

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



**Susceptibilidade magnética ac de nanopartículas para utilização em hipertermia
magnética**

Mestrado Integrado em Engenharia Física

Ricardo Antunes

Dissertação
sob orientação da
Prof. Dr. Margarida Cruz
2016

Abstract

In magnetic hyperthermia, magnetic nanoparticles are used as nanoheaters to increase the temperature of the surrounding media. The parameter that characterizes its heating efficiency is the specific losses power (SLP). The main aim of this work is the implementation of an ac susceptometer operating at the magnetic field frequencies used in the magnetic hyperthermia experiments to determine the magnetic contribution to SLP. After its implementation results were obtained for emulsions of iron oxide particles, using two different approaches. The obtained values are compared with the SLP determined using other techniques for the same samples.

Keywords: Magnetic hyperthermia, magnetic nanoparticles, specific losses power, Ac susceptometer

Resumo

Na técnica de hipertermia magnética, nanopartículas magnéticas são utilizadas para aumentar a temperatura do meio circundante quando sujeitas a um campo magnético alternado. O parâmetro que caracteriza a sua eficiência de aquecimento é a potência perdida específica (Specific Loss Power - SLP). O objectivo principal deste trabalho, é a implementação de um susceptómetro ac que trabalhe na gama de frequências utilizadas nas medidas de hipertermia magnética, para determinar de forma precisa a contribuição magnética das nanopartículas para o SLP. O sistema foi montado e testado tendo sido obtidos resultados para quatro amostras diferentes de emulsões de partículas de óxido de ferro. Destes resultados é determinada a eficiência térmica utilizando duas abordagens diferentes. Os valores finais são comparados com o SLP determinado utilizando outras técnicas para as mesmas amostras.

Palavras-chave: Hipertermia magnética, nanopartículas magnéticas, SLP, susceptómetro ac

Índice

Abstract	i
Resumo	iii
Lista de figuras	vii
Lista de tabelas	ix
1. Introdução	1
2. Nanopartículas magnéticas:	4
2.1 Materiais Ferromagnéticos e ferrimagnéticos	4
2.2 Nanopartículas ferromagnéticas	6
2.3 Mecanismos de dissipação de energia das nanopartículas	8
2.3.1 Relaxação de Néel	8
2.3.2 Relaxação de Brown	9
2.3.3 Dissipação por histerese magnética	11
3. Técnicas experimentais para caracterização magnética das nanopartículas	12
3.1 Magnetometria SQUID	12
3.2 Medidas Calorimétricas	12
3.3 Susceptibilidade magnética complexa	14
4. Sistema para medida de susceptibilidade ac	17
4.1 Descrição geral	17
4.2 Suporte para as bobines	19
4.3 Programa em Labview	20
4.4 Análise de dados	21
4.4.1 Determinação da curva de histerese	22
4.4.2 Determinação de χ'' a partir da experiência	24
5. Resultados	26
5.1 Resultados de Magnetização	26
5.2 Resultados de Susceptibilidade magnética	28
5.3 Resultados de hipertermia magnética	28
5.4 Conclusões	30
6. Bibliografia	31

Apêndices

Apêndice A: Grandezas magnéticas	_____	32
Apêndice B: demonstrações	_____	37
Apêndice C: Programa em Labview	_____	40
Apêndice D: Desenho técnico das peças em Solidworks	_____	43

Lista de figuras

Figura 1.1 Evolução do número de casos diagnosticados de cancro entre 2000 e 2008	1
Figura 2.1: Representação esquemática da orientação dos momentos magnéticos moleculares para diferentes comportamentos magnéticos	5
Figura 2.2 Curva de histerese magnética típica para um material ferromagnético ou ferrimagnético	6
Figura 2.3 Variação da energia de uma nanopartícula com simetria uniaxial	7
Figura 2.4 Relaxação de Néel: o momento magnético roda no interior da partícula	8
Figura 2.5 Relaxação de Brown: o momento magnético roda com a partícula	9
Figura 2.6 Gráfico em que é mostrado o logaritmo da frequência em função do diâmetro médio das partículas.	9
Figura 2.7. Temperatura de partículas superparamagnéticas suspensas em gel em função do tempo de aquecimento [1]	10
Figura 2.8 Histerese magnética determinada para uma distribuição de nanopartículas de magnetite	11
Figura 3.1 Sistema de medição do rendimento para hipertermia magnética	13
Figura 3.2 Dependência do SHL com o diâmetro e campo aplicado de partículas de maghemite	16
Figura 4.1 Sistema de medida onde é visível o enrolamento primário e sistema de isolamento	17
Figura 4.2 Impedância de 50 Ω	18
Figura 4.3 Histereses magnéticas com impedância de entrada de 1M Ω e 50 Ω (distorção linear [3])	19
Figura 4.4 Peças para suporte das bobinas de detecção (a) e de controlo (b)	20
Figura 4.5 Esquema de blocos para o controlo do magnetómetro AC	20
Figura 4.6 Painel frontal do programa de controlo	21
Figura 4.7 Aproximação do sinal induzido a uma sinusóide	22
Figura 4.8 Histerese Magnética obtida através do magnetómetro AC	24
Figura 4.9 Sinais registados com e sem amostra e resultado da sua subtração	25
Figura 5.1 Curva de histerese A t=250 K para a amostra Mag.	26
Figura 5.2 Histerese menor realizada a 250 K para a amostra Mag-F2	27
Figura 5.3 Histerese ac obtida para a amostra Mag-F3	28
Figura 5.4 Comparação do SLP dos vários métodos	29

Lista de Tabelas

1. Tabela 2.1 Diâmetros críticos e frequências críticas para alguns materiais _____ 10
2. Tabela 5.1: Parâmetros obtidos das curvas de histerese magnética _____ 27
3. Tabela 5.2: Integrais dos ciclos de histerese magnética nas medidas ac _____ 28

1. Introdução

Um dos grandes problemas que se coloca à sociedade actual, na área da saúde, é o aumento do número de casos de cancro diagnosticados, sem que exista uma garantia de tratamento eficaz. Tem havido uma grande evolução na melhoria de técnicas de diagnóstico e tratamentos, tendo como objectivo identificar a doença num estágio inicial e ultrapassar as limitações de tratamentos tradicionais como a radioterapia. O desenvolvimento da nanofísica e nanotecnologia permitiu o aparecimento de uma técnica de tratamento promissora: a hipertermia magnética.

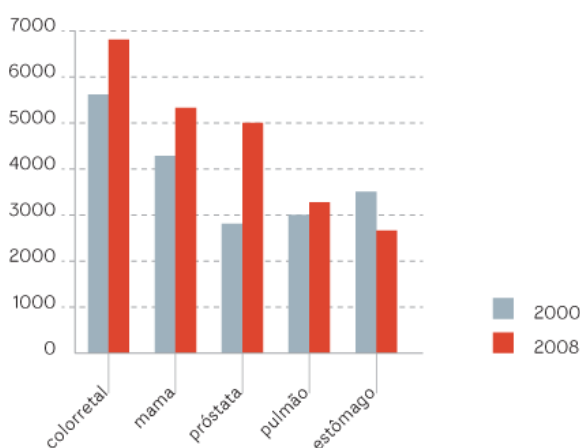


Figura 1.1 Evolução do número de casos diagnosticados de cancro entre 2000 e 2008, segundo a IARC

Desde finais do século XIX, é conhecido que os tumores são sensíveis ao aumento da temperatura, tendo sido determinado que quando são sujeitos a temperaturas superiores a 45 °C, reduzem de tamanho e podem mesmo ser destruídos [1][2], enquanto os tecidos saudáveis não são afectados. Desde então a hipertermia¹ tem sido utilizada como terapia auxiliar para tornar as células cancerígenas mais vulneráveis a efeitos de radiação ou de fármacos. Esta terapia pode ser classificada quanto à posição da fonte de calor em hipertermia externa e hipertermia interna.

- Hipertermia externa - fonte de calor exterior ao corpo humano (por exemplo fonte de microondas, rádio frequências ou ultra-sons)
- Hipertermia interna - são inseridas substâncias no corpo para actuarem como fonte de calor (por exemplo peças metálicas aquecidas por indução).

Pode também ser classificada pela extensão da região em que se aplica [2]:

¹ Hipertermia significa temperatura corporal acima do normal, que pode ser causada por aquecimento terapêutico, infecção ou resultar de exposição a uma fonte de calor.

- hipertermia local - a exposição a altas temperaturas é realizada em pequenas regiões (adequada a tumores localizados);
- hipertermia regional - aquecimento de regiões extensas, como órgãos;
- hipertermia a corpo inteiro – aquecimento de todo o corpo (adequada para tratar casos em que o cancro se espalhou a vários órgãos).

A hipertermia magnética é uma hipertermia interna e local, que usa como fonte de calor nanopartículas magnéticas inseridas nos tecidos onde o tumor se encontra. Quando as nanopartículas são sujeitas a um campo magnético alternado com intensidade e frequência seleccionadas, os seus momentos magnéticos oscilam dissipando energia. É particularmente útil para tratar tumores que se encontrem dentro do corpo humano numa zona profunda, como tumores no cérebro. Relativamente à hipertermia tradicional tem várias vantagens: localização da fonte de calor junto do tumor sem ser necessária cirurgia invasiva, maior homogeneidade da temperatura no tecido alvo e possibilidade de serem atingidas nas células temperaturas mais elevadas, já que o aquecimento é localizado.

No caso da hipertermia magnética utilizam-se campos magnéticos alternados com frequências elevadas, o que significa que, porque o corpo humano é condutor, não é possível excluir o efeito de geração de correntes de Eddy. Isso implica um aquecimento global do corpo humano e pode mesmo dar origem a ionização e decomposição de moléculas. Estes efeitos impõem limites à frequência e amplitude do campo magnético alternado a utilizar em tratamentos médicos. Um estudo experimental testou diferentes condições em pacientes voluntários, tendo como critério que durante 1 hora de tratamento não sentissem qualquer desconforto, concluindo que campos alternados com amplitude e frequência obedecendo à condição do seu produto não exceder $4.85 \times 10^8 \text{ Am}^{-1} \text{ s}^{-1}$ são bem tolerados em terapia. [1]

A energia dissipada pelas nanopartículas tem que ser transportada até ao tumor por condução térmica estabelecendo-se no estado estacionário o equilíbrio entre o calor gerado nas partículas e o fluxo de energia para a vizinhança. É este equilíbrio que determina a temperatura atingida no tumor. A distribuição de calor e a elevação da temperatura dependem da distribuição de partículas no fluido envolvente (seja o plasma de células ou o volume intersticial entre células), do tamanho da zona aquecida e da potência gerada. Para que a utilização da técnica seja eficiente é necessário encontrar nanopartículas biocompatíveis que possuam eficiências térmicas elevadas e, também, formas de as localizar nas regiões do (ou dos) tumor. É no estudo da eficiência térmica das nanopartículas que se centra este trabalho. Para encontrar as nanopartículas adequadas são necessárias formas de avaliação da sua eficiência térmica que sejam reprodutíveis no tempo e em diferentes laboratórios. A forma usual de realizar estas medidas tem sido por métodos calorimétricos, mas os resultados entre laboratórios apresentam grandes variações mesmo para as mesmas partículas. Mais recentemente foi sugerido como alternativa a determinação da susceptibilidade ac a frequências próximas das que serão usadas no tratamento. Esta técnica permite aceder à contribuição magnética para a perda de energia.

Neste trabalho implementou-se uma medida de susceptibilidade ac, utilizando o campo alterno gerado pela bobina do sistema de hipertermia, e um osciloscópio para detecção do sinal produzido pela amostra. O sistema foi automatizado utilizando um programa em Labview e foram realizadas algumas medidas em amostras de soluções de nanopartículas preparadas para hipertermia magnética.

O texto encontra-se organizado do seguinte modo: no capítulo 1 faz-se a introdução do trabalho, no capítulo 2 apresentam-se as nanopartículas magnéticas e os mecanismos de dissipação de energia, no capítulo 3 apresentam-se as técnicas utilizadas para caracterizar magneticamente as partículas. No capítulo 4 descreve-se a montagem implementada e o programa desenvolvido para a sua automatização. No capítulo 5 apresentam-se os resultados obtidos com o susceptómetro ac. O capítulo 6 termina a tese resumindo os resultados obtidos.

2. Nanopartículas magnéticas

As nanopartículas magnéticas são em geral partículas de materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos com dimensões lineares médias entre 1 nm e 100 nm.

2.1. Materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos

Tal como no caso dos materiais paramagnéticos, os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos são constituídos por átomos com momentos magnéticos permanentes, mas enquanto os materiais paramagnéticos só apresentam magnetização não nula quando um campo magnético é aplicado, os ferromagnéticos podem apresentar magnetização sem campo aplicado. Quando é aplicado um campo magnético a magnetização atinge valores elevados relativamente aos materiais paramagnéticos, atingindo a susceptibilidade magnética $\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$ valores da ordem dos 10^5 .²

A razão para este comportamento está na existência de interações de troca quânticas entre os átomos de um material ferromagnético ou ferrimagnético o que implica a existência de ordenamento magnético de longo alcance. Uma forma de descrever a interação de troca é considerar no hamiltoniano que descreve o sistema, um termo de Heisenberg

$$H = -\sum_{i>j} J S_i S_j$$

onde J representa o parâmetro de troca. Se J for positivo trata-se de um material ferromagnético, caso seja negativo é um antiferromagnete. Este parâmetro de troca é uma medida da energia de interação de troca.

O comportamento ferromagnético é destruído para temperaturas superiores a uma dada temperatura, que se designa temperatura de Curie, passando os materiais a comportar-se como paramagnetes.

No caso de um material paramagnético não existe interação que correlacione as orientações dos momentos magnéticos ou são muito pequenas e estas são consideradas independentes.

Nos materiais ferromagnéticos a interação de troca implica o alinhamento paralelo dos momentos magnéticos. Para além desta interação existe ainda a interação dipolar magnética que implica alinhamento antiparalelo para momentos magnéticos vizinhos. Existe também um termo de energia devido à rede cristalina onde os átomos estão inseridos, energia de anisotropia magnética, que favorece direcções bem definidas para a orientação dos momentos magnéticos (direcções de fácil magnetização). O balanço destes três termos de energia faz com que o estado fundamental de um sólido ferromagnético na ausência de campo magnético corresponda a uma estrutura em domínios, separados entre si por regiões que se designam fronteiras de domínio (estrutura multidomínio).

² O significado das grandezas magnéticas está descrito no apêndice A.

