

5

Resultados e Discussões

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos com o magnetômetro Hall. Realizamos medições com várias amostras sempre na temperatura de 300 K. Algumas foram comparadas com os magnetômetros VSM modelo 4500 da marca EG&G Instruments Corporation do Laboratório de Magnetismo em Materiais e SQUID modelo S600X da marca Cryogenics do Laboratório de Baixas Temperaturas ambos do Instituto de Física da UFRJ.

5.1.

Medidas de magnetização

5.1.1.

Partículas de Ferro.

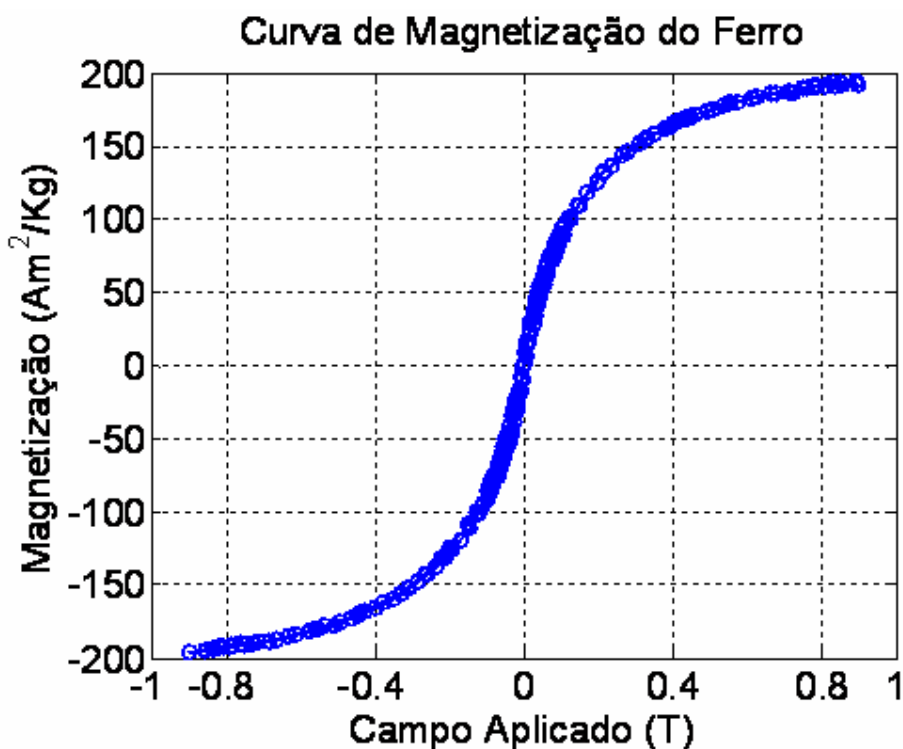


Gráfico 14: Curva de magnetização de partículas de Fe puro obtida no magnetômetro Hall.

A magnetização de saturação do ferro puro é de $218 \text{ Am}^2/\text{kg}$ na temperatura ambiente. A amostra medida no magnetômetro Hall foi obtida através do processo de redução de partículas de Fe_2O_3 . Devido ao procedimento utilizado a amostra ficou com 88,7% de ferro puro [33]. A amostra continha 22,2 mg de partículas de Fe. Como pode ser observado no Gráfico 14, para campos magnéticos aplicados de 0,9 T, a magnetização obtida ficou um pouco abaixo de $200 \text{ Am}^2/\text{kg}$. Provavelmente devido ao tamanho das partículas de Fe resultantes não conseguimos atingir a saturação com o campo aplicado. Encontramos aproximadamente uma magnetização remanente de $4,4 \text{ Am}^2/\text{kg}$ e uma coercividade de 2,8 mT.

5.1.2.

Partículas de FeNi_3 .

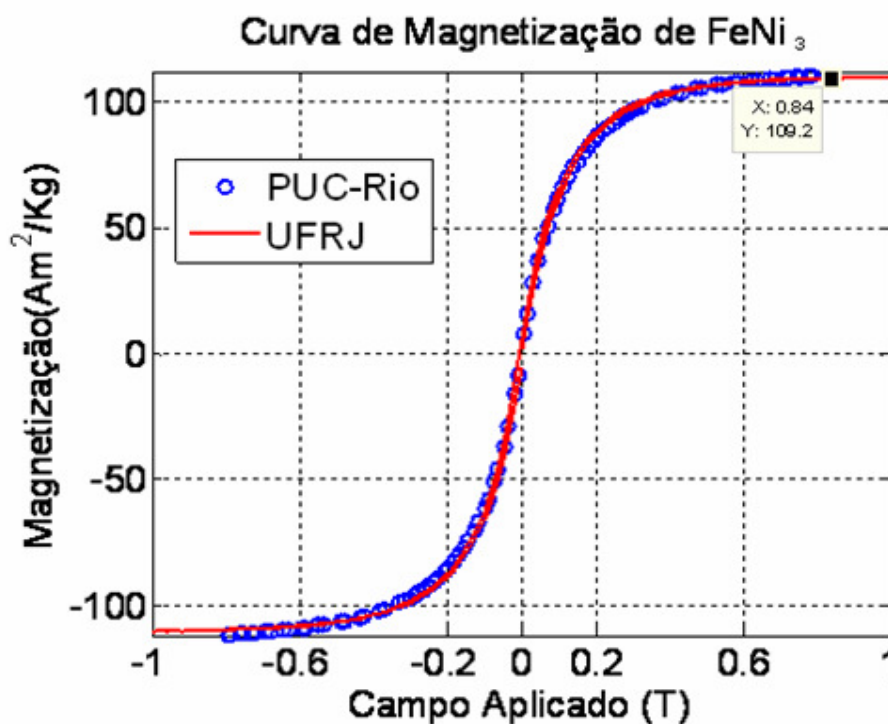


Gráfico 15: Curva de magnetização de uma amostra de FeNi_3 obtida com o magnetômetro Hall, comparada com a obtida no magnetômetro VSM.

Esta amostra contém 97,7% de pureza de FeNi_3 [33]. A massa da amostra foi de 42,4 mg. Esta mesma amostra foi medida no magnetômetro VSM modelo 4500 da marca EG&G Instruments Corporation no Instituto de Física da UFRJ.

Comparando as duas curvas de magnetização de FeNi₃, no Gráfico 15, obtivemos um erro médio quadrático de 4,1%, sendo que a medida no magnetômetro Hall foi realizada utilizando um porta-amostra de 3,0 mm de comprimento e 3,0 mm de diâmetro. Este erro está de acordo com o erro previsto no ajuste do momento magnético para um porta-amostra com esta geometria (Gráfico 9). Como ilustrado no Gráfico 15, encontramos uma saturação de aproximadamente 110 Am²/kg, para campo magnético acima de 0,65 T, tomando como critério de análise desta saturação uma variação de 1% da magnetização para variações de 50 mT do campo magnético aplicado. Encontramos uma magnetização remanente aproximada de 1,2 Am²/kg e uma coercividade aproximada de 1 mT. O campo máximo aplicado foi de 0,84 T.

5.1.3.

Partículas de FeNi.

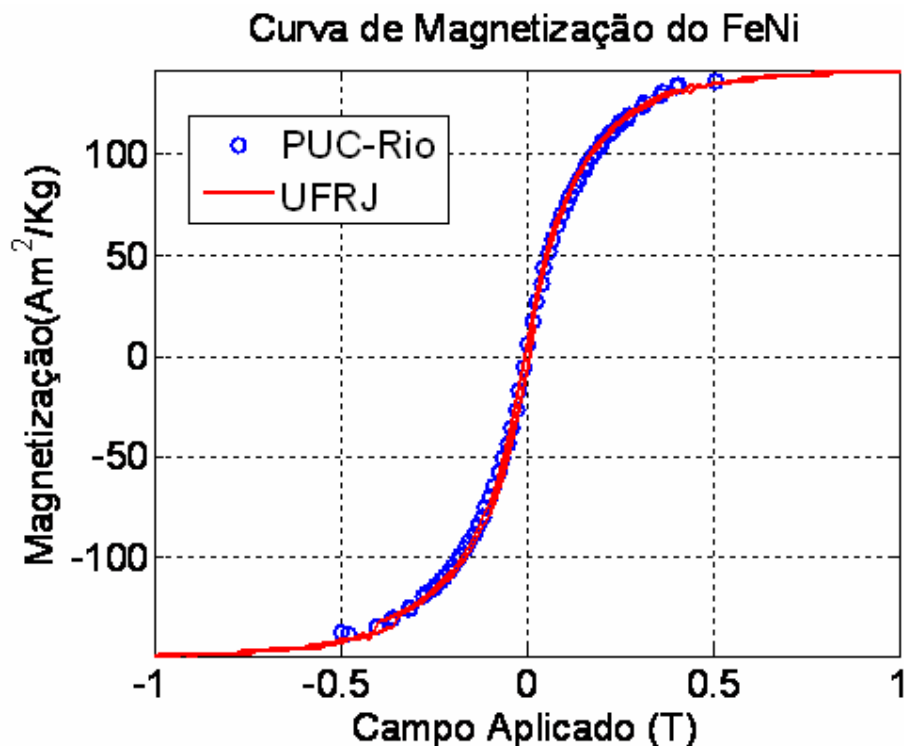


Gráfico 16: Curva de magnetização de uma amostra de FeNi obtida com o magnetômetro Hall, comparando com a obtida no magnetômetro VSM.

