

Leida Gomes Abraçado

**Material Magnético em Formiga *Solenopsis substituta*: um Estudo por Ressonância
Ferromagnética (RFM)**

Tese de Mestrado

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Rio de Janeiro

Julho de 2003

QUEM MORRE?

Morre lentamente quem não viaja,
quem não lê, quem não ouve música,
quem não encontra graça em si mesmo...

Morre lentamente quem se transforma em
escravo do hábito, repetindo todos os dias os
mesmos trajetos, quem não muda de marca,
não se arrisca a vestir uma nova cor ou não
conversa com quem não conhece...

Morre lentamente quem evita uma paixão,
quem prefere o negro sobre o branco e
os pontos sobre os "is" em detrimento de
um redemoinho de emoções justamente as que
resgatam o brilho dos olhos, sorrisos dos bocejos,
corações aos tropeços e sentimentos.

Morre lentamente quem não vira a mesa
quando está infeliz com o seu trabalho,
quem não arrisca o certo pelo incerto
para ir atrás de um sonho,
quem não se permite pelo menos
uma vez na vida fugir dos conselhos sensatos.

Morre lentamente, quem passa os dias
queixando-se da sua má sorte
ou da chuva incessante.

Morre lentamente, quem abandona um projeto
antes de iniciá-lo, não pergunta sobre um assunto
que desconhece ou não responde quando lhe
indagam sobre algo que sabe.

Evitemos a morte em doses suaves,
recordando sempre que estar vivo exige
um esforço muito maior que o simples fato de respirar.
Somente a perseverança fará com que conquistemos
um estágio esplêndido de felicidade.

Pablo Neruda

Dedicatória

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

Agradecimentos:

- As minhas orientadoras Eliane Wajnberg e Darci M. de Souza Esquivel pela orientação e paciência a mim dedicadas neste trabalho.
- Ao doutor Odivaldo Cambraia Alves pelos ensinamentos e ajuda nas medidas de EPR, mas sobretudo pelo estímulo e companheirismo.
- À bióloga Maria Georgia Malheiros por ensinar a preparação das amostras.
- A curadora de coleção Entomológica do Museu Paraense Emílio Goeldi, Ana Y. Harada, pela identificação das amostras utilizadas nesta tese.
- Aos doutores Elis H.C.P. Sinnecker e Braulio Rafael Pujada Bermúdez pelos ensinamentos teóricos de magnetismo.
- A Anibal Omar Caride, Evaldo Mendonça Fleury Curado, Myriam S. Coutinho, José de Almeida Ricardo, a CFC e a todo apoio e estrutura oferecidos pelo Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.
- Aos amigos em especial: Heloize da Cunha Charret, Luis Alberto Barreto Lavenère-Wanderley, Patrícia Granzotto Antunes, Roberto Eizemberg dos Santos, Leandro Talione Sabagh, Jandira Ferreira de Oliveira, Adriana Machado Costa e Andreia Machado Costa.
- À minha família: Renata, Rita Liliam, Karine e Rafael.
- Ao CNPq pela bolsa concedida.

Resumo

A técnica de ressonância ferromagnética (FMR) foi utilizada para estudar o material magnético em cabeça, tórax e abdômen de formigas *Solenopsis substituta*. A quantidade de material magnético encontrada é maior na cabeça com antenas do que no abdômen com pecíolos e não foi possível uma comparação com o tórax. Foram feitas medidas de variação térmica dentro da faixa de 3K a temperatura ambiente. As três partes apresentam uma linha assimétrica em $g = 4,3$ característica de íons de Fe^{+3} magneticamente isolados e uma linha estreita ($\Delta H \sim 14$ Oe) em $g = 2$ relacionada a radicais livres resultantes de processos biológicos. Mais três componentes, com larguras de linha maiores que 300 Oe, foram observadas. Duas delas na região de $g = 2$, uma associada a nanopartículas isoladas e outra sobreposta a primeira, associada ao óxido férrico $FeOOH$. Nos espectros de abdômen com pecíolos e cabeça com antenas na região de $g = 4.3$ aparece uma linha associada a agregados de nanopartículas ou partículas maiores, que no espectro de tórax aparece deslocada para $g = 18$. Da variação térmica do campo de ressonância foram sugeridas duas estruturas distintas, um material similar a magnetita maciça, no tórax, e uma única partícula elipsoidal ou partículas agregadas numa cadeia linear, em abdomens com pecíolos e cabeças com antenas. Foram obtidas as temperaturas de transição estrutural-eletrônica em bom acordo com a proposta por Belov para magnetita. As temperaturas de ordenamento estimadas estão deslocadas para temperaturas maiores do que esperado para magnetita possivelmente devido a presença de impurezas ou a incerteza no valor de g da magnetita. Estes resultados estimulam estudos magnéticos e comportamentais adicionais.

Abstract

Ferromagnetic Resonance (FMR) is used to study the magnetic material amount in head, thorax and abdomen of *Solenopsis substituta* ants. The magnetic material content is higher in heads with antennas than in abdomen with petiole, but comparison with thorax was not possible. Measurements were performed in the temperature range from 3 K to room temperature. The three body parts present an asymmetrical line at $g=4,3$ characteristic of Fe^{+3} ions magnetically isolated, and a narrow line ($\Delta H \sim 14$ Oe) at $g=2$, related to free radicals resulting from biological processes. Three more components with line widths larger than 300 Oe are observed. Two of them in the $g=2$ region: one associated to isolated nanoparticles and another, superimposed to this one, assigned to the ferric oxide FeOOH . The component in the $g=4,3$ region, of the heads with antennas and the abdomens with petiole spectra, was associated to large nanoparticles or aggregates. This line is shifted to $g=18$ in the thorax spectra. Two distinctive structures are suggested from the resonance field temperature dependence: bulk magnetite in the thorax, and a linear chain or large ellipsoidal particles in the heads with antennas and the abdomens with petiole. The structural-electronic temperature transitions are obtained in good agreement with that proposal by Belov for magnetite. The ordering temperatures estimated are higher than those expected for magnetite, probably due to the presence of impurities or the uncertainty on the magnetite g value. These results stimulate further magnetic and behavioral studies on *Solenopsis ants*.

ÍNDICE

Resumo	IV
Abstract	V
Lista de figuras	VIII
Lista de tabelas	XI
Introdução	12

Capítulo 1: Formigas, Orientação e Magnetorecepção

1.1 Formiga	14
1.2 Orientação	16
1.3 Magnetorecepção	17

Capítulo 2: Magnetismo e Ressonância Magnética

2.1 Introdução	21
2.2 Magnetita	24
2.3 Superparamagnetismo	26
2.4 Ressonância Magnética	27
2.5 Ressonância ferromagnética	29
2.6 Ressonância magnética em insetos sociais	36

Capítulo 3: Materiais e métodos

3.1 Preparação de amostras	38
3.2 Medidas de RPE	39
3.3 Simulação dos espectros	40

Capítulo 4: Resultados e discussões

4.1 Variação térmica dos espectros de RPE	45
4.2 Campo de ressonância	51
4.3 Largura de linha	63
4.4 Áreas	78

Capítulo 5: Conclusões	82
-------------------------------------	----

Referências	85
--------------------------	----

Lista de Figuras

Figura 1.1: (A) Estágios até a vida adulta; (B) Operária; (C) Formigueiro

Figura 2.1: Representação dos momentos magnéticos em, (a) Ferromagneto; (b) Antiferromagneto; (c) Ferrimagneto.

Figura 2.2: Ligações tetraédrica e octaédrica na magnetita, onde estão indicados os íons metálicos e os ânions oxigênio O^{2-} (por círculos maiores). As setas indicam as orientações magnéticas de cada íon (para a esquerda representam os íons Fe^{3+} e para a direita Fe^{2+}) dos sítios A e B.

Figura 2.3: Largura de linha de FMR de um conjunto de partículas randômicamente orientadas como função do parâmetro de Langevin, ξ . Nos casos de anisotropia (a) axial e (b) cúbica para $\alpha=10^{-2}$ e $|\varepsilon| = 0,1$. curvas tracejadas são os limites assintóticos de $\Delta_S H(1)$ e $\Delta_{u,c} H(2)$ [51].

Figura 2.4: Posição do máximo da curva de absorção (campo de ressonância) em função de ξ , para anisotropias uniaxial (curva 1) e cúbica (curva2) quando $\varepsilon = 0.1$ (curvas sólidas) e $\varepsilon = -0.1$ (curvas tracejadas) [51].

Figura 3.1: Ilustração da divisão da formiga em abdômen com pecíolos, tórax e cabeça com antenas

Figura 3.2: Comparação dos espectros de cabeça com antenas, abdômen com pecíolos e tórax medidos em diferentes alturas em relação ao fundo da cavidade de RPE.

Figura 3.3 : Parâmetros dos ajustes das curvas gaussiana e dysoniana.

Figura 3.4: (a) espectro de um capilar de vidro macerado, com um sinal em $g = 4,3$, (b) espectro do ABDÔMEN de *Solenopsis substituta* a 30 K, (c) Subtração: espectro(b) – (0.5) x espectro(a)

Figura 3.5: Exemplos de ajustes com as componentes de campo alto CA e CA', e de campo baixo CB para as amostras de cabeça com antenas (à TA e 130 K) e tórax (à TA e 40 K).

Figura 4.1: Variação térmica dos espectros de RPE de abdômen com pecíolos

Figura 4.2: Variação térmica dos espectros de RPE de cabeça com antenas

Figura 4.3: Variação térmica dos espectros de RPE de tórax

Figura 4.4: Figura 4.4: Comparação dos espectros das partes da formiga *Solenopsis substituta* à temperatura ambiente.

Figura 4.5: Variação térmica do campo de ressonância das linhas CA, CB e CA' de abdômen com pecíolos. As linhas cheias são guias para os olhos.

Figura 4.6: Variação térmica do campo de ressonância das linhas CA, CB e CA' de cabeça com antenas. As linhas cheias são guias para os olhos.

Figura 4.7: Variação térmica do campo de ressonância das linhas CA, CB e CA' de tórax. As linhas cheias são guias para os olhos.

Figura 4.8: Comparação entre espectros de tórax da formiga *Solenopsis substituta* e magnetita maciça.

Figura 4.9: Variação térmica do parâmetro $H_R / (H_0 - H_R)$, proporcional ao inverso da suscetibilidade magnética, das linhas CA e CB de abdômen com pecíolos, cabeça com antenas e tórax. As linhas cheias são guias para os olhos.

Figura 4.10: Variação térmica do campo de anisotropia das linhas CA, CB para abdômen com pecíolos, cabeça com antenas e tórax. As linhas cheias são guias para os olhos.

Figura 4.11: Variação térmica das larguras de linha de CA, CB e CA' da amostra de abdômen com pecíolos. As linhas cheias são guias para os olhos.

Figura 4.12: Variação térmica das larguras de linha de CA, CB e CA' da amostra de cabeça com antenas. As linhas cheias são guias para os olhos.

Figura 4.13 : Variação térmica das larguras de linha de CA, CB e CA' da amostra de tórax. As linhas cheias são guias para os olhos.

Figura 4.14: Ajustes da largura de linha para CA e CB de abdômen com pecíolos, segundo Moraes et al [49].

Figura 4.15: Ajustes da largura de linha para CA e CB de cabeça com antenas, segundo Moraes et al [49].

Figura 4.16: Variação dos campos de ressonância com o inverso da temperatura de CA, CB e CA' das três amostras. As linhas cheias são guias para os olhos.

Figura 4.17: $(\delta H_R = H_0 - H_R)$ versus (ΔH_{pp}) da linha CA da amostra de abdômen com pecíolos. Os pontos vazios não foram utilizados nos ajustes. Correspondente a faixa de temperaturas entre 70 e 296 K.

Figura 4.18: $(\delta H_R = H_0 - H_R)$ versus (ΔH_{pp}) das linhas CA e CB da amostra de cabeça com antenas. Os pontos vazios não foram utilizados nos ajustes, correspondente a faixa de temperaturas entre 40 e 275 K para CA e entre 51 e 222 K para CB.

Figura 4.19: Largura de linha e campo de ressonância das linhas CA e CB de abdômen com pecíolos, cabeça com antenas e tórax. As linhas cheias são guias para os olhos.

Figura 4.20: Variação térmica das áreas das linhas CA, CB e CA' de abdômen com pecíolos. As linhas cheias são guias para os olhos.

Figura 4.21: Variação térmica das áreas das linhas CA, CB e CA' de cabeça com antenas. As linhas cheias são guias para os olhos.

Figura 4.22: Variação térmica das áreas das linhas CA e CA' de tórax. As linhas cheias são guias para os olhos.

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Propriedades características da magnetita maciça.

Tabela 4.1: Campos de desmagnetização calculados pela diferença de H_R de CA e CB mostrados nas figuras 4.5, 4.6 e 4.7.

Tabela 4.2: Campo de desmagnetização de estruturas prolatas e oblatas de magnetita, segundo as equações 2.12, 2.13, 2.14, 2.15 e 2.16 do capítulo 2.

Tabela 4.3: Campo de desmagnetização de estruturas prolatas e oblatas de maghemita, segundo as equações 2.12, 2.13, 2.14, 2.15 e 2.16 do capítulo 2.

Tabela 4.4: Temperatura de Curie-Weiss na superfície do agregado e da partícula isolada em abdômen com pecíolos, cabeça com antenas e tórax.

Tabela 4.5: H_0 , valor limite de H_R para temperaturas altas e os respectivos valores de g .

Tabela 4.6: Fator $\Delta E/2k$, proporcional a energia de anisotropia magnética segundo a equação 2.23 do capítulo 2.

Tabela 4.7: Prefator ΔH^0 segundo a equação 2.23 do capítulo 2.

Tabela 4.8: Valores médios estimados do campo de anisotropia, $\langle H_A \rangle$.

Introdução

O homem convive com campos magnéticos durante toda a sua existência, porém os cientistas começaram estudos sobre a influência deste sobre os seres vivos desde a década de 1950 [1, 2, 3, 4]. Desde então, a influência do magnetismo tem sido estudada em diferentes espécies de animais.

Um dos pioneiros no estudo da influência do campo geomagnético em seres vivos foi Blakemore, que em 1975 [5] observou pela primeira vez a presença de partículas magnéticas em bactérias. Atualmente há estudos que comprovam a influência de campos magnéticos em seres mais complexos que as bactérias, tais como formigas [6, 7, 8]; abelhas [9]; cupins [10]; pombos [11]; lagostas [12]; etc.

A magnetorecepção é um mecanismo de orientação baseado na detecção do campo geomagnético que envolve células nervosas. Existem poucos modelos para explicar este mecanismo e apenas algumas hipóteses foram propostas para certos tipos de animais [13]. A hipótese de detecção do campo geomagnético mais aceita é a ferromagnética. Uma das etapas para se verificar a magnetorecepção pela hipótese ferromagnética é identificar o sensor magnético. A detecção de magnetita, um óxido de ferro, em várias espécies de animais, desde insetos [14, 15] até seres humanos [16] sustenta essa hipótese.

A observação do efeito do campo magnético no comportamento de formigas *Solenopsis* [6] e a evidência de material magnético nesta mesma espécie de formiga [15], motivou o estudo desta, coletadas em regiões de diferentes campos geomagnéticos.

Este trabalho tem como objetivo o estudo dos materiais magnéticos presentes em cabeça com antenas, abdômen com pecíolos e tórax da formiga *Solenopsis substituta*, coletadas em Fernando de Noronha, baseado na hipótese de que este material está associado a magnetorecepção. Fernando de Noronha está em uma região onde o campo magnético é maior do que o das regiões de coleta das formigas estudadas anteriormente [15].

Foi utilizada a técnica de ressonância magnética. Da variação térmica dos espectros foram obtidos parâmetros utilizados para estudar as propriedades magnéticas do material contido nas amostras.

No capítulo 1 tem-se uma breve descrição da fisiologia e comportamento de formigas, de seus mecanismos de orientação e as hipóteses mais aceitas para detecção do campo geomagnético.

O capítulo 2 apresenta uma breve revisão dos conceitos básicos de materiais magnéticos, da teoria de ressonância magnética e aplicações dessa técnica a amostras de insetos.

O Capítulo 3 apresenta os materiais e métodos utilizados.

O capítulo 4 refere-se aos resultados obtidos neste trabalho.

O capítulo 5 mostra as conclusões tiradas a partir dos resultados apresentados no capítulo 4.

Capítulo 1: Formigas, Orientação e Magnetorecepção

1.1 Formigas:

Insetos superam em número todos os outros animais [17]. Entre eles está o grupo dos insetos sociais ao qual pertencem as abelhas, os cupins e as formigas. O número de formigas que vivem na Terra, por sua vez, supera o de qualquer outro inseto. Existem aproximadamente 12000 espécies de formigas identificadas no mundo e no Brasil, neste último, devido ao clima tropical e às florestas, encontram-se grande parte destas espécies. Formigas podem ser encontradas em toda parte do mundo, exceto próximo ao Polo Norte e ao Polo Sul [18].

As formigas vivem e trabalham em grupos chamados colônias ou formigueiros. Algumas colônias podem ter apenas poucas formigas enquanto outras podem ter centenas ou até milhares de formigas e em geral estão organizadas em castas: rainhas, operárias e machos [19]. As operárias são formigas fêmeas que normalmente não se acasalam nem põem ovos, sendo a maioria numa colônia, e têm diferentes funções de acordo com as idades: cuidar das fases embrionárias e das rainhas, buscar alimento (formigas forrageiras), defender a colônia (formigas soldados, identificadas por mandíbulas grandes e fortes), etc. As formigas novas são a princípio claras, e aos poucos adquirem a cor da formiga adulta [19]. A figura 1.1 mostra os estágios da formiga até a vida adulta, bem como suas partes.

Os machos em geral são maiores que as operárias, dependendo da espécie de formiga. A maioria dos machos tem asas e sua única função no formigueiro é acasalar-se com as rainhas [19].

O tórax contém centros nervosos e músculos que controlam os movimentos do inseto. As asas da formiga, quando presentes, e as pernas estão presas ao tórax. Os órgãos internos da formiga passam através dos pecíolos, que são a primeira parte de seu abdômen (figura 1.1) e algumas espécies podem ter dois deles. A parte maior do abdômen contém um papo, usado para armazenar e transportar alimentos para outros membros do formigueiro. Também se encontram no abdômen o estômago e o intestino, onde o alimento é digerido e absorvido.

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

O sistema nervoso da formiga consiste de vários centros nervosos, ligados entre si por cordões nervosos que correm ao longo da parte inferior do corpo. O maior dos centros está situado na cabeça e constitui o encéfalo da formiga, que coordena e indiretamente controla as atividades da formiga. A cabeça possui duas antenas articuladas que são elementos sensores. Os atos reflexos, como caminhar, são diretamente controlados por centros menores, localizados perto dos pontos de atuação [19].

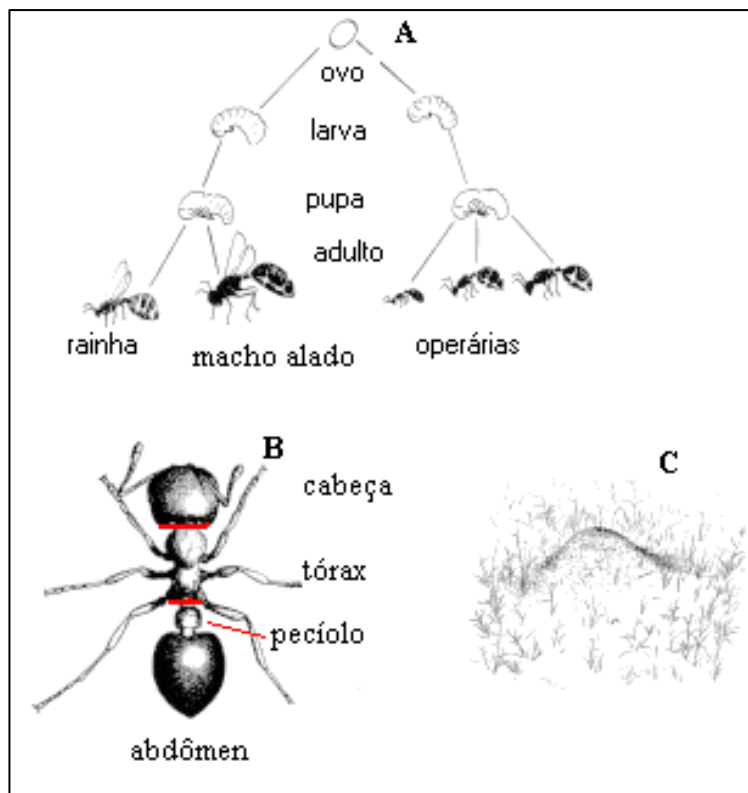


Figura 1.1: (A) Estágios até a vida adulta; (B) Operária; (C) Formigueiro.

A formiga estudada nesta tese é do gênero *Solenopsis*, espécie *substituta*. Formigas deste gênero são polimórficas (vários tamanhos e formas), possuem dois nós (ou pecíolos) e

as suas operárias medem de 3 mm a 7 mm. Sua coloração varia do marrom avermelhado ao preto.

A *Solenopsis* é facilmente encontrada no Brasil, onde é conhecida como formiga “lava-pés” ou “formiga de fogo”. Foram encontradas diferenças notáveis nas preferências de dieta de colônia para colônia, tanto em seu habitat natural quanto em laboratório [19], sendo que elas preferem fazer seus ninhos em locais abertos com muita incidência de sol.

As formigas *Solenopsis substituta* estudadas nesta tese pertencem a casta das operárias, sem seleção indivíduos por tamanho, portanto sem identificação de função no formigueiro.

1.2 Orientação:

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

A grande parte das aves das zonas temperadas são migratórias, e estas em sua maioria, recorrem à duração dos dias para conhecer a época do ano e a um vasto conjunto de sinais, astronômicos e físicos, para determinar direções. Pombos-correio e abelhas tem a capacidade de avaliar direções e localizações quando afastados do pombal ou colméia sem terem podido identificar o deslocamento percorrido. Borboletas Monarca voam milhares de quilômetros do leste dos Estados Unidos até o México, onde passam o inverno. Nem um só indivíduo repete a viagem devido ao seu tempo de vida [17].

Formigas necessitam de um sistema de orientação, para a busca (ou caça) de alimento, e algumas espécies, para realizar migrações. Apesar das diferenças para cada espécie quanto ao processo de descobrir e transportar alimento para a colônia, o que elas têm em comum é que deixam o ninho e exploram a área ao redor, fazendo voltas em um padrão aleatório, até encontrar o alimento, quando então retornam a este ninho marcando uma trilha através de feromônios, característicos de cada colônia. Esta volta é feita numa trilha reta na direção de saída do túnel, independente das muitas voltas feitas ao acaso.

Estudos mostram que estes seres utilizam diversos mecanismos de orientação, dentre eles estão: feromônios [19], raios ultravioletas do Sol [19], campo geomagnético [6, 8, 17, 20], marcas familiares na paisagem [21, 22], etc.

Muitas espécies de formigas encontram o caminho de entrada e saída do formigueiro através de feromônios, neste caso as antenas são utilizadas como elementos sensores que combinam o olfato ao paladar [19, 23]. A antena também pode ser usada como sensor mecânico [19, 23].

Algumas espécies de formigas possuem em cada lado da cabeça um olho composto, sendo que muitas delas podem perceber apenas se está claro ou escuro, embora possam ver a luz ultravioleta. Além disso, algumas espécies podem identificar as diferentes formas de plantas ou pedras, e outras utilizam marcas familiares na paisagens quando fazem caminhadas, para se orientar a longas distâncias [17, 21, 22].

Apesar de não poder excluir a utilização de orientação através de marcas familiares na paisagem e marcas químicas no caminho (feromônios) as formigas da espécie *Odontomachus bauri* utilizam preferencialmente a orientação visual para deixar o formigueiro e procurar comida [24]. Neste caso, foi mostrado que um padrão de paisagem artificial colocado acima do plano onde estas se movem é muito mais efetivo do que marcas na paisagem no plano horizontal, ou mesmo feromônios. Porém, sugestões visuais horizontais e feromônios podem servir para a localização da entrada do formigueiro. As formigas forrageiras recrutam companheiros do formigueiro para deixarem o ninho e procurarem comida, mas estes sinais não contém informações direcionais e são provavelmente devido a feromônios.

A orientação pelo campo magnético, ou magnetorecepção, é ainda muito pouco conhecida em animais [13]. Estudos desta orientação em insetos sociais [6, 7, 20] são recentes, e se faz necessário mais pesquisas visando a compreensão deste mecanismo.

1.3 Magnetorecepção:

A influência do campo geomagnético em seres vivos e os mecanismos de orientação magnética só começaram a ser estudados na década de 1950 [1, 2, 3, 4]. Animais, entre eles baleias [25], formigas [6, 7, 8]; abelhas [9]; cupins [26]; pombos [27]; lagostas [12]; etc. são influenciados pelo campo geomagnético, sendo que, em muitos deles foi encontrado material magnético produzido pelo próprio organismo.

A orientação magnética em seres vivos pode ser ativa ou passiva. A magnetotaxia é a orientação magnética passiva, que ocorre em organismos sem sistema nervoso, sendo uma resposta direta ao estímulo de um campo magnético. A primeira evidência desta influência foi verificada em bactérias magnetotáticas em 1975 [5]. Bactérias magnetotáticas têm uma ou mais cadeias de partículas de um óxido de ferro altamente magnético, a magnetita, que funciona como uma agulha de bússola [5], e também produzem um sulfeto de ferro magnético [28].

