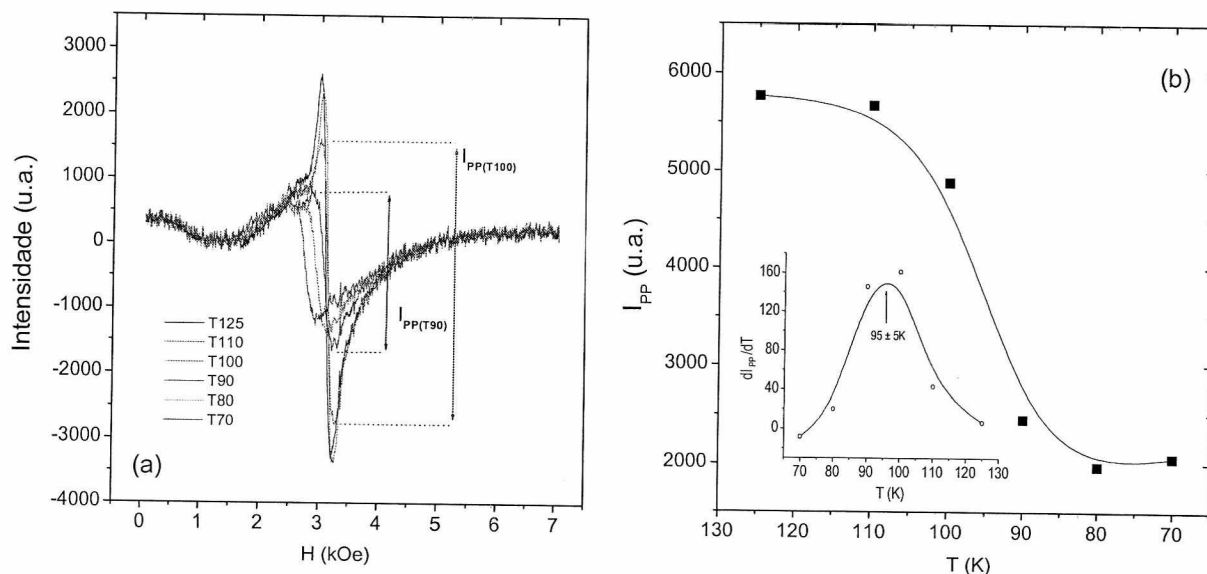


Figura 4.27. a) Espectros de RFM entre 70 e 125 K, mostrando uma diminuição da intensidade pico a pico I_{PP} entre 90 e 100 K b) Decaimento de I_{PP} em função da temperatura. Inserção: Derivada de I_{PP} , que mostra a temperatura em que o máximo do decaimento acontece.

As variações térmicas dos espectros de RFM da cabeça, tórax e abdômen são mostradas nas Figuras 4.28, 4.29 e 4.30 respectivamente.

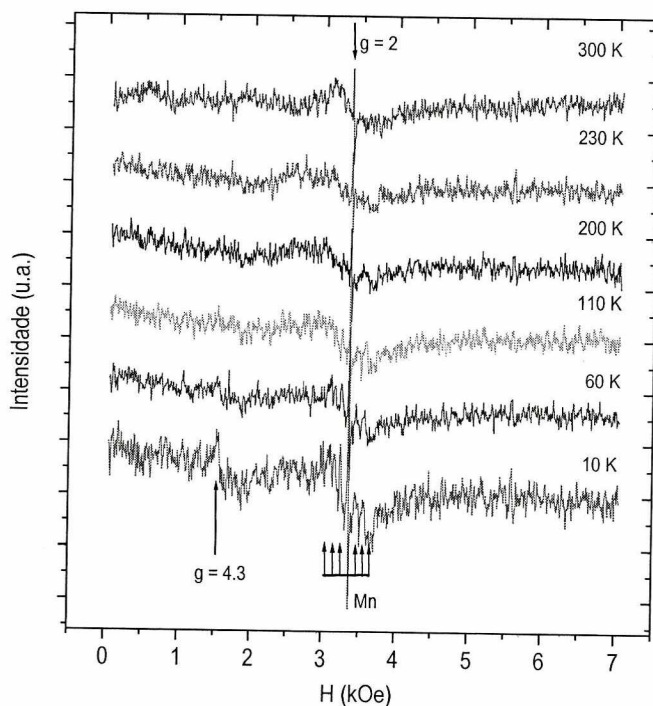


Figura 4.28. Variação térmica dos espectros de RFM da cabeça.

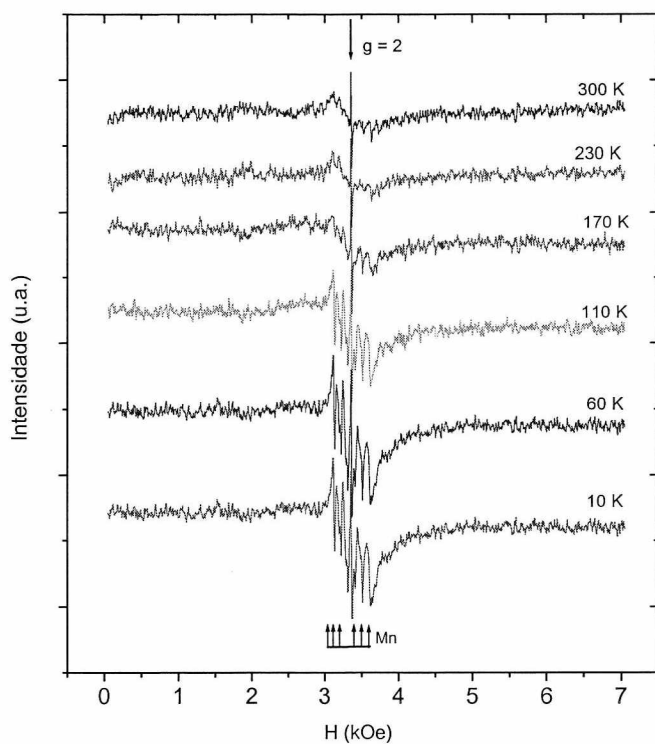


Figura 4.29. Variação térmica dos espectros de RFM do tórax.

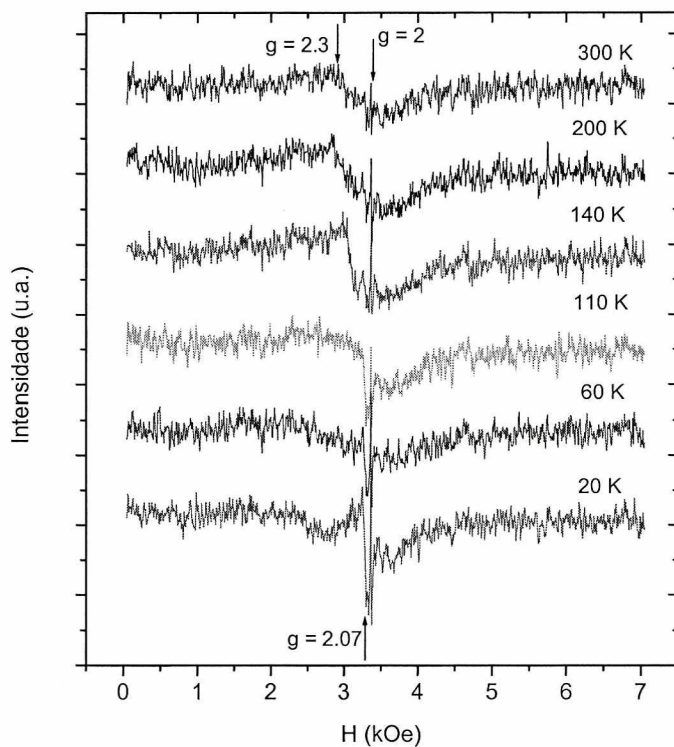


Figura 4.30. Variação térmica dos espectros de RFM do abdômen.

Os espectros da cabeça e o tórax apresentam uma estrutura de seis linhas estreitas centradas em $g \sim 2$ característica da presença de manganês, com uma linha envoltória de $\Delta H_{PP} \sim 600$ Oe, comumente encontrada em tecidos biológicos [136]. A intensidade desta estrutura aumenta a baixas temperaturas e é maior na amostra de tórax. Só nos espectros da cabeça a baixas temperaturas ($T < 60K$) observa-se claramente a presença de uma linha assimétrica em $g = 4,3$, característica de íons de ferro Fe^{3+} de spin $S = 5/2$ numa vizinhança de baixa simetria ou de pequenos aglomerados de íons de ferro [137], observada também em espectros de RFM de outros insetos [32,33]. O espectro do abdômen apresenta uma linha estreita em $g = 2,07$ em todas as temperaturas, similar ao das antenas, cuja intensidade aumenta a medida que a temperatura decresce. Os espectros das três partes não possuem componente de campo baixo ou ela é muito larga com intensidade baixa. No caso do abdômen uma componente em campo alto ($g = 2,3$) aumenta em intensidade com a diminuição de temperatura até 140K quando é superposta a uma linha larga ($\Delta H_{PP} \sim 900$ Oe), facilmente identificada a temperaturas menores que 140 K.

A forma anômala dos espectros do tórax e abdômen a 5 K, é mostrada na Figura 4.31 e, para comparar a intensidade, também são mostrados os espectros a temperatura ambiente. No espectro do tórax a 5 K observa-se o sinal característico do manganês com seis linhas e o do ferro Fe^{3+} em $g = 4,3$.

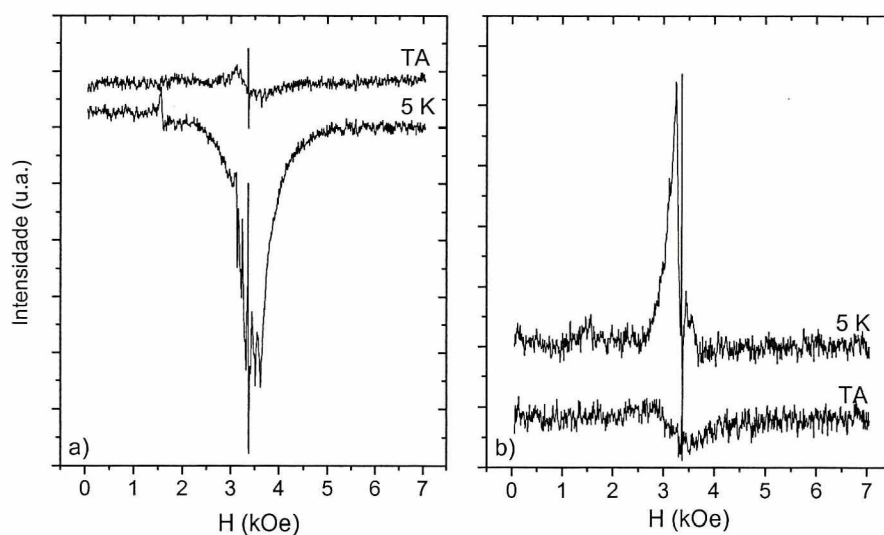


Figura 4.31. Efeito de dispersão do espectro de RFM das amostras de a) tórax e b) abdômen em 5 K e temperatura ambiente.

A comparação entre as áreas dos espectros das partes nas diferentes temperaturas, obtidas numericamente, é mostrada na Figura 4.32.

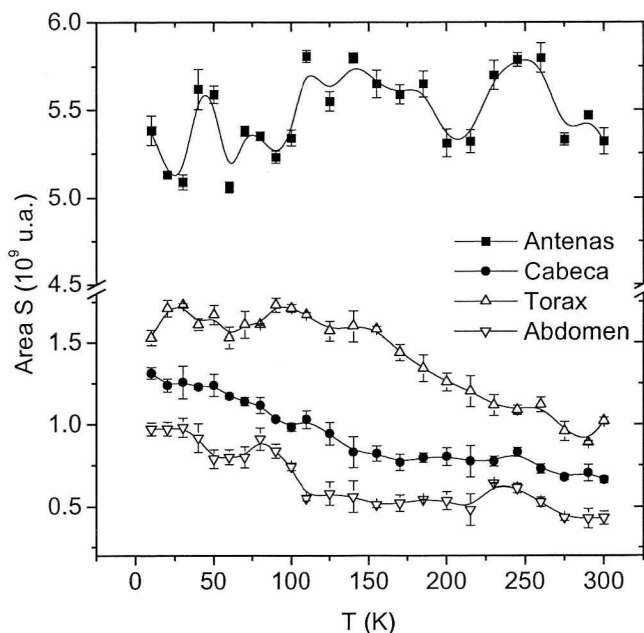


Figura 4.32. Área do espectro de RFM das partes da abelha com variação da temperatura. As linhas cheias são guias para os olhos.

Observa-se na Figura 4.32, que em todas as temperaturas a contribuição das antenas é maior do que as outras partes. A variação dos valores das áreas das antenas deve-se a que a integração numérica é fortemente dependente da faixa de campo escolhida para ajustar a linha de base, que é tomada em campos altos, o que não ocorre com o valor das áreas das outras partes do corpo que apresentam um comportamento regular e diminuem com o aumento da temperatura.

Na Tabela 4.12 mostram-se os valores médios das áreas das partes e as respectivas contribuições percentuais em toda a faixa de temperatura.

Tabela 4.12. Média da medida das áreas das partes da abelha para temperaturas entre 5 e 300 K.

	Par de Antenas	Cabeça	Tórax	Abdômen
Área S (média) x 10 ⁹	5,5 ± 0,2	0,9 ± 0,2	1,4 ± 0,3	0,7 ± 0,1
RFM % (média)	64 ± 3	11 ± 2	16 ± 2	9 ± 2

4.2.4 Decomposição dos espectros em componentes

Uma primeira análise da variação térmica dos campos de ressonância efetivo foi feita baseada nos máximos presentes na primeira integral dos espectros das partes obtidos por integração numérica (Figura 4.33).

