



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102013014503-3 A2

(22) Data do Depósito: 11/06/2013

(43) Data da Publicação: 03/11/2015

(RPI 2339)



(54) Título: EQUIPAMENTO PARA CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE NANOPARTÍCULAS E MÉTODO DE MEDIÇÃO

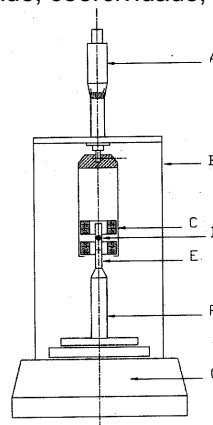
(51) Int. Cl.: G01R 33/038

(73) Titular(es): INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DE SÃO PAULO S/A - IPT

(72) Inventor(es): RAMON VALLS MARTIN

(74) Procurador(es): NEREIDE DE OLIVEIRA

(57) Resumo: EQUIPAMENTO PARA CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE NANOPARTÍCULAS E MÉTODO DE MEDIÇÃO. Nanopartículas magnéticas tem grande potencial de utilização em aplicações médicas, tanto diagnósticas quanto terapêuticas. Nestas aplicações, a medição das propriedades magnéticas das partículas é crítica para a definição de sua eficiência e segurança de uso. As partículas devem ter dimensões em faixas bem determinadas para maximizar sua eficiência, e evitar problemas como aglutinação. É altamente desejável, em aplicações médicas, que as nanopartículas tenham um comportamento superparamagnético com baixos valores de remanência e coercividade, evitando a formação de multidomínios e aglutinação das nanopartículas magnéticas na ausência de campos magnéticos. O equipamento é uma opção de baixo custo para substituição daqueles normalmente utilizados na caracterização do comportamento magnético de amostras contendo pequenas quantidades de material ferri ou ferromagnético, gerando as suas curvas características, como as curvas estáticas de magnetização e histerese, e extraindo destas curvas informações importantes, como a permeabilidade, coercividade, remanên(...)



“EQUIPAMENTO PARA CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE NANOPARTÍCULAS E MÉTODO DE MEDIÇÃO”

A invenção pertencente ao setor de investigação das características magnéticas de amostras compostas de pequenas quantidades de material ferromagnético ou ferrimagnético em formatos diversos, como suspensões de partículas, filmes, particulados. A invenção é uma opção de baixo custo para substituição dos equipamentos normalmente utilizados para a caracterização, gerando as curvas estáticas de magnetização ou histerese, e extraindo destas curvas informações importantes, como a permeabilidade, coercividade, remanência, e perdas magnéticas.

ESTADO DA TÉCNICA

Nanopartículas magnéticas tem grande potencial de utilização em aplicações médicas, tanto diagnósticas quanto terapêuticas. Nestas aplicações, a medição das propriedades magnéticas das partículas é crítica para a definição de sua eficiência e segurança de uso. As partículas devem ter dimensões em faixas bem determinadas para maximizar sua eficiência, e evitar problemas como aglutinação. É altamente desejável, em aplicações médicas, que as nanopartículas tenham um comportamento superparamagnético com baixos valores de remanência e coercividade, evitando a formação de multidomínios e aglutinação das nanopartículas magnéticas na ausência de campos magnéticos.

A análise de nanopartículas, fluidos ou filmes finos é dificultada pelo pequeno momento magnético resultante do processo de magnetização. Neste caso, devem ser empregados magnetômetros de alta sensibilidade. Sistemas de caracterização normalmente utilizam magnetômetros supercondutores, e magnetômetros de amostra vibrante (VSM), que tem um elevado custo de aquisição, além da operação complexa.

Atualmente o equipamento mais sensível é baseado em dispositivos supercondutores conhecidos como SQUID, cujo limite de detecção ou momento mínimo capaz de ser medido é limitado pelo nível ruído em torno de 10 pAm^2 (10^{-8} emu). SQUIDs operam apenas em baixíssimas temperaturas e necessitam suporte de sistemas criogênicos com nitrogênio ou hélio líquido, implicando em

altos custos de operação e manutenção. Outra possibilidade, com menor sensibilidade, é o magnetômetro de amostra vibrante (VSM). Os Equipamentos VSM disponíveis comercialmente utilizam eletroímãs resistivos, normalmente refrigerados à água, e têm uma sensibilidade limitadas a cerca de 1 nAm^2 (10^{-6} emu).

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

“EQUIPAMENTO PARA CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE NANOPARTÍCULAS E MÉTODO DE MEDIÇÃO” é uma opção de baixo custo para a caracterização magnética de amostras compostas de pequenas quantidades de material ferromagnético ou ferrimagnético, usualmente realizada através de equipamentos complexos e de alto custo, como magnetômetros supercondutores e magnetômetros de amostra vibrante. A medição das curvas estáticas de magnetização e curvas de histerese permite extrair informações importantes, como permeabilidade, coercividade, remanência, e perdas magnéticas.

O invento é composto basicamente por um conjunto de ímãs em forma de anéis, acoplados mecanicamente a um sistema de posicionamento linear, e um porta amostras que repousa sobre um dispositivo de pesagem: o prato de uma balança analítica ou uma micro balança. Dependendo da natureza da amostra, pode ser empregada uma configuração invertida: o conjunto de ímãs é apoiado num pedestal que repousa sobre o prato da balança, enquanto a amostra é deslocada por posicionador linear.

A força magnética que age sobre a amostra é na direção axial, e tem um módulo de intensidade proporcional à magnetização da amostra multiplicada pelo gradiente do campo. A partir da leitura da balança, e do perfil do campo magnético aplicado, previamente calibrado, é feito o cálculo da magnetização em função do campo aplicado em cada ponto considerado. O resultado pode ser apresentado em forma gráfica, como uma curva de magnetização ou curva de histerese. A curva de histerese fornece a remanência e coercividade, e sua área da fornece as perdas magnéticas estáticas. A inclinação da curva de magnetização indica a permeabilidade estática do material.

Dependendo da conveniência para a troca de amostras e ajustes, a configuração pode ser invertida, com os ímãs fixos num suporte sobre o prato da balança, e com o porta amostras preso ao sistema de posicionamento axial, sendo esta configuração particularmente útil para amostras delgadas (fios longos) ou para amostras fluídas em fluxo contínuo. O escoamento deve ser feito através de um tubo de pequenas dimensões (capilar) que atravesse o espaço entre os ímãs sem tocá-los. Neste caso, pode ser feita a monitoração em tempo real de processos industriais de transformações químicas, ou processos clínicos, como a separação de células, isolamento de antígenos marcados com nanopartículas magnéticas e outros.

DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

Figura 1 – Desenho esquemático mostrando em corte os principais componentes da invenção: A - Posicionador linear; B – Proteção da balança; C – Gerador de campo magnético (conjunto de ímãs toroidais com magnetização axial); D – Amostra; E – Porta amostras; F – Pedestal da amostra; G – Balança analítica ou microanalítica.

Figura 2 – Desenho esquemático mostrando em corte os principais componentes da invenção em versão compacta: A – Porta amostras; B – Amostra; C – Gerador de campo magnético (ímã toroidal único com magnetização radial); D – Pedestal do ímã; E – Balanças de cristal de quartzo (QCM); F - Posicionador linear; G – Carcaça externa do equipamento.

Figura 3 – Perfil do campo para magnetização axial - Perfil da intensidade do campo magnético determinado analiticamente (linhas sólidas e pontilhadas), e pontos experimentais (marcadores), gerado pela utilização de dois ímãs sinterizados de NdFeB com magnetização axial, e a geometria: $\Phi_{INT} = 11,0$ mm; $\Phi_{EXT} = 16,5$ mm; $2L = 5,0$ mm; espaçamento entre ímãs $d = 1,0$ mm; $J_r = 1,15$ T.