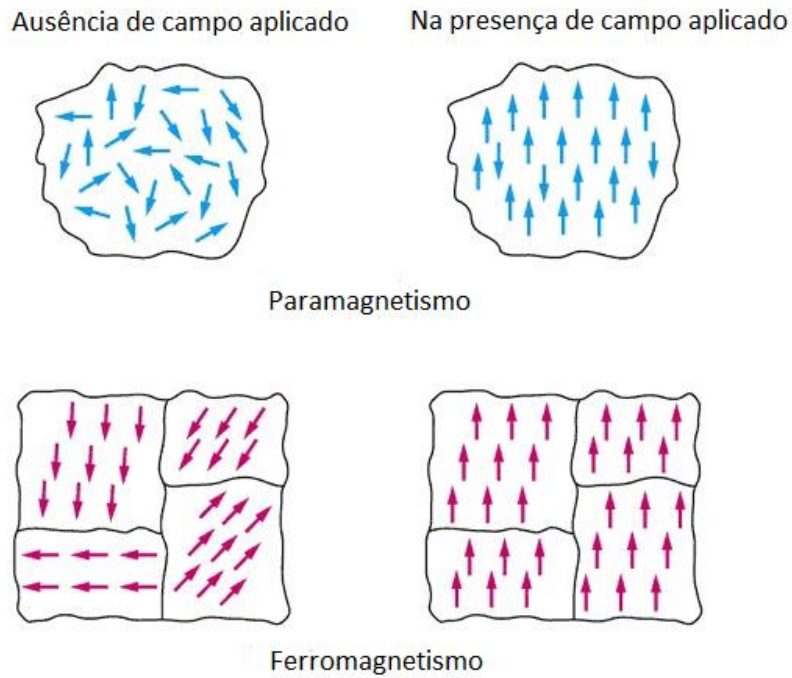


Figura 2.1: Representação esquemática da orientação dos momentos magnéticos moleculares para diferentes comportamentos magnéticos

Uma estrutura em domínios tem em geral associada histerese na curva de $M(H)$ (figura 2.2), porque o movimento das fronteiras dos domínios está frequentemente associado a perdas de energia. Na figura 2.2 apresenta-se uma curva de histerese típica de um material ferro ou ferrimagnético. Partindo de campo nulo e estado não magnetizado (existência de domínios em sentidos opostos compensados), a magnetização aumenta inicialmente de forma progressiva (aproximadamente linear) ao aumentarmos de forma gradual o campo aplicado e correspondendo ao deslocamento das fronteiras de domínio no sentido do crescimento dos domínios próximos da direcção do campo aplicado. Continuando a aumentar o campo, a magnetização aumenta mais devagar, correspondendo à rotação dos momentos nos domínios, até atingir um valor estacionário (magnetização de saturação à temperatura de medida ou magnetização espontânea). Depois de atingir este valor, diminuir o campo aplicado corresponde a uma diminuição da magnetização segundo uma curva diferente da inicial dado que o movimento das paredes de domínio não se reproduz em sentido inverso. Quando o campo aplicado se anula, subsiste magnetização no material, cujo valor se designa magnetização remanescente. Aumentando o campo externo em sentido oposto, é possível anular a magnetização do material, designando-se o valor do campo magnético necessário para tal campo coercivo. Continuando a aumentar o campo magnético a magnetização tem um comportamento análogo ao inicialmente descrito, mas em sentido oposto. A curva de histerese é fechada quando o campo atinge o valor máximo no sentido inicial. A área subtendida pela curva de histerese mede a energia dissipada durante um ciclo completo.

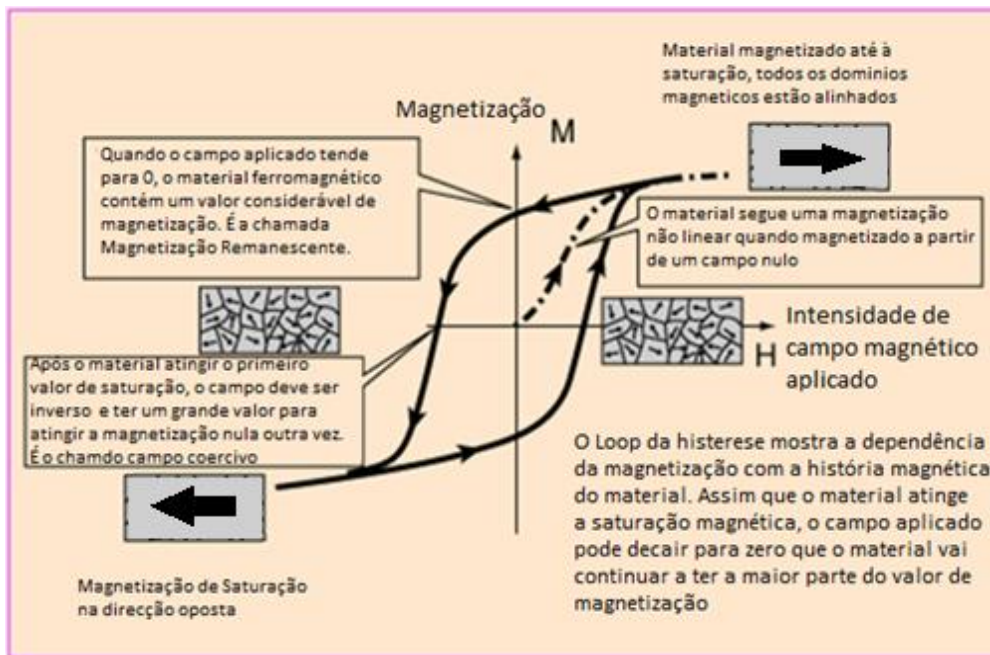


Figura 2.2 Curva de histerese magnética típica para uma material ferromagnético ou ferrimagnético (adaptado de <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/hyst.html>, 2016)

A histerese magnética resulta do movimento irreversível das paredes dos domínios magnéticos em resposta a um campo aplicado. Criação, crescimento e destruição de domínios conseguem ser induzidas pelo campo magnético externo.

Através da curva de histerese, é possível determinar o campo coercivo, a magnetização remanescente e a magnetização de saturação.

2.2. Nanopartículas ferromagnéticas

A formação das paredes de domínio é um processo que resulta do balanço entre a energia magnetostática (ΔE_{ms}) que depende do volume do material e a energia da parede do domínio (ΔE_{dw}), que depende da sua área. Se o tamanho da amostra de material é reduzido, existe um volume crítico abaixo do qual não é favorável criar paredes de domínio sendo provável a amostra ser formada por um único domínio magnético (estado monodomínio). [2]

Para raios médios menores que o raio crítico, cujo valor depende do material, a estrutura magnética destas nanopartículas é um único domínio magnético (partículas monodomínio), que é o estado mais estável em termos energéticos para diâmetros inferiores a 10-20 nm. O momento magnético da partícula é a soma dos momentos magnéticos dos átomos da partícula paralelos entre si. A orientação do momento magnético em cada partícula corresponde a um mínimo da energia da partícula (direcção de fácil magnetização) que está separado de outros mínimos possíveis por uma barreira de energia, que se designa energia de anisotropia E_{anis} :

$$E_{anis} = K_{eff}V \quad (2.1)$$

sendo K_{eff} a constante de anisotropia efectiva e V o volume da partícula. Para o momento magnético da partícula rodar tem que ultrapassar esta barreira de energia. Para temperaturas

elevadas, as flutuações térmicas são grandes e a partícula oscila livremente entre as orientações. Se a energia térmica não for suficiente para o momento magnético rodar diz-se bloqueado. Para cada conjunto de nanopartículas, considerando desprezáveis as interações entre os seus momentos magnéticos, existe um valor de temperatura que separa o estado bloqueado do estado livre, esta temperatura designa-se por temperatura de bloqueio. A temperatura de bloqueio depende da constante de anisotropia, do tamanho da partícula e do campo magnético aplicado.

Para temperaturas superiores à temperatura de bloqueio, mas inferiores à temperatura de Curie³ o conjunto das nanopartículas comporta-se como um material paramagnético com “momentos magnéticos gigantes”. A este comportamento magnético dá-se o nome de superparamagnetismo.

O material superparamagnético caracteriza-se por apresentar magnetização elevada, coercividade nula e remanescência baixa.

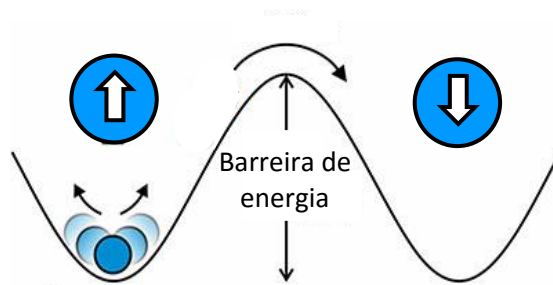


Figura 2.3 Variação da energia de uma nanopartícula com simetria uniaxial

A uma temperatura dada o diâmetro crítico que define se as partículas estão bloqueadas ou não pode ser estimado por $\Delta E_{ms} = \Delta E_{dw}$. Para partículas esféricas que não interagem entre si é dado por [2]:

$$D_c = 18 \frac{\sqrt{AK_{eff}}}{\mu_0 M_s^2} \quad (2.2)$$

em que A representa a constante de troca, K_{eff} a constante de anisotropia efectiva, μ_0 a permeabilidade magnética do vácuo e M_s a magnetização de saturação do material.

Uma característica das nanopartículas superparamagnéticas, importante para o uso em hipertermia magnética, é o facto de geralmente apresentarem temperaturas de bloqueio muito inferiores à temperatura ambiente e por isso não se agregarem por interação magnética no interior do corpo humano. Deste modo não promovem a formação de agregados e o consequente bloqueio de vasos (embolia), e torna-se mais fácil a sua remoção do corpo após o tratamento.

³ Temperatura de Curie: temperatura a partir da qual o fenómeno de ferromagnetismo deixa de se manifestar, passando o material a comportar-se como material paramagnético.

2.3 Mecanismos de dissipação da energia das nanopartículas magnéticas

Existem essencialmente três mecanismos pelos quais pode ser obtido calor por dissipação de energia das nanopartículas: relaxação de Néel, relaxação de Brown e perdas de histerese magnética.

2.3.1 Relaxação de Néel

Numa partícula magnética monodomínio, os momentos atômicos estão orientados numa direcção de fácil magnetização⁴. Ao aplicarmos um campo magnético externo os momentos magnéticos das partículas podem rodar para uma orientação mais próxima da do campo externo sem que exista rotação da partícula. Retirando o campo, relaxam para o estado de equilíbrio e, dissipam energia na forma de calor. O tempo característico desta relaxação (τ_n), que se designa relaxação de Néel, é dado por [2]:

$$\tau_n = \tau_0 e^{\frac{K_{eff}V}{k_B T}} \quad (2.3)$$

Onde as constantes têm o significado já definido anteriormente.

Note-se que o tempo de relaxação de Néel aumenta exponencialmente com o aumento de tamanho das nanopartículas.

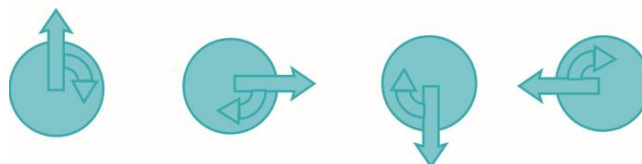


Figura 2.4 Relaxação de Néel: o momento magnético roda no interior da partícula

2.3.2 Relaxação de Brown

Se quando o campo é aplicado é energeticamente mais favorável reorientar o momento magnético rodando a partícula em vez de rodarem os momentos magnéticos dentro da partícula, são as partículas que rodam no meio em que se encontram. O calor dissipado resulta da fricção no fluido. Este tipo de relaxação designa-se relaxação de Brown e depende da viscosidade do líquido que envolve a partícula (η) e do volume hidrodinâmico da partícula (V_h). O tempo de relaxação de Brown é [2]:

$$\tau_b = \frac{3\eta V_h}{K_B T} \quad (2.4)$$

⁴ Considera-se desprezável neste caso o efeito da superfície.

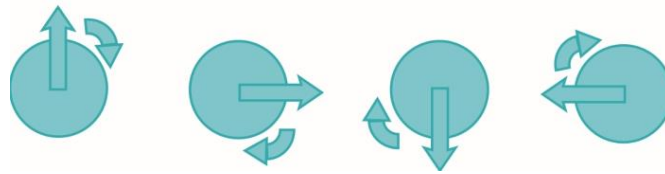


Figura 2.5 Relaxação de Brown: o momento magnético roda com a partícula

Tal como o tempo de relaxação de Néel, aumenta com o quando o volume da partícula aumenta.

Considerando que os dois mecanismos de relaxação são independentes, as partículas revertem a magnetização pelo processo energeticamente mais favorável, ou por outras palavras que corresponde ao menor tempo de relaxação. O tempo de relaxação total τ é dado por:

$$\tau^{-1} = \tau_N^{-1} + \tau_B^{-1} \quad (2.5)$$

O inverso do tempo de relaxação é uma medida da frequência acima da qual a magnetização das partículas não tem tempo de relaxar completamente. Na figura 2.6 comparam-se os valores das frequências associadas aos mecanismos de relaxação referidos em função do diâmetro das nanopartículas.

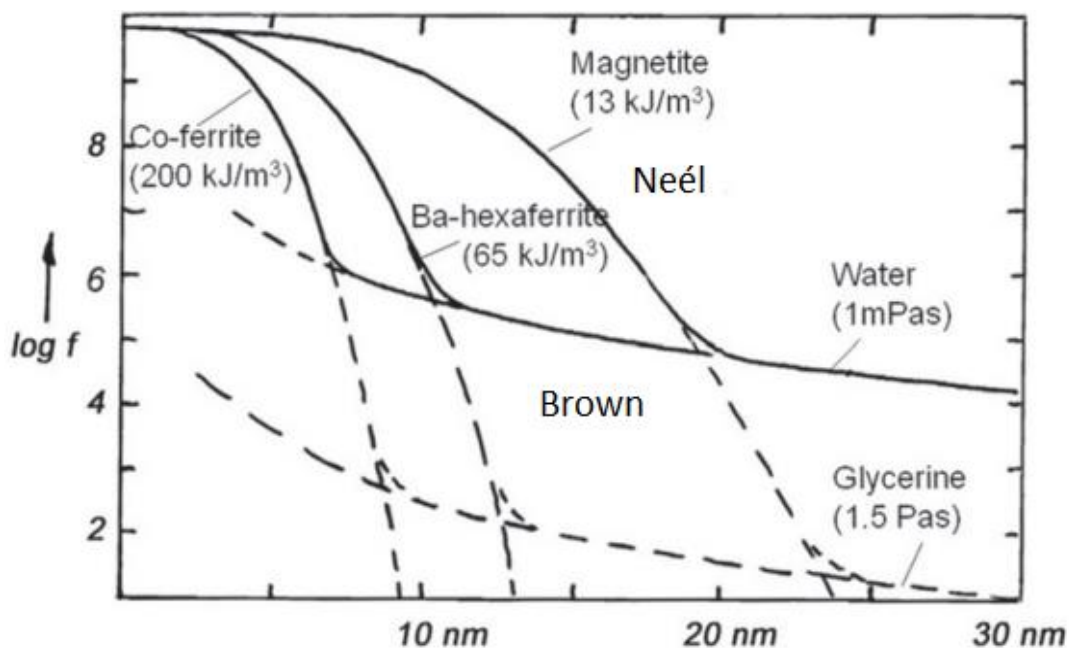


Figura 2.6 Gráfico em que é mostrado o logaritmo da frequência (inverso do tempo de relaxação) em função do diâmetro médio das partículas. No gráfico é mostrado onde ocorre os diferentes tipos de relaxação [1]

No gráfico da figura 2.6, o tempo de relaxação de Néel ($\log f = -\log \tau$) tem uma variação mais acentuada com o diâmetro do que o tempo de relaxação de Brown (logaritmo praticamente constante) que se torna relevante apenas para diâmetros grandes.

Para cada material existe um diâmetro crítico, associado a uma frequência crítica, que separa as regiões onde cada um dos mecanismos é mais importante e que corresponde à condição de igualdade entre os tempos de relaxação.

Ferrofluid type	d_c (nm)	f_c (kHz)
Maghemite/water	20	100
Maghemite/ester oil	24	0.1
Ba-hexaferrite/water	12	800
Co-ferrite/water	7	2000
Co-ferrite/glycerine	9	1
Co, hexag./water	6	4000

Tabela 2.1 Diâmetros críticos e frequências críticas para alguns materiais [1]

Para um dado conjunto de nanopartículas, o tipo de relaxação dominante depende da frequência do campo alternado aplicado.

O gráfico da figura 2.7 ilustra a importância relativa dos dois termos dissipativos no caso de um conjunto de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro. Como se pode constatar, a relaxação de Brown é neste caso um processo importante na obtenção de calor, pois quando o gel é fundido e as partículas podem rodar livremente e regista-se um rápido aumento de temperatura.