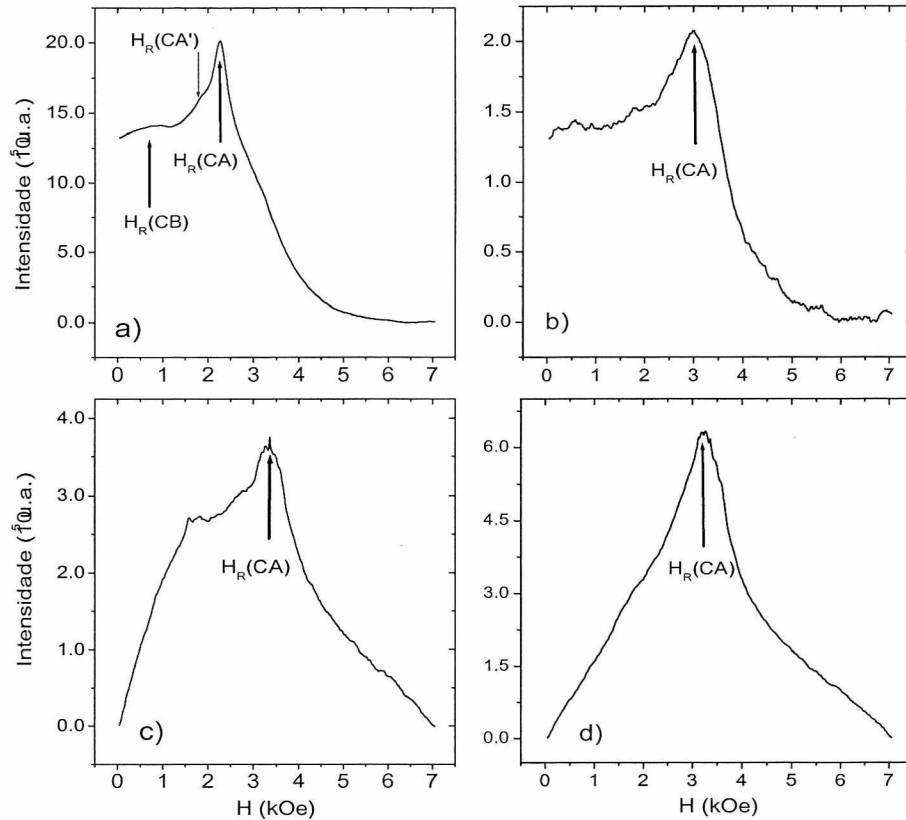


Figura 4.33. Espectros de absorção a 20K das amostras de a) antenas b) abdômen c) cabeça e d) tórax.

No caso dos espectros da cabeça, tórax e abdômen somente a componente em campo alto tem um máximo bem definido no espectro de absorção como mostrado na Figura 4.33. Nos espectros das antenas tanto a componente CA e CB possuem uma intensidade e largura de linha que permitem que os campos de ressonância possam ser determinados, e a forma da curva de absorção sugere mais de uma componente a campo alto (CA').

A variação térmica do campo de ressonância efetivo das componentes CB e CA dos espectros de antenas, cabeça, tórax e abdômen é mostrada na Figura 4.34.

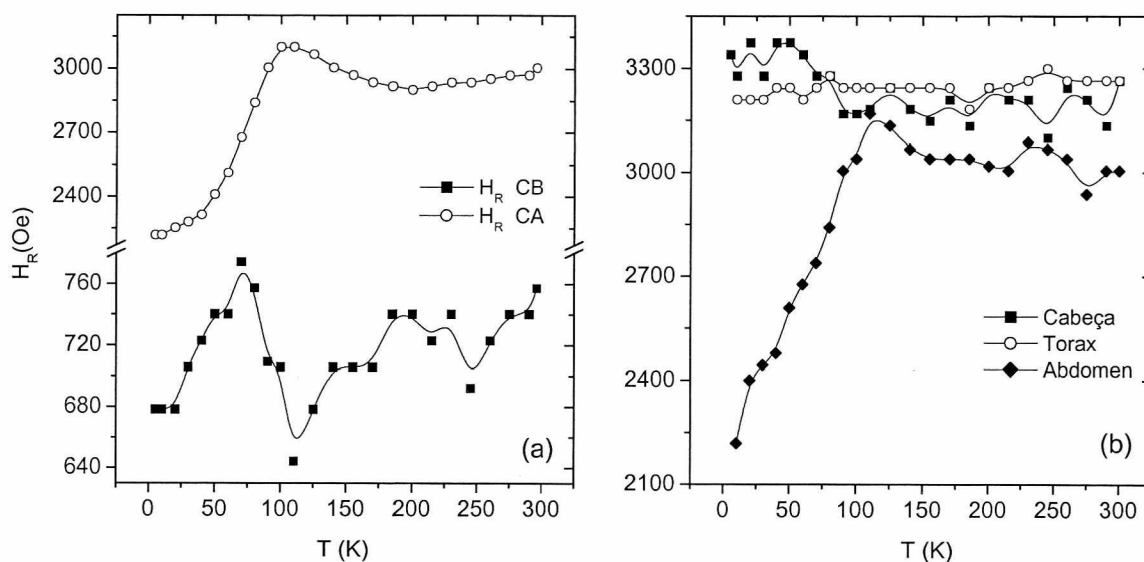


Figura 4.34. a) Campos de ressonância efetivos das componentes de campo alto CA e baixo CB do espectro das antenas. b) Campos de ressonância efetivo das linhas de campo alto da cabeça, tórax e abdômen. As linhas cheias são guias para os olhos.

À medida que a temperatura decresce, a componente CA das antenas desdobra-se em duas componentes, efeito claramente observado para temperaturas menores que 100K (Figura 4.26), mas não se resolve na integral. O campo de ressonância da componente CA dos espectros de antenas varia entre $H_{R(Ant)}(CA) = 2200 - 3100$ Oe, enquanto que o campo de ressonância da componente CB varia entre $H_{R(Ant)}(CB) = 717 \pm 30$ Oe, confirmando a independência com a temperatura.

Da superposição dos espectros das antenas a diferentes temperaturas (Figura 4.27) observa-se que tanto a intensidade quanto a largura de linha da componente CB, são também independentes da temperatura. Como esta componente foi associada a agregados de nanopartículas de magnetita [34] ou partículas grandes com estrutura tipo maciça [138], pode-se considerar que as partículas nas antenas que correspondem a esta componente estão bloqueadas em toda faixa de temperatura, refletindo uma constante de anisotropia efetiva máxima e temperatura de bloqueio maior a 300 K.

O campo de ressonância da componente em campo alto dos espectros da cabeça e do tórax não variam com a temperatura, com valor médio de $H_{R(Cab-Tor)}(CA) = 3241 \pm 52$ Oe. A

componente CA do abdômen apresenta um campo de ressonância efetivo com valor médio de $H_{R(Abd)}(CA) = 3046 \pm 45$ Oe na região da temperatura ambiente até 100 K, diminuindo com o decréscimo da temperatura até um valor de 2220 Oe a 10 K.

Pelo comportamento do campo de ressonância das componentes CA das partes (cabeça, tórax) com a temperatura, se conclui que são constantes e tem uma largura compatível com a envoltória do manganês que não muda sua posição, enquanto que as que variam (antenas, abdômen) são compatíveis com o comportamento de um sistema de nanopartículas magnéticas [139].

Para analisar a variação térmica dos espectros das antenas considerando as duas componentes sugeridas, os espectros foram simulados com a soma de três componentes. Foram utilizadas uma linha gaussiana para campo baixo (1G) e uma curva gaussiana (2G) e uma lorentziana (1L) para o campo alto. A Figura 4.35 ilustra o resultado do espectro simulado a 100 K e cada componente.

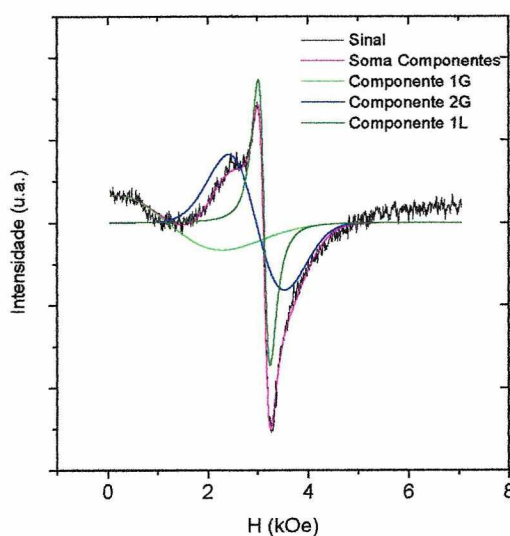


Figura 4.35. Simulação do espectro experimental das antenas com três componentes a 100 K.

Como discutido anteriormente, a componente CB do espectro não varia com a temperatura. Este resultado é confirmado pelos ajustes feitos deixando os parâmetros do ajuste livres (equações 2.27 – 2.30) a temperaturas altas ($T > 260K$), para os quais obteve-se para a componente 1G associada a CB: campo de ressonância $H_R(1G) = 1212 \pm 15$ Oe, largura de

linha ΔH_{PP} (1G) = 2162 ± 15 , e área S (1G) = $1,57 \pm 0,5 \times 10^9$. Estes valores foram mantidos fixos para os ajustes em toda faixa de temperatura.

O valor do campo de ressonância da componente CB das antenas (717 ± 30 Oe) obtido do espectro de absorção é diferente do valor obtido pelos ajustes (1212 ± 15 Oe), o que reflete o efeito da interação com as outras componentes, não podendo ser isolada completamente. No entanto, mantendo fixos os parâmetros da componente 1G, a variação da forma dos espectros com a temperatura deve-se somente às variações das componentes 2G e 1L.

4.2.5. Variação Térmica do Campo de Ressonância e Largura de linha das Componentes das Antenas

As variações térmicas dos campos de ressonância e largura de linha das componentes ajustadas 2G e 1L dos espectros de antenas são mostradas na Figura 4.36. Observa-se que a variação do campo de ressonância e da largura de linha para a componente 1L para temperaturas maiores a 70K, e para todas as faixas de temperaturas para 2G, têm comportamentos especulares, isto é, uma é aproximadamente a reflexão da outra em relação a um eixo horizontal imaginário. Este comportamento foi observado através de medidas de RFM para sistemas de nanopartículas de ferro sintetizadas [139-141] e sistemas granulares de ligas de cobre e cobalto [142,143].

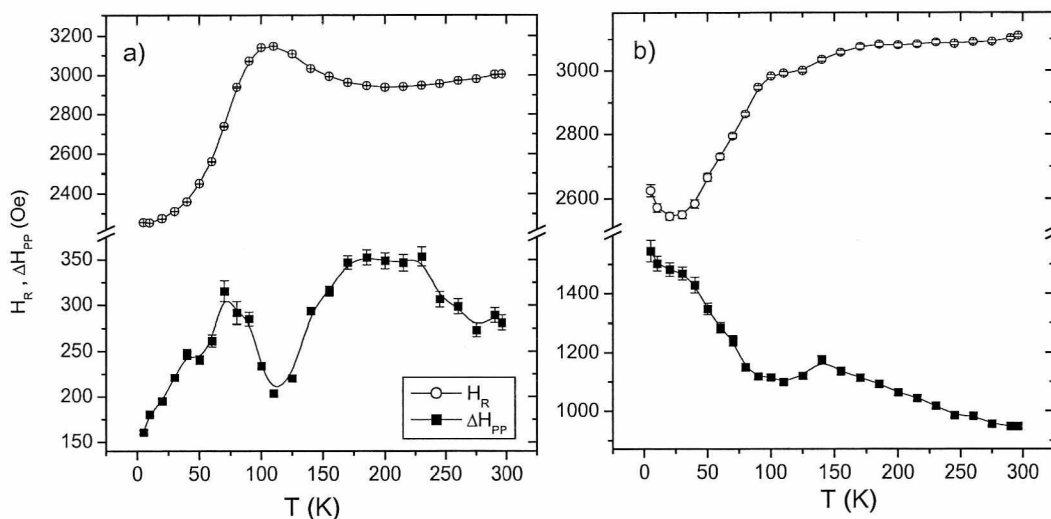


Figura 4.36. Variação térmica do campo de ressonância e da largura de linha das componentes a) 1L e b) 2G da antena.

Quando o comportamento do campo de ressonância da componente 1L com a temperatura é comparado ao campo de ressonância efetivo da componente CA do espectro de absorção (Figura 4.37), observa-se que estão em bom acordo, indicando que esta componente domina o espectro nesta região de campo.

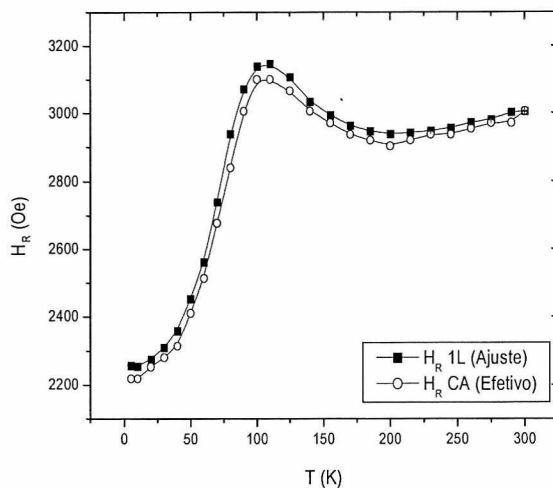


Figura 4.37. Comparação da variação térmica dos campos de ressonância da componente 1G (ajuste) e componente CA das antenas.

O comportamento do campo de ressonância H_R das componentes 2G e 1L, com o inverso da temperatura, (Figura 4.38), está, qualitativamente, de acordo com o do modelo de Raikher e Stepanov [111], com $\varepsilon = K_U/M_S H > 0$, onde K_U é a constante de anisotropia uniaxial (Figura 2.12).