O mecanismo de magnetorecepção é o mecanismo de orientação ativa que ocorre em animais que possuem sistema nervoso. Este é um mecanismo mais sofisticado que envolve células nervosas e do qual até agora só existem algumas hipóteses isoladas ou modelos específicos para alguns tipos de animais [13, 29].

Um dos possíveis mecanismos é baseado na lei de Faraday de Indução magnética. Aqui se supõe que um organismo detecta uma diferença de potencial elétrico fraco, gerado na superfície do seu corpo ou nas fibras nervosas, resultante de seu movimento através do campo geomagnético. Este potencial cresceria linearmente com o campo e a velocidade do animal [17, 29].

O mecanismo chamado ressonância de íon paramétrico está baseado na hipótese do sensor ser um íon ligado a uma proteína. O campo geomagnético causaria vibrações deste íon dentro da cadeia proteica, que alterariam as ligações com o íon de cálcio e isto poderia afetar os terminais nervosos bioquímicos nos animais [29]. Outro modelo baseia-se em reações de radicais livres alteradas por campos magnéticos [17, 29]. Nestes dois modelos o efeito de ressonância em nível atômico ou molecular é induzido pela combinação de campos magnéticos estáticos e oscilantes.

Uma das hipóteses de detecção do campo geomagnético é a ferromagnética, baseada na presença de partículas magnéticas como transdutor de campo, e sustentada pela descoberta de magnetita em várias espécies de animais desde insetos [14, 15] até seres humanos [16]. O inseto mais estudado até então é a abelha da espécie *Apis mellifera*, que possui em seu abdômen nanopartículas magnéticas com diâmetros na faixa de 30-35 nm, estimados a partir de medidas de magnetização induzida [14]. Nanopartículas de magnetita apresentam momento magnético suficiente para detetar pequenas mudanças de campo geomagnético,

podendo transmitir esta informação ao sistema nervoso através de receptores mecânicos secundários [17, 29].

Shcherbakov e Winklhofer [30] consideraram agregados de partículas magnéticas revestidos por uma membrana biológica (chamados vesículas de ferro) como um possível magnetoreceptor em animais. Neste modelo o campo geomagnético causa uma deformação na forma da vesícula de ferro, tal que a medida da pressão osmótica fora das vesículas de ferro daria uma medida indireta da variação deste campo.

Diebel et al. [31] comprovam a presença de cristais de magnetita monodomínio no sistema olfatório lamelar de trutas e sugerem a magnetita como uma base para um mecanismo magnetoreceptor geral em vertebrados.

A possibilidade da magnetorecepção estar associada a fotorecepção, foi verificada para alguns animais, como pássaros [32] e salamandras [33]. Wiltschko et al. [32] mostraram que pássaros da espécie *Erithacus rubecula*, que migram à noite (testados sob luz verde e azul, no campo geomagnético local), se orientaram na direção migratória apropriada quando utilizando somente o olho direito, porém falharam em encontrar uma direção preferencial quando utilizando o olho esquerdo. Este resultado indica que a magnetorecepção para orientação tipo bússola, é fortemente lateralizada, com um domínio do olho direito, hemisfério esquerdo do cérebro. Philips et al. [33] mostraram que a orientação tipo bússola em uma salamandra semi-aquática é influenciada pela luz. Não foram encontradas diferenças estatisticamente significativas entre a direção de orientação com luz branca e com comprimentos de onda de 400 e 450 nm, porém para comprimentos de onda maiores que 500 nm, a direção é perpendicular a primeira.

Schiff [9] propôs um modelo para magnetorecepção em abelha *Apis mellifera* baseado na hipótese de que partículas superparamagnéticas estejam nos pêlos da parte antero dorsal do abdômen, cobrindo a ponta de um dendrito, célula do sistema nervoso.

Anderson and Vander [6] observaram diferenças no tempo de formação da trilha na busca de alimento de formigas *Solenopsis invicta*. Para isso, foram realizadas quatro experiências distintas utilizando o campo geomagnético (normal) e um campo de igual intensidade mas sentido oposto (reverso). Quando o campo magnético foi constante ao longo do experimento (normal ou reverso), não existiu diferença no tempo de formação da

trilha. Porém quando o sentido do campo magnético foi invertido após ser posicionado o alimento (de normal para reverso e vice-versa), o tempo de formação da trilha dobrou.

A formiga migratória *Pachycondyla marginata* possui uma dieta muito singular: sua alimentação é de uma única espécie de cupim, *Neocapritermes opacus*, que é por ela caçado. Trabalho recente [34] mostrou que as rotas de migração estão preferencialmente na direção Norte, mostrando a possibilidade do uso da informação do campo geomagnético na escolha da direção de migração.

Foram feitos trabalhos com as espécies *Formica rufa* [20] e *Oecophylla smaragdina* [24], onde foi comparada a orientação magnética com a orientação através de outros estímulos, como raios ultravioletas do Sol, feromônios, etc. Nestes estudos foi mostrado que o estímulo do campo geomagnético não é predominante diante dos outros estímulos. Çamlitepe e Stradling [8] mostraram que a espécie *Formica rufa* na ausência de outros estímulos utiliza o campo geomagnético para se orientar.

Estes últimos resultados nos estimulam a verificar a possibilidade do mecanismo ferromagnético na orientação magnética de formigas *Solenopsis*. Uma das etapas para se verificar esta hipótese é identificar o sensor magnético. A presença de materiais magnéticos em formigas *Solenopsis sp.* [15] e na formiga migratória *Pachycondyla marginata* [35, 36] foi mostrada utilizando as técnicas de Ressonância Paramagnética Eletrônica e de microscopia eletrônica.

Capítulo 2: Magnetismo e Ressonância Magnética

2.1 Introdução:

Não há um registro preciso da primeira observação da existência do magnetismo, porém há mais de 2000 anos o homem tem o conhecimento de uma pedra (a magnetita) que possui a propriedade de atrair pedaços de ferro [37]. Em 1269, Pierre de Marricourt ao colocar uma agulha em diversas posições sobre um magneto natural esférico, descobre os polos magnéticos [38]. Em 1600, William Gilbert [39] descobriu que a Terra se comportava como um ímã natural, onde os polos magnéticos estão situados nas vizinhanças dos polos norte e sul geográficos. Mas somente no século XIX o homem começou a entender a origem microscópica do magnetismo [40, 41].

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

Os átomos que têm as camadas da estrutura eletrônica fechadas, não têm momento magnético, mas na presença de um campo externo é induzido um momento de sentido contrário ao do campo. Átomos com esta propriedade ocorrem em todos os materiais e são chamados diamagnéticos, mas sua contribuição para magnetização é pequena se comparado a dos paramagnéticos ou a dos ferromagnético.

O paramagnetismo ocorre em materiais cujos átomos têm momentos magnéticos permanentes que interagem uns com os outros muito fracamente. Quando não há campo magnético externo, os momentos magnéticos estão orientados ao acaso. Na presença de um campo magnético externo, os momentos magnéticos tendem a se alinhar com o campo. A fração de momentos alinhados com o campo depende da intensidade do campo e da temperatura.

No caso dos materiais ferromagnéticos, esquematizados na figura 2.1(a), em duas dimensões, os momentos dipolares magnéticos se alinham em uma certa direção, conseqüentemente, há uma magnetização espontânea nesta direção. A figura 2.1(b) representa os momentos de um material antiferromagnético, onde apesar de existir uma ordem na orientação dos momentos, a magnetização resultante é zero, como no caso dos momentos dipolares magnéticos orientados ao acaso. A figura 2.1(c) mostra um terceiro tipo de ordem magnética, o ferrimagnetismo. Existe uma ordem, mas com magnetizações de módulos e sentidos distintos, dando como resultado uma magnetização total diferente de zero. Este ordenamento vem da interação entre os momentos. A agitação térmica se opõe a esta interação, e acima de uma determinada temperatura (θ_C) a magnetização espontânea desaparece.

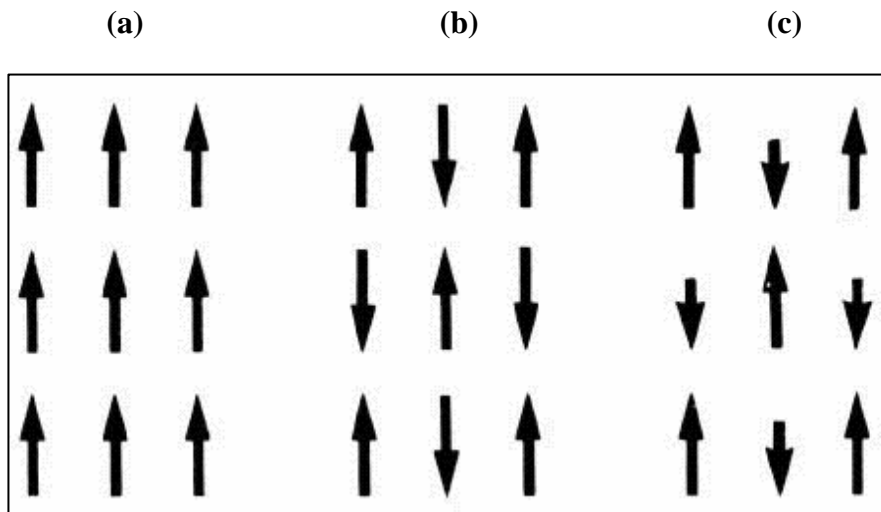


Figura 2.1: Representação dos momentos magnéticos em materiais magnéticos: (a) Ferromagneto; (b) Antiferromagneto; (c) Ferrimagneto.

O ferromagnetismo se manifesta em alguns elementos do grupo de transição, como o ferro, níquel e cobalto puros ou em ligas com outros elementos. Também ocorre no gadolínio, no disprosio e em alguns compostos. A curva de magnetização não depende somente do material, mas do tratamento térmico/magnético a que este foi submetido. Os materiais ferromagnéticos possuem a suscetibilidade como uma função do campo e da temperatura $\chi(H, T)$.

Em 1907, Pierre Weiss propôs o primeiro modelo para o comportamento ferromagnético [42], baseado num campo efetivo, B_m (também chamado de campo interno, ou campo molecular de Weiss) que atua sobre cada átomo. Este campo teria uma contribuição devida a interação entre os momentos de dipolo magnético dos outros átomos, sendo assim proporcional a magnetização,

$$B_m = H + W M \quad (2.1)$$

onde W é uma constante positiva e H é o campo magnético externo. Considerando a fase paramagnética, com fração de alinhamento pequena, pode-se usar a lei de Curie.

$$M = \frac{C}{T} B_m \quad (2.2)$$

Substituindo (2) em (1) obtém-se a lei de Curie-Weiss

$$M = \frac{C}{T - \theta_C} H \quad (2.3)$$

onde $\theta_C = CW$. Esta relação permite obter o valor de W e então o da contribuição do campo interno, sendo que θ_C (temperatura de Curie-Weiss) e C (constante de Curie) podem ser obtidos experimentalmente da dependência de M^{-1} com a temperatura.

A natureza do campo molecular de Weiss só foi entendida com o advento da mecânica quântica, com a teoria proposta por Heisenberg em 1927 [43]. Microscopicamente o ferromagnetismo é, em grande parte, devido à interação de troca entre os spins dos elétrons. Para $T > \theta_C$, a interação entre os spins é suprimida pela agitação térmica, destruindo a ordem magnética dos spins dando, então origem ao paramagnetismo de Curie-Weiss. Para $T = \theta_C$ os efeitos da agitação térmica são pequenos em relação as forças de interação entre os momentos magnéticos e os spins devem se alinhar. Este alinhamento faz com que exista um campo interno mesmo na ausência de campo magnético externo, que é proporcional a magnetização espontânea dos ferromagnetos.

Segundo a teoria do ferromagnetismo de Heisenberg [43], há uma variação na energia eletrostática associada à mudança do alinhamento do spin, de paralelo para antiparalelo. Se esta variação de energia favorecer o alinhamento paralelo e for de magnitude suficiente, o material constituído por estes átomos será ferromagnético. Se a variação de energia favorecer o alinhamento de spins diferentes antiparalelos, a estrutura de spin é ordenada, com a orientação dos spins se alternando de átomo a átomo, através do cristal. Há, porém um momento magnético líquido não nulo no material que com estas características é denominado ferrimagnético.

Os materiais ferrimagnéticos mais importantes são os óxidos de ferro ou ferritas. O exemplo clássico de uma ferrita é a magnetita. Em 1948, Néel [44] mostrou o caminho para o entendimento das ferritas e criou um modelo para explicar o ferrimagnetismo. Este modelo consiste em considerar três subredes de Fe intercaladas. Como no caso dos ferromagnetos, os materiais ferrimagnéticos possuem magnetização espontânea abaixo da temperatura de transição e sua magnetização também varia com a temperatura segundo a lei de Curie- Weiss [44].

2.2 Magnetita:

A magnetita (Fe_3O_4) é um óxido de ferro dentre as ferrites, com propriedades ferrimagnéticas, que tem grandes aplicações industriais. Já no século XII aC os chineses a utilizavam como uma espécie de bússola, sendo esta considerada a primeira aplicação tecnológica da magnetita.

A estrutura da magnetita é uma estrutura espinel inversa, onde os oxigênios estão ligados ao ferro nas formas tetraédrica nos sítios A, e octaédrica, nos sítios B como mostra a figura 2.2. Uma célula unitária de magnetita contém dezesseis Fe^{3+} e oito Fe^{2+} . São consideradas três subredes magnéticas tal que uma subrede magnética contém 8 Fe^{3+} nos sítios A e os sítios B são ocupados por 8 Fe^{3+} e 8 Fe^{2+} , com momento resultante da subrede A antiparalelo ao da subrede B. A tabela 2.1 mostra algumas das principais propriedades da magnetita maciça.

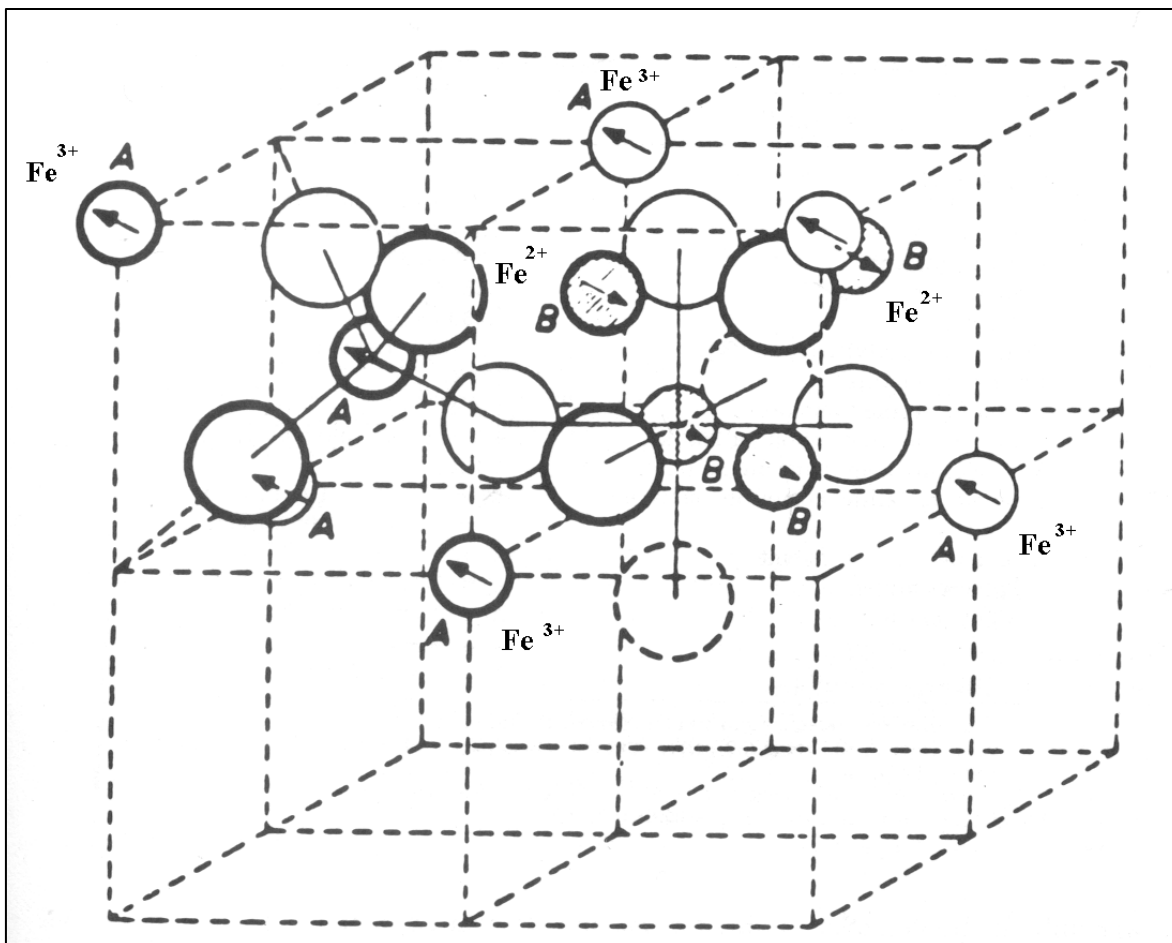


Figura 2.2: Ligações tetraédrica e octaédrica na magnetita, onde estão indicados os íons metálicos e os ânions oxigênio O²⁻ (por círculos maiores). As setas indicam as orientações magnéticas de cada íon (para a esquerda representam os íons Fe³⁺ e para a direita Fe²⁺) dos sítios A e B.

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

Tabela 2.1: Propriedades características da magnetita maciça [45].

2.3 Superparamagnetismo:

Amostras de material ferromagnético maciço apresentam, na ausência de um campo magnético externo e abaixo da temperatura de Curie, um momento magnético resultante pequeno. Isto se dá ao fato de estarem divididas em muitas regiões, cada uma com um vetor de magnetização diferente. Estas regiões são denominadas domínios. Se o tamanho da amostra diminui, diminui o número de domínios magnéticos. Existe um tamanho crítico onde a energia necessária para criar paredes de domínio é muito maior que o decréscimo na energia magnetostática resultante da divisão do grão em mais de um domínio, formando-se um único domínio. Estes grãos são chamados de monodomínios. As propriedades dos grãos monodomínios são muito diferentes das dos grãos multidomínios.

Em 1948, Néel [44] mostrou que flutuações térmicas podem mudar a orientação dos momentos magnéticos de grãos menores que monodomínios ferromagnéticos quando a energia de anisotropia é pequena comparada com a energia térmica $k_B T$, onde k_B é a constante de Boltzmann. Quando estes grãos estão sob a ação de um campo magnético, os momentos tendem a se alinhar com o campo, enquanto que as flutuações térmicas tendem a desalinhar-los. Este comportamento é semelhante ao de um material paramagnético, porém os grãos ferromagnéticos possuem momento magnético relativamente grande comparados a estes. O termo superparamagnetismo foi primeiramente utilizado para descrever sistemas de grãos ferromagnéticos em 1959, por Bean e Livingston [46].

Cada partícula superparamagnética tem um tempo de relaxação característico, que é o tempo médio para reverter o momento magnético de um estado de equilíbrio a outro. O tempo de relaxação é dado por

$$\tau = \tau_0 \exp(-\Delta E / k_B T) \quad (2.4)$$

onde ΔE é a barreira efetiva de energia que separa os dois estados de equilíbrio. Na ausência de campo externo, a barreira de energia é dada pelo produto do volume da partícula V pela densidade de energia de anisotropia da partícula K , também conhecida como constante de anisotropia. A origem física de K pode ser magnetocristalina, de forma,

magnetoelástica, de superfície e outros. O fator τ_0 pode ser estimado experimentalmente ou por modelos teóricos.

Uma partícula, a uma dada temperatura, é superparamagnética se o seu tempo de relaxação é menor que o tempo de medida experimental (t_m). A temperatura onde $\tau = t_m$ é chamada de temperatura de bloqueio (T_B), então para $T > T_B$ o comportamento superparamagnético é observado. Ou seja, para medidas a altas temperaturas ou partículas com volumes pequenos, $k_B T \gg \Delta E$, diz-se que a partícula se encontra no estado superparamagnético. Por outro lado, se $k_B T \ll \Delta E$, τ é maior que o tempo de medida, a magnetização da partícula permanece no mesmo estado de mínimo local de energia, a partícula é dita bloqueada.

Um conjunto de partículas monodomínios não interagentes, apresenta um comportamento similar ao de uma amostra de material paramagnético, que obedece a lei de Curie $\chi = C / T$. Quando há interação entre as partículas, observa-se um comportamento similar ao de amostras ferro(i)magnéticas, que obedecem a lei de Curie-Weiss $\chi \propto C / (T - \theta_C)$ [47].

2.4 Ressonância Magnética:

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

O desdobramento de níveis de energia dos diferentes estados de momento magnético do elétron devido a sua interação com um campo magnético H é conhecido como efeito Zeeman. A energia Zeemann de cada estado é dada pela equação 2.5.

$$E_z = g \beta H M_z \quad (2.5)$$

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

$$g \beta H_R = h \omega_0 \quad (2.6)$$

onde H_R é o campo de ressonância e ω_0 a frequência da microonda. A condição de ressonância pode ser atingida tanto variando o campo magnético como a frequência, porém razões de caráter instrumental justificam o espectrômetro de frequência fixa [48]. Usualmente os espectrômetros de RPE utilizam um detetor síncrono e modulação de campo magnético com 100kHz para melhorar a relação sinal-ruído, obtendo um espectro de RPE na forma da primeira derivada da potência de microondas absorvida em função do campo magnético.

Para um sistema em equilíbrio térmico, sob a ação de um campo magnético externo, a população de spins no nível de energia superior n_2 está relacionada com o número no nível inferior n_1 pela distribuição de Boltzmann, equação 2.7.

$$n_2 = n_1 \exp(-\Delta E / kT) = n_1 \exp(-g\beta H / k_B T) \quad (2.7)$$

A intensidade do espectro de EPR é proporcional à diferença de população entre os níveis de energia envolvidos na transição, $n = n_1 - n_2$. O valor desta diferença em um determinado campo H pode ser obtido em função do número total de spins $N = n_1 + n_2$, equação 2.8.

$$(n / N) = [1 - \exp(-g\beta H / k_B T)] / [1 + \exp(-g\beta H / k_B T)] \quad (2.8)$$

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

$$(n / N) \sim g \beta H / k_B T \quad (2.9)$$

A equação 2.9 mostra que a sensibilidade é inversamente proporcional à temperatura, o que significa que a absorção observada à temperatura de nitrogênio líquido (77 K), por exemplo, é aproximadamente quatro vezes maior que à temperatura ambiente (~300 K), enquanto à temperatura de hélio líquido (~4 K) este valor sobe para setenta e cinco. Para medidas de amostras biológicas, onde a quantidade de material magnético é muito pequena comparada a amostras sintetizadas em laboratório, medidas a baixas temperaturas podem melhorar a relação sinal - ruído.

2.5 Ressonância ferromagnética:

A absorção de microondas por materiais ferro(i)magnéticos na presença de um campo é chamada Ressonância Ferro(i)magnética (RFM) que, em princípio, é similar à RPE onde o momento magnético total do ferro(i)magneto interage com o campo aplicado. A intensidade do sinal de RFM é maior que a de RPE no mesmo campo, devido às relações entre as magnetizações das duas espécies de materiais. É importante destacar a dependência da RFM com a forma do material e sua orientação devido à contribuição do campo de desmagnetização.