Figura 4 – Perfil do gradiente de campo para magnetização axial - Perfil do gradiente de campo calculado para dois valores de espaçamento com os mesmos ímãs da Figura 2: $d = 1,0$ mm (gradiente máximo – linha pontilhada) e $d = 5,3$ mm, onde o patamar plano de gradiente é mostrado pela linha sólida.

Figura 5 – Perfil do campo para magnetização radial - Perfil da intensidade do campo magnético determinado analiticamente para um único imã com geometria e material idêntico ao da Figura 2, mas com magnetização radial.

Figura 6 – Perfil do gradiente de campo para magnetização radial - Perfil do gradiente de campo calculado para o imã da Figura 4

Figura 7 – Resultados obtidos antes do processamento dos dados experimentais - Exemplo da medição da força magnética atuando numa amostra de nanopartículas de SmCO_5 com massa de $2,2 \pm 0,1$ mg, utilizando um espaçamento de $d = 5.3$ mm no conjunto de imãs para obtenção de um gradiente mais uniforme

Figura 8 – Curva de histerese para amostra de FeNi - Curva de histerese, obtida experimentalmente através de protótipo, para uma liga de FeNi pulverizada. No eixo vertical, a magnetização específica é a relação entre o momento magnético e a massa da amostra $4,7 \pm 0,1$ mg.

15 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Esta invenção é uma alternativa de baixo custo para a medição de propriedades magnéticas estáticas com a utilização de dispositivos de pesagem ou balanças sensíveis. Balanças analíticas são instrumentos comuns na maioria dos laboratórios, e permitem a construção de um magnetômetro de força, cujo custo é muito pequeno em comparação com as configurações tradicionais de magnetômetros. O princípio de funcionamento é semelhante ao de uma balança de susceptibilidade: a força magnética F atuando sobre uma amostra exposta a um gradiente de campo H é proporcional ao seu momento magnético m .

Para um sistema com uma simetria axial ao longo do eixo z :

$$25 \quad F_z = m_z \mu_0 \frac{\partial H}{\partial z} \quad (1) \quad \text{onde}$$

F = força magnética; μ_0 = permeabilidade magnética no vácuo;

H = campo aplicado; m = momento magnético

Enquanto a balança de susceptibilidade é adequada apenas para medir materiais diamagnéticos ou paramagnéticos, que apresentam uma reta como curva de magnetização e susceptibilidade constante, a invenção permite medir também os materiais ferrimagnéticos e ferromagnéticos, que apresentam

5 curvas de magnetização mais complexas e não lineares, além de efeitos de histerese, sendo a susceptibilidade uma função do campo aplicado. Isto ocorre, pois na invenção é possível variar de forma controlada a intensidade e o gradiente do campo magnético aplicado sobre a amostra.

Para materiais diamagnéticos e paramagnéticos, com

10 susceptibilidade constante, a força magnética é linearmente proporcional ao produto do campo pelo gradiente. Se este produto é conhecido, então apenas a origem e um ponto experimental são necessários para definir a inclinação da magnetização:

$$M = \frac{m}{V} = \chi H$$

$$F_z = \chi \mu_0 V H_z \frac{\partial H}{\partial z} \quad (2), \text{ onde}$$

15 $\chi =$ susceptibilidade; $V =$ volume da amostra;
 $M =$ momentomagnético por unidade de volume

O "EQUIPAMENTO PARA CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE NANOPARTÍCULAS E MÉTODO DE MEDIÇÃO" consta de um procedimento de medição e de um equipamento para sua execução. A Figura 1 ilustra

20 esquematicamente em corte o equipamento típico e seus principais componentes: Posicionador linear A; Proteção da balança B; Gerador de campo magnético C; Amostra D; Porta amostras E; Pedestal da amostra F e Dispositivo de pesagem G.

Em outra forma de concretização da invenção, com configuração

25 invertida, os ímãs C são fixos num suporte sobre o prato da balança G e com o porta amostras E preso ao sistema de posicionamento axial. Esta configuração é particularmente útil para amostras delgadas (fios longos), para amostras fluídas em fluxo contínuo, e para caracterizações em que a amostra é submetida à variações térmicas com a utilização de micro estufas ou refrigeradores.

A Figura 2 mostra a configuração invertida numa opção compacta do equipamento. Nesta versão é utilizado apenas um único ímã **C** com magnetização radial para diminuir o peso sobre o dispositivo de pesagem **G**, que neste caso é um disco de cristal ressonante. A posição relativa entre a amostra e o ímã de magnetização é obtida com o deslocamento do ímã, enquanto a amostra permanece fixa. Na Figura 2 observa-se que o posicionador linear desloca todo o conjunto do cristal sensor e ímã.

A seguir serão descritos os principais componentes de um equipamento típico de medição, e os procedimentos de calibração e medição:

- 10 a) Gerador de campo magnético **C**, formado por conjunto de ímãs toroidais com magnetização axial

Para gerar o campo magnético são empregados dois ímãs anulares com magnetização axial, montados coaxialmente com polos em oposição (Os ímãs se repelem.), e com um espaçamento fixado precisamente. É conveniente que a determinação desse espaçamento seja tal que o perfil de intensidade de campo magnético varie linearmente ao longo da direção axial do conjunto (eixo z), atingindo um valor máximo positivo e outro negativo nas extremidades da varredura, sendo esses valores máximos determinados pelo material dos ímãs e pelas dimensões geométricas dos anéis. Campos mais intensos serão obtidos com emprego de ímãs de terras raras de NdFeB ou SmCo, enquanto campos mais fracos são obtidos com ímãs de ferrite, de custo menor.

Em relação à geometria, tendo-se que basicamente quanto menor for o diâmetro do furo central mais intenso será o campo gerado, as variações das características devem ser J_r de 0,2 a 1,4 T, Φ_{INT} de 3 a 30 mm, Φ_{EXT} de 10 a 80 mm e espessura $2L$ de 2 a 20 mm. No protótipo de concretização da invenção foram utilizados ímãs anulares sinterizados de NdFeB com $J_r = 1,15$ T, $\Phi_{INT} = 11,0$ mm, $\Phi_{EXT} = 16,5$ mm e espessura $2L = 5,0$ mm. O espaçamento de $d = 5,3$ mm entre os ímãs foi selecionado para obter um patamar plano de gradiente de campo de 36 MAm^{-2} (45 Tm^{-1}). Nestas condições, a amplitude útil de varredura é de aproximadamente 10 mm, sendo definida pelos limites em que o gradiente vai a zero (pontos de máximo e mínimo do campo aplicado). O gradiente máximo para estes ímãs atingiu 59 MAm^{-2} (74 Tm^{-1}), e foi encontrado para um

espaçamento de 1,0 mm entre imãs. A Figura 3 mostra o perfil de intensidade de campo ao longo da direção axial, e a Figura 4 mostra o perfil axial do gradiente de campo.