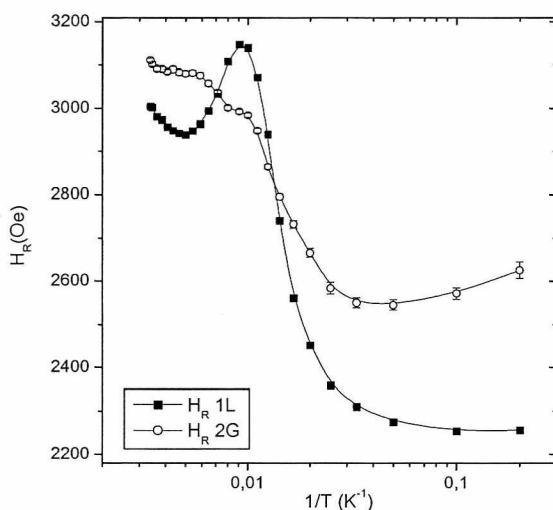


Figura 4.38. Variação com o inverso da temperatura do campo de ressonância das componentes 1L e 2G da antena.

4.2.6. Estimativa dos volumes das partículas a partir da variação térmica do campo de ressonância H_R

O volume das partículas pode ser estimado usando o modelo proposto por Morais et al [115,116], para H_R linearmente dependente da temperatura, para um sistema de partículas de magnetita entre 13 e 17 nm sintetizadas em uma matriz copolímera mesofoforosa, como descrito no Capítulo 2. Este modelo é aplicado a diferentes regiões da variação térmica do campo de ressonância das componentes 1L e 2G da antena, obtidos do ajuste, e da componente CA do abdômen, obtido da integração do espectro. Na Figura 4.39 são mostrados os ajustes lineares $H_R = A + B*T$ e os parâmetros obtidos são dados na Tabela 4.13.

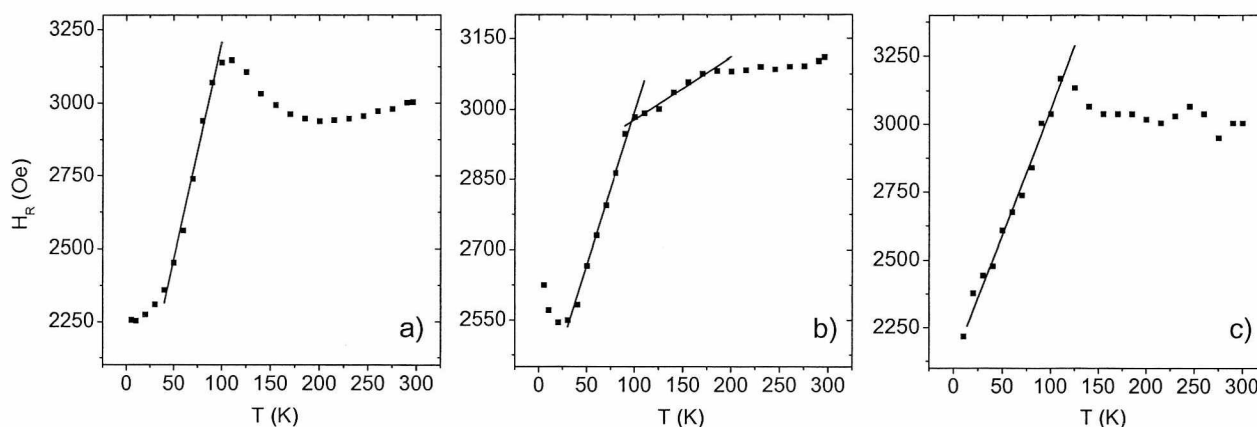


Figura 4.39. Ajuste linear $H_R = A + B*T$ dos campos de ressonância segundo o modelo de Morais das componentes a) 1L, b) 2G da antena e c) componente CA do abdômen.

Tabela 4.13. Parâmetros do ajuste linear para o campo de ressonância segundo o modelo de Morais et al [115,116]

Amostra	Faixa T (K)	$A = \frac{\omega_R}{\gamma} - \frac{2K_B}{M_S}$ (Oe)	$B = \frac{2k_{ef}}{M_S}$ (Oe/K)	D (nm)
Antena Componente 1L	40 - 90	1720 ± 63	$15,0 \pm 1,0$	-----
Componente 2G	30 - 100	2238 ± 13	$6,5 \pm 0,2$	$5,1 \pm 0,2$
Componente 2G	110 - 185	2844 ± 19	$1,3 \pm 0,1$	$12,6 \pm 0,3$
Abdômen	10 - 110	2179 ± 35	$8,7 \pm 0,5$	$4,1 \pm 0,3$

Somente os valores obtidos para componente 2G, na faixa de 110 a 185 K, está de acordo com os valores limites A e B e a faixa de temperatura do modelo. Os outros valores de B são maiores, obtidos fora da faixa de validade de temperatura e, portanto, os respectivos diâmetros são extrapolados.

O valor da constante de anisotropia efetiva inclui a contribuição de volume e de superfície $K_{ef} = K_B + K_S$, onde K_B é a constante de anisotropia maciça e está relacionada à constante A do ajuste linear independente da temperatura (ω_R/γ é calculado com o valor de g correspondente para a magnetita $g = 2,12$ e $\omega_R = 2\pi \times 9,5\text{GHz}$) e K_S é a constante de superfície relacionada à constante B (Seção 2.12):

Usando a magnetização de saturação da magnetita $M_S = 473$ Oe a temperatura ambiente obtém-se: $K_B = 0,8 \pm 0,2 \times 10^5$ erg/cm³ e $K_S = 0,9 \pm 0,2 \times 10^5$ erg/cm³, e o valor de K_{ef} :

$$K_{ef} = K_B + K_S = 1,7 \pm 0,4 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3. \quad (4.2)$$

O valor de K_{ef} , está em bom acordo com o de partículas de magnetita maciça $K_{maciça} = 1,35 \times 10^5$ erg/cm³ [73] dentro do erro do ajuste.

O comportamento do campo de ressonância das componentes dos espectros das antenas e do abdômen da abelha, isto é, uma aparente saturação acima de aproximadamente 100 K e um decréscimo para temperaturas menores, é similar ao dos espectros de um sistema de nanopartículas de maghemita com diâmetro de 6,8 nm [139]. A área destes espectros, associada à susceptibilidade, apresenta um máximo na mesma faixa de temperatura (~ 90 K), atribuindo este comportamento a uma temperatura de bloqueio do sistema nesta temperatura. Da Figura 4.39, observa-se que as temperaturas de bloqueio, onde acima de T_B o campo de ressonância é constante, são $T_{B(1L)} = 170 \pm 15$, $T_{B(2G)} = 175 \pm 15$ e $T_{B(Abd)} = 125 \pm 15$. Na Figura 4.44, apresentada adiante na Seção 4.2.8, observa-se que as áreas apresentam um máximo em 170K e 110K, para as componentes 1L e 2G do par de antenas, respectivamente.

Já que a técnica utilizada para o estudo das partículas de maghemita e as partículas magnéticas da abelha é a mesma, o fator c da equação (2.33) é o mesmo em ambos casos, assim,

pode-se utilizar esta equação para estimar o volume e diâmetro das partículas magnéticas na abelha, supondo que o material biomineralizado é magnetita.

$$K_{maghemita} V_{maghemita} = ck_B T_{B(maghemita)}, \quad (4.3)$$

$$K_{magnetita} V_{magnetita} = ck_B T_{B(magnetita)} \quad (4.4)$$

$$V_{magnetita} = \frac{T_{B(magnetita)} K_{maghemita}}{T_{B(maghemita)} K_{magnetita}} \times V_{maghemita} \quad (4.5)$$

usando o valor $K_{maghemita} = 4,6 \times 10^4$ erg/cm³ obtido através de medidas de magnetização e ressonância ferromagnética em sistemas de partículas de maghemita [144,145] e $K_{magnetita} = 1,7 \times 10^5$ erg/cm³ obtido pela análise anterior (equação 4.2), calculam-se os volumes e diâmetros das partículas (supondo partículas de forma esférica). Os valores são mostrados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14. Volumes e diâmetros obtidos a partir da temperatura de saturação do campo de ressonância para as componentes da antena e abdômen.

Componente	$\langle T_B \rangle$	V (nm ³)	D (nm)
Antena 1L	170 ± 15	73 ± 10	5,4 ± 0,1
Antena 2G	175 ± 15	75 ± 10	5,3 ± 0,1
Abdômen	125 ± 15	53 ± 6	4,6 ± 0,1

Conforme sugerido por Hagiwara e Nagata [117], o comportamento do inverso da susceptibilidade para a região amorfa que envolve um sistema de partículas de magnetita, χ^{-1} , pode ser calculado a partir da equação (2.46). Onde H_0 é o campo associado ao $g = 2,12$ da magnetita e H_R é o campo de ressonância da região amorfa. A Figura 4.40 mostra a variação χ^{-1} das componentes 1L, 2G e do abdômen e os ajustes na região de saturação conforme o modelo.

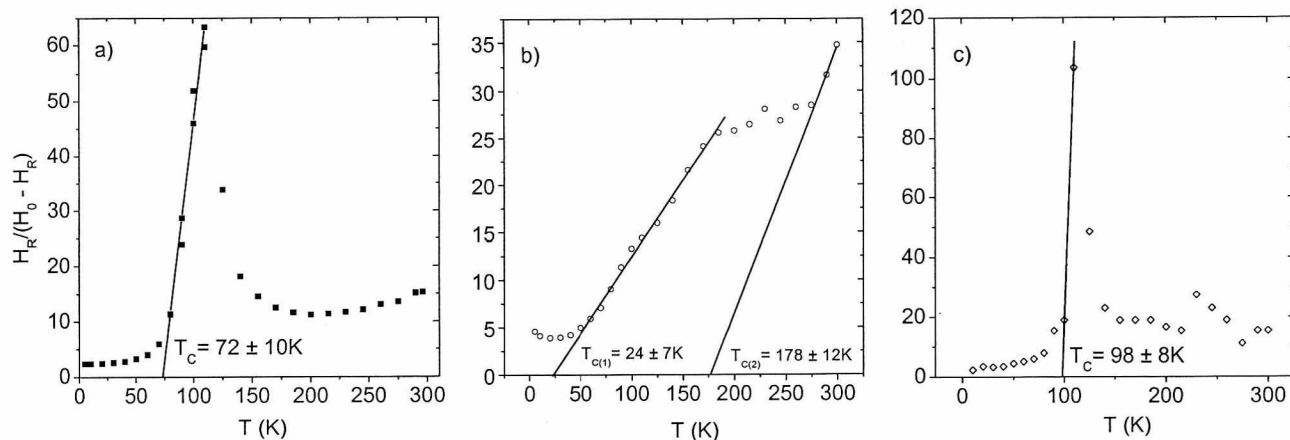


Figura 4.40. Variação térmica do parâmetro $H_R/(H_0 - H_R)$ para as componentes a) 1L e b) 2G dos espectro de antenas e c) do espectro do abdômen.

Diferente do resultado de Hagiwara e Nagata, a componente 2G apresenta duas regiões lineares que podem estar relacionadas às interações entre as partículas, à presença de mais de uma distribuição de partículas ou à interação com a região amorfa. Os ajustes lineares correspondentes às linhas 1L e 2G indicam temperaturas de Curie, de 72 ± 10 K para a componente 1L, de 178 ± 12 K e 24 ± 7 K para a componente 2G, e de 98 ± 8 K para o abdômen.

Os valores de χ^{-1} das componentes 1L e do abdômen, apresentam um pico em torno de 120K. Acima desta temperatura, há uma inesperada diminuição de χ^{-1} , que está relacionada à saturação do valor do campo de ressonância (Figura 4.39). Já que a equação (2.46) não contém explicitamente o tamanho das partículas não se pode estimar um diâmetro, porém, uma das temperaturas de Curie, da componente 2G ($T_C = 178 \pm 12$), está em bom acordo com os dados de partículas de magnetita com diâmetros entre 4,4 e 5,5 nm.

O modelo de Hagiwara e Nagata também foi utilizado para analisar o χ^{-1} de sistemas de partículas em partes do corpo de formiga e cupim [34, 146]. Nestes insetos, a temperatura de Curie calculada através dos ajustes está em bom acordo com a temperatura de 180 K obtida para partículas sintetizadas. Temperaturas e comportamentos diferentes da susceptibilidade do

sistema de partículas da abelha *S. quadripunctata* podem indicar partículas de tamanhos diferentes ou interações diferentes daquelas consideradas pelo modelo.

4.2.7. Estimativa dos volumes das partículas a partir da variação térmica da largura de linha ΔH_{PP} .

A variação com o inverso da temperatura da largura de linha ΔH_{PP} da componente 1L e 2G das antenas apresenta um mínimo em 110 ± 15 K e 100 ± 10 K respectivamente (Figura 4.41), que correspondem aos máximos do campo de ressonância (Figura 4.36). Este comportamento de ΔH_{PP} é qualitativamente similar à proposta no modelo teórico de Raikher e Stepanov [111].

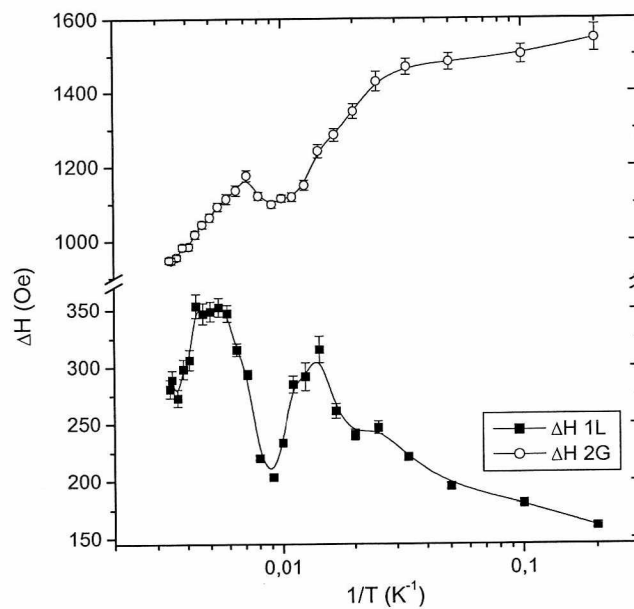


Figura 4.41. Variação da largura de linha das componentes 1L e 2G em função do inverso da temperatura.

