

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Raquel Dosciatti Bini

**DESENVOLVIMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE
MAGNETITA PARA APLICAÇÕES BIOLÓGICAS:
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,
MICROESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS**

Maringá
2016

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Raquel Dosciatti Bini

**DESENVOLVIMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE
MAGNETITA PARA APLICAÇÕES BIOLÓGICAS:
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,
MICROESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS**

Dissertação de mestrado apresentada à
Universidade Estadual de Maringá, como os
requisitos para a obtenção do título de mestre em
Física.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica

Maringá
2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

B613d Bini, Raquel Dosciatti
Desenvolvimento de nanopartículas de magnetita para aplicações biológicas: propriedades estruturais, microestruturais e magnéticas / Raquel Dosciatti Bini. -- Maringá, 2016.
72 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2016.

1. Nanopartículas magnéticas. 2. Superparamagnetismo. 3. Magnetita. 4. Biomedicina. I. Cótica, Luiz Fernando, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 21.ed.530.41

ECSL

Agradecimentos

Aos meus Pais, por todo o amor, carinho e dedicação ao longo do meu crescimento pessoal e profissional. São meus maiores incentivadores que, apesar das dificuldades, priorizaram a minha educação e não permitiram que desistisse de meus sonhos.

Ao Prof. Dr Luiz Fernando Cótica que me deu a oportunidade de desenvolver esse projeto de mestrado sob sua orientação. Agradeço a atenção, incentivo e as inúmeras discussões sem as quais a realização desse trabalho não seria possível.

Ao meu noivo Marcelo Sandrini, por todo amor, carinho e apoio, principalmente nesta etapa da minha jornada.

Aos meu irmão Rafael, que além de um grande exemplo para mim, compartilhou seus conhecimentos sobre a área da nanotecnologia, colaborando significativamente para minha pesquisa.

Aos colegas do Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM), Paula, Denise, Jaciele, Ludmilla, Daniel, Igor, Guilherme, Eduardo, Odair, Gabriel, Rafael, Anuar, pela ajuda, divertidas conversas e cafezinhos.

Aos meus grandes amigos Diego, Begerson, Flávia, Vitor, Rafaela e Robson pela amizade de sempre.

À Mônica, por toda a ajuda e dedicação.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho de mestrado.

À CAPES pela bolsa concedida.

Resumo

A busca por novas tecnologias tem estimulado o desenvolvimento de novos materiais, cujas propriedades podem ser ajustadas para propósitos específicos. As nanopartículas magnéticas de óxidos de ferro, que apresentam comportamento superparamagnético, possuem enorme potencial em aplicações tecnológicas e biomédicas. Neste trabalho, nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) foram sintetizadas por duas rotas químicas diferentes, a polimerização utilizando o polivinil álcool (PVA) e a coprecipitação na ausência ou presença de ácido oleico como protetor de superfície. As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e magnetometria de amostra vibrante (VSM). Os difratogramas apresentaram os picos característicos da fase magnetita referentes aos planos cristalográficos (111), (220), (311), (400), (422), (511) e (440). Os espectros de FTIR indicaram ausência das bandas de vibração em 975, 1030, 1080 e 2940-2870 cm^{-1} que caracteriza a molécula de PVA, bem como nas amostras via coprecipitação, a presença de ácido oleico foi confirmada pelas bandas 2923, 2852, 1685 e 1519 cm^{-1} . As medidas de magnetização mostraram comportamento superparamagnético para as amostras de nanopartículas de magnetita sintetizadas pelos dois métodos. Foram medidos 21,4 e 55,3 emu/g para a magnetização de saturação das amostras preparadas pela técnica do PVA e coprecipitação, respectivamente. Esse fato mostra uma dependência das propriedades magnéticas das nanopartículas de magnetita com os métodos de síntese escolhidos. As imagens de microscopia eletrônica mostram também que o ácido oleico promoveu a estabilidade das nanopartículas quando suspensas em hexano com uma redução significativa dos aglomerados e uma melhor distribuição das partículas.

Palavras chave: Nanopartículas magnéticas. Superparamagnetismo. Magnetita. Biomedicina.

Abstract

The search for new technologies has stimulated the development of new materials whose properties can be adjusted for specific purposes. The magnetic nanoparticles of iron oxides which exhibit superparamagnetic behavior, have enormous potential for technological and biomedical applications. In this study, magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) were synthesized by two different chemical routes, polymer PVA assisted synthesis and coprecipitation in the presence or absence of oleic acid as a surface protector. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), transmission electron microscopy (TEM) and vibrating sample magnetometry (VSM). The XRD patterns showed characteristic peaks of magnetite phase related to the crystallographic planes (111), (220), (311), (400), (422), (511) and (440). The FTIR spectra indicated the absence of vibration bands at 975, 1030, 1080 and 2940 to 2870 cm^{-1} that characterizes PVA molecule, as well as the samples through coprecipitation, the presence of oleic acid was confirmed by bands 2923, 2852, 1685 and 1519 cm^{-1} . The magnetization measurements showed superparamagnetic behavior for magnetite nanoparticles samples synthesized by the two different methods. The measured values for saturation magnetization were 21.4 and 55.3 emu/g for samples prepared using the polymer PVA assisted synthesis and coprecipitation, respectively. This fact shows a dependence of the magnetic properties of magnetite nanoparticles with the chosen methods of synthesis. The electron microscopic images also show that oleic acid promoted the stability of the nanoparticles when suspended in hexane with a significant reduction of the agglomerated and better distribution of the particles.

Keywords: Magnetic nanoparticles. Superparamagnetism. Magnetite. Biomedicine.

Lista de Ilustrações

FIGURA 1: DESENHO ILUSTRATIVO MOSTRANDO AS DIVERSAS ÁREAS DA CIÊNCIA QUE SE RELACIONAM DANDO ORIGEM A NANOTECNOLOGIA ⁽⁴⁾ .	16
FIGURA 2: DEMONSTRAÇÃO DO MOMENTO MAGNÉTICO QUE ESTÁ ASSOCIADO (A) ELÉTRON AO REDOR DA ÓRBITA E (B) ELÉTRON AO REDOR DO SEU PRÓPRIO EIXO ⁽⁹⁾ .	18
FIGURA 3: ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA (A) DOS DOMÍNIOS EM UMA MATERIAL FERROMAGNÉTICO OU FERRIMAGNÉTICO. AS SETAS REPRESENTAM OS MOMENTOS MAGNÉTICOS ATÔMICOS. (B) A VARIAÇÃO GRADUAL DOS MOMENTOS MAGNÉTICOS AO LONGO DA PAREDE DE DOMÍNIO ⁽⁹⁾ .	20
FIGURA 4: COMPORTAMENTO DE M EM FUNÇÃO DE H PARA UMA MATERIAL FERROMAGNÉTICO OU FERRIMAGNÉTICO. EM (A) ESTÃO REPRESENTADAS AS CONFIGURAÇÕES DOS DOMÍNIOS DURANTE VÁRIOS ESTÁGIOS DA MAGNETIZAÇÃO E EM (B) ESTÁ REPRESENTADO O CICLO DE HISTERESE COMPLETA ⁽⁹⁾ .	22
FIGURA 5: ILUSTRAÇÃO DO CONCEITO DE SUPERPARAMAGNETISMO, ONDE OS CÍRCULOS DESCREVEM TRÊS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS E AS SETAS REPRESENTAM A DIREÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO LÍQUIDA DAS PARTÍCULAS. NO CASO (A), $\tau m \ll \tau$. AS PARTÍCULAS ESTÃO NO REGIME DE BLOQUEIO E O MOMENTO LÍQUIDO É QUASE-ESTÁTICO. NO CASO (B), $\tau m \gg \tau$. AS PARTÍCULAS ESTÃO NO REGIME SPM E A REVERSÃO DO MOMENTO OCORRE DE MANEIRA MUITO RÁPIDA ⁽⁷⁾ .	25
FIGURA 6: VARIAÇÃO DA COERCIVIDADE EM FUNÇÃO DO TAMANHO DA PARTÍCULA ⁽¹⁰⁾⁽¹³⁾ .	27
FIGURA 7: (A) DEFINIÇÃO DO SISTEMA DE EIXOS PARA UMA NANOPARTÍCULA E (B) DEPENDÊNCIA ANGULAR DA BARREIRA DE ENERGIA PARA UM CAMPO APLICADO IGUAL A ZERO (LINHA CONTÍNUA) E PARA UM VALOR DE CAMPO MENOR QUE H_c (LINHA TRACEJADA) ⁽⁶⁾ .	28
FIGURA 8: CÉLULA UNITÁRIA DA ESTRUTURA CRISTALINA DO TIPO ESPINÉLIO.	30
FIGURA 9: ILUSTRAÇÃO MOSTRANDO AS CONFIGURAÇÃO DOS ÍONS Fe^{2+} , Fe^{3+} NA MAGNETITA ⁽⁹⁾ .	31
FIGURA 10: ILUSTRAÇÃO DE UM PROCESSO DE SELAGEM ⁽¹⁹⁾ .	32
FIGURA 11: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA SEPARAÇÃO MAGNÉTICA ASSISTIDA. NESTE CASO PARTICULAR, UMA NANOESFERA, A QUAL POSSUE UM ANTICORPO ANCORADO, É DISPERSA EM UM LÍQUIDO QUE CONTÉM O ANTÍGENO (SUBSTÂNCIA ANALISADA) ⁽²⁾ .	33
FIGURA 12: ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA NANOPARTÍCULA MAGNÉTICA FUNCIONALIZADA. O DESENHO MOSTRA UMA ESTRUTURA DO TIPO NÚCLEO/CASCA COM RECOBRIMENTO DE SÍLICA, SiO_2 , E GRUPOS FUNCIONAIS ANEXADOS NA CASCA ⁽⁷⁾ .	34
FIGURA 13: ILUSTRAÇÃO DOS MECANISMOS DE RELAXAÇÃO QUE LEVAM AO AQUECIMENTO EM UM CAMPO ALTERNADO (H). (A) MECANISMO DE NÉEL E (B) MECANISMO DE BROWN ⁽²²⁾ .	37
FIGURA 14: ILUSTRAÇÃO DOS CONCEITOS DOS MÉTODOS <i>TOP-DOWN</i> E <i>BOTTOM-UP</i> .	37
FIGURA 15: ESTRUTURA DO PVA, SENDO N A FRAÇÃO DOS GRUPOS HIDROXILAS E M DOS GRUPOS ACETATO.	39
FIGURA 16: MODELO DE LAMER E DINEGAR QUE DESCREVE O PROCESSO DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO NUCLEAR PARA A FORMAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS ⁽²³⁾ .	41
FIGURA 17: ESQUEMA ILUSTRATIVO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM UM CRISTAL. ADAPTADO DA REFERÊNCIA ⁽³¹⁾ .	42
FIGURA 18: DIAGRAMA ILUSTRATIVO DE UM DIFRATÔMETRO DE RAIOS X ⁽³³⁾ .	43
FIGURA 19: ILUSTRAÇÃO DOS SINAIS GERADOS QUANDO UM FEIXE DE ELÉTRONS DE ALTA ENERGIA INTERAGE COM UMA AMOSTRA FINA ⁽³⁴⁾ .	43
FIGURA 20: ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM MET ⁽³⁴⁾ .	44
FIGURA 21: ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA INTERFERÔMETRO DE MICHELSON E OS DEMAIS COMPONENTES DO ESPECTROFOTÔMETRO, ADAPTADO DA REFERÊNCIA ⁽³⁷⁾ .	46
FIGURA 22: INTERFEROGRAMA OBTIDO DE UMA FONTE DE RADIAÇÃO POLICROMÁTICA ⁽³⁷⁾ .	47
FIGURA 23: ESQUEMA ILUSTRATIVO DE UM MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE ⁽³⁸⁾ .	48
FIGURA 24: FLUXOGRAMA DA SÍNTESE DE MAGNETITA UTILIZANDO A TÉCNICA DO PVA.	50
FIGURA 25: FLUXOGRAMA DA SÍNTESE DA MAGNETITA POR COPRECIPITAÇÃO.	51

FIGURA 26: FOTOGRAFIAS DA AMOSTRA M_AO EM HEXANO SOB (A) AUSÊNCIA DE CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO E (B) PRESENÇA DE CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO.	52
FIGURA 28: DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS VIA TÉCNICA DO PVA. (A) M450, (B) M500, (C) M550 E (D) M600.	55
FIGURA 29: DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS (A) M650 E (B) M700, SINTETIZADAS VIA TÉCNICA DO PVA.	56
FIGURA 30: DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA M_COP, SINTETIZADA PELO MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO.	56
FIGURA 31: ESPECTRO DE ABSORÇÃO NO REGIÃO DO INFRAVERMELHO DA AMOSTRAS: (A) FILME Fe^{3+}/PVA , (B) M450, (C) M500, (D) M550 E (E) M600.	58
FIGURA 32: ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS (A) M_COP, (B) M_AO E (C) ÁCIDO OLÉICO.	59
FIGURA 33: ESQUEMA DA FORMAÇÃO DA LIGAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO COM A SUPERFÍCIE DA NANOPARTÍCULA MAGNÉTICA (NPM).	60
FIGURA 34: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DAS AMOSTRAS DE MAGNETITA (A) M450, (B) M500, (C) M550 E (D) M600 SINTETIZADAS PELA TÉCNICA DO PVA.	61
FIGURA 35: HISTOGRAMAS DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA OBTIDOS PARA CADA AMOSTRA SINTETIZADA PELA TÉCNICA DO PVA.	62
FIGURA 36: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DAS AMOSTRAS DE MAGNETITA (A) M_COP E (B) M_AO SINTETIZADAS PELA ROTA DE COPRECIPITAÇÃO.	63
FIGURA 37: HISTOGRAMAS DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA OBTIDOS PARA CADA AMOSTRA SINTETIZADA PELA ROTA DE COPRECIPITAÇÃO.	64
FIGURA 38: CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO VS CAMPO MAGNÉTICO APLICADO (H): (A) M450, (B) M500, (C) M550 E (D) M600). AS IMAGENS INSERIDAS AO LADO DIREITO CORRESPONDEM A MAGNETIZAÇÃO NUMA ESCALA DE BAIXO CAMPO MAGNÉTICO PARA CADA AMOSTRA.	64
FIGURA 39: VALORES DA MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO M_s , CAMPO COERCIVO H_c E MAGNETIZAÇÃO DE REMANÊNCIA M_r EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SÍNTESE VIA TÉCNICA DO PVA.	65
FIGURA 40: CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO VS CAMPO MAGNÉTICO APLICADO (H): (A) M_COP E (B) M_AO. AS IMAGENS INSERIDAS AO LADO DIREITO CORRESPONDEM A MAGNETIZAÇÃO NUMA ESCALA DE BAIXO CAMPO MAGNÉTICO PARA CADA AMOSTRA.	66

Lista de Tabelas

TABELA 1: OXI-HIDRÓXIDOS E ÓXIDOS DE FERRO ⁽¹⁶⁾	29
TABELA 2: VALOR ESTIMADO DO CRISTALITO VIA EQUAÇÃO DE SCHERRER	57

Lista de Abreviaturas e Siglas

M450 - amostra sintetizada pela técnica do PVA a 450 °C

M500 - amostra sintetizada pela técnica do PVA a 500 °C

M550 - amostra sintetizada pela técnica do PVA a 550 °C

M600 - amostra sintetizada pela técnica do PVA a 600 °C

M_COP - amostra sintetizada por coprecipitação

M_AO - amostra sintetizada por coprecipitação com ácido oleico

NPM - nanopartículas magnéticas

SPM - superparamagnético

PVA - álcool polivinílico

FF - ferrofluido

FM - ferromagnético

Sumário

I. INTRODUÇÃO	13
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
II.1. Nanotecnologia.....	15
II.1.1. Nanopartículas magnéticas.....	16
II.2. Comportamento magnético nos materiais	17
II.2.1. Formulação clássica do paramagnetismo: determinação da equação de Langevin	22
II.2.2. Superparamagnetismo.....	24
II.3. Óxidos de Ferro.....	29
II.3.1. Magnetita	30
II.4. Aplicações das nanopartículas magnéticas.....	31
II.4.1. Ferrofluidos como selantes magnéticos	31
II.4.2. Separação magnética	32
II.4.3. Liberação controlada de fármacos.....	33
II.4.4. Tratamento por Hipertermia.....	34
II.5. Métodos de síntese de nanopartículas.....	37
II.5.1. Técnica do álcool polivinílico (PVA).....	38
II.5.2. Coprecipitação	40
II.6. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	41
II.6.1. Difractometria de raios X (DRX).....	41
II.6.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	43
II.6.3. Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	44
II.6.4. Magnetometria de amostra vibrante (VSM)	47
III. Objetivos.....	49
IV. PARTE EXPERIMENTAL.....	50
IV.1. Síntese das nanopartículas	50
IV.1.1. Técnica do PVA.....	50
IV.1.2. Método de coprecipitação.....	51
IV.5. Caracterização das amostras.....	52
IV.5.1. Difractometria de raios X (DRX)	52
IV.5.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	52

IV.5.3. Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	53
IV.5.4. Magnetometria de amostra vibrante (VSM)	53
V. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
V.1. Método dos precursores poliméricos	54
V.2. Coprecipitação	54
IV.3. Difractometria de raios X.....	55
IV.4. Espectroscopia no Infravermelho	57
IV.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	60
IV.6. Magnetometria de Amostra Vibrante.....	64
VI. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	67
VI.1. Conclusões.....	67
VI.2. Perspectivas.....	68
APÊNDICE A.....	69
A.1. ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS	69
A.2. TRABALHOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS	69
Bibliografia	70

I. INTRODUÇÃO

A busca pelo desenvolvimento de novas tecnologias, fez com que a síntese de materiais em escala nanométrica experimentasse um crescimento acelerado nas últimas décadas. Esse interesse é devido algumas propriedades dos materiais serem fortemente dependentes das dimensões dos mesmos. Embora, nanopartículas de uma variedade de materiais estejam sendo estudadas, a classe de nanopartículas magnéticas (NPM) têm despertado interesse estratégico, pois a compreensão dos fenômenos magnéticos que ocorrem nessa escala, juntamente com as propriedades mesoscópicas, mecânicas e térmicas apresentadas por esses materiais oferecem um enorme potencial para diversas aplicações tais como, processos catalíticos, ferrofluidos, armazenamento de dados, biomedicina e biotecnologia, ressonância magnética e descontaminação ambiental ⁽¹⁾.