Esta amostra contém 97,1% de pureza de FeNi [33]. Foi utilizada uma massa de 45,1 mg desta amostra para a medida no magnetômetro Hall. Esta mesma amostra foi levada para medir a magnetização no magnetômetro VSM. Comparando as duas curvas de magnetização de FeNi, no Gráfico 16,

obtivemos um erro médio quadrático de 4,2%, sendo que a medida no magnetômetro Hall foi realizada utilizando um porta-amostra de 3 mm de comprimento e 3mm de diâmetro. Este erro está de acordo com o erro previsto no ajuste do momento magnético para um porta-amostra com esta geometria (Gráfico 9).

Analisando a curva de magnetização construída no magnetômetro Hall (Gráfico 16) desta amostra encontramos a magnetização remanente que é de aproximadamente $0,9 \text{ Am}^2/\text{kg}$ e uma coercividade aproximada de $0,8 \text{ mT}$. O campo máximo aplicado foi de $0,5 \text{ T}$.

5.1.4.

Partículas de Óxido de Ferro.

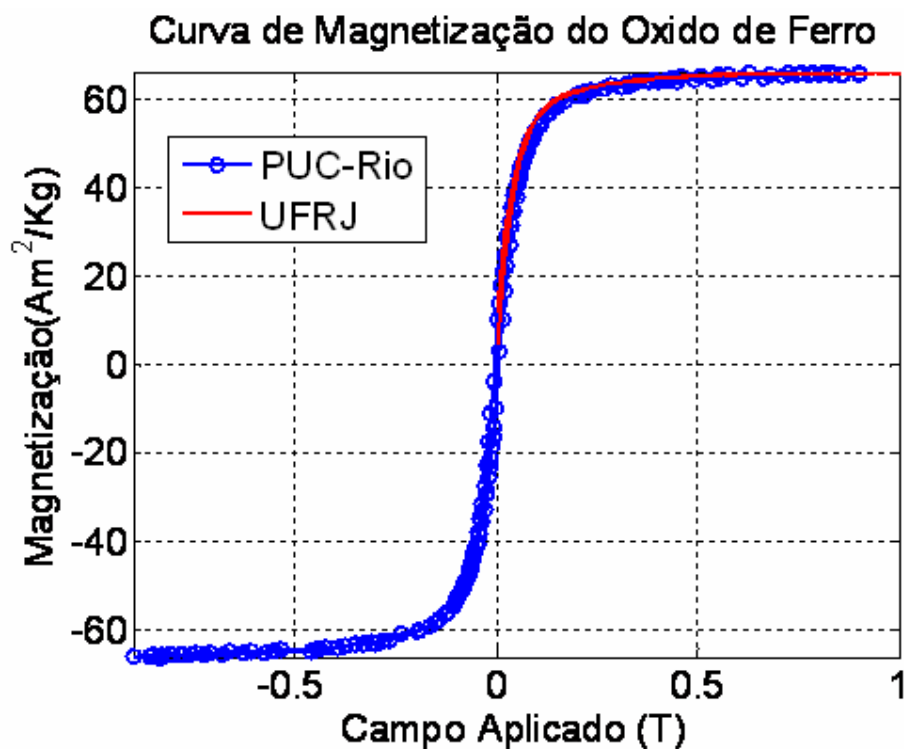


Gráfico 17: Curva de magnetização de uma amostra de Óxido de Ferro obtida com o magnetômetro Hall, comparada com a obtida no magnetômetro VSM.

Foi utilizada uma massa de $13,8 \text{ mg}$ desta amostra para medir no magnetômetro Hall, esta mesma amostra foi levada para medir a magnetização no magnetômetro VSM. Comparando as duas curvas de magnetização, no Gráfico 17 obtemos um erro médio quadrático de $4,4 \%$, sendo que a medida no magnetômetro Hall foi realizada utilizando um porta-amostra de $3,0 \text{ mm}$ de

comprimento e 3,0 mm de diâmetro. Este erro está de acordo com o erro previsto no ajuste do momento magnético para um porta-amostra com esta geometria (Gráfico 9).

Analisando a curva de magnetização obtida no magnetômetro Hall (Gráfico 17) desta amostra encontramos uma magnetização de saturação de aproximadamente $65 \text{ Am}^2/\text{kg}$, para campo magnético acima de 0,55 T, tomando como critério de análise desta saturação uma variação de 1% da magnetização para variações de 50 mT do campo magnético aplicado. Já a magnetização remanente é de $6,6 \text{ Am}^2/\text{kg}$ e uma coercividade aproximada de 5,3 mT. O campo máximo aplicado foi de 0,91 T.

5.1.5.

MagPrep.

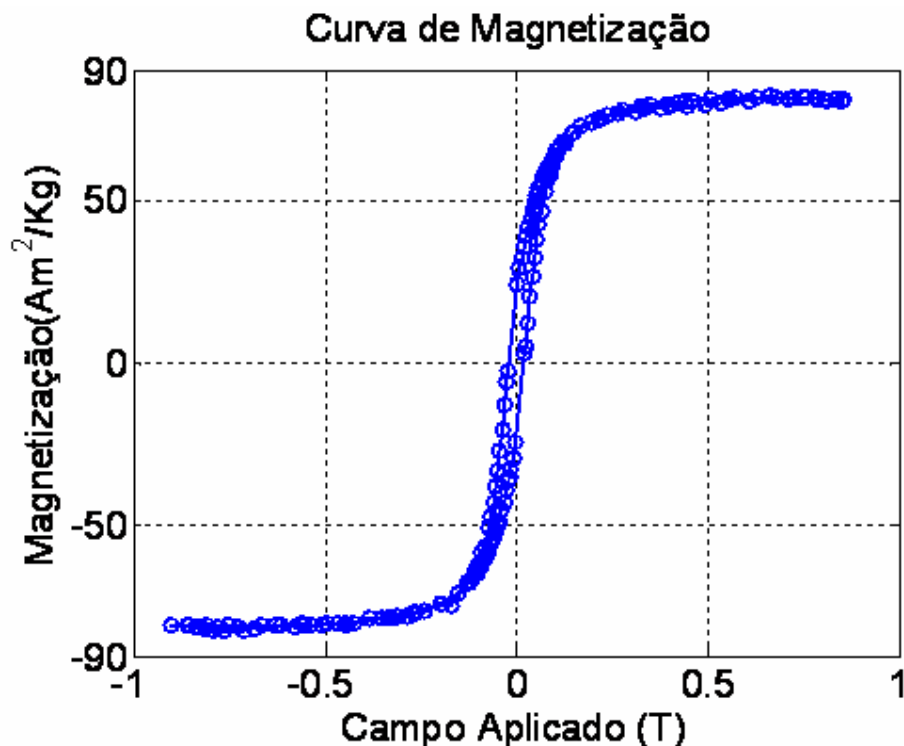


Gráfico 18: Curva de magnetização de uma amostra de MagPrep obtida no magnetômetro Hall.

MagPrep são partículas que possuem aproximadamente $1,0 \mu\text{m}$ de diâmetro e possuem $\sim 90\%$ de magnetita e são recobertas com sílica e estão disponíveis comercialmente para utilização em imunoenaios.

A magnetização de saturação é aproximadamente $87 \text{ Am}^2/\text{kg}$ para campo magnéticos acima de 0,55 T, tomando como critério de análise desta saturação

uma variação de 1% da magnetização para variações de 50 mT do campo magnético aplicado. O campo máximo aplicado foi de 0,91 T. O menor momento magnético lido pelo magnetômetro Hall nesta amostra foi da ordem de 10^{-6} onde foi utilizada uma massa de 1,25 mg.