Apesar da curva de absorção dos espectros da abelha ser simétrica e não assimétrica como no modelo teórico, observam-se os mínimos previstos na curva da largura de linha. A condição desde mínimo, para partículas com simetria axial, é dada pela equação (2.38) e o volume estimado das partículas a partir deste mínimo é obtido através da equação (2.39).

Supondo magnetita como o material mineralizado, a magnetização de saturação $M_S = 471$ Oe, e o valor $\alpha = 10^{-2}$ como proposto no modelo, obtêm-se os volumes das partículas. A

Tabela 4.15 apresenta os valores das temperaturas onde as larguras apresentam mínimos, os valores de ΔH_{PP} mínimos, e os volumes e os diâmetros calculados usando a equação (2.39).

Tabela 4.15. Volumes e diâmetros calculados a partir do modelo de Raikher e Stepanov [111]

	T (K)	ΔH_{min} (Oe)	V (cm ³)	D (nm)
Linha 1L	110 ± 15	203 ± 2	1,3 ± 0,2 x 10 ⁻²⁰	3 ± 1
Linha 2G	100 ± 10	1098 ± 10	2,3 ± 0,4 x 10 ⁻²¹	2 ± 1

A variação da largura de linha ΔH_{PP} com o inverso da temperatura é similar ao observado para ferritas e pode ser interpretado, em algumas faixas de temperatura, segundo o modelo proposto por Morais et al [113] (Seção 2.12). As larguras das componentes 2G e 1L, foram ajustadas com a equação (2.40) e mostradas na Figura 4.42. Os parâmetros obtidos para as diferentes regiões de temperatura são mostrados na Tabela 4.16.

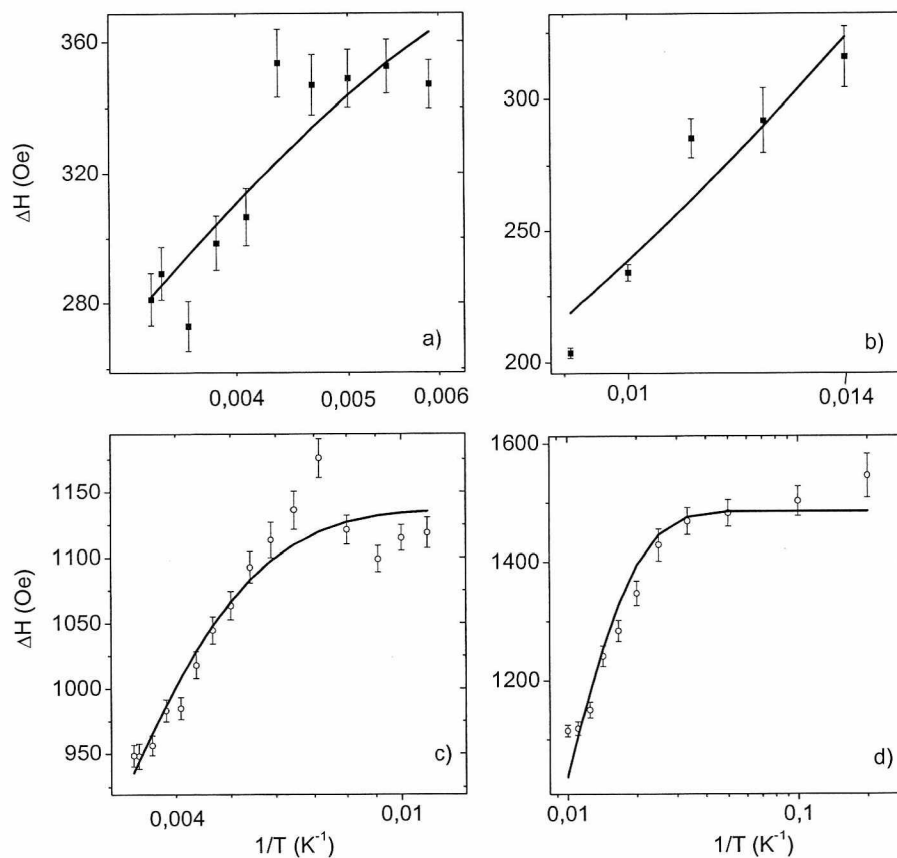


Figura 4.42. Variação da largura de linha com o inverso da temperatura das componentes a) e b) 1L e c) e d) 2G. A linha sólida é o ajuste com a equação (2.40).

Tabela 4.16. Parâmetros obtidos do ajuste da variação de ΔH_{PP} com o inverso da temperatura para as componentes 2G e 1L segundo a equação (2.40).

	Faixa (K)	ΔH_0 (Oe)	$\Delta E/2k_B$ (K)	V (10^{-19} cm ³)	D (nm)
Componente 1L	70 - 110	600 ± 62	41 ± 28	$0,6 \pm 0,3$	$4,8 \pm 0,5$
Componente 1L	170 - 300	400 ± 25	262 ± 35	$4,2 \pm 0,3$	$9,3 \pm 0,5$
Componente 2G	5 - 100	1485 ± 19	86 ± 4	$1,4 \pm 0,2$	$6,4 \pm 0,4$
Componente 2G	100 - 300	1136 ± 10	345 ± 12	$5,6 \pm 0,5$	$10,1 \pm 0,4$

A constante de anisotropia usada para estimar os volumes foi $K_{ef} = 1,7 \pm 0,4 \times 10^5$ erg/cm³, obtida pela análise anterior (equação (4.2)).

Para determinar a organização das partículas do sistema, foi analisada a relação entre o parâmetro $\delta H_R = H_0 - H_R$ e a largura de linha elevada a uma potência n , como proposto por Nagata et al [118]. A Figura 4.43 mostra a variação do logaritmo de δH_R em função do logaritmo de ΔH_{PP} .

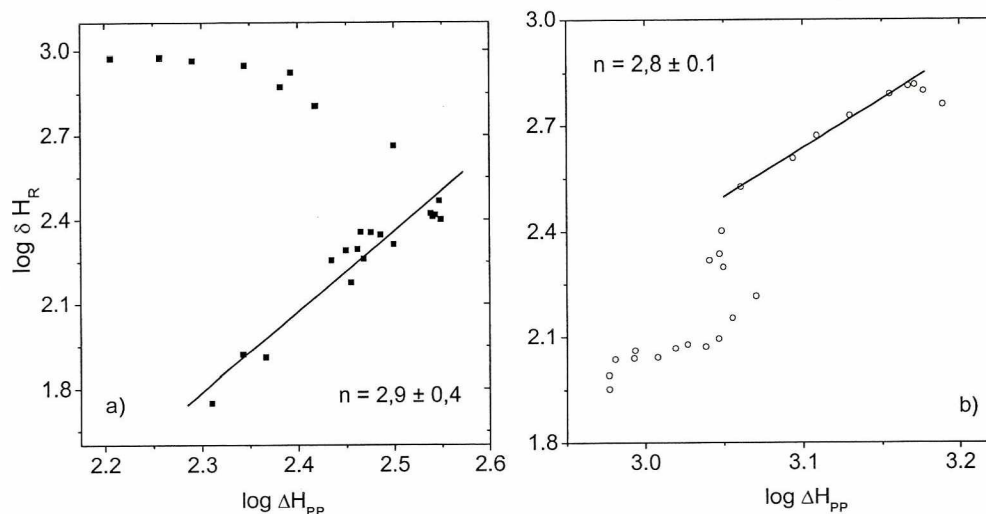


Figura 4.43. Logaritmo de δH_R em função do logaritmo da largura ΔH_{PP} para as componentes a) 1L e b) 2G. A linha sólida representa o ajuste obtido na faixa de temperatura considerada, com inclinação n .

Observa-se na Figura 4.43 que a esperada relação linear só se verifica numa faixa de temperatura. Para a componente 1L o ajuste foi feito na região de 90 a 300 K, e para a componente 2G o ajuste foi feito entre 30 e 80 K, sendo a potência do ajuste de $2,9 \pm 0,4$ e $2,8 \pm$

0,1 respectivamente. O expoente indica, segundo o modelo, que as partículas estão randômicamente orientadas na faixa de temperatura do ajuste ($n = 3$).

4.2.8 Área dos espectros da antena.

A comparação entre a soma das áreas das componentes do ajuste 1G, 2G e 1L e a área total obtida por integração numérica em função da temperatura é mostrada na Figura 4.44.

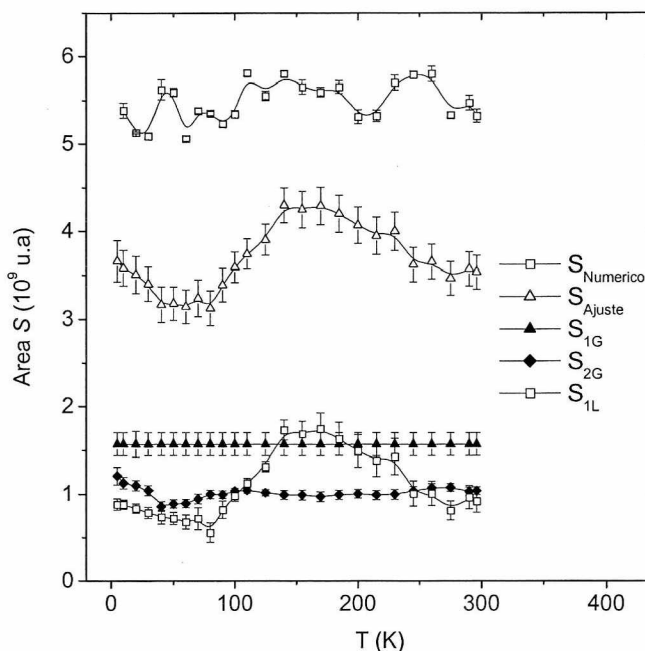


Figura 4.44. Comparação entre as áreas obtidas através da soma das áreas das componentes 1G, 2G e 1L e a área obtida através da integração numérica.

O valor da área obtida por integração numérica é maior daquela obtida pela soma das áreas das componentes ajustadas. Uma das razões para esta diferença pode ser, como se observo para a área das outras partes da abelha, que o programa de integração numérica depende da faixa de campo escolhida para fazer a correção de linha de base. Por outro lado, mesmo o ajuste do espectro experimental com as curvas gaussianas e lorentziana não simula perfeitamente o espectro experimental e a contribuição da área da componente 1G, que é aquela que se estende a valores menores de zero é fixa, e, portanto não pode ser completamente avaliada.

Capítulo 5: Discussão e Conclusão

A reprodutibilidade de medidas em sistemas biológicos é baixa, em particular, no caso estudado de abelhas *S. quadripunctata* de que trata este trabalho. Diferenças de indivíduos na mesma coleta dentro da mesma casta, variação sazonal e localidade do ninho contribuem para este efeito. Adiciona-se a estas, dificuldades vindas do envelhecimento, da conservação e da preparação das amostras bem como as específicas, vindas das técnicas de medidas, como centragem da amostra no magnetômetro e na cavidade ressonante e, controle do tempo entre as medidas.

Neste trabalho, as amostras das partes do corpo foram constituídas cada uma delas, de quatro partes vindas de quatro abelhas, para aumentar o relação sinal ruído e ter uma média permitida pelos porta-amostras.

As duas técnicas utilizadas têm características diferentes. A RFM é insensível à contribuição diamagnética enquanto que o espectro é a soma dos sinais ferromagnético e paramagnético, que se distinguem pela dependência com a temperatura. Medidas com o magnetômetro SQUID têm contribuições ferro, para e diamagnéticas, onde as últimas duas podem ser subtraídas numericamente. A sensibilidade destas técnicas com respeito aos materiais ferro e paramagnético, observada tanto em amostras biológicas [147] como em geológicas, é diferente. A técnica de RFM é da ordem de $10^2 - 10^5$ mais sensível do que o SQUID [148]. Isto é evidente nos dados das antenas, onde são observados pelo menos três distribuições de partículas nas antenas através da técnica de RFM enquanto que nas medidas magnéticas, todos os dados e modelos aplicados supõem um só sistema de partículas, pois as histereses obtidas não podem ser decompostas em subsistemas.

5.1. Comparação entre os resultados de magnetometria SQUID e de RFM

Apesar da diferença de sensibilidade, os métodos combinados proporcionam uma estimativa das frações de material, do número de sistemas presentes na amostra e do volume/diâmetro magnético das partículas que compõem as partes do corpo.

Medidas das partes do corpo foram feitas e observada a distribuição e contribuição de material magnético em cada parte. Caracterizou-se o material magnético encontrado através de medidas de variação térmica e de variação angular, quando possível. Observou-se que as antenas apresentam a maior concentração de material magnético.

A variação térmica das áreas dos espectros de RFM e a magnetização de saturação J_S das antenas são comparadas (Figura 5.1). No caso dos valores da área, eles foram obtidos através da integração numérica $S_{Numérico}$. Os valores de J_S e $S_{Numérico}$ foram normalizados aos valores máximos de cada parâmetro (o valor de J_S em 5K não foi utilizado para a normalização já que é afetado pela não saturação da histerese). Só para as antenas é mostrado também a área obtida através da soma das áreas ajustadas das curvas gaussianas e lorentzianas S_{Ajuste} .