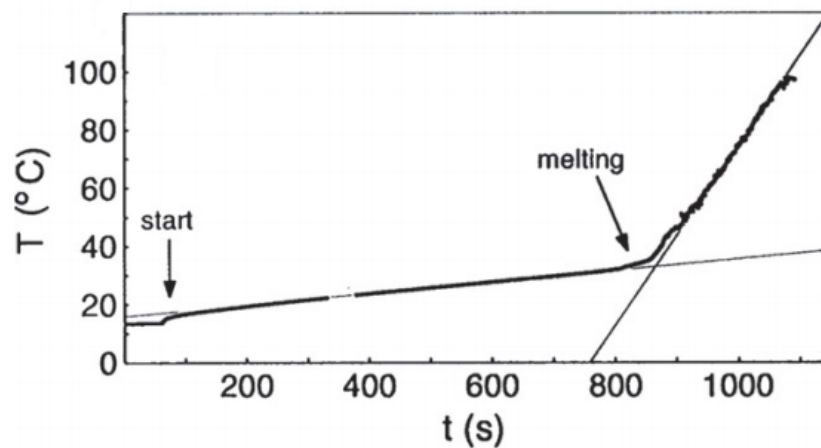


Figura 2.7. Temperatura de partículas superparamagnéticas suspensas em gel em função do tempo de aquecimento [1]

2.3.3 Dissipação por histerese magnética

Para além destes mecanismos, se as partículas não são um único monodomínio ou se encontram no regime bloqueado podem ainda ocorrer perdas por histerese magnética.

Esta é a principal fonte de calor em materiais magnéticos com estrutura multidomínio.

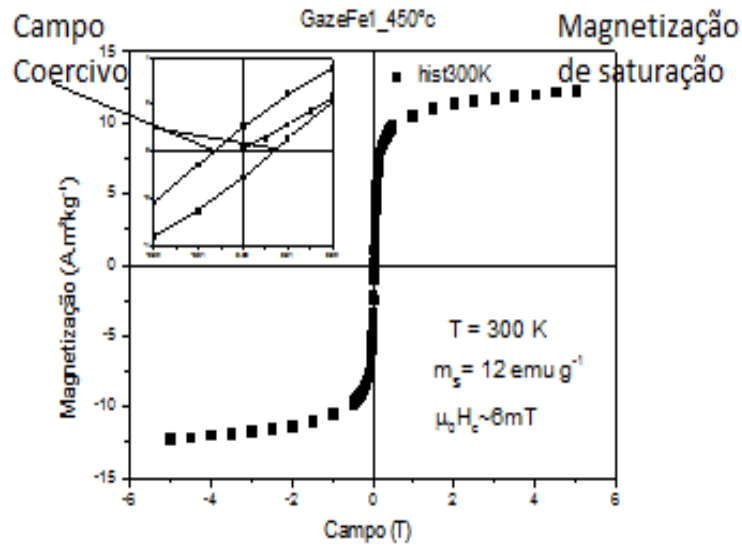


Figura 2.8 Histerese magnética determinada para uma distribuição de nanopartículas de magnetite

A histerese em partículas monodomínio, resulta do período de variação de campo aplicado ser inferior ao tempo de relaxação magnético, o que implica que o estado de magnetização para cada valor de campo magnético não corresponde ao valor de equilíbrio. Isso significa que não se reproduz para o mesmo valor de campo na subida e na descida deste ciclo.

Do integral do ciclo de histerese obtém-se a potência dissipada em cada ciclo.

3. Técnicas experimentais para caracterização magnética das nanopartículas

Neste trabalho pretenderam-se caracterizar as propriedades magnéticas e eficiências térmicas de nanopartículas para utilização em hipertermia magnética, tendo-se recorrido essencialmente a três técnicas: magnetometria SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), calorimetria em campo magnético e medidas de susceptibilidade ac, esta última implementada durante o trabalho.

3.1 Magnetometria SQUID

Na magnetometria SQUID é medido o momento magnético das amostras em função do campo magnético e da temperatura. Para tal a amostra é deslocada em relação a um conjunto de bobinas detectoras que estão acopladas indutivamente a um sensor SQUID. Este sistema permite medir momentos magnéticos muito pequenos até $5 \times 10^{-10} \text{ Am}^2$.

Variando o campo magnético obtiveram-se curvas de histerese magnética para um campo magnético máximo de 5.5 T e curvas de histerese menores para um campo magnético aplicado igual ao valor utilizado nas medidas de hipertermia. Estas medidas foram realizadas a 250 K, de forma a que a amostra estivesse a uma temperatura próxima da ambiente mas no estado sólido.

Dos primeiros foi obtido o momento magnético de saturação a 250K que foram utilizados para determinar a concentração de partículas na solução.

A energia electromagnética dissipada (“magnetic losses”) pode ser calculada através da área subtendida pela curva de histerese $M(H)$, e define a energia magnética específica dissipada, representada pela sigla SHL(Specific Hysteresis Losses). Das curvas $M(H)$ obtidas no magnetómetro SQUID determina-se o SHL (Specific Hysteresis Loss) em condições quasiestáticas.

3.2 Medidas calorimétricas da eficiência térmica das nanopartículas

São realizadas determinando a variação de temperatura de cada amostra quando é sujeita a um campo magnético alternado durante um período de tempo definido. A instalação experimental utilizada (figura 3.1) está preparada para medir hipertermia em emulsões de nanopartículas. O campo magnético é criado por uma bobina percorrida por uma corrente eléctrica elevada (maior do que 100 A) para frequências entre 100 kHz e 400 kHz. As espiras são feitas em tubos de cobre, no interior do qual circula água arrefecida, de forma a minimizar o efeito da energia de joule libertada devido à passagem de tão elevada corrente, e não ser mais um factor de aumento de temperatura das nano partículas magnéticas. As medições são feitas com o sistema no interior de uma “caixa” de plástico resistente de forma a isolar o sistema do ambiente exterior.



Figura 3.1 Sistema de medição do rendimento para hipertermia magnética de uma solução de nanopartículas magnéticas

É indicado fazer as medições calorimétricas em condições adiabáticas, quando as transferências de calor são reduzidas. Mas como é difícil obter um sistema “totalmente” adiabático, as medidas de SLP são feitas em sistemas não adiabáticos o que conduz a imprecisão nos resultados. Se as transferências de calor forem quantificadas e entrarem nas equações, pode-se obter resultados precisos em sistemas não adiabáticos. Outras fontes de incerteza são a não homogeneidade espacial da temperatura e a mudança da capacidade térmica com a temperatura.

A eficiência de libertação de energia das nanopartículas é normalmente quantificada por um parâmetro designado SLP (Specific Loss Power). Este é definido como a quantidade de calor libertado por unidade de tempo e unidade de massa de material, para um campo magnético alternado com intensidade e frequência determinadas:

$$SLP = \frac{C \Delta T}{m \Delta t} \quad (3.1)$$

em que C é a capacidade calorífica da amostra podendo envolver ou não o recipiente em que está contida, m é a massa de nanopartículas e ΔT a variação da temperatura no intervalo de tempo Δt .

Para além do SLP, outra medida de eficiência calorimétrica é o SAR (Specific Absorption Rate). Esta é igual ao SLP se considerarmos que todo o calor dissipado é absorvido.

O atraso no início do registo de aquecimento em relação ao início da aplicação do campo externo, resultante da difusão térmica até ao local do sensor, e a não homogeneidade do campo são fontes de incerteza difíceis de quantificar que devem ser controladas.

O SLP é influenciado pela amplitude e frequência do campo alternado aplicado, mas também depende de outros factores característicos das nanopartículas como a anisotropia magnética, interação partícula-partícula, tamanho e forma das partículas.

Se as partículas não têm todas o mesmo tamanho, as perdas de energia variam com a distribuição de tamanhos. De uma forma geral os métodos de síntese química produzem nanopartículas com uma distribuição de tamanhos que pode ser descrita por uma distribuição log-normal:

$$F(D) = \frac{1}{\sigma D \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\ln(D/D_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.2)$$

onde, D_0 corresponde ao diâmetro mediano e σ ao desvio padrão da distribuição de $\ln(D)$

A potência dissipada é a soma das contribuições $P(D)$ das várias nanopartículas:

$$\bar{P} = \int P(D)F(D)dD \quad (3.3)$$

Em que P é a potência dissipada e $F(D)$ descreve a distribuição

3.3 Susceptibilidade magnética complexa

Se as mudanças no momento magnético provocadas por um campo magnético externo forem mais lentas que o tempo de relaxação, as partículas têm comportamento superparamagnético. A passagem do estado ferromagnético para o estado superparamagnético depende da frequência do campo alternado. Para valores de frequência muito altos, a magnetização não consegue acompanhar o campo ficando desfasada do campo magnético. Neste caso a susceptibilidade magnética é descrita por um número complexo para dar conta da diferença de fase. O magnetómetro ac implementado baseia-se no sinal induzido pelas amostras numa bobina de detecção quando sujeitas ao campo magnético gerado pelas bobinas do sistema de hipertermia. A descrição detalhada do sistema é realizada na secção seguinte. Este sistema permite também obter a susceptibilidade magnética ac.

A componente imaginária da susceptibilidade magnética está directamente relacionada com a componente da magnetização que não acompanha a variação do campo aplicado e corresponde a energia dissipada [1]:

$$\chi'' = \frac{\mu_0 M_s^2 V}{a K_B T} \frac{2\pi f \tau}{1 + (2\pi f \tau)^2} \quad (3.4)$$

Na expressão, a é uma constante característica da partícula assumindo valores entre 1 e 3, e M_s a magnetização de saturação.

O valor SLP obtém-se por (ver apêndice B) [1]:

$$SLP = \frac{\mu_0 \pi f H^2 \chi''}{\rho} \quad (3.5)$$

onde, H é a amplitude do campo magnético, μ_0 a permeabilidade magnética do vácuo, f a frequência, χ'' a componente imaginária da susceptibilidade magnética complexa e ρ a densidade das partículas. No regime superparamagnético, a potência dissipada cresce com o quadrado da frequência para frequências baixas. Nas frequências elevadas, a potência dissipada é independente da frequência e dada por [1]:

$$P = \frac{\mu_0 \pi H^2 \chi_0}{\tau} \quad (3.6)$$

Na expressão 3.6, τ corresponde ao tempo de relaxação. O que implica que existe um valor de frequência para o qual a energia dissipada tem um máximo. A frequência a que a susceptibilidade magnética imaginária é máxima é determinada pela condição $2\pi\nu_N\tau_N = 1$ [2] e também corresponde ao máximo de dissipação de energia por relaxação de Néel. Como as perdas dissipativas são proporcionais a H^2 e a f , poder-se ia pensar que bastava aumentar o valor da amplitude ou da frequência para serem atingidas taxas de aquecimento maiores, no entanto esse aumento está limitado pois o produto da frequência com a amplitude não pode ser exceder $4,85 \times 10^8 \text{ Am}^{-1}\text{s}^{-1}$ [1], limite fisiológico já referido anteriormente.

Para relacionar a susceptibilidade ac com a susceptibilidade estática, assumiremos que as partículas respondem de forma linear com o campo aplicado, escrevendo-se:

$$M(H) = \tilde{\chi}H(t)$$

$$\tilde{\chi} = \chi_0 \frac{1}{1+i\omega\tau_R} \quad (3.7)$$

Sendo χ_0 a susceptibilidade estática e τ_R o tempo de relaxação.

Esta aproximação é válida para $\mu B < k_B T$. Assim, a resposta do sistema a um campo alternado $H(t) = H_{max} \cos \omega t$ é:

$$M(t) = |\tilde{\chi}|H_{max} \cos(\omega t + \varphi) \quad (3.8)$$

Nesta expressão φ representa a diferença de fase, relacionando com as equações anteriores 3.7 e 3.8 obtém-se:

$$|\tilde{\chi}| = \frac{\chi_0}{\sqrt{1+(\omega\tau_R)^2}} \quad \cos \varphi = \frac{1}{\sqrt{1+(\omega\tau_R)^2}} \quad \text{sen } \varphi = \frac{\omega\tau_R}{\sqrt{1+(\omega\tau_R)^2}} \quad (3.9)$$

Estas equações são as equações paramétricas de uma elipse num plano de (H,M), ou seja a diferença de fase na magnetização “cria” uma histerese. Se a diferença de fase fosse nula, não existia histerese, apenas uma linha no plano (H,M).

Alternativamente ao cálculo da susceptibilidade podem determinar-se as perdas obtendo o ciclo de histerese magnética na curva $M(H)$ e determinando o SHL (Specific Hysterisis Losses) calculando a área desse ciclo de histerese. Ao multiplicarmos este parâmetro obtido pela frequência do campo aplicado igual ao usado em hipertermia, obtemos o SLP.

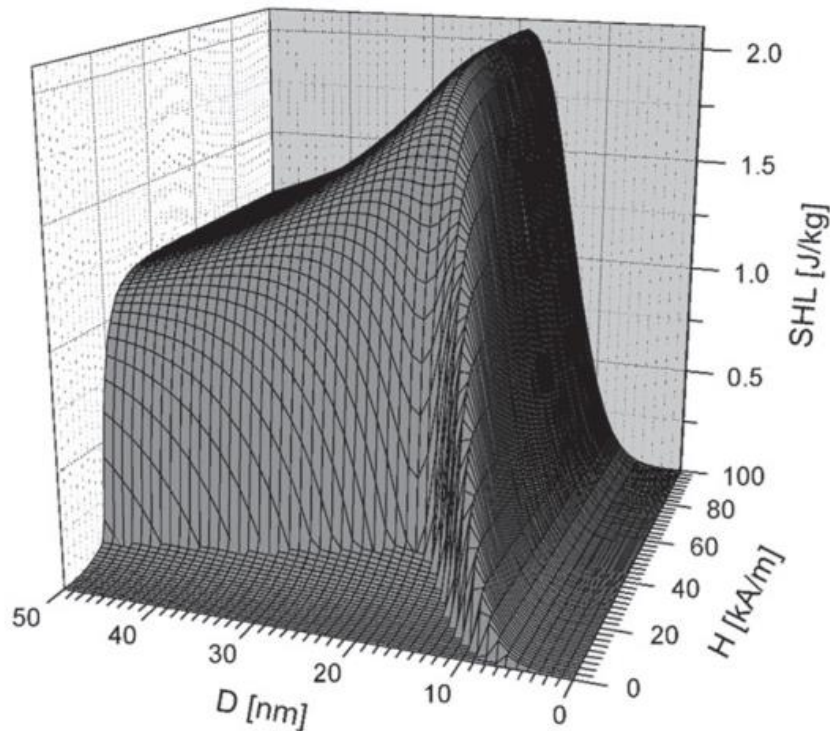


Figura 3.2 Dependência do SHL com o diâmetro e campo aplicado de partículas de maghemite [1]

Na figura 3.2 apresenta-se a dependência do SHL com o diâmetro das nanopartículas e a amplitude do campo aplicado. Verifica-se que é tanto maior quanto maior for o campo aplicado e menor o diâmetro das partículas magnéticas.

A distribuição de tamanhos das nanopartículas, também influencia o calor dissipado. Quanto mais estreita a distribuição, maior a eficiência na potência calorífica dissipada, dado que a amplitude e a frequência do campo são escolhidas de forma a otimizar o processo. Para diminuir a sua distribuição são efectuados processos de filtração por forças magnéticas, ópticas, gravíticas ou fluídicas, em que se divide as nanopartículas em intervalos cada vez menores com o tamanho pretendido.

4. Sistema para medida de susceptibilidade ac

Para medir a susceptibilidade magnética complexa é necessário medir a resposta magnética a um campo magnético alternado. Para isso, é necessário utilizar um susceptómetro AC. O susceptómetro ac montado no trabalho desta tese baseia-se no fenómeno de indução magnética. É medida a diferença de potencial induzida em bobines de detecção quando se aplica um campo magnético variável. Para produzir os campos magnéticos alternados utiliza-se uma bobine percorrida por corrente sinusoidal, que produz um fluxo magnético variável na região onde se localiza a amostra a medir. O sinal induzido na bobine de detecção é modificado pela presença de uma amostra. A magnetização da amostra é calculada usando a diferença entre o potencial eléctrico medido no susceptómetro com e sem amostra. A susceptibilidade magnética complexa pode então ser determinada através da diferença de fase introduzida pela amostra no susceptómetro através do método explicado na tese ou usando a equação 3.10.