Devido aos efeitos quânticos de tamanho e grande área superficial, as NPM possuem algumas de suas propriedades magnéticas alteradas, exibindo fenômenos de tunelamento quântico de magnetização e comportamento superparamagnético (SPM). Esse comportamento é observado quando as partículas dos materiais se encontram abaixo de um volume crítico, no qual são consideradas como um monodomínio magnético. Devido a isso, quando um campo magnético é aplicado, os momentos magnéticos se alinham completamente na direção do campo e não apresentam o fenômeno de histerese magnética, ou seja, ambos os valores de remanência (magnetização residual) e coercividade (campo necessário para trazer a magnetização a zero) são nulos ⁽¹⁾.

Atualmente, um grande destaque tem se dado a NPM aplicadas na biomedicina, dentre as quais, as NPM de óxidos de ferro nas fases magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) são as mais estudadas. Esses materiais possuem comportamento SPM a temperatura ambiente, alta reatividade da superfície, baixa taxa de sedimentação e além disso, apresentam baixa toxicidade no corpo humano, características que as tornam vantajosas para aplicações terapêuticas e de diagnóstico médico ⁽²⁾.

Em quase todas as aplicações, o método de preparação das nanopartículas representam um dos desafios mais importantes e irão determinar o tamanho e formato das partículas, a distribuição dos tamanhos, a química da superfície e conseqüentemente, as propriedades magnéticas ⁽²⁾.

Em vista disso, o objetivo principal desse trabalho de mestrado é fazer um estudo criterioso sobre a síntese e caracterização de nanopartículas de magnetita e assim, viabilizar suas aplicações em biomedicina e eletrônica.

Esta dissertação de mestrado está dividida de modo que os conceitos de nanotecnologia, magnetismo nos materiais, tipos de óxido de ferro bem como as sínteses das nanopartículas utilizadas sejam introduzidos no Capítulo II. No Capítulo III estão especificados os objetivos do trabalho. No capítulo IV, são descritos os procedimentos experimentais para a produção das nanopartículas e as técnicas experimentais utilizadas para suas caracterizações. No Capítulo V, são apresentados e discutidos os resultados. A conclusão e as perspectivas futuras são apresentadas no Capítulo VI.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1. Nanotecnologia

A nanotecnologia é a tecnologia que trabalha com estruturas pequenas ou materiais com tamanhos reduzidos (com uma das dimensões menor ou igual a 100 nm). Um nanometro (nm) corresponde a bilionésima parte do metro (10^{-9} m). Isso torna claro que as dimensões envolvidas não são vistas a olho nu. Aspectos menores permitem uma maior funcionalidade em um dado espaço, porém a nanotecnologia não envolve apenas a combinação da miniaturização da escala do micrometro para a nanoescala. Geralmente, materiais nanométricos apresentam propriedades físicas diferentes que seus correspondentes materiais macrométricos. Dessa forma, a nanotecnologia pode ser entendida como a tecnologia de fabricação, design e aplicação de nanoestruturas e nanomateriais, incluindo também, um entendimento fundamental das propriedades físicas e dos fenômenos desses materiais ⁽³⁾.

Embora a nanotecnologia seja nova, o estudo de sistemas biológicos e a engenharia de materiais tais como catálise e dispersão coloidais estão presentes no regime de nanoescala a séculos. Os chineses, por exemplo, a mais de mil anos atrás, usavam nanopartículas de ouro como corantes inorgânicos para introduzir a coloração vermelha em suas porcelanas. Dispersões coloidais de ouro preparadas por Faraday em 1857, ficaram estáveis por quase um século, antes de serem destruídas durante a 2ª Guerra Mundial. Aplicações médicas de colóides de ouro são outro exemplo. O que é realmente novo na nanotecnologia, é a combinação da nossa habilidade de ver e manipular a matéria em nanoescala, além de entender as interações que ocorrem em escala atômica ⁽³⁾.

Aplicações promissoras de nanotecnologia na prática médica têm recebido grande destaque nas últimas décadas. Uma das mais atrativas é a criação de dispositivos em nanoescala para melhorar a terapia e o diagnóstico médico. Esses dispositivos têm o potencial de servir de veículos para a entrega de agentes terapêuticos, detectores ou como agentes preventivos de doenças precoces ⁽³⁾. Outras inúmeras aplicações vem sendo desenvolvidas, Figura 1,

com destaque para as áreas de eletrônica, microscopia, indústria de cosméticos e têxtil, etc.

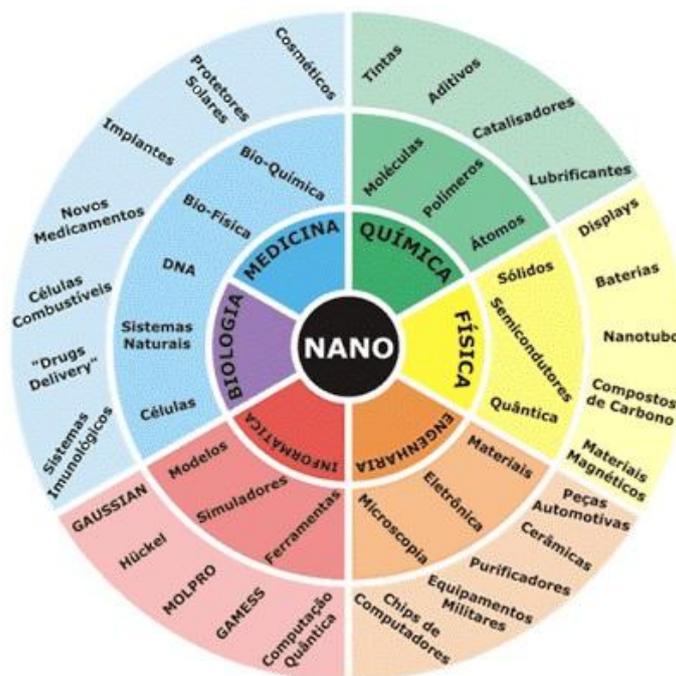


Figura 1: Desenho ilustrativo mostrando as diversas áreas da ciência que se relacionam dando origem a nanotecnologia ⁽⁴⁾.

II.1.1. Nanopartículas magnéticas

Nos últimos 60 anos, muitos esforços foram devotados para a compreensão dos fenômenos físicos que aparecem em sistemas magnéticos de partículas finas. Devido a interação de diferentes campos da ciência foi possível o desenvolvimento de novas técnicas de medida como também, métodos de síntese refinados que permitem o estudo e o preparo de partículas magnéticas em escala nanométrica com alta qualidade. Atualmente, é possível obter essas partículas distribuídas em sólidos, líquidos, chamados de fluídos magnéticos ou ferrofluidos, ou incorporadas em matrizes condutoras/isolantes ⁽⁵⁾.

Uma das principais características dos nanomateriais é o fato de que suas propriedades macroscópicas são afetadas, em grande parte, pelas sua estrutura microscópica, a qual resulta do método de síntese utilizado. Esse fato dá origem a uma variedade de novos fenômenos, dos quais podemos citar: magnetoresistência gigante (MRG) e um extraordinário efeito Hall em sistemas

metálicos; magnetoresistência de tunelamento (MRT) em materiais isolantes; remanecência, coercividade e efeito magnetocalórico aprimorados, o tunelamento quântico da magnetização e o comportamento superparamagnético ⁽⁵⁾. Essas novas propriedades têm um grande impacto tecnológico e podem ser adaptados para propósitos específicos tanto na área acadêmica, como na pesquisa tecnológica ⁽⁶⁾.

Entre as aplicações industriais de nanopartículas magnéticas pode-se citar os ímãs permanentes, microsensores magnéticos, selantes magnéticos em motores, gravação magnética e estocagem de dados. Além disso, têm oferecido atrativas possibilidades na área de biomedicina/biotecnologia como: contraste para ressonância magnética, carreadores de drogas (*Drug Delivery*), tratamento por hipertermia, separação magnética, entre outros ^(2; 7; 8).

II.2. Comportamento magnético nos materiais

O magnetismo está relacionado com o momento angular das partículas elementares, assim a teoria quântica do magnetismo está intimamente conectada com a quantização do momento. Prótons, nêutrons e elétrons possuem um momento angular intrínseco $\frac{1}{2}\hbar$ conhecido como *spin*, onde \hbar é $\frac{h}{2\pi}$, sendo h a constante de Planck ⁽⁹⁾.

O *spin* nuclear cria um momento magnético muito menor que o *spin* eletrônico devido sua maior massa nuclear, dessa forma sua contribuição pode ser negligenciada. Os elétrons são a principal fonte de momento magnético em sólidos e possuem duas fontes distintas de momento angular, uma associada ao movimento orbital ao redor do núcleo, e a outra ao *spin*, Figura 2 ⁽⁹⁾. Um elétron em movimento ao redor do núcleo, pode ser considerado como uma corrente passando por um fio condutor sem nenhuma resistência ⁽¹⁰⁾. O momento magnético associado a cada movimento é um vetor quantidade, normal ao plano da órbita e paralelo ao eixo do *spin*, respectivamente. O momento magnético total do átomo é, então, o vetor soma de todos os momentos eletrônicos, e duas possibilidades podem ocorrer:

1. Os momentos magnéticos de todos os elétrons se orientam de forma a cancelarem uns aos outros, resultando em um momento magnético atômico igual a zero. Esta condição é chamada de diamagnetismo ⁽¹⁰⁾.
2. Ocorre o cancelamento parcial dos momentos magnéticos deixando o átomo com um momento magnético resultante. Tais átomos são, frequentemente, chamados de átomos magnéticos. Os estados magnéticos presentes nos materiais compostos por esses átomos são classificados como paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo, onde o prefixo se refere a natureza das interações de acoplamento entre os elétrons no material ⁽¹⁰⁾.

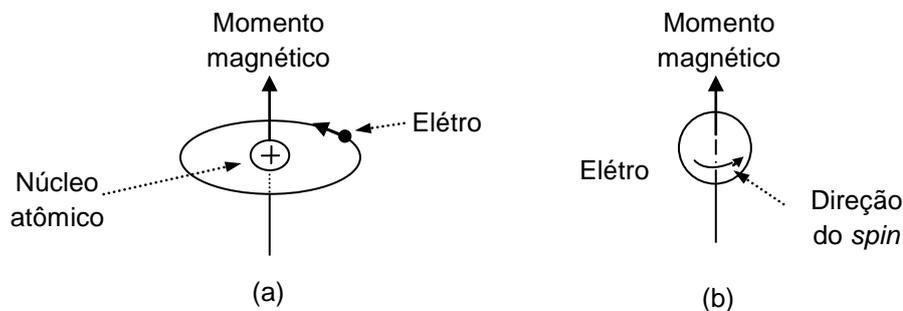


Figura 2: Demonstração do momento magnético que está associado (a) elétron ao redor da órbita e (b) elétron ao redor do seu próprio eixo ⁽¹¹⁾.

Todos os materiais exibem pelo menos um desses estados magnéticos, e o comportamento depende da resposta dos dipolos magnéticos atômicos à aplicação de um campo magnético externo ⁽¹¹⁾. De forma resumida:

- **Diamagnetismo:** é o comportamento magnético mais fraco, sendo de caráter não permanente e persiste somente enquanto um campo externo está sendo aplicado. Quando o campo é aplicado uma mudança no movimento orbital dos elétrons ocorre. A magnitude do momento magnético induzido é extremamente pequena e em direção oposta a direção do campo aplicado. O diamagnetismo é caracterizado por uma susceptibilidade magnética, χ , negativa, geralmente na ordem de 10^{-5} ⁽¹¹⁾. Esse valor negativo é baseado na lei de Lenz que diz: os momentos de dipolos magnéticos provenientes de correntes induzidas pela aplicação do campo se opõem a esse campo ⁽¹²⁾.

- **Paramagnetismo:** nos materiais sólidos, cada átomo possui um momento magnético resultante, devido os momentos de orbital e de *spin* não se cancelarem uns aos outros. Na ausência de um campo aplicado, esses momentos se orientam aleatoriamente de forma a se cancelarem mutuamente, resultando em uma magnetização igual a zero no material. Quando um campo magnético é aplicado, há uma tendência dos momentos atômicos se orientarem na direção do campo, contudo, a agitação térmica dos átomos tenta manter os momentos atômicos em direções aleatórias. O resultado é o alinhamento parcial na direção do campo ⁽¹⁰⁾. Como consequência, esse alinhamento soma-se ao campo aplicado dando origem a uma susceptibilidade que, embora pequena, é positiva. Além disso, devido a agitação térmica a susceptibilidade deverá ser dependente da temperatura ⁽¹¹⁾. Essa dependência foi descoberta experimentalmente por Pierre Curie, em 1895, e é expressa por:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (1)$$

onde C é a constante de Curie ⁽¹⁰⁾.

- **Ferromagnetismo:** este comportamento magnético é caracterizado por apresentar momentos magnéticos permanente na ausência de um campo externo, os quais resultam dos momentos magnéticos atômicos devido ao *spin*. Há também uma contribuição do momento magnético orbital, porém, é muito pequena quando comparada ao momento de *spin*. Além disso, um efeito chamado interação de troca direta está presente em materiais ferromagnéticos. Nesse efeito, os momentos magnéticos de *spin* de átomos adjacentes se alinham uns com os outros ⁽¹¹⁾. Esse alinhamento persistente é responsável pela magnetização resultante nesses materiais. Quando um material ferromagnético é exposto a temperaturas maiores que a temperatura de Curie, T_C , o material se torna paramagnético. Os valores de susceptibilidade magnética variam entre $10^{-2} < \chi < 10^6$ ^(11; 10).
- **Antiferromagnetismo:** interação de troca direta também ocorrem em materiais antiferromagnético, entretanto, nesse comportamento as interações entre os momentos de *spin* resultam de um alinhamento antiparalelo ⁽¹¹⁾. Este comportamento pode existir em várias

configurações, onde todas possuem como objetivo arranjar os momentos de forma a se anularem mutuamente, não apresentando magnetização resultante. Acima de uma temperatura crítica T_N , chamada temperatura de Néel, o alinhamento espontâneo desaparece e o material adquire comportamento paramagnético. Os valores de susceptibilidade variam entre $0 < \chi < 10^{-2}$ ^(11; 10).

- **Ferrimagnetismo:** alguns materiais cerâmicos que possuem em sua estrutura dois tipos de íons magnéticos diferentes são classificados como ferrimagnéticos. São materiais que apresentam magnetização resultante devido a existência de interações de super-troca antiparelada entre os momentos de *spins*, semelhantes em natureza ao antiferromagnetismo. Entretanto, como existem íons diferentes, os momentos magnéticos de *spin* não se cancelam completamente, resultando em uma magnetização permanente nos materiais ⁽¹¹⁾.

Nos materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos, que estejam a uma temperatura abaixo de T_C , existem regiões onde todos os momentos magnéticos estão alinhados na mesma direção, e essas regiões são conhecidas como domínios. Cada domínio está separado por uma parede de domínio, através da qual a direção dos momentos magnéticos variam gradualmente, como está ilustrado na Figura 3 ⁽¹¹⁾.

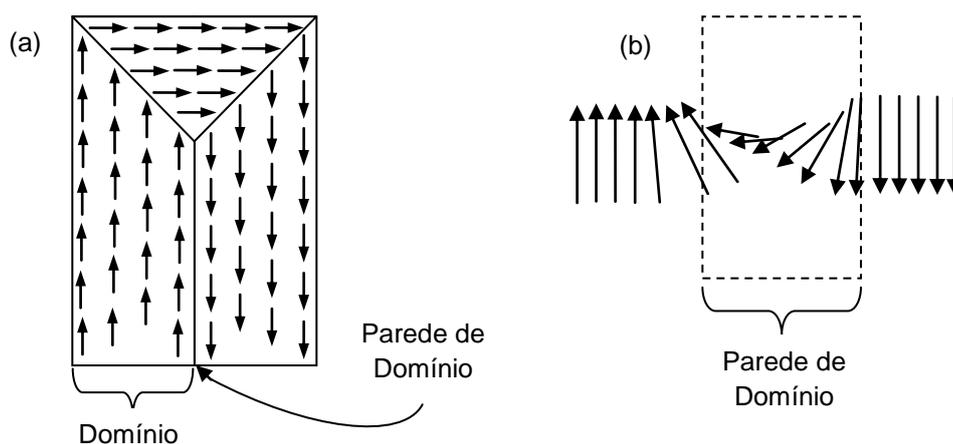


Figura 3: Ilustração esquemática (a) dos domínios em uma material ferromagnético ou ferrimagnético. As setas representam os momentos magnéticos atômicos. (b) A variação gradual dos momentos magnéticos ao longo da parede de domínio ⁽¹¹⁾.

A magnetização M para um sólido como um todo é a soma vetorial das magnetizações de todos os domínios, onde a contribuição de cada domínio é ponderada de acordo com a sua fração volumétrica. À medida que um campo magnético \vec{H} é aplicado no material, as paredes de domínio começam a se movimentar mudando a forma e o tamanho dos domínios, como esta representado na Figura 4(a). Inicialmente, os momentos em cada domínio estão orientados de forma aleatória não existindo nenhuma magnetização global no material. À medida que um campo externo é aplicado os domínios que estão orientados em direções favoráveis ao do campo, crescem às custas daqueles orientados de forma desfavorável. Esse processo continua com o aumento do campo, até que o material se torne um único domínio. A magnetização de saturação M_s é alcançada quando esse domínio gira e fica orientado com o campo \vec{H} , Figura 4(b) ⁽¹¹⁾.

À medida que o campo \vec{H} é reduzido pela reversão da direção do campo, um efeito de histerese é produzido, isto é, ocorre uma defasagem de \vec{M} em relação a \vec{H} . Em um campo \vec{H} igual a zero existe uma magnetização residual que é chamada de remanência M_r , ou seja, o material permanece magnetizado mesmo na ausência de um campo aplicado. Para retirar essa remanência do material é necessário aplicar um campo H_c em direção oposta à do campo original, chamado de campo coercitivo. Com a continuação do campo sendo aplicado na direção inversa a saturação é atingida no sentido oposto. Com uma segunda reversão do campo até a saturação inicial, o ciclo de histerese se torna completo, Figura 4(b) ⁽¹¹⁾.