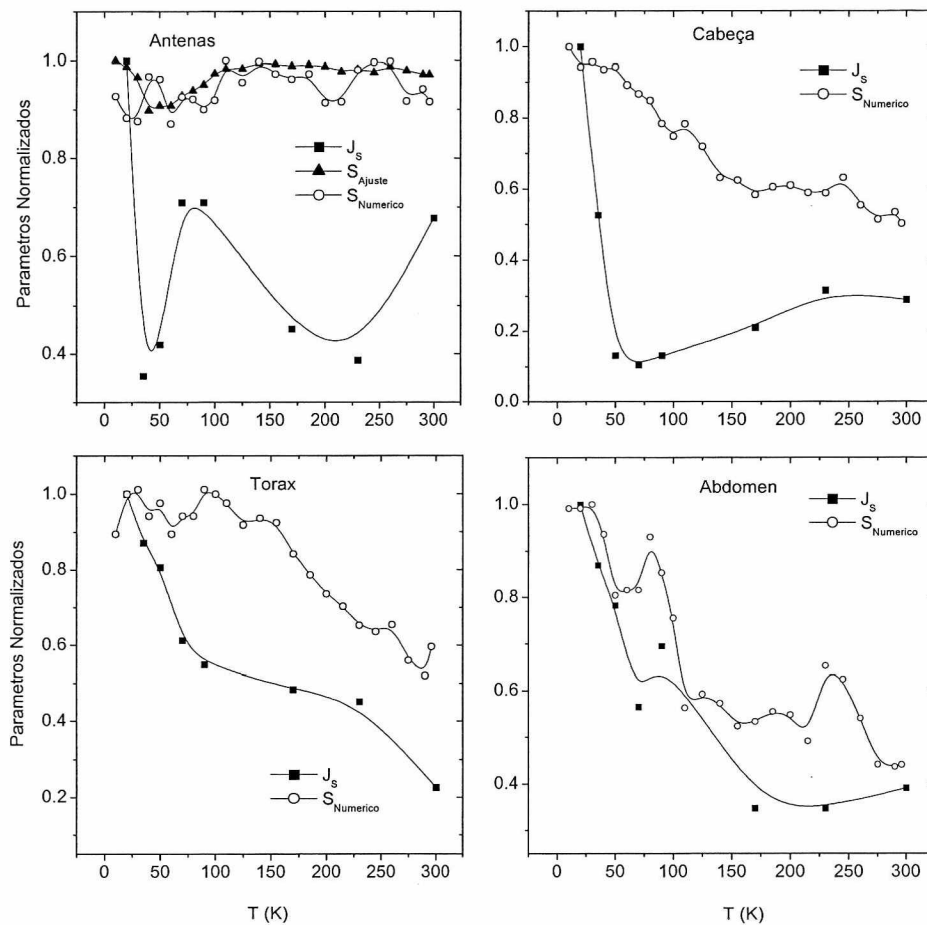


Figura 5.1. Variação térmica da área dos espectros de RFM e da magnetização de saturação das partes da abelha, normalizados aos seus valores mais altos. As linhas cheias são guias para os olhos.

Existe uma correlação entre as áreas dos espectros das antenas obtidas pelos parâmetros do ajuste de componentes e aqueles obtidos numericamente, o que fica mais evidente quando os valores são normalizados. Observa-se também que a relação $S_{Numérico}/J_S$ depende da temperatura para todas as partes, mas que a tendência de aumento a baixas temperaturas é seguida por ambos parâmetros. Em cupins *N. opacus*, submetidos a uma dieta de celulose, observou-se que J_S é proporcional a $S_{Numérico}$ em função dos dias de dieta mas que esta mesma razão também depende da temperatura, mesmo quando os espectros de RFM não apresentam componente em campo alto [146].

Das medidas de congelamento sem campo e com campo com duas abelhas inteiras, foram identificadas temperaturas de bloqueio que correspondem a pelo menos seis tamanhos de partículas distribuídas pelo corpo da abelha mas que não podem ser atribuídas a uma parte do corpo em particular. Temperaturas de bloqueio também foram encontradas do ajuste da variação térmica de H_C e sugeridas a partir da variação térmica de J_R . Estas temperaturas de bloqueio são comparadas com as obtidas por RFM na Tabela 5.1.

Entre as três componentes que compõem o espectro das antenas, uma a campo baixo (1G) e duas a campo alto (2G e 1L), os parâmetros da componente 1G permanecem constantes e esta é considerada bloqueada para toda a faixa de temperatura enquanto que as outras duas componentes apresentam temperaturas de bloqueio.

Tabela 5.1. Temperaturas de bloqueio obtidas através da variação térmica de H_C , da curva de ZFC/FC da abelha inteira e através do campo de ressonância H_R dos espectros de RFM das antenas e abdômen.

Amostra	$T_B - \text{Ajuste } H_C$	$T_B - \text{RFM}$	$T_B - (\text{ZFC/FC})$
Antena	477 ± 82		5 ± 2
Comp 1L		170 ± 15	17 ± 4
Comp 2G		175 ± 15	57 ± 6
Comp 1G		> 300	
Tórax	629 ± 160		102 ± 4
Abdomen	455 ± 144	125 ± 15	151 ± 6
			227 ± 5

Para uma determinada partícula de volume V , a temperatura de bloqueio medida por ambas técnicas não é a mesma, pois depende do tempo de medida. A relação entre elas, usando o fator de frequência $f_0 = 5,4 \pm 10^9$ Hz [110], é $T_{B(RFM)} = 8 T_{B(SQUID)}$. Os valores de T_B de RFM estão em bom acordo com o $T_B = 17 \pm 4$ obtido pela ZFC/FC. No entanto, os valores de T_B obtidos do ajuste com a equação (2.16) para a variação térmica de H_C são maiores que os estimados por ZFC/FC, embora o tempo de medida seja o mesmo, o que indica que esta equação não ajusta apropriadamente os valores de H_C do sistema de partículas presentes na abelha ou que uma mistura de partículas está presente na amostra como discutido na Seção 4.1.6.

A Tabela 5.2 mostra os diâmetros obtidos por ambas técnicas, com os diferentes modelos e aproximações considerados no Capítulo 4.

Os diâmetros desta tabela estão distribuídos numa faixa muito larga de valores. Os valores obtidos pela RFM são, em geral, menores que os do SQUID. Como o sistema estudado não é conhecido, torna-se difícil uma avaliação da adequação dos diferentes modelos e ajustes utilizados. As limitações de cada um deles já foram discutidas no capítulo anterior.

Quando os valores do campo coercivo H_C das antenas são comparados aos valores encontrados em sistemas de partículas de magnetita estudado por Özdemir et al [127] (Seção 4.1.6), o comportamento e os valores são semelhantes a partículas com diâmetros de ~ 100 nm. Já quando são comparados os valores de J_R/J_S (Seção 4.1.7), estes estão na região com tamanhos menores de 100 nm. Entretanto, as medidas de RFM mostram pelo menos três sistemas de partículas com diâmetros entre 4,8 – 12,6 nm para as componentes de campo alto. Concluindo, segundo as aproximações feitas, encontram-se partículas com diâmetros < 100 nm nas antenas, concordando qualitativamente com a região monodomínio (SD) no diagrama de Tauxe [91] e com o sistema de partículas de magnetita estudado por Goya et al [94] para valores de J_R/J_S e H_C , a temperatura ambiente.

Tabela 5.2. Diâmetro das partículas (nm) nas partes da abelha comparando os diversos métodos e modelos para a variação térmica dos parâmetros magnéticos e de RFM.

Amostra	FMR						SQUID					
	$D(H_R)$ [115]	$D(\Delta H_{pp})$ [113]	$D(T_{min})$ [111]	$D(H_R)$ [139]	$D(T_C)$ [117]	$D(H_C)$ [82]	$D(H_C)$ [127]	$D(J_R/J_S)$ [127]	$D(H_C)$ [94]	Domínio [91]	$D(T_B)$ [110]	
Antena						29 ± 4 (70 - 300 K)	100 nm	< 100 nm	40 ± 5 (300 K)	SD (F - V)	$6,3 \pm 0,4$ ($T_B = 5 \pm 1$)	
Comp 1L		$4,8 \pm 0,3$ (70 - 100 K)	3 ± 1 ($T_{min} = 110$ K)	$5,4 \pm 0,1$ ($T_B = 170 \pm 15$ K)							$9,5 \pm 1,2$ ($T_B = 17 \pm 4$)	
		$9,3 \pm 0,5$ (170 - 300K)									$14,1 \pm 1,8$ ($T_B = 57 \pm 6$)	
Comp 2G		$6,4 \pm 0,4$ (5 - 100K)	2 ± 1 ($T_{min} = 100$ K)	$5,3 \pm 0,1$ ($T_B = 175 \pm 15$ K)	$4,4 - 5,5$ ($T_C = 178 \pm 12$)						$17,2 \pm 1,6$ ($T_B = 102 \pm 4$)	
		$10,1 \pm 0,4$ (100 - 300K)									$20,0 \pm 2,0$ ($T_B = 151 \pm 6$)	
Cabeça							> 220 nm	> 220 nm	10 ± 5 (300 K)	SD (F)	$22,5 \pm 3,5$ ($T_B = 227 \pm 5$)	
Tórax						32 ± 5 (90 - 300K)	> 220 nm	> 220 nm	44 ± 5 (300K)	SD (V)		
Abdômen				$4,6 \pm 0,1$ ($T_B = 125 \pm 15$)		26 ± 2 (50 - 230K)	220 nm	> 220 nm	25 ± 5 (300 K)	MD		

Segundo o mesmo sistema de partículas estudado por Özdemir, os valores de H_C e J_R/J_S da cabeça e tórax, indicam um tamanho > 220 nm. Entretanto, baseado no diagrama de Tauxe estes parâmetros situam as partículas na região monodomínio, enquanto as temperaturas de bloqueio obtidas dos ajustes com a equação (2.16), junto com o valor de H_C do sistema de Goya, indicam diâmetros entre 10 – 44 nm.

Apesar dos dados preliminares a temperatura ambiente [36], em que os diâmetros das partículas presentes no abdômen segundo os valores de H_C e J_R/J_S , quando comparados aos valores de Özdemir dão um valor de ~ 220 nm, concordando com o valor de H_C no diagrama de Tauxe, os dados obtidos por RFM e a comparação com outros sistemas de partículas revelam a presença de partículas menores, com diâmetros entre 4,6 – 25 nm.

Esta diferença de tamanhos pode ser entendida pelo comportamento de H_C com o tamanho da partícula (Figura 5.2), tal que partículas monodomínio ou superparamagnética podem ter o mesmo valor de H_C que uma partícula multidomínio [73, 149].

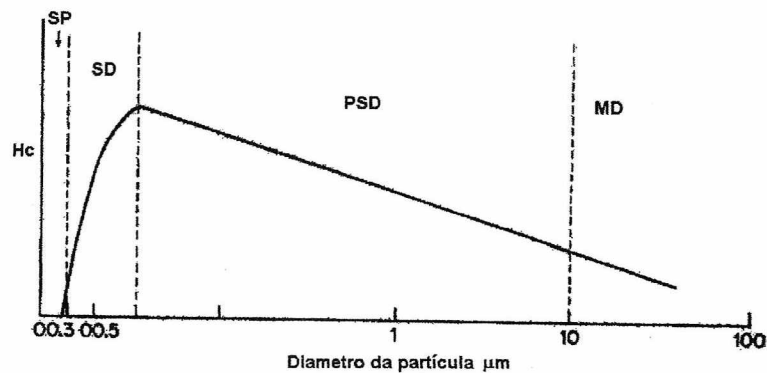


Figura 5.2. Ilustração qualitativa do comportamento do campo coercivo em função do diâmetro das partículas em sistemas granulares [73,149].

Os sistemas de partículas de magnetita estudados por Goya e Ozdemir, nos quais baseiam-se as comparações com as partículas na abelha, apresentam um comportamento similar ao da Figura 5.2 quando os valores dos diâmetros das partículas e os campos coercivos são comparados a temperatura ambiente (Figura 5.3), o que implica que não só o tamanho como também o método de preparação das partículas influi nas propriedades do sistema. Este fator mostra a complexidade

de preparação das partículas influi nas propriedades do sistema. Este fator mostra a complexidade de determinar as características das partículas biomineralizadas, das quais não se conhece a composição.

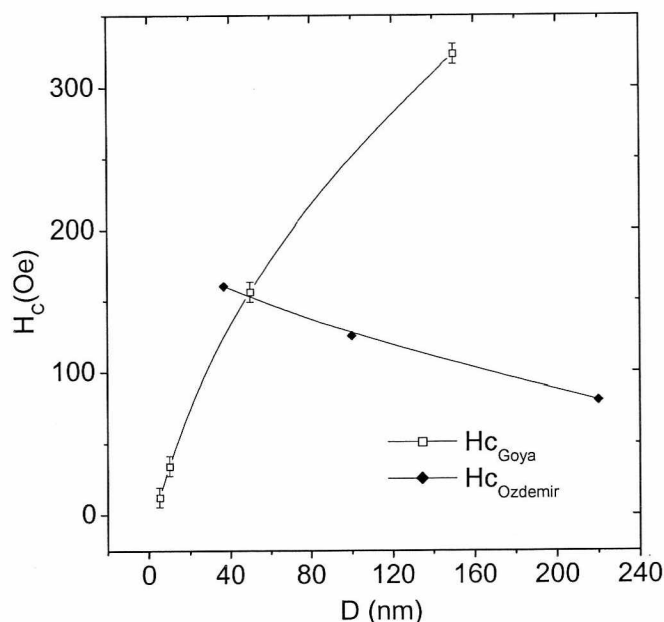


Figura 5.3. Relação entre o diâmetro e campo coercivo a temperatura ambiente do sistema de nanopartículas de magnetita estudados por Goya et al [94] e Özdemir et al [127].

Portanto, não podemos concluir neste trabalho sobre as regiões de domínio das partículas presentes em todas as partes, nem descartar a possibilidade da presença de mais de uma distribuição de partículas. A técnica de RFM parece ser mais sensível a partículas menores e não foi possível pelas curvas de histerese discriminar contribuições de partículas de diferentes tamanhos [89].

Na Tabela 5.3 são mostrados alguns parâmetros magnéticos da abelha *Apis mellifera* [150] e comparados aos da abelha *S. quadripunctata*, obtidos a temperatura ambiente e normalizados a um indivíduo e uma parte.