4.1. Descrição geral

Na figura 4.1 apresenta-se uma fotografia do sistema de medida.

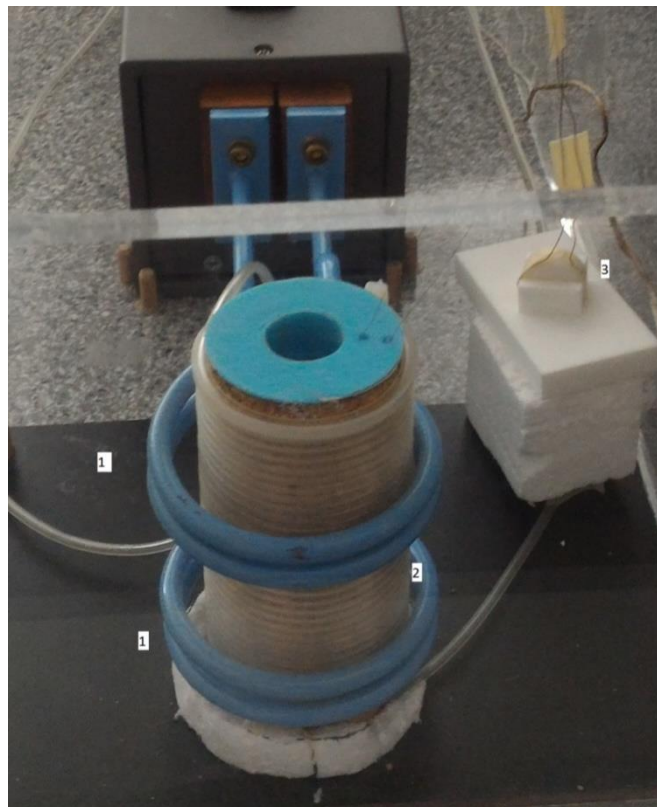


Figura 4.1 Sistema de medida onde é visível o enrolamento primário e sistema de isolamento

1-Enrolamento primário: Cria o campo magnético variável quando percorrido por uma corrente variável. Neste caso o enrolamento primário consiste numa bobine de Helmholtz de 4 voltas (duas em cada enrolamento), com 8 cm de diâmetro

2 -Bobina de detecção: Para a bobine de detecção usa-se um conjunto de duas bobines com o mesmo número de espiras, enroladas em sentidos opostos de forma a reduzir o sinal sem amostra. A amostra ocupa apenas a região no interior de uma das bobines. O sinal de medido V_{ind} induzido é transmitido para o osciloscópio. V_{ind} relaciona-se com o campo aplicado H_{ap} através da lei de indução:

$$V_{ind} = -\gamma_c \frac{\partial H_{ap}}{\partial t} \quad (4.1)$$

Onde γ_c é uma constant que depende do comprimento das espiras, do seu material e do seu número de voltas. Nestas espiras é detectada a f.e.m. induzida influenciada pela presença da amostra a medir. Os detalhes desta bobina são apresentados mais abaixo.

3- Espira de controlo: esta espira fornece a frequência e a fase de referência para o sinal induzido. É fixa numa posição próxima de um troço rectilíneo do tubo percorrido por corrente orientada para que o fluxo magnético através dela seja importante

A passagem de corrente com 385 A de amplitude e 273 kHz de frequência pelas espiras do enrolamento do sistema de hipertermia origina um campo magnético variável com amplitude de 15 kAm^{-1} na região interior. A variação de fluxo magnético associado à variação do campo magnético induz o aparecimento de uma força electromotriz sinusoidal de igual frequência no conjunto de bobines de detecção colocado nessa região.

Para registar as medições foi utilizado um osciloscópio TDS 2024B da Tektronix que comunica com um computador através de um cabo usb AB. Entre o sistema e o osciloscópio foi colocada uma placa metálica para blindagem⁵ evitando detecção directa de diferenças de potencial resultantes de ondas electromagnéticas geradas no sistema.

De forma a reduzir efeitos de indução mútua e de capacidades parasitas, os fios eléctricos que estabelecem as ligações com o osciloscópio foram separados em “mangas” cerâmicas.

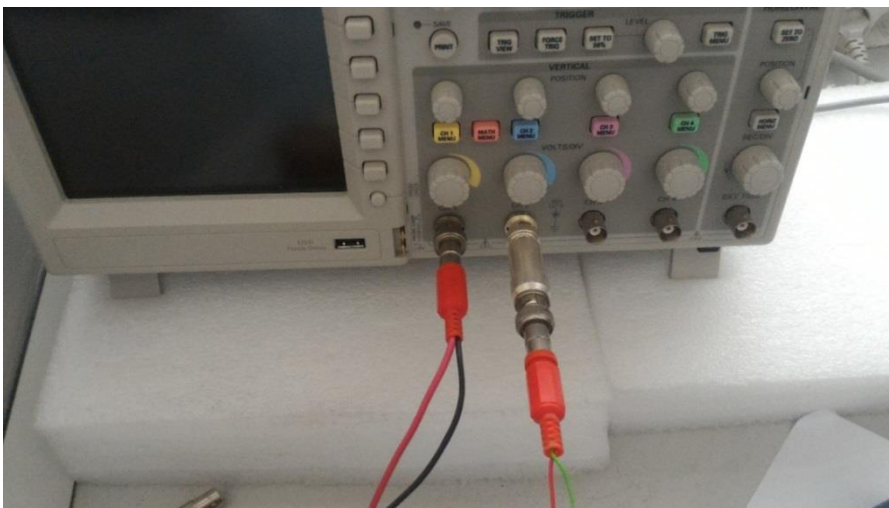


Figura 4.2 Impedância de 50Ω

⁵ Num metal existe um rápido decaimento das correntes ou campos induzidos de alta frequência com a distância à sua superfície

O sinal de tensão induzido pela amostra pode sofrer distorção linear quando é transferido das bobinas de detecção para o osciloscópio devido ao desajuste de impedâncias, como está ilustrado na figura 4.3. Esta distorção pode ser reduzida utilizando um adaptador para 50 Ω na entrada do osciloscópio. A distorção linear afecta tanto a fase como a amplitude.

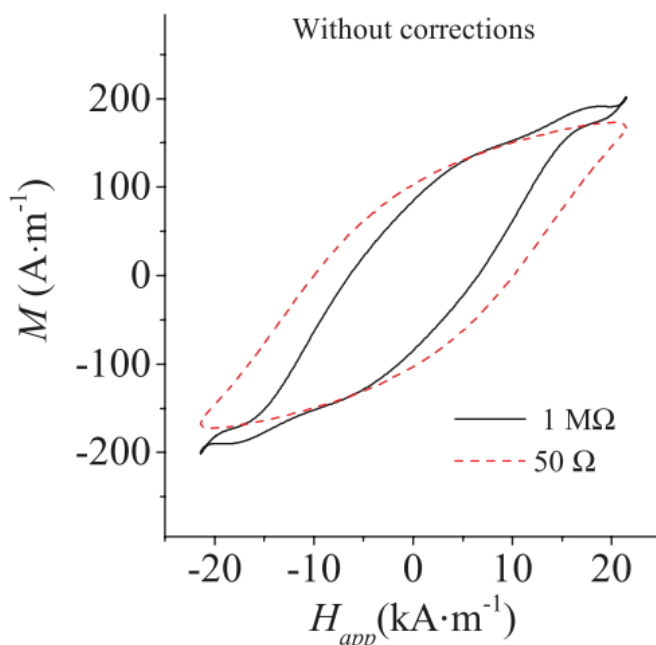


Figura 4.3 Histereses magnéticas com impedância de entrada de 1M Ω e 50 Ω (distorção linear [3]).

4.2. Suporte das bobinas

Para suportar a espira que regista o sinal de referência e construir a bobina de detecção foram desenhadas duas peças recorrendo ao programa Solidworks. Ambas foram impressas numa impressora 3d (Empresa Shapeways) em material não magnético, plástico.

O suporte da bobina de detecção está desenhado para, quando colocado por encaixe na camada cilíndrica de cortiça que faz parte do isolamento do sistema de hipertermia, as bobinas de detecção ficam numa posição fixa, reproduzível, centrada com a bobina primária, de forma a que não exista variação da sua posição que influencie as medições. Consiste numa peça com geometria cilíndrica, oca, com sulcos para fixar as espiras, e uma geometria interna adequada para suspender os recipientes (frascos) com as amostras a uma altura adequada na bobina de detecção (ver figura 4.4).

A bobina de detecção é constituída por dois enrolamentos de dez espiras, um em cada sulco, enrolados em sentidos opostos. Na posição adequada, o frasco com a amostra ocupa uma região que atravessa o primeiro dos dois enrolamentos e termina a meia altura entre os dois enrolamentos. Quanto maior o número de voltas maior a sensibilidade para detecção da susceptibilidade da amostra, mas também maior o efeito de fundo e efeitos de capacidades paralelas. Verificou-se que, quando se utilizavam dois enrolamentos de 15 voltas, o efeito das capacidades parasitas em conjunto com a indutância do enrolamento correspondia a uma frequência de ressonância da ordem de 1MHz, o que perturbava o sinal detectado. Assim optou-se por enrolar apenas 10 voltas, baixando a indutância e a capacidade entre as espiras, de forma

a deslocar a frequência de ressonância para valores mais elevados. A construção desta bobine com dois enrolamentos em sentido oposto tem como objectivo tornar o sinal obtido sem amostra muito pequeno.

O suporte da bobina de referência é um cilindro com um sulco onde é enrolada uma só espira que é fixo sobre uma base rectangular a 60° com a direcção de um dos lados. A espira enrolada nesta peça regista um sinal induzido pela corrente do primário e fornece um sinal de referência ao osciloscópio que determina o trigger do osciloscópio, de forma a ser o mesmo para o sinal de detecção obtido sem e com amostra.

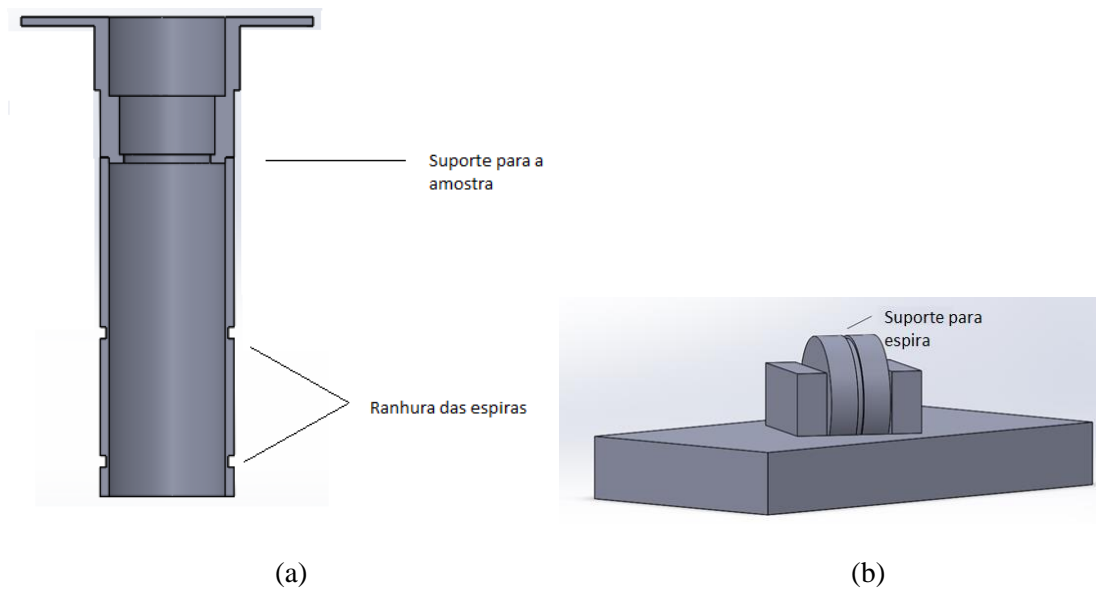


Figura 4.4 Peças para suporte das bobines de detecção (a) e de controlo (b)

4.3. Programa em Labview

Para controlar o osciloscópio com o computador e guardar os resultados das medições feitas por este, foi desenvolvido um programa na linguagem de programação de Labview.

O controlo do susceptómetro AC pode ser descrito pelo diagrama de blocos seguinte:

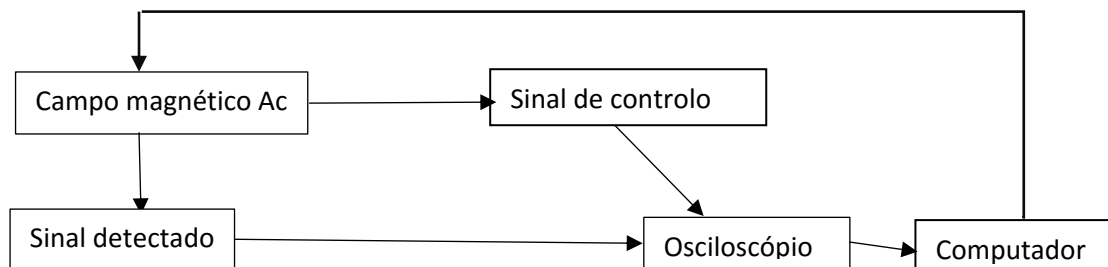


Figura 4.5 Esquema de blocos para o controlo do susceptómetro AC

O programa foi elaborado a partir de drivers fornecidos para a marca do osciloscópio, Tektronix. No programa de labview pode-se escolher a base de tempo, de acordo com os sinais obtidos. No caso da frequência utilizada, 274 kHz, a base de tempo deve ser da ordem dos 10^{-6} segundos, para conseguir visualizar dois períodos completos no écran e registar as diferenças de potencial correspondentes. O programa foi construído para registar os dois canais em simultâneo, sendo um deles o sinal de referência e o segundo o sinal de detecção. O ficheiro de saída correspondente está organizado em 4 colunas, duas colunas para cada canal medido (instante de tempo em segundos, diferença de potencial em volt) sendo as duas primeiras colunas referentes ao sinal de referência e as duas últimas ao sinal de detecção.

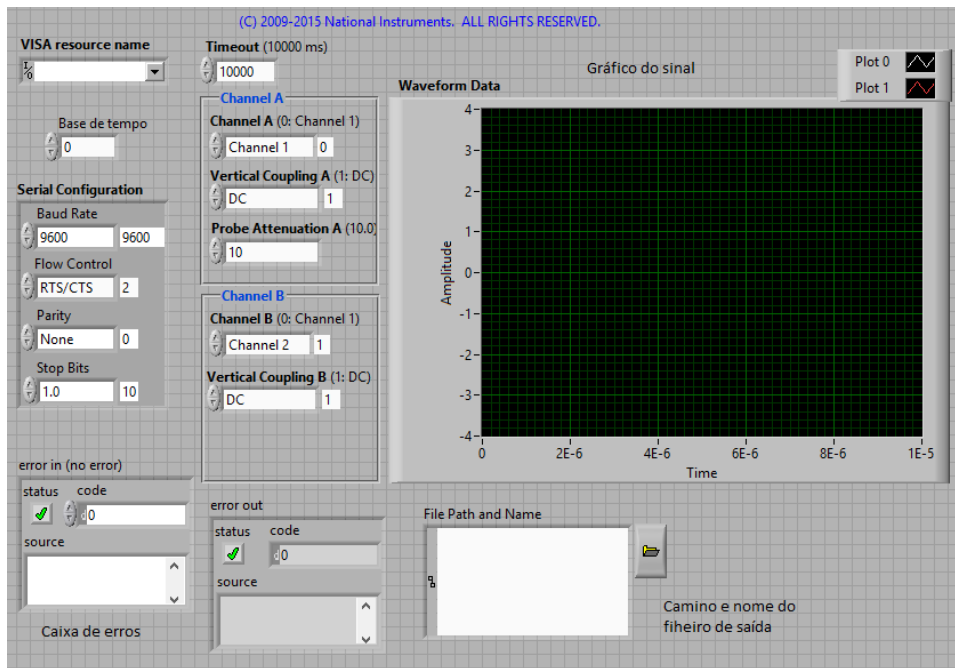


Figura 4.6 Painel frontal do programa de controlo

A figura 4.6 representa o painel frontal do programa feito em labview para as medições de susceptibilidade magnética complexa.