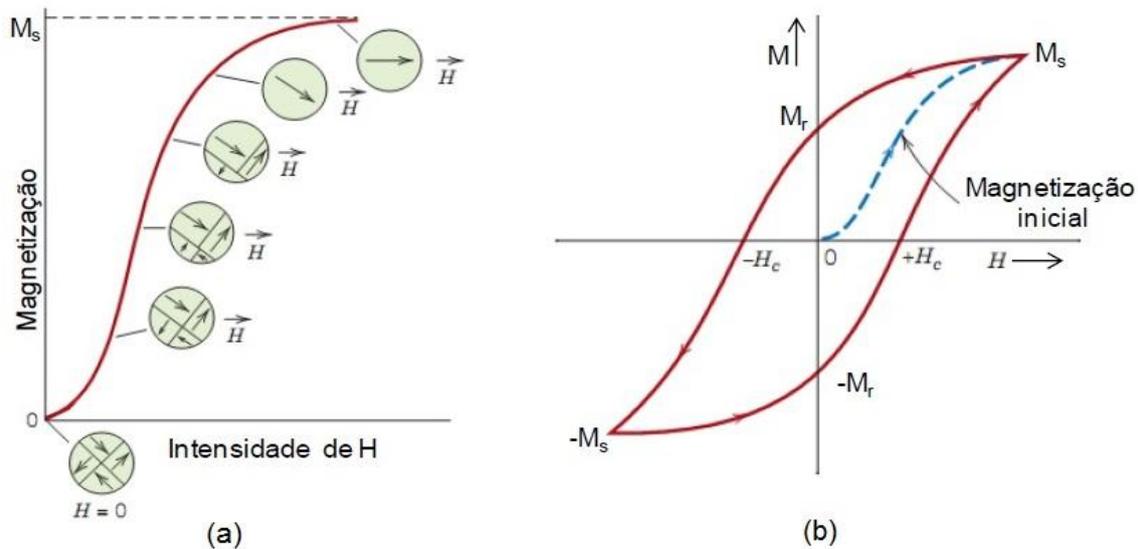


Figura 4: Comportamento de M em função de H para uma material ferromagnético ou ferrimagnético. Em (a) Estão representadas as configurações dos domínios durante vários estágios da magnetização e em (b) está representado o ciclo de histerese completa ⁽¹¹⁾.

II.2.1. Formulação clássica do paramagnetismo: determinação da equação de Langevin

Em 1905, Langevin propôs uma explicação teórica para o paramagnetismo presente em algumas substâncias. O aspecto quantitativo dessa teoria considera uma unidade de volume do material contendo n átomos, cada um com momento magnético μ . A direção de cada momento é representada por um vetor, e todos os vetores podem ser representados através do centro de uma esfera de raio unitário. Deseja-se encontrar o número de momentos dn que estão inclinados com o campo H , em um ângulo entre θ e $\theta + d\theta$. Na ausência do campo, o número de vetores μ passando por unidade de área na superfície da esfera é o mesmo em qualquer ponto da superfície da mesma, e dn é proporcional a área dA , a qual é igual a $2\pi \sin \theta d\theta$. Mas, quando um campo é aplicado todos os vetores μ giram na direção do campo. Com isso, cada momento atômico possui uma energia potencial, E_p , no campo, dada pela equação ⁽¹⁰⁾:

$$E_p = -\mu H \cos \theta. \quad (2)$$

No equilíbrio térmico com temperatura T , a probabilidade de um átomo possuir energia potencial E_p é proporcional ao fator de Boltzmann $e^{E_p/k_B T}$, onde

k_B é a constante de Boltzmann. Agora, o número de momentos dn é proporcional a dA , multiplicado pelo fator de Boltzmann ⁽¹⁰⁾,

$$dn = K dA e^{E_p/k_B T} = 2\pi K e^{\mu H \cos \theta / k_B T} \sin \theta d\theta, \quad (3)$$

onde K é um fator de proporcionalidade determinado pelo fato de que

$$\int_0^n dn = n. \quad (4)$$

Tem-se então,

$$2\pi K \int_0^\pi e^{a \cos \theta} \sin \theta d\theta = n, \quad (5)$$

$$K = \frac{n}{2\pi \int_0^\pi e^{a \cos \theta} \sin \theta d\theta}, \quad (6)$$

com $a = \mu H / k_B T$. A magnetização total M é obtida multiplicando-se o número de átomos dn pela contribuição $\mu \cos \theta$ de cada átomo e integrando sobre o número total ⁽¹⁰⁾:

$$M = \int_0^n \mu \cos \theta dn. \quad (7)$$

Substituindo as Equações (5) e (6), tem-se a seguinte expressão:

$$M = 2\pi K \mu \int_0^\pi e^{a \cos \theta} \sin \theta \cos \theta d\theta \quad (8)$$

$$= \frac{n\mu \int_0^\pi e^{a \cos \theta} \sin \theta \cos \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{a \cos \theta} \sin \theta d\theta}. \quad (9)$$

Realizando-se a seguinte substituição $x = \cos \theta$ e $dx = -\sin \theta d\theta$, a Equação (9) se torna:

$$M = \frac{n\mu \int_1^{-1} x e^{ax} dx}{\int_1^{-1} e^{ax} dx} \quad (10)$$

$$= n\mu \left(\frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} \right) = n\mu \left(\coth a - \frac{1}{a} \right). \quad (11)$$

Mas $n\mu$ é o momento máximo possível que um material pode ter e corresponde ao estado de saturação completa, isto é, ocorre um alinhamento perfeito dos momentos atômicos com o campo. Chamando essa quantidade de M_0 , tem-se ⁽¹⁰⁾

$$\frac{M}{M_0} = \coth a - \frac{1}{a}. \quad (12)$$

A expressão da direita é chamada de função de Langevin, geralmente abreviada por $L(a)$ e expressa como uma série, isto é

$$L(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{2a^5}{945} - \dots, \quad (13)$$

a qual é válida somente para $a \leq 1$ ⁽¹⁰⁾.

II.2.2. Superparamagnetismo

Quando os valores das medidas de algumas propriedades físicas ou mecânicas dependem do tamanho das partículas da amostra, diz-se que a propriedade exibe efeitos de tamanho ⁽¹⁰⁾. Esses efeitos dominam o comportamento magnético de nanopartículas individuais ⁽¹³⁾, entre eles, o limite superparamagnético e o limite de domínio único serão abordados nesse capítulo.

O limite superparamagnético é o efeito de tamanho mais estudado em sistemas de nanopartículas. Conforme a temperatura T aumenta, a energia $k_B T$ se torna comparável a energia de barreira ΔE , e acima de um determinado valor de T , a agitação térmica provoca rápidas flutuações no momento das partículas em comparação ao tempo de observação. Conseqüentemente, a magnetização de um ensemble de partículas pode ser descrito pelo modelo paramagnético. Neste limite, a agitação térmica ajuda a superar a energia de barreira ΔE , e a magnetização total da partícula se comporta como um super-spin, o qual se reverte coerentemente ao longo do direção da anisotropia. Se $K = 0$, o momento de cada partícula aponta em uma direção aleatória, e a teoria clássica do paramagnetismo é aplicada. Assim, a curva de magnetização do ensemble é dado pela Equação (12) ⁽¹⁰⁾. Em vista disso, dois aspectos do comportamento superparamagnético são observados, as curvas de magnetização, medidas a diferentes temperaturas, se sobrepõem quando M/M_0 é plotada como uma função de H/T , e não possuem histerese, isto é, a remanência e a coercividade são nulas ⁽¹⁰⁾.

Um modelo simples para explicar o tempo característico das flutuações térmicas da magnetização das partículas com anisotropia uniaxial é dada pela lei de Arrhenius ⁽⁵⁾:

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta E/k_B T} = \tau_0 e^{KV/k_B T}, \quad (14)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, e τ_0 é inversamente proporcional a frequência de tentativas de saltos do momento magnético da partícula entre direções opostas eixo de fácil magnetização, com valores entre 10^{-9} - 10^{-10} s ^(5; 6; 13).

Em sistemas de nanopartículas, o comportamento magnético observado depende do valor do tempo de medida característico, τ_m , da técnica experimental aplicada com respeito ao tempo de relaxação intrínseco do sistema τ , associado a barreira de energia. Se $\tau_m \ll \tau$, Figura 5(a), a relaxação do sistema é lenta e pode-se observar propriedades magnéticas quase estáticas. Tais partículas estão no chamado regime de bloqueio magnético. Por outro lado, $\tau_m \gg \tau$, Figura 5(b), a relaxação é mais rápida que a orientação magnética observada nesse intervalo de tempo, permitindo que o sistema alcance o equilíbrio termodinâmico (regime SPM).

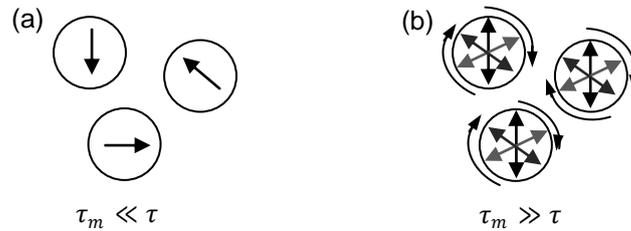


Figura 5: Ilustração do conceito de superparamagnetismo, onde os círculos descrevem três nanopartículas magnéticas e as setas representam a direção da magnetização líquida das partículas. No caso (a), $\tau_m \ll \tau$. As partículas estão no regime de bloqueio e o momento líquido é quase-estático. No caso (b), $\tau_m \gg \tau$. As partículas estão no regime SPM e a reversão do momento ocorre de maneira muito rápida ⁽⁷⁾.

A temperatura que divide ambos os regimes é chamada de temperatura de bloqueio T_B e é definida em $\tau_m = \tau$. Por exemplo, para $\tau_m \approx 100$ s obtém-se o resultado ^(5; 6; 13):

$$T_B \approx \frac{KV_0}{25k_B}. \quad (15)$$

Nota-se que volume crítico, V_0 , para o superparamagnetismo é diretamente proporcional a temperatura. Assim, para um sistema com uma distribuição de tamanho de partículas variado, para uma dada temperatura $T > T_B$, as partículas menores que o volume crítico estão no regime superparamagnético. Conforme a temperatura aumenta, partículas que antes estavam no regime de bloqueio transitam para o regime SPM ⁽⁶⁾.

O limite de domínio único consiste no fato de que, cada nanopartícula magnética tem um volume muito pequeno quando comparado com os tamanhos dos domínios magnéticos típicos nos correspondentes materiais em macroescalas. Uma questão fundamental é, de que forma tal volume determina a estrutura interna dos domínios ⁽⁵⁾. Nos materiais magnéticos em macroescala, sabe-se que existem estruturas de multidomínios, onde as regiões de magnetização uniforme estão separadas por paredes de domínios. Conforme o volume desse sistema começa a diminuir, o tamanho dos domínios e a largura das paredes de domínios também são reduzidos, modificando sua estrutura interna ^(5; 13). Abaixo de um volume crítico, a energia necessária para produzir as paredes de domínios é maior que a redução na energia magnetoestática. Consequentemente, o sistema não se divide mais em pequenos domínios, permanecendo como uma estrutura de um único domínio magnético, ou monodomínio ^(5; 6; 13). O diâmetro crítico de uma partícula esférica, abaixo do qual é alcançado o estado de domínio único é dado por ⁽¹³⁾:

$$D_c \approx 18 \frac{\sqrt{AK}}{\mu_0 M_0^2}, \quad (16)$$

onde A é a constante de troca, K é a constante anisotrópica, μ_0 é a permeabilidade no vácuo e M_0 é a magnetização de saturação. Uma partícula monodomínio é uniformemente magnetizada com todos os *spins* orientados na mesma direção. A magnetização vai ser revertida por meio da rotação do *spin*, já que não existem mais paredes de domínios para movimentar. Essa é uma das razões para as altas coercividades encontradas nas nanopartículas ⁽¹³⁾.

A coercividade nas partículas tem forte dependência com o seu tamanho. Conforme o tamanho da partícula diminui, a coercividade aumenta até um valor máximo e depois, tende em direção a zero. A Figura 6 mostra,

esquemáticamente, como o intervalo de tamanho é dividido em relação a variação da coercividade com o tamanho D da partícula ⁽¹⁰⁾. Nos materiais compostos por multidomínios a coercividade aumenta conforme a diminuição do diâmetro da partícula ocorre. Abaixo de um diâmetro crítico D_c , a partícula se torna um monodomínio e nesse intervalo de tamanho a coercividade alcança seu valor máximo. Conforme o tamanho da partícula decresce abaixo de D_c , a coercividade decresce devido a efeitos térmicos. Abaixo de um diâmetro crítico D_p , a coercividade é zero, também devido aos efeitos térmicos, os quais, nessa etapa, são fortes o suficiente para desmagnetizar espontaneamente um ensemble de partículas que anteriormente estavam saturadas. Tais partículas são chamadas superparamagnéticas ⁽¹⁰⁾.

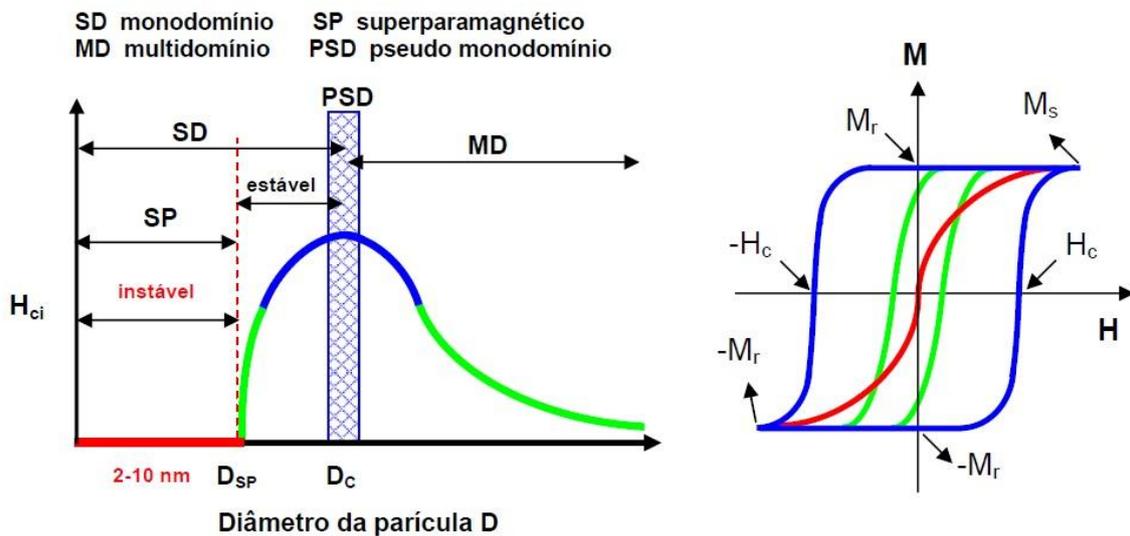


Figura 6: Variação da coercividade em função do tamanho da partícula ^{(10) (14)}.

Para a reversão da magnetização em partículas monodomínios assume-se que, no equilíbrio térmico, a magnetização resultante da partícula aponta na direção que tende a minimizar a energia anisotrópica total, a qual pode ser considerada proporcional ao volume. Assume-se, frequentemente, que a energia anisotrópica total da partícula possui caráter uniaxial, sendo determinada pela constante K . Portanto, a energia anisotrópica pode ser expressa como ^(5; 6; 13):

$$E(\theta) = KV \sin^2 \theta, \quad (17)$$

onde θ é o ângulo entre os eixos de anisotropia e magnetização e KV é a barreira de energia anisotrópica que separa ambos os estados de equilíbrio para a direção da magnetização. Sob a aplicação de um campo \vec{H} , a energia da partícula é modificada para

$$E(\theta) = KV \sin^2 \theta - \mu H \cos(\alpha - \theta), \quad (18)$$

onde μ é o momento magnético total da partícula, e o sistema de eixos é definido na Figura 7(a), sendo θ o ângulo entre o momento magnético e eixo de anisotropia e α o ângulo entre o campo aplicado e o eixo de anisotropia. A Figura 7(b), representa graficamente a Equação (18). Sob campo zero, há dois mínimos de energia magnética para o sistema (linha sólida), $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 180^\circ$, onde o momento magnético da partícula pode estar em qualquer um desses dois estados de equilíbrio ⁽⁶⁾. Quando um campo é aplicado, os mínimos de energia são deslocados verticalmente e a curva apresenta um mínimo positivo e outro negativo (linha tracejada), dessa forma, são definidas as direções preferenciais do momento magnético ao longo do campo. Os mínimos são separados por uma energia de barreira ΔE , expressa pela seguinte equação:

$$\Delta E = KV \left(1 - \frac{HM_0}{2K}\right)^2. \quad (19)$$

Quando $H = 0$, $\Delta E = KV$. Se $KV \gg k_B T$, o momento da partícula não reverte espontaneamente e a partícula se encontra no estado de bloqueio. Caso $KV \sim k_B T$ ou menor, a mudança na direção da magnetização ocorre de maneira espontânea, nesse caso, as partículas estão no estado superparamagnético ⁽¹⁵⁾.

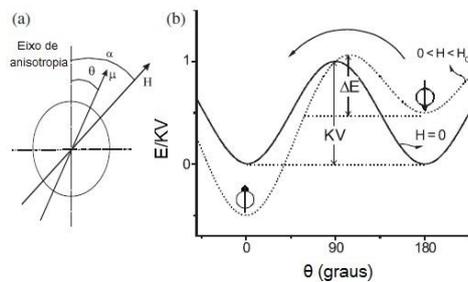


Figura 7: (a) Definição do sistema de eixos para uma nanopartícula e (b) dependência angular da barreira de energia para um campo aplicado igual a zero (linha contínua) e para um valor de campo menor que H_c (linha tracejada) ⁽⁶⁾.

II.3. Óxidos de Ferro

O ferro é o elemento mais abundante da Terra, compondo 35% da massa total do planeta. Quase todas as rochas e solos, ao menos, apresentam traços de ferro. A maior parte está na forma de Fe^{2+} , sendo rapidamente oxidada para Fe^{3+} na superfície ⁽¹⁶⁾. Existem, até a data de hoje, 15 compostos a base de ferro, os quais são divididos em óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos, sendo os mais importantes listados na Tabela 1. Todos eles são compostos de Fe, O e/ou OH, diferindo apenas na composição, valência do Fe e, acima de tudo, na estrutura cristalina ⁽¹⁷⁾.