Tabela 5.3. Parâmetros magnéticos das abelhas *A. mellifera* e *S. quadripunctata* a temperatura ambiente.

	<i>S. quadripunctata</i>	<i>A. mellifera</i>	<i>S. quadripunctata</i> Abdômen	<i>A. mellifera</i> Abdômen
J_S (10^{-6} emu)	$3,3 \pm 0,4$	39 ± 4	$0,9 \pm 0,5$	2,5
H_C (Oe)	43 ± 15	93 ± 10	90 ± 20	44
J_R (10^{-7} emu)	$2,0 \pm 0,8$	46 ± 5	$0,8 \pm 0,4$	2,4
χ_{ap} (10^{-9} emu/Oe)	$-4,2 \pm 0,5$	----	$-1,6 \pm 0,2$	----
J_R/J_S	$0,06 \pm 0,03$	$0,11 \pm 0,03$	$0,09 \pm 0,03$	0,09

Considerando os valores de J_S , o material magnético na *S. quadripunctata* é aproximadamente dez vezes menor que na *A. mellifera*, e, quanto ao abdômen é aproximadamente três vezes. Comparando o tamanho das abelhas forrageiras, a *A. mellifera* tem 12 mm de comprimento enquanto que a *S. quadripunctata* perto de 6 mm, mantendo a mesma razão nos respectivos abdomens. As propriedades magnéticas do material destas duas espécies de abelhas se distinguem pelo campo coercivo.

A fração de material magnético presente no abdômen da abelha *S. quadripunctata* (19%) é maior que na *A. mellifera* (6%). Considerando as diferenças de material magnético entre indivíduos da mesma espécie, esta fração de J_S (30 %), calculada com base nos valores de J_S das abelhas de controle, evidencia ainda mais as diferenças entre estas abelhas. O tamanho estimado das partículas nos abdomens da *S. quadripunctata* pela técnica de RFM está de acordo com os 13 nm no caso da *A. mellifera* estimado através da mesma técnica [32].

O tamanho das partículas no abdômen de outra abelha sem ferrão *S. postica* [30] está entre 40-160 nm. Porém, mais recentemente, grânulos de tipo ferritina foram observados como partículas electro-densas em abdomens de rainha desta espécie, medindo ao redor de 2.1 ± 0.5 nm [31]. Também, as medidas magnéticas da *S. quadripunctata* a 5 K sugerem a presença de ferritina em todas as partes do corpo, como observado pela não saturação das histereses, efeito também observado em histereses de ferritina de baço de cavalo e de ser humano [39,99]. Este efeito não é evidente nas medidas de RFM nesta mesma temperatura.

As frações de material magnético em cada parte do corpo da abelha *S. quadripunctata*, obtidas a partir dos valores de J_S das curvas de histerese e das áreas S dos espectros de RFM a temperatura ambiente, revelam uma fração maior de material magnético nas antenas destas abelhas. É interessante notar que a formiga *Pachycondyla marginata* apresenta um resultado similar, com 42 ± 3 % do material magnético nas antenas [35] (Tabela 5.4), e que seu comportamento migratório foi relacionado ao campo geomagnético [48].

Tabela 5.4. Comparação percentual de material magnético das partes da abelha *S. quadripunctata* e *P. marginata* a temperatura ambiente a partir das medidas de magnetometria e espectros de RFM.

	Antenas	Cabeça	Tórax	Abdômen
$J_S (S.q.) (10^{-6} \text{ emu})$	$2,1 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,3$	$0,7 \pm 0,3$	$0,9 \pm 0,5$
Magnético $(S.q.)$ (%)	44 ± 4	23 ± 3	15 ± 2	19 ± 4
$S (S.q.) (10^8 \text{ u.a.})$	$5,0 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$
RFM $(S.q.)$ (%)	47 ± 3	20 ± 1	16 ± 1	16 ± 1
$J_S (P.m.) (10^{-5} \text{ emu})$	$5,4 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,3$
Magnético $(P.m.)$ (%)	42 ± 3	24 ± 3	19 ± 3	15 ± 3

Partículas com diâmetros na faixa da região monodomínio e superparamagnética foram observados em bactérias e em diversos organismos [2], de forma similar, partículas magnéticas nesta mesma faixa de tamanho foram observadas através de microscopia eletrônica no bico de pombos correio [98] formando aglomerados de partículas, bem como em formigas *Solenopsis substituta* [34] através da técnica de RFM.

Através da comparação entre medidas de magnetometria e RFM com cupins *Neocapritermes opacus*, orientados paralela e perpendicularmente ao campo aplicado, observou-se que o material magnético está ordenado ao longo do eixo perpendicular do corpo [135]. Medidas com orientação perpendicular ao campo não foram feitas no caso da abelha *S. quadripunctata*. No entanto, analisando as áreas dos espectros de RFM das antenas com variação angular a temperatura ambiente, foi verificada uma estrutura espacial ordenada com uma periodicidade de 180° . A periodicidade da área está relacionada à periodicidade do fator-g (localizado no pico do espectro de absorção) da componente a campo baixo, sendo que um

mínimo do fator-g corresponde a um máximo da área e vice-versa. O desdobramento de uma componente e sua periodicidade de 90° assim como os máximos no espectro de absorção em campo alto, sugeriram a existência de mais uma componente, o que foi confirmado através dos espectros a baixas temperaturas e através das simulações com curvas gaussianas e lorentzianas.

Nas outras partes do corpo, devido à menor intensidade dos espectros, não foram feitas medidas de variação angular e, no caso do magnetômetro SQUID, à forma de medição das amostras não permitiu medidas com variação angular o que exigiria a confecção de um porta-amostra e sistema de rotação [151].

Apesar deste estudo não conseguir identificar a composição das partículas magnéticas, foi considerada a hipótese de ser magnetita o material magnético, caracterizado pela transição de Verwey. O decréscimo da intensidade pico a pico I_{PP} da componente CA entre 100 e 90 K nos espectros de RFM das antenas (Figura 4.27), sugere uma transição de Verwey, como foi observado para um sistema de nanopartículas sintéticas de magnetita de ~ 45 nm de diâmetro, a 120 K [153]. O efeito desta mudança de intensidade se reflete na variação térmica das larguras de linha ΔH_{PP} das componentes do espectro de RFM que apresenta um mínimo entre 90 – 110 K (Figura 4.36). Uma transição também foi observada através das medidas de magnetometria no par de antenas pelo decréscimo do valor de H_C e J_R em torno de 50 – 70 K (Seção 4.1.5, 4.1.6), Esta, foi relacionada a uma mudança de domínio magnético ou a presença de uma população de partículas superparamagnéticas que influi no decréscimo de H_C . O efeito de deslocamento entre regiões de temperatura em que a transição é observada, também pode estar relacionado à diferença do tipo de material comparado (biogênico e sintético), como reportado em estudos por RFM de abdomens de *A. mellifera* [32], e a fatores como impurezas dentro do material biológico [154,155] ou ainda a espessura das de partículas [156].

Uma outra característica da magnetita é a sua constante de anisotropia, que foi estimada pelo modelo de Morais et al [115] para o campo de ressonância H_R de um sistema de partículas de magnetita sintetizadas em uma matriz copolímera mesoporosa. Obteve-se uma constante de anisotropia efetiva $K_{ef} = 1,7 \pm 0,4 \times 10^5$ erg/cm³ entre 110 e 185 K para a componente 2G das antenas que inclui a anisotropia devida ao volume $K_B = 0,8 \pm 0,2 \times 10^5$ erg/cm³ e a anisotropia

devida à superfície $K_S = 0,9 \pm 0,2 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$. K_{ef} também foi estimado usando a equação de Kneller da variação térmica de H_C para potências de $k = 0,5$ e $k = 0,77$ (equação 2.16). Em todas as faixas de temperatura em que o ajuste de H_C foi considerado, foram obtidos valores de K_{ef} entre $0,12 - 0,40 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$. Só o valor obtido com $k = 0,5$ entre $70 - 300\text{K}$ para as antenas: $K_{ef} = 1,5 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$, é comparável ao valor obtido por RFM e está em bom acordo com o valor para magnetita maciça.

5.2. Conclusões e Sugestões

Através da análise dos dados obtidos das técnicas de magnetometria SQUID e Ressonância Ferromagnética RFM, concluiu-se a presença de partículas magnéticas na faixa da região monodomínio nas antenas, com diâmetros $< 100 \text{ nm}$. Na cabeça, tórax e abdômen, os dados comparados e ajustados por diferentes modelos, apontam para partículas na região de multidomínio, com diâmetros maiores a 200 nm , ou para partículas na região de monodomínio, com diâmetros entre $4,6 - 32 \text{ nm}$.

Uma especial atenção deve ser dada à contribuição do material ingerido no tórax e no abdômen, que pode não ser biomineralizado e poderia ser a causa das diferenças no tamanho das partículas nestas partes em relação às da antena. Por outro lado, a contribuição vinda da cabeça e das antenas deve ser resultado de um processo de biomineralização, que de um ponto de vista evolucionário, pode produzir partículas com um tamanho e forma específicos, para um resultado mais eficiente de detecção de campo geomagnético.

Até onde se sabe, este é o primeiro estudo de material magnético nas partes do corpo da abelha *S. quadripunctata*, além do feito na abelha *A. mellifera*, a espécie mais estudada entre os insetos sociais e, de estudos de microscopia eletrônica em abdomens da abelha *S. postica* [30,31]. Poucos foram os resultados prévios de RFM que apresentaram material ferromagnético e paramagnético em abdomens de *A. mellifera* [32,157], sem medir as outras partes do corpo. Por outro lado, medidas magnéticas da abelha inteira *A. mellifera* [150] e partes [123] e particularmente abdomens [157] tem mostrado a presença de partículas magnéticas superparamagnéticas e de partículas maiores ou agregados nesta parte do corpo.

Até onde se conhece, não têm sido feitas experiências que testem as antenas como possível magnetoreceptor para orientação. Porém tem sido feitas experiências de sensibilidade de baratas e percevejos, com e sem antenas, a campos eletromagnéticos de microondas não uniformes, indicando que estes insetos respondem de forma diferenciada e podem detectar a radiação [158].

Apesar de que uma estrutura ou órgão específico para a magnetorecepção possa existir, as abelhas possuem órgãos sensores, entre os quais as antenas e os olhos, que são os mais complexos. As antenas estão compostas de milhares de “sensillas” que estão conectadas ao sistema nervoso central [65]. Há mais de vinte anos, partículas de magnetita foram encontradas nos abdomens da abelha *A mellifera* e foi sugerida uma função para a orientação magnética [23]. No entanto, a elevada fração e o tamanho das partículas localizadas nas antenas da abelha *S. quadripunctata*, provavelmente biomineralizadas, nos leva a especular ser esta última o órgão magnetosensor.

Estes resultados preliminares devem ser corroborados com mais estudos comportamentais, com maior número de medidas destas amostras e também de técnicas físicas complementares, bem como microscopia eletrônica ou de varredura e controle de outros fatores já mencionados no início deste capítulo, para poderem ser comparadas com outras espécies de abelhas, cujo comportamento de orientação é sabido que é influenciado pelo campo geomagnético.

Referências

- [1] Mann, S., Molecular tectonics in biomineralization and biomimetic materials chemistry, *Nature*, 365, 499-505, 1993.
- [2] Kirschvink J.L. and Hagadorn, J.W., A Grand Unified theory of Biomineralization. in Bäuerlein, E., ed., *The Biomineralization of Nano- and Micro-Structures*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, pp. 139-150, 2000.
- [3] Lowenstam H.A., Minerals formed by microorganisms, *Science* 211 (1981) 1126-1131.
- [4] Lowenstam H. A. e S. Weiner, *On Biomineralization*, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [5] Mann S., Structure, Morphology and Crystal Growth of Bacterial Magnetite in: J. L. Kirschvink, D. S. Jones, B. J. MacFadden (Eds.) *Magnetite Biomineralization and Magnetoreception in Organism: A New Biomagnetism*, Plenum Press, New York, 1985.
- [6] Lowenstam H. A., Magnetite in denticle capping in recent chitons (*Polyplacophora*), *Geological Society of America Bulletin*, 73 (4) (1962) 435-438.
- [7] <http://faculty.clintoncc.suny.edu/faculty/Michael.Gregory>.
- [8] Blakemore R. P., *Science* 190 (1975) 377.
- [9] Frankel R. B., Blakemore R. P., Wolfe R. S., *Science* 203 (1979) 1355.
- [10] <http://www.calpoly.edu/~rfrankel/magbac101.html>
- [11] Torres de Araujo F. F., Pires M. A., Frankel R. B, Bicudo C. E. M., *Biophysics Journal* 50 (1985) 375.
- [12] Schwertmann U., Fitzpatrick R.W., Iron Minerals in Surface Environments, in *Biomineralization: Processes of Iron and Manganese*. H.C.W. Skinner and R.W. Fitzpatrick (Eds.) *Catena Supplement* 21, 1992.
- [13] Nesson M. H., Lowenstam H. A. Biomineralization Processes of the Radula Teeth of Chitons, in: J. L. Kirschvink, D. S. Jones, B. J. MacFadden (Eds.) *Magnetite Biomineralization and Magnetoreception in Organism: A New Biomagnetism*, Plenum Press, New York, 1985.
- [14] Esquivel DMS, Lins de Barros HGP, Farina M, Aragão PHA e Danon J. *Biol. Cell* 47 (1983) 227.
- [15] Farina M, Lins de Barros HGP, Esquivel DMS e Danon J. *Biol. Cell.* 48: 1. (1983)
- [16] Farina M, Esquivel DMS e Lins de Barros HGP. *Nature* 343: 256-258 (1990)
- [17] <http://www.calpoly.edu/~rfrankel/mtbphoto.html>