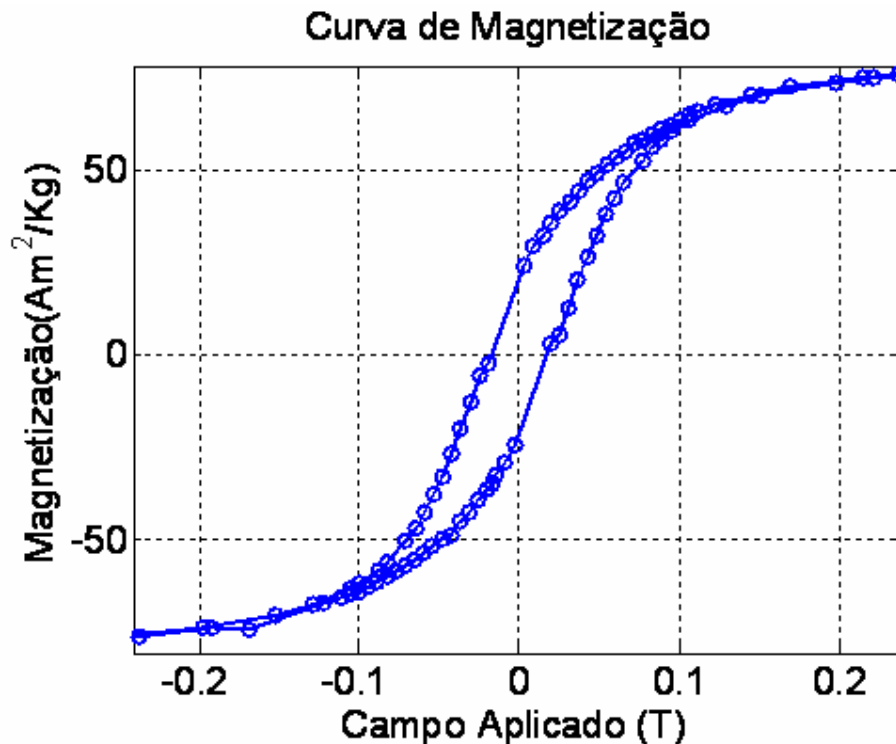


Gráfico 19: Detalhe do gráfico 18.

Analisando a curva de magnetização (Gráfico 19) encontramos a magnetização remanente que é de aproximadamente $20.8 \text{ Am}^2/\text{Kg}$ e uma coercividade de aproximada de 17 mT.

5.1.6.

Tinta P134.

Foi também realizada a medição de uma tinta à óleo Grumbacher P134 da cor preta, muito usada na pintura de quadros [34]. A amostra continha uma massa de 33,2 mg. A magnetização de saturação é aproximadamente $67.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ para campo magnéticos acima de 0,4 T, tomando como critério de saturação uma variação de 1% da magnetização. A curva de magnetização está ilustrada nos Gráficos 20 e 21. A magnetização remanente encontrada foi de $10,2 \text{ Am}^2/\text{kg}$ e uma coercividade de aproximadamente 11 mT. O campo máximo aplicado foi de 0,5 T.

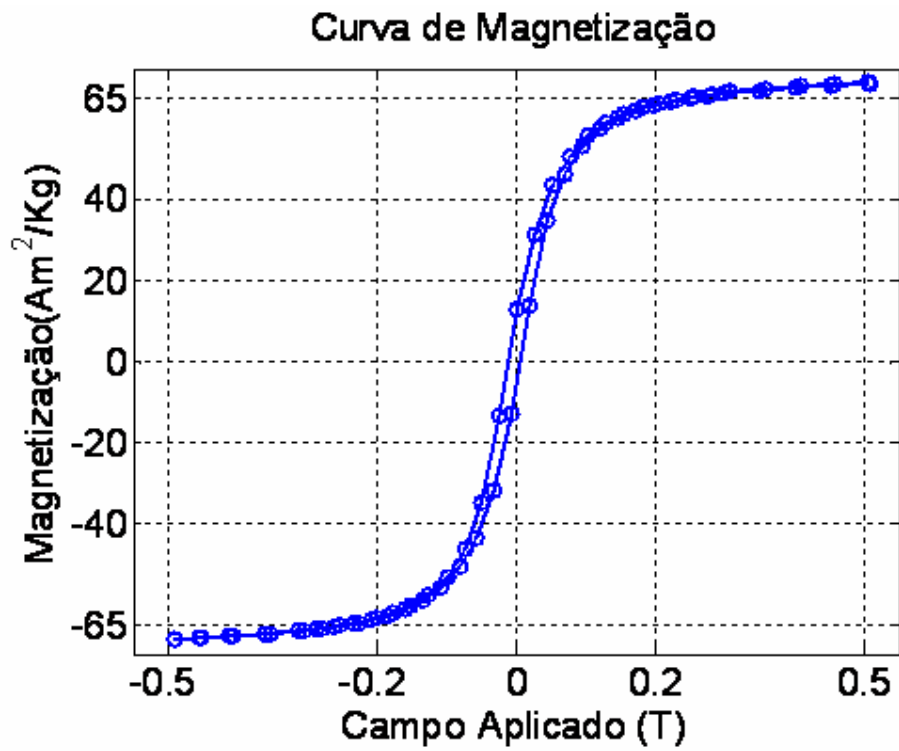


Gráfico 20: Curva de magnetização de uma amostra P134 obtida no magnetômetro Hall.

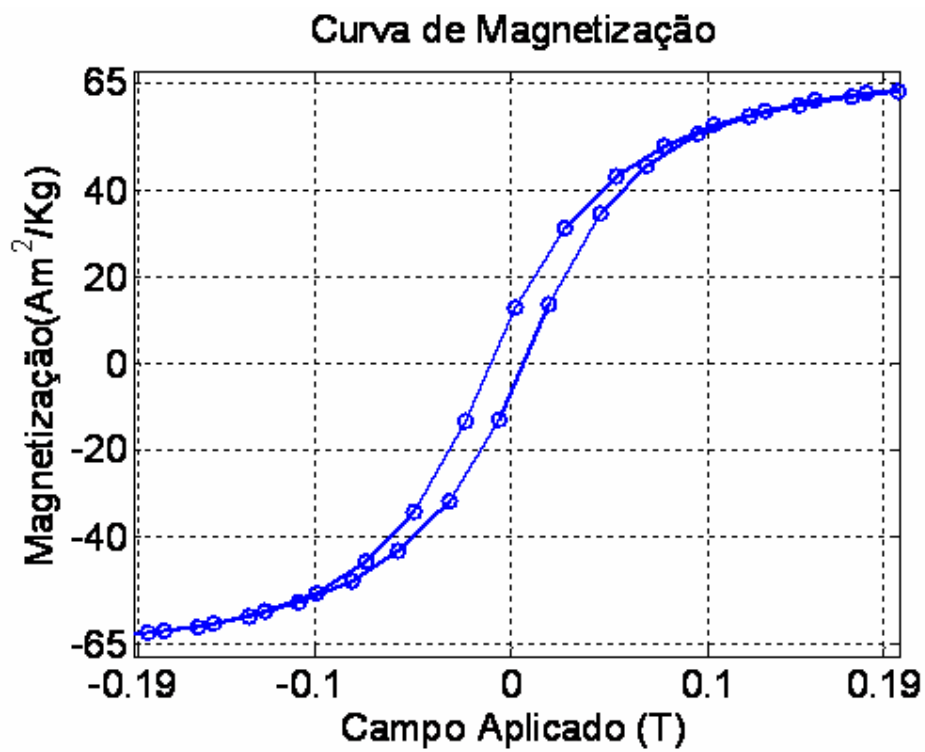


Gráfico 21: Detalhe do gráfico 20.

5.1.7.

Aço Duplex.