Em experiências de RFM a condição de ressonância da equação 2.6 deve considerar um campo efetivo com três componentes: o campo externo (H_E), o campo de desmagnetização, H_d e o campo de anisotropia, H_A , equação 2.10.

$$\hbar\omega_0 = g \beta H_{ef} = g \beta (H_E + H_d + H_A) \quad (2.10)$$

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

$$H_R = \hbar (\omega_0 / g \beta) - H_d - H_A \quad (2.11)$$

O campo de desmagnetização depende da forma da amostra e da magnetização de saturação, M_S . Se considerarmos um sistema composto por partículas esféricas, o campo de ressonância será dado por [49]:

$$H_R = \hbar \omega_0 / g \beta - H_A \quad (2.12)$$

Para elipsóides prolato e oblato, a contribuição do campo de desmagnetização pode ser escrita em função das componentes paralela ($N_{//}$) e perpendicular (N_{\perp}) do tensor N (fator de desmagnetização). O elipsóide tem eixos principais a , b e c , com $c \gg a = b$ e $q = c/b$, para o prolato e $c \ll a = b$ para o oblato. Expressões de $N_{//}$ em função de q para elipsóides prolato e oblato, são dadas nas equações 2.13 e 2.14 respectivamente.

$$N_{//} = N_c = 4\pi \{q \ln[q + (q^2 - 1)^{1/2}] / (q^2 - 1)^{1/2} - 1\} / (q^2 - 1) \quad (2.13)$$

$$N_{//} = N_a = N_b = (\pi/2) \{ [q^2 / (q^2 - 1)^{3/2}] \arcsen[(q^2 - 1)^{1/2} / q] - 1 / (q^2 - 1) \} \quad (2.14)$$

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

$$N_{//} + 2 N_{\perp} = 4\pi \quad (2.15)$$

Se o eixo paralelo corresponde a direção de magnetização fácil, a equação 2.11 pode ser escrita como [49, 50]:

$$H_R = \hbar (\omega_0 / g \beta) - (N_{\perp} - N_{//}) M_S - H_A \quad (2.16)$$

O modelo acima desenvolvido para materiais maciços tem sido aplicado a sistemas de nanopartículas considerando as flutuações térmicas dos momentos magnéticos [51, 52, 53]. De Biasi e Devezas [51] discutiram os efeitos de flutuações térmicas sobre o campo de ressonância de um sistema constituído por partículas elipsoidais não interagentes em uma matriz diamagnética, supondo que todas têm o mesmo momento intrínseco, volume e constante de anisotropia e o campo aplicado em um dos eixos principais do elipsóide é suficientemente intenso para que $H M_S \gg K$. Obtiveram uma expressão para os campos médios de anisotropia H_A^{SP} e de desmagnetização H_D^{SP} em função do volume da partícula e da temperatura.

$$\text{Simetria axial: } H_A^{\text{SP}}{}_{(A)} = H_A \frac{1 - 3x^{-1} \coth x + 3x^{-2}}{\coth x - x^{-1}} \quad (2.17)$$

$$\text{Simetria cúbica: } H_A^{\text{SP}}{}_{(C)} = H_A \frac{1 - 10x^{-1} \coth x + 45x^{-2} - 105x^{-3} \coth x + 105x^{-4}}{\coth x - x^{-1}} \quad (2.18)$$

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

$$H_D^{\text{SP}} = (-\Delta N) L(x) \quad (2.19)$$

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

Hagiwara e Nagata [54] no estudo de vidros de silicato ricos em íons de Fe onde foram depositados microcristais de óxido de ferro (magnetita ou maguemita), consideram três regiões no sistema: (I) os agregados superparamagnéticos, (II) a região de limite amorfo, rica em Fe, rodeando os agregados e (III) a região amorfa restante, que tem interação desprezível com o campo externo H (na região (III) não há ordem magnética). Nas regiões (I) e (II) as ordenações magnéticas são diferentes e o modelo leva em conta as interações efetivas entre estas regiões. Uma linha Lorentziana de absorção de RFM é atribuída somente ao momento magnético dos agregados, porque o tempo de relaxação spin-rede causado pelo Fe^{+2} na região amorfa é pequeno. Considerando a teoria de campo molecular, a magnetização induzida M da região I sofre a ação de um campo adicional devido a magnetização induzida m da região II, tal que condição de ressonância é

$$\hbar \omega_0 / g \beta = H_R + \lambda m = H_R + \lambda \chi_m H_R \quad (2.20)$$

onde λ é uma constante que depende do material e χ_m é a suscetibilidade magnética da região II. A eq 2.20 pode ser reescrita como

$$\chi_m^{-1} = \lambda H_R(T) / [H_0 - H_R(T)] \quad (2.21)$$

A partir da equação 2.21 é possível obter a dependência da suscetibilidade magnética com a temperatura a partir do campo de ressonância. O valor de H_0 é obtido experimentalmente, considerando que a alta temperatura a interação entre as regiões I e II são desprezíveis. H_0 é estimado do valor onde o gráfico H_R versus T satura. A suscetibilidade magnética na região II pode ser escrita como

$$\chi_m = C_m / (T - \lambda C_M) \quad (2.22)$$

onde C_M e C_m são as constantes de Curie para as regiões I e II respectivamente. A temperatura de Curie-Weiss (λC_M , neste modelo) onde χ_m^{-1} se anula pode ser obtida do gráfico experimental, construído segundo a equação 2.21.

A interação entre os dipolos magnéticos é geralmente a causa mais importante para o alargamento da linha de ressonância numa rede rígida destes [50]. Para um sistema de grãos na fase superparamagnética a largura de linha diminui com o aumento da temperatura, devido ao aumento da agitação térmica dos átomos. Os efeitos do movimento sobre a largura de linha são ainda mais evidentes em líquidos, porque nestes os átomos apresentam maior mobilidade.

Morais et al. [55] obtiveram a expressão abaixo (equação 2.23) para a dependência da largura de linha com a temperatura de um sistema partículas superparamagnéticas imersas em uma matriz inerte, na faixa de 77 K a temperatura ambiente, baseada no método dos momentos de Van Vleck, considerando a interação Zeeman e a dipolar magnética:

$$\Delta H_R = \Delta H_R^0 \tanh (\Delta E / 2k_B T) \quad (2.23)$$

onde $\Delta H_R^0 = 5g\beta S n D^3$ e $\Delta E = KV$ e V é o volume da partícula. A constante ΔH_R^0 depende do spin associado a cada centro magnético dentro das partículas S , do número de centros

magnéticos por partícula n e de D , a distância partícula - partícula na matriz. Tronconi et al. [56] verificaram o modelo em amostras de ferrofluido iônico de MnFe_2O_4 em água, considerando partículas com raio de 20 a 89 nm.

Raikher e Stepanov [57] obtiveram as formas de linhas de ressonância ferromagnética de um conjunto de monodomínios com anisotropia magnética orientados randômicamente. Mostraram que as flutuações do momento magnético devido ao aumento da temperatura podem enfraquecer ou suprimir inteiramente o alargamento inhomogêneo da linha de RFM causado pela distribuição nas direções dos eixos de anisotropia das partículas, e simultaneamente criar um alargamento homogêneo (superparamagnético). Somente para o caso de partículas com constante de anisotropia uniaxial, K_u , foram obtidas as expressões das contribuições superparamagnéticas, $\Delta_u H$ e inhomogênea, $\Delta_s H$ para largura de linha em função do parâmetro de Langevin ξ_0 , onde:

$$\xi_0 = M_S V \omega / \gamma k_B T \quad (2.24)$$

$$\Delta_s H = \frac{2 \omega \alpha \xi - L_1(\xi)}{3^{1/2} \gamma \xi L_1(\xi)} \quad (2.25)$$

$$\Delta_u H = \frac{3 \omega \varepsilon L_2(\xi)}{\gamma L_1(\xi)} \quad (2.26)$$

onde $L(\xi)$ é a função de Langevin, $\gamma = g\beta/\omega$, $\varepsilon = K_u/M_S H$ e α o tempo de relaxação adimensional. No caso mais geral, a largura de linha é obtida numericamente (linhas sólidas na figura 2.3) onde observa-se uma dependência não monotônica com a temperatura. Para simetria axial, obtêm-se as relações abaixo, para os parâmetros associados ao mínimo na largura de linha.

$$\xi^{\min} = 2 (5\alpha/3^{1/2}\varepsilon)^{1/2} \quad \text{e} \quad (\gamma/\omega)\Delta H^{\min} = 4 (3^{1/2}\alpha\varepsilon/5)^{1/2} \quad (2.27)$$

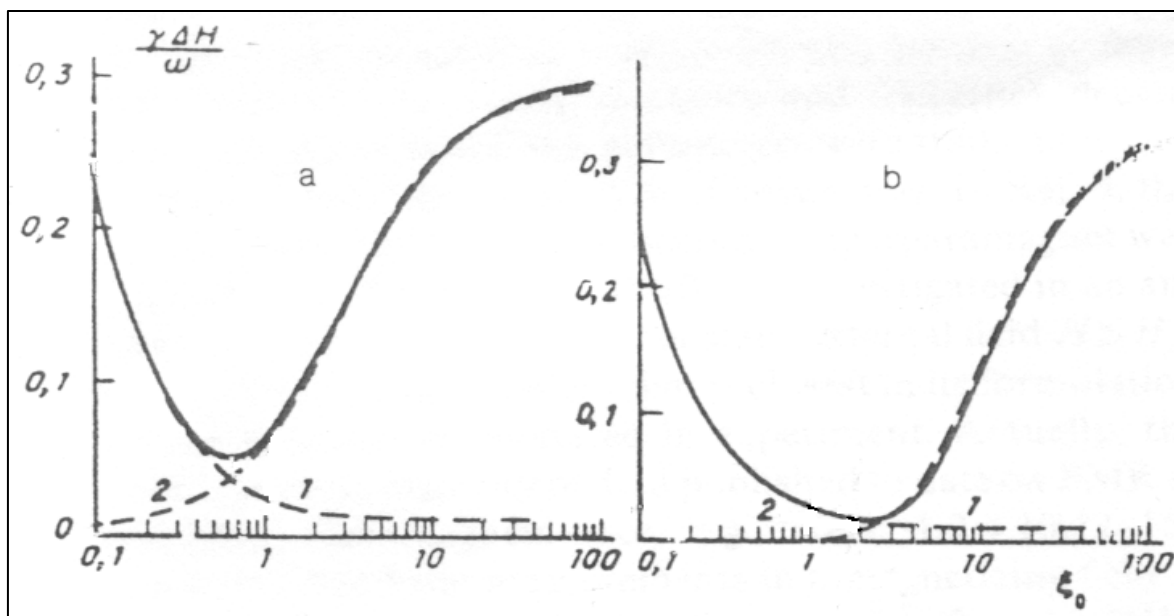


Figura 2.3: Largura de linha de RFM de um conjunto de partículas randômicamente orientadas como função do parâmetro de Langevin, ξ . Nos caso de anisotropia (a) axial e (b) cúbica para $\alpha=10^{-2}$ e $|\varepsilon| = 0,1$. As curvas tracejadas são os limites assintóticos de $\Delta_S H(1)$ e $\Delta_{u,c} H(2)$. [57].

Os efeitos combinados do superparamagnetismo e do alargamento inhomogêneo no campo de ressonância são mostrados na figura 2.4. Com o decréscimo da temperatura, o campo de ressonância cresce se $K>0$ e decresce se $K<0$.

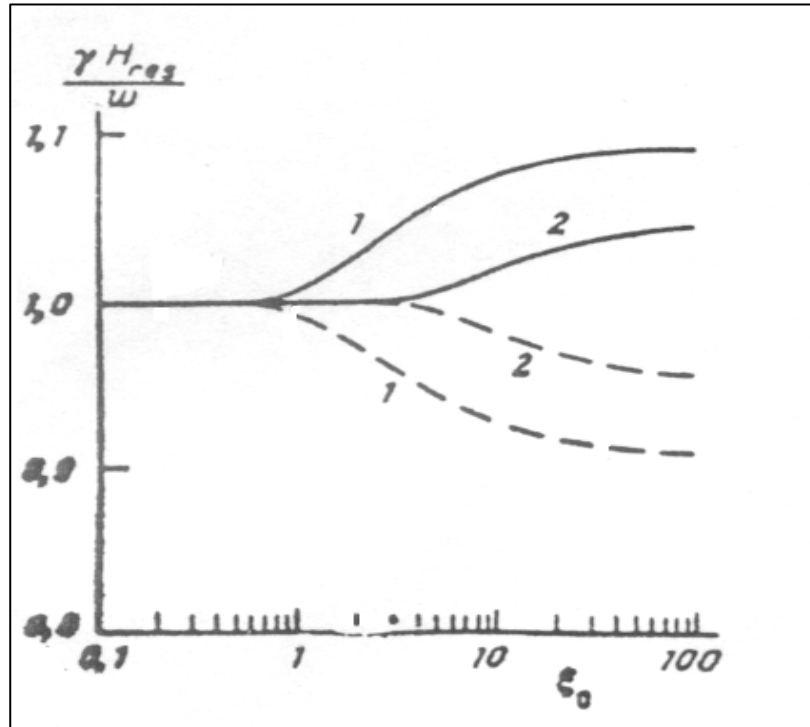


Figura 2.4: Posição do máximo da curva de absorção (campo de ressonância) em função de ξ , para anisotropias uniaxial (curva 1) e cúbica (curva 2) quando $\epsilon = 0.1$ (curvas sólidas) e $\epsilon = -0.1$ (curvas tracejadas) [57].

Nagata e Ishihara [58] utilizaram RFM no estudo de partículas ferrimagnéticas de diâmetro médio de 50 Å (ferrites de Mn – Zn) dispersas em querosene, e baseados numa teoria fenomenológica, mostraram que de 1.6 K a 200 K o deslocamento do campo de ressonância, $\delta H_R = H_0 - H_R$ depende da largura de linha do espectro de RPE,

$$\delta H_R \propto \Delta H_{pp}^n \quad (2.28)$$

sendo o expoente n igual a 2 ou 3, se as partículas estão parcialmente ou randômicamente orientadas, respectivamente. Apesar da distribuição de tamanho das partículas na amostra ter sido determinada por raio X, este aspecto não foi considerado na análise.

2.6 Ressonância magnética em insetos sociais:

Esquivel et al. [15], utilizaram a técnica de Ressonância Ferromagnética à temperatura ambiente no estudo de materiais magnéticos em formigas da espécie *Solenopsis sp.* coletadas em Citrolândia, Rio de Janeiro e Venda Nova, Espírito Santo. Os espectros obtidos são compostos de diferentes linhas. A maioria dos espectros apresentou uma linha na região de $g = 4.3$ característica de íons de Fe^{+3} magneticamente isolados, spin $S = 5/2$, com vizinhança de baixa simetria [59]. Também foram observadas três linhas na região em torno de $g = 2$. Uma dessas linhas, estreita, está em geral relacionada a radicais livres resultantes de processos biológicos [60]. A linha com uma estrutura de seis picos, foi associada a presença de íons de manganês (Mn^{2+}). Foi sugerido que a linha, mais intensa e mais larga, estaria relacionada a presença de magnetita na amostra.

Acosta-Avalos et al. [35] mostraram a presença de material magnético na formiga *Pachycondyla marginata* utilizando a técnica de microscopia eletrônica. Esta formiga é migratória, e na estação seca/fria as migrações têm uma orientação preferencial na direção 60° com o eixo norte-sul geográfico que estimulou a hipótese de que o campo geomagnético seria a pista para estas orientações. Wajnberg et al. [36], estudaram as propriedades do material magnético encontrado no abdômen destas formigas utilizando a variação térmica dos espectros de RFM. Foram analisadas três componentes dos espectros. A primeira chamada de campo alto (HF), uma linha de ressonância larga na região de $g = 2$, foi relacionada à presença de nanopartículas magnéticas isoladas. A segunda chamada de campo baixo (LF), identificada em altos valores de g , foi relacionada à presença de cadeias lineares de nanopartículas magnéticas ou partículas maiores não esféricas. A terceira linha foi chamada de envoltória do Mn.

Assumindo que o campo de anisotropia é o mesmo para as partículas associadas às linhas de campo alto e baixo, foram obtidos o valor do campo de desmagnetização pela diferença entre os campos de ressonância das linha HF e LF, $H_D = 2033$ Oe e o campo de anisotropia H_A em função da temperatura. Para analisar o comportamento da largura de linha com a temperatura, Wajnberg et al. [36] consideraram o modelo descrito por Morais et al. [55] para temperaturas acima de 70 K, e obtiveram para os resultados associados a linha HF, $\Delta H_R^0 = 1373 \pm 10$ Oe e $\Delta E/2k_B = 272 \pm 7$ K. Como a variação da constante de

anisotropia K a altas temperaturas é desprezível, foi estimado um volume médio de $(1,2 \pm 0,1) \times 10^3 \text{ nm}^3$ e diâmetro de $13 \pm 0,4 \text{ nm}$, supondo partículas de magnetita.

De forma semelhante, El-Jaick et al. [61], estudaram abdômens macerados de abelhas da espécie *Apis mellifera*, porém a linha chamada de envoltória do Mn aqui foi sugerida como associada ao óxido férrico FeOOH, um possível precursor de magnetita. Foram estimados volumes de $1 \times 10^3 \text{ nm}^3$ para as partículas isoladas em abdômens e $3 \times 10^2 \text{ nm}^3$ para as de abdomens liofilizados.

Capítulo 3: Materiais e Métodos

3.1 Preparação de amostras:

Formigas da espécie *Solenopsis substituta*, foram coletadas em Fernando de Noronha, em 1997. As formigas junto com a terra do formigueiro foram colocadas num recipiente com álcool e no laboratório foi feita uma primeira limpeza superficial. As formigas foram conservadas na geladeira em álcool 70%.

A classificação destas amostras foi feita no Museu Paraense Emílio Goeldi, Departamento de Zoologia, pela Curadora de Coleção Entomológica Dr. Ana Y. Harada. Amostras de partes de formigas, como indicado na figura 3.1 (250 cabeças com antenas, 290 abdômens com pecíolos e 250 tórax), foram preparadas da seguinte forma:

→ Formigas retiradas do álcool 70%, secas em papel de filtro a temperatura ambiente por aproximadamente três horas;

→ Limpeza cuidadosa, lavando com álcool 70% e controlando no microscópio estereoscópico (Micronal, modelo AO-101) a ausência de partículas presas nos pêlos.

→ Formigas cortadas em cabeça, tórax e abdômen com bisturi de aço inox, sendo que cada parte foi levada à estufa a uma temperatura de 50°C por aproximadamente 1 hora;

→ Amostras maceradas em um graal de porcelana, transferidas para tubos de quartzo e compactadas para serem medidas em RPE.

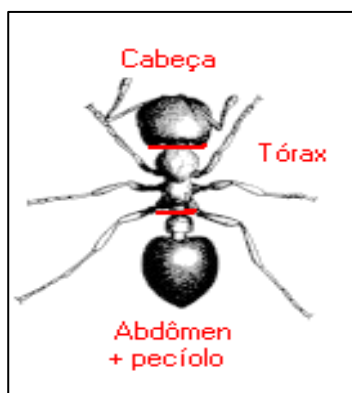


Figura 3.1: Ilustração da divisão da formiga em abdômen com pecíolos, tórax e cabeça com antenas.

3.2 Medidas de RFM:

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

As medidas foram feitas em no máximo uma semana após a preparação, variando a temperatura na faixa de 3 K à temperatura ambiente. Amostras de abdômen com peúcos e tórax foram congeladas na ausência de campo magnético aplicado, e foram feitas medidas da amostra de cabeças com antenas, onde esta foi congelada na ausência de campo magnético, e na presença de campos de 3000 Oe e 100 Oe. Medidas de variações angulares foram feitas nas amostras congeladas com campo nas temperaturas em torno de 3 K, 70 K e 150 K.

Em todas as séries, a medida a temperatura ambiente foi feita antes do congelamento da amostra. Foram feitas medidas a temperatura ambiente, variando a altura da amostra na cavidade de RFM. Os espectros na figura 3.2, apresentam uma variação, tanto na intensidade do sinal, quanto no surgimento e desaparecimento de linhas. Esta variação deve-se provavelmente às amostras estarem maceradas, contendo material magnético misturado heterogeneamente ao material orgânico, e ocupando de 0,5 a 1,0 cm do tubo de quartzo, o que mostra a necessidade de cuidado na escolha da posição da amostra na cavidade de RFM. As amostras estudadas nessa tese foram medidas no fundo da cavidade.

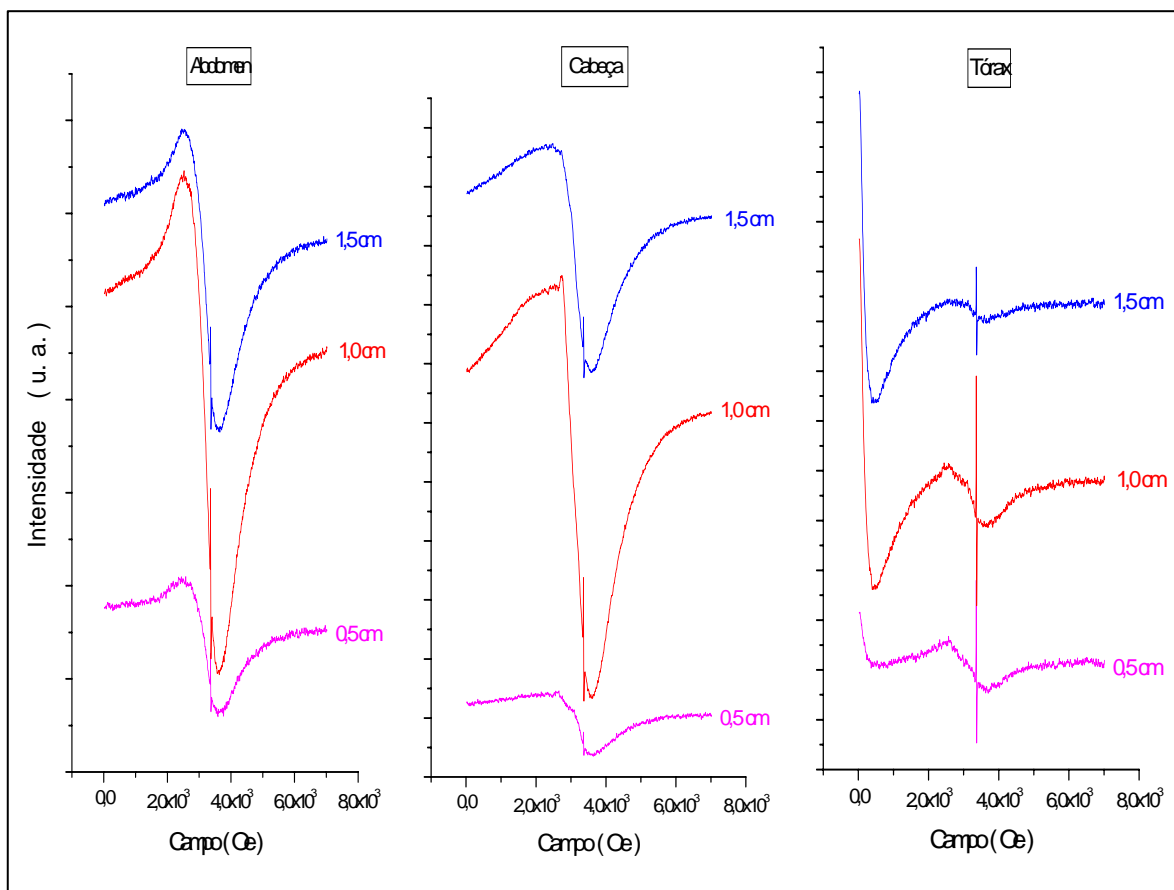


Figura 3.2: Comparação dos espectros de cabeça com antenas, abdômen com pecíolos e tórax medidos em diferentes alturas em relação ao fundo da cavidade de RPE.

3.3 Simulação dos Espectros:

Os espectros foram simulados usando o programa Microcal Origin 6.0. Este programa permite a simulação com diferentes tipos de curvas, com um número máximo de 200 parâmetros dependendo da função escolhida para a simulação. Foram utilizadas as gaussianas, lorentzianas e dysonianas. Os espectros de EPR são proporcionais à primeira derivada do sinal de absorção e por isso as simulações foram feitas com as derivadas destas funções, dadas pelas equações 3.1, 3.2 e 3.3.

Os parâmetros dos ajustes de linhas gaussianas e lorentzianas são: largura de linha pico a pico (ΔH_{pp}), campo de ressonância (H_R) e área (A), proporcional a segunda integral

do espectro, como mostra a figura 3.3. As expressões para as derivadas nos casos da gaussiana e da Lorentziana são:

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

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

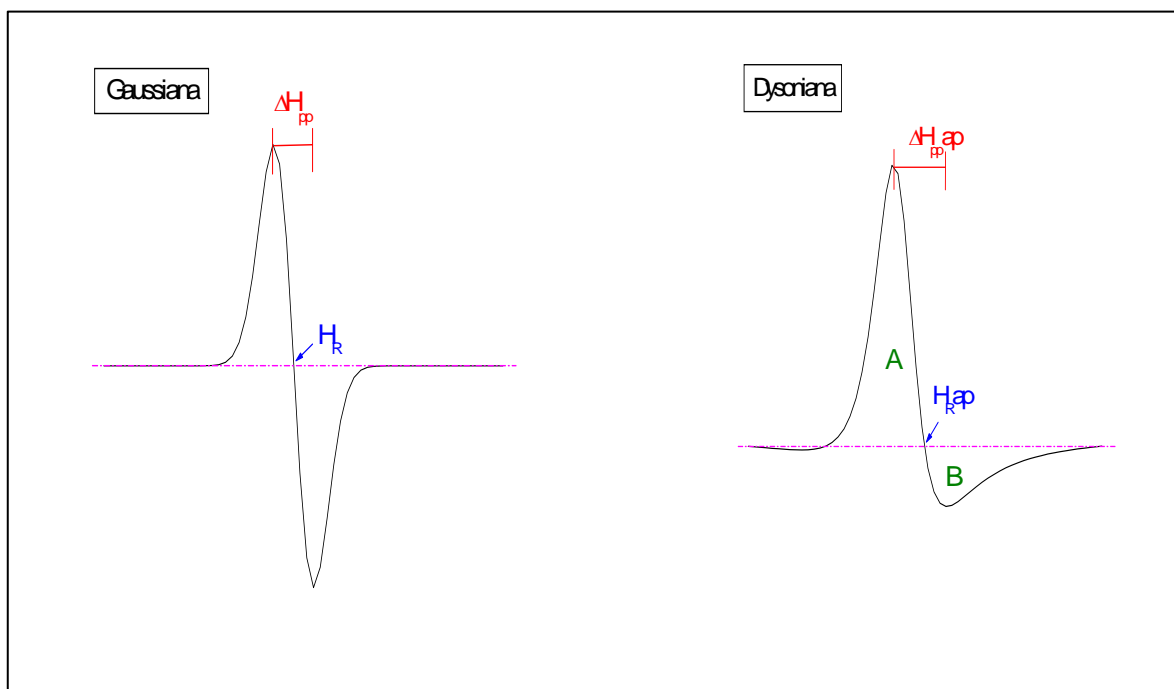


Figura 3.3 : Parâmetros dos ajustes das curvas gaussiana e dysoniana.

