



Jefferson Ferraz Damasceno Félix Araújo

**Construção de um magnetômetro Hall para
caracterização de partículas magnéticas
utilizadas em ensaios imunológicos**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Física do Departamento de Física da
PUC-Rio.

Orientador: Antonio Carlos Oliveira Bruno
Co-Orientadora: Sônia Renaux Wanderley Louro

Rio de Janeiro
Abril de 2009



Jefferson Ferraz Damasceno Félix Araújo

**Construção de um magnetômetro Hall para
caracterização de partículas magnéticas
utilizadas em ensaios imunológicos**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Física da PUC-Rio. Aprovada pela
Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Antonio Carlos Oliveira Bruno
Orientador
Departamento de Física – PUC-Rio

Profa. Sônia Renaux Wanderley Louro
Co-Orientadora
Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Geraldo Roberto Carvalho Cernicchiaro
CBPF

Prof. Daniel Acosta Avalos
CBPF

Prof. José Eugenio Leal
Coordenador Setorial do Centro
Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 14 de abril de 2009.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Jefferson Ferraz Damasceno Félix Araújo

Graduou-se em Bacharelado em Física na UFPI (Universidade Federal do Piauí) em 2006 com ênfase em Caracterização Elétrica, Térmica Mecânica e Ótica de Materiais Poliméricos. Iniciou o mestrado em Física na PUC em 2007 na área de Materiais Magnéticos e Propriedades Magnéticas.

Ficha Catalográfica

Araújo, Jefferson Ferraz Damasceno Félix

Construção de um magnetômetro hall para caracterização de partículas magnéticas utilizadas em ensaios imunológicos / Jefferson Ferraz Damasceno Félix Araújo ; orientador: Antonio Carlos Oliveira Bruno ; co-orientadora: Sônia Renaux Wanderley Louro. – 2009.

110 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Física)– Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

Inclui bibliografia

CDD: 530

A meus pais Domingos Félix e Maria Lúcia,
a minha avó Luisinha e a um
grande amigo Francisco.

Agradecimentos

À Deus pela minha vida e manutenção.

Aos meus PAIS, Prof. Domingos Félix Araújo e Maria Lúcia Ferraz Damasceno de Araújo, pela minha vida, compreensão, amizade e pelo amor e oportunidade de estudo, que deram a mim, amo vocês, aos meus irmãos Domingos Filho e Tersandro pela ajuda nos momentos mais difíceis, a minha avó Luisinha, pelo amor e atenção, a minha amiga Nair Araújo pela enorme dedicação e correção deste trabalho, as minhas cunhadas Karline e Fernanda pela profunda amizade e compreensão.

Em especial ao meu grande amigo Francisco, por me receber aqui no Rio, quando nem mesmo minha própria família pode tornar isto possível.

Aos meus orientadores, professor Dr. Antonio Carlos Oliveira Bruno e professora Dra. Sônia Renaux Wanderley Louro pela valiosa orientação, por acreditarem em mim e por me fazer acreditar também em mim.

Ao amigo Helio Ricardo Carvalho pelas valiosas discussões e ajuda no uso dos programas.

Aos Professores Drs. Paulo Costa Ribeiro, Hiroshi Nunokawa, Geraldo Monteiro Sigaud, Marco Cremona e Celia Anteneodo todos do Departamento de Física da PUC-Rio por contribuições direta ou indiretamente em minha formação.

À professora Dra. Mitiko Yamaura do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares por fornecer a amostra de Ferrita de Cobalto.

Aos profs. Drs. Eduardo de Albuquerque Brocchi e Francisco José Moura do Departamento de Ciência dos Matérias e Metalurgia da PUC-Rio e à Dra. Orfelinda ambos pelo fornecimento de amostras.

Ao Prof. Dr. João Marcos Alcoforado Rebello e a pesquisadora Dra. Maria Cristina ambos do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRJ, pela amostra de Duplex.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Prioli e a Dra. Clara Muniz ambos do Departamento de Física da PUC-Rio, pelas medições no microscópico de força atômica.

Ao estudante de Doutorado do Departamento de Física da UFRJ Ricardo pela utilização do VSM do laboratório de Magnetismo em Materiais.

À estudante de Doutorado do Departamento de Engenharia da PUC-Rio Suly pelas amostras de Terfenol.

Aos Professores Drs. Rubem Luis Sommer do CBPF, Mohammed El Massalami e Miguel Novak do Departamento de Física da UFRJ.

Ao pessoal da oficina mecânica do Departamento de Física da PUC-Rio João Rodrigues, Wellington José Costa e Edson Zanelli pela enorme dedicação.