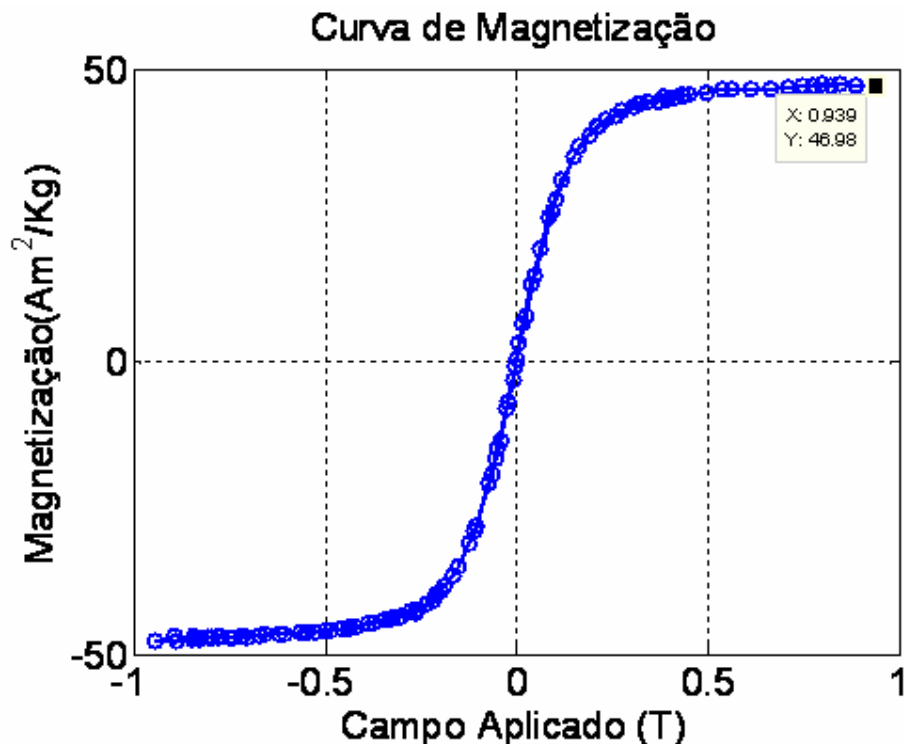


Gráfico 22: Curva de magnetização de uma amostra de Duplex obtida no magnetômetro Hall.

Os aços duplex apresentam como principal característica a matriz onde estão presentes fases de ferrita e austenita, geralmente na proporção de 1:1. Os principais elementos de liga presentes são cromo e níquel.

Este aço duplex (UNS S31803) pode substituir as superligas de níquel em muitas aplicações, com menor custo. Como na indústria *offshore* os aços duplex são utilizados na produção e no processamento e transporte de óleo e gás, na fabricação de umbilicais submarinos, em componentes submersos sem proteção catódica, entre outros. Esses aços também têm sido usados com sucesso na indústria de refino de petróleo em tubos, chapas, vasos de pressão e trocadores de calor, em meios corrosivos, contendo H₂S e água com cloreto [35, 36].

A magnetização de saturação é aproximadamente 47 Am²/kg, para campo magnético acima de 0,7 T, tomando como critério de análise desta saturação uma variação de 1% da magnetização para variações de 50 mT do campo magnético aplicado. Uma magnetização remanente aproximada de 0,51 Am²/kg

e uma coercividade aproximada de 1,5 mT. O campo máximo aplicado foi de 0,94 T.

5.1.8.

Partículas de Terfenol-D

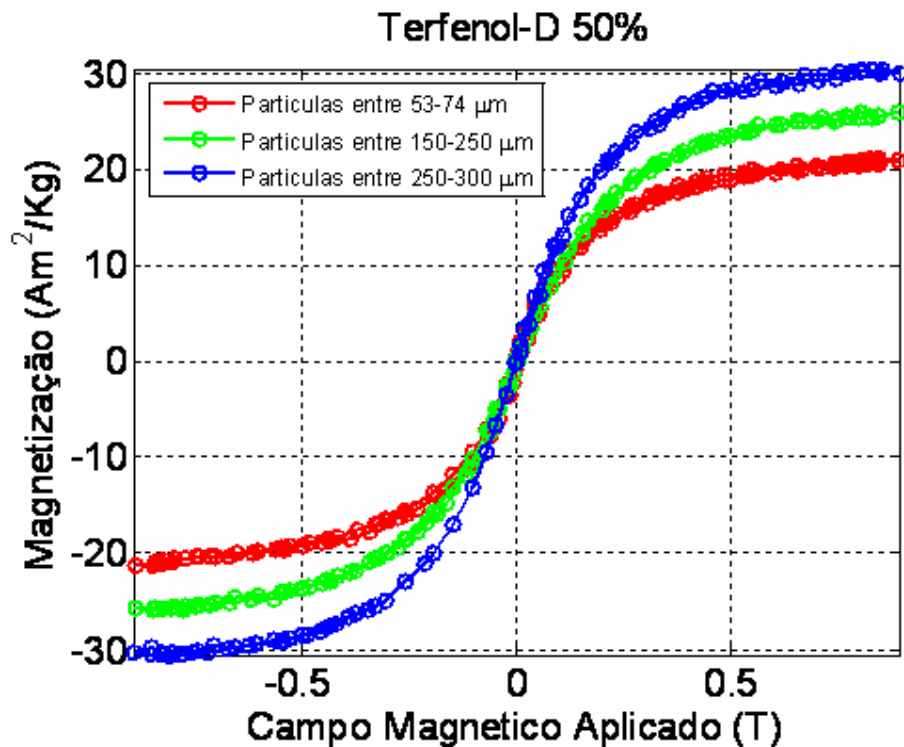


Gráfico 23: Curva de magnetização de uma amostra de Terfenol-D 50% obtida no magnetômetro Hall.

Terfenol-D é uma liga metálica com a composição $Tb_{0,3}Dy_{0,7}Fe_2$, desenvolvida na década de 1950 em um laboratório da Marinha americana. A liga apresenta uma magnetostricção gigante. Possui aplicações em sensores, atuadores e transdutores de ultrassom [37].

As mostras foram preparadas no Laboratório de Sensores à Fibra Óptica do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio, todas as amostras possuem 50% da concentração total de Terfenol-D, sendo que os tamanhos das partículas são diferentes. A matriz utilizada foi o BioSeal, resina utilizada em restaurações dentárias. O estudo objetiva avaliar a relação entre tamanho das partículas, magnetização e magnetostricção da amostra.

5.2.

Recobrimento de Partículas de Ferrita de Cobalto

Ensaio imunológico consiste na medição da reação antígeno-anticorpo através de um marcador ligado ao anticorpo que gera sinais observados externamente. Recentemente, têm sido utilizados marcadores que contêm um núcleo de nanopartículas magnéticas, para facilitar o seu transporte e manipulação. Utilizando-se um sensor de campo magnético sensível, a detecção de alvos como microorganismos e células patogênicas (bactérias, vírus, células cancerosas, etc.) ligados aos marcadores, poderá ser realizada através da detecção do campo magnético gerado pelo núcleo do marcador (Figura 46).

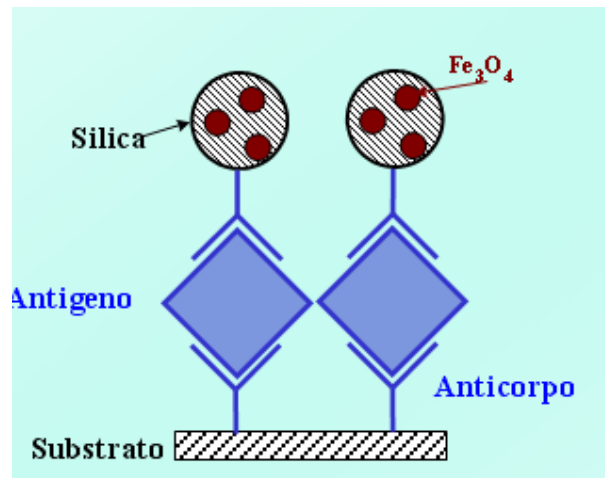


Figura 46: As partículas magnéticas ficam no substrato e são detectadas pelo sensor de campo magnético [38].

Quando existir a ligação antígeno-anticorpo as partículas magnéticas ficam no substrato e são detectadas pelo sensor de campo magnético. Desta forma podemos analisar, por exemplo, a quantidade de vírus que está presente num indivíduo [38].

Hoje é bastante plausível a utilização de nanopartículas magnéticas para o transporte de fármacos e tratamento de inúmeras doenças. Mas há muitas situações que devem ser resolvidas e otimizadas. Por exemplo, os carreadores magnéticos, que levam drogas terapêuticas, são freqüentemente administrados via intravenosa ou intra-arterial. Portanto, fatores tais como a taxa de fluxo do sangue, a concentração de nanopartículas magnéticas, o tempo de circulação e

a profundidade do tecido terão importância no desenvolvimento dos carreadores magnéticos.