- [18] Devouard B., Posfai M., Hua X., Bazylnski D.A., Frankel R.B, Buseck P.R., Magnetite from magnetotactic bacteria: size distributions and twinning, *American Mineralogist*, 83 (1998) 1387-1398.
- [19] Kirschvink J.L., *Bioelectromagnetics* 10 (1989) 239.
- [20] Mann S., Sparks N.H.C, Walker M.M., Kirschvink J.L, *Journal of Experimental Biology* 140 (1988) 35.
- [21] Walker M.M., Diebel C.E., Haugh C.V., Pankhurst P.M., Montgomery J.C., Green C.R., *Nature* 390 (1997) 371.
- [22] Fleissner G., Holtkamp-Rotzler E., Hanzlik M., Winklhofer M., Fleissner G., Petersen N., Wiltshko W., Ultrastructural Analysis of a Putative Magnetoreceptor in the Beak of Homing Pigeons, *The Journal of Comparative Neurobiology* 458 (2003) 350-360.
- [23] Gould JL, Kirschvink JL, Deffeyes KS. Bees have magnetic remanence. *Science* 201 (1978) 1026-1028.
- [24] Kuterbach DA, Walcott B. , Iron containing cells in the honey-bee (*Apis mellifera*). I. Adult morphology and physiology. *J Exp Biol* 126 (1986) 375-387.
- [25] Hsu C-Y, Li C-W., Magnetoreception in Honeybees. *Science* 265 (1994) 95-96.
- [26] Hsu C.Y., The processes of Deposition in the Common hornet (*vespa affinis*), *Biol. Cell* 96 (2004) 529-537.
- [27] Walcott B., The cellular localization of Particulate Iron, in: J. L. Kirschvink, D. S. Jones, B. J. MacFadden (Eds.) *Magnetite Biomineralization and Magnetoreception in Organism: A New Biomagnetism*, Plenum Press, New York, 1985.
- [28] Acosta-Avalos, D., E. Wajnberg, P.S. Oliveira, I. Leal, M. Farina, D.M.S. Esquivel, Isolation of Magnetic Nanoparticles from *Pachycondyla marginata* ants, *J. Exp. Biol.* 202 (1999) 2687-2692.
- [29]. Maher B. A, Magnetite Biomineralization in Termites, *Proc. R. Soc. Lond. B* (1998) 2656, 733-737.
- [30] Cunha MAS, Walcott B, Sesso A., Iron-containing cells in the stingless bee *Scaptotrigona postica* Latreille (*Hymenoptera, Apidae*). Morphology and ultrastructure. In: Eder J, Rembold H, eds. *Chemistry and Biology of social insects*. Munchen: Verlag: 91, 1987.
- [31] Keim CN, Cruz-Landim C, Carneiro FG, Farina M., Ferritin in iron containing granules from the fat body of the honeybees *Apis mellifera* and *Scaptotrigona postica*. *Micron* 33 (2002) 53-59.

- [32] El-Jaick L. J., Acosta-Avalos D., Esquivel D. M. S, Wajnberg E., and Linhares M. P., Electron paramagnetic Resonance study of honeybee *Apis mellifera* abdomens, *Eur Biophys* 29 (2000) 579-586.
- [33] Wajnberg E., Acosta-Avalos D., El-Jaick L. J., Abraçado L. Coelho J. L. A, Bakuzis A. F., Morais P. C. and Esquivel D. M. S., Electron Paramagnetic Resonance Study of the Migratory Ant *Pachycondyla marginata* abdomens *Biophys J* 78 (2000) 1018–1023
- [34] Abraçado L. G., Esquivel D.M.S., Alves O.C., Wajnberg E., Magnetic material in head, thorax, and abdomen of *Solenopsis substituta* ants: A ferromagnetic resonance study. *J. Mag Res.* 175 (2005) 309.
- [35] Wajnberg E, Cernicchiaro G, Esquivel DMS, Antennae: the strongest magnetic part of the migratory ant. *Biometals* 17 (2004) 467-470.
- [36] Lucano M.J., Cernicchiaro G., Wajnberg E., Esquivel D.M.S., Stingless bee Antennae: A Magnetic sensory organ?, *Biometals* (2005) DOI 10.1107/s10534-005-0520-4.
- [37] Kirschvink J.L., Kobayashi A., Woodford B.J., Magnetite biomineralization in the human brain, *Proc. Natl.Acad.Sci.* 89 (1992) 7683-7687.
- [38] Dobson J., Nanoscale biogenic iron oxides and neurodegenerative disease, *FEBS Lett* 496 (2001) 1-5
- [39] Brem F., Hirt A.M., Simon C., Wieser H., Dobson J., (2005) Characterization of iron compounds in tumour tissue from temporal lobe epilepsy patients using low temperature magnetic methods, *Biometals* 18: 191-197.
- [40] Wiltschko R., Wiltschko W., *Magnetic Orientation in Animals*, Springer, Berlin, 1995
- [41] Roonwal M.L., Recent Work in Termite Research in India (1947-57), *Trans Bose Res Inst* 22:77-100.
- [42] Becker G., Magnetfeld-Orientierung Von Dipteren, *Naturwissenschaften* 50:666, 1963
- [43] Lindauer M, Martin H 1968. Die Schwereorientierung der Biene unter dem Einfluss des Erdmagnetfeldes. *Z Vergl Physiol* 60, 219-243.
- [44] Altmann G., Untersuchung zur Magnetotaxis der Honigbiene, *Apis mellifera* L. *Anz Schadlingskd Pflanzenschutz Umweltzschutz* 54:177-179.
- [45] Schiff H., Modulation of spike frequencies by varying the ambient magnetic field and magnetite candidates in bees (*Apis mellifera*). *Comp Biochem Physio.* 100 A (4), (1991) 975-985.

- [46] Schiff H, and Canal G., The magnetic and electric field induced by superparamagnetic magnetite in honeybees. *Biol Cybern* 69 (1993) 7-17.
- [47] Anderson J.B., Vander Meer R.K., Magnetic Orientation in Fire Ants *Solenopsis invicta*, *Naturwissenschaften* 80 (1993) 568-570.
- [48] Acosta-Avalos D., Esquivel D.M.S., Wajnberg E., Lins de Barros H.G.P, Oliveira P. S., Leal I., Seasonal patterns in the orientation system of the migratory ant *Pachycondyla marginata*, *Naturwissenschaften* 88 (2001) 343-346.
- [49] Rosengren R., Fortelius W., Orstreue in foraging ants of the *Formica rufa* groups. Hierarchy of orienting cues and long-term memory. *Insectes Soc.* 33 (1986) 306-337.
- [50] Jander R., Jander U., The light and magnetic compass of the weaver ant, *Oecophylla smaragdina* (Hymenoptera: Formicidae), *Ethology* 104 (1998) 743-758.
- [51] A. Von Middendorff, Die Isepiptesen Russlands, *Mem. Acad. St. Petersburg VI, Ser. Tome.* 8:1-143, 1859.
- [52] Wiltschko W., Merkel F., Orientierung zugunruhiger Rotkehlchen im statischen Magnetfeld. *Verh dt. Zool, Ges.* 59 (1966)362-367.
- [53] Wiltschko W., Wiltschko R., Magnetic Orientation in Birds, *J.Exp. Biol.* 19 (1996) 29-38.
- [54] Kalmijn, A.J. The detection of electric fields from inanimate and animate sources other than electric organs. In *Handbook of Sensory Physiology (Vol. III/3): Electoreceptors and Other Specialized Receptors in Lower Vertebrates* (Fessard, A., ed.), pp. 147–200, Springer-Verlag, 1974.
- [55] Kalmijn, A.J. Theory of electromagnetic orientation: a further analysis. In *International Conference on Comparative Physiology* (Bolis, L. et al., eds), pp. 525–560, Cambridge University Press, 1984
- [56] Schulten, K. et al. A biomagnetic sensory mechanism based on magnetic field modulated coherent electron spin motion. *Z. Phys. Chem. NF111* (1978) 1–5.
- [57] Schulten, K. Magnetic field effects in chemistry and biology. In *Festkörperprobleme (Advances in Solid State Physics) (Vol. 22)* (Treusch, J., ed.), pp. 61–83, Vieweg, 1982
- [58] Ritz, T. et al. , A model for photoreceptor-based magnetoreception in birds. *Biophys. J.* 78, (2000) 707–718.
- [59] Cashmore, A., J. Jarillo, Y-J. Wu, and D. Liu., Cryptochromes: blue light receptors for plants and animals. *Science.* 284 (1999)760 –765.

- [60] Scherbakov, V.P. and Winklhofer, M., The osmotic magnetometer: a new model for magnetite-based magnetoreceptors in animals. *Eur. Biophys. J.* 28 (1999) 380–392.
- [61] Davila A.F., Winklhofer M., Shcherbakov V., Petersen N., Magnetic Pulse Affects a Putative Magnetoreceptor Mechanism, *Biophys J* 89 (2005) 56-63.
- [62] Wiltshcko W, Gesson M, Stapput K, Wiltshcko R., Light Dependent magnetoreception in birds: interaction of at least two different receptors. *Naturwissenschaften* 91 (2004) 130-134.
- [63] Nascimento FS, Barbosa MA, Eizemberg R, Wajnberg E, Esquivel DMS. 2001 Efeitos do campo geomagnético no comportamento de abelhas nativas da Mata Atlântica. Abstract. In: XIX Congresso Brasileiro de Etologia, Juiz de Fora (Br).
- [64] Camargo J.M.F., Stort A.C., *A Abelha, Coleção Cientistas de Amanhã*, Ed. Art-São Paulo, 1973.
- [65] Dade, H. A., *Anatomy and Dissection of the Honeybee*, Cardiff: International Bee Research Association, 1994.
- [66] Glossário Entomológico: <http://insecta.tv>,
- [67] http://www.ib.usp.br/beesp/schwarziana_quadripunctata.htm
- [68] Taura H.M., A Associação de abelhas silvestres de um biótopo urbano de Curitiba (Brasil), com comparações espaços-temporais: abundância relativa, fenologia, diversidade e exploração de recursos. *Acta Biol. Par* (2001), Curitiba, 30 (1,2,3,4): 35-137.
- [69] Guimarães A.P., *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*, 1998, John Wiley & Sons.
- [70] Weiss P., *J. Phys* 6 (1907) 667.
- [71] Walz F. The Verwey transition—a topical review *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) R285–R340
- [72] L. Néel, *Ann. Geophys.*, 5 (1949) 99.
- [73] Banerjee S. K., Moskowitz B .M., Ferrimagnetic Properties of Magnetite, in: J. L. Kirschvink, D. S. Jones, B. J. MacFadden (Eds.) *Magnetite Biomineralization and Magnetoreception in Organism: A New Biomagnetism*, Plenum Press, New York, 1985.
- [74] Verwey E J W *Nature* 144 (1939) 327
- [75] Belov K.P., Electronic Processes in magnetite (or Enigmas of magnetite) *Usp Fiz Nauk* 163 (1993) 53-66.
- [76] Tauxe L., *Lectures in Paleomagnetism*, <http://earthref.org/MAGIC/books/Tauxe/2005/>
- [77] MPMS-XL5, Reference Manual, Quantum Design (San Diego, CA), 1996

- [78] Feynman, R., Leighton, R., Sands, M., *Lectures On Physics, Volume III : Quantum Mechanics*, Addison-Wesley Publishing Company, 1965.
- [79] Fuller M., Goree W.S., Goodman W.L., An introduction to the Use of SQUID magnetometers in biomagnetism in: J. L. Kirschvink, D. S. Jones, B. J. MacFadden (Eds.) *Magnetite Biomineralization and Magnetoreception in Organism: A New Biomagnetism*, Plenum Press, New York, 1985.
- [80] Van Duzer, T., Turner, C. W., *Principles of Superconductive Devices and Circuits*, Elsevier North Holland, Inc., New York, 1981.
- [81] Jiles D., *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, Chapman & Hall, 1991.
- [82] Kneller E.F., Luborsky F.E, Particle Size Dependence of Coercivity and Remanence of Single Domain Particles, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 656.
- [83] Chikazumi S., *Physics of Magnetism*, New York: Wiley., 1964
- [84] Kumar D., High Coercivity and Superparamagnetic behavior of nanocrystalline iron particles in alumina matrix, *J. Magn. Mag. Mater.* 232 (2001) 161.
- [85] Bean C. P. and Livingston J. D., Superparamagnetism, *J. Appl. Phys.* 30 (1959) 120S.
- [86] Pfeiffer H., Schuppel W., *Phys. Status Solidi A* 119 (1990) 259.
- [87] Pfeiffer H., Relaxation Behaviour of Magnetic Particle Assemblies due to Thermal Fluctuations, *Phys. Status Solidi A* 120120 (1990) 223-245.
- [88] Batlle X., Garcia del Muro M., Tejada J., Pfeiffer H., Gornert P., Sinn E., Magnetic study of M type doped barium ferrite nanocrystalline Powders, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 3333.
- [89] Roberts A.P., Cui Y., Verosub K.L., Wasp-Waisted hysteresis loops: Mineral Magnetic characteristics and Discrimination of components in mixed magnetic systems, *Journal of Geophysical Research* 100, No B9 (1995), 17909-17924
- [90] Day, R., M. D. Fuller, and V. A. Schmidt, Hysteresis properties of titanomagnetites: Grain size and composition dependence, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 13 (1977) 260–266.
- [91] Tauxe, L., H. N. Bertram, and C. Seberino, Physical interpretation of hysteresis loops: Micromagnetic modeling of fine particle magnetite, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 3 (2002) 1055.
- [92] Hansen M.F., Morup S., Estimation of Blocking temperatures from ZFC/FC curves, *J Mag Mag Mat* 203 (1999) 214-216.
- [93] Papusoi Jr C., The particle interaction effects in the field-cooled and zero-field-cooled magnetization processes, *J Mag Mag Mat* 195 (1999) 708-732.