Alternativamente, pode ser empregado apenas um imã **C** anular, desde que sua magnetização seja radial, o que também gera um perfil de intensidades de campo com um gradiente ao longo da direção axial. Com o mesmo imã **C** do exemplo anterior, porém com uma magnetização radial, são obtidos analiticamente os perfis de campo e de gradiente, mostrados respectivamente nas Figuras 5 e 6. Nos procedimentos de calibração, descritos adiante, serão apresentados os modelos matemáticos para o cálculo do campo produzido nestas configurações de imãs.

b) Porta amostras **E** e pedestal **F**

O funcionamento da balança analítica **G** pode ser afetado por campos magnéticos intensos. Assim, a região em torno do gerador de campo magnético (imãs) **C** deve ser mantida distante do prato da balança **G**. Para isto é necessário um pedestal **F** que, apoiado no prato da balança **G**, mantenha o porta amostras **E** e a própria amostra a uma distância segura. Como os imãs **C** são sobrepostos com as polaridades invertidas, a intensidade do campo axial externo decai rapidamente com a distância. No protótipo de concretização da invenção foi utilizada uma altura do pedestal **F** de aproximadamente dez vezes o diâmetro externo dos imãs **C**. Tanto o porta amostras **E**, quanto o pedestal **F**, devem ser fabricados com materiais não magnéticos. O seu peso deve ser suficiente para manter a posição da amostra estável no eixo de simetria dos imãs, mesmo na presença de pequenas forças laterais originadas de desalinhamentos e assimetrias da amostra. No caso do protótipo de concretização da invenção construído foi utilizado acrílico na confecção do porta amostras **E** e PVC no pedestal **F**.

c) Sistema de posicionamento linear / Posicionador linear **A**

A posição do conjunto de imãs **C** ao longo da direção axial vertical (eixo z) deve ser variável e estabelecida com precisão, enquanto a amostra é mantida fixa numa posição arbitrária como, por exemplo, $z_0 = 0$. A amplitude útil da varredura linear é limitada pelos pontos em que o gradiente de campo vai a

zero. O posicionamento pode ser feito manualmente com auxílio de um parafuso **A** micrométrico de translação. Não deve haver rotação no fuso do parafuso **A** para evitar a geração de sinais indesejáveis, devido às excentricidades e desalinhamento entre o eixo coaxial dos ímãs **C** e a posição da amostra durante a varredura. A operação do equipamento também pode ser feita automaticamente por um atuador linear, como um fuso de precisão assistido por motor de passo, ou outro tipo de posicionador que tenha um curso equivalente à varredura entre o máximo e mínimo do campo produzido pelos ímãs. De qualquer forma, a posição relativa entre a amostra e os ímãs **C** deve ser cuidadosamente registrada para a perfeita determinação do campo que age sobre ela.

d) Dispositivo de pesagem - balança analítica **G**

A força magnética é medida diretamente pela balança **G**, desde que o peso próprio da amostra **D** mais o peso do porta amostra **E** e pedestal **F** seja descontado da leitura, ou desde que a balança **G**, com resolução máxima de 1,0 mgf, seja “zerada” na ausência de campo magnético. Se o dispositivo de pesagem **G** é uma balança com resolução de 0,1 mgf e um gradiente de 80 MAm⁻² (~ 100 Tm⁻¹ ou ~ 10 kOecm⁻¹), então o momento mínimo medido será 10 nAm². Para atingir a sensibilidade de um SQUID com o mesmo gradiente de campo, a balança **G** deve ter uma resolução de pelo menos 0,1 µgf. Esta resolução é possível usando-se micro balanças **G** analíticas, ou balanças **G** de cristal de quartzo (QCM). QCMs utilizam discos ressonadores de cristal, e a medida da alteração da frequência de ressonância é proporcional à força exercida sobre o cristal. Dispositivos QCM disponíveis comercialmente, operando em frequências entre 1 e 10 MHz podem alcançar resoluções bem melhores do que 0,1 µgf, assim o uso de QCMs, como dispositivos de pesagem **G**, pode levar a sensibilidade da invenção próxima ao limite de detecção dos melhores equipamentos supercondutores de magnetometria disponíveis atualmente. No protótipo de concretização da invenção, como dispositivo de pesagem **G** foi utilizada uma balança analítica com resolução de 0,1 mgf.

e) Sistema de aquisição e tratamento de dados

Empregando balanças **G** com interfaces de comunicação, é possível automatizar a operação do sistema, fazendo a leitura simultânea do posicionador

linear **A** e da balança **G**. Todo o procedimento de calibração e medição pode ser controlado por computador e interfaces adequadas.

O software de aquisição e tratamento de dados foi desenvolvido em plataforma Lab View da National Instruments, sendo constituído por dois módulos:

- 5 O módulo de aquisição gera basicamente tabelas com a posição linear e a força magnética. O módulo de tratamento dos dados incorpora os modelos teóricos (equações 1 e 2) e o perfil de intensidades e gradiente em função da posição. Este módulo realiza os cálculos para converter os dados originais em tabelas e gráficos em que a magnetização é relacionada com a intensidade do campo
10 aplicado.

f) Procedimento de calibração

- Os perfis do campo aplicado, e de seu gradiente, devem ser perfeitamente conhecidos para cada valor de z ao longo da direção axial antes da realização das medições com amostras. Para tanto, podem ser utilizados
15 modelos matemáticos que representem o efeito resultante do conjunto dos ímãs, ou os perfis de campo podem ser medidos experimentalmente. No método experimental, as medições podem ser feitas com auxílio de um gaussímetro com ponta axial de alta resolução fixada ao posicionamento linear. Neste caso, o gradiente é calculado pela derivada da intensidade do campo (variação
20 incremental da intensidade do campo em função da variação da posição).

Se as características geométricas e o material dos ímãs forem conhecidos, é possível utilizar os modelos teóricos descritos abaixo:

- O campo magnético produzido por um ímã toroidal é função de suas dimensões (raio interno R_1 , raio externo R_2 e espessura $2L$) e de sua
25 magnetização (magnitude e tipo de magnetização – axial ou radial).

- Para magnetização axial, o campo gerado por um único ímã é dado pela expressão:

$$B_z(0, z) = \mu_0 H(0, z) = \frac{J_r}{2} \left\{ \left[\frac{A}{\sqrt{A^2+B^2}} - \frac{C}{\sqrt{C^2+B^2}} \right] - \left[\frac{A}{\sqrt{A^2+D^2}} - \frac{C}{\sqrt{C^2+D^2}} \right] \right\} \quad (3)$$

Em que: $A = (z + L)$, $B = R_2$, $C = (z - L)$, e $D = R_1$.

- 30 • Para magnetização radial, o campo gerado é dado pela expressão:

$$B_z(0, z) = \mu_0 H(0, z) = \frac{J_r}{2} \left[\frac{1}{a_1} - \frac{1}{a_2} - \frac{1}{b_1} + \frac{1}{b_2} + \ln \left(\frac{(1+b_1)(1+a_2)}{(1+b_2)(1+a_1)} \right) \right] \quad (4)$$

Em que:

$$a_1 = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{B}\right)^2}, \quad a_2 = \sqrt{1 + \left(\frac{C}{B}\right)^2}, \quad b_1 = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{D}\right)^2} \quad \text{e} \quad b_2 = \sqrt{1 + \left(\frac{C}{D}\right)^2}.$$

5 Nestas expressões: B_z é a indução magnética, J_r é a polarização magnética remanente, z é a posição axial ao longo do eixo de simetria.

Supondo que a permeabilidade magnética dos ímãs é baixa e comparável a do ar, o campo resultante da associação de dois ou mais ímãs pode ser encontrado por meio do princípio de superposição (exceto para ímãs de Alnico, que têm elevada permeabilidade magnética).