A estrutura básica de todos os óxidos de Fe^{3+} ou Fe^{2+} é um octaedro, onde cada átomo de ferro é cercado por seis íons O ou por ambos íons, O e OH. Como o tamanho desses íons é muito maior que o dos cátions de Fe, o arranjo desses íons governam a estrutura do cristal, que pode ser tanto um empacotamento fechado hexagonal (hcp) como um empacotamento fechado cúbico (ccp). Em ambas estruturas, pode ocorrer também, o preenchimento dos interstícios na coordenação tetraédrica ^(17; 18).

Tabela 1: Oxi-hidróxidos e óxidos de Ferro ⁽¹⁷⁾

Oxi-hidróxidos		Óxidos	
Fórmula	Mineral	Fórmula	Mineral
$\alpha\text{-FeOOH}$	Goetita	Ferrihidrita	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$\beta\text{-FeOOH}$	Akaganeita	Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
$\gamma\text{-FeOOH}$	Lepidocrocita	Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
$\delta\text{-FeOOH}$	Ferroyhita	Magnetita	Fe_3O_4

Esses óxidos de ferro apresentam notáveis propriedades magnéticas, elétricas, morfológicas e físico-químicas que os tornam interessantes para aplicações tecnológicas, entre as quais pode-se destacar, processos de adsorção e catálise, gravação magnética, ferrofluidos, descontaminação ambiental, etc. Atualmente, somente a maghemita e a magnetita são capazes de atender aos requisitos necessários para as aplicações biológicas, pois possuem momentos magnéticos suficientemente

altos, estabilidade química, baixa toxicidade e além disso, o procedimento sintético de produção é economicamente viável ⁽¹⁹⁾.

II.3.1. Magnetita

A magnetita é um óxido de ferro misto com fórmula molecular $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, onde ambos Fe^{2+} e Fe^{3+} , na razão 1:2, estão presentes na estrutura ⁽¹¹⁾. Em temperatura ambiente exibe uma magnetização permanente devido ao estado ferrimagnético, a qual é resultante de um cancelamento incompleto entre os momentos magnéticos de *spin*. Sua estrutura cristalina é do tipo espinélio inverso, com célula unitária cúbica de face centrada, Figura 8. Pertence ao grupo espacial de simetria $Fd\bar{3}m$, com oito fórmulas unitárias por célula unitária e parâmetro de rede $a = 0,839 \text{ nm}$ ⁽¹⁸⁾.

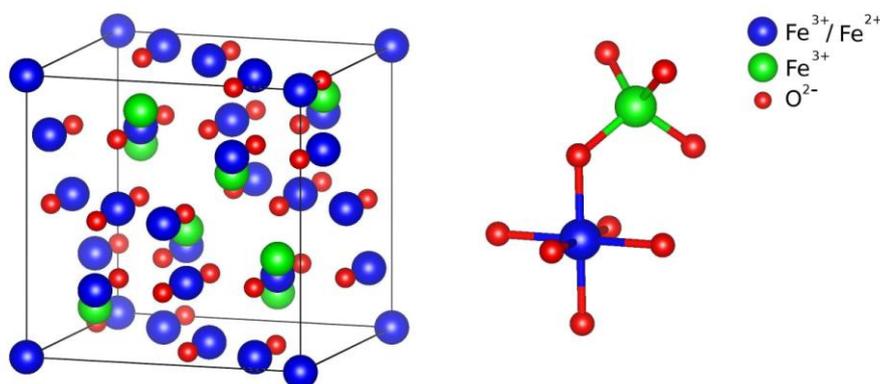


Figura 8: Célula unitária da estrutura cristalina do tipo espinélio.

Os íons metálicos do material ocupam duas posições cristalográficas diferentes no cristal, chamadas de A o sítio tetraédrico e B o sítio octaédrico. Os íons Fe^{2+} ocupam os sítios B, enquanto que, os íons Fe^{3+} são igualmente divididos entre os sítios A e B ⁽¹⁰⁾. Os momentos de *spin* de todos os íons Fe^{3+} localizados nos sítios B estão alinhados paralelamente entre si, entretanto, eles estão em direção oposta aos momentos dos íons Fe^{3+} localizados nos sítios A, os quais também estão alinhados. O resultado é um cancelamento mútuo entre os momentos, não gerando nenhuma contribuição para a magnetização do sólido. Dessa forma, os íons Fe^{2+} , cujos momentos estão todos alinhados, são os responsáveis pela magnetização do material ⁽¹¹⁾. A Figura 9 ilustra esta distribuição.

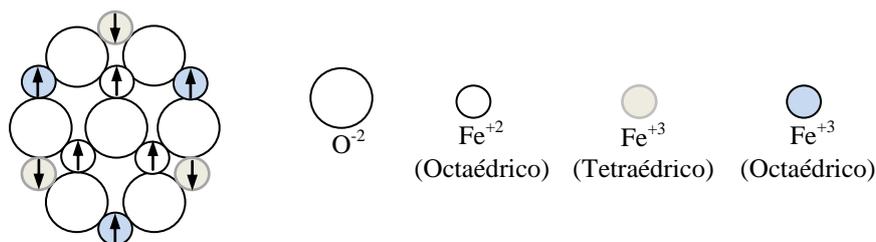


Figura 9: Ilustração mostrando as configuração dos íons Fe²⁺, Fe³⁺ na magnetita⁽¹¹⁾.

II.4. Aplicações das nanopartículas magnéticas

II.4.1. Ferrofluidos como selantes magnéticos

Um ferrofluido (FF) é uma dispersão coloidal de partículas magnéticas monodomínio, com dimensões típicas de 10 *nm*, dispersas em um líquido carreador. Este líquido pode ser polar ou não polar⁽²⁰⁾. A maioria das aplicações dos FF são baseadas nas suas propriedades de retenção em um campo magnético, blindagem magnética, conversão de energia magnética, absorvida em determinadas frequências, em calor, e mudanças nas propriedades físicas devido a aplicação de um campo magnético^(20; 21). Essas propriedades tornam esse material muito útil em aplicações tecnológicas, biológicas e para propósitos médicos.

Os FF usados como selantes têm como objetivo isolar hermeticamente ambientes diferentes de equipamentos ou componentes críticos de um maquinário. Um exemplo de aplicação se encontra na proteção e lubrificação de discos rígidos de computadores. O eixo de rotação do disco é colocado no centro de um conjunto de ímãs e uma quantidade de ferrofluido preenche uma pequena abertura entre o ímã e o eixo de rotação, permanecendo no lugar devido a formação de um campo magnético, como mostra a Figura 10. Esta selagem promove a obstrução de impurezas ao mesmo tempo que deixa o eixo livre para rotacionar⁽²⁰⁾.

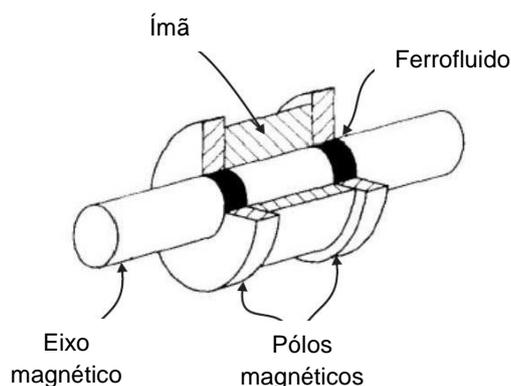


Figura 10: Ilustração de um processo de selagem ⁽²⁰⁾.

II.4.2. Separação magnética

Muitas vezes, em biomedicina, é vantajoso isolar entidades biológicas específicas de seu ambiente natural, tanto para produzir amostras concentradas para posterior análise, quanto para retirar amostras contaminantes. A separação magnética, alcança este objetivo por meio do uso de nanopartículas magnéticas biofuncionais ^(7; 20). O processo envolve, primeiramente, a marcação da entidade biológica com o material magnético e em seguida, a separação dessas entidades marcadas por meio de um dispositivo de separação magnética, como ilustrado na Figura 11. Uma estratégia para que a marcação das nanopartículas magnéticas ocorra de maneira eficiente e específica é realizando uma modificação de superfície dessas nanopartículas com moléculas biocompatíveis como dextrana, álcool polivinílico (PVA) ou fosfolipídios. Este recobrimento, além de prover a ligação entre as partículas e o alvo específico nas células ou moléculas, permite uma melhor estabilidade coloidal do fluido magnético ⁽⁷⁾.

A separação da entidade conjugada com as nanopartículas magnéticas da solução nativa é realizada, passando o fluido por uma região na qual localiza-se um gradiente de campo magnético, este, por sua vez, imobiliza as nanopartículas via força magnética. Essa força deve superar a força de arraste hidrodinâmico que age nas nanopartículas magnéticas fluindo na solução e é dado por ⁽⁷⁾:

$$F_d = 6\pi\eta R_m \Delta v \quad (20)$$

onde η é a viscosidade do meio que cerca as células, R_m é o raio da partícula magnética e $\Delta v = v_m - v_w$ é a diferença entre as velocidades da célula e da água.

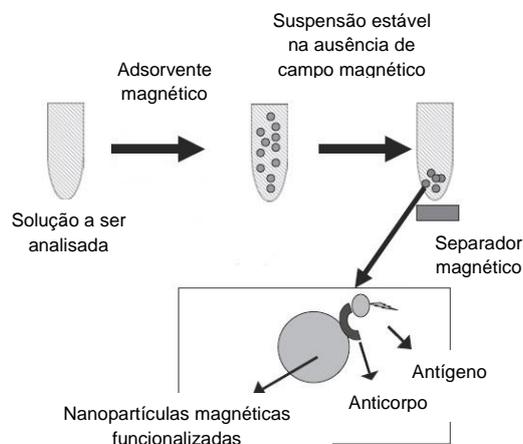


Figura 11: Representação esquemática de uma separação magnética assistida. Neste caso particular, uma nanoesfera, a qual possui um anticorpo ancorado, é dispersa em um líquido que contém o antígeno (substância analisada) ⁽²⁾.

II.4.3. Liberação controlada de fármacos

A diferença entre o sucesso e o fracasso nos tratamentos de quimioterapia não depende somente da droga em si, mas como ela é entregue ao alvo desejado. Devido a não especificidade dos agentes quimioterápicos, os quais são administrados por via endovenosa fazendo com que sua distribuição ocorra de forma sistêmica, tecidos normais e saudáveis também são afetados ^(7; 22). Em vista disso, o uso de partículas magnéticas para a liberação de drogas em tecidos ou órgãos doentes tem se tornado um campo de pesquisa muito atraente pois, tem como objetivo reduzir os efeitos colaterais associados a distribuição sistêmica como também, reduzir a dosagem dos medicamentos devido a uma maior eficiência e localização da droga ^(2; 7).

A tecnologia de liberação controlada de fármacos consiste em anexar uma droga farmacêutica em um carregador. Geralmente, estes carregadores são compostos por um núcleo magnético, tipicamente magnetita e maghemita, recoberto com um polímero biocompatível, como ilustrado na Figura 12. Esse conjunto droga/carregador é injetado no paciente via sistema circulatório. Após o conjunto entrar na corrente sanguínea, um gradiente de campo magnético é aplicado para direcioná-lo à uma localização específica e por fim, a droga é

liberada ⁽⁷⁾. A eficácia do tratamento depende de algumas considerações como: o tamanho das nanopartículas, a força do campo magnético aplicado, a eficiência na liberação da droga e o tipo de administração do conjunto ⁽²²⁾.

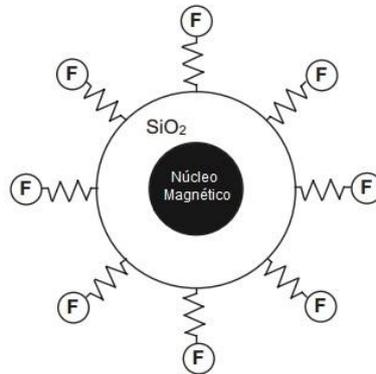


Figura 12: Ilustração esquemática de uma nanopartícula magnética funcionalizada. O desenho mostra uma estrutura do tipo núcleo/casca com recobrimento de sílica, SiO_2 , e grupos funcionais anexados na casca ⁽⁷⁾.

II.4.4. Tratamento por Hipertermia

A possibilidade de tratar o câncer por hipertermia artificialmente induzida tem levado ao desenvolvimento de diferentes dispositivos projetados para o aquecimento das células malignas. Embora a maioria desses dispositivos proporcionem um inaceitável aquecimento de tecidos saudáveis, restringindo sua utilidade, a hipertermia à base de nanopartículas magnéticas é promissora, pois assegura que somente o tecido alvo é aquecido. As primeiras investigações experimentais de aplicações de materiais magnéticos para hipertermia ocorreram em 1957 quando *Gilchrist et al* ⁽²³⁾, aqueceram várias amostras de tecido com partículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, com tamanho entre 20-100 nm, expostas a um campo magnético de 1,2 MHz. Desde então, inúmeros trabalhos vêm sendo propostos descrevendo uma variedade de sistemas usando materiais magnéticos, forças de campo e frequências diferentes ⁽⁷⁾.

O procedimento envolve inicialmente a dispersão das nanopartículas magnéticas por todo o tecido alvo. A aplicação de um campo magnético externo estático (B_0) de força suficiente induz a magnetização nas nanopartículas e em seguida, pela aplicação de um campo alternado com frequência (f) alta suficiente, a magnetização das partículas é constantemente invertida, convertendo energia magnética para térmica. Este calor é conduzido

nas proximidades do tecido doente circundando-o, se a temperatura puder ser mantida acima do limite terapêutico de 42° por 30 minutos ou mais, o câncer é destruído ⁽¹⁹⁾. Nanopartículas magnéticas que são estáveis em condições fisiológicas podem circular pela corrente sanguínea e alcançar órgãos alvo que não poderiam ser tratados de outra forma. Além disso, a variedade de protocolos de biofuncionalização da superfície de nanopartículas possibilitam um aperfeiçoamento na capacidade de reconhecimento químico e conseqüentemente, na especificidade para células tumorais ⁽¹⁹⁾.

As nanopartículas utilizadas podem ser divididas em duas classes: ferromagnéticas ou ferrimagnéticas (FM) de domínio único ou multi-domínios ou superparamagnéticas (SPM). Os mecanismos de geração de calor para cada classe são diferentes, cada qual oferecendo suas vantagens e desvantagens ⁽⁷⁾. As nanopartículas FM, quando expostas a um campo magnético alternado liberam calor pelo mecanismo de perda de histerese. A quantidade de calor gerado é proporcional a frequência aplicada e a área do ciclo de histerese magnética. Dessa forma, nanopartículas com altos valores de magnetização de saturação e de campo coercitivo geram calor mais eficientemente. Em vista disso, para explorar a capacidade máxima de aquecimento de nanopartículas FM, um campo B_0 alto deve ser aplicado. Entretanto, algumas restrições fisiológicas limitam os valores de B_0 e f em tratamentos em vivo, pois a aplicação de um campo magnético alternado intenso pode levar a efeitos colaterais em partes saudáveis do corpo. Isto, juntamente com o risco associado a magnetização residual de nanopartículas FM após o tratamento, representam uma desvantagem no seu uso como agentes de aquecimento para tratamentos de hipertermia ⁽¹⁹⁾.

O uso de nanopartículas SPM soluciona alguns problemas associados aos agentes de calor FM, como o fato de não possuir magnetização residual após a terapia e que baixos valores de B_0 são requeridos para se obter um efetivo e significativo aquecimento no tecido ⁽¹⁹⁾. As nanopartículas SPM possuem dois mecanismos de geração de calor diferentes que ocorrem simultaneamente: mecanismo de relaxação Néel e Brown, como mostrado na Figura 13. No mecanismo de Néel, o momento magnético do cristal é rotacionado na direção do campo elétrico aplicado. Esse movimento gera uma

"fricção interna" levando a geração de aquecimento. Por outro lado, o mecanismo de relaxação de Brown se refere a rotação física da partícula no meio fisiológico que esta imersa. Este mecanismo representa a componente de fricção mecânica no meio de suspensão. Cada mecanismo de relaxação é caracterizado por uma constante de tempo, τ_N é a constante de tempo do mecanismo de Néel e τ_B é a constante de tempo do mecanismo de Brown e são dados por ⁽²⁴⁾:

$$\tau_N = \tau_0 e^{\Delta E/k_B T}, \quad (21)$$

$$\tau_B = \frac{3\eta V_B}{k_B T}, \quad (22)$$

onde $\Delta E = KV$ é a barreira de energia de anisotropia magnética que deve ser superada para a reversão da magnetização da partícula durante a aplicação do campo magnético alternado. A constante K é a constante anisotrópica do material e V é o volume da nanopartícula magnética. A constante τ_0 é da ordem de 10^{-9} s e V_B é o volume hidrodinâmico, o qual inclui o núcleo inorgânico e a camada de revestimento orgânica ou inorgânica da nanopartícula. A geração de energia resultante é uma função da constante do tempo efetiva e dos parâmetros do campo e é dado por ⁽²⁴⁾:

$$P_r = \pi \mu_0 \chi_0 H_0^2 \frac{2\pi f \tau}{1 + (2\pi f \tau)^2}, \quad (23)$$

onde H_0 e f são a amplitude e a frequência do campo magnético alternado aplicado respectivamente, χ_0 é a susceptibilidade magnética, μ_0 é a permeabilidade do meio no espaço livre e τ é a constante de tempo efetiva dado por ⁽²⁴⁾:

$$\tau = \frac{\tau_N \tau_B}{\tau_N + \tau_B}. \quad (24)$$

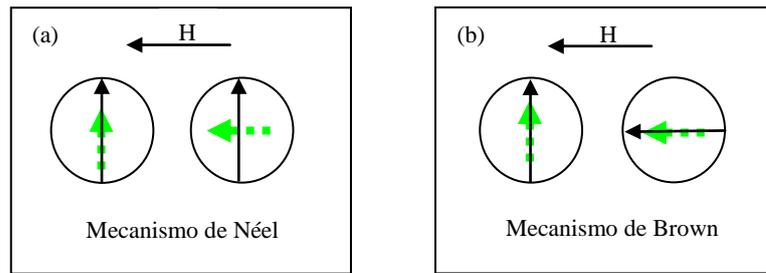


Figura 13: Ilustração dos mecanismos de relaxação que levam ao aquecimento em um campo alternado (H). (a) Mecanismo de Néel e (b) Mecanismo de Brown ⁽²⁴⁾.