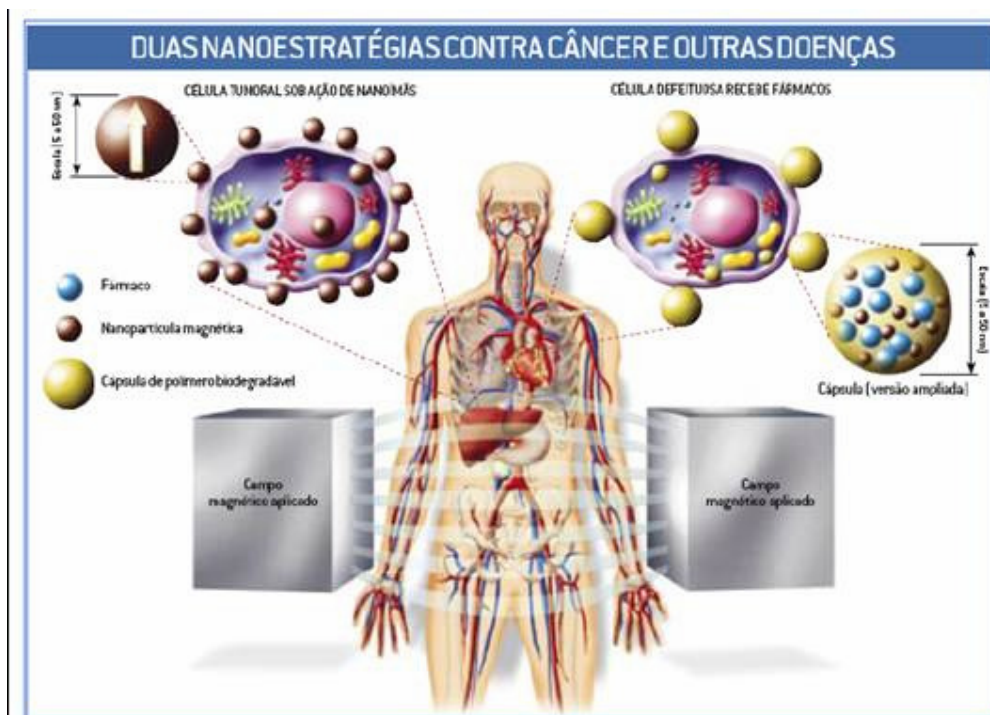


Figura 47: Desenho de duas aplicações terapêuticas de nanopartículas [39].

Na figura 47 observamos duas aplicações terapêuticas possíveis de nanopartículas magnéticas. Nanopartículas magnéticas são carregadas ao longo do corpo utilizando-se um campo magnético. Numa aplicação, as partículas são levadas até as células cancerosas e agitadas por campo magnético alternado. Este processo gera calor e pode destruir as células cancerígenas. Já na outra aplicação, as nanopartículas seriam recobertas com uma cobertura que contém um fármaco e uma capa de um polímero biodegradável [39]. O campo magnético serviria para carregá-las até as células doentes, as quais transportariam o fármaco com menor chance de erro e com menores efeitos colaterais.

Nessa parte do trabalho, estudamos condições adequadas para recobrir nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto utilizando diferentes surfactantes. Escolhemos para caracterização magnética o que apresentou maior capacidade de suspensão das nanopartículas. Utilizamos o magnetômetro Hall para comparar o comportamento magnético das partículas antes e após o recobrimento.

5.2.1.

Ferrita de Cobalto

As substâncias ferrimagnéticas mais importantes são certos óxidos duplos de ferro, chamados de ferritas.

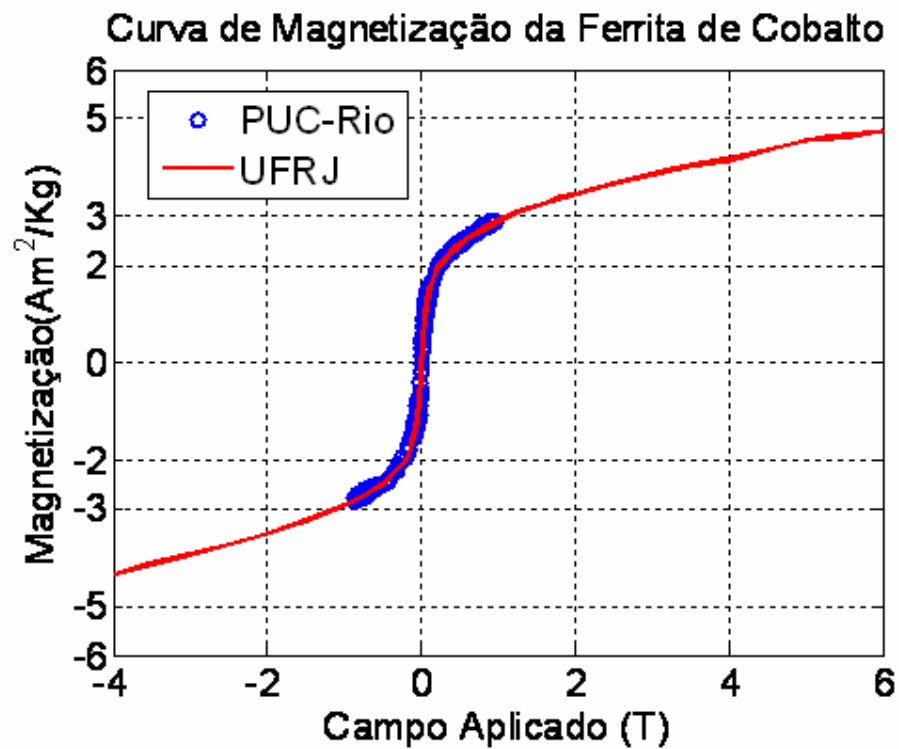


Gráfico 24: Curva de magnetização de uma amostra de ferrita de cobalto comparada com a obtida com o magnetômetro SQUID do Instituto de Física da UFRJ.

Curva de Magnetização da Ferrita de Cobalto

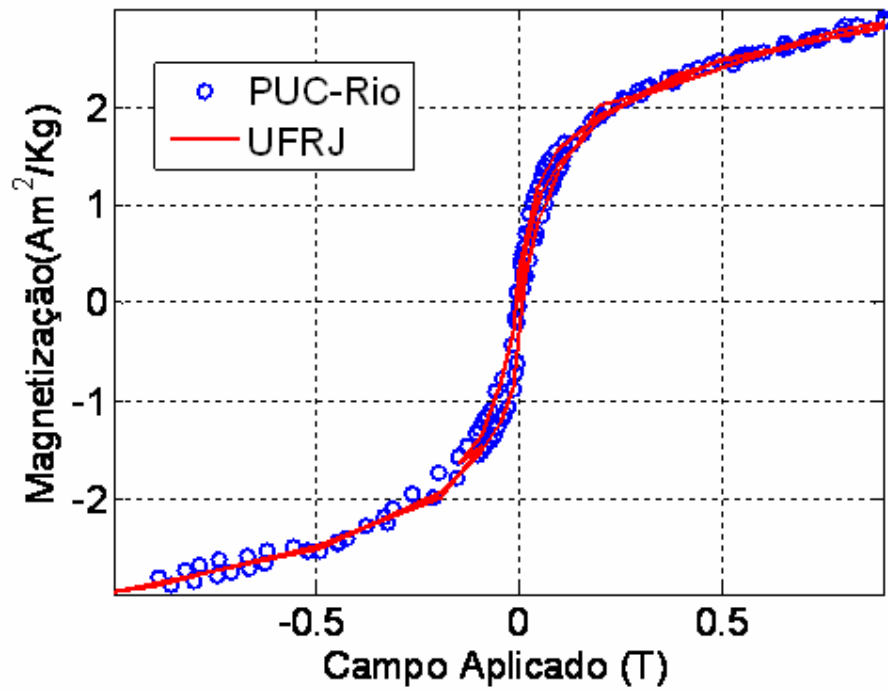


Gráfico 25: Detalhe do gráfico 24.