Os detalhes do programa são descritos no apêndice C.

4.4. Análise de dados

Os dados dos ficheiros de saída do Labview referentes ao sinal de referência e de detecção são tratados com o software *Origin*, aproximando cada medida por uma sinusóide $y_0 + A \sin(\omega t + x_c)$, usando o algoritmo de Levenberg-Marquardt⁶. Os parâmetros x_c obtidos para os sinais de referência com e sem amostra são utilizados para fazer o ajuste dos sinais de detecção pelos sinais de referência.

Após serem ajustados com a diferença de fase obtida entre os sinais de referência, o sinal com amostra é subtraído do sinal sem amostra, de forma a obter apenas a resposta referente à amostra medida. Após este resultado são realizados dois tipos de análise.

⁶ Algoritmo de optimização que encontra o mínimo entre o sinal medido e o sinal aproximado

- 1) A representação directa do sinal subtraído em função do sinal detectado sem amostra permite traçar a curva de histerese, após serem convertidos em grandezas magnéticas.
- 2) A diferença de fase entre o sinal da amostra e o sinal sem amostra permite obter a componente imaginária da susceptibilidade magnética complexa. O SLP pode ser determinado a partir de qualquer destas análises.

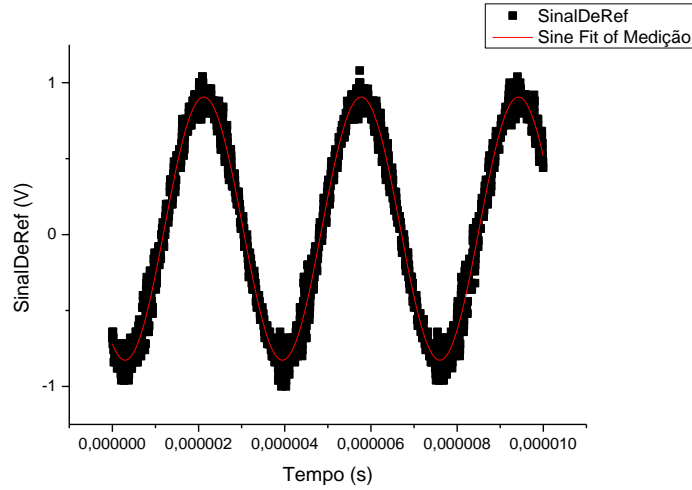


Figura 4.7 Aproximação do sinal induzido por uma sinusóide

4.4.1. Determinação da curva de histerese

Para converter a f.e.m medida em magnetização considera-se para a subtracção dos sinais com e sem amostra

$$V_{com} - V_{sem} = N_{esp} \frac{\partial(\phi_{com} - \phi_{sem})}{\partial t} = \frac{N}{l} \mu_0 \frac{\partial(H + M - H)}{\partial t} lA = N A \mu_0 \frac{\partial M}{\partial t}$$

$$\Delta V = N_{esp} \frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{N}{l} \mu_0 \frac{\partial M}{\partial t} lA = N A \mu_0 \frac{\partial M}{\partial t} \quad (4.2)$$

Considerando que os dois sinais variam sinusoidalmente com a mesma frequência:

$$H_{ext} = H_{max} \sin(\omega t)$$

$$M = M_{max} \sin(\omega t + \phi)$$

Obtém-se:

$$V = N A \mu_0 \omega M_{max} \cos(\omega t + \phi)$$

$$V_{max} = N A \mu_0 \omega M_{max}$$

Dado que a amostra tem secção uniforme e preenche toda a altura da bobina de detecção, a relação entre os volumes é idêntica à fracção de área ocupada:

$$\frac{A_{NP}}{A_T} = \frac{V_{NP}}{V_{sol}} \quad (4.3)$$

Para relacionar a magnetização da amostra com a magnetização das nanopartículas, utiliza-se a concentração das NP expressa em mg/cm^3 , e a densidade das nanopartículas, ρ expressa em g/cm^3 . Todos os resultados que se enunciam de seguida vêm expressos em unidades do sistema internacional dado que $10^{-3}c/\rho$ é adimensional.

$$\frac{A_{NP}}{A_T} = \frac{10^{-3}c/\rho}{1} = \frac{c \times 10^{-3}}{\rho} \Rightarrow A_{NP} = \frac{c \times 10^{-3}}{\rho} A_T$$

O frasco onde se realizou a medição das amostras, tem 1,47 cm de diâmetro externo e 0,15 cm de espessura de vidro, ou seja, tem um raio interno de 0,585 cm e uma área total de 1,075 cm^2 . Logo:

$$A_{NP} = \frac{c}{\rho} 1,075 \times 10^{-7} \quad (4.4)$$

Obtendo-se:

$$\begin{aligned} V_{max} &= 2.344 \times 10^{-6} \frac{c}{\rho} M_{max} \\ \Rightarrow M_{max} &= 4.284 \times 10^5 \frac{\rho}{c} V_{max} \end{aligned} \quad (4.5)$$

para $N_{esp} = 10$

Para o caso de NP de maghemite:

$$\rho = 5,07 \text{ g. cm}^{-3}$$

$$A_{NP} = 2,1203 \times 10^{-8}$$

e

$$M_{max} = \frac{2.172 \times 10^6 V_{max}}{c}$$

O sinal detectado pode assim ser convertido em magnetização.

O sinal de controlo induzido pela corrente da amostra, à qual o campo é proporcional, pode ser convertido em campo magnético, já que se sabe, por calibrações realizadas previamente em outros trabalhos, que o campo atinge uma amplitude máxima de 14 kA/m.

Como ambos os sinais são sinais induzidos, deslocados de $\pi/2$ relativamente ao sinal da magnetização e do campo magnético, a curva de histerese obtida corresponde ao gráfico M(H) e energia dissipada é obtida pelo integral da curva de histerese. Para obter o SLP este integral deve ser multiplicado pela frequência de medida.

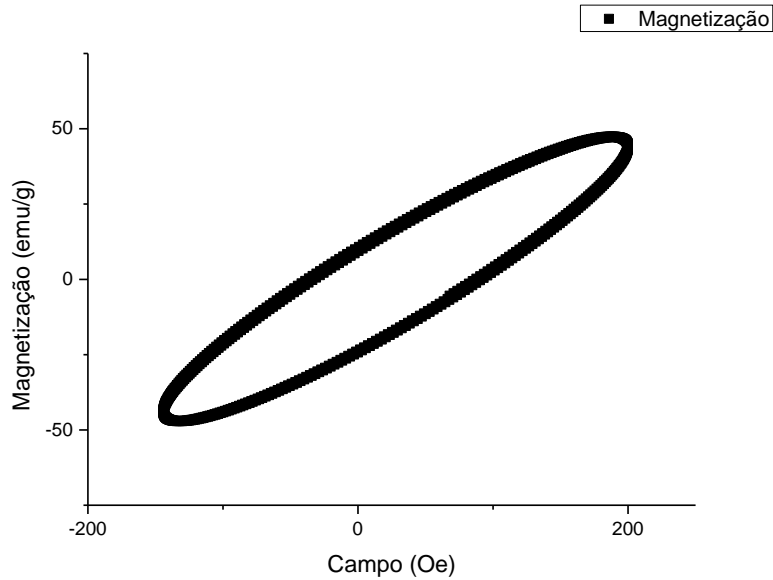


Figura 4.8 Histerese Magnética obtida através do magnetómetro AC

4.4.2. Determinação de χ''

A diferença de fase entre dois sinais desfasados de Δt no osciloscópio é em radianos

$$\theta = \frac{\Delta t}{T} 2\pi \quad (4.6)$$

Na equação anterior T é o período do sinal.

A susceptibilidade complexa é:

$$\chi_{AC} = \chi' + j \chi'' \quad (4.7)$$

χ' corresponde à componente em fase com o campo aplicado e χ'' a componente em quadratura,

$$\begin{aligned} \chi' &= \chi_R \cos \theta \\ \chi'' &= \chi_R \sin \theta \\ \chi_R &= \sqrt{\chi'^2 + \chi''^2} \\ \theta &= \tan^{-1} \frac{\chi''}{\chi'} \end{aligned} \quad (4.8)$$

Usando $M = \chi H = (\chi' + i\chi'')H$

$$M = \chi' H_{max} \sin(\omega t) + \chi'' H_{max} \cos(\omega t) \Rightarrow M \sin(\phi) = \chi'' H_{max} \Rightarrow \chi'' = \frac{M_{max} \sin(\phi)}{H_{max}} \Rightarrow$$

$$\chi'' = 4,284 \times 10^2 \frac{\rho V_{max} \sin(\phi)}{c H_{max}} \quad (4.9)$$

Com $H_{max} = 14 \text{ kA/m}$

Logo

$$\chi'' = 155 \frac{V_{max} \sin(\phi)}{c} \quad (4.10)$$

A diferença de fase ϕ , pode ser obtida através da diferença das abcissas dos máximos dos sinais sem amostra e sinal subtraído (ou outros quaisquer dois pontos na mesma fase de variação das duas curvas).

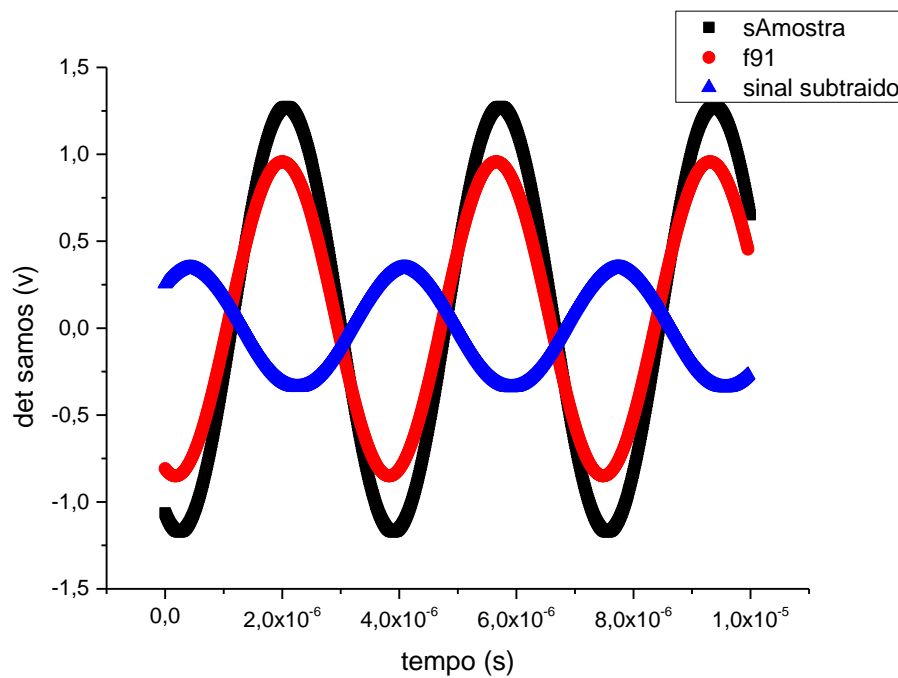


Figura 4.9 Sinais registados com e sem amostra e resultado da sua subtração

Após ser feita essa diferença é convertida em ângulo, sendo assim obtido ϕ e calculado χ'' .

Sabendo χ'' , pode ser calculado a energia dissipada através da fórmula $E_{dis} = \pi \mu_0 H_{max}^2 \chi''$ [1]. Para obter SLP é necessário dividir pela massa volúmica e multiplicar pela frequência.

$$SLP = E_{dis} \frac{f}{\rho} \quad (4.11)$$

5 Resultados

As amostras medidas são emulsões aquosas de nanopartículas de maghemite ($\gamma - Fe_2O_3$) com um diâmetro médio de cerca de 7 nm e diferentes funcionalizações. A amostra não funcionalizada será designada Mag e as amostras correspondentes às três funcionalizações diferentes serão Mag-F1, Mag-F2 e Mag F3, respectivamente com funcionalização mannose, Polyil-lysine e Poly (N, N-ácido dimethylacrylamida-co-acrylico).

O meio aquoso é escolhido porque se pretende que estas partículas venham a ser inseridas no corpo humano em meio líquido.

Foram realizadas medidas de susceptibilidade ac, magnetização e de hipertermia magnética.

5.1 Resultados de magnetização

Usando o magnetómetro SQUID foram obtidas curvas de histerese até 5,5 T e curvas de histerese menor até um campo máximo igual à amplitude do campo utilizado em medidas de hipertermia (~200 Oe).

Na figura 5.1 está ilustrada uma curva de histerese até 5,5 T, da qual se pode obter o valor da magnetização de saturação a 250 K para cada suspensão.

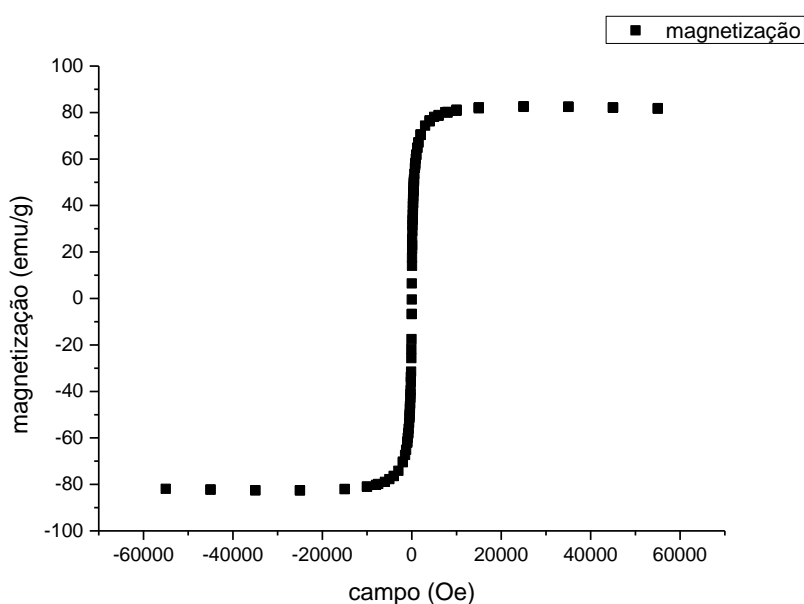


Figura 5.1 Curva de histerese A $t=250$ K para a amostra Mag.

Das curvas de histerese realizadas com campos máximos de 200 Oe, calculou-se a energia dissipada por ciclo de histerese.

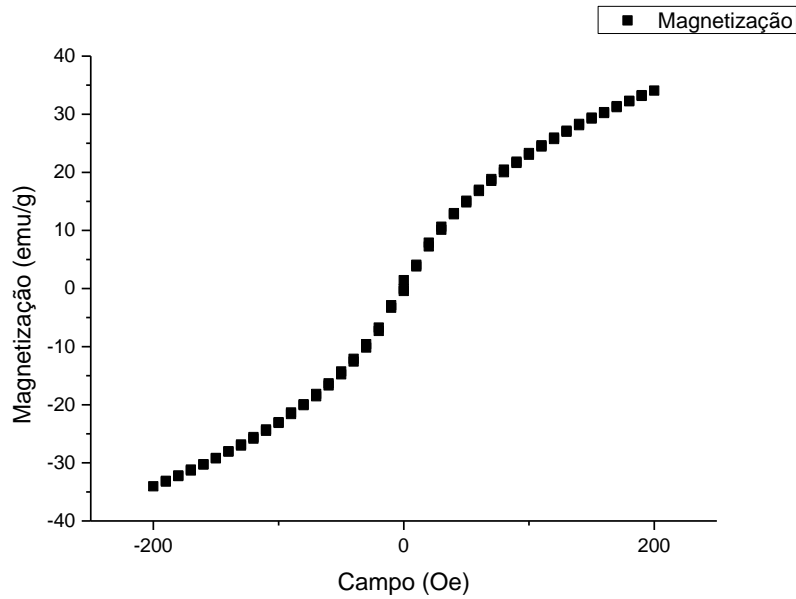


Figura 5.2 Histerese menor realizada a 250 K para a mostra Mag-F2

Os resultados obtidos através destes dois métodos de medição estão traduzidos na tabela 5.1.