As secretárias Giza, Majô e Márcia.

Em especial ao grande Julinho.

A todos meus amigos de pós-graduação da PUC e UFRJ em especial [Alexander Arguello (*Hagar*), Carlos Mario, Clara Johanna (*Casada*), Fabio Alex, Teobaldo Ricardo (*Bob*), Thiago Muhlbeier (*Gaúcho*), Rafael e Fernando Cristina].

Ao aluno de pós-graduação do Instituto de Física da USP Washington da Silva Sousa.

O presente trabalho foi realizado com o apoio do conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq.

Resumo

Araújo, Jefferson Ferraz Damasceno Félix; Bruno, Antonio Carlos Oliveira; Louro, Sônia Renaux Wanderley. **Construção de um Magnetômetro Hall para Caracterização de Partículas Magnéticas Utilizadas em Ensaio Imunológicos.** Rio de Janeiro, 2009, 110p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Ensaio imunológico em amostras biológicas são baseados em métodos que quantificam a ligação antígeno-anticorpo através de um marcador ligado ao anticorpo. Recentemente, métodos magnéticos de detecção têm sido aplicados através da utilização de marcadores contendo nanopartículas magnéticas em seu interior. Isto pode levar a um diagnóstico precoce de determinadas patologias como tumores, doenças auto-imunes, etc. Com este objetivo, construímos um magnetômetro para realizar esta caracterização. Utilizamos uma sonda Hall triaxial, um eletroímã alimentado por uma fonte de corrente bipolar e um sistema posicionador de precisão. Todos os componentes do magnetômetro foram controlados utilizando a linguagem LabView®. A interface com o usuário é extremamente versátil e é realizada através de um arquivo texto onde qualquer sequência de campos magnéticos aplicado (de 0,2 mT à 1 T) a serem aplicados à amostra pode ser especificada. A performance do magnetômetro construído foi comparada com a de um magnetômetro comercial SQUID e um erro médio quadrático de 0.43% foi encontrado na magnetização da partículas de níquel para momentos magnéticos na ordem de 10^{-4} Am². Finalmente, como exemplo de aplicação, nanopartículas de ferrita de cobalto com momento magnéticos na ordem de 10^{-5} Am² foram recobertas com vários surfactantes e sua caracterização foi realizada utilizando o magnetômetro construído.

Palavras-chaves

Magnetômetro, sensor Hall, nanopartículas magnéticas, modelo de dipolo magnético, curvas de magnetização.

Abstract

Araújo, Jefferson Ferraz Damasceno Félix; Bruno, Antonio Carlos Oliveira; Louro, Sônia Renaux Wanderley. **Hall Magnetometer Construction for Characterization of Magnetic Particulates Used in Immunoassays**. Rio de Janeiro, 2009, 110p. MSc. Dissertation—Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Immunoassays in biological samples are based on methods that quantify the antigen-antibody link using a magnetic marker attached to the antibody. Recently, magnetic methods of detection have been applied using markers with magnetic nanoparticles in its interior. This can lead to early diagnosis of certain pathology such as tumors, autoimmune diseases etc. With this objective, built a magnetometer to perform this characterization. We use a tri-axial Hall probe, an electromagnet powered by a bipolar current source and a accurate positioner system. All components of the magnetometer were controlled using Lab View language. The interface with the user is extremely versatile and is made through a text file where any sequence of magnetic fields (from 0,2 mT to 1 T) to be applied to the sample can be specified. The performance of the built magnetometer was compared with a commercial SQUID magnetometer and an mean squared error of 0.43% was found in the magnetization of the particles of nickel for magnetic moments in the order of 10^{-4} Am². Finally, as an example of application, nanoparticles of cobalt ferrite with magnetic moments in the order of 10^{-5} Am² were coated with various surfactant and its characterization was performed using the built magnetometer.

Keywords

Magnetometer, Hall sensor, magnetic nanoparticles, model of magnetic dipole, magnetization curves.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	17
1.1. Introdução ao Magnetismo	17
1.2. Unidades e Termos Magnéticos	18
1.3. Tipos de Comportamento Magnético	20
1.4. O Conceito de Domínio	23
1.5. Curva de Histerese Magnética	25
1.6. Superparamagnetismo	26
2. OBJETIVO	28
3. O MAGNETÔMETRO	29
3.1. Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)	30
3.2. Magnetômetro SQUID	32
3.3. Magnetômetro Hall	35
3.4. Construção do Magnetômetro Hall.	36
3.5. Procedimento de Medida	49
4. Modelo Teórico Utilizado	53
4.1. Modelo	53
4.2. Comparando fluxo de um dipolo com fluxo de um cilindro.	61
4.3. Erro do Tamanho da Amostra nos Magnetômetros SQUID e Sensor Hall	65
4.3.1. SQUID	65
4.3.2. Sensor Hall	67
4.4. Processo de Calibração	68
4.4.1. Material Utilizado para Calibração	69
5. Resultados e Discussões	74
5.1. Medidas de magnetização	74
5.1.1. Partículas de Ferro.	74
5.1.2. Partículas de FeNi ₃ .	75