Curva de Magnetização da Ferrita de Cobalto

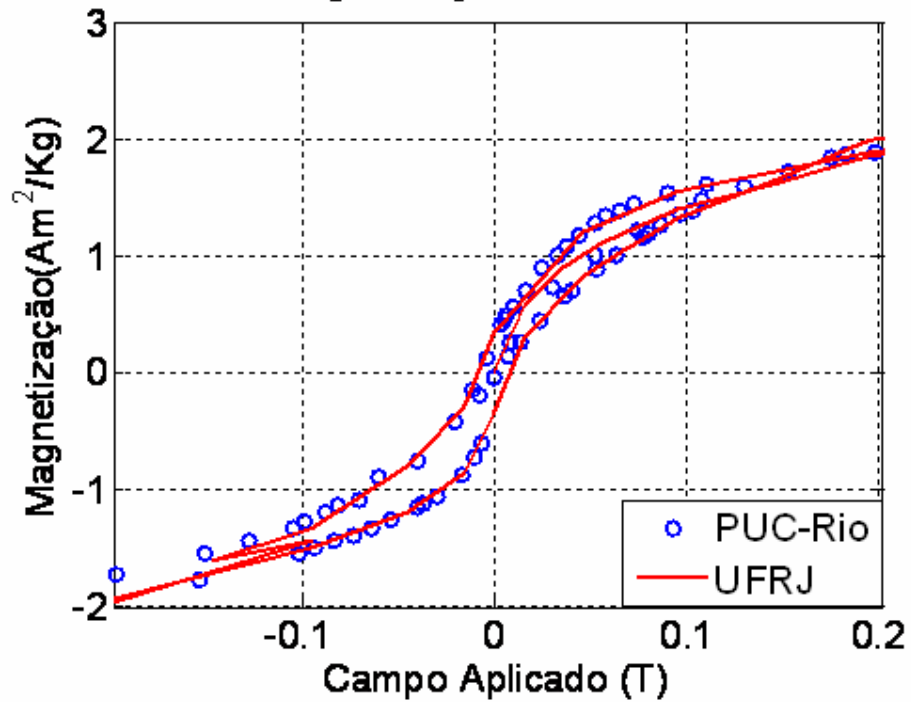


Gráfico 26: Detalhe do gráfico 24.

Utilizamos uma amostra com massa de 15,1 mg. Esta mesma amostra foi medida no magnetômetro SQUID no Instituto de Física da UFRJ. A comparação se encontra nos Gráficos 24, 25 e 26. Comparando as duas curvas de magnetização, obtivemos um erro médio quadrático de 3,7 %, sendo que esta medida foi realizada utilizando um porta-amostra de 3,0 mm de comprimento e 3,0 mm de diâmetro. Este erro está de acordo com o erro previsto no momento magnético para este porta amostra (Gráfico 9). Utilizando os valores de magnetização obtidos (na UFRJ) para campos acima de 5,5 T, traçamos a curva $M \times 1/H$. Extrapolando para $1/H$ igual a zero, obtivemos uma estimativa para a magnetização de saturação da ferrita de cobalto igual a $6 \text{ Am}^2/\text{kg}$.

Analisando a curva de magnetização encontramos uma magnetização remanente muito baixa, aproximadamente $0,29 \text{ Am}^2/\text{kg}$, e uma coercividade aproximada de 5,5 mT. O menor momento magnético detectado na ferrita de cobalto foi de $3,74 \times 10^{-6} \text{ Am}^2$, que foi o menor valor detectado nas medidas realizadas até o momento.

Esta mesma amostra foi levada para análise em um microscópio de força atômica da PUC-Rio. A figura 48 mostra a menor partícula de ferrita de cobalto encontrada.

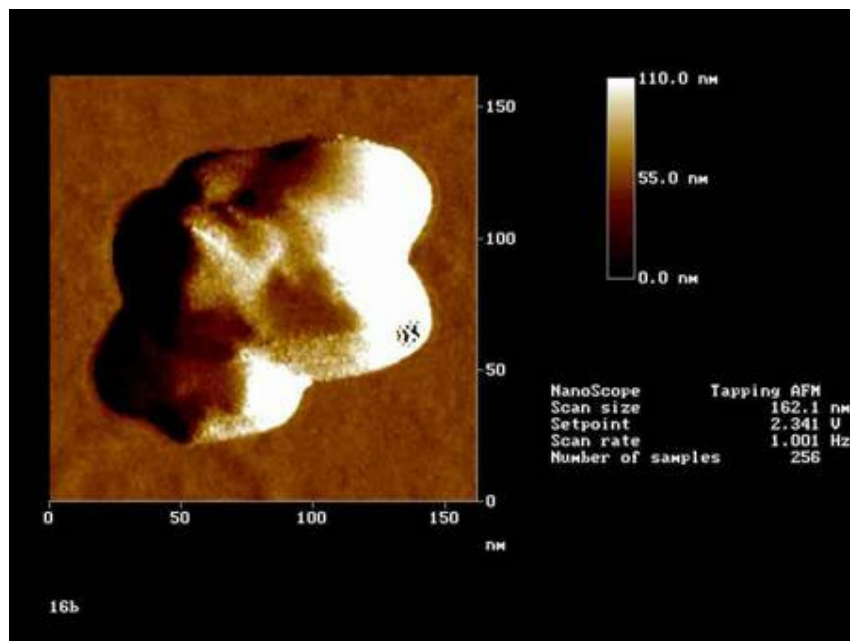


Figura 48: Obtenção das imagens de microscopia de força atômica de um aglomerado de partículas de ferrita de cobalto.

5.2.2.

Recobrimento da Ferrita de Cobalto

O recobrimento das partículas de ferrita de cobalto foi testado utilizando-se vários surfactantes.

Surfactantes são compostos caracterizados pela capacidade de alterar as propriedades superficiais e interfaciais de um líquido. As moléculas de surfactante possuem um caráter dual, devido a duas regiões distintas: uma delas apolar, hidrofóbica, e outra polar ou iônica, que interage fortemente com moléculas de água. Após certa concentração denominada concentração micelar crítica, as moléculas de surfactante numa solução aquosa passam a se agregar sob a forma de micelas (Figura 49) [40]. Os monômeros, segundo o modelo de Stigter [41], se organizariam em forma aproximadamente esférica, onde todas as porções hidrofóbicas do surfactante estariam voltadas para o centro, formando o núcleo, e os grupamentos hidrofílicos na superfície da esfera, formando a interface com a água (ver a figura 50). A superfície da micela é, portanto, uma região de separação entre o meio aquoso e a região apolar hidrofóbica (caudas hidrocarbonadas), que fica no interior.

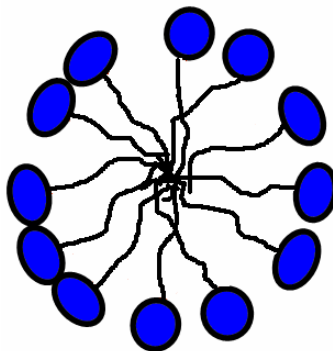


Figura 49: Esquema de uma micela. Cada molécula formadora da micela é representada por uma cabeça polar e uma cauda apolar.

Dependendo da natureza do grupo polar da molécula de surfactante (neutro, aniônico, catiônico ou ainda zwitteriônico), a superfície da micela em meio aquoso pode apresentar uma distribuição de carga elétrica.

A figura 50 ilustra como as moléculas de surfactante (detergente) se organizam em volta de um agregado hidrofóbico para solubilizá-lo. Nesse modelo, todas as porções hidrofóbicas do surfactante estariam voltadas para o

centro onde estaria a partícula hidrofóbica (de gordura, por exemplo), formando o núcleo, enquanto os grupamentos hidrofílicos se localizariam na superfície da esfera, formando a interface com a água e, desta forma, realizando o recobrimento das partículas.

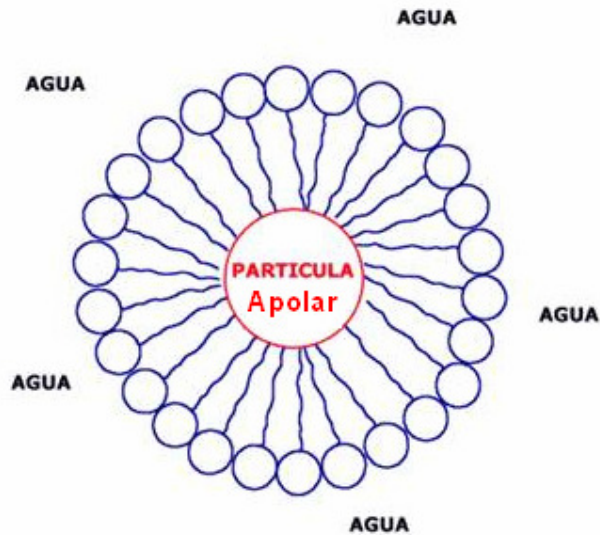
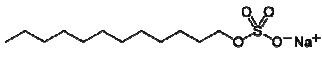
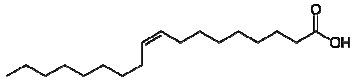

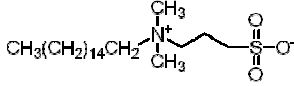
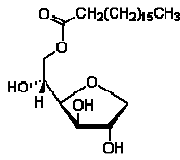
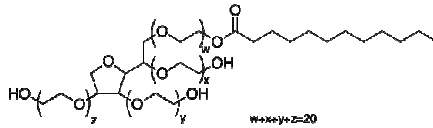
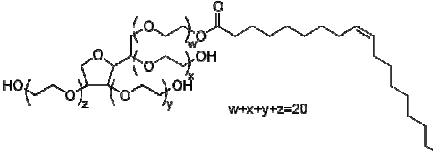


Figura 50: Esquema de solubilização de uma partícula apolar por moléculas de surfactante. Cada molécula de surfactante é representada por uma cabeça polar e uma cauda apolar.