- 10 • Para a geração do gradiente com dois ímãs axialmente magnetizados, deve ser adotada a configuração em que as polaridades sejam tais que haja repulsão entre os ímãs (mesma polaridade nas faces mais próximas). Neste caso, o campo ou indução resultante será dado por: $B_T = B_1 - B_2$. Naturalmente nestes cálculos deve ser considerada a distância entre os centros dos ímãs: espaçamento + 2L. O espaçamento entre os ímãs deverá ser adotado de acordo com os objetivos da medição. Caso seja necessária a obtenção da máxima sensibilidade, então o espaçamento deve ser ajustado para o máximo gradiente. Caso seja necessária uma maior linearidade para a medição de amostras mais extensas, ou melhor detalhamento das curvas características, então o espaçamento deve privilegiar a geração de um patamar de gradiente constante.
- 15
- 20

Apenas um ímã toroidal magnetizado axialmente pode gerar o gradiente necessário, mas neste caso não é possível ajustar o perfil do gradiente.

g) Procedimento de medição

- 25 Após a calibração do campo, o pedestal **F** com a amostra **D** deve ser posicionado no prato da balança **G**, a leitura registrada, e a balança **G** "zerada" (tara). Logo após, o conjunto de ímãs **C** deve ser posicionado verticalmente com seu centro na altura da amostra **D** presa ao pedestal **F**, que repousa na balança **G**. Nesta posição não há força magnética atuando sobre a amostra **D**, pois o

campo é nulo. Deve ser feito também o ajuste lateral para manter a amostra **D** no eixo de simetria dos imãs **C**, evitando contatos laterais nos furos internos dos imãs **C**. Como este procedimento sempre magnetizará a amostra **D**, é possível fazer a desmagnetização realizando diversas varreduras com amplitudes cada vez menores e convergindo para o centro de simetria dos imãs **C** (ponto de campo nulo). A medição da amostra **D** pode então ser feita de acordo com o objetivo da caracterização.

Na Figura 7 pode ser observado o resultado desta etapa do processo de medição. Como mencionado anteriormente, a amplitude de varredura é limitada pelos pontos em que o gradiente é nulo (pontos de máximo e mínimo de intensidade do campo), pois a força magnética é sempre nula nestes pontos e na origem. O cálculo do momento magnético é feito diretamente através da equação (1).

A Figura 8 mostra um exemplo de caracterização, através da curva de histerese de uma amostra particulada de 4,7 mg de uma liga FeNi.

Vale ressaltar que, como a força é medida diretamente, o sistema não precisa de uma amostra de referência, sendo a calibração realizada através da medição ou cálculo do perfil de intensidade de campo ao longo do eixo z , e devido a este fato o instrumento pode ser considerado quase um magnetômetro absoluto; e, finalmente, resta observar que se trata de uma medida feita em circuito aberto, e assim os efeitos dos campos de desmagnetização (o campo aparente é menor do que o campo aplicado) devem ser considerados para cada caso específico de geometria da amostra.

REIVINDICAÇÕES

1. "EQUIPAMENTO PARA CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE NANOPARTÍCULAS", caracterizado por ser constituído de um conjunto de ímãs em forma de anéis, acoplados mecanicamente a um sistema de posicionamento linear, e um porta amostras que repousa sobre um dispositivo de pesagem, composto por Sistema de posicionamento linear/ Posicionador linear **A**; Proteção da balança **B**; Gerador de campo magnético **C**; Porta amostras **E**; Pedestal da amostra **F** e Dispositivo de pesagem **G**, e ter calibração e operação automatizada e controlada por computador e interfaces adequadas, onde:
- Gerador de campo magnético **C** é formado por conjunto de ímãs toroidais com magnetização axial, empregando-se dois ímãs anulares montados coaxialmente com polos em oposição e com um espaçamento fixado precisamente de modo que a determinação desse espaçamento seja tal que o perfil de intensidade de campo magnético varie linearmente ao longo da direção axial do conjunto (eixo z), atingindo um valor máximo positivo e outro negativo nas extremidades da varredura, sendo esses valores máximos determinados pelo material dos ímãs e pelas dimensões geométricas dos anéis, de acordo com as variações das características de J_r de 0,2 a 1,4 T, Φ_{INT} de 3 a 30 mm, Φ_{EXT} de 10 a 80 mm e espessura $2L$ de 2 a 20 mm.
 - Porta amostras **E** e pedestal **F**, onde o pedestal **F** é apoiado no prato da balança **G** mantendo o porta amostras **E** e a amostra a uma distância segura de aproximadamente dez vezes o diâmetro externo dos ímãs **C**, sendo tanto o porta amostras **E** como o pedestal **F** fabricados com materiais não magnéticos e com peso suficiente para manter a posição da amostra estável no eixo de simetria dos ímãs **C**.
 - Sistema de posicionamento linear, onde a posição do conjunto de ímãs **C** ao longo da direção axial vertical (eixo z) é variável e estabelecida com precisão, contendo também um parafuso **A** micrométrico de translação para o posicionamento ser feito manualmente.

- Dispositivo de pesagem / balança analítica G, composto por microbalança analítica G, com resolução melhor que 1,0 mgf.

- Sistema de aquisição e tratamento de dados, automatizado para leitura simultânea do posicionador linear A e da balança G e controlado por computador, interfaces adequadas e contendo programa de computador conversor de dados originais em tabelas e gráficos onde a magnetização é relacionada com a intensidade do campo aplicado.

5

2. "EQUIPAMENTO PARA CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE NANOPARTÍCULAS", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o Gerador de campo magnético C obter campos mais intensos com emprego de ímãs de terras raras ou campos mais fracos com ímãs de ferrite.

10

3. "EQUIPAMENTO PARA CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE NANOPARTÍCULAS", de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado por Gerador de campo magnético C obter campos mais intensos com emprego de ímãs de NdFeB ou SmCo.

15

4. "EQUIPAMENTO PARA CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE NANOPARTÍCULAS", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os ímãs terem as características J_r de 0,2 a 1,4 T, Φ_{INT} de 3 a 30 mm, Φ_{EXT} de 10 a 80 mm e espessura 2L de 2 a 20 mm.

20

5. "EQUIPAMENTO PARA CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE NANOPARTÍCULAS", de acordo com as reivindicações 1 ou 4, caracterizado por os ímãs do Gerador de campo magnético C serem anulares, sinterizados de NdFeB com $J_r = 1,15$ T, $\Phi_{INT} = 11,0$ mm, $\Phi_{EXT} = 16,5$ mm e espessura $2L = 5,0$ mm, o espaçamento entre os ímãs ser $d = 5,3$ mm com patamar plano de gradiente de campo de 36 MAm^{-2} (45 Tm^{-1}), a amplitude útil de varredura de aproximadamente 10 mm.

25

6. "EQUIPAMENTO PARA CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE NANOPARTÍCULAS", de acordo com a reivindicações 4, caracterizado por o gradiente máximo ser 59 MAm^{-2} (74 Tm^{-1}) e espaçamento de 1,0 mm entre ímãs.

30

7. "EQUIPAMENTO PARA CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE NANOPARTÍCULAS", de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por o

Gerador de campo magnético C empregar apenas um ímã C anular, desde que sua magnetização seja radial.

- 5 8. "EQUIPAMENTO PARA CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE NANOPARTÍCULAS", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o Porta amostras E ser mantidos distantes do prato da balança G por um pedestal F que, apoiado no prato da balança G, mantenha o porta amostras E e a própria amostra a uma distância segura.
- 10 9. "EQUIPAMENTO PARA CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE NANOPARTÍCULAS", de acordo com as reivindicações 1, 3, 5 e 8, caracterizado por a altura do pedestal F ser de aproximadamente dez vezes o diâmetro externo dos ímãs C; tanto o porta amostras E quanto o pedestal F, serem fabricados com materiais não magnéticos e com peso suficiente para manter a posição da amostra estável no eixo de simetria dos ímãs, mesmo na presença de pequenas forças laterais originadas de desalinhamentos e
- 15 assimetrias da amostra.
10. "EQUIPAMENTO PARA CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE NANOPARTÍCULAS", de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por o porta amostras E ser confeccionado em acrílico e o pedestal F em PVC.
- 20 11. "EQUIPAMENTO PARA CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE NANOPARTÍCULAS", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o Sistema de posicionamento linear / Posicionador linear A ter o conjunto de ímãs C ao longo da direção axial vertical (eixo z) em posição variável feita automaticamente por um atuador linear, como um fuso de precisão assistido por motor de passo, ou outro tipo de posicionador que tenha um curso
- 25 equivalente à varredura entre o máximo e mínimo do campo produzido pelos ímãs.
- 30 12. "EQUIPAMENTO PARA CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE NANOPARTÍCULAS", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a força magnética ser medida diretamente pela balança G (desde que o peso próprio da amostra D mais o peso do porta amostra E e pedestal F seja descontado da leitura ou desde que a balança G seja "zerada" na ausência de campo magnético) com resolução igual ou melhor que 0,1 µgf.