II.5. Métodos de síntese de nanopartículas

Existem duas abordagens para a síntese de nanomateriais e fabricação de nanoestruturas: *top-down* e *bottom-up*, Figura 14. Moagem é um típico método *top-down*, enquanto que a suspensão coloidal é um exemplo de método *bottom-up*. Ambas abordagens desempenham um papel importante na indústria, embora existam vantagens e desvantagens em cada uma ⁽³⁾. Um dos maiores problemas com a abordagem *top-down* são as imperfeições causadas na estrutura da superfície. Tais imperfeições causam um impacto significativo nas propriedades física e na química de superfície dos nanomateriais e nanoestruturas ⁽³⁾. O método de *bottom-up* refere-se a construção do material de baixo para acima, ou seja, átomo por átomo, molécula por molécula ou cluster por cluster. Esse método produz nanoestruturas com menos defeitos e com composição química mais homogênea ⁽³⁾.

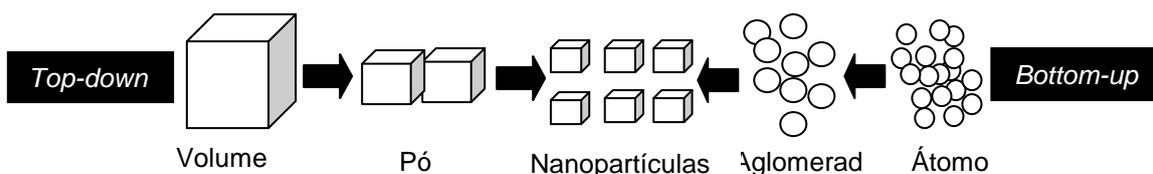


Figura 14: Ilustração dos conceitos dos métodos *Top-down* e *Bottom-up*.

Nas últimas décadas, muitas publicações têm reportado rotas eficientes para a síntese de nanopartículas magnéticas com controle do formato, alta estabilidade e uma distribuição de tamanhos monodispersa ⁽²⁵⁾. Entre os mais populares estão as sínteses em fase líquida que incluem coprecipitação, processo sol-gel, microemulsões, decomposição térmicas, etc ^(13; 2). Nessa categoria de síntese, o tamanho das partículas e a aglomeração podem ser efetivamente controlados. A superfície reativa das partículas pode ser

funcionalizada com estabilizantes logo após a nucleação. Estes estabilizantes são moléculas orgânicas como polímeros, tensoativos ou compostos alquil de cadeia longa. A desvantagem da adição desses estabilizantes orgânicos com alto peso molecular é que esses podem interferir nas propriedades e funções das nanopartículas. A alternativa é a queima desses estabilizantes orgânicos, porém as temperaturas necessárias para a eliminar os compostos é acima de 500°C, o que resulta na formação de aglomerados que muitas vezes não podem ser fisicamente separados ⁽²⁵⁾.

II.5.1. Técnica do álcool polivinílico (PVA)

Em 1967, Pechini desenvolveu um processo de síntese de pós finos a partir de uma modificação do processo tradicional de sol-gel. O método de Pechini, como é referenciado agora, consiste na formação de um complexo do metal desejado ou até mesmo não metais, com um agente quelante orgânico, como por exemplo, o ácido cítrico. Um poliálcool, como o etileno glicol, é adicionado para estabelecer ligações entre os quelantes por uma reação de poliesterificação, a qual resulta na gelatinização da mistura reacional. Após seco, o gel é aquecido para iniciar a pirólise¹ das espécies orgânicas, resultando em uma aglomerado de partículas submicrométricas do óxido desejado. Na literatura são encontradas inúmeras variações do método de Pechini, a maioria envolvendo agentes quelantes alternativos, como por exemplo, EDTA (ácido etilenodiamino tri-acético), alcoóis poliméricos e ácido oxálico ⁽²⁶⁾.

A técnica de polimerização utilizando o PVA, ou apenas técnica do PVA, é uma síntese química baseada no método de Pechini para a preparação de pós finos de óxidos mistos a baixas temperaturas ^(27; 28). O processo de síntese consiste na preparação de uma mistura que contém a solução dos nitratos do metal desejado e uma solução de PVA. Essa mistura é aquecida e constantemente agitada. Quando o volume da mistura é reduzido por evaporação, os íons nitratos promovem um meio de oxidação *in situ* para a decomposição do PVA. Quando a desidratação se completa, os próprios nitratos começam a se decompor com a evolução de uma fumaça marrom de

¹ Pirólise: processo de queima da matéria orgânica a altas temperaturas; decomposição térmica.

NO₂, convertendo a mistura em uma volumosa base orgânica preta e porosa (precursor) ^(27; 28). A pirólise desse precursor a baixas temperaturas (400-500°C) culmina na formação do sistema do óxido desejado. A evolução dos gases de CO, CO₂ e H₂O nessa etapa do processo ajuda na decomposição do produto e também dissipa calor de combustão, inibindo a sinterização das partículas finas ⁽²⁷⁾.

A motivação do uso do PVA se deve à sua solubilidade em água e por sua decomposição ocorrer a temperaturas menores que 500°C, dificilmente deixando resíduos (queima limpa) ⁽²⁹⁾. Seu papel é ajudar na distribuição homogênea dos íons do metal pela estrutura polimérica inibindo a segregação ou precipitação na solução. A quantidade de PVA no produto final depende da razão molar íon metálico:monômero vinílico ^(27; 28; 29).

O PVA é uma resina sintética produzida a partir da polimerização do acetato vinílico para acetato polivinílico (PVAc), seguida de uma hidrólise do PVAc para o PVA. A reação de hidrólise resulta em polímeros com um determinado grau de hidrólise, que podem ser classificados em dois grupos: a) totalmente hidrolisados e b) parcialmente hidrolisados, como mostra a Figura 15 ⁽³⁰⁾.

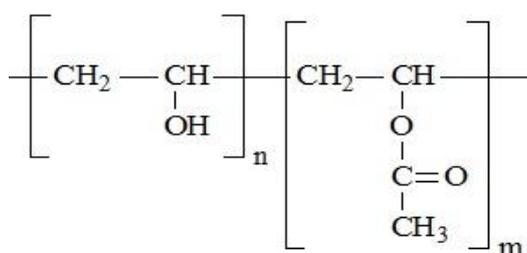


Figura 15: Estrutura do PVA, sendo n a fração dos grupos hidroxilas e m dos grupos acetato.

O grau de hidrólise determina o número de grupos acetatos no PVA e é definido pela equação ^(30; 31):

$$\text{grau de hidrólise} = \frac{n}{n+m} \times 100\%, \quad (25)$$

onde n e m são as frações molares dos grupos hidroxilas e acetatos, respectivamente. A solubilidade do PVA em água é afetada pelo grau de hidrólise e pela polimerização. Um alto grau de hidrólise torna o polímero mais

cristalino e forma ligações de hidrogênio intra e inter cadeias mais fortes, contudo a solubilidade decresce significativamente. Deste modo, para a completa dissolução em água é necessário o aquecimento da solução para que as ligações de hidrogênio sejam destruídas pela energia térmica. Sob resfriamento, espera-se que as ligações de hidrogênio entre as cadeias possam se rearranjar, aumentando gradualmente a viscosidade da solução de PVA e formando uma estrutura em gel ⁽³¹⁾.

II.5.2. Coprecipitação

O método de coprecipitação para obtenção de nanopartículas é uma rota simples, rápida e de baixo custo. O método envolve a mistura de sais inorgânicos em uma solução aquosa seguida de precipitação pela adição de uma base ⁽¹⁹⁾. O tamanho, formato e composição das nanopartículas dependem do tipo de sal usado (cloretos, nitratos, sulfatos, etc.), da concentração dos íons, da temperatura de reação, do valor de pH e da força iônica do meio. Uma vez fixadas as condições de síntese, a qualidade das nanopartículas é facilmente reproduzida ⁽³²⁾. Partículas monodispersas geralmente são produzidas por meio de reações homogêneas de precipitação, um processo que envolve a separação da nucleação e crescimento dos núcleos ⁽²⁾.

Em uma precipitação homogênea, a nucleação ocorre quando a concentração das espécies envolvidas atingem uma supersaturação crítica. Os núcleos assim formados podem crescer uniformemente a partir da difusão dos solutos da solução para suas superfícies até que o tamanho final seja alcançado. Para que partículas monodispersas sejam obtidas, deve ocorrer a separação desses dois estágios e a nucleação deve ser evitada durante o processo de crescimento dos núcleos ⁽²⁾. Este é modelo clássico proposto por LaMer e Dinegar para a formação de nanopartículas monodispersas em uma reação homogênea. Na Figura 16, estão representadas as três fases de formação das nanopartículas, sendo as regiões I, II e III as fases de supersaturação, nucleação e crescimento dos núcleos, respectivamente. Além disso, partículas uniformes também podem ser obtidas pelo fenômeno chamado amadurecimento de Ostwald, no qual partículas pequenas são consumidas pelas partículas maiores na etapa de crescimento dos núcleos.

Uma maneira de prevenir aglomerações posteriores é adicionar um estabilizante estérico ou eletrostático logo após a nucleação ^(2; 25).

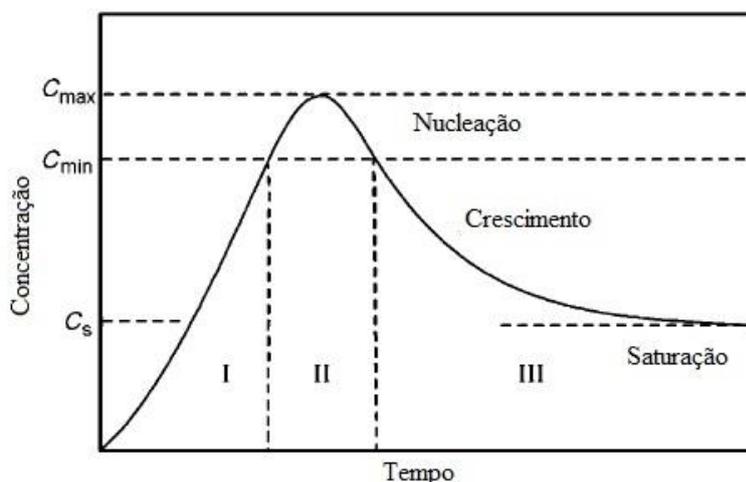


Figura 16: Modelo de Lamer e Dinegar que descreve o processo de nucleação e crescimento nuclear para a formação de nanopartículas ⁽²⁵⁾.

II.6. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

II.6.1. Difratometria de raios X (DRX)

A difratometria de raios X é uma técnica fundamental para o estudo da estrutura cristalina e da microestrutura de um material. Além disso, por meio dessa técnica é possível obter informações a respeito da natureza e dos parâmetros do reticulado, como tamanho, perfeição e orientação dos cristais ⁽³³⁾.

A Figura 17 mostra a seção de um cristal com os átomos arranjados em um conjunto de planos paralelos A, B, C, D, \dots , separados por uma distância d . Se um feixe paralelo de raios X com comprimento de onda λ , da ordem de magnitude da distância d , incidir neste cristal com um ângulo θ , os átomos irão espalhar o feixe de raios X para todas as direções, onde ocorrerá interferência construtiva para determinadas direções e interferência destrutiva para outras ^(33; 34).

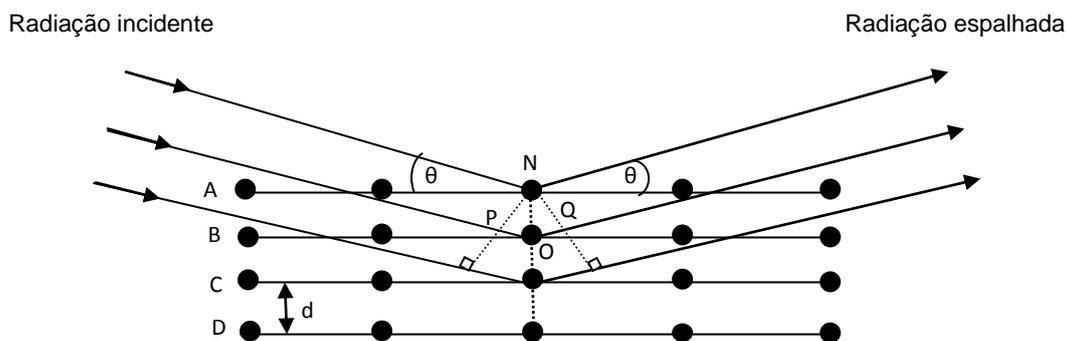


Figura 17: Esquema ilustrativo da difração de Raios X em um cristal. Adaptado da referência ⁽³³⁾.

A interferência construtiva irá ocorrer somente se a distância percorrida a mais por cada feixe nos planos cristalinos for um múltiplo inteiro de λ . Por exemplo, o feixe difratado pelo plano de átomos *B* percorre uma distância *POQ* a mais do que o plano de átomos *A*, de forma a satisfazer a condição ^(33; 34):

$$PO + OQ = n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (26)$$

sendo $n = 1, 2, 3, \dots$, d a distância interplanar, λ o comprimento de onda e θ o ângulo de Bragg. Esta relação foi formulada por W. L. Bragg e é conhecida como Lei de Bragg ^(33; 34).

Um método de difração de raios X muito empregado no estudo de materiais é conhecido como o método do pó, a qual consiste em submeter o material a uma radiação incidente monocromática com um ângulo de incidência θ variável ⁽³³⁾. Os componentes essenciais de um difratômetro de raios X estão ilustrados na Figura 18. O feixe de raios X é gerado na fonte, passa por um colimador e incide na amostra, a qual está sobre um suporte fixo. O feixe difratado passa novamente por um colimador e incide no detector de raio X. A fonte e o detector giram sobre a amostra de modo que a rotação de um ângulo θ da fonte é acompanhado por uma rotação 2θ do detector, garantindo que os ângulos de incidência e reflexão sejam os mesmos. A fonte e o detector realizam uma varredura sobre todos os ângulos com velocidade constante fornecendo um gráfico que relaciona a intensidade do feixe difratado com o ângulo de difração 2θ , chamado difratograma. A identificação dos materiais é realizada comparando os difratogramas obtidos com fichas catalogadas, como, por exemplo, o arquivo *JCPDS (JointCommittee on Powder Diffraction Standards)* ⁽³⁵⁾.

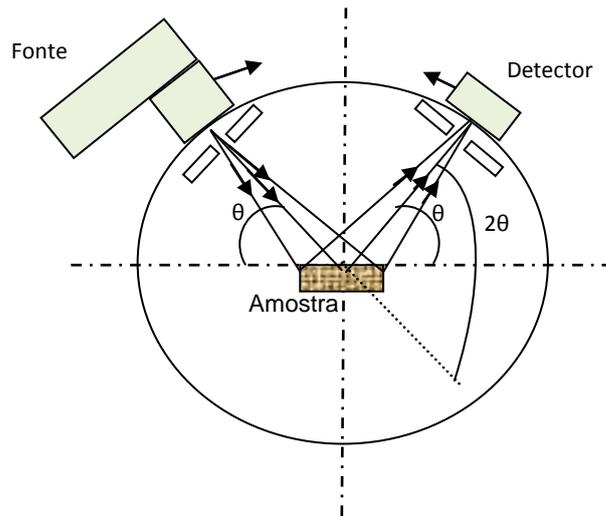


Figura 18: Diagrama ilustrativo de um difratômetro de Raios X ⁽³⁵⁾.

II.6.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma ferramenta muito utilizada na análise morfológica dos materiais. Entre suas potencialidades, a MET permite a identificação de defeitos e fases internas dos materiais, além de possibilitar a obtenção de imagens com resolução atômica ^(33; 36).

Em um microscópio eletrônico, um feixe de elétrons é projetado sobre uma amostra suficientemente fina, produzindo uma diversidade de sinais, como mostra a Figura 19 ⁽³⁶⁾. Os elétrons transmitidos, principalmente os espalhados elasticamente, são utilizados no MET ⁽³³⁾.

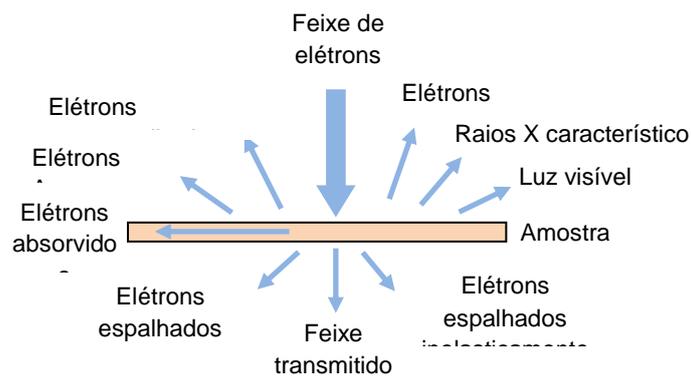


Figura 19: Ilustração dos sinais gerados quando um feixe de elétrons de alta energia interage com uma amostra fina ⁽³⁶⁾.

Um MET consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas contidos em uma coluna sob vácuo. A Figura 20 mostra, de

maneira esquemática, uma seção vertical do aparelho de MET com modo de operação de feixe paralelo. O equipamento possui um canhão de elétrons, de onde é emitido o feixe de elétrons, um sistema de iluminação composto por um conjunto de lentes condensadoras, capazes de controlar o brilho e a área de visualização do feixe de elétrons que chegam até a amostra, a câmara de amostra, um sistema de imagem, composto pelas lentes objetivas, intermediárias e projetoras, e uma câmara de visualização. As lentes objetivas são as lentes mais importantes do MET pois, fornecem a primeira imagem da distribuição angular dos feixes difratados pela amostra, em seguida, as lentes intermediárias e projetoras aumentam a magnificação e projetam a imagem ou o padrão de difração em uma tela fosforescente compreendida na câmara de visualização. A imagem pode ser observada em um tela fotográfica ou, nos equipamentos mais recentes, em uma câmara digital do tipo CCD ⁽³³⁾.