As ferritas, no entanto, não são agregados hidrofóbicos. As partículas de ferrita de cobalto apresentam cargas superficiais e, portanto, são polares. Para testar seu recobrimento foram utilizados diferentes surfactantes, neutros, catiônicos, aniônicos e zwitteriônicos. No quadro 7 são apresentados os dez diferentes surfactantes utilizados.

Quadro 7: Surfactantes utilizados.

Surfactante	Natureza da região polar	
SDS (dodecilsulfato de sódio)	aniônico	
Ácido oléico	aniônico	
CTAB (cetil trimetilamonio brometo)	catiônico	
PEI (polietileno imina)	catiônico	
HPS	zwiteriônico	
C ₁₂ E ₉ (Nonaetilenoglicol monododecil éter)	não-iônico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9\text{OH}$
SPAN (sorbitan éster de ácido graxo)	não-iônico	
Tween 20 (polissorbato 20)	não-iônico	
Tween 80 (polissorbato 80)	não-iônico	
Pluronic F68	não-iônico	$(\text{PEO}_m\text{-PPO}_n\text{-PEO}_m)$

5.2.2.1.

Procedimento Experimental

O primeiro passo era determinar a concentração das soluções estoque de partículas de ferrita de cobalto. Um volume determinado (~500 μ l) era pesado e colocado para secar. Depois de uma semana a água havia evaporado, ficando somente a parte sólida, que era pesada novamente. Então a concentração era calculada. Utilizamos estoques de 12,5 mg/ml e 48 mg/ml.

O segundo passo foi a escolha da solução tampão, solução que mantém os valores de pH constantes, para verificar em que pH a suspensão de partículas precipitava menos. Escolhemos o tampão citrato - fosfato (50 mM) com pH's 4, 6, 7 e 8. Diluímos cada tampão com a água milli-Q meio a meio (concentração final de 25 mM) e colocamos em diferentes tubos de ensaio. Em seguida adicionamos 0,5 ml da primeira solução estoque de partículas (12.5 mg/ml). A fotografia dos tubos de ensaio é apresentada na figura 51, foto superior.



Figura 51: Fotos dos tubos com solução tampão em diferentes valores de pH. Acima, logo após o preparo e abaixo, uma semana depois do preparo. Da esquerda para a direita, pH 4, 6, 7 e 8.

O critério de escolha do tampão foi:

- Menor precipitação.
- Proximidade ao pH neutro, que é o pH da água.

Depois de uma semana observou-se que a precipitação das partículas no tubo de ensaio contendo solução de pH = 4 foi menor (Figura 51, inferior). Observou-se que quanto maior o pH, maior a precipitação. De acordo com os critérios acima, escolhemos o pH= 6 para testar o recobrimento.

O terceiro passo foi a escolha do surfactante. Foram colocados aproximadamente 10 mg dos dez diferentes tipos de surfactantes (Quadro 7) em tubos de ensaios .

No intuito de analisar qual deles produz maior suspensão coloidal de partículas, adicionamos em cada tubo 2,5 ml de tampão (citrato – fosfato, 25 mM) pH 6. A concentração de surfactante ficou sempre acima da concentração estoque de ferrita. Depois adicionamos 0,5 ml da solução estoque (~6 mg de partículas). Depois de uma semana verificamos que os menos precipitados foram: Pluronic F68, SDS, HPS, Tween 80 e Tween 20, nessa ordem (Figura 52).

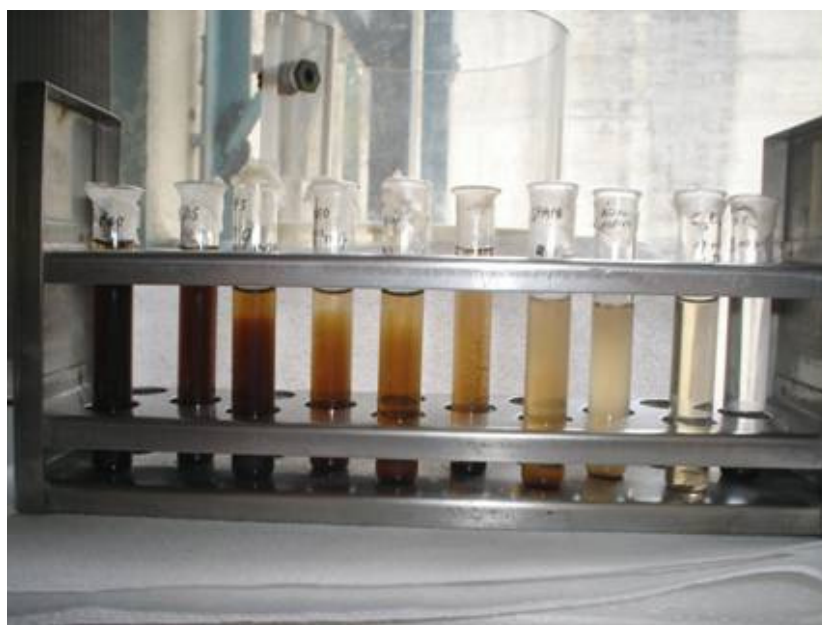


Figura 52: Foto dos tubos de ensaio contendo nanopartículas de ferrita de cobalto (~6 mg) em solução tampão pH 6,0, 25 mM e surfactantes (~10 mg). Em ordem crescente de precipitação, da esquerda para a direita, os surfactantes são: pluronic (n), SDS (-), HPS (+ -), tween 80 (n), tween 20 (n), PEI (+), SPAN (n), ácido oléico (-), C₁₂E₉ (n), CTAB (+). Os símbolos (n), (+) , (-) e (+ -) significam surfactante não-iônico, catiônico, aniônico e zwitteriônico, respectivamente.

É interessante notar que o pluronic, que possui maior peso molecular e duas caudas apolares, produziu melhor suspensão coloidal apesar de neutro. A segunda melhor suspensão foi conseguida com SDS, um surfactante aniônico. Isso se deve, provavelmente, à carga positiva superficial da nanopartícula. O HPS apresentou a terceira melhor suspensão. Apesar de zwitteriônico, esse surfactante apresenta a carga negativa na extremidade, podendo portanto associar-se melhor à carga positiva da nanopartícula.

Confirmando a importância da carga elétrica da cabeça polar para a interação do surfactante com a nanopartícula, observa-se que em presença de CTAB, surfactante catiônico, as partículas ficaram totalmente precipitadas.

As nanopartículas apresentaram graus intermediários de formação coloidal na presença dos outros surfactantes, sugerindo que tanto o tamanho da região apolar quanto a carga da cabeça polar são importantes para a encapsulação. No entanto, estar precipitado não quer dizer necessariamente que a nanopartícula não esteja recoberta, mas sim que a densidade média do surfactante mais partícula é maior que a da água.

De acordo com a figura 52, resolvemos trabalhar com o Pluronic F68 para recobrir as partículas de ferrita de cobalto.

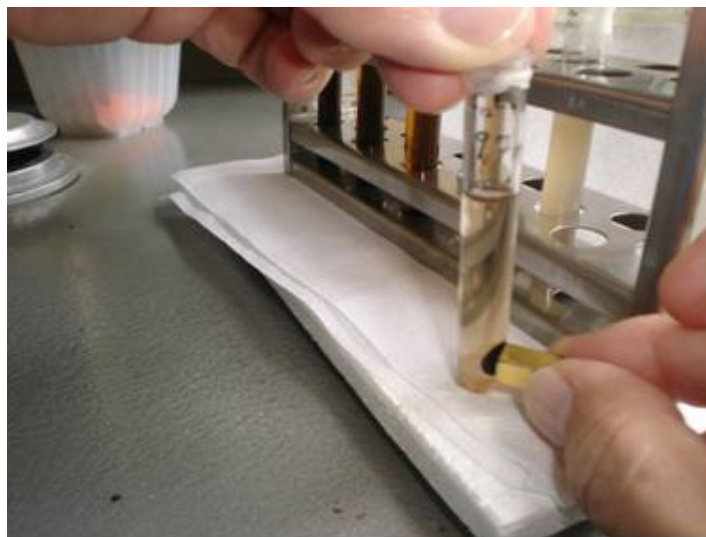


Figura 53: Podemos verificar a resposta da partícula na presença de um campo magnético.