13. "EQUIPAMENTO PARA CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE NANOPARTÍCULAS", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por Sistema de aquisição e tratamento de dados, pelo emprego de balanças **G** com interfaces de comunicação e pelo Sistema de posicionamento **A**, ter
 5 calibração e operação automatizada e controlada por computador e interfaces adequadas, sendo o programa de computador de aquisição e tratamento de dados constituído por dois módulos, um módulo de aquisição que gera basicamente tabelas com a posição linear e a força magnética e um módulo de tratamento dos dados que incorpora os modelos teóricos (equações 1 e 2)
 10 e o perfil de intensidades e gradiente em função da posição, realizando os cálculos para converter os dados originais em tabelas e gráficos em que a magnetização é relacionada com a intensidade do campo aplicado.

14. "MÉTODO DE MEDIÇÃO", caracterizado por ser constituído de uma etapa de calibração do equipamento e uma etapa de procedimento de medição, de
 15 modo que os perfis do campo aplicado, e de seu gradiente, sejam perfeitamente conhecidos para cada valor de z ao longo da direção axial antes da realização das medições com amostras, sendo que

- Na calibração do equipamento feita experimentalmente, as medições podem ser feitas com auxílio de um gaussímetro com ponta axial de alta
 20 resolução fixada ao posicionamento linear, sendo o gradiente calculado pela derivada da intensidade do campo (variação incremental da intensidade do campo em função da variação da posição); ou,

- Na calibração do equipamento feita teoricamente podem ser utilizados modelos matemáticos que representem o efeito resultante do conjunto dos ímãs, de modo que o campo magnético produzido por um
 25 ímã toroidal seja função de suas dimensões (raio interno R_1 , raio externo R_2 e espessura $2L$) e de sua magnetização (magnitudo e tipo de magnetização – axial ou radial); de modo que, para magnetização axial, o campo gerado por um único ímã seja dado pela expressão:

$$30 \quad B_z(0, z) = \mu_0 H(0, z) = \frac{J_r}{2} \left\{ \left[\frac{A}{\sqrt{A^2+B^2}} - \frac{C}{\sqrt{C^2+B^2}} \right] - \left[\frac{A}{\sqrt{A^2+D^2}} - \frac{C}{\sqrt{C^2+D^2}} \right] \right\} \quad (3),$$

em que $A = (z + L)$, $B = R_2$, $C = (z - L)$, e $D = R_1$; e para a magnetização radial, o campo gerado seja dado pela expressão:

$$B_z(0, z) = \mu_0 H(0, z) = \frac{J_r}{2} \left[\frac{1}{a_1} - \frac{1}{a_2} - \frac{1}{b_1} + \frac{1}{b_2} + \ln \left(\frac{(1+b_1)(1+a_2)}{(1+b_2)(1+a_1)} \right) \right] \quad (4)$$

em que:

$$5 \quad a_1 = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{B}\right)^2}, \quad a_2 = \sqrt{1 + \left(\frac{C}{B}\right)^2}, \quad b_1 = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{D}\right)^2} \quad \text{e} \quad b_2 = \sqrt{1 + \left(\frac{C}{D}\right)^2}, \quad \text{onde}$$

B_z é a indução magnética, J_r é a polarização magnética remanente e z é a posição axial ao longo do eixo de simetria ou, ainda, para a geração do gradiente com dois ímãs axialmente magnetizados, seja adotada a configuração em que as polaridades sejam tais que haja repulsão entre os ímãs (mesma polaridade nas faces mais próximas), quando então o campo ou indução resultante será dado por: $B_T = B_1 - B_2$, levando-se em consideração nestes cálculos que deve ser considerada a distância entre os centros dos ímãs ser o espaçamento $2L$; e;

• A etapa de medição, realizada após a calibração do campo, o pedestal **F** com a amostra **D** deve ser posicionado no prato da balança **G**, a leitura registrada, e a balança **G** "zerada" (tara); em seguida, o conjunto de ímãs **C** deve ser posicionado verticalmente com seu centro na altura da amostra **D** presa ao pedestal **F**, que repousa na balança **G**; devendo ser feito também o ajuste lateral para manter a amostra **D** no eixo de simetria dos ímãs **C**, evitando contatos laterais nos furos internos dos ímãs **C**, magnetizando a amostra **D** e desmagnetização pela realização de diversas varreduras com amplitudes cada vez menores convergindo para o centro de simetria dos ímãs **C** (ponto de campo nulo), sendo então a medição da amostra **D** feita de acordo com o objetivo da caracterização.