5.1.3.	Partículas de FeNi.	76
5.1.4.	Partículas de Óxido de Ferro.	77
5.1.5.	MagPrep.	78
5.1.6.	Tinta P134.	79
5.1.7.	Aço Duplex.	81
5.1.8.	Partículas de Terfenol-D	82
5.2.	Recobrimento de Partículas de Ferrita de Cobalto	83
5.2.1.	Ferrita de Cobalto	85
5.2.2.	Recobrimento da Ferrita de Cobalto	88
5.2.2.1.	Procedimento Experimental	91
6.	Conclusão	97
7.	Referências	98
8.	Apêndice (Funções em MatLab)	102
8.1.	Programa Principal	102
8.2.	Primeira Função	105
8.3.	Função Utilizada	106
8.4.	Desmagnetização do Material	108

Lista de Figuras

Figura 1: Spin up e Spin down em um alinhamento anti-paralelo, somente Spin up em um alinhamento paralelo.	16
Figura 2: Orientação dos dipolos magnéticos em campo nulo e temperatura ambiente, e curvas de M versus H para as diferentes classes de materiais magnéticos [6].	23
Figura 3: Domínios magnéticos desalinhados.	24
Figura 4: Domínio magnético alinhados.	24
Figura 5: Ilustração da curva de histerese magnética [12].	26
Figura 6: Variação da coercividade intrínseca com o diâmetro das partículas e, as curvas de histerese correspondente [14].	27
Figura 7: Magnetômetro de amostra vibrante [18].	30
Figura 8: Arranjos de bobinas de detecção usadas no Magnetometro de Amostra Vibrantes [19].	31
Figura 9: Anel supercondutor com duas junções Josephson.	32
Figura 10: Esquema de um magnetômetro SQUID [22].	33
Figura 11: Esquema de um gradiômetro.	34
Figura 12: Configuração original do efeito Hall.	35
Figura 13: Magnetômetro de efeito Hall construído.	36
Figura 14: Figura do eletroímã da marca GMW modelo 3470 [25].	39
Figura 15: Banho Térmico Marca HAAKE.	40
Figura 16: Modelo BOP 50-8D.	40
Figura 17: Diagrama de LabVIEW.	41
Figura 18: Diagrama de LabVIEW.	41
Figura 19: Diagrama de LabVIEW.	41
Figura 20: Diagrama de LabVIEW.	42
Figura 21: Gaussímetro de efeito Hall F. W. Bell Modelo-9950.	43
Figura 22: Esquema da sonda utilizada.	44
Figura 23: Diagrama de LabVIEW.	44
Figura 24: Diagrama de LabVIEW.	45
Figura 25: Diagrama de LabVIEW.	45

Figura 26: Diagrama de LabVIEW.	45
Figura 27: Posicionador Zaber modelo T_LA60A [29].	45
Figura 28: Diagrama de LabVIEW.	47
Figura 29: Diagrama de LabVIEW.	48
Figura 30: Diagrama de LabVIEW.	48
Figura 31: Diagrama de LabVIEW.	48
Figura 32: Suporte vista Frontal.	49
Figura 33: Suporte acoplado no eletroímã.	50
Figura 34: Painel de comando do programa.	52
Figura 35: Diagrama dos comandos em LabVIEW do programa.	52
Figura 36: Dipolo localizado na origem a uma distancia r do sensor de raio r' .	53
Figura 37: Vista Frontal do eletroímã onde a amostra esta sendo aqui representado por um dipolo.	56
Figura 38: Exemplo de amostra cilíndrica.	62
Figura 39: Anel de corrente de raio a localizado no centro do sistema de coordenadas.	62
Figura 40: Cilindro de raio R e comprimento L , representando a amostra [32].	63
Figura 41: Representação dos três sensor de efeito Hall dentro da sonda [27].	68
Figura 42: Vareta onde se encontra o porta amostra.	69
Figura 43: DRX das amostras reduzidas (NiO).	70
Figura 44: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de uma amostra de Níquel.	70
Figura 45: Partículas observadas através do MEV da amostra de Ni.	71
Figura 46: As partículas magnéticas ficam no substrato e são detectadas pelo sensor de campo magnético [38].	83
Figura 47: Desenho de duas aplicações terapêuticas de nanopartículas [39].	84
Figura 48: Obtenção das imagens de microscopia de força atômica de um aglomerado de partículas de ferrita de cobalto.	87
Figura 49: Esquema de uma micela. Cada molécula formadora da micela é representada por uma cabeça polar e uma cauda apolar.	88
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.	89