A teoria da forma de linha dysoniana de RPE foi desenvolvida por Dyson [62] e aplicada no estudo de metais alcalinos por Feher and Kip [63]. Atualmente, tem sido utilizada no estudo de metais sintetizados contendo intercalação de grafite, polímeros condutores e materiais supercondutores com temperatura crítica alta [64, 65]. A dysoniana é uma combinação das contribuições de absorção e dispersão de linhas lorentzianas.

A linha dysoniana é definida por cinco parâmetros (figura 3.3): o campo de ressonância aparente (H_{Rap}); as amplitudes da derivada de absorção máxima (A) e mínima (B) e os respectivos valores de campo magnético onde ocorrem H_M e H_m , sendo a largura de linha aparente $\Delta H_{ppap} = H_m - H_M$ [62, 63, 64]. Porém, esta pode ser escrita como função

somente dos parâmetros da lorentziana de pura absorção cuja derivada é definida por quatro parâmetros (equação 3.3): o campo de ressonância (H_R) e a largura de linha (ΔH_{pp}) da linha lorentziana derivada da absorção, (A) relacionado a intensidade do sinal, e a relação entre a energia de microonda absorvida e dispersada pela amostra (R_{ad}).

$$D^2Y'(H) = A \left\{ \left[1 - \frac{2(H-H_R)}{\Delta H_{pp}} \right]^2 R_{ad} - 4 \frac{(H-H_R)}{\Delta H_{pp}} \right\} / \left[1 + \left(\frac{2(H-H_R)}{\Delta H_{pp}} \right)^2 \right]^2 \quad (3.3)$$

Para os ajustes da amostra de tórax, foi ainda necessário acrescentar uma linha de base (L_B) constante a equação 3.3.

Nos espectros de abdômen com pecíolos e de cabeça com antenas, foram feitos ajustes com a soma de gaussianas e lorentzianas, sendo que dependendo da temperatura se escolhe o número de componentes. Espectros de abdômens com pecíolos, na faixa de temperaturas de 5 a 90 K foram ajustados com a soma de duas gaussianas na região de campo alto ($g \sim 2$), e uma lorentziana na região de campo baixo ($g \sim 4$), de 90 K à temperatura ambiente, com a soma de uma gaussiana e uma lorentziana. O mesmo ajuste foi feito para os espectros de cabeça com antenas, sendo 170 K a temperatura onde muda o número de gaussianas no ajuste.

Nas faixas de 4 a 12 K e de 111 K à temperatura ambiente, os espectros de tórax foram ajustados com a soma de uma lorentziana na região de campo alto ($g \sim 2$) e uma dysoniana na região de campo baixo ($g \sim 4$), na faixa de 20 a 90 K é necessária mais uma lorentziana na região de campo alto.

A forma de linha (gaussiana, lorentziana ou dysoniana) foi escolhida verificando aquela que gerava o melhor ajuste.

Uma amostra de um capilar de vidro macerado foi medida em função da temperatura, para a obtenção do sinal do íon Fe^{+3} com $g = 4,3$. Os espectros foram utilizados para subtrair esta linha dos espectros de abdômen, onde são relativamente intensos a temperaturas menores que 177 K. A figura 3.4 mostra a subtração desse sinal do espectro de abdômen com pecíolos medido à 30 K.

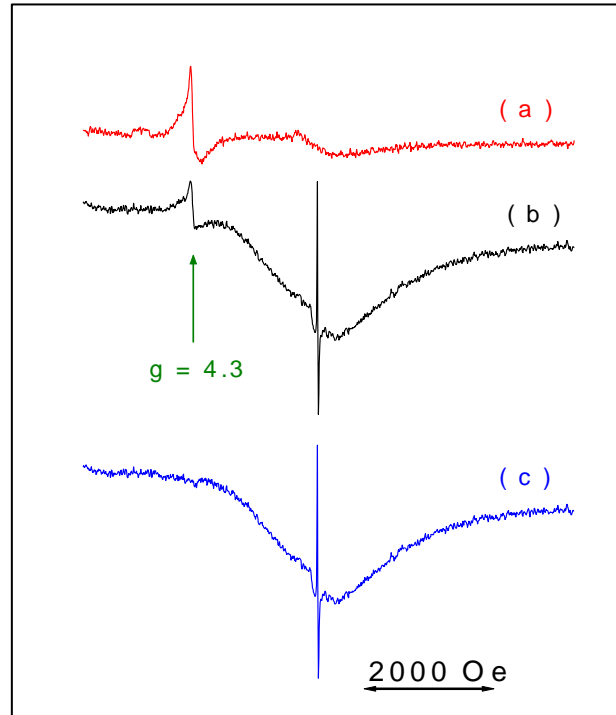


Figura 3.4: (a) espectro de um capilar de vidro macerado, com um sinal em $g = 4,3$, (b) espectro do ABDÔMEN de *Solenopsis substituta* a 30 K, (c) Subtração: espectro(b) – (0.5) x espectro(a).

A figura 3.5 mostra exemplos de ajustes com 2 e 3 componentes para as amostras de cabeça com antenas à temperatura ambiente (TA) e 130 K e tórax à temperatura ambiente (TA) e 40 K, onde são mostradas as componentes de campo alto, CA e CA' e de campo baixo, CB.

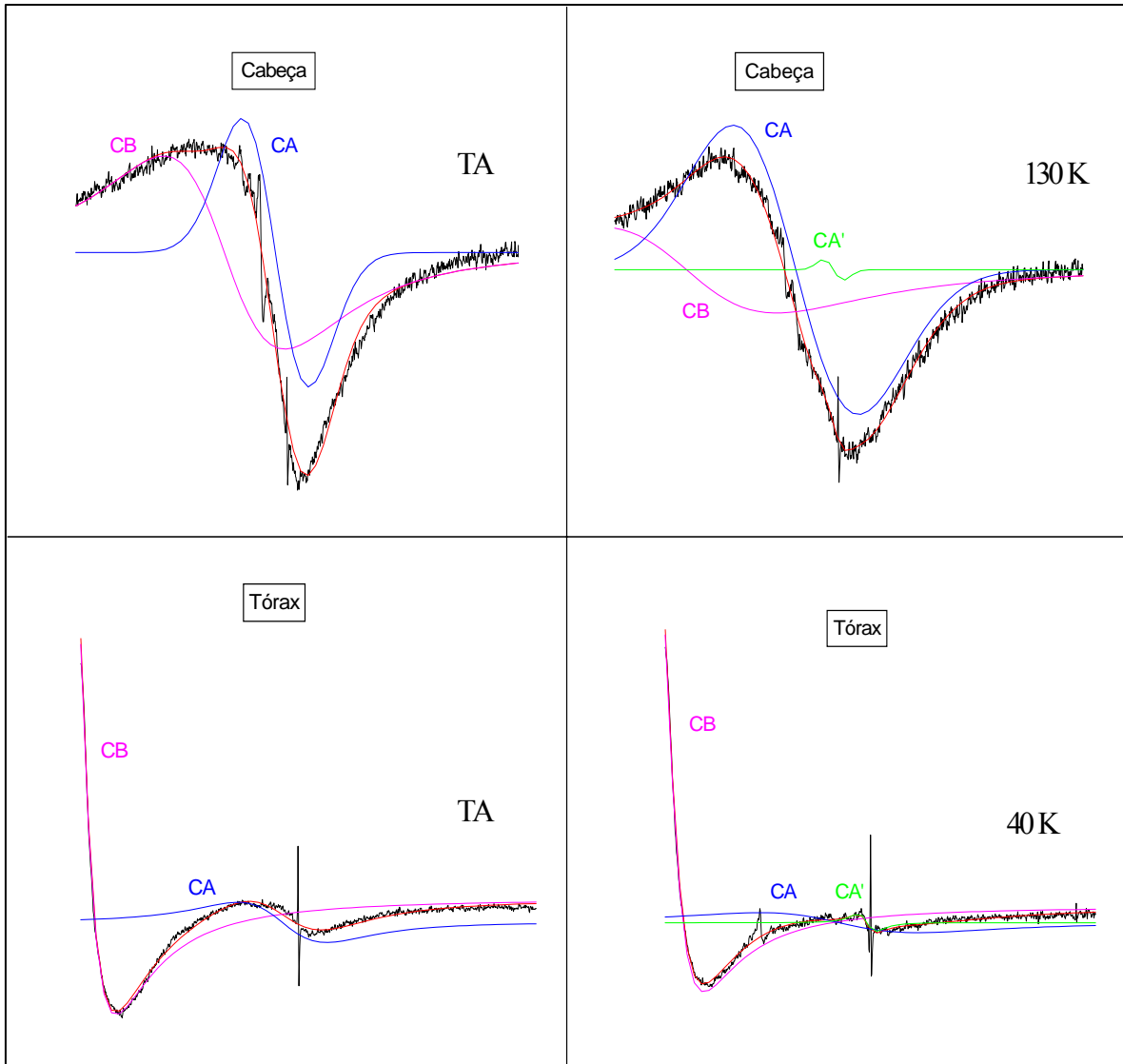


Figura 3.5: Exemplos de ajustes com as componentes de campo alto CA e CA', e de campo baixo CB para as amostras de cabeça com antenas (à TA e 130 K) e tórax (à TA e 40 K).

Capítulo 4: Resultados e Discussões

4.1 Variação térmica dos espectros de RPE:

As figuras 4.1, 4.2 e 4.3 mostram a variação térmica dos espectros de RPE das amostras de abdômens com pecíolos, cabeça com antenas e tórax respectivamente. Os espectros destas amostras foram medidos dentro da faixa de 3K à temperatura ambiente.

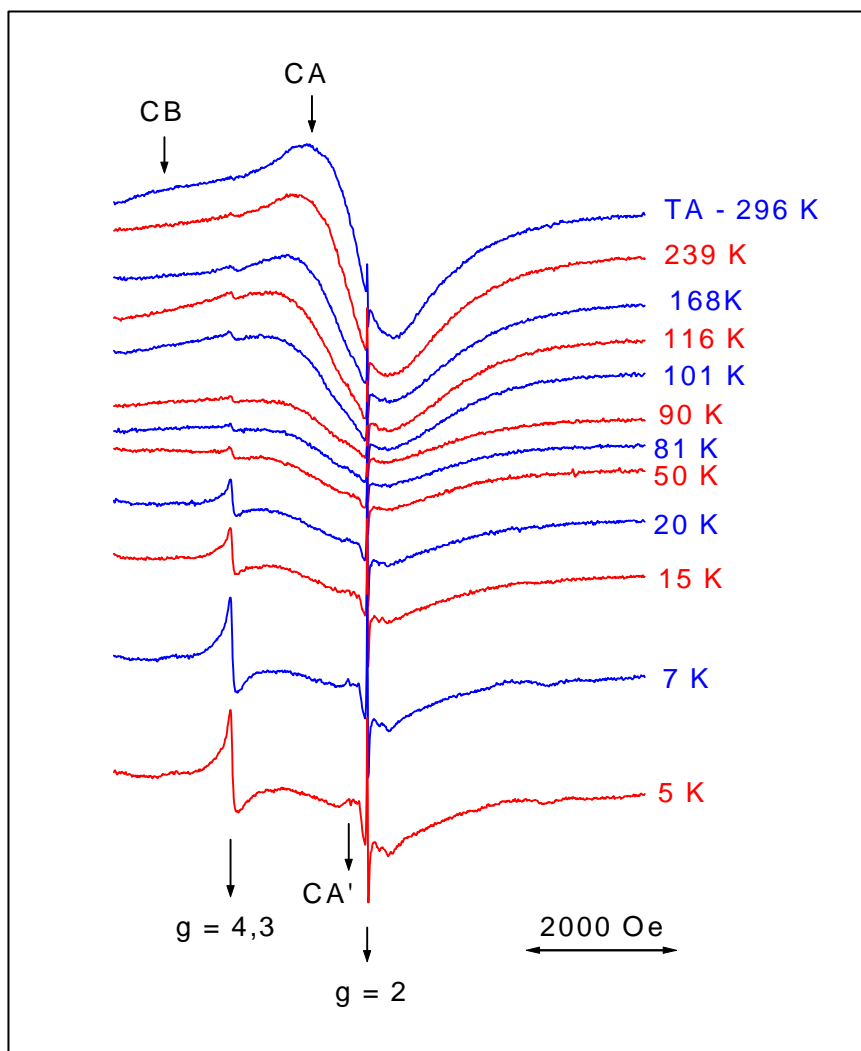


Figura 4.1: Variação térmica dos espectros de RPE de abdômen com pecíolos.

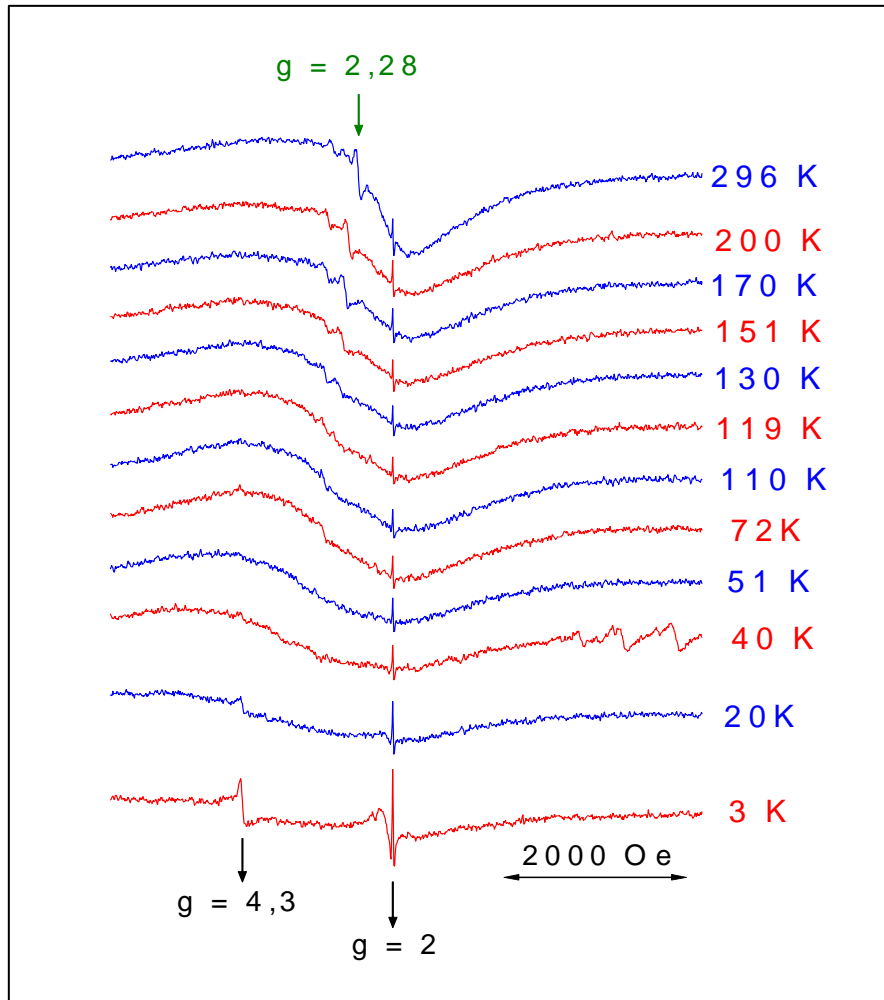


Figura 4.2: Variação térmica dos espectros de RPE de cabeça com antenas.

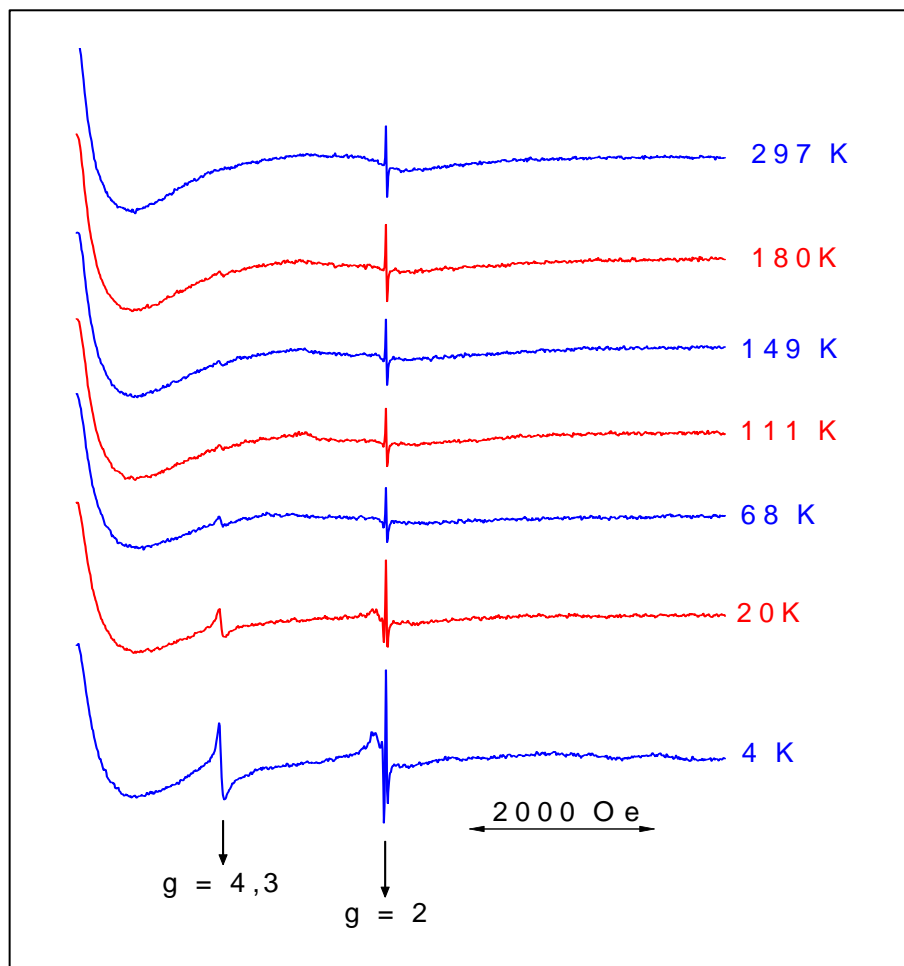


Figura 4.3: Variação térmica dos espectros de RPE de tórax.

Nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3 cada espectro é a soma de pelo menos cinco componentes associadas a diferentes estruturas. Observa-se uma linha assimétrica em $g = 4,3$. Sua intensidade aumenta com a diminuição da temperatura e é característica de íons de Fe^{+3} magneticamente isolados, spin $S = 5/2$, com vizinhança de baixa simetria [59]. Uma linha estreita ($\Delta H \sim 14$ Oe) aparece em $g = 2$, que pode estar relacionada a radicais livres resultantes de processos biológicos [54]. Os sinais associados a íons de Fe^{+3} e a radicais livres foram observados anteriormente em outras formigas (*Solenopsis* e *Pachycondyla marginata*) [15, 36] e em abelhas da espécie *Apis mellifera* [61].

Mais três componentes, com larguras de linha maiores que 300 Oe, foram consideradas. Duas delas na região de $g = 2$, que foram chamadas de linhas de campo alto

(CA), facilmente identificada a temperaturas altas e CA' sobreposta a linha CA, observada a temperaturas baixas (indicadas por setas na figura 4.1). Na região de $g = 4.3$ aparece uma linha chamada campo baixo (CB) nos espectros de abdômen com pecíolos e de cabeça com antenas; e em $g = 18$ nos de tórax. Trabalhos anteriores associaram as linhas CA e CB a nanopartículas isoladas e agregados destas nanopartículas respectivamente [36, 61]. CA' foi observada em espectros de abdômen de formigas *Pachycondyla marginata* [36], chamada de envoltória do Mn e posteriormente observada também em abdomens de abelha *Apis mellifera* [61], quando foi sugerida como sendo associada ao óxido férrico FeOOH , um possível precursor para magnetita, maghemita ou hematita [66].

Os espectros da cabeça apresentam três linhas não observadas nos espectros das outras partes da formiga, a mais intensa em $g=2.28$ (figura 4.2). As intensidades destas linhas diminuem com a temperatura até desaparecerem a $(55 \pm 5)\text{K}$. Estas linhas não foram analisadas por não estarem relacionadas a material ferromagnético e restritas a uma faixa de temperatura estreita.

A linha CA' está bem resolvida e tem uma contribuição relevante para os ajustes somente a baixas temperaturas, na amostra de abdômen com pecíolos abaixo de $(55 \pm 5)\text{K}$, na de cabeça com antenas abaixo de $(165 \pm 5)\text{K}$, e na de tórax abaixo de $(80 \pm 10)\text{K}$. A linha CA' tem um comportamento similar a linha associada a íons de Fe^{+3} magneticamente isolados, que é um comportamento tipicamente paramagnético, onde a intensidade diminui com o aumento da temperatura.

Os espectros de RPE de abdômen com pecíolos, figura 4.1, sofrem significativas variações com a temperatura. À temperatura ambiente, as linhas CA e CB são identificadas, porém a temperaturas baixas a linha CB somente pode ser notada pelo deslocamento da linha de base na região de campo baixo. Os espectros são dominados pela componente CA, que sofre um alargamento enquanto a temperatura diminui. Entre 100 e 90 K ocorre uma mudança brusca na intensidade dos espectros. Abaixo de 50 K a linha CA sofre um alargamento até aproximadamente 15 K, e aparentemente volta a se estreitar.

No espectro de cabeça medido a 40 K, figura 4.2, nota-se uma mudança na forma e o aparecimento de três linhas, somente vistos nesta temperatura, entre 5500 e 7000 Oe. Este sinal foi observado anteriormente em espectros da abelha da espécie *Apis mellifera*, sem no entanto ser reprodutivo ou ter sido identificado (resultado não publicado). Nos espectros da

amostra de cabeça com antenas, figura 4.2, não é possível distinguir entre as linhas CA e CB, devido à sobreposição destas, resolvida através dos ajustes. Observa-se um alargamento geral das linhas em toda faixa do espectro.

Os espectros da amostra de tórax, figura 4.3, são dominados pela componente CB se estendendo a campos negativos. A linha CA se alarga gradualmente até desaparecer em (20 ± 10) K.

Nas medidas de variação angular da amostra de cabeça com antenas, congeladas com campos de 100 e 3000 Oe, não houve mudança na forma ou intensidade dos espectros, nem desapareceram ou surgiram novas linhas. Uma possível ordem do material magnético na formiga pode ter sido destruída durante a maceração da amostra. Como os indivíduos desta espécie de formiga são muito pequenos, obter uma amostra com partes de formigas inteiras orientadas, que resulte em medidas com boa relação sinal/ruído, é difícil.

Comparando os espectros medidos à temperatura ambiente de abdômen com pecíolos, cabeça com antenas e tórax na figura 4.4 (espectros a 1,0 cm na cavidade, figura 3.2 do capítulo 3) verifica-se que a intensidade do sinal da cabeça é maior que a do abdômen com pecíolos. Lembrando que as amostras comparadas na figura 4.4 contém 250 cabeças com antenas, 290 abdomens com pecíolos e 250 tórax, conclui-se que a quantidade de material magnético da cabeça com antenas é maior do que no abdômen com pecíolos. A comparação com o tórax fica prejudicada pela linha CB estar mais incompleta do que nas outras partes.

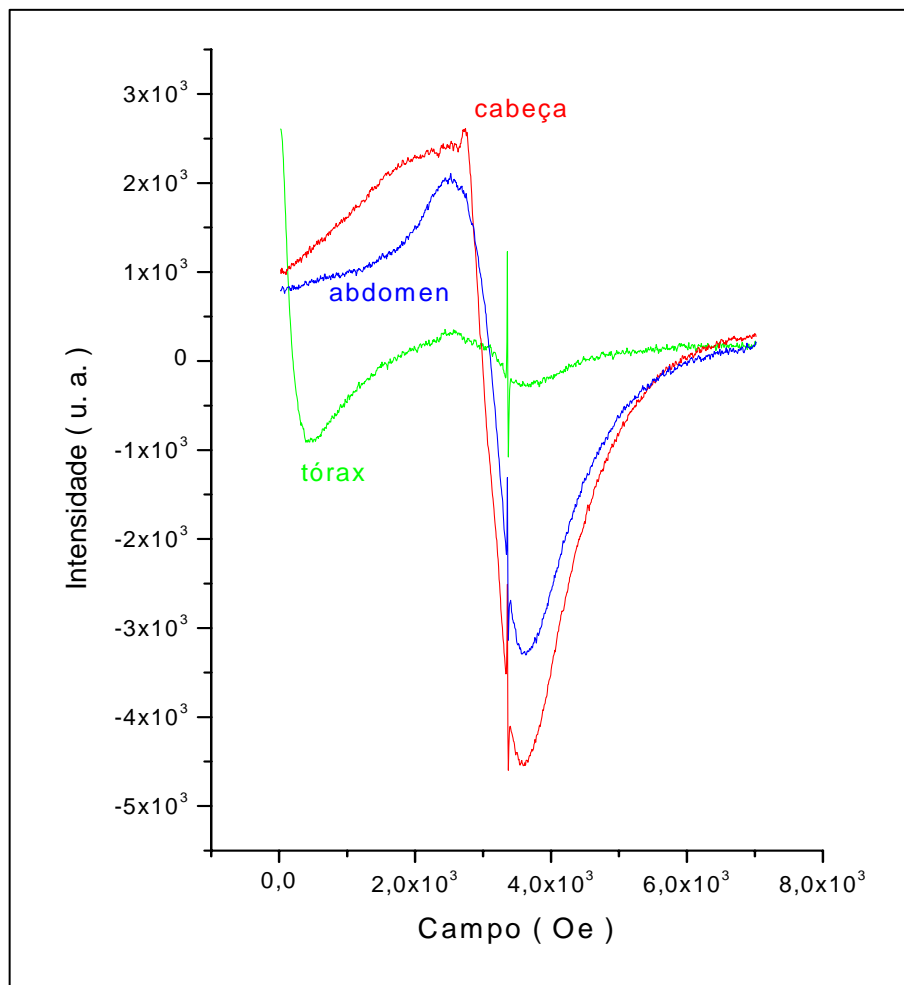


Figura 4.4: Comparação dos espectros das partes da formiga *Solenopsis substituta* temperatura ambiente.