Amostra	Magnetização de saturação (Am ² /kg)	Integral da histerese menor (J/Kg)
Mag	0.060	
Mag-F1	0.067	0.05
Mag-F2	0.053	0.01
Mag-F3	0.060	0.52

Tabela 5.1: Parâmetros obtidos das curvas de histerese magnética

A magnetização de saturação da maghemite é igual a 3.8×10^5 A/m e a sua densidade $\rho = 5.08$ g/cm³. Usando estes valores calcula-se a massa das nanopartículas magnéticas em solução na amostra medida. Usando o volume V medido, obtém-se a concentração da solução.

$$m_{MNP} = \frac{1}{\rho V} \frac{M_s \text{ medido}}{M_s \text{ maghemite}} \quad (5.1)$$

Amostra	Concentração (g/cm ³)
Mag	7.59
Mag-F1	6.89
Mag-F2	6.70
Mag-F3	6.64

5.2 Resultados de susceptibilidade magnética

Usando o magnetômetro AC também é possível obter uma curva de histerese, ao fazermos um gráfico da magnetização em função do campo aplicado, após as conversões necessárias descritas no capítulo anterior.

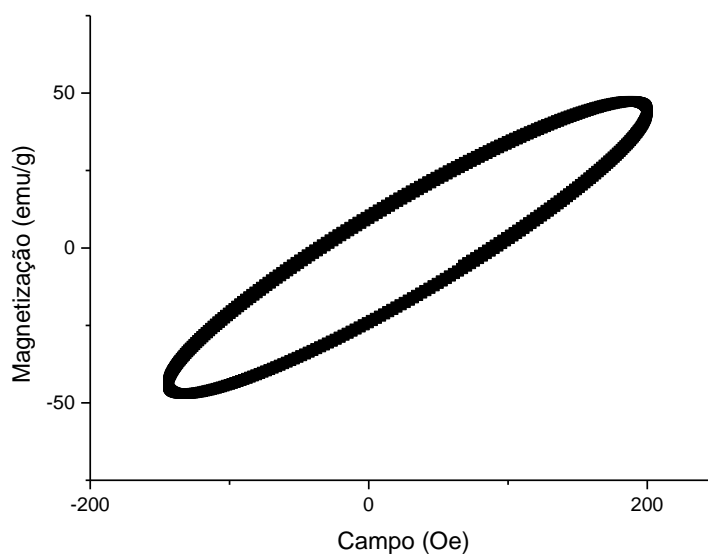


Figura 5.3 Histerese ac obtida para a amostra Mag-F3

Destas curvas foram obtidas as potências dissipadas para as diferentes amostras que são apresentados na tabela 5.2

Amostra	Integral (J/Kg)
Mag	3.7×10^{-4}
Mag-F1	9.4×10^{-4}
Mag-F2	4.3×10^{-4}
Mag-F3	1.3×10^{-4}

Tabela 5.2: Integrais dos ciclos de histerese magnética nas medidas ac

5.3 Resultados de hipertermia magnética

Foram também realizadas medidas de hipertermia magnética pelo meu colega Simon Vernay. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 5.3, onde são comparados com os resultados obtidos das curvas de histerese para a eficiência térmica específica (potência dissipada em cada ciclo multiplicada pela frequência da medida) -SLP.

Amostra	SLP-Histerese dc (W/g)	SLP-susceptibilidade imaginária (W/g)	SLP-Histerese ac (W/g)	SLP-Hipertermia (W/g)
Mag	-	113	102	146
Mag-F1	14	220	261	134
Mag-F2	3	82	120	126
Mag-F3	2	28	36	124

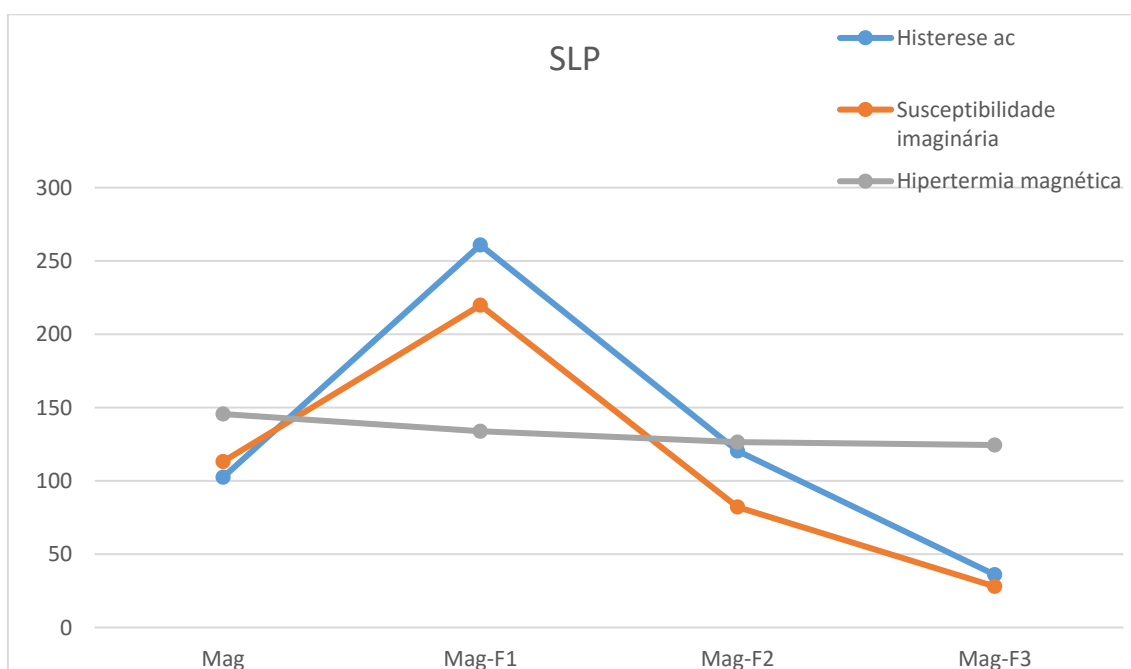


Figura 5.4 Comparação do SLP dos vários métodos

Os resultados de SLP obtidos nas medidas magnéticas ac pela componente imaginária da susceptibilidade magnética e pela área do ciclo de histerese estão em bom acordo. As perdas sob campo magnético ac são muito maiores do que as obtidas das medidas de magnetização dc o que indica que o tempo de relaxação magnético é maior ou da mesma ordem de grandeza que o período de variação do campo magnético aplicado ($3.6 \mu\text{s}$).

Em três das amostras a potência magnética dissipada está abaixo da potência medida com o método calorimétrico, de acordo com a existência de uma contribuição não desprezável do movimento dissipativo das nanopartículas (relaxação de Brown) dado que nas medidas de magnetometria apenas se mede o relaxamento de Néel. Esta contribuição é mais importante para a amostra Mag-F3. Em todos os casos as perdas por relaxação magnética são importantes.

Para a amostra Mag-F1 a medida magnética dá um resultado superior à medida calorimétrica, resultado que não se pode explicar no quadro dos mecanismos descritos. Estão em curso novas medidas para esclarecer este resultado.

5.4 Conclusão

Foi montado e automatizado um sistema para realização de medidas de magnetometria ac que se encontra operacional e obtiveram-se resultados para quatro suspensões de nanopartículas magnéticas.

Para além de poderem ser obtidos resultados para campos aplicados com frequências iguais às das medidas de hipertermia, uma das vantagens deste tipo de medidas é a possibilidade de realizar a medida num período de tempo curto (da ordem dos 10 s), tornando possíveis medidas de suspensões de partículas que não são totalmente estáveis, e que depositam e deixando a amostra não homogénea.

6. Bibliografia

- 1-Dutz, S.; Hergt, R., Magnetic particle hyperthermia—a promising tumour therapy?; Nanotechnology; 2014; 25; 452001-452029
- 2-Salunkhe, A.B.; Khot, V.M.; Pawar, S.H.; Magnetic Hyperthermia with Magnetic Nanoparticles: A Status Review; Current Topics in Medicinal Chemistry; 2014; 14; 572-594
- 3-Garaio, E.; Collantes, J. M.; Plazaola, F.; Garcia J. A.; Castellanos-Rubio, I., A multifrequency eletromagnetic applicator with an integrated AC magnetometer for magnetic hyperthermia experiments; Measurement Science and Technology, 2014; 25; 115702-115712
- 4-Garaio, E.; Collantes, J. M.; Garcia, J.A.; Plazola, F.; Mornet, S.; Couillaud, F.; Sandre, O.; A wide-frequency range AC Magnetometer to mesure the specific absortion rate in nanoparticles for magnetic hyperthermia; Journal of Magnetism and Magnetic Materials; 2013, 21; 432–437
- 5-Carrey, J.; Mehdaoui, B; Respaud, M.; Simple models for dynamic hysteresis loop calculations: Application to hyperthermia optimization; Université de Toulouse, Tese, 2011
- 6-Souza, K.C.; Síntese e caracterização de nanopartículas e nanocompósitos magnéticos para aplicações biomédicas; Universidade Federal de Minas Gerais;Tese, 2011
- 7-Obaidat, I. M.; Issa, B.; Haik, Y; Magnetic properties of magnetic nanoparticles for eficiente hyperthermia; Nanomaterials, 2015, 5, 63-89
- 8-Giustini, A.J.; Petryk, A.A.; Cassin, S.M.; Tate, J.A.; Baker, I.; Hoopes, P.J.; Magnetic Nanoparticle Hyperthermia in cancer treatment; Nanolife; 2013,1, 17-32
- 9-Kittel, C; Introduction to solid state physics; 8ª edição
- 10- Blundel, S; Magnetism in condensed matter; Oxford master series in condense matter physics
- 11- Antunes, Ricardo, Relatório de estágio II, 2015
- 12- Antunes, Ricardo, Relatório de estágio I, 2016
- 13- Informações recolhidas no site, acedido em 10/06/2016,: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/magnetic/indcur.html>
- 14- Informações recolhidas no site, acedido em 24/06/2016: <http://fermi.la.asu.edu/w9cf/skin/skin.html>
- 15- Informações recolhidas no site, acedido em 17/07/2016: <http://ecee.colorado.edu/~ecen3400/Textbook/Chapter%2020%20-%20The%20Skin%20Effect.pdf>

Apêndice A: Magnetismo

1.1. Magnetização

A magnetização é uma propriedade de um material que caracteriza a sua “resposta” magnética a um campo magnético aplicado. O momento magnético de uma amostra depende do seu volume, definindo-se a magnetização como o momento magnético dividido pelo volume da amostra:

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

No sistema internacional a magnetização exprime-se em A/m. Também se pode definir a magnetização mássica dividindo pela massa.

1.2. Susceptibilidade magnética

É uma grandeza que relaciona a magnetização com o campo magnético aplicado:

$$\vec{M} = \vec{\chi}(T, \vec{H})\vec{H}$$

sendo em geral um tensor.

Num material policristalino ou segundo uma única direcção pode ser utilizada uma considerada como um escalar e, dessa forma, é uma medida da variação da magnetização numa direcção com a variação do campo externo aplicado nessa direcção, ou seja:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$$

que para pequenas variações e campos magnéticos baixos se pode aproximar por:

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

No sistema internacional a susceptibilidade magnética é uma grandeza adimensional.

Na maior parte dos materiais as susceptibilidades são baixas, $\chi < 1 \times 10^{-3}$, e conforme a resposta que o material apresenta quando um campo magnético é aplicado, pode ser classificado como diamagnético ou paramagnético.

1.2.1. Materiais Diamagnéticos ($\chi < 0$)

Os materiais diamagnéticos caracterizam-se por apresentarem uma orientação da magnetização contrária ao campo magnético exterior aplicado, sendo normalmente associado à formação de dipolos instantâneos. Os valores da susceptibilidade magnética são muito pequenos, da ordem de -10^{-5} e não variam com a temperatura. Todos os átomos com uma camada fechada apresentam uma componente diamagnética na sua resposta magnética.

1.2.2. Materiais Paramagnéticos ($\chi > 0$)

O paramagnetismo caracteriza-se pelo alinhamento dos momentos magnéticos do material no sentido do campo magnético aplicado. Ao contrário dos diamagnetes, os paramagnetes requerem a existência de dipolos magnéticos permanentes na amostra. Os valores da susceptibilidade magnética são em geral da ordem dos 10^{-5} a 10^{-3} e a susceptibilidade é função da temperatura. Para campos magnéticos externos baixos e/ou temperaturas elevadas,

$$\chi = \frac{C}{T}$$

Em que T representa a temperatura absoluta em kelvins e C a constante de Curie que é específica para cada material. Para intensidades elevadas do campo magnético e baixas temperaturas aumenta o número de momentos alinhados com o campo externo.

1.3. Materiais magnéticos

Para além dos materiais diamagnéticos e paramagnéticos, que evidenciam resposta magnética, mas que apresentam magnetização nula quando não existe campo magnético externo, existem materiais que apresentam magnetização mesmo na ausência de campo magnético aplicado. Estes materiais designam-se magnéticos.

São materiais onde existe ordenamento magnético de longo alcance, resultante de existência de interações de troca quânticas entre os momentos magnéticos. Conforme essa interação e a distribuição atômica dos íons na estrutura podem resultar diferentes ordenamentos, dos quais os mais conhecidos são: ferromagnetismo, ferrimagnetismo e antiferromagnetismo.

1.3.1. Materiais Ferromagnéticos

Tal como os materiais paramagnéticos, os ferromagnéticos requerem a existência de dipolos permanentes. Os materiais ferromagnéticos são caracterizados pelo ordenamento dos momentos magnéticos paralelamente entre si, resultante da interação de troca entre os electrões de átomos vizinhos. A sua resposta magnética é forte relativamente aos materiais paramagnéticos, tendo uma susceptibilidade magnética que atinge valores da ordem dos 10^5 . O facto da interação de troca coexistir com a interação dipolar magnética faz com que o estado fundamental na ausência de campo magnético corresponde a uma estrutura em domínios. O movimento das fronteiras entre domínios quando existe campo magnético aplicado dá origem a comportamento de histerese magnética. O comportamento ferromagnético é destruído para temperaturas superiores à temperatura de Curie, passando os materiais a comportar-se como paramagnetes.

1.3.2. Materiais Antiferromagnéticos

Os materiais antiferromagnéticos caracterizam-se por ter uma magnetização quase nula na ausência de campo externo e apresentarem histerese magnética. Isto ocorre devido a terem os momentos magnéticos alinhados antiparalelamente em cada domínio. Ao aplicar um campo magnético esses domínios tendem a alinhar-se com o campo aplicado.

1.3.3. Materiais Ferrimagnéticos

Os materiais ferrimagnéticos não diferem muito dos antiferromagnéticos do ponto de vista da orientação dos momentos, sendo a principal diferença o facto de os momentos magnéticos vizinhos não apresentarem o mesmo módulo. No entanto por essa razão comportam-se de forma semelhante aos ferromagnéticos. Os materiais que foram utilizados no decorrer do “estágio” são materiais ferrimagnéticos.