DESENHOS

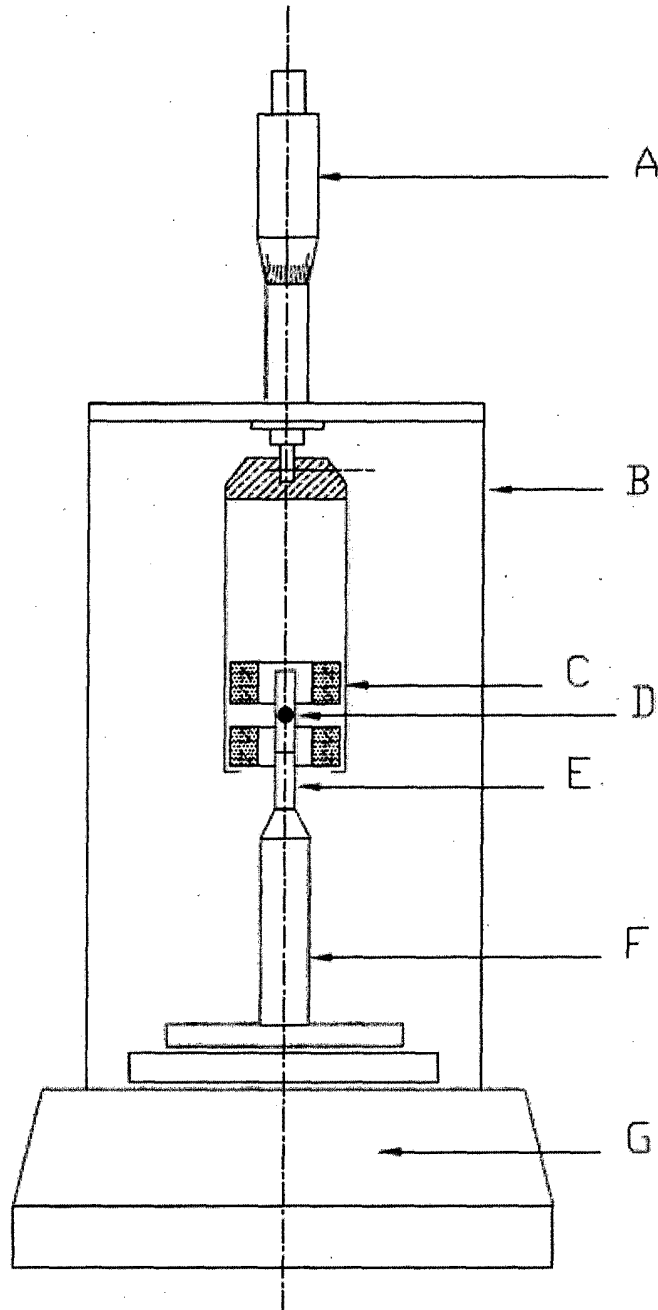


FIGURA 1

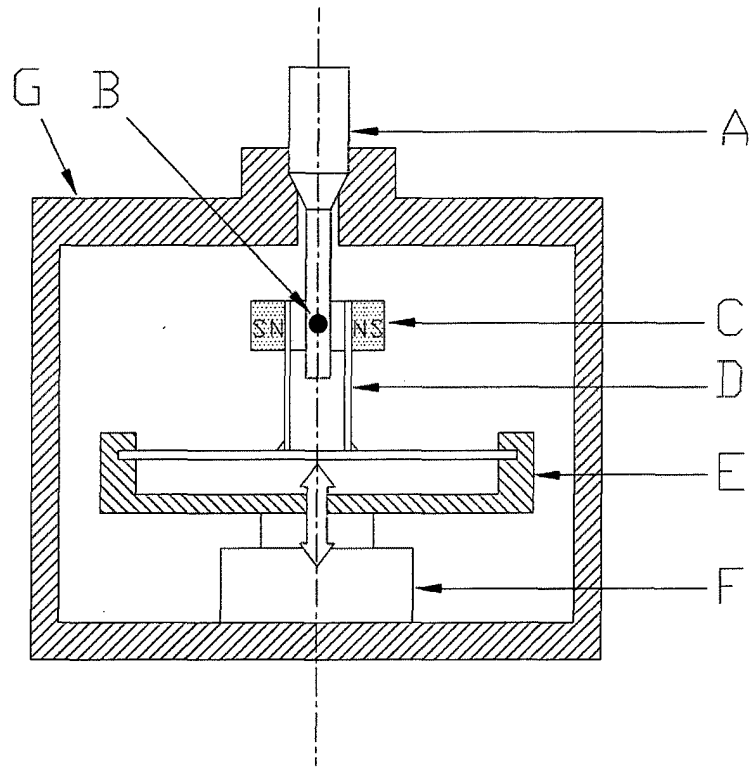


FIGURA 2

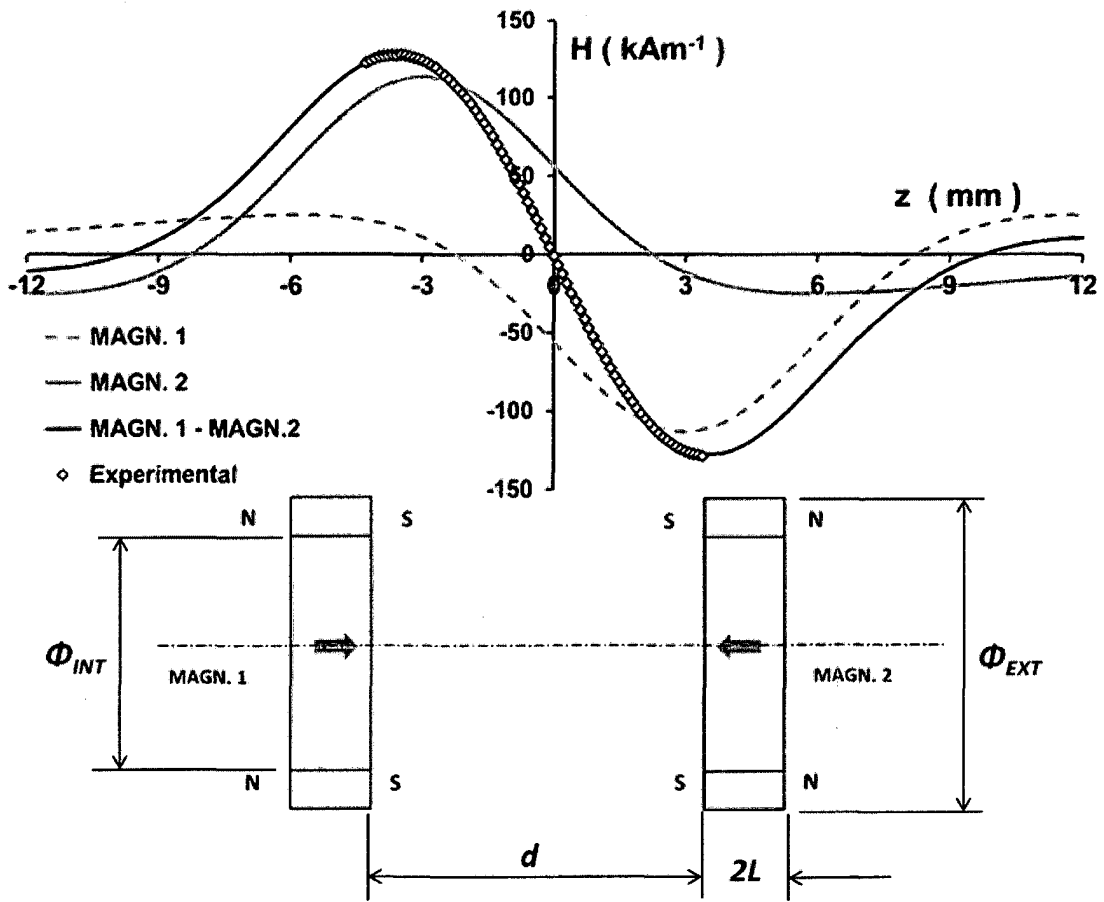


FIGURA 3

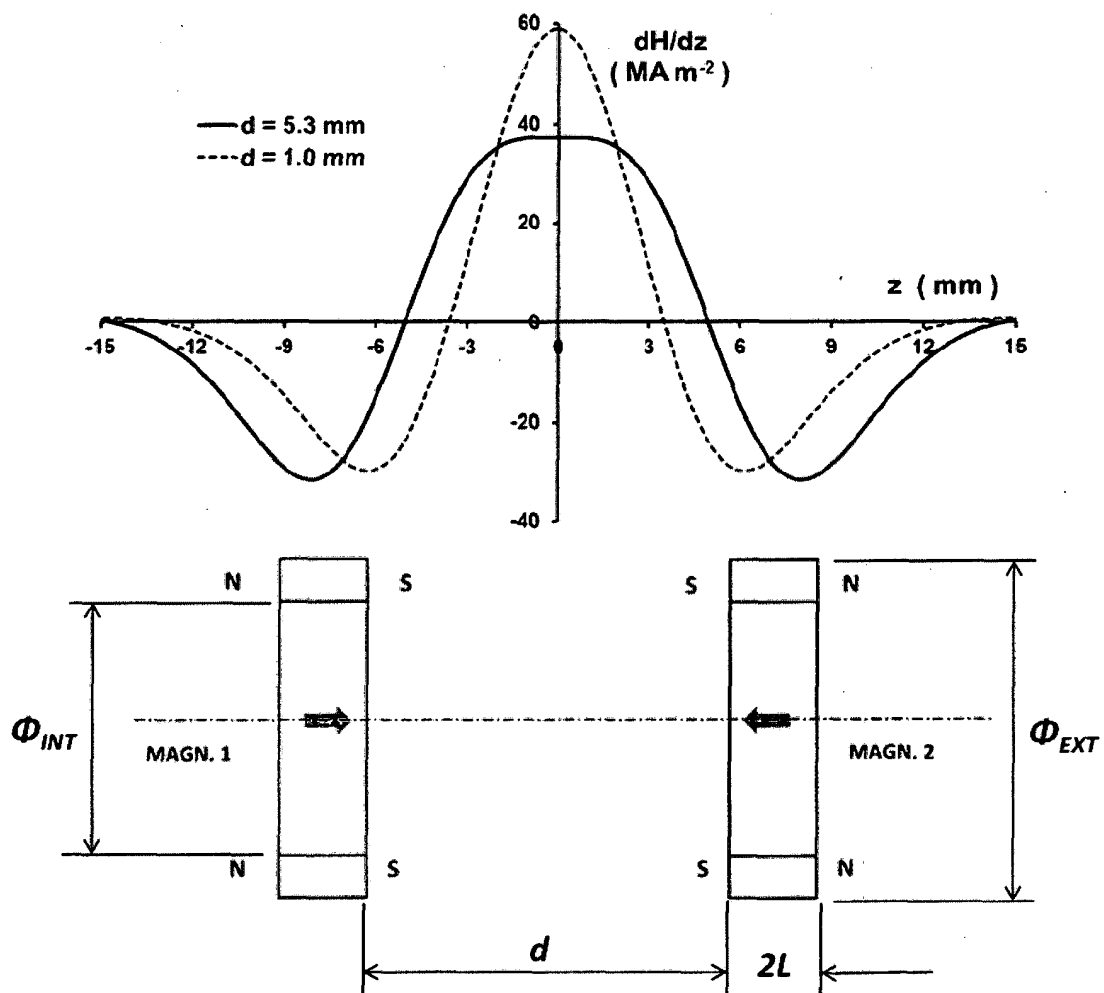


FIGURA 4

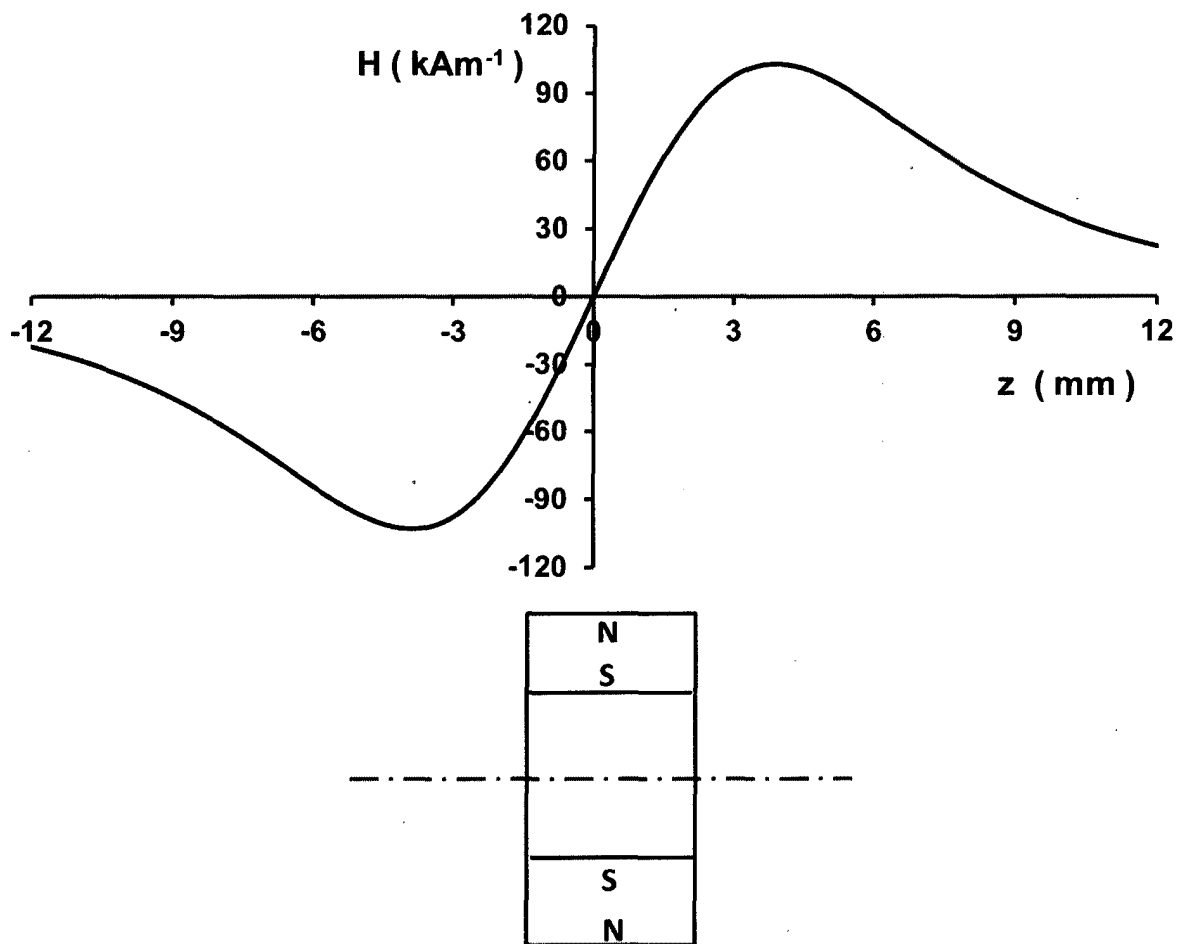


FIGURA 5

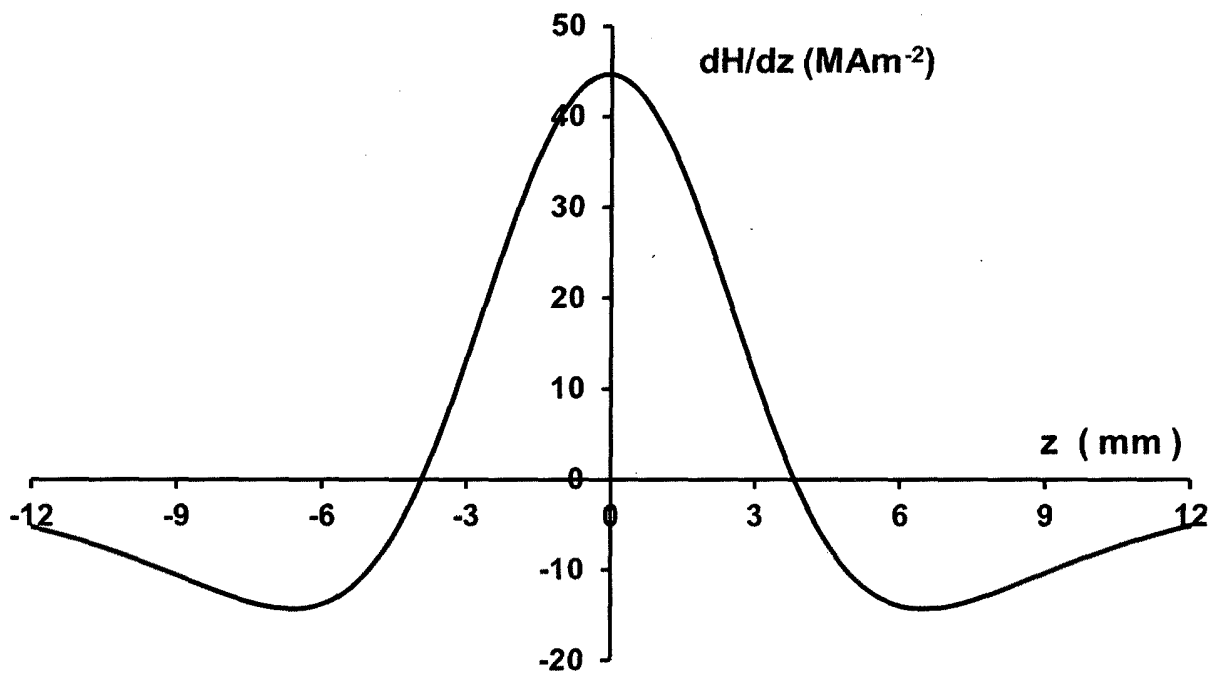


FIGURA 6

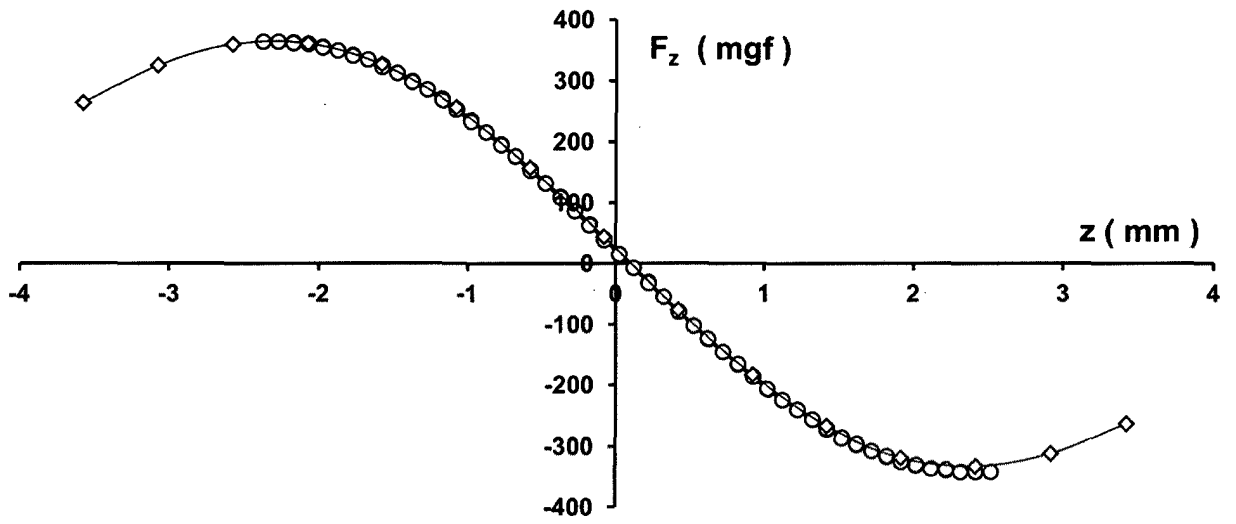


FIGURA 7

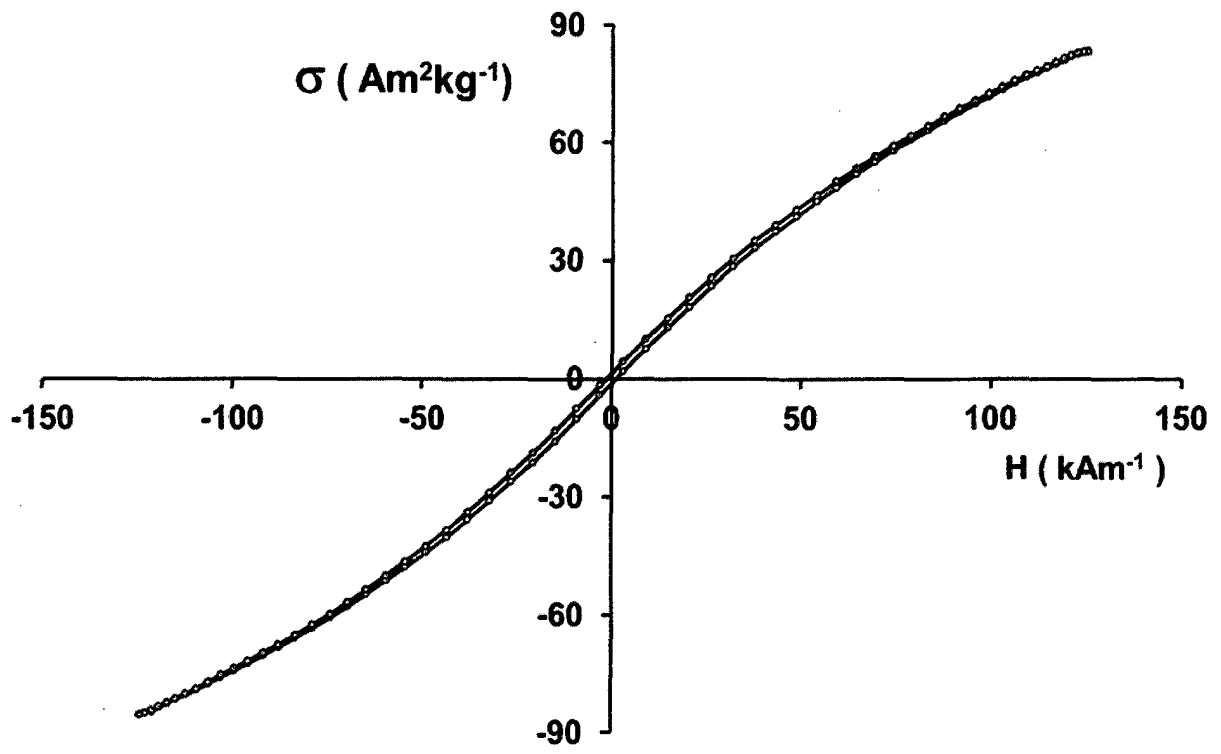


FIGURA 8

RESUMO

“EQUIPAMENTO PARA CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE NANOPARTÍCULAS E MÉTODO DE MEDIÇÃO” Nanopartículas magnéticas tem grande potencial de utilização em aplicações médicas, tanto diagnósticas quanto terapêuticas. Nestas aplicações, a medição das propriedades magnéticas das partículas é crítica para a definição de sua eficiência e segurança de uso. As partículas devem ter dimensões em faixas bem determinadas para maximizar sua eficiência, e evitar problemas como aglutinação. É altamente desejável, em aplicações médicas, que as nanopartículas