4.2 Campo de ressonância:

A variação térmica dos campos de ressonância obtidos dos ajustes dos espectros das amostras de abdômen com pecíolos, cabeça com antenas e tórax são mostradas nas figuras 4.5, 4.6 e 4.7 respectivamente.

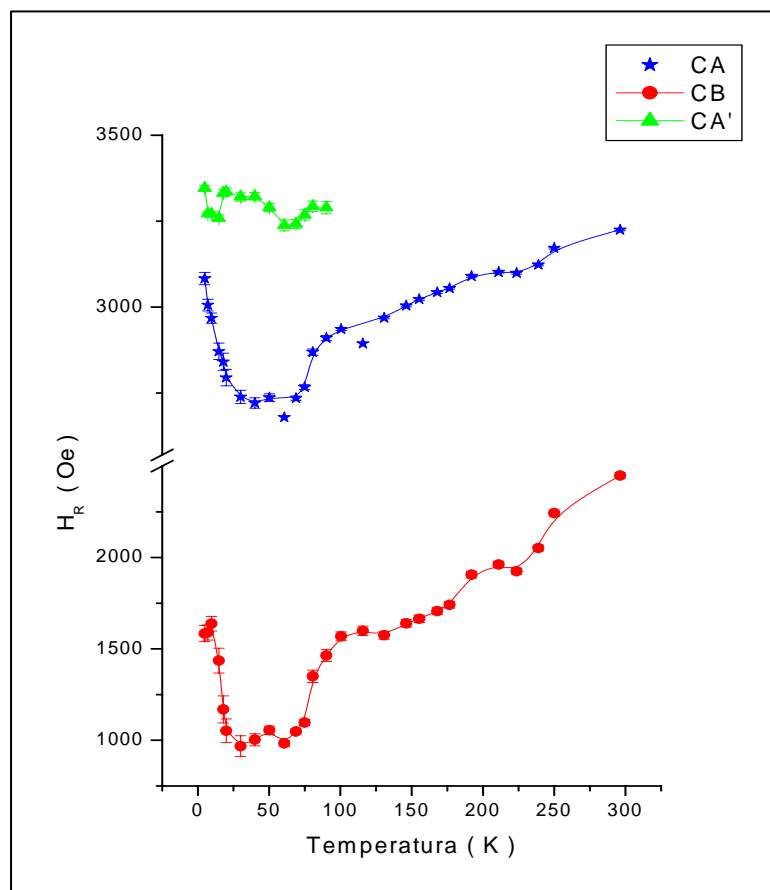


Figura 4.5: Variação térmica do campo de ressonância das linhas CA, CB e CA' de abdômen com pecíolos. As linhas cheias são guias para os olhos.

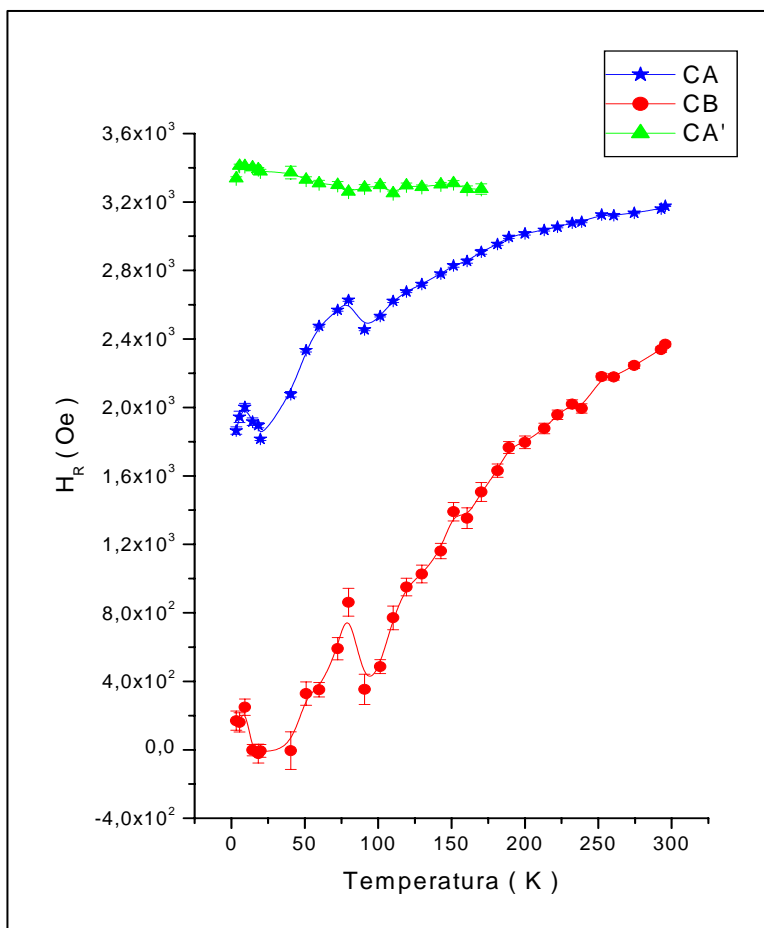


Figura 4.6: Variação térmica do campo de ressonância das linhas CA, CB e CA' de cabeça com antenas. As linhas cheias são guias para os olhos.

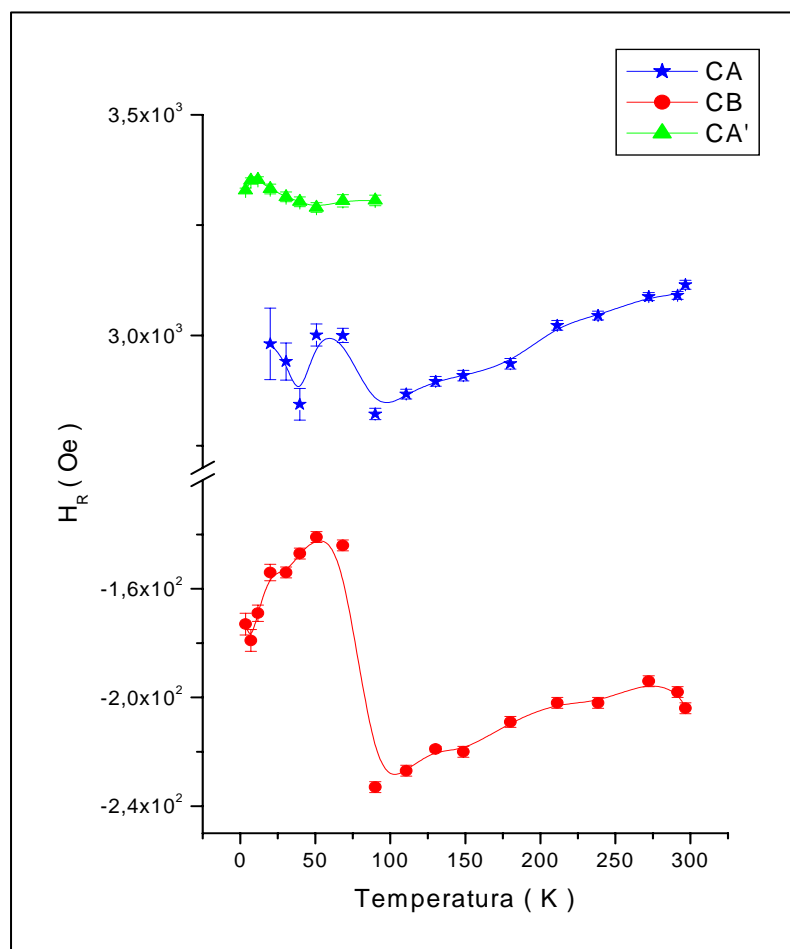


Figura 4.7: Variação térmica do campo de ressonância das linhas CA, CB e CA' de tórax. As linhas cheias são guias para os olhos.

As barras de erro dos gráficos dos parâmetros ajustados são os desvios padrões estimados pelo programa Origin (exceto quando for explicitado outro tipo de estimativa), que podem ser menores que a resolução espectral e que o erro observado variando manualmente os parâmetros.

Nas três amostras observa-se que a dependência do campo de ressonância das linhas CA e CB com a temperatura é semelhante. Os mínimos e máximos ocorrem nas mesmas temperaturas. Pode-se notar que as curvas do abdômen são aproximadamente paralelas entre 5 e 177 K, para temperaturas mais altas há um aumento na taxa de variação do campo

de ressonância da linha CB em relação a CA. O campo de ressonância é mínimo na região de 25 a 65 K.

Para a amostra de cabeça com antenas as curvas de CA e CB podem ser consideradas aproximadamente paralelas de 3 a 90 K. Há uma transição com uma diminuição abrupta do campo de ressonância com o aumento da temperatura em (90 ± 15) K. Este comportamento é mais acentuado na amostra de tórax, figura 4.7. As curvas do campo de ressonância de CA e CB nesta amostra são paralelas entre aproximadamente 100 K e a temperatura ambiente. O campo de ressonância de CB é negativo, pois é o valor obtido para a componente relativa à absorção da linha dysoniana. Ou seja, uma linha dysoniana é uma combinação das contribuições de absorção e dispersão de linhas lorentzianas, e com isso o campo da componente de absorção é menor do que o campo experimental aparente [64]. O campo de ressonância da linha CA' é praticamente constante na faixa de temperatura em que é observado.

Em geral, os comportamentos dos campos de ressonância com a temperatura mostrados nas figuras 4.5, 4.6 e 4.7 apontam outras faixas de temperatura onde há variação espectral, não observada visualmente, nos espectros das figuras 4.1, 4.2 e 4.3.

Wajnberg et al. [36], associaram a linha de CA a nanopartículas magnéticas isoladas e CB a agregados dessas nanopartículas ou partículas maiores não esféricas e, com base nessa hipótese, estimaram o campo de desmagnetização (H_D) e uma possível estrutura dos agregados, considerando que as curvas dos campos de ressonância de CA e CB em função da temperatura são paralelas.

Analisando as figuras 4.5, 4.6 e 4.7, observa-se que as curvas do campo de ressonância não são perfeitamente paralelas em toda a faixa de temperatura medida, mas somente nas regiões de 5 a 177 K, de 3 a 90 K e de 90 a 297 K para abdômen com pecíolos (figura 4.5), cabeça com antenas (figura 4.6) e tórax (figura 4.7) respectivamente. Os campos de desmagnetização calculados como em Wajnberg et al. [36], pela diferença dos campos de ressonância de CA e CB, são dados na tabela 4.1 e dependem da parte do corpo analisado.

Trechos paralelos	Abdômen com pecíolos	Cabeça com antenas	Tórax
5 a 177 K	1510 ± 170 Oe		
3 a 90 K		1913 ± 148 Oe	
90 a 297 K			3190 ± 93 Oe

Tabela 4.1: Campos de desmagnetização calculados pela diferença de H_R de CA e CB mostrados nas figuras 4.5, 4.6 e 4.7.

O campo de desmagnetização calculado para o abdômen de *Solenopsis substituta* é menor do que aquele calculado para o abdômen da formiga migratória *Pachycondyla marginata* [30], (2033 ± 13) Oe, associado a um elipsóide prolato contendo um agregado com três nanopartículas ou uma partícula grande de magnetita, com valor calculado de 1994 Oe.

Os valores do campo de desmagnetização para elipsóides prolato e oblato, considerando nanopartículas de magnetita e maghemita, foram calculados segundo as equações 2.12, 2.13, 2.14, 2.15 e 2.16 do capítulo 2, e seus valores são mostrados nas tabelas 4.2 e 4.3. Foram consideradas as magnetizações de saturação da magnetita $M_S = 471$ Oe e da maghemita $M_S = 442$ Oe.

q (razão entre os eixos do elipsóide)	H_D (Oe)	
	prolato	oblato
2	1418	2435
3	1994	2555
4	2290	2630
50	2946	2925
300	2959	2954

Tabela 4.2: Campo de desmagnetização de estruturas prolatas e oblatas de magnetita, segundo as equações 2.12, 2.13, 2.14, 2.15 e 2.16 do capítulo 2.

q (razão entre os eixos do elipsóide)	H_D (Oe)	
	prolato	oblato
2	1331	2285
3	1871	2397
4	2149	2468
50	2765	2745
300	2777	2772

Tabela 4.3: Campo de desmagnetização de estruturas prolatas e oblatas de maguemita, segundo as equações 2.12, 2.13, 2.14, 2.15 e 2.16 do capítulo 2.

Os valores de H_D estimados para as partículas da amostra de abdômen com pecíolos e da amostra de cabeça com antenas se aproximam do valor teórico de uma estrutura prolata com $q = 2$ e 3 , respectivamente. Esta estrutura pode ser, num modelo mais simples, uma única partícula elipsoidal onde q é a relação entre os eixo maior e menor ou ao número de partículas agregadas numa cadeia linear. A faixa de erro não permite distinguir entre magnetita e maguemita.

Para a amostra de tórax, os valores de H_D indicam partículas ou agregados com q maior que 300, sugerindo a presença de um material similar a magnetita maciça. Essa hipótese é reforçada quando se observa a semelhança entre os espectros de tórax e de magnetita maciça mineral na figura 4.8.

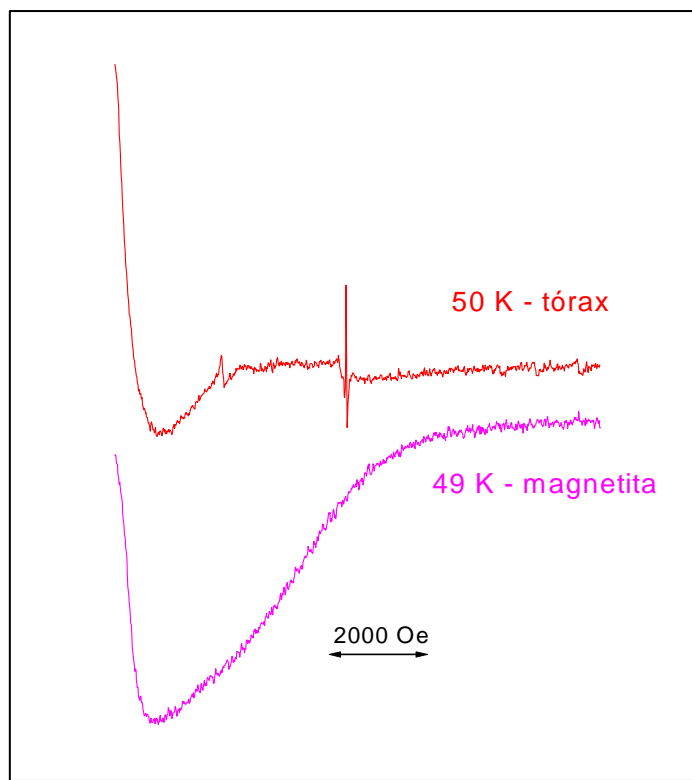


Figura 4.8: Comparação entre espectros de tórax da formiga *Solenopsis substituta* e magnetita maciça.

Hagiwara e Nagata [54] sugeriram um modelo (apresentado no capítulo 2) para a variação térmica do campo de ressonância em vidros de silicato ricos em íons de Fe contendo microcristais de magnetita ou maguemita com diâmetro de 40-55 Å, supondo que uma região de limite amorfo rodeia o material magnético na amostra. A temperatura de Curie-Weiss θ deste limite amorfo pode ser determinada a partir da variação térmica da suscetibilidade magnética do limite amorfo, χ_m . $\chi_m^{-1}(T)$ pode ser obtida a partir do campo de ressonância, através da equação (4.1), como resumido no capítulo 2.

$$\chi_m^{-1} \propto H_R / (H_0 - H_R) = (T - \theta) / (C_m + C_M) \quad (4.1)$$

onde H_0 é o valor limite de H_R para temperaturas altas, C_m e C_M são as constantes de Curie do limite amorfo e do caroço magnético respectivamente.

A figura 4.9 mostra o parâmetro $H_R / (H_0 - H_R)$ das linhas CA e CB das três amostras. Como os espectros a temperatura ambiente dependem da história magnética da amostra, a medida a temperatura ambiente não foi utilizada nestes gráficos, visto que esta foi feita antes do congelamento da amostra. A tabela 4.4 mostra as temperaturas de Curie-Weiss da superfície das nanopartículas, obtidas pela interseção do limite linear com o eixo x, segundo o modelo acima. É interessante notar que o modelo não se aplica as medidas da componente CB do tórax, que como sugerido anteriormente trata-se de uma estrutura maciça.

A tabela 4.5 mostra os valores de H_0 , e os respectivos valores de g, estimados a partir das curvas de H_R . Para as linhas de campo alto das três amostras os valores de g estão na região dos estimados para espectros de nanopartículas de magnetita com 3,5 nm de diâmetro [67], $g = 1,9$, assim como os de filmes de nanopartículas com 3,4 nm, estimamos em $g = 1,9$ para o campo magnético perpendicular ao filme e em $g = 2,1$ para paralelo [68], enquanto Raiker and Stepanov [57] utilizam o valor de $g = 2,27$ para magnetita. Os valores de g de campo baixo, são valores efetivos, pois contem a contribuição do campo de desmagnetização.

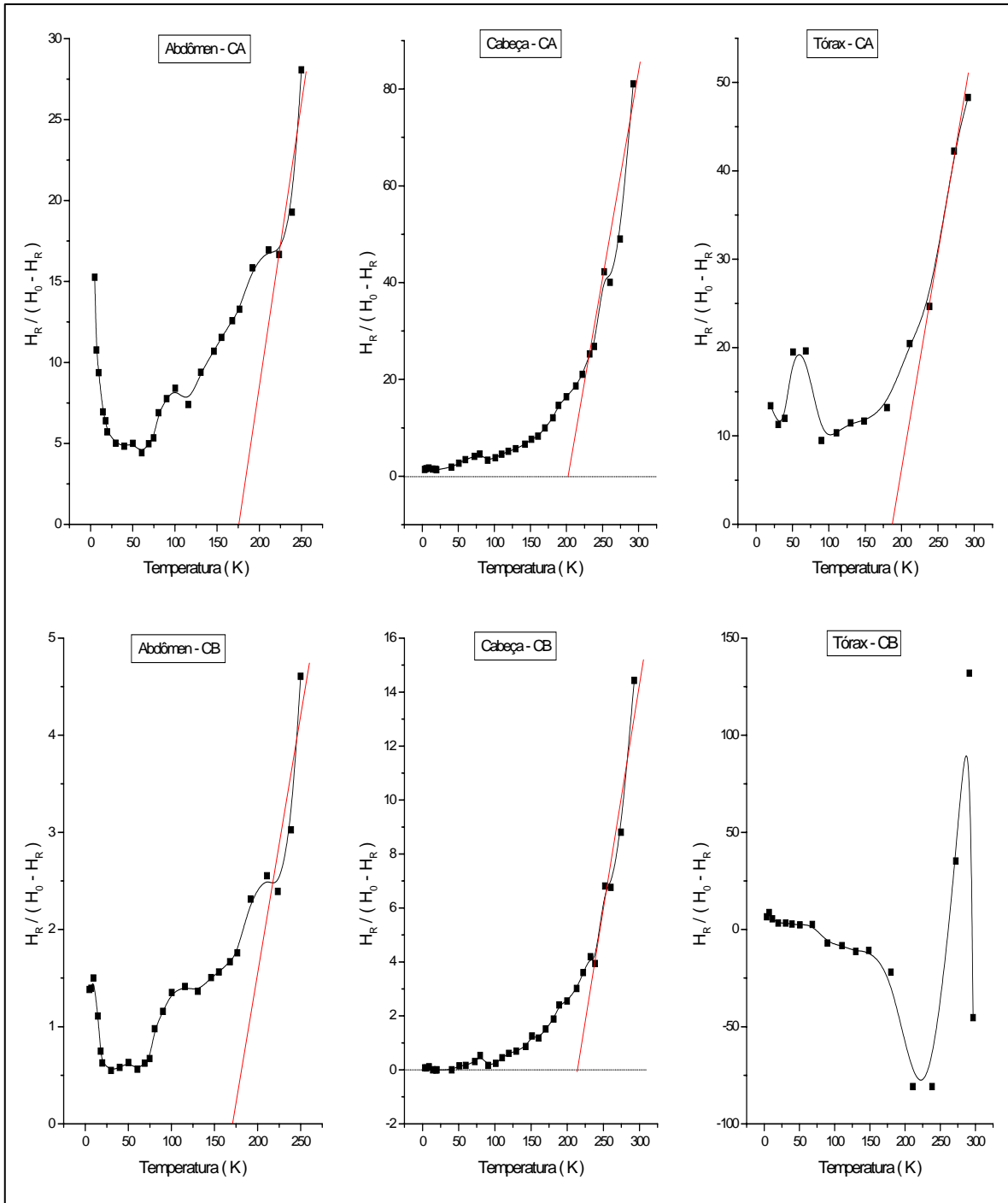


Figura 4.9: Variação térmica do parâmetro $H_R / (H_0 - H_R)$, proporcional ao inverso da suscetibilidade magnética, das linhas CA e CB de abdômen com pecíolos, cabeça com antenas e tórax. As linhas cheias que cobrem os pontos experimentais são guias para os olhos.

Componente	Abdômen com pecíolos	Cabeça com antenas	Tórax
CA	$(175 \pm 15) \text{ K}$	$(200 \pm 20) \text{ K}$	$(187 \pm 19) \text{ K}$
CB	$(184 \pm 14) \text{ K}$	$(217 \pm 20) \text{ K}$	–

Tabela 4.4: Temperatura de Curie-Weiss na superfície do agregado e da partícula isolada em abdômen com pecíolos, cabeça com antenas e tórax.

Componente	Abdômen com pecíolos	Cabeça com antenas	Tórax
CA	$(3285 \pm 31) \text{ Oe}$ ($g = 2.05$)	$(3200 \pm 15) \text{ Oe}$ ($g = 2.11$)	$(3155 \pm 16) \text{ Oe}$ ($g = 2.14$)
CB	$(2730 \pm 30) \text{ Oe}$ ($g = 2.47$)	$(2500 \pm 22) \text{ Oe}$ ($g = 2.67$)	–

Tabela 4.5: H_0 , valor limite de H_R para temperaturas altas e os respectivos valores de g .

A temperatura de Curie-Weiss para a magnetita maciça é 847 K e para maghemita maciça é (820-986) K [69], no entanto Hagiwara e Nagata [54] obtiveram uma temperatura de Curie-Weiss de 80 K a partir de medidas de magnetização, que consideraram como a do caroço da amostra, e $\theta_C = 180 \text{ K}$, para o limite amorfo que rodeia o caroço a partir de medidas de RPE. Este valor está bem próximo ao encontrado para CA e CB das três partes da formiga estudada. Apesar de indicar que o material das formigas pode ser magnetita ou maghemita devemos considerá-lo com restrições, pois a temperatura obtida por magnetização para θ_C é bem mais baixa que a esperada. Wajnberg et al. [70] observaram efeito de superfície similar no centro de ferro de ferritina extraída de baço de cavalo, uma transição a baixa temperatura, $(14 \pm 5) \text{ K}$, associada a transição antiferromagnética dos íons de superfície. No entanto, por se tratar de nanopartículas o efeito observado nas partes de formigas poderia estar indicando a temperatura de bloqueio.

El-Hilo e outros [71] examinaram a variação do inverso da suscetibilidade magnética com a temperatura, para partículas finas de magnetita numa matriz sólida e propuseram que a temperatura de ordenamento aparente pode ser negativa e tem duas contribuições, uma negativa devido à temperatura de bloqueio efetiva (T_{0Bi}) e uma positiva devido à interações (T_{0i}). As expressões obtidas são consistentes com dados experimentais de dois sistemas com diferentes distribuições de volumes e concentrações.

Os gráficos de CA e CB de abdômen (figura 4.9) apresentam qualitativamente, um comportamento similar ao obtido por El-Hilo e outros [71], e a partir destes foi obtida uma temperatura de ordenamento aparente positiva de (25 ± 3) K para ambos os casos considerando a região de temperaturas de 3 a 250 K. Este resultado indica que os efeitos das interações dipolares têm maior influência na suscetibilidade inicial do que os efeitos de bloqueio.