- [94] Goya G. F., Berquo T.S. and Fonseca F. C., Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles, *J Appl Phys* 94 (2003) 3520-3528.
- [95] El-Hilo M., O'Grady K., Components of magnetization of a Fine Particle System, *IEEE Trans Mag* 26 (6), (1990) 1807-1809.
- [96] Blanco-Mantecon M., O'Grady K., Grain Size distributions in fine particle iron oxide nanoparticles, *J Mag Mag Mat* 203 (1999) 50-53.
- [97] Granqvist C.G., Buhrman R.H., *J. Appl. Phys.* 47 (5) (1976) 2200.
- [98] Hanzlik M., Heunemann C., Holtkamp-Rotzler E., Winklhofer M., Petersen N., Fleissner G., Superparamagnetic Magnetite in the Upper Beak Tissue of Homing Pigeons, *Biometals* 13 (2000) 325-331.
- [99] Malkhlouf S., Parker F.T., Berkowitz A. E., Magnetic hysteresis anomalies in Ferritin, *Phys Rev B* 55 (1997), 14717—14720.
- [100] Dubiel S.M., Zablotna-Rypien B., Mackey J.B., Williams J.M., Magnetic properties of human liver and brain ferritin, *Eur Biophys J* 28 (1999) 263–267.
- [101] Gilles C., Bonville P., Rakoto H., Broto J.M., Wong K.K.W., Mann S., Magnetic hysteresis and superantiferromagnetism in ferritin nanoparticles, *J Mag Mag Mat* 241 (2002) 430–440.
- [102] Wajnberg E., El-Jaick L., Lindares M.P., Esquivel D.M.S., Ferromagnetic Resonance of Horse Spleen Ferritin: Core Blocking and Surface Ordering Temperatures, *J Mag Res* 153 (2001) 69-74.
- [103] Zavoisky, E., 1945, *J. Phys. U.S.S.R.*, 9, 211
- [104] Poole, C. P., *Electron Spin Resonance*, John Wiley & Sons, Inc., 1983.
- [105] Weil, A. W., Bolton, J. R., Wertz, J. E., *Electron Paramagnetic Resonance*, John Wiley & Sons, Inc., 1994.
- [106] Kittel C. *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, 1996.
- [107] Cullity B.D., *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publishing Co., Reading, Massachusetts, 1972.
- [108] L. Néel, *Ann. Geophys.*, 5 (1949) 99.
- [109] Kneller E., *Proceedings Of the International Conference of Magnetism*, 1964 (Physical Society of London, 1965) 174.
- [110] Dickson D.P.E., Reid N.M.K., Hunt C., Williams H.D., El-Hilo M., O'Grady K., Determination of f_0 for fine magnetic particles, *J Mag Mag Mat* 125 (1993) 345-350.

- [111] Raikher Y.L., Stepanov V.I., The effect of thermal fluctuations on the FMR line shape in dispersed ferromagnets, *Sov Phys JEPT* 75 (4), October 1992.
- [112] Raikher Y. L., Stepanov V.I, Ferromagnetic Resonance in a Suspension of single domain particles *Phys Rev B* 50 (1994) 6250
- [113] Morais, P. C., M. C. F. L. Lara, and K. Skeff Neto. Electron spin resonance in superparamagnetic particles dispersed in a non-magnetic matrix. *Philos. Mag. Lett.* 55 (1987) 181–183.
- [114] Van Vleck J.H., *Phys Rev* 74 (1948) 1168.
- [115] Morais P. C., Lima E. C. D., Rabelo D., Reis A. C., and Pelegrini F., Magnetic Resonance of Magnetite Nanoparticles Dispersed in Mesoporous Copolymer Matrix, *IEEE Trans Mag* 36 (5) (2000), 3038
- [116] Morais P. C., Santos J.G., Neto K. S., Pelegrini F., De Cuyper M., Magnetic resonance of magnetic fluid and magnetoliposome preparations, *J Mag Mag Mat*, 293 (2005)526.
- [117] Hagiwara M., Nagata K., Magnetic Behaviour of Complex Nature found in an oxide glass system containing deposited magnetite clusters at the superparamagnetic state, *J Mag Mag Mat* 177-181 (1998) 91-92.
- [118] Nagata K., Ishihara A., ESR of Ultrafine Magnetic Particles, *J Mag Mag Mat* 104-107 (1992) 1571-1573.
- [119] Imperatriz-Fonseca V.L., Darakjian P., Flight Activity of *Schwarziana quadripunctata* (Apidea, Meliponinae): influence of environmental factors. Abstract. In: International Behavioral Ecology Congress, Nottingham (UK); 86.
- [120] Fixatives commonly used for Electron Microscopy [http: // www.abdn.ac.uk/ emunit/ fixatives.htm](http://www.abdn.ac.uk/emunit/fixatives.htm)
- [121] Ganeco, L.N; Nakaghi, L.S.O., Mateus, O., Franceschini-Vicentini, I.B, Histology and Scanning Electron Microscopy Techniques for Fish Egg Analyses, *Acta Microscopica*, Volume 12, Supplement B, September 2003, XIX Congress of the Brazilian Society for Microscopy and Microanalysis.
- [122] Zhang X. X., Hernandez J. M., and Tejada J., Magnetic properties, relaxation, and quantum tunneling in CoFe₂O₄ nanoparticles embedded in potassium silicate, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 4101–4106.

- [123] Esquivel DMS, Wajnberg E, Cernicchiaro G, Garcia BE, Acosta-Avalos D. Magnetic material arrangement in *Apis mellifera* abdomens. MRS Symposium Proceedings Series 724 (2002) N7.2.1.
- [124] Wajnberg E., Cernicchiaro G., Acosta-Avalos D., El-Jaick L.J., Induced Remanent magnetization of social insects, *J. Mag Mat Mag* 226-230 (2001) 2040-2041.
- [125] Capurro M. de L., Iughetti P., Ribolla P.E.M., Bianchi A.G. de, *Musca domestica* Hemolymph Ferritin, *Arch Biochem Physiol* 32 (1996) 197-207.
- [126] Nichol H., Law J.H., Winzerling J.J., Iron Metabolism in Insects, *Annu Rev Entomol* 47 (2002) 535-559.
- [127] Ozdemir O, Dunlop DJ, Moskowitz B.M., Changes in remanence, coercivity and domain state at low temperature in magnetite. *Earth Planet Sc Lett* 194 (2002) 343-358.
- [128] Tauxe L., Mullender T.A.T., Pick T., Potbellies, Wasp-waisted, and superparamagnetism in magnetic hysteresis, *J. Geo. Res. Vol. 101, No B1* (1996) 571-583.
- [129] Zhang G. L., Shi-jun Y., High Coercivity Fe nanoparticles produced by coimplantation of Fe and C in Cu, *J. Phys.:Condens. Matter* 9 (1997) 1851.
- [130] Kittel C., Theory of the Structure of Ferromagnetic Domains in Films and Small Particles *Phys. Rev.* 70 (1946) 965.
- [131] Rathenau G. W., Saturation and Magnetization of Hexagonal Iron Oxide Compounds, *Rev. Mod. Phys.* 25 (1953) 297.
- [132] W Luo., Nagel S.R., Rosenbaum T.F., and Rosensweig R.E, Dipole Interactions with Random Anisotropy in a frozen Ferrofluid, *Phys Rev Lett* 67 (1991) 2721-2724.
- [133] Nunes W.C., Folly W.S., Sinnecker J.P., Novak M.A., Temperature Dependence of the Coercive Field in Single-Domain Particle Systems, *Phys Rev B* 70 (2004) 014419.
- [134] Knowles P.F., Marsh D., Rattle H.W.E, *Magnetic resonance of Biomolecules*, Wiley, London, 1976.
- [135] Alves O.C., Wajnberg E., Oliveira J.F. de, and Esquivel D.M.S., Magnetic material arrangement in oriented termites: a magnetic resonance study, *J Mag Res* 168 (2004) 246–251.
- [136] Krebs, A. T., and B. W. Benson.. Electron spin resonance in Formicidae. *Nature.* 207 (1965) 1410–1413.

- [137] Yahiaoui, E. M., R. Berger, Y. Servant, J. Kliava, L. Cugunov, and A. Mednis. Electron paramagnetic resonance of Fe³⁺ ions in borate glass computer simulation. *J. Phys. Condens. Matter.* 6 (1994) 9415–9428.
- [138] Esquivel, D. M. S., D. Acosta-Avalos, L. J. El-Jaick, A. D. M. Cunha, M. G. Malheiros, E. Wajnberg, and M. P. Linhares.. Evidence for magnetic material in the fire ant *Solenopsis* sp. by electron paramagnetic resonance measurements. *Naturwissenschaften.* 86 (1999) 30–32.
- [139] Berger R., Bissey J.C., Kliava J., Daubric H., Estournes C., Temperature dependence of superparamagnetic resonance of iron oxide nanoparticles, *J Mag Mag Mat* 234 (2001) 535–544.
- [140] F. Gazeau, J.C. Bacri, F. Gendron, R. Perzynski, Y. Raikher, V.I. Stepanov, E. Dubois, Magnetic Resonance of ferrite nanoparticles: evidence of surface effects, *J Mag Mag Mat* 186 (1998) 175-187.
- [141] Kokshakov Y.A., Gubin S.P., Kosobudsky I.D., Yutkov Y., Pankratov D.A., Ponomarenko L.A. Mikheev M.G., Beltran M., Khodorkovsky Y. and Tishin A.M., Electron Paramagnetic resonance spectra near spin-glass transition in iron oxide nanoparticles, *Phys Rev B* 63 (2000) 012407.
- [142] Pujada B.R., Sinnecker E.H.C.P., Rossi A.M., Guimarães A.P., Ferromagnetic Resonance studies of cobalt-copper alloys, *Phys Rev B* 64 (2001) 184419.
- [143] Pujada B.R., Sinnecker E.H.C.P., Rossi A.M., Guimarães A.P. FMR evidence of finite-size in CoCu granular alloys, *Phys Rev B* 67 (2003) 024402.
- [144] Schmidbauer E., Keller R., Magnetic properties and rotational hysteresis of Fe₃₀₄ and γ -Fe₂₀₃ particles ~ 250 nm in diameter, *J Mag Mag Mat* 152 (1996) 99-108.
- [145] Takei H., Chiba S., Vacancy Ordering in Epitaxially-Grown Single Crystals of γ -Fe₂₀₃ *J Phys Soc Jpn* 21(1966) 1255-1263.
- [146] Oliveira J.F., Caracterização do material magnético do cupim *Neocapritermes Opacus*: magnetometria SQUID e Ressonância Ferromagnética, Tese de Mestrado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2005.
- [147] Weiss B.P., Kim S.S., Kirschvink J.L., Koppa, R.E., Sankaran M., Kobayashi A., Komeili A., Ferromagnetic resonance and low-temperature magnetic tests for biogenic magnetite, *Earth and Planetary Science Letters* 224 (2004) 73– 89.

- [148] Crook N.P., Hoon S.R., Taylor K.G., Perry C.T., Electron spin resonance as a high sensitivity technique for environmental magnetism: determination of contamination in carbonate sediments, *Geophys J Int* 149 (2002) 328-337.
- [149] Leslie-Pelecky D.L., Rieke R.D., *Magnetic Properties of Nanostructured Materials Chem. Mater.* (1996) 8, 1770-1783.
- [150] Oliveira JF, Cernicchiaro GR, Winklhofer M, Dutra H, Oliveira PS, Esquivel DMS, Wajnberg E., Comparative magnetic measurements in social insects. *J Magn Magn Mater* 289C, (2005) 442-444.
- [151] Wajnberg E., Salvo de Souza L.H., Lins de Barros H.G.P., Esquivel D.M.S., A study of magnetic properties of magnetotactic bacteria, *Biophys J* 50 (1986) 451-455.
- [152] van der Heijden P.A.A., van Opstal M.G., Sw€uste C.H.W., Bloemen P.H.J., J.M. Gaines, W.J.M. Jonge, A ferromagnetic resonance study on ultra-thin Fe₃O₄ layers grown on (0 0 1) MgO, *J. Magn. Magn. Mater.* 182 (1998) 71–80.
- [153] Wang J., Chen Q., Li X., Shi L., Peng Z., Zeng C., Disappearing of the Verwey transition in magnetite. *Chem Phys Lett* 390 (2004) 55–58
- [154] P.A.A. van der Heijden, M.G. van Opstal, C.H.W. Sw€uste, P.H.J. Bloemen, J.M. Gaines, W.J.M. Jonge, A ferromagnetic resonance study on ultra-thin Fe₃O₄ layers grown on (0 0 1)MgO, *J. Magn. Magn. Mater.* 182 (1998) 71–80.
- [155] J. Tang, K. Wang, W. Zhou, Magnetic properties of nanocrystalline Fe₃O₄ films, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 7690–7692.
- [156] V.A.M. Brabers, F. Walz, H. Kronmuller, Impurity effects upon the Verwey transition in magnetite, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 163–166.
- [157] Takagi S. Paramagnetism of honeybees *J Phys Soc Jpn* 64 (11) (1995) 4378-4381
- [158] Ondracek J, Zdarek J, Landa V, Datlov I. Importance of antennae for orientation of insects in a non-uniform microwave electromagnetic field. *Nature* 260 (1976) 522-523.

“Caracterização de material magnético em
abelhas Meliponini Schwarziana
Quadripunctata: Magnetometria SQUID e
Ressonância ferromagnética”

Marcelo Javier Lucano Lucano

Tese apresentada no Centro Brasileiro de
Pesquisas Físicas, fazendo parte da Banca
examinadora os seguintes Professores:

Darci Motta – Presidente

Eliane Wajnberg – Coorientador

Marcelo Kuobel – UNICAMP

Paulo Mascarello Bisch – UFRJ

Alexandre Malta Rossi

Rubem Luis Sommer

Henrique Gomes de Paiva Lins de Barros – Suplente/CBPF

Rio de Janeiro, 07 de março 2006