tenham um comportamento superparamagnético com baixos valores de remanência e coercividade, evitando a formação de multidomínios e aglutinação das nanopartículas magnéticas na ausência de campos magnéticos.

O equipamento é uma opção de baixo custo para substituição daqueles normalmente utilizados na caracterização do comportamento magnético de amostras contendo pequenas quantidades de material ferri ou ferromagnético, gerando as suas curvas características, como as curvas estáticas de magnetização e histerese, e extraindo destas curvas informações importantes, como a permeabilidade, coercividade, remanência, e perdas magnéticas do material.

“EQUIPAMENTO PARA CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE NANOPARTÍCULAS E MÉTODO DE MEDIÇÃO” emprega dois ímãs anulares, com magnetização axial, montados coaxialmente, com polos em oposição, e a uma distância fixada precisamente, ou utiliza um único ímã anular com magnetização radial. A determinação da distância entre ímãs é tal que o perfil de intensidade de campo magnético varia linearmente ao longo da direção axial do conjunto (eixo z), atingindo um valor máximo positivo e outro negativo nas extremidades da varredura, sendo esses valores máximos determinados pelo material dos ímãs e pelas dimensões geométricas dos anéis. Campos mais intensos são obtidos ímãs de terras raras, enquanto campos mais fracos são obtidos com ímãs de ferrite (mais baratos).

O efeito do deslocamento relativo entre a amostra sujeita ao campo magnético, e o sistema de ímãs é o surgimento de uma força magnética, que é proporcional à magnetização da amostra e ao gradiente do campo resultante sobre a mesma. Tratando estes dados com modelos matemáticos simples e curvas de calibração do perfil de campo gerado pelos ímãs, são obtidas as principais características magnéticas estáticas do material. Os resultados podem ser apresentados forma gráfica, como curvas estáticas de magnetização (magnetização em função do campo aplicado) e histerese.