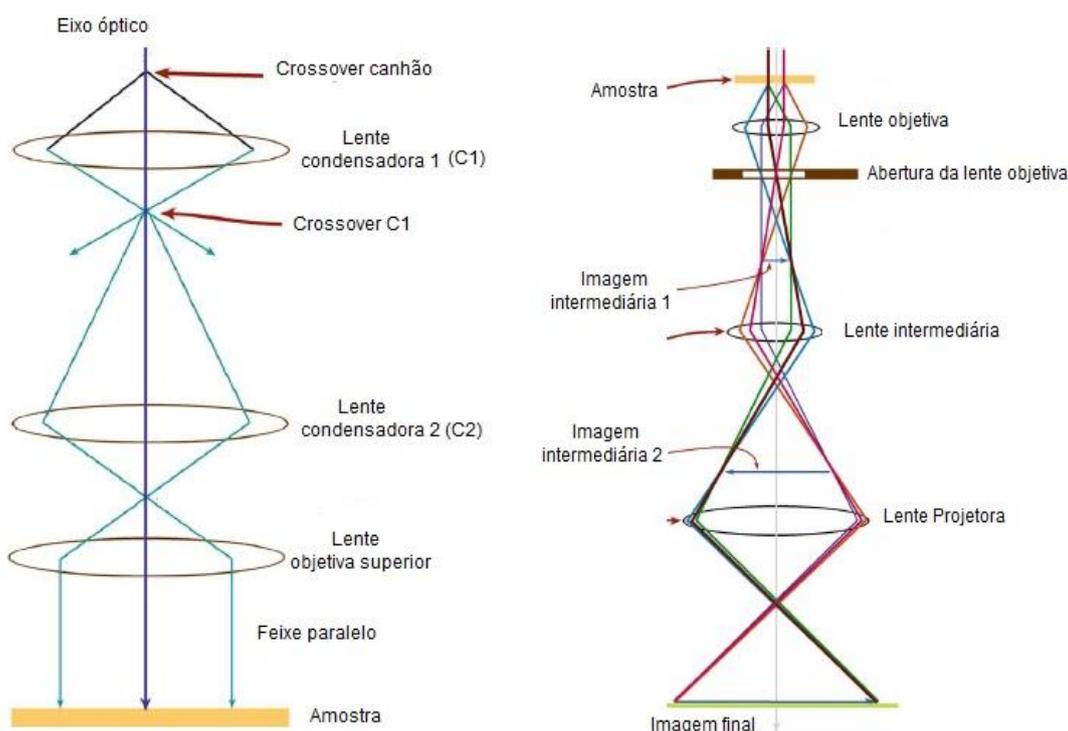


Figura 20: Ilustração esquemática de um MET ⁽³⁶⁾.

II.6.3. Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho, como o nome sugere, utiliza a radiação no infravermelho para estudar as transições vibracionais das

moléculas⁽³⁷⁾. Seu objetivo é obter informações sobre a geometria molecular e a natureza das ligações químicas presentes nas moléculas. A região do espectro eletromagnético correspondente a radiação infravermelha está situada entre as regiões do visível e de microondas e pode ser dividida em três regiões: infravermelho próximo ($12.800-4000\text{ cm}^{-1}$), infravermelho médio ($4000-200\text{ cm}^{-1}$) e o infravermelho longo ($200-10\text{ cm}^{-1}$), sendo a região do infravermelho médio a mais usada em análises espectrais⁽³⁸⁾.

Esta técnica espectroscópica baseia-se na absorção da radiação infravermelha pelo material. Para que tal absorção ocorra, o momento de dipolo elétrico da molécula deve variar durante sua vibração. Assim, se a radiação incidente for ressonante com a frequência de vibração natural da molécula, ocorrerá a absorção da radiação⁽³⁹⁾.

Os equipamentos de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) são baseados no fenômeno de interferência da radiação entre dois feixes para produzir um interferograma. Esse, por sua vez, é convertido no espectro da amostra por meio de uma transformada de Fourier. Os componentes básicos de um espectrofotômetro são mostrados na Figura 21. A radiação proveniente da fonte passa por um interferômetro, incide sobre a amostra e, por fim, atinge o detector. O sinal é amplificado, convertido para o formato digital por meio de um conversor análogo-digital e transferido para o computador para que a transformada de Fourier seja realizada⁽³⁹⁾.

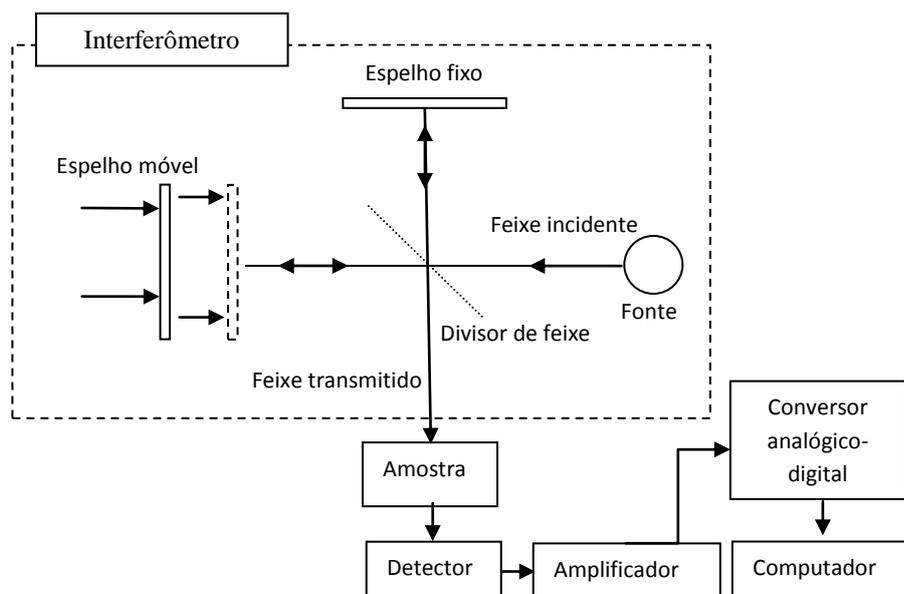


Figura 21: Ilustração esquemática de uma interferômetro de Michelson e os demais componentes do espectrofotômetro, adaptado da referência ⁽³⁹⁾.

O interferômetro de Michelson é mais comumente encontrado nos espectrofotômetros FTIR. Neste dispositivo, a radiação policromática proveniente de uma fonte incide em um divisor de feixe que transmite metade da radiação e reflete a outra metade. Um dos feixes incide em um espelho fixo e o outro, incide em um espelho móvel. Ambos os feixes são refletidos pelos espelhos de volta ao divisor de feixe onde se recombinam formando padrões de interferência, construtivos ou destrutivos, devido a diferença de caminho óptico percorrido ⁽³⁹⁾. O novo feixe atravessa a amostra e incide no detector dando origem a um interferograma, Figura 22. Este é um gráfico que relaciona a intensidade do feixe com o deslocamento do espelho móvel. A intensidade, $I(\delta)$, varia como um função cosseno do retardo óptico δ ⁽³⁹⁾:

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta). \quad (27)$$

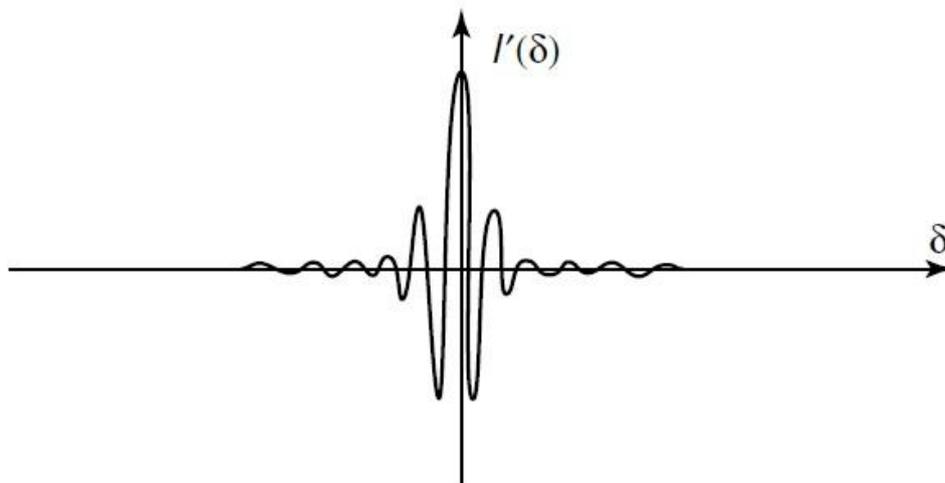


Figura 22: Interferograma obtido de uma fonte de radiação policromática ⁽³⁹⁾.

As informações desse gráfico são convertidas em um espectro por meio de uma transformada de Fourier, a qual relaciona a intensidade detectada com a frequência da radiação pela equação ⁽³⁹⁾:

$$B(\bar{U}) = \int I(\bar{\delta}) \cos(2\pi\bar{U}\bar{\delta}). \quad (28)$$

II.6.4. Magnetometria de amostra vibrante (VSM)

A magnetometria de amostra vibrante, da sigla em inglês *VSM* - *Vibrating Sample Magnetometry*, é uma técnica utilizada para obter informações sobre os momentos magnéticos de um material utilizando medidas de magnetização por indução. O equipamento de medida é chamado de magnetômetro e é composto por uma haste rígida não metálica presa em uma extremidade, a um alto-falante e na outra, a amostra. A extremidade com a amostra é posicionada entre um eletroímã e um conjunto de bobinas detectoras, as quais estão conectadas a um amplificador *lock-in*, como mostrado na Figura 23 ⁽⁴⁰⁾.

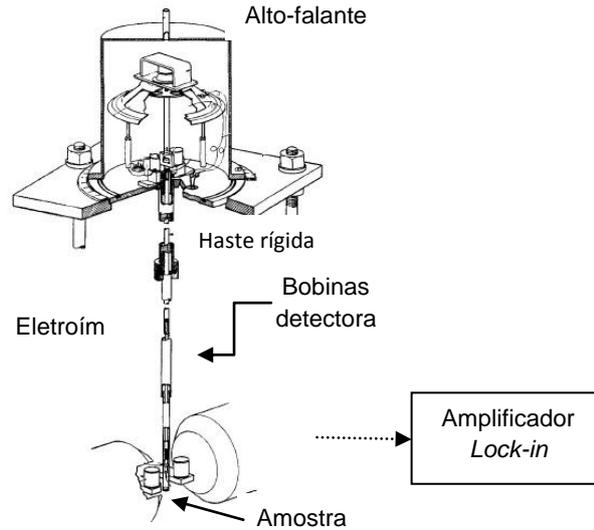


Figura 23: Esquema ilustrativo de um magnetômetro de amostra vibrante ⁽⁴⁰⁾.

Para a realização da medida magnética, a amostra é submetida a uma vibração de frequência f perpendicular ao campo magnético aplicado. O campo magnético oscilante gerado pela amostra em vibração induzirá uma variação de fluxo magnético local que, por sua vez, gera uma corrente induzida alternada nas bobinas detectoras. A voltagem gerada nas bobinas que está em fase com a frequência de vibração f é detectada no amplificador *lock-in*, e é expressa por ⁽⁴⁰⁾:

$$E = \sigma GA 2\pi f \cos 2\pi ft, \quad (29)$$

onde, σ é o momento magnético da amostra, G é função da geometria das bobinas de detecção, A é a amplitude de vibração, f é a frequência de vibração e t o tempo de medida ⁽⁴⁰⁾ ⁽⁴¹⁾.

III. Objetivos

O objetivo deste trabalho de pesquisa foi sintetizar nanopartículas de magnetita por dois diferentes processos de síntese em fase líquida, a técnica de polimerização utilizando o álcool polivinílico (PVA) e a coprecipitação. Em ambos os processos foram investigados o tamanho, morfologia, composição química e o caráter superparamagnético das nanopartículas.

De maneira específica, via técnica do PVA, foram investigadas as temperaturas de decomposição térmica para a produção de nanopartículas de magnetita, assim como, a influência da temperatura na distribuição dos tamanhos e propriedades magnéticas das partículas. Foi investigado ainda, a eliminação do polímero para cada temperatura de decomposição.

Na síntese por coprecipitação foi adicionado ácido oleico como protetor de superfície e investigado sua influencia na distribuição de tamanhos.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

Durante o desenvolvimento deste trabalho, todas as etapas de preparações das amostras foram realizadas utilizando-se reagentes químicos com grau analítico e sem tratamento prévio.

IV.1. Síntese das nanopartículas

IV.1.1. Técnica do PVA

As nanopartículas de magnetita foram sintetizadas via decomposição térmica pelo método polimérico ⁽²⁷⁾. A Figura 24 ilustra um fluxograma para o procedimento experimental. Uma solução aquosa de polivinil álcool (PVA) 10% (m/m) foi preparada e em seguida, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ foi adicionado a solução de forma a manter a razão molar 1:10 do íon de ferro e o monômero do PVA. A mistura foi mantida sob agitação magnética durante 24 horas a 70°C. No final do processo, a mistura resultante foi colocada em uma placa de poliestireno e deixada para secar a temperatura ambiente. O filme formado foi colocado na estufa a 120°C por 2 horas. O material seco foi macerado e colocado no forno de tubo. As amostras de magnetita foram preparadas nas temperaturas de 450, 500, 550, 600, 650 e 700°C por 2 horas com uma taxa de aquecimento de 5°C/minuto. O pó resultante foi lavado com uma solução 1 M de HNO_3 e água, e ao final do processo, as nanopartículas de magnetita foram secas em estufa a 110°C por 2 horas. A nomenclatura utilizada foi M450, M500, M550, M600, M650 E M700, respectivamente.

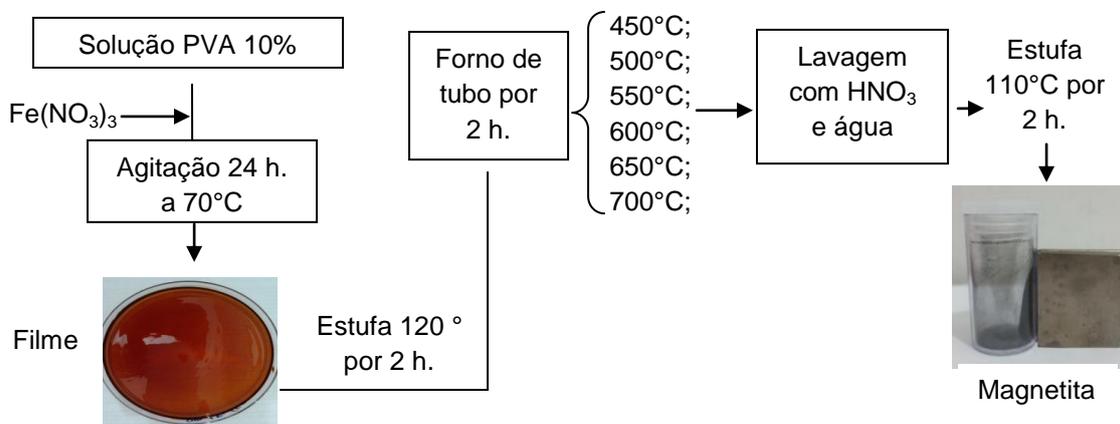


Figura 24: Fluxograma da síntese de magnetita utilizando a técnica do PVA.

IV.1.2. Método de coprecipitação

As nanopartículas de magnetita foram sintetizadas via método de coprecipitação em meio básico ⁽⁴²⁾. A Figura 25 ilustra um fluxograma para o procedimento experimental. Uma solução aquosa de cloretos de ferro com concentrações de 0,12 M de Fe^{3+} e 0,06 M de Fe^{2+} foi inicialmente preparada. Sob agitação magnética o frasco contendo a mistura foi aquecido a 80 °C e então, 16 mL de NH_4OH 28% foi adicionado ao sistema reacional e instantaneamente, um precipitado de coloração preta foi formado. Após uma 1 hora, o sistema foi resfriado a temperatura ambiente e mantido em repouso para a separação do precipitado por meio de um ímã permanente. O sobrenadante foi removido e foram realizadas três lavagens com água destilada, e ao final do processo, uma alíquota do precipitado de nanopartículas foi redisperso em água destilada e o restante foi seco em estufa a 80°C. A nomenclatura utilizada para esta amostra foi M_COP.

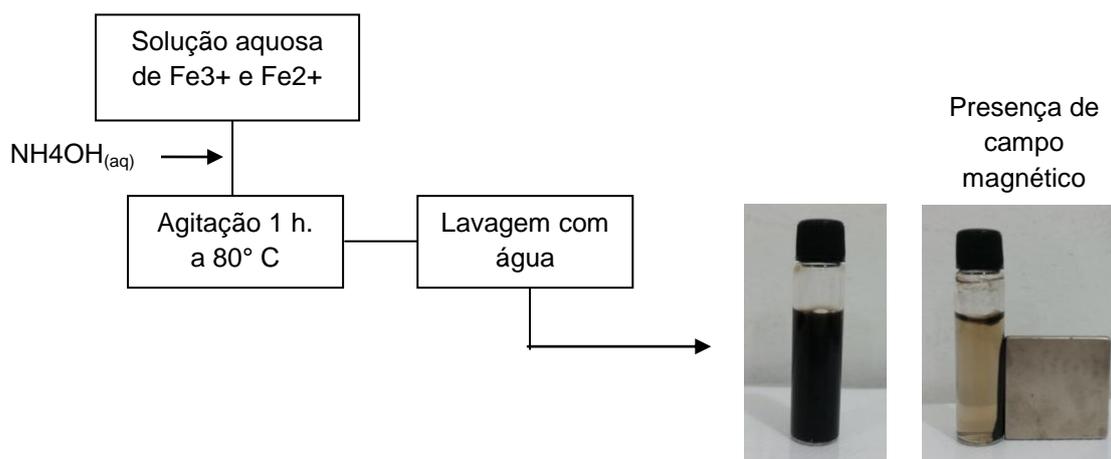


Figura 25: Fluxograma da síntese da magnetita por coprecipitação.

IV.1.3. Estabilização das nanopartículas com ácido oleico

As nanopartículas preparadas pelo método de coprecipitação tendem a aglomerar. Pensando em obter uma distribuição de partículas com tamanho estreito foi adicionado ácido oleico como protetor de superfície e agente estabilizante. A Figura 26 ilustra um fluxograma para o procedimento experimental ⁽⁴²⁾. A mesma solução de cloretos de ferro preparada na seção IV.1.2. foi realizada e mantida sob agitação magnética e aquecimento até 80 °C quando, então, 0,8474 g de ácido oleico juntamente com 16 mL de NH_4OH

28% foram adicionados ao sistema reacional. Após 1 hora o sistema foi resfriado a temperatura ambiente e mantido em repouso para a separação do precipitado por meio de um ímã permanente. O sobrenadante foi removido e foram realizadas três lavagens com água destilada e etanol, e ao final do processo, o precipitado de nanopartículas com nomenclatura M_AO foi disperso em hexano. As partículas permaneceram estáveis no solvente.