A variação térmica do campo de anisotropia das linhas CA, CB para abdômen com pecíolos, cabeça com antenas e tórax são mostradas na figura 4.10. Os campos de anisotropia foram calculados a partir das equações 2.11 e 2.12 do capítulo 2, utilizando os valores de H_R (figuras 4.5, 4.6 e 4.7) e H_0 (tabela 4.4), utilizados anteriormente.

Como era esperado, para cabeça com antenas e abdômen com pecíolos na faixa de temperaturas utilizada para o cálculo do campo de desmagnetização (tabela 4.1), dentro do erro, H_A é o mesmo para as duas componentes. Para o tórax o campo de desmagnetização foi calculado para temperaturas acima de 90 K, no entanto as barras de erro são grandes comparadas com os valores calculados para H_A (exemplo mostrado para uma temperatura na figura 4.10).

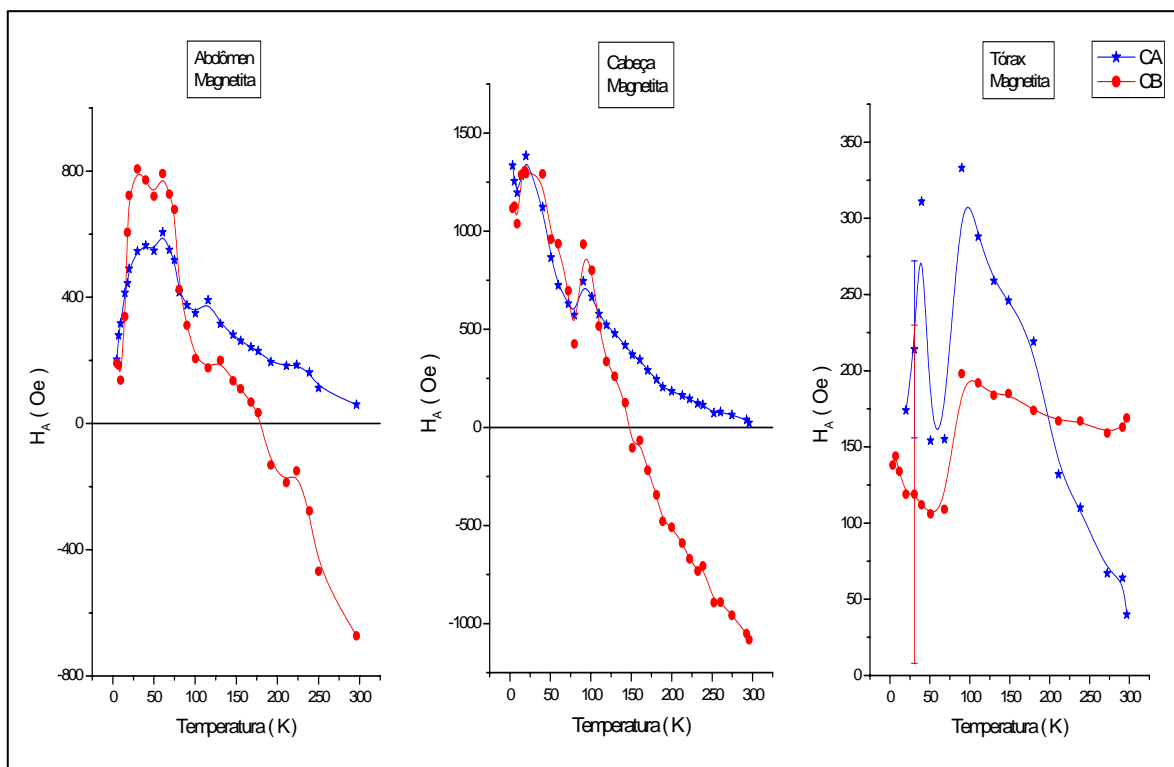


Figura 4.10: Variação térmica do campo de anisotropia das linhas CA, CB para abdômen com pecíolos, cabeça com antenas e tórax. As linhas cheias são guias para os olhos.

As propriedades da magnetita na região de transição a baixa temperatura ($T_t = 100 - 120$ K) ainda não foram totalmente explicadas. Belov [72] sugeriu que existem dois tipos de transição distintas nesta faixa de temperatura, a primeira entre 100 e 120 K, chamada temperatura de transição (T_t), está relacionada a uma transição estrutural eletrônica que gera uma anisotropia magnetoestrutiva espontânea, com uma variação brusca no valor de K e a segunda, entre 130 e 135 K, a temperatura de ordenamento (T_{or}), uma transição ligada a magneto-orientação. Experimentalmente, T_{or} é a temperatura onde a constante de anisotropia é nula. Belov propõe que T_t e T_{or} são transições de fase diferentes, e que se há presença de impurezas no material, T_t é deslocada para temperaturas mais baixas, enquanto T_{or} para mais altas.

Como a variação térmica da magnetização de saturação M_S é pequena nesta faixa de temperatura, podendo ser considerada constante, o comportamento de K com a temperatura

pode ser analisado a partir da figura 4.10 ($H_A = 2 \text{ K} / M_S$). Observa-se uma transição na faixa de temperaturas entre 70 e 120 K para CA e CB, para as três partes, que pode ser associada a transição estrutural-eletrônica com T_1 com um deslocamento para temperaturas mais baixas causado por impurezas nos cristais de magnetita.

Para CB de abdômen com pecíolos e cabeça com antenas, $K=0$ está nas faixas entre 170 - 190 K e 140 - 150 K, respectivamente. No caso de CB destas partes e as duas linhas de tórax a temperatura de ordenamento estaria deslocada para temperaturas fora da faixa medida. Estas temperaturas podem ser T_{or} deslocados para temperaturas maiores devido a presença de impurezas, no entanto o valor absoluto de H_A e portanto K depende do valor de g do material, que mesmo supondo magnetita, não está determinado [61].

4.3 Largura de linha:

A variação térmica das larguras de linha das linhas CA, CB e CA' para as amostras de abdômen com pecíolos, cabeça com antenas e tórax são mostradas nas figuras 4.11, 4.12 e 4.13 respectivamente.

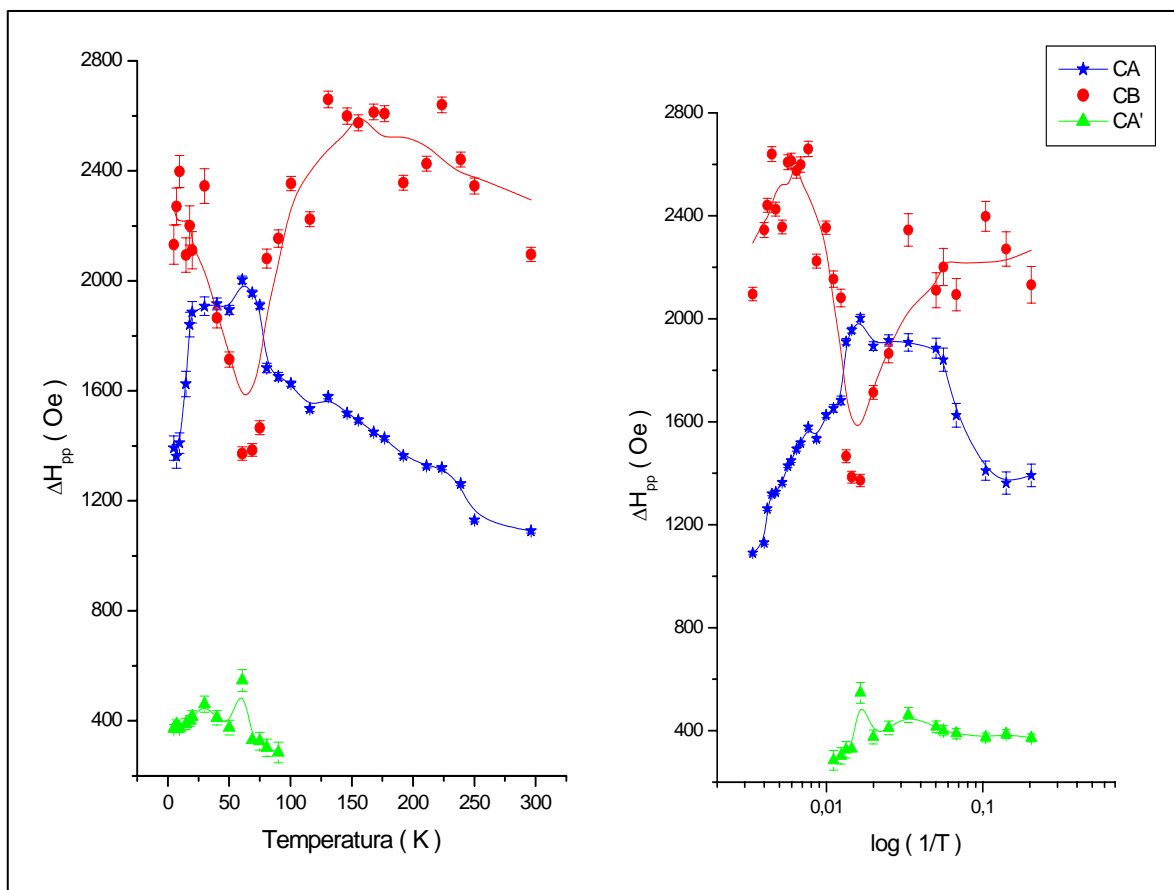


Figura 4.11: Variação térmica das larguras de linha de CA, CB e CA' da amostra de abdômen com pecíolos. As linhas cheias são guias para os olhos.

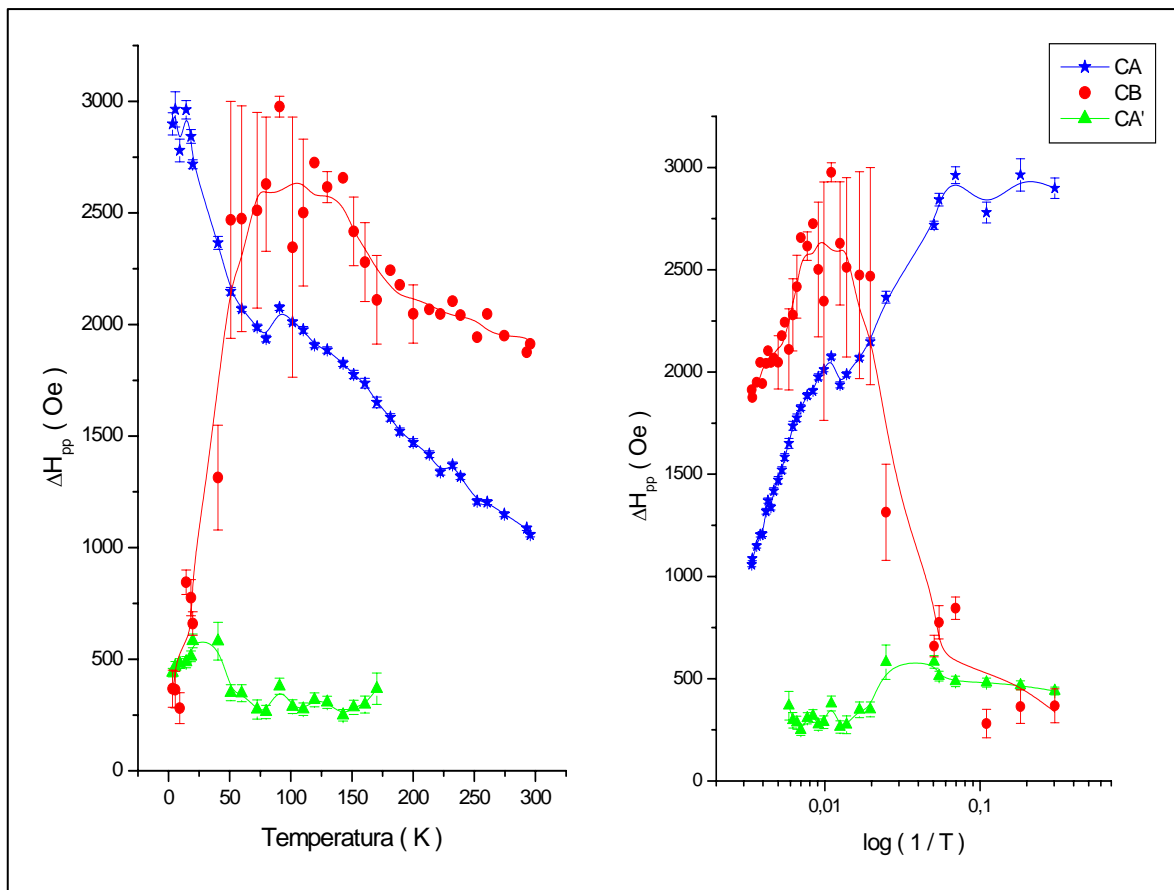


Figura 4.12: Variação térmica das larguras de linha de CA, CB e CA' da amostra de cabeça com antenas. As linhas cheias são guias para os olhos.

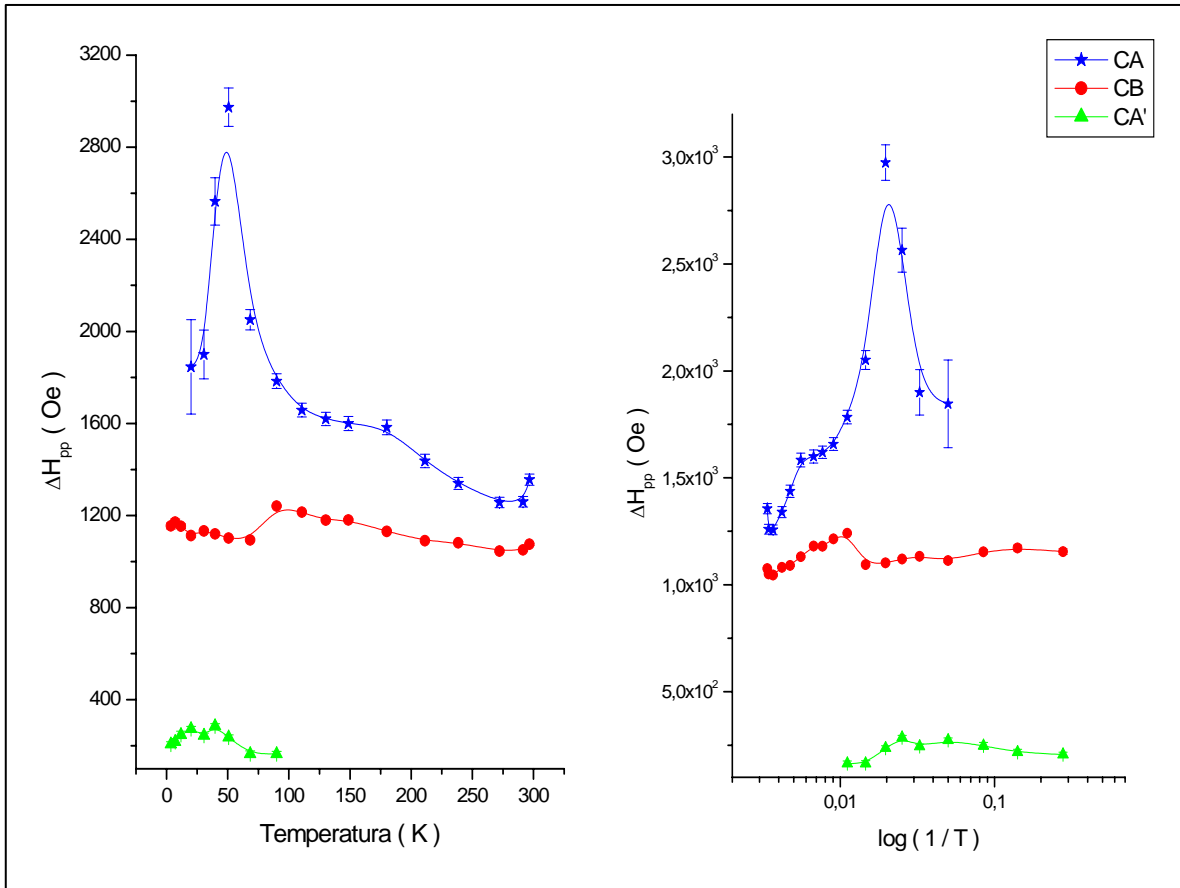


Figura 4.13: Variação térmica das larguras de linha de CA, CB e CA' da amostra de tórax. As linhas cheias são guias para os olhos.

As barras de erro da linha CB na figura 4.12 são o desvio padrão da média de vários ajustes feitos para os espectros a cada temperatura.

A largura de linha de CA de abdômen com pecíolos (figura 4.11) tem um comportamento aproximadamente simétrico espelhado ao de CB. O mesmo ocorre para cabeça com antenas (figura 4.12) e tórax (figura 4.13) a temperaturas abaixo de 50 K e 90 K, respectivamente. Acima destas temperaturas as larguras de linha decrescem com o aumento da temperatura.

Em abdômen com pecíolos, a largura de linha de CA tem um máximo em (50 ± 15) K, enquanto a largura de linha de CB tem um mínimo nesta região. A linha CB de cabeça com antenas tem máximo em (100 ± 20) K. No tórax, a linha CA tem um máximo em torno de 20 K. A largura da linha CA' é aproximadamente constante.

Morais et al. [55], mostraram que a dependência térmica da largura de linha de partículas superparamagnéticas imersas em uma matriz inerte, se comporta de acordo com a equação 2.23 do capítulo 2. Nas figuras 4.14 e 4.15, são mostrados os gráficos ΔH_{pp} versus $(1/T)$ para as componentes CA e CB do abdômen com pecíolos e da cabeça com antenas, respectivamente, regiões de temperatura onde o comportamento das curvas estão de acordo com este modelo. Foram consideradas as regiões de temperatura da linha CA de (20 a 116) K e (131 a 296) K para abdômen com pecíolos, (3 a 80) K e (91 a 296) K para cabeça com antenas. Foram consideradas duas regiões para a amostra de cabeça com antenas porque fica claro através dos resultados que entre 70 e 100 K há um deslocamento na curva, que está dentro da faixa considerada para a temperatura de transição do campo de anisotropia (figura 4.10). Já para a linha CB foram consideradas as regiões de (5 a 75) K para abdômen com pecíolos e (90 a 296) K para cabeça com antenas. Os resultados encontrados para $\Delta E/2k$, energia associada a anisotropia magnética, e para a constante ΔH^0 estão nas tabelas 4.6 e 4.7, juntamente com os resultados de Wajnberg et al. [36] para abdômen da formiga migratória *Pachycondyla marginata*. Os resultados da amostra de tórax não se ajustam bem com a expressão proposta por Moraes et al. [55], porém qualitativamente, a altas temperaturas estes resultados se comportam como previsto pelo modelo.

Morais et al. [55] consideram a energia magnética independente da temperatura, e de acordo com o resultado mostrado na figura 4.10 e dos valores médios estimados na tabela 4.8, H_A (e consequentemente K ($H_A = 2K/M_S$)), não pode ser considerado constante com a temperatura, por essa razão não foi possível estimar os volumes das partículas nas amostras utilizando este modelo. Para esta estimativa seria necessário considerar $K(T)$ ou uma distribuição de volumes das partículas, onde as partículas maiores estão se desbloqueando a temperaturas mais altas.

Koksharov et al. [53] observaram, num estudo por EPR em nanopartículas de Fe embebidas em uma matriz de polietileno, que o alargamento do sinal de EPR depende do diâmetro das partículas na amostra. Foi considerada uma temperatura de transição onde a linha relativamente estreita de ressonância superparamagnética, observada à temperatura ambiente, é transformada a baixas temperaturas em um sinal largo de ressonância ferromagnética. Esta é a mesma temperatura de bloqueio determinada em medidas de magnetização. Neste trabalho foi constatado que, por exemplo, partículas de diâmetro

$d=2\text{nm}$ tiveram uma temperatura de bloqueio em torno de 25 K, já para $d=3.6\text{ nm}$ foi em torno de 70 K. As alterações da largura de linha dos espectros das partes de formiga não apresentam este comportamento.

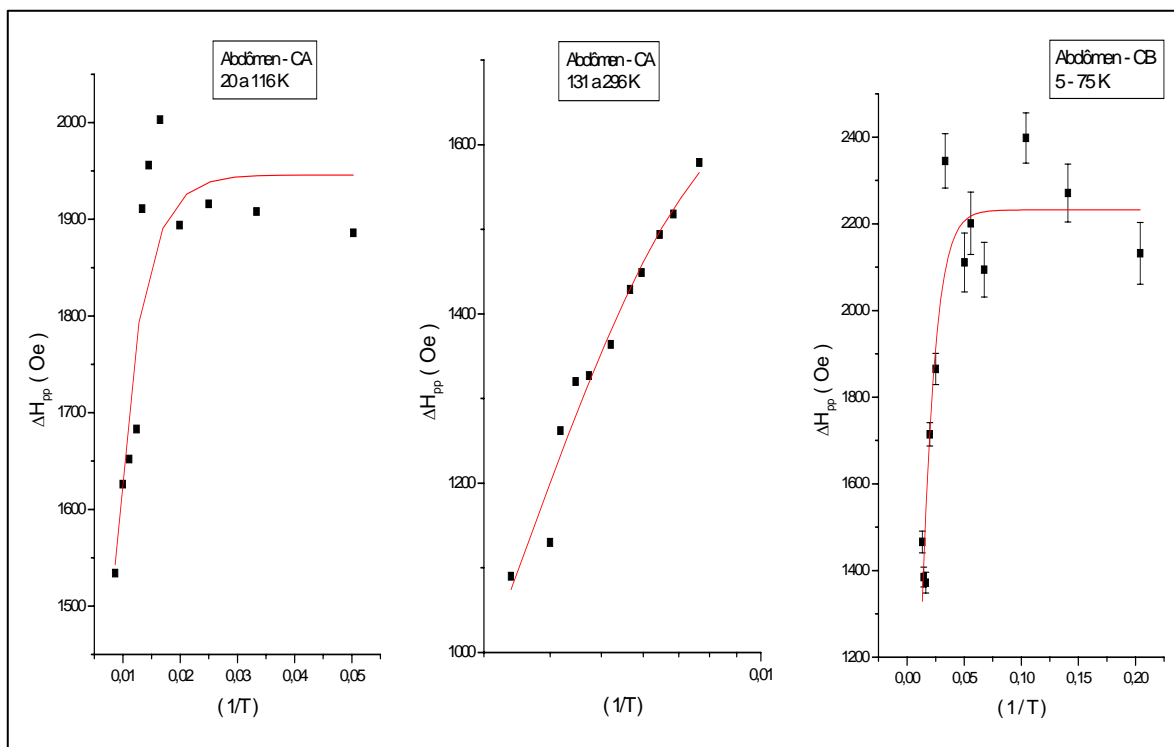


Figura 4.14: Ajustes da largura de linha para CA e CB de abdômen com pecíolos, segundo Morais et al. [55].

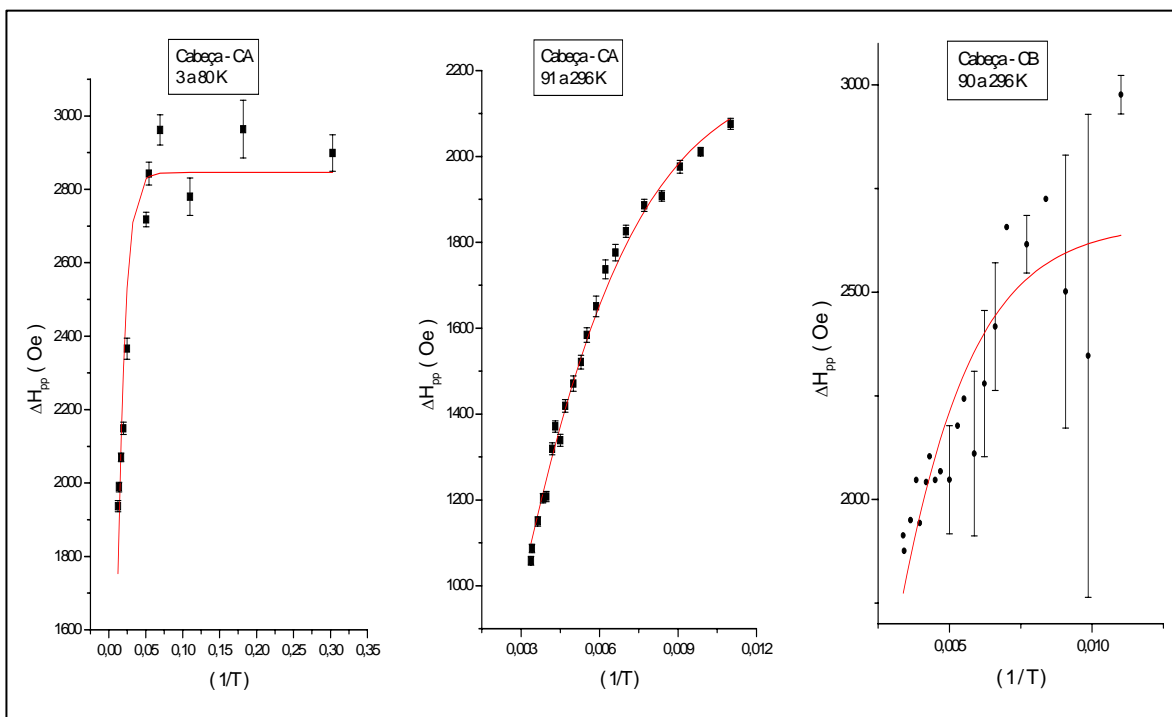


Figura 4.15: Ajustes da largura de linha para CA e CB de cabeça com antenas, segundo Morais et al. [55].