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.	91
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.	92
Figura 53: Podemos verificar a resposta da partícula na presença de um campo magnético.	93
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].	94
Figura 55: Obtenção das imagens de microscopia de força atômica de um aglomerado de partículas de ferrita de cobalto recoberta com pluronic F 68.	95
Figura 56: Painel de controle do programa em LabVIEW.	110
Figura 57: Diagrama dos comandos do programa em LabVIEW.	110

Lista de Gráficos

Gráfico 1: Corrente aplicada pela fonte versus Campo Aplicado, obtido na região utilizada para percursos das amostra	42
Gráfico 2: Gráfico da Posição versus Campo Magnético. obtido na região utilizada para percursos das amostra	43
Gráfico 3: Posição em relação ao ponto de partida do atuador VS o campo induzido pela amostra de Níquel.	50
Gráfico 4: Gráfico do fluxo de dipolo magnético dividido pela área A .	57
Gráfico 5: Comparação entre as duas sub-rotinas, a primeiro é o fluxo calculado foi dividido pela área A que representa a área do sensor, a segunda é calculado utilizando o teorema da reciprocidade.	61
Gráfico 6: Erro dos momentos tomando como base o momento do cilindro nas dimensões do resultado da equação 38.	64
Gráfico 7: Comparação do campo de um dipolo com o campo de um cilindro usando as dimensões para que o erro seja mínimo.	65
Gráfico 8: Porcentagens de erros que o momento sofre a medida que o tamanho da amostra é modificado.	66
Gráfico 9: Porcentagens de erros que o momento sofre a medida que o tamanho da amostra é modificado no magnetômetro Hall.	67
Gráfico 10: Comparação entre os campos de um dipolo e de um cilindro para um porta amostra de 2,6 mm de comprimento e 3 mm de diâmetro.	68
Gráfico 11: Otimização dos dados medidos pelo Magnetômetro Sensor Hall.	71
Gráfico 12: Comparação dos dados do magnetômetro sensor Hall com os do SQUID (CBPF).	72
Gráfico 13: Detalhe do gráfico 12.	73
Gráfico 14: Curva de magnetização de partículas de Fe puro obtida no magnetômetro Hall.	74
Gráfico 15: Curva de magnetização de uma amostra de FeNi_3 obtida com o magnetômetro Hall, comparada com a obtida no magnetômetro VSM.	75

Gráfico 16: Curva de magnetização de uma amostra de FeNi obtida com o magnetômetro Hall, comparando com a obtida no magnetômetro VSM.	76
Gráfico 17: Curva de magnetização de uma amostra de Óxido de Ferro obtida com o magnetômetro Hall, comparada com a obtida no magnetômetro VSM.	77
Gráfico 18: Curva de magnetização de uma amostra de MagPrep obtida no magnetômetro Hall.	78
Gráfico 19: Detalhe do gráfico 18.	79
Gráfico 20: Curva de magnetização de uma amostra P134 obtida no magnetômetro Hall.	80
Gráfico 21: Detalhe do gráfico 20.	80
Gráfico 22: Curva de magnetização de uma amostra de Duplex obtida no magnetômetro Hall.	81
Gráfico 23: Curva de magnetização de uma amostra de Terfenol-D 50% obtida no magnetômetro Hall.	82
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.	85
Gráfico 25: Detalhe do gráfico 24.	86
Gráfico 26: Detalhe do gráfico 24.	86
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.	96
Gráfico 28: Primeira magnetização.	108

Lista de Quadros

Quadro 1: Quantidades e unidades magnéticas [6].	19
Quadro 2: Os principais tipos de comportamentos magnéticos conhecidos [8].	20
Quadro 3: Alguns materiais ferromagnéticos e sua respectiva temperatura de Curie [9].	22
Quadro 4: Especificações do Eletroímã.	38
Quadro 5: Especificações da Fonte.	40
Quadro 6: Especificações do posicionador [29].	46
Quadro 7: Surfactantes utilizados.	90