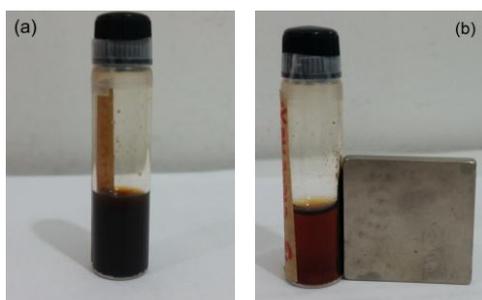


Figura 26: Fotografias da amostra M_AO em hexano sob (a) ausência de campo magnético externo e (b) presença de campo magnético externo.

IV.5. Caracterização das amostras

IV.5.1. Difratometria de raios X (DRX)

A identificação das fases presentes nas amostras deste trabalho foram realizadas por um difratômetro Shimadzu XRD-7000. As medidas foram realizadas com as amostras em forma de pó sobre suporte de alumínio, no intervalo de 10 a 80 graus em 2θ , com radiação $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1,54056$) e velocidade de varredura de $0,5^\circ/\text{minutos}$ em modo contínuo.

IV.5.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de MET foram realizadas em um equipamento JEOL JEM 1400 na Central de Microscopia (CMI) do Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa -COMCAP, da Universidade Estadual de Maringá. Para a realização das medidas, as amostras foram diluídas em isopropanol e suspensas em ultrassom por um período de 5 min, em seguida, uma gota da solução resultante foi depositada em uma grade de cobre recoberta por um filme de carbono de 300 mesh e colocada para secar à temperatura ambiente.

IV.5.3. Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Nesse trabalho, as medidas de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas com o intuito de identificar os grupos funcionais presentes nas nanopartículas durante as diferentes etapas das sínteses. As amostras foram preparadas em pastilha de KBr na proporção 5:200 (m/m). Os espectros das amostras foram analisados em um espectrofotômetro Bruker Vetex na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 128 varreduras.

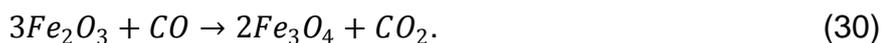
IV.5.4. Magnetometria de amostra vibrante (VSM)

A caracterização magnética das amostras deste trabalho foi realizada em magnetômetro de amostra vibrante (VSM) construído pelo Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais - GDDM, da Universidade Estadual de Maringá. As medidas foram realizadas em amostras em pó, previamente acondicionadas em um porta-amostra, à temperatura ambiente com campo máximo de 15 kOe. Os valores de magnetização de saturação (M_s), coercividade (H_c) e magnetização remanente (M_r) foram obtidos através das curvas de histerese magnética a temperatura ambiente.

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

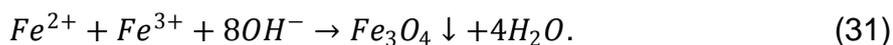
V.1. Método dos precursores poliméricos

Na técnica do PVA para a obtenção da magnetita, a razão molar metal: monômero vinílico utilizada foi de 1:10, onde 6 íons OH^- do monômero complexam com o Fe^{3+} e o excesso foi mantido para evitar a coalescência das partículas. A liberação dos gases de NO_2 e H_2O no estágio inicial, proporcionam a formação de uma resina com a aparência de uma espuma porosa, como previamente discutido na seção 1.5.1. A calcinação dessa resina ocorreu com a eliminação dos gases CO , CO_2 e H_2O , sendo o CO o responsável pela redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} , de acordo com a seguinte reação (43):

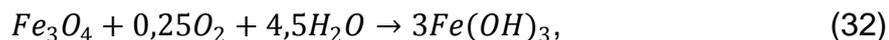


V.2. Coprecipitação

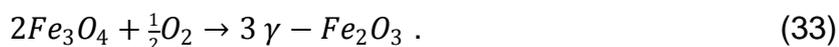
A magnetita foi preparada pela a adição de NH_4OH à mistura aquosa de cloretos de Fe^{2+} e Fe^{3+} , com razão molar 1:2 e pH entre 9 e 14. O precipitado de magnetita formado possui coloração preta e ocorre de acordo com a reação dada pela Equação 31 (8):



Como a síntese ocorre em meio aquoso, algumas reações acontecem paralelamente à formação da magnetita, devido à facilidade de oxidação dos íons ferro. Dessa forma, a presença de oxigênio na solução leva a oxidação do Fe_3O_4 da seguinte maneira:



com a formação de hidróxido de ferro (III), e além disso, ocorre também a formação de maghemita expressa pela seguinte reação:



IV.3. Difractometria de raios X

Foram realizadas medidas de difração de raios X das amostras sintetizadas pela técnica do PVA com o objetivo de identificar as fases desejadas (Figura 28). Cada amostra foi sintetizada em uma temperatura de decomposição térmica diferente, sendo a amostra M450 à 450 °C, M500 à 500 °C, M550 à 550 °C e M600 à 600 °C. Para cada uma delas foram observados os picos de difração característicos das distâncias interplanares de uma estrutura cúbica do tipo espinélio, sendo os valores de 2θ e as intensidades relativas semelhantes aos descritos na ficha cristalográfica nº 88-0315 do JCPDS para o sólido magnetita.

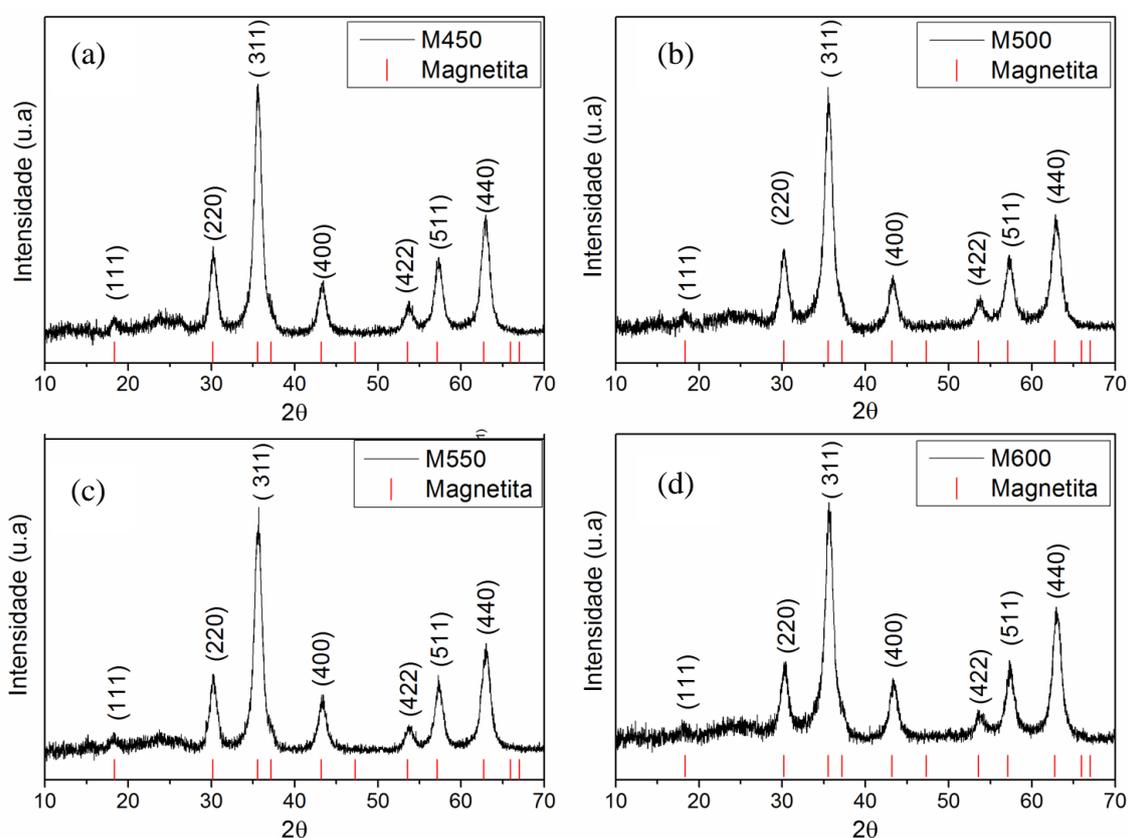


Figura 27: Difratogramas das amostras sintetizadas via técnica do PVA. (a) M450, (b) M500, (c) M550 e (d) M600.

A Figura 29 mostra os difratogramas para as amostras (a) M650 e (b) M700, sintetizadas na temperatura de decomposição térmica de 650 °C e 700 °C, respectivamente. Embora na amostra (a) ainda ocorre a presença de magnetita, é possível observar a formação de ferro metálico (JCPDS 85-1410), carbeto de ferro, Fe_3C , (JCPDS 89-8487) e depósitos de carbono (JCPDS 65-

2412). Esse aumento da temperatura na presença de um agente redutor leva a formação de ferro metálico que pode recombina-se com o CO e formar carbeto de ferro ⁽⁴³⁾. Em vista disso, essas amostras deixam de fazer parte do nosso objetivo final.

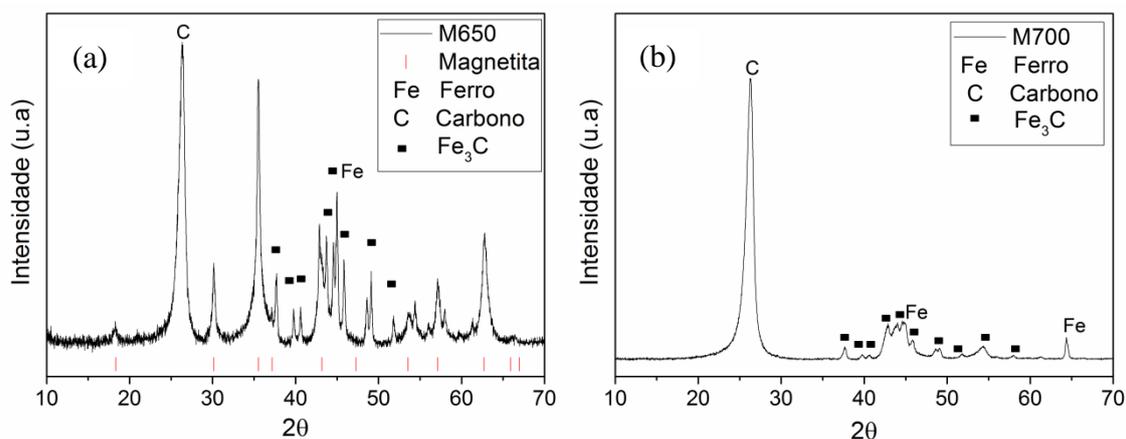


Figura 28: Difratogramas das amostras (a) M650 e (b) M700, sintetizadas via técnica do PVA.

O difratograma da amostra M_COP, sintetizada pela rota de coprecipitação, é apresentado na Figura 30. Picos de difração característicos da fase espinélio da magnetita são observados. Os ângulos de Bragg para as fases magnetita e maghemita são muito próximos, sendo impossível diferenciá-las por difração de raios X.

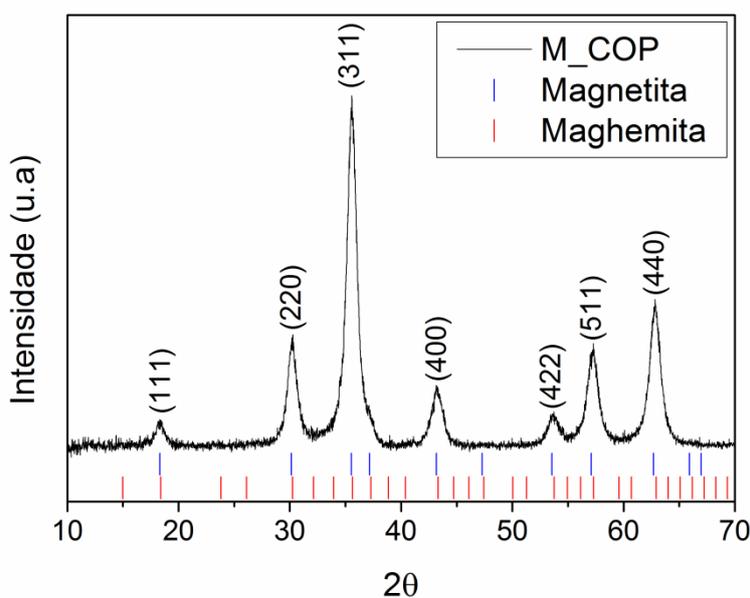


Figura 29: Difratograma da amostra M_COP, sintetizada pelo método de coprecipitação.

É possível estimar o tamanho do cristalito aplicando-se a equação de Scherrer (Equação 34):

$$t_c = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B}, \quad (34)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação X, neste caso igual a $K\alpha$ do cobre 1,5406 Å; θ_B corresponde ao ângulo de Bragg e B corresponde ao valor da largura máxima a meia altura. O pico mais intenso referente ao plano de difração (311) foi utilizado para o cálculo do tamanho do cristalito de cada amostra e os valores estão listados na Tabela 2.

Tabela 2: Valor estimado do cristalito via Equação de Scherrer

Amostras	t_c (nm)
M450	9,0
M500	8,5
M550	9,2
M600	8,1
M_COP	6,4

Conforme dados da Tabela 2, observa-se que o aumento da temperatura não foi suficiente para produzir mudanças significativas no tamanho médio do cristalito para as amostras sintetizadas pela técnica do PVA. O tamanho do cristalito obtido na amostra M_COP é resultado dos parâmetros utilizados no processo de síntese como, a adição rápida da base, a qual favorece nucleação contínua ao invés do crescimento dos núcleos, a natureza e a quantidade de base adicionada, a razão molar $Fe^{2+}:Fe^{3+}$ assim como a temperatura de síntese (44; 45).

IV.4. Espectroscopia no Infravermelho

A Figura 31 apresenta o espectro infravermelho das amostras: filme Fe^{3+} /PVA (a), M450 (b), M500 (c), M550 (d) e M600 (e), sintetizadas pela técnica do PVA. É possível observar a decomposição do material orgânico conforme ocorre o aumento da temperatura.

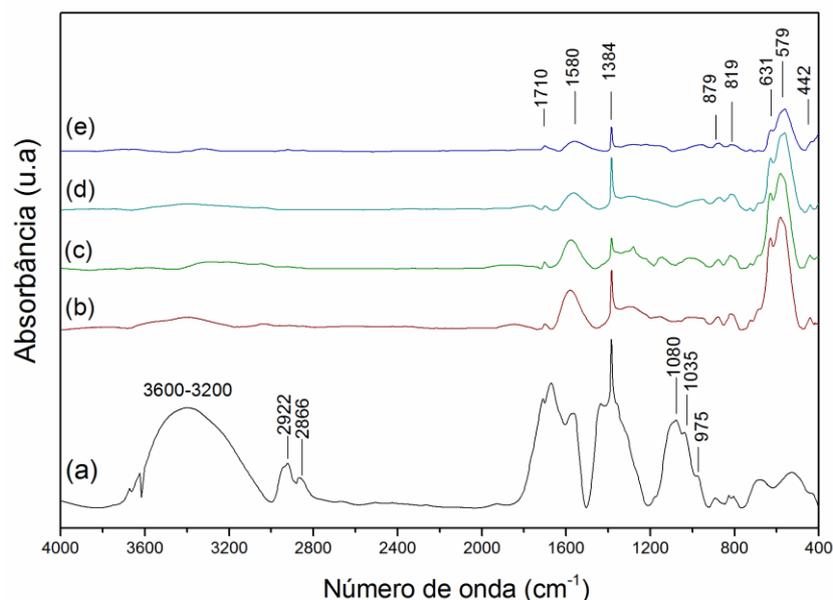


Figura 30: Espectro de absorção no região do infravermelho das amostras: (a) Filme Fe³⁺/PVA, (b) M450, (c) M500, (d) M550 e (e) M600.

A presença de ligações Fe-O nas nanopartículas magnéticas são evidenciadas por duas bandas de absorção em torno de 570 e 375 cm⁻¹, referentes as vibrações de estiramento ν_1 e ν_2 , respectivamente. Quando as partículas são reduzidas para tamanhos nanométricos, ocorre um deslocamento dessas bandas para comprimentos de onda maiores, além de ocorrer também, um desdobramento da banda ν_1 em outras duas bandas ⁽⁴⁶⁾. Sendo assim, na Figura 31, as bandas 631 e 579 cm⁻¹ são referentes ao desdobramento da banda ν_1 , e a banda 442 cm⁻¹ referente ao deslocamento ν_2 , da ligação Fe-O.

Foi possível verificar, também, que as bandas de absorção em (a), referentes a estrutura do PVA, com as ligações O-H (3600-3200 cm⁻¹), C-H (2940-2870 cm⁻¹), (C-O)-C-OH (1080 cm⁻¹), =C-O-C (~1030 cm⁻¹) e C-C (975 cm⁻¹) são eliminados com o tratamento térmico ⁽⁴⁷⁾. Entretanto, a presença das bandas de absorção das ligações C=O (1710 cm⁻¹), -COO⁻ (1580 cm⁻¹), C-OH (1380 cm⁻¹), além das bandas relacionadas aos íons nitratos (~880-800 cm⁻¹), evidenciam que o polímero não é totalmente eliminado do material final.

A Figura 32 mostra os espectros de absorção para as amostras (a) M_COP, (b) M_AO e (c) ácido oleico, sintetizadas pela rota de coprecipitação.