Faixas de temperatura	Cabeça com antenas	Abdômen com pecíolos	Abdômen Wajnberg et al. [30]
3 a 80 K	CA: (57 ± 3) K	–	–
91 a 296 K	CA: (161 ± 3) K	–	–
90 a 296 K	CB: (237 ± 18) K	–	–
20 a 116 K	–	CA: (125 ± 10) K	–
131 a 296 K	–	CA: (227 ± 11) K	–
5 a 75 K	–	CB: (51 ± 4) K	–
70 K a TA	–	–	CA: (272 ± 7) K

Tabela 4.6: Fator $\Delta E/2k$, proporcional a energia de anisotropia magnética segundo a equação 2.23 do capítulo 2.

Faixas de temperatura	Cabeça com antenas	Abdômen com pecíolos	Abdômen Wajnberg et al. [30]
3 a 80 K	CA: (2846 ± 24) Oe	–	–
91 a 296 K	CA: (2213 ± 24) Oe	–	–
90 a 296 K	CB: (2666 ± 80) Oe	–	–
20 a 116 K	–	CA: (1946 ± 38) Oe	–
131 a 296 K	–	CA: (1668 ± 35) Oe	–
5 a 75 K	–	CB: (2232 ± 55) Oe	–
70 K a TA	–	–	CA: (1373 ± 10) Oe

Tabela 4.7: Prefator ΔH^0 segundo a equação 2.23 do capítulo 2.

Faixas de temperatura	Cabeça com antenas	Abdômen com pecíolos
3 a 80 K	CA: (1061 ± 304) Oe	–
91 a 296 K	CA: (279 ± 217) Oe	–
90 a 296 K	CB: (-301 ± 607) Oe	–
20 a 116 K	–	CA: (487 ± 88) Oe
131 a 296 K	–	CA: (203 ± 74) Oe
5 a 75 K	–	CB: (556 ± 263) Oe

Tabela 4.8: Valores médios estimados do campo de anisotropia, $\langle H_A \rangle$.

Nagata e Ichihara [16], propuseram que para partículas ferromagnéticas (ferritas de Mn – Zn), o parâmetro $\delta H_R = H_0 - H_R \propto \Delta H_{pp}^n$, onde H_0 é o valor limite de H_R para temperaturas altas, sendo o expoente n igual a 2 ou 3 se as partículas estão parcialmente ou randômicamente orientadas respectivamente. O modelo exponencial se verifica na região de temperatura de 1,6 a 200 K. As figuras 4.17 e 4.18 mostram os gráficos logarítmico do parâmetro δH_R da linha CA para abdômen com pecíolos e das linhas CA e CB para cabeça com antenas. As linhas CA e CB do tórax e CB do abdômen com pecíolos, não apresentam este comportamento na faixa de temperatura estudada.

A inclinação obtida para a linha CA da amostra de abdômen com pecíolos (figura 4.16) foi $n = (3,3 \pm 0,2)$ entre 70 e 296 K. Para a linha CA de cabeça com antenas (figura 4.17) $n = (4,18 \pm 0,07)$ entre 40 e 275 K para CA, e $n = (3,1 \pm 0,2)$ entre 51 e 222 K para CB. Indicando partículas isoladas no abdômen com pecíolos e na cabeça com antenas randômicamente orientadas. Como as amostras foram maceradas, já era esperado que as partículas estivessem randômicamente orientadas.

Raikher e Stepanov [57] obtiveram a forma de linha para um conjunto de partículas ferromagnéticas mono-domínio orientadas randômicamente, considerando a distribuição nas direções dos eixos de anisotropia das partículas e dos efeitos do superparamagnetismo. Determinaram numericamente a distância entre o máximo e o mínimo do espectro ΔH e o campo de ressonância, onde ΔH coincide com a largura de linha quando o espectro tem somente uma linha. Mostraram uma dependência não monotônica para ΔH com o inverso da temperatura (figura 2.3 do capítulo 2). No caso de partículas com simetria axial, foi possível obter a expressão para a condição de mínimo da largura de linha (equação 2.27 do capítulo 2). Apesar da forma de linha obtida para as três partes da formiga não ter o comportamento das linhas proposta por Raikher e Stepanov [65], a variação térmica da largura das linhas CA e CB de abdômen com pecíolos (figura 4.11), está qualitativamente de acordo, e apresentam mínimos em aproximadamente 7,1 e 61 K respectivamente. Das equações 2.24 e 2.27 do capítulo 2, $V = 8\alpha k_B T / M_S \Delta H^{(\min)}$, e utilizando a magnetização de saturação da magnetita, e o α sugerido pelos autores para magnetita estima-se $V = 0,12 \text{ nm}^3$

para partículas associadas à linha CA e $V=1 \text{ nm}^3$ para CB, valores menores do que os observados em outros materiais biomineralizados. Estimando α do valor limite da largura de linha a altas temperaturas, $\Delta H_S(\xi_0 \rightarrow 0) = 3285 \text{ Oe}$, correspondente ao alargamento superparamagnético, obtem-se $\alpha=0,7$, $V=9 \text{ nm}^3$ ($d=2 \text{ nm}$) para CA e $V=68 \text{ nm}^3$ ($d=5 \text{ nm}$) para CB. Estes valores são menores do que $V=1 \times 10^3 \text{ nm}^3$, encontrado para as partículas isoladas de formiga *Pachycondyla marginata* por RFM [30]. Winklhofer et al. [73] mostraram por microscopia eletrônica de transmissão a presença de agregados de partículas de 3-5 nm de magnetita no bico de pombos correio, no entanto, técnicas magnéticas, em geral, resultam volumes menores do que os reais.

Somente a variação térmica do campo de ressonância da linha CB de abdômen com pecíolos, está qualitativamente de acordo com o resultado obtido para a largura de linha do modelo de Raikher e Stepanov [57], com $\varepsilon = K_u/M_S H > 0$ (onde K_u constante de anisotropia uniaxial), figura 4.16. A temperatura relativa a $\Delta H^{(\text{min})}$, segundo este modelo, é onde ocorre o alargamento da largura de linha devido aos efeitos superparamagnéticos, ou seja, a temperatura onde todas as partículas estariam desbloqueadas, para CB de abdômen com pecíolos $T_b = 61 \text{ K}$. Esta temperatura está na faixa das temperaturas de bloqueio estimadas por Kosksharov et al. [53] de 25 e 70 K, para partículas de diâmetros 2 e 3.6 nm, respectivamente. Porém este resultado foi obtido para nanopartículas de Fe embebidas em uma matriz de polietileno, e o material magnético nas amostras de formiga é um óxido férrico.

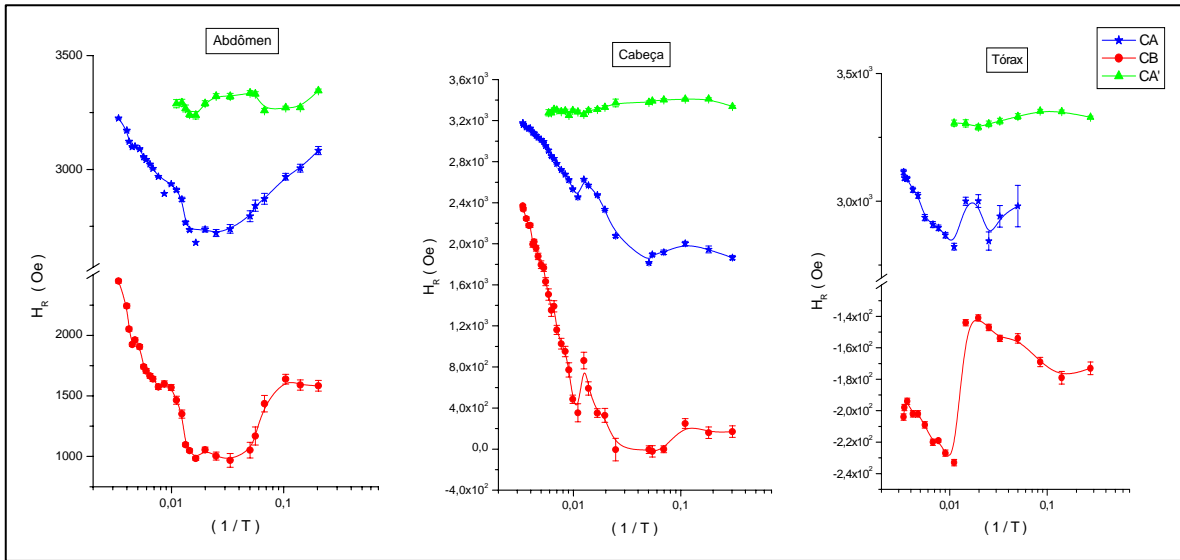


Figura 4.16: Variação dos campos de ressonância com o inverso da temperatura de CA, CB e CA' das três amostras. As linhas cheias são guias para os olhos.

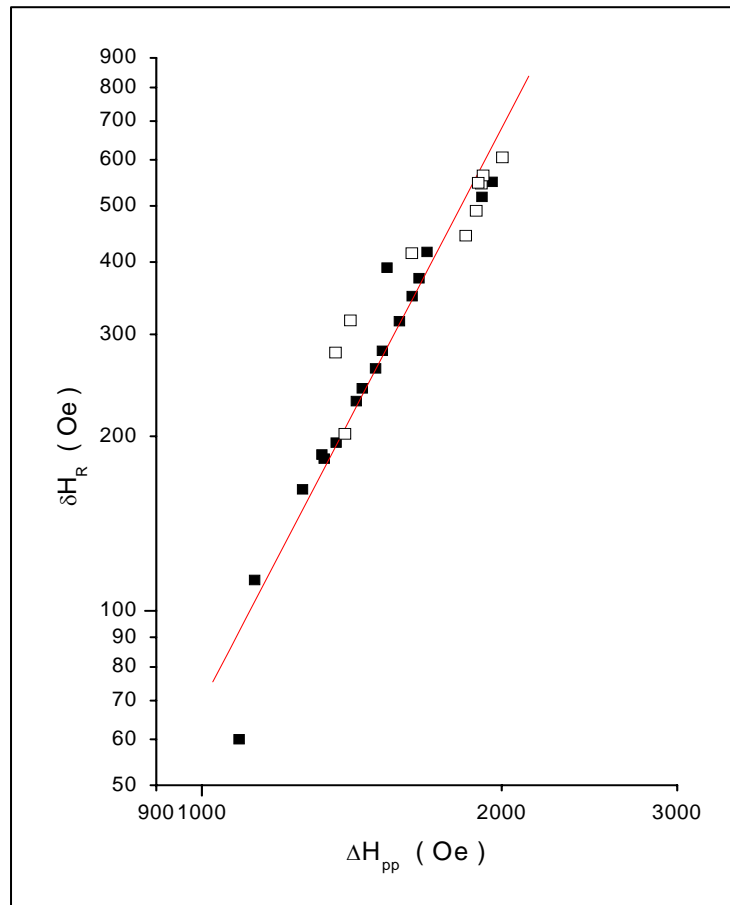


Figura 4.17: $(\delta H_R = H_0 - H_R)$ versus (ΔH_{pp}) da linha CA da amostra de abdômen com pecíolos. Os pontos vazios não foram utilizados nos ajustes. Correspondente a faixa de temperaturas entre 70 e 296 K.

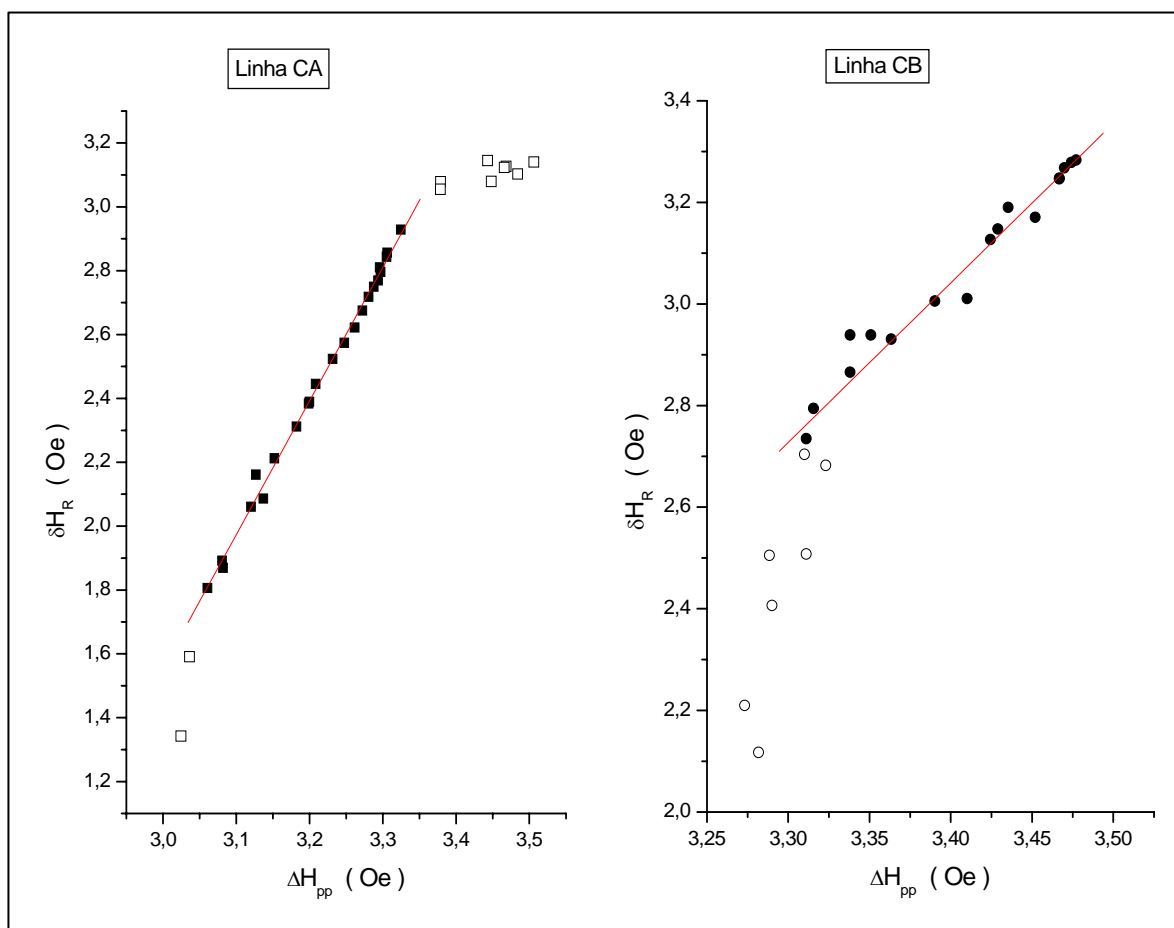


Figura 4.18: $(\delta H_R = H_0 - H_R)$ versus (ΔH_{pp}) das linhas CA e CB da amostra de cabeça com antenas. Os pontos vazios não foram utilizados nos ajustes. Correspondente a faixa de temperaturas entre 40 e 275 K para CA e entre 51 e 222 K para CB.

A figura 4.19 mostra as larguras de linha e os campos de ressonância das linhas CA e CB das três partes. Estes dois parâmetros da linha CA têm comportamentos simétricos espelhados em relação a temperatura, onde um é aproximadamente a reflexão do outro em relação a um eixo imaginário. Este comportamento já foi descrito em diferentes sistemas de nanopartículas sintetizadas, mas não interpretados [73, 74, 75, 76, 77]. O mesmo é observado para CB de tórax, e para abdômen com pecíolos e cabeça com antenas ocorre acima de (80 ± 10) K e (150 ± 10) K, respectivamente.

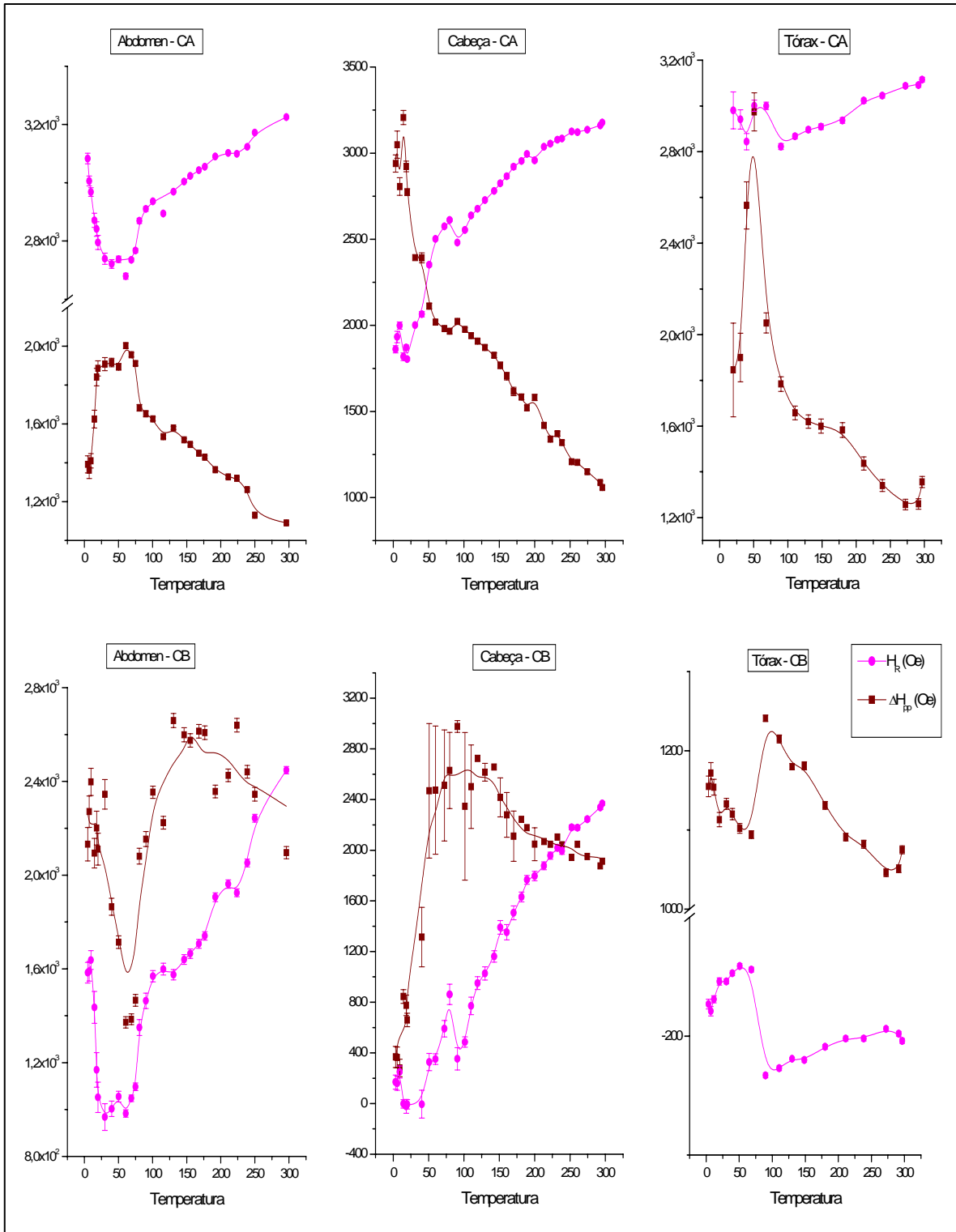


Figura 4.19: Largura de linha e campo de ressonância das linhas CA e CB de abdômen com pecíolos, cabeça com antenas e tórax. As linhas cheias são guias para os olhos.

Se a variação térmica do campo de ressonância origina-se do campo de anisotropia,

$$H_R = h (\omega_R / g \beta) - H_d - H_A \quad (\text{equação 2.11, capítulo 2})$$

Segundo de Biasi e Devezas [51], para um conjunto contendo partículas magnéticas idênticas, com a mesma constante de anisotropia K e a mesma magnetização de saturação M_S , temos:

$$H_A = H_A^{SP} \{L(x)/[1-(3/x)L(x)]\} \quad (4.2)$$

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

$$L(x) = L(M_S V H / k_B T) = \coth(M_S V H / k_B T) - M_S V H / k_B T \quad (4.3)$$

De Biasi e Devezas [51], sugerem que para amostras em pó, a variação da largura de linha é influenciada pelos campos médios de anisotropia. Se a largura de linha intrínseca é pequena quando comparada a $H_A^{SP} + H_D^{SP}$ (equações 2.17, 2.18 e 2.19 do capítulo 2), a largura da linha será diretamente proporcional a este campo, e é possível uma estimativa do tamanho da partícula por medidas de ressonância.

Pujada et al. [77], assumindo que a anisotropia magnética efetiva H_{eff} de ligas magnéticas de cobalto-cobre tem simetria uniaxial, e que o alargamento das linhas de RPE é causado pela distribuição randômica dos campos de anisotropia efetivos locais, a partir do modelo de de Biasi e Devezas [51], propuseram fenomenologicamente uma expressão para a largura de linha proporcional à anisotropia uniaxial efetiva, equação 4.4.

$$\Delta H = \Delta H_0 + \sigma H_{eff} \{[1-(3/x)L(x)]/L(x)\} \quad (4.4)$$

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

Pelas equações 2.11, 4.2 e 4.4 vê-se que o campo de ressonância e a largura de linha são proporcionais à função de Langevin de formas inversas, o que pode indicar o comportamento simétrico espelhado entre elas.

4.8 Áreas:

As figura 4.20, 4.21 e 4.22 mostram os resultados da variação térmica das áreas (proporcional à segunda integral do espectro de absorção, conforme descrito no capítulo 3) das linhas CA, CB e CA', das três amostras.

A linha CA' permanece constante na faixa de temperatura em que aparece nas três amostras. Nos resultados de cabeça com antenas há uma simetria inversa nas áreas das linhas CA e CB. As barras de erro da linha CB na figura 4.21 são o desvio padrão da média de vários ajustes feitos para os espectros a cada temperatura.

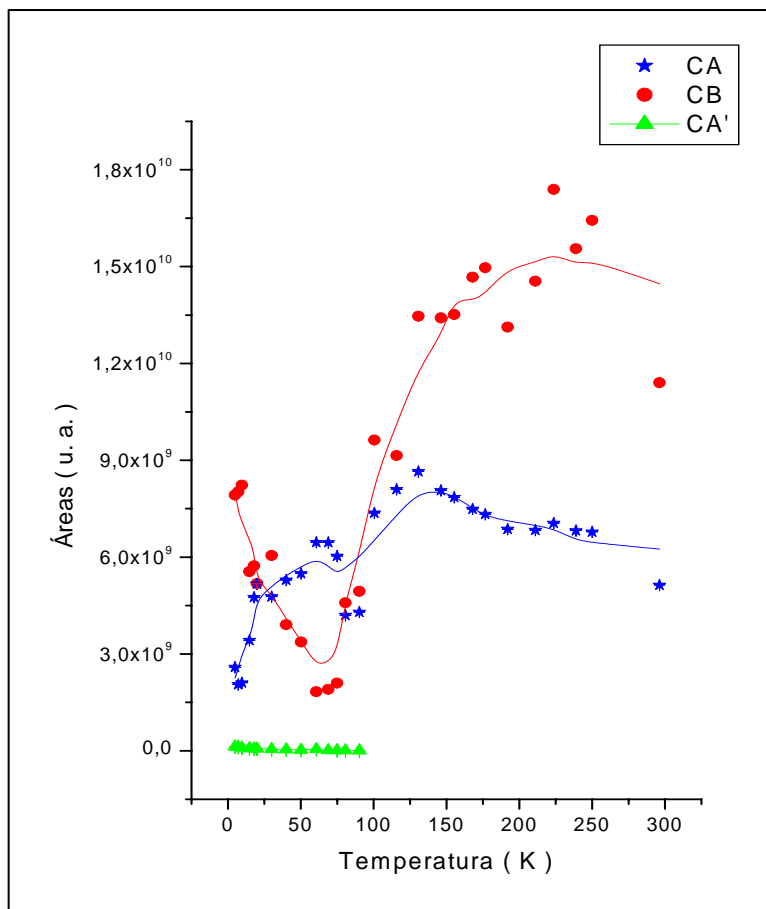


Figura 4.20: Variação térmica das áreas das linhas CA, CB e CA' de abdômen com pecíolos. As linhas cheias são guias para os olhos.