O fato de se escolher a solução com menor precipitação é importante para que as partículas recobertas estejam bem distribuídas, para favorecer o transporte em ensaios imunológicos quando aplicamos um campo magnético (Figura 53).

A estrutura do surfactante Pluronic F68, de acordo com a figura 54, possui uma parte hidrofóbica (PPO) e duas partes hidrofílicas (PEO) [42].

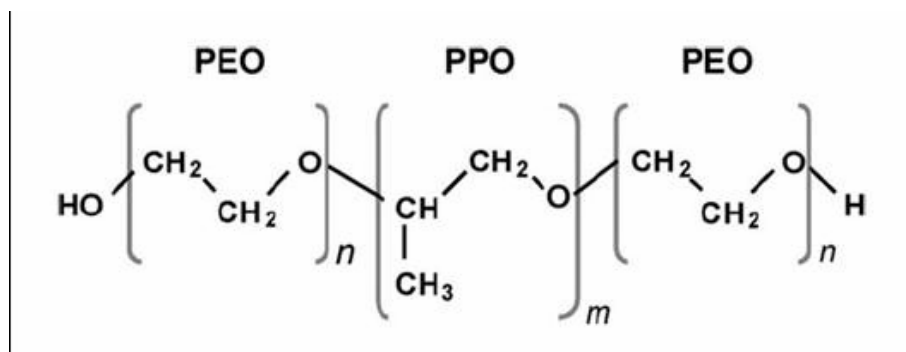


Figura 54: Estrutura química do surfactante F68. Apresenta-se no centro fragmento de polyoxypropylene (PPO) que são hidrofóbicos e ambos os lados cadeias idêntico de polioxietileno (PEO) que são hidrofílicos. Para o Pluronic F68, $n = 75$ PEO e OPP $m = 30$ unidades [42].

Como a superfície da partícula de ferrita de cobalto e a água são polares, o surfactante vai formar uma bicamada em torno da partícula. Foi levada para análise no microscópio de força atômica a mistura de 24 mg de pluronic F68 com 500 mg/ml da solução estoque (24 mg de partícula de ferrita de cobalto).

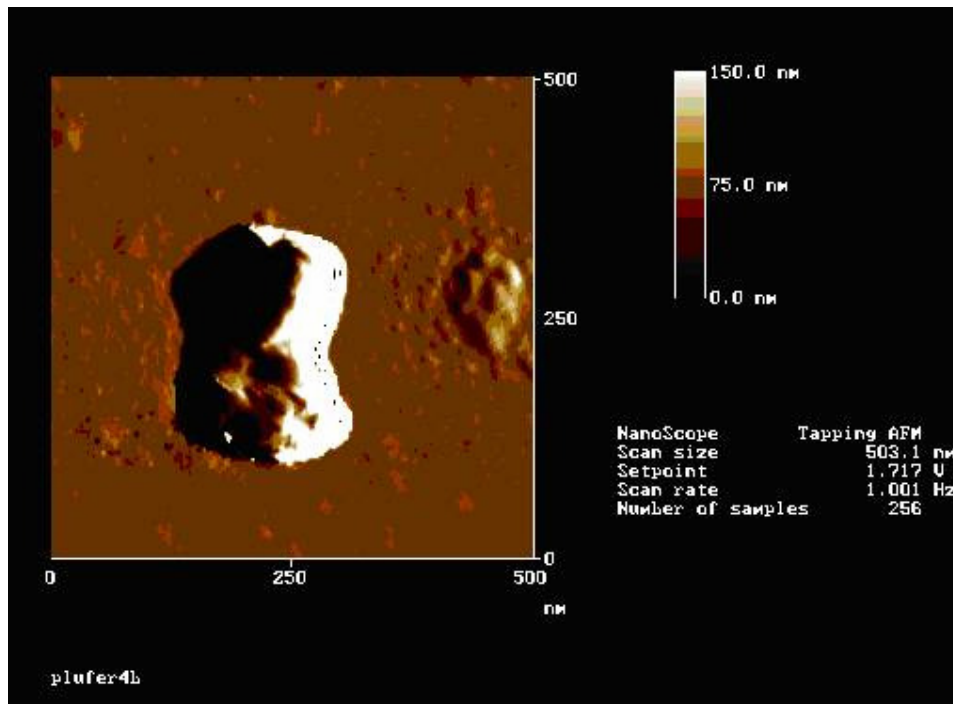


Figura 55: Obtenção das imagens de microscopia de força atômica de um aglomerado de partículas de ferrita de cobalto recoberta com pluronic F 68.

A figura 55 mostra a menor partícula de ferrita de cobalto recoberta encontrada. Tomando como base somente as figuras que foram encontradas isoladas no microscópio de força atômica, figura 48 e figura 55, podemos verificar que tanto a altura como a largura do aglomerado da figura 55 é maior do que o da figura 48, sugerindo o recobrimento. Contudo, não é prudente se basear somente nestas figuras para analisar o recobrimento de partículas magnéticas. É necessário utilizar outras técnicas como, por exemplo, microscopia eletrônica de varredura.

Após o recobrimento a magnetização da amostra de ferrita de cobalto foi medida no magnetômetro Hall (Gráfico 27). Comparando a curva de magnetização da ferrita de cobalto pura com a ferrita de cobalto recoberta (Gráfico 27) constatamos que a magnetização das partículas com recobrimento aumentou. Este aumento da magnetização por um lado é um bom resultado para ensaios imunológicos, pois a resposta do campo magnético seria melhor, mas por outro lado a remanência aumentou de $0,29 \text{ Am}^2/\text{kg}$ para $1.4 \text{ Am}^2/\text{kg}$, o que não é um bom resultado para ensaios imunológicos pois aumenta a chance de ocorrerem aglomerações, ocasionando erros na contagem das partículas.

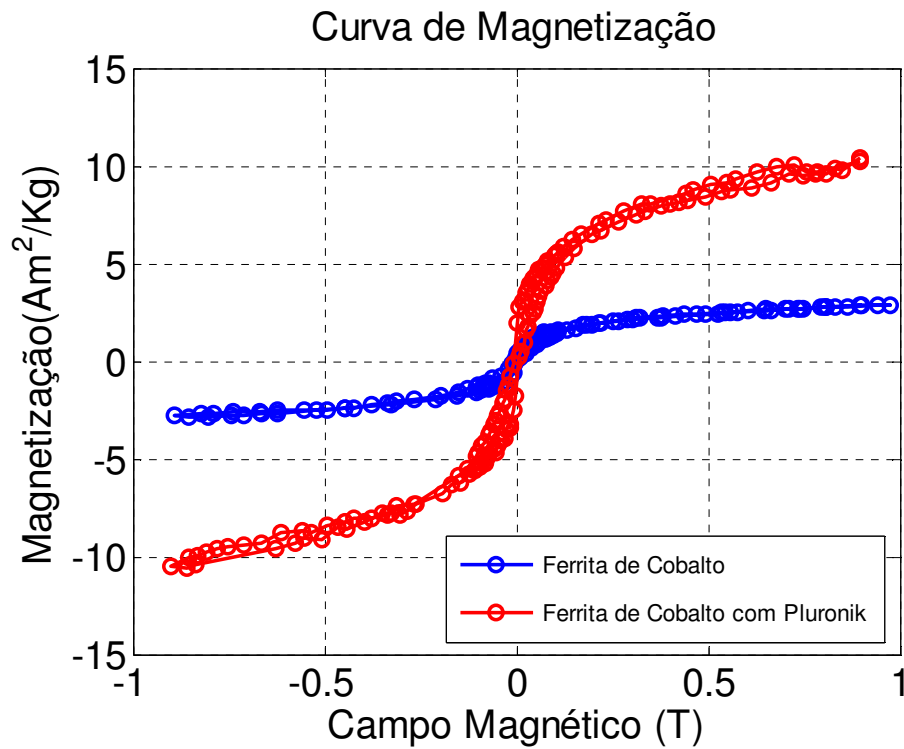


Gráfico 27: Comparando duas curvas de magnetização, ferrita de cobalto e ferrita de cobalto recoberta através do surfactante Pluronic F 68, medidas no magnetômetro Hall.

Este aumento na magnetização da ferrita de cobalto recoberta pode ser devido a alterações das interações entre as partículas causadas por algum processo desconhecido do recobrimento, facilitando o alinhamento dos dipolos magnéticos.