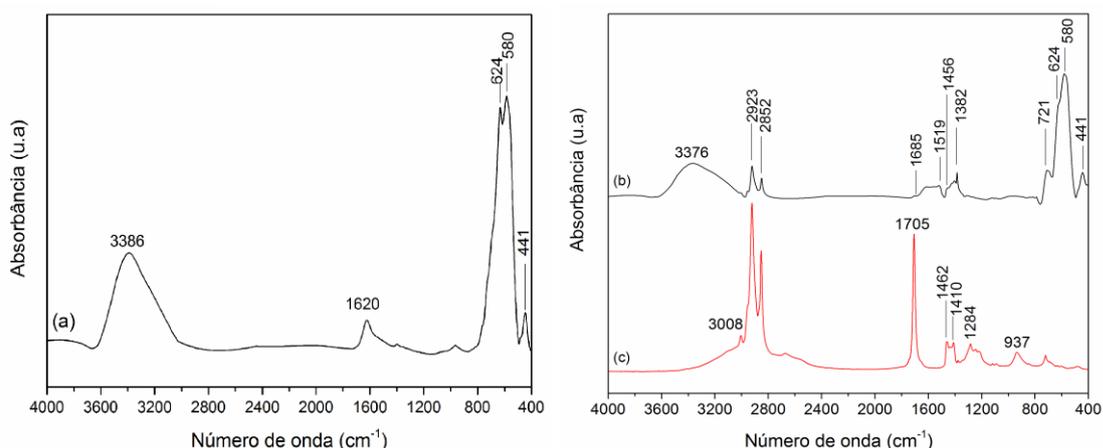


Figura 31: Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras (a) M_COP, (b) M_AO e (c) ácido oléico.

É possível observar que as bandas de absorção referentes às ligações Fe-O estão presentes em ambas as amostras (Figura 32(a) e (b)), ocorrendo na região de 624 e 580 cm^{-1} para o estiramento ν_1 , e 441 cm^{-1} para o estiramento ν_2 . No espectro da amostra M_COP, (Figura 31(a)), é possível verificar também, a presença das bandas de absorção correspondentes a ligação -OH na região de 3386 e 1620 cm^{-1} .

A amostra M_AO (Figura 32(b)) foi preparada com a adição de AO (Figura 32(c)). O intuito dessa adição é promover uma melhor estabilidade das nanopartículas com uma menor formação de aglomerados. O espectro da AO puro apresenta as bandas de absorção correspondentes as ligações C=O (1705 cm^{-1}), O-H (3376 cm^{-1} ; 937 cm^{-1}), C-H (2850-2920 cm^{-1}), C-O-H (1460-1410 cm^{-1}), C-O (1284 cm^{-1}) e $(\text{CH}_2)_n$ (721 cm^{-1}), sendo $n \geq 4$. Verifica-se na Figura 32(b), que algumas dessas ligações estão presentes na amostra. Além disso, a ausência da banda de absorção em 1705 cm^{-1} , correspondente a ligação C=O do AO, e o surgimento de duas novas bandas de absorção correspondentes a ligação (C=O)-O (1519 e 1685 cm^{-1}), sugerem que a ligação entre o grupo carboxílico do AO e a superfície da nanopartícula ocorreu ⁽⁴⁸⁾, Figura 33.

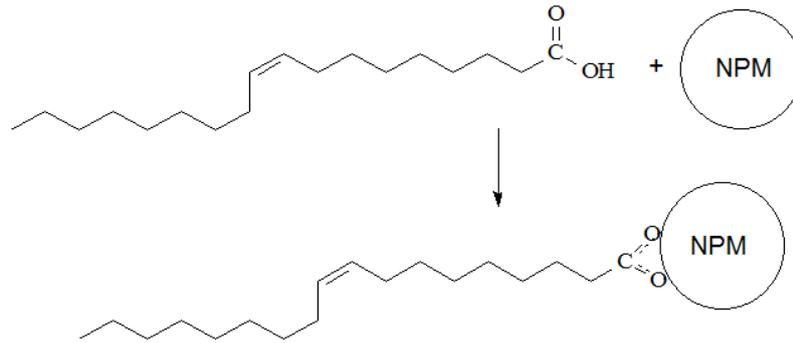


Figura 32: Esquema da formação da ligação do ácido oleico com a superfície da nanopartícula magnética (NPM).

IV.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para as nanopartículas de magnetita sintetizadas via técnica do PVA estão apresentadas na Figura 34. É possível observar que todas as amostras apresentam morfologia semelhante e aproximadamente esférica. Como as amostras de magnetita não possuem um tratamento prévio da superfície, as nanopartículas tendem a se aglomerarem a fim de reduzir sua energia de superfície. Além disso, o calor produzido devido as altas temperaturas de síntese também induzem a formação de aglomerados. É possível observar, nas Figura 34(c) e 34(d), que ainda ocorre a existência de matéria orgânica em torno das partículas, a qual age como uma cola, unindo inúmeras partículas e formando estruturas maiores.

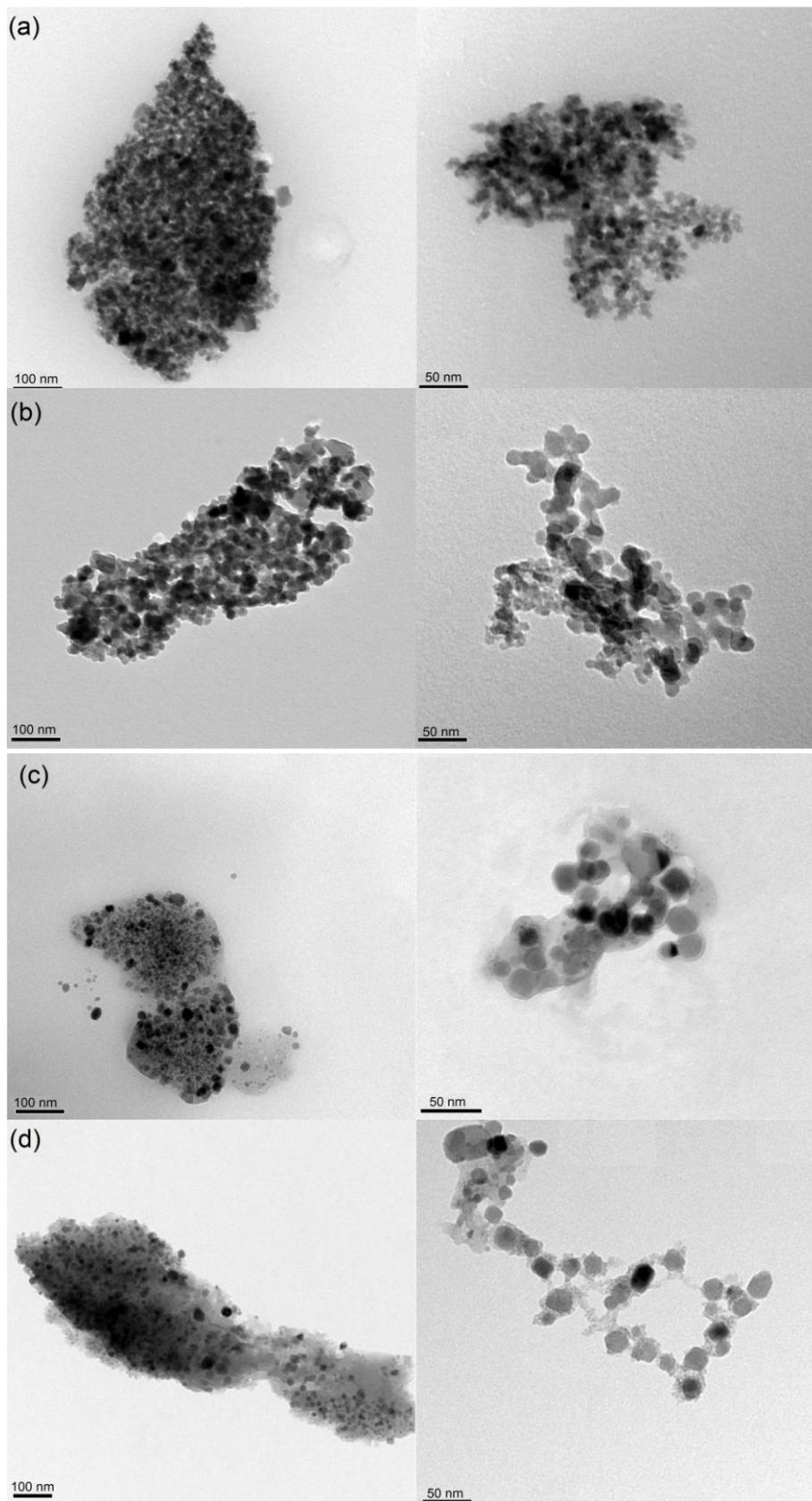


Figura 33: Microscopia eletrônica de transmissão das amostras de magnetita (a) M450, (b) M500, (c) M550 e (d) M600 sintetizadas pela técnica do PVA.

Os histogramas apresentados na Figura 35 indicam a distribuição de tamanhos das partículas para as amostras de magnetita. Os tamanhos médios foram calculados por meio do software Gwyddion 2.45. Os histogramas foram ajustados por uma distribuição do tipo LogNormal e os valores obtidos foram de 9,3, 17,7, 16,6 e 14,2 nm para as amostras M450, M500, M550 e M600, respectivamente. Esses tamanhos analisados por MET estão de acordo com os tamanhos do cristalito obtidos por DRX. É interessante ressaltar que, embora a amostra M600 não apresente grandes variações no diâmetro das partículas, nas amostras M450, M500 e M550 é possível encontrar partículas grandes em contraste com partículas pequenas.

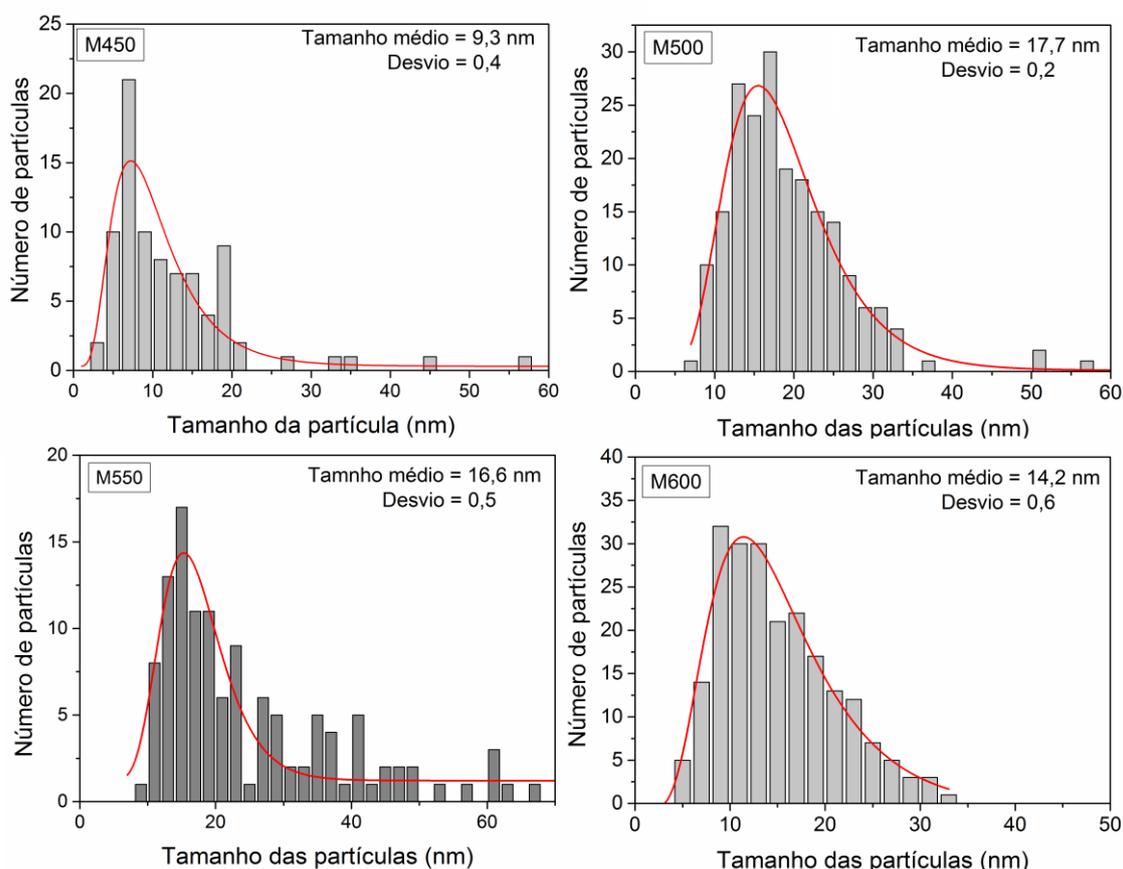


Figura 34: Histogramas da distribuição de tamanho das nanopartículas de magnetita obtidos para cada amostra sintetizada pela técnica do PVA.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das amostras de (a) M_COP e (b) M_AO, obtidas via rota de coprecipitação são apresentadas na Figura 36. É possível observar que as nanopartículas de magnetita em ambas as amostras não apresentam grandes contrastes em sua morfologia, sendo estas aproximadamente esféricas. Na Figura 36(a), nota-se

que também ocorre a formação de aglomerados, de forma análoga as amostras sintetizadas pela técnica do PVA, visto que, é a amostra de magnetita sem um protetor de superfície,. Entretanto, com a adição de ácido oleico, Figura 36(b), verifica-se uma separação entre os núcleos magnéticos.

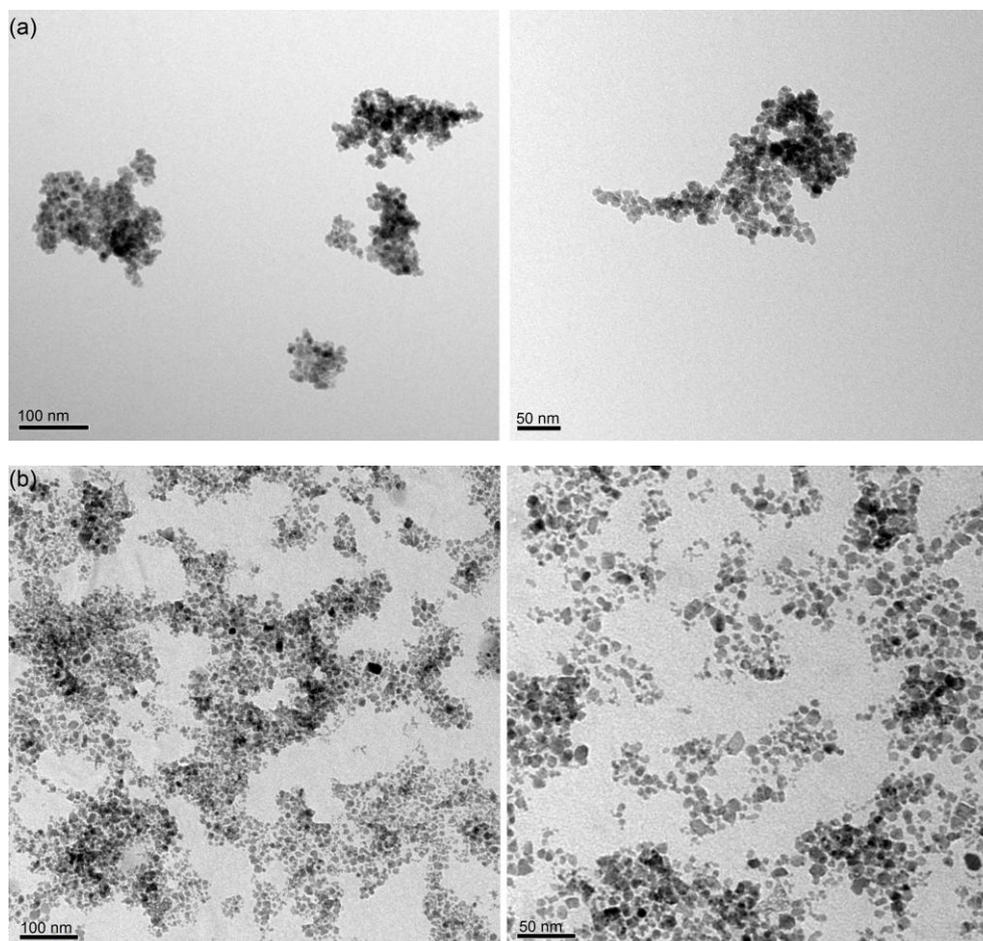


Figura 35: Microscopia eletrônica de transmissão das amostras de magnetita (a) M_COP e (b) M_AO sintetizadas pela rota de coprecipitação.

Os histogramas apresentados na Figura 37 mostram a distribuição de tamanho para as cada amostra de magnetita via síntese de coprecipitação. Os valores obtidos para o tamanho médio foram de aproximadamente 8 nm para ambas as amostras M_COP e M_AO mostrando também, concordância com o tamanho do cristalito obtido por DRX. Essas amostras analisadas não apresentaram grande variações de tamanho de partícula.

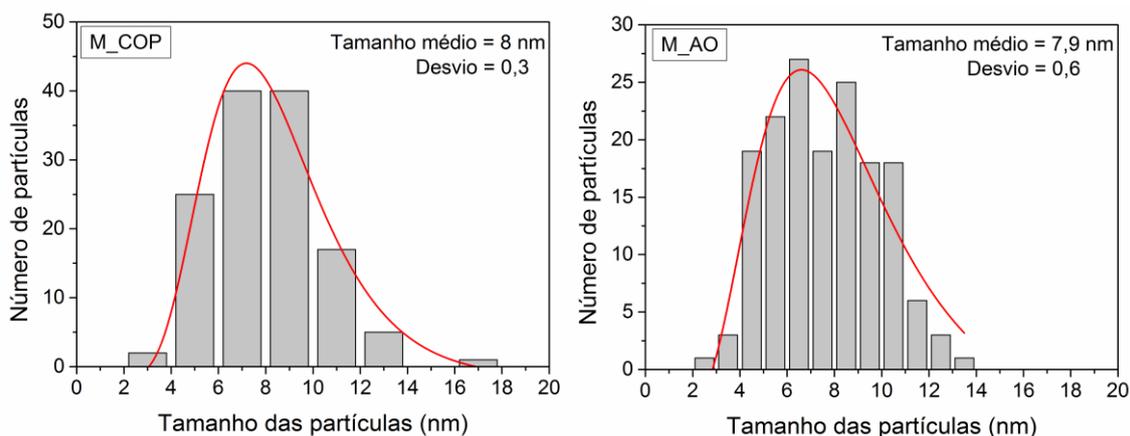


Figura 36: Histogramas da distribuição de tamanho das nanopartículas de magnetita obtidos para cada amostra sintetizada pela rota de coprecipitação.

IV.6. Magnetometria de Amostra Vibrante

A Figura 38 mostra as curvas de magnetização em função do campo magnético para as amostras M450, M500, M550 e M600 sintetizadas pela técnica