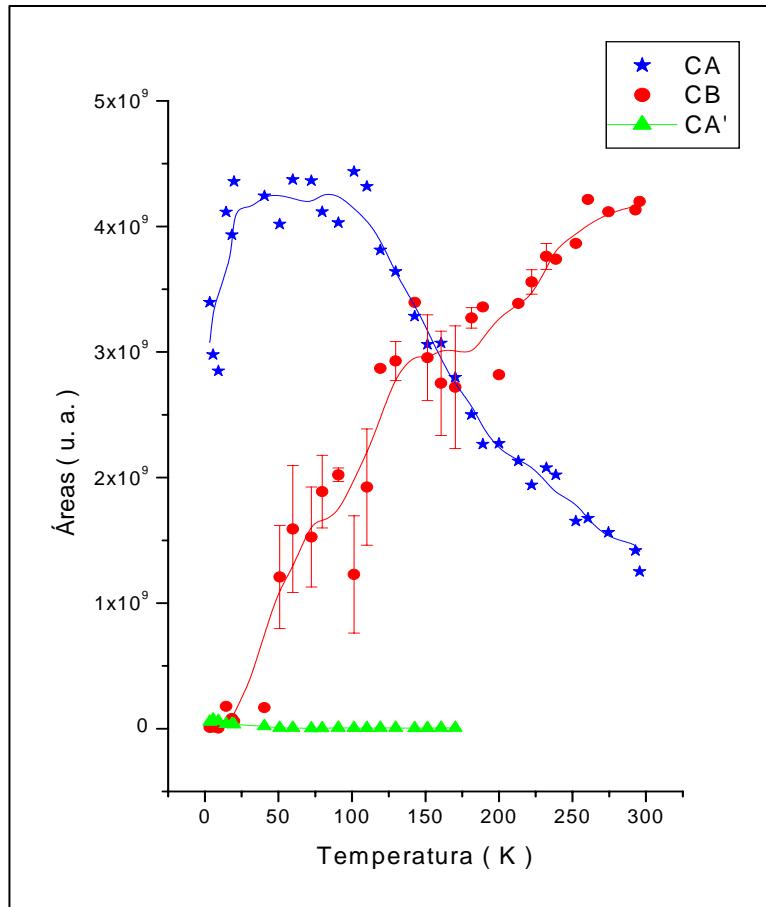


Figura 4.21: Variação térmica das áreas das linhas CA, CB e CA' de cabeça com antenas. As linhas cheias são guias para os olhos.

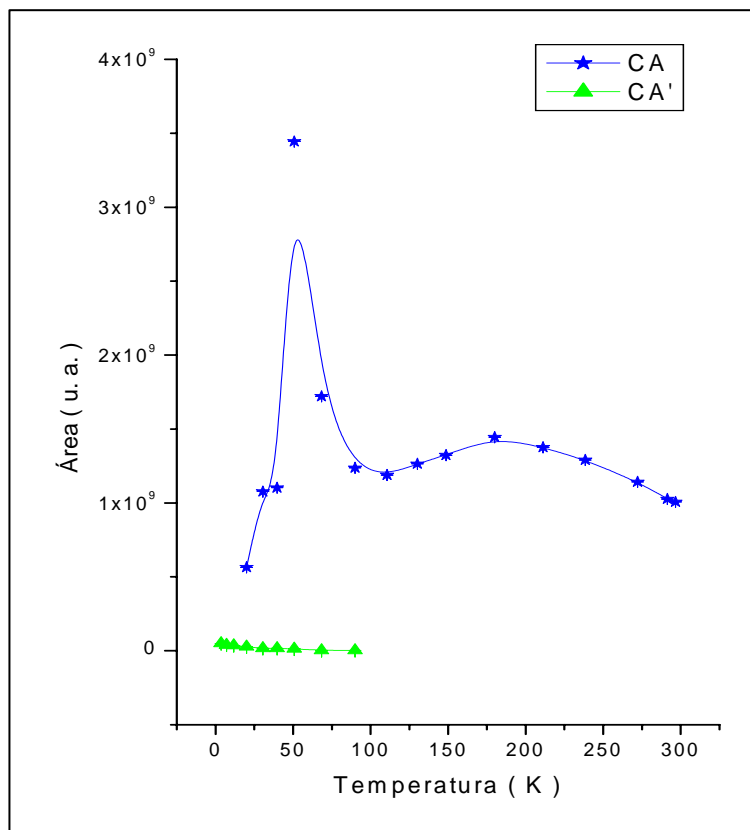


Figura 4.22: Variação térmica das áreas das linhas CA e CA' de tórax. As linhas cheias são guias para os olhos.

Os espectros de tórax foram ajustados pela soma de lorentzianas (CA e CA') e dysonianas (CB). Como descrito no capítulo 3, a área da dysoniana não é um parâmetro do ajuste, e seu cálculo não se justifica pois a curva está incompleta na faixa de temperaturas medida. Na figura 4.22 só aparecem as áreas relacionadas a CA e CA'.

A segunda integral do espectro de absorção é proporcional ao número de spins da amostra. Como o número de spins não varia, era esperado que a soma total das áreas fosse uma constante. Porém para as duas amostras estudadas as somas das áreas das componentes CA, CA' e CB nas três amostras crescem com o aumento da temperatura.

Capítulo 5: Conclusões

- ❖ Poucos são os trabalhos visando o estudo de materiais magnéticos nas diferentes partes do corpo dos insetos sociais. Em abelhas *Apis mellifera* é bem estabelecido que encontram-se partículas magnéticas no abdômen [29, 78, 79, 80, 81, 82], mas não foi encontrado na literatura a comparação com as outras partes do corpo da abelha, possivelmente devido a observação de que ímãs colocados na parte antedorsal do abdômen alteram o comportamento de abelhas treinadas, impedindo o reconhecimento de uma anomalia criada no campo geomagnético local [83]. A técnica de FMR foi aplicada somente na análise do abdômen da abelha *Apis mellifera* [61], enquanto que em medidas de magnetização de cupim [84] foram realizadas utilizando indivíduos inteiros. Somente Acosta-Avalos et al. [35] comparam as quantidades de material magnético nas três partes da formiga *Pachycondyla marginata* obtendo uma relação de 3:1:2 para o número relativo de partículas no abdômen, tórax e cabeça respectivamente. Neste trabalho foram comparadas as três partes da formiga *Solenopsis substituta*, e conclui-se que a quantidade de material magnético é maior na cabeça com antenas do que no abdômen com pecíolos, mas não foi possível uma comparação com o tórax.
- ❖ Como observado para outras espécies de formiga [15, 36] e abelha *Apis mellifera* [61], os espectros das três partes de formiga *Solenopsis substituta* apresentam uma linha assimétrica em $g = 4,3$ característica de íons de Fe^{+3} magneticamente isolados e uma linha estreita ($\Delta H \sim 14$ Oe) em $g = 2$ relacionada a radicais livres resultantes de processos biológicos [60]. Mais três componentes, com larguras de linha maiores que 300 Oe, foram observadas. Duas delas na região de $g = 2$, uma associada a nanopartículas isoladas, facilmente identificada a temperaturas altas e outra sobreposta a primeira, observada a temperaturas baixas, associada ao óxido férrico $FeOOH$ um possível precursor para magnetita, maguemita ou hematita [66]. Nos espectros de abdômen com pecíolos e cabeça com antenas na região de $g = 4.3$ aparece uma linha associada a agregados de nanopartículas ou partículas maiores, que no espectro de tórax aparece deslocada para $g = 18$.

- ❖ Da variação térmica do campo de ressonância obteve-se o campo de desmagnetização das partículas maiores e foram sugeridas duas estruturas distintas, um material similar a magnetita maciça, no tórax, e uma única partícula elipsoidal ou partículas agregadas numa cadeia linear, em abdômens com pecíolos e cabeças com antenas. A distinção entre magnetita e maguemita como constituinte das partículas não foi possível dentro do erro experimental. Acosta-Avalos et al. [35] identificaram nanopartículas de magnetita e maguemita no abdômen de formiga *Pachycondyla marginata*, porém não foi possível concluir se os dois materiais são biomineralizados ou se houve oxidação de magnetita em maguemita durante o procedimento químico de extração para a microscopia.
- ❖ O modelo de Nagata e Ichihara [58] confirmou partículas isoladas no abdômen com pecíolos e na cabeça com antenas randômicamente orientadas, já que as amostras foram maceradas, destruindo uma possível ordenação natural.
- ❖ Foram estimados diâmetros de 2 nm para as nanopartículas isoladas e 5 nm para os agregados de nanopartículas ou partículas maiores da amostra de abdômen com pecíolos utilizando o modelo de Raikher e Stepanov [57], estes valores são menores do que os encontrados para formiga *Pachycondyla marginata* por RFM [36], mas são comparáveis com as partículas de magnetita de 3-5 nm encontradas no bico de pombos correio. A possível diversidade de tamanhos estimula a comparação destes materiais para compreensão do mecanismo de magnetorecepção.
- ❖ Foram obtidas as temperaturas de transição estrutural-eletrônica em bom acordo com a proposta por Belov [72] para magnetita. As temperaturas de ordenamento estimadas estão deslocadas para temperaturas maiores do que esperado para magnetita provavelmente devido a presença de impurezas e/ou a estimativa do valor de H_0 .

Ainda não existe uma solução analítica geral para o problema do comportamento térmico da ressonância superparamagnética. Para partículas sintetizadas se conhece o material e a distribuição de volumes, no caso de material biomineralizado a dificuldade é ainda maior, visto que a priori não se sabe qual a sua composição e tamanho. Como continuidade deste trabalho, pode-se considerar:

- ❖ Análise dos resultados utilizando o modelo de Hagiwara e Nagata [54] incluindo os campos de anisotropia e de desmagnetização, no campo efetivo para obter a condição de ressonância ferromagnética.
- ❖ O modelo de Tronconi et al. [56] considera a energia magnética KV independente da temperatura, esta é uma boa aproximação para um sistema de partículas de MnFeO_4 imersas em uma matriz inerte, para a faixa de temperaturas mais estreita, $T > 100 \text{ K}$, assim como para abdômen de formiga migratória [36]. Para partes de formigas *Solenopsis substituta* esta aproximação não pode ser considerada, e deve ser modificada considerando a dependência de K com a temperatura e/ou distribuição de volumes. Ainda as expressões de de Biasi [51] e Pujada et al. [76], para o campo de ressonância e para a largura de linha proporcionais a função de Langevin, poderiam ser consideradas em determinadas regiões de temperatura.
- ❖ Não foi encontrado na literatura resultados experimentais para o parâmetro área, seria interessante a elaboração de um modelo para a variação térmica deste parâmetro.
- ❖ A utilização de outras técnicas pode ajudar na caracterização do material contido nas amostras de formiga. Microscopia eletrônica e Magnetometria Squid são fundamentais. Amostras orientadas em relação ao campo magnético aplicado, podem informar como as partículas magnéticas estão organizadas dentro do inseto. A extração do material contido nas formigas, apesar de destruir a ordem tem a vantagem de oferecer resultados livres de outras contribuições.

Referências:

- [1] Brown FA; Webb HM; Bennett MF; Barnwell FH (1950) "A diurnal rhythm in response of the Snail *Lymnaea*, to imposed magnetic fields". Biol. Bull. 117:405-406.
- [2] Brown FA; Brett NJ; Bennett MF; Barnwell FH (1960) "Magnetic response of an organism and its solar relationships". Biol. Bull. 118: 367-381.
- [3] Lindarier M; Martin H (1968) "Die Schwereorientierung der Biene unter dem Einfluss des Erdmagnetfelds" Z. vergl. Physiol. 60:219-243.
- [4] Becker G (1965) "Zur magnetfeld-orientierung von dipteren". Z. vergl. physiol. 51:135.
- [5] Blakemore, R. P. (1975). Science 190, 377.
- [6] Anderson, J. B. and Vander Meer, R.K. (1993). "Magnetic orientation in fire ant, *Solenopsis invicta*". Naturwissenschaften 80, 568-570.
- [7] Jander, R. e Jander, U. "The light and magnetic compass of the weaver ant, *Oecophylla smaragdina* (Hymenoptera: Formicidae)" Ethology 104, 743-758 (1998).
- [8] Çamlitepe, Y. e Stradling, D.J. "Wood ants orient to magnetic fields". Proc. R. Soc. Lond. B 261, 37-41 (1995).
- [9] Schiff H. "Modulation of spike frequencies by varyng the ambiente magnetic field and magnetite candidates in bees (*Apis mellifera*). Comp. Biochem. Physiol. 100 A, n. 4, 975-985 (1991).
- [10] Jacklyn, P. M. (1992) "Solar engineering for the blind: 'magnetic' termite mounds of the Top End". Territory Naturalist 13: 9-15.
- [11] Leask, M. J. M. (1977) "A physicochemical mechanism for magnetic field detection by migratory birds and homing pigeons". Nature 267: 144-145.
- [12] Boles L. C. & K. J. Lohmann. "True navigator and magnetic maps in spiny lobsters". Nature 421 (6918): 60-63 (2003).
- [13]Lohmann KJ, Johnsen S (2000) "The neurobiology of magnetoreception in vertebrate animals" Tins Trends neurosci. 23: 153-159.

- [14] Gould, J. L. Kirschvink, K.S. Deffeyes, and M.L. Brines. (1980). "Orientation of Demagnetized Bees". *J. Exp. Biol.* 86:1-8.
- [15] Esquivel, D.M.S., Acosta-Avalos, D., El-Jaick, L.J., Cunha, A D.M., Malheiros, M.G. Wajnberg, E, e Linhares, M. P. "Evidence for magnetic material in the fire ant *Solenopsis sp.* By Electron Paramagnetic Resonance measurements. *Naturwissenschaften* 86, 30-32 (1999).
- [16] Kirschvink, J. L., A K. Kirschvink, B. J. Woodford (1992) "Magnetite biomineralization in the human brain". *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 26: 7683-7687.
- [17] Wiltschko, R., and W. Wiltschko. (1995). "Magnetic Orientation in Animals". Springer Verlag, Berlin.
- [18] Wilson, E. O. "The Insect Societies". Harvard University Press, Cambridge, MA. (1971).
- [19] Hölldobler, B. and Wilson, E. O. "The ants". Harvard University Press, Cambridge (1990).
- [20] Rosengren, R. and Fortelius, W. "Ortstreue in foraging ants of the *Formica rufa* groups. Hierarchy of orienting cues and long-term memory". *Insectes Soc.* 33, 306-337 (1986).
- [21] Judd S. P. D. and T. S. Collett. "Multiple stored views and landmark in ants". *Nature*. 392, 16 april (1998).
- [22] T. S. Collett. "Insect navigation *en route* to the goal: multiple strategies for the use of landmarks". *Journal of Experimental Biology*. 199, 227-235 (1996).
- [23] Ehmer B. and W. Gronenberg "Proprioceptors and fast antennal reflexes in the ant *Odontomachus* (Formicidae, Ponerinae)" *Cell Tissue Res.* 290:153-165 (1997).
- [24] Oliveira, P. S. and Hölldobler, B. "Orientation and communication in the neotropical ant *Odontomachus bauri* emery". *Ethology*. 83, 154-166 (1989).
- [25] Walker MM; Kirschvink JL; Ahmed G; Dizon AE (1992) "Evidence that fin whales respond to the geomagnetic field during migration". *J. Exp. Biol.* 171: 67-78.
- [26] Jacklyn, P. M. (1992) "Solar engineering for the blind: 'magnetic' termite mounds of the Top End". *Territory Naturalist* 13: 9-15.
- [27] Leask, M. J. M. (1977) "A physicochemical mechanism for magnetic field detection by migratory birds and homing pigeons". *Nature* 267: 144-145.

- [28] Farina M, Esquivel DMS and Debarros HGPL. "Magnetic Iron-sulfur crystals from a magnetotactic microorganism". *Nature* 343 (6255): 256-258 JAN 18 (1990).
- [29] Vácha M. "Magnetic orientation in insects". *Biologia, Bratislava*, 52/5: 629-636 (1997).
- [30] Shcherbakov V. P. and M. Winklhofer. "The osmotic magnetometer: a new model for magnetite-based magnetoreceptors in animals". *Eur. Biophys. J.* 28: 380-392 (1999).
- [31] Diebel, C. E. R. Proksch, C. R. Green, P. Nellson and M. M. Walker. "Magnetite defines a vertebrate magnetoreceptor". *Nature*, 406, 20 July 2000.
- [32] Wiltschko W., J. Traudt, ° GüntürKün, H. Prior & R. Wiltschko. "Lateralization of magnetic compass orientation in a migratory bird". *Nature* 419 (6906): 467-470 Oct 3 (2002).
- [33] Philips J. B. and S. C. Borland. "Behavior evidence for use of a light-dependent magnetoreception mechanism by a vertebrate". *Nature*, 359: 142-144 (1992).
- [34] Leal I., Oliveira P.S. " Behavioral ecology of the neotropical termite – hunting ant *Pachycondyla* (= Termitopone) *marginata*: colony founding, group- raiding and migratory patterns. (1995). *Behav. Ecol. Sociobiol.* 37: 373-383.
- [35] Acosta-Avalos, D., Wajnberg, E., Oliveira, P.S., Leal, I., Farina, M. e Esquivel, D.M.S. " Isolation of Magnetic Nanoparticles from *Pachycondyla marginata* ants". *J. Exp. Biol.* 202, 2687-2692 (1999).
- [36] Wajnberg, E., Acosta-Avalos, D., El-Jaick, L.J., Abraçado, L.G., Coelho, J.L.A, Bakusis, AF., Morais, P.C. e Esquivel, D.M.S. " Electron Paramagnetic Resonance Study of the Migratory Ant *Pachycondyla marginata* abdomens". (2000). *Biophys. J.* 78 (2).
- [37] Sócrates, "Diálogo Íon de Platão" (século IV a.C.).
- [38] P. de Marricourt, "De Magnete" (1269).
- [39] W. Gilbert, "De Magnete, Magneticisque Corporibus et de Magno Magnete Tellure – Physiologia Nova" (1600).
- [40] M. Faraday, "Faraday's Diary", Royal Institution, sete volumes (1932).
- [41] J. C. Maxwell, "Treatise on electricity na magnetism" (1837).
- [42] P. Weiss, *Journal de Physique*, vol. 6, p. 667 (1907).
- [43] W. Heisenberg, *Zeitschrift für Physik*, vol. 49, p. 619 (1928).

- [44] Néel, Louis, “Propriétés Magnétique des Ferrites; Ferrimagnétisme et Antiferromagnétisme”, *Annales de Physique*, vol. 3, p.137-198 (1948).
- [45] Kirschvink JL, Jones DS and MacFadden BJ. “Magnetite Biomineralization and Magnetoreception in Organisms”. Plenum Press, New York and London (1985).
- [46] C. P. Bean e J. D. Livingston, *J. Appl. Phys.* 30, 120 (1959).
- [47] Dormann J. L., D. Fiorani e E. Tronc, *Adv. Chem. Phys.* 98, 283 (1997).
- [48] C. P. Poole Jr., “Electron Spin Resonance”, John Wiley & Sons (1983).
- [49] Vonsovskii S. V., “Ferromagnetic Ressonance”, Pergamon Press, New York (1966).
- [50] C. Kittel “Introdução à física do estado sólido”. Guanabara dois, Rio de Janeiro (1978).
- [51] de Biasi RS and Devezas TC. *J. Appl. Phys.* 49, 2466 (1977).
- [52] Raiker Yu L and Stepanov VI. *J. Magn. Magn. Mater.* 149, 34 (1995).
- [53] Koksharov Yu. A, S. P. Gubin, I. D. Kosobudsky, M. Beltran, Y. Khodorkovsky and A M. Tishin. “Low temperature electron paramagnetic resonance anomalies in Fe-based nanoparticles”. *J. Appl. Phys.* 88 (3) 1587-1592 (2000).
- [54] Hagiwara M., Nagata K., “Magnetic behaviors of complex nature found in na oxide glass system containing deposited magnetite clusters at the superparamagnetic state”. *J. of magnetism and mag. Materials.* 177-181 (1998) 91-92.
- [55] Morais, P. C., M. C. F. L. Lara, and K. Skeff Neto. “Electron spin resonance in superparamagnetic particles dispersed in a non-magnetic matrix”. (1987). *Philos. Mag. Lett.* 55:181-183.
- [56] Tronconi, A L, P. C. Morais, F. Pelegrini and F. A Tourinho “Electron paramagnetic resonance study of ionic water-based manganese ferrite ferrofluids”. *J. of magnetism and mag. Materials* (1993) 122: 90-92.
- [57] Raiker YL, Stepanov VI. “The effect of thermal fluctuations on the FMR line shape in dispersed ferromagnets”. *Sov Phys JETP* 75: 764-771 (1992).
- [58] Nagata K., Ishihara A, “ESR of ultrafine magnetic particles”. ” *J. of magnetism and mag. Materials.* 104-107 (1992) 1571-1573.
- [59] Yahiaoui, E.M., R. Berger, Y. Servant, J. Kliava, L. Cugunov and A Mednis. (1994). “Electron paramagnetic resonance of Fe⁺³ ions in borate glass computer simulation”. *J. Phys. Condens. Matter.* 6:9415-9428.

- [60] Knowles. P.F., D. Marsh, and H.W.E. Rattle. “Magnetic Resonance of Biomolecules”. Wiley, London.
- [61] El-Jaick, L.J., Acosta-Avalos, D., Esquivel, D. M.S., Wajnberg, E., Linhares, M.P. *Eur. Biophys. J.* (2001) 29: 579-586.
- [62] F. J. Dyson. *Phys. Rev.* 98, 349 (1955).
- [63] G. Feher and A F. Kip. *Phys. Rev.* 98, 337 (1955).
- [64] L. Desiderá and L. Walmsley. *Journal of magnetic resonance. A* 116, 73-76 (1995).
- [65] Pujada, B. R. “Estudo das ligas granulares magnéticas de cobalto-cobre pela técnica de ressonância ferromagnética”. Tese de doutorado, CBPF (2003).
- [66] Boughriet A, Codier C., Derane L., Ouddane B., Chamley H., Warlel M. “Coprecipitation/ accumulation/ distribution of manganese and iron, and electrochemical characteristics of Mn in calcareous seawater”. (1995). *Fresenius J. Anal. Chem.* 352: 341-353.
- [67] Aharoni SM, Morton HL. “Superparamagnetism and exchange anisotropy in microparticles of magnetite embedded in an inert carbonaceous matrix”. *J Appl Phys* 42: 352-356 (1971).
- [68] Bandow S, Kimura K. “Disappearance of long-range spin-order in ultrafine magnetite particles”. *Z Phys D* 19: 271-273 (1991).
- [69] Cornell R M and Schwertmann U. “The Iron Oxides” (1996) Weinheim, New York.
- [70] Wajnberg E, L. El-Jaick, MP Linhares and DMS Esquivel. “Ferromagnetic resonance of horse spleen ferritin: core blocking and surface ordering temperatures”. *Journal of Magnetic Resonance* 153, 69-74 (2001).
- [71] El-Hilo M, K O’Grady and R W Chantrell. “The ordering temperature in fine particle systems”. *J. of magnetism and mag. Materials* 117, 21-28 (1992).
- [72] Belov, K. P. “Electronic processes in magnetite (or ‘enigmas of magnetite’). *Phys. Usp.* 36: 380-391 (1993).
- [73] Winklhofer M, Holtkamp-Rötzler E, Hanzlik M, Fleissner G and Petersen N. “Clusters of superparamagnetic magnetite particles in the upper-beak skin of homing pigeons: evidence of a magnetoreceptor?”. *Eur. J. Mineral.* 13, 659-669 (2001).

- [74] Berger R., J. C. Bissey, J. Kliava, H. Daubric, C. Estournès. “ Temperature dependence of superparamagnetic resonance of iron oxide nanoparticles”. *J. of magnetism and mag. Materials*. 234 (2001) 535-544.
- [75] Koksharov Yu. A, S. P. Gubin, I. D. Kosobudsky, Yu. Yutkov, D. A Pankratov, L A Ponomarenko, M G Mikheev, M. Beltran, Y. Khodorkovsky and A M. Tishin. “Electron paramagnetic resonance spectra near the spin-glass transition in iron oxide nanoparticles”. *Physical Review B*. 63 (2000) 012407.
- [76] Gazeau F, J C Bacri, F Gendron, R Perzynski, Yu. L Raikher, V I Stepanov, E Dubois, “Magnetic resonance of ferrite nanoparticles: evidence of surface effects”. *J. of magnetism and mag. Materials*. 186 (1998) 175-187.
- [77] Pujada BR, Sinnecker EHCP, Rossi AM, Guimarães AP. “ Ferromagnetic resonance studies of cobalt-copper alloys”. *Phys Review B* 64, 184419 (2001).
- [78] E. Wajnberg, G. Cernicchiaro, D. Acosta-Avalos, L. J. El-Jaick and D. M. S. Esquivel "Induced remanent magnetization of social insects" *JMMM* Vol. 226-230 (2) 2040-2041 (2001).
- [79] Darci M. S. Esquivel, Eliane Wajnberg, Geraldo R. Cernicchiaro, Daniel Acosta-Avalos and B.E. Garcia. “Magnetic Material Arrangement In *Apis Mellifera* Abdomens”. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 724, N7.2.1(2002) Materials Research Society.
- [80] J. L. Gould, J. L. Kirschvink and K. S. Deffeyes, *Science* 210, 1026 (1978).
- [81] J. L. Kirschvink, *Bioelectromagnetics* 10, 239 (1989).
- [82] J. L. Gould, J. L. Kirschvink, K. S. Deffeyes and M. L. Brines *J. Exp. Biol.* 80, 1 (1980).
- [83] Walker M M and M E Bitterman “Short communication attached magnets impair magnetic field discrimination by honeybees” *J. Exp. Biol.* 141, 447-451 (1989).
- [84] Maher, BA. “Magnetite biomineralization in termites”. *Proc. R. Soc. Lond. B* (1998).