1.4. Superparamagnetismo

Os domínios magnéticos resultam da competição entre a interacção magnetoestática e a interacção de troca. Enquanto a interacção de troca é de curto alcance, a interacção dipolar é de longo alcance. O tamanho de um domínio resulta de um equilíbrio entre as energias associadas. Quando o volume de uma partícula do material se torna mais pequeno que um domínio (nanopartículas), a partícula fica constituída por um único domínio magnético (monodomínio). Para temperaturas elevadas um conjunto destas NPs comporta-se como um paramagnete com momentos elevados (os momentos das NPs são os momentos magnéticos deste paramagnete) – superparamagnete. Um superparamagnete caracteriza-se por não apresentar histerese magnética e por ter uma curva de magnetização dependente da temperatura segundo a lei de Curie. Quando as flutuações térmicas não são muito maiores que a energia de interacção entre as partículas as NPs dizem-se no regime bloqueado tendo um comportamento do tipo ferromagnete. A temperatura que separa os dois tipos de comportamento a campo muito pequeno designa-se temperatura de bloqueio T_B . Esta temperatura separa o regime em que a energia de anisotropia (barreira de energia a ultrapassar para alterar a orientação do momento magnético) definida como $E = K_{eff} V$, sendo K_{eff} a constante de anisotropia efectiva e V o volume da NP, é maior que a energia associada às flutuações térmicas, daquela em que a energia térmica é suficiente para rodar os domínios magnéticos.

2. Campos variáveis em condutores

2.1. Skin effect

Efeito de superfície que descreve a corrente ac para frequências elevadas como um fluxo de carga junto à superfície de um condutor. Os campos electromagnéticos ou correntes induzidas num material conductor decaem rapidamente com a distância à superfície. Este decaimento está também relacionado com a profundidade a que um campo electromagnético exterior penetra no condutor.

Uma corrente constante no tempo num condutor cilíndrico homogéneo é distribuída homogeneamente numa secção. Se o condutor não for da forma cilíndrica, a carga distribui-se por todo o condutor, mas não de forma homogénea. Se o condutor for percorrido por uma corrente variável no tempo, existe uma tendência para a carga se localizar junto à superfície do condutor. Quanto maior a frequência da corrente, mais junto à superfície do condutor se localiza a carga.

O efeito da superfície é mais pronunciado em condutores ferromagnéticos.

Considerando uma corrente sinusoidal num condutor homogéneo como desenhado na figura abaixo.

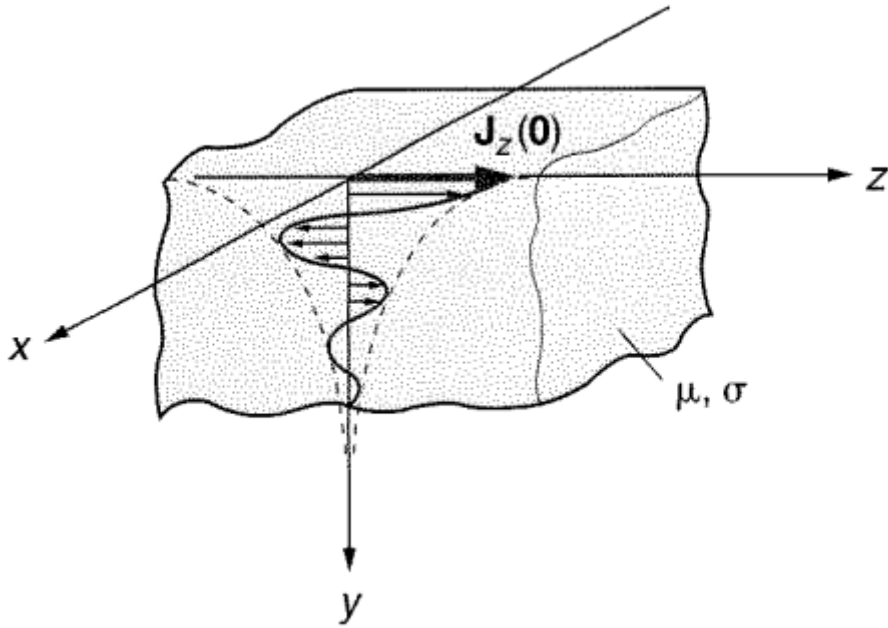


Figura A.1 Intensidade de um campo magnético num sólido [15]

Assumindo que o vector de densidade de corrente é paralelo à face da fronteira, por exemplo $J = J_z u_z$ dependendo apenas da distância y a que se encontra da fronteira.

Aplicando as leis de Maxwell assumindo o meio como condutor:

$$\nabla \times \vec{E} = -j\omega \vec{B}$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J}$$

Sabendo que $\vec{J} = \sigma \vec{E}$ e $\vec{B} = \mu \vec{H}$, obtemos que:

$$\nabla \times \vec{J} = -j\omega \sigma \vec{B}$$

$$\nabla \times \vec{B} = \mu \vec{J}$$

Assumindo que o vector de densidade de corrente apenas tem componente x e apenas depende de y , da lei Biot-Savart que o campo magnético apenas tem dependência na componente x .

Logo:

$$\frac{dJ_z}{dy} = -j\omega \sigma \vec{B}_x$$

$$\frac{dB_x}{dy} = -j\omega \mu \vec{J}_x$$

Resolvendo em ordem a \vec{B}_x na primeira equação e trocando na segunda obtemos

$$\frac{d^2 \vec{J}_z}{dy^2} = j\omega \mu \sigma \vec{J}_z$$

A solução para esta equação diferencial é:

$$\vec{J}_z(y) = \vec{J}_1 e^{ky} + \vec{J}_2 e^{-ky}$$

Onde $k = \sqrt{j\omega \mu \sigma} = (1+j) \sqrt{\frac{\omega \mu \sigma}{2}} = (1+j)\kappa$

Como para $y \rightarrow \infty$ não pode crescer indefinidamente, conclui-se que $\vec{J}_z = 0$. Portanto obtemos:

$$\vec{J}_z(y) = J_2 e^{-ky}$$

Com $J_2 = \vec{J}_z(0)$.

A intensidade decresce exponencialmente com o aumento da distância à fronteira. A distância em que a densidade de corrente diminui $1/e$ vezes do valor $\vec{J}_z(0)$ é definido como distância de penetração.

$$\delta = \frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{2}{\omega \mu \sigma}}$$

TABLE 20.1 Skin depth (δ) for some common materials

Material	$f = 60 \text{ Hz}$	$f = 10^3 \text{ Hz}$	$f = 10^6 \text{ Hz}$	$f = 10^9 \text{ Hz}$
Copper	8.61 mm	2.1 mm	0.067 mm	2.11 μm
Iron	0.65 mm	0.16 mm	5.03 μm	0.016 μm
Seawater	32.5 m	7.96 m	0.25 m	7.96 mm
Wet soil	650 m	159 m	5.03 m	0.16 m

Figura A.2 Distância de penetração do campo electromagnético para vários materiais e frequências [15]

2.2. Efeito de proximidade

O efeito de proximidade refere-se à influência de corrente alternada de um condutor na distribuição de corrente de outro condutor que se localiza próximo do primeiro.

Considerando um cabo coaxial, assumindo que apenas existe corrente alternada no condutor interior. Se o condutor exterior é muito mais espesso que a distância de penetração, o campo magnético é praticamente nulo dentro deste. Ao aplicarmos a lei de Ampère a um cabo coaxial, obtemos que a corrente induzida na superfície interior do condutor exterior é igual e oposta à corrente do condutor interior a este efeito dá-se o nome de efeito de proximidade.

Apêndice B: Determinação de SLP a partir das medidas ac

1. Relação entre a componente imaginária da susceptibilidade magnética e o coeficiente de eficiência térmica SLP

Quando um campo magnético alternado de frequência suficientemente alta é aplicado a uma amostra magnética, a magnetização nem sempre é capaz de seguir imediatamente as mudanças nesse campo. Este tipo de medida permite analisar a dinâmica da variação da magnetização. Visto que como a susceptibilidade depende da frequência do campo aplicado, e para valores elevados de frequência a magnetização não consegue acompanhar o campo ficando com uma diferença de fase que mede esse atraso. A redistribuição dos spins magnéticos sobre os níveis de energia procede via um processo de relaxação caracterizada por τ . Isto reflecte-se na susceptibilidade que passa a ter duas componentes $\chi = \chi' + i\chi''$, onde a componente imaginária refere-se ao atraso da magnetização em relação ao campo.

$$H(t) = H_0 + H_1 \cos(\omega t)$$

$$M(t) = M_0 + M_1 \cos(\omega t - \phi)$$

Onde H_0 é o campo estático, M_0 é o valor da magnetização no equilíbrio nesse campo estático e ϕ o componente de atraso na magnetização.

Assumindo:

$$\chi_0 = \frac{M_0}{H_0}$$

$$\chi' = \frac{M_1}{H_1} \cos(\phi) \quad (\text{componente em fase})$$

$$\chi'' = \frac{M_1}{H_1} \sin(\phi) \quad (\text{componente desfasada})$$

Portanto obtém-se que

$$M(t) = \chi_0 H_0 + \chi' H_1 \cos(\phi) + \chi'' H_1 \sin(\phi)$$

χ'' é uma medida de perdas dissipativas ocorrendo no sistema magnético em estudo. Isto é, uma medida da energia absorvida pela amostra submetida ao campo aplicado AC. Se no sistema existe qualquer processo de relaxação dependente do tempo diferente de 0, a magnetização não segue instantaneamente o campo.

Segundo a primeira lei da termodinâmica

$$dU = dQ + dW_{mec} + dW_{magn}$$

Segundo a literatura existem duas formas de definir a energia interna, dependendo se a interação de energia é incluída na energia no corpo ou do campo externo. Na definição anterior a energia do sistema está incluída em U. Seguindo a forma alternativa temos:

$$U' = U - HM$$

$$dU' = TdS - MdH$$

Num processo adiabático considera-se apenas o trabalho magnético, $Q=0$ e o trabalho magnético diferencial é $\partial W_{mag} = H\partial B$. Assim a variação de energia interna fica:

$$\partial U = H\partial B$$

Como os campos são colineares, o produto interno é igual ao produto escalar. Substituindo na equação a indução por $B = \mu_0(H + M)$, seguida de integração por partes, chega-se à equação do aumento da energia interna:

$$\Delta U = \mu_0 \oint M dH$$

Ao substituir M e H, pelas expressões anteriormente obtidas, têm-se que:

$$\Delta U = 2 \mu_0 H_1^2 \chi'' \int_0^{2\pi} \text{sen}^2(\omega t) dt$$

Desta equação é possível concluir que apenas a componente desfasada é que contribui para a variação de energia interna. Em baixas frequências, $\chi' = \chi_0$ e a componente imaginária fica nula. O que significa que apenas ocorrem variações da energia interna para altas frequências.

SLP

O SLP por definição é a potência dissipada por unidade de massa. Considerando a energia magnética temos:

$$U = \frac{1}{2} \vec{H} \cdot \vec{B} = \frac{1}{2} \mu_0 \vec{H} \cdot \vec{M}$$

Logo a potência será:

$$\frac{dU}{dt} = \frac{1}{2} \mu_0 \left(\frac{d\vec{H}}{dt} \cdot \vec{M} + \vec{H} \cdot \frac{d\vec{M}}{dt} \right)$$

Considerando a magnetização como $\vec{M} = \chi \vec{H}$, e o campo como sinusoidal da forma $H = H_{max} \sin(\omega t)$, obtemos para as derivadas temporais:

$$\frac{d\vec{H}}{dt} = \omega H_{max} \cos(\omega t)$$

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \omega \chi H_{max} \cos(\omega t)$$

Trocando na expressão anterior:

$$\begin{aligned}\frac{dU}{dt} &= \frac{1}{2}\mu_0 \left(\frac{d\vec{H}}{dt} \vec{M} + \vec{H} \frac{d\vec{M}}{dt} \right) = \frac{1}{2}\mu_0 (H_{max}\omega\chi H_{max} \cos(\omega t) + \chi H_{max}\omega H_{max} \cos(\omega t)) \\ &= \frac{1}{2}\mu_0\chi\omega H^2 \cos(\omega t + \phi) = \pi\mu_0\chi H^2 \cos(\omega t + \phi)\end{aligned}$$

Fazendo o valor médio obtemos:

$$\left\langle \frac{dU}{dt} \right\rangle = \pi f \mu_0 \chi'' H^2$$

Considerando χ'' como a parte imaginária da susceptibilidade complexa.

Tendo o valor médio da potência dissipada basta dividir pela massa volúmica para obter o SLP.

Apêndice C: Programa de Labview

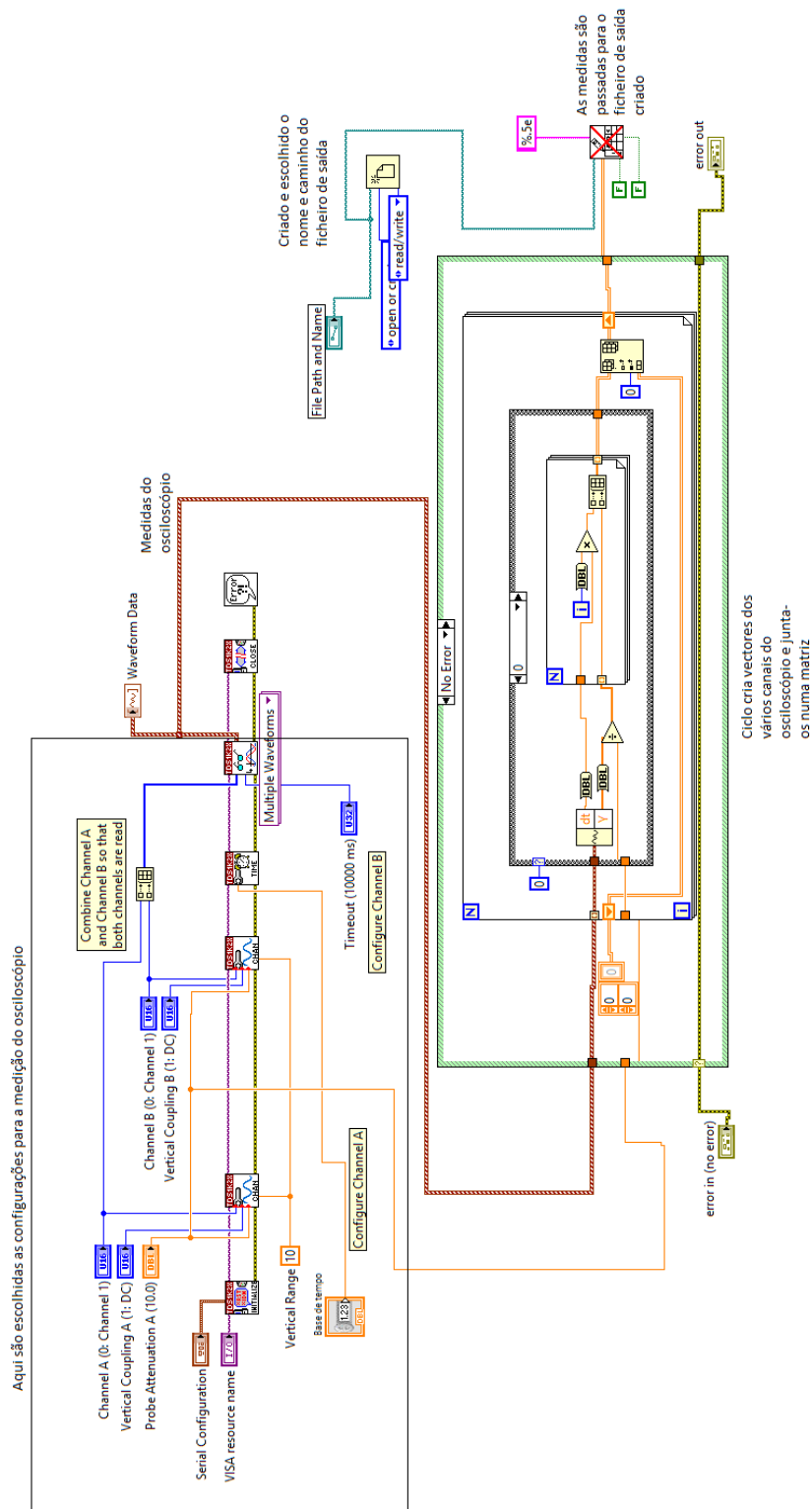


Figura B1: Painel de blocos

No *VISA resource name* é escolhida a entrada do computador onde se encontra conectado o osciloscópio utilizado. A *serial configuration* é responsável pelo tipo de comunicação do osciloscópio com o computador. Na base de tempo é escolhida a base de tempo com que o osciloscópio faz as medições. Na caixa de erros é apresentado o código de erro, caso existam. No *channel A e B* são escolhidos os canais do osciloscópio onde se fazem as medições, dado que o osciloscópio tem 4 canais, bem como a sua atenuação. No *waveform data* é apresentado o sinal medido. Por fim, no *File path and name* é criado o ficheiro de saída, escolhendo o seu nome e o seu caminho no disco.

Na figura B1 é representado o painel de blocos do programa desenvolvido em labview para a medição de susceptibilidade magnética complexa. Explicando de forma resumida o que cada parte do código faz.

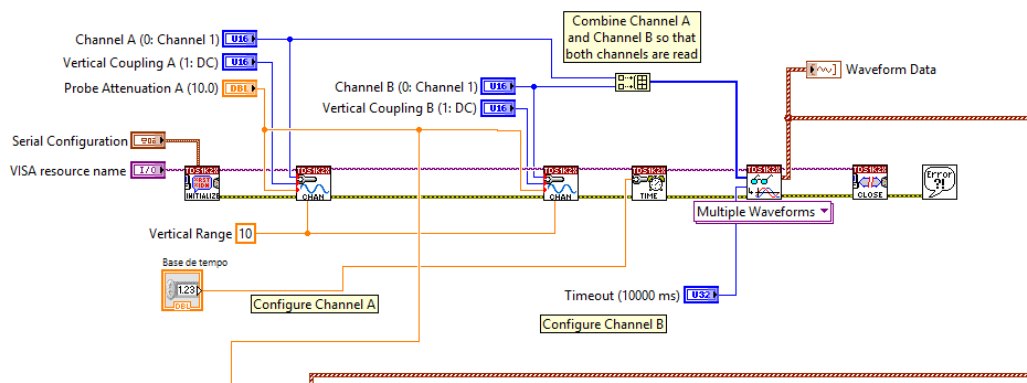


Figura B2 Bloco de inicialização

Neste bloco é inicializado o processo de medição, a medição é representada pelo fio vermelho "*Waveform data*". O "*waveform data*" é um cluster, ou seja é um conjunto de informação de vários tipos como vectores, escalares etc. Este bloco também é responsável pela escolha da configuração da ligação do osciloscópio com o computador.

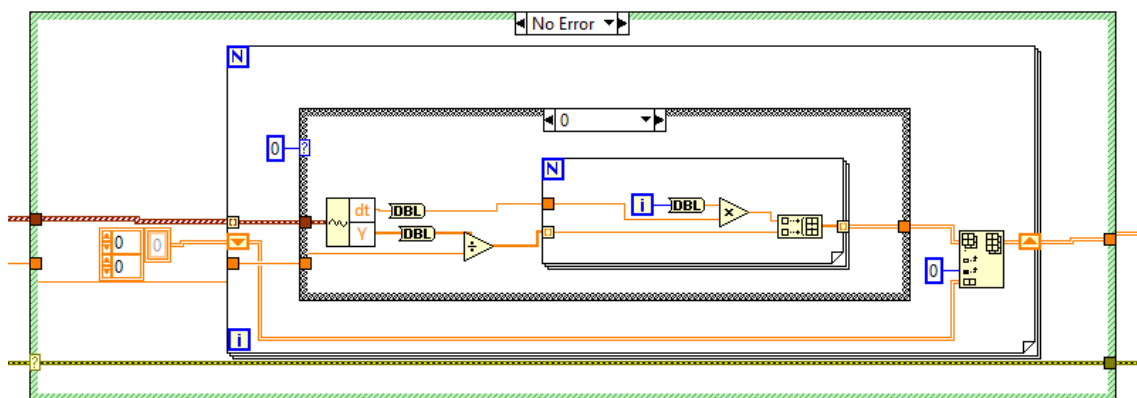


Figura B3 Ciclo onde as medições são guardadas num vector

Como dados do tipo *Waveform data* não conseguem ser impressos em ficheiros de saída é necessário separa-los em vectores. Essa é a função dos ciclos representados na figura. O *waveform data* é separado em *dt* e *Y*, *dt* refere-se ao intervalo de tempo entre medições e *Y* é a

medição da diferença de potencial em si. Para obter o tempo de cada medição é multiplicado o dt pela iteração de cada medida. No final do ciclo os dois vectores de cada canal são agrupados num único vector de quatro dimensões.

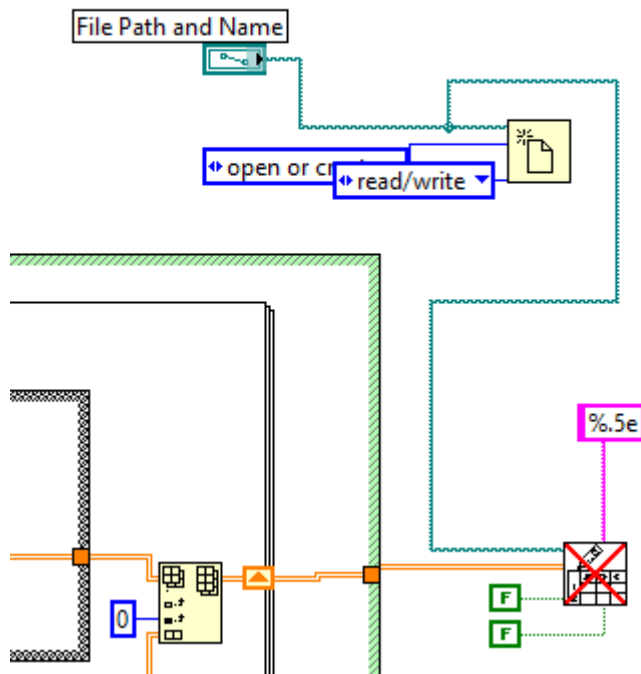
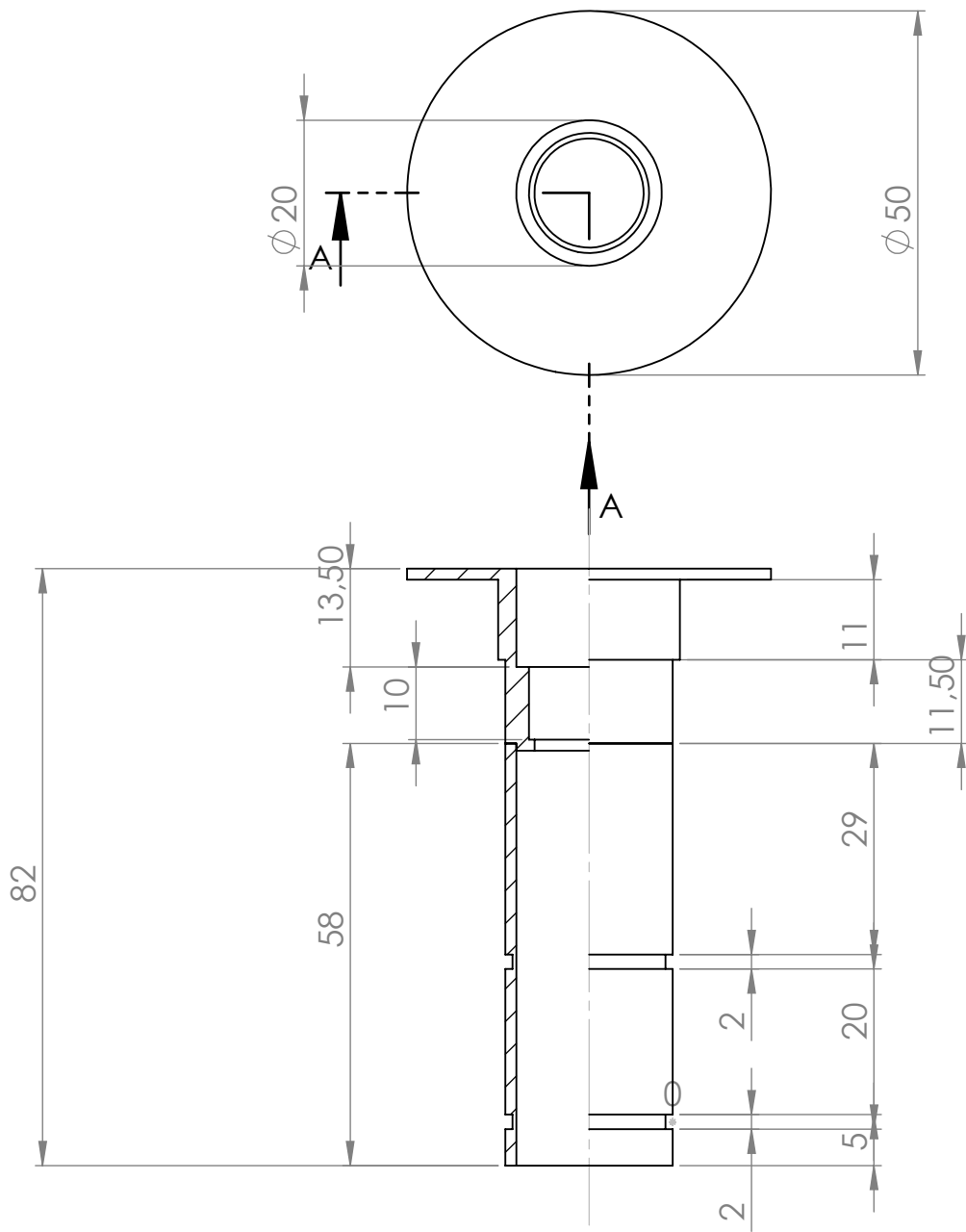


Figura 13 Bloco onde o vector é guardado num ficheiro de saída

Aqui é criado o ficheiro de saída escolhendo o seu nome e caminho no disco. Este bloco é também responsável pela passagem do vector para o ficheiro de saída criado.

Apêndice D: Desenho técnico das peças



SECTION A-A

UNLESS OTHERWISE SPECIFIED:
 DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS
 SURFACE FINISH:
 TOLERANCES:
 LINEAR:
 ANGULAR:

FINISH:

DEBURR AND
 BREAK SHARP
 EDGES

DO NOT SCALE DRAWING

REVISION

	NAME	SIGNATURE	DATE	
DRAWN				
CHK'D				
APPV'D				
MFG				
Q.A				

TITLE:

MATERIAL:

DWG NO.

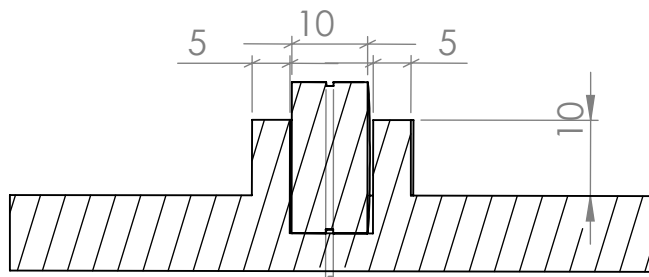
priemiraPeça

A4

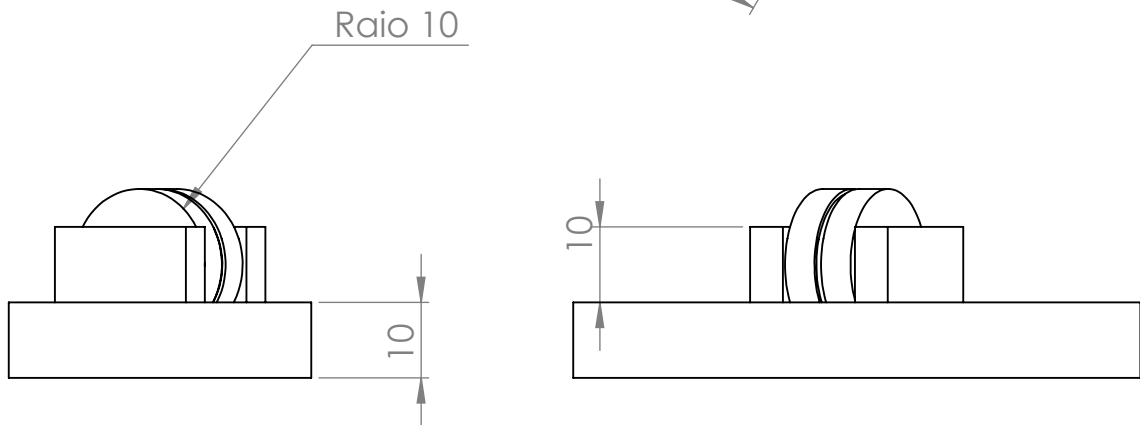
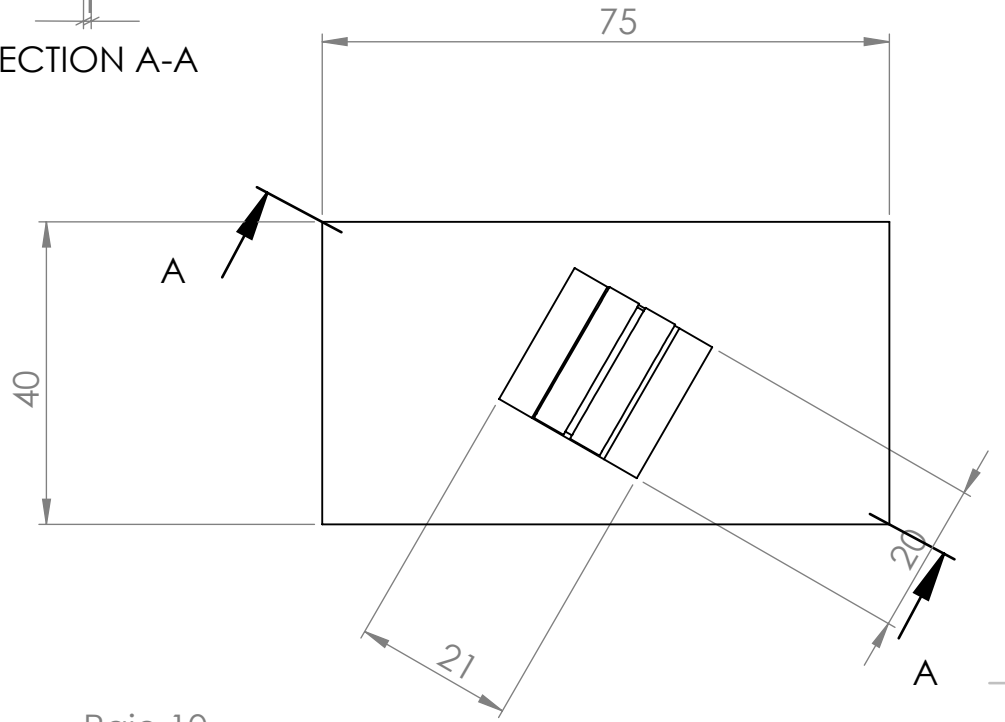
WEIGHT:

SCALE:1:1

SHEET 1 OF 1



SECTION A-A



UNLESS OTHERWISE SPECIFIED:
DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS
SURFACE FINISH:
TOLERANCES:
LINEAR:
ANGULAR:

FINISH:

DEBURR AND
BREAK SHARP
EDGES

DO NOT SCALE DRAWING

REVISION

	NAME	SIGNATURE	DATE	
DRAWN				
CHK'D				
APPV'D				
MFG				
Q.A				
				MATERIAL:
				WEIGHT:

TITLE:	
DWG NO.	
Segunda Peça	
SCALE: 1:1	SHEET 1 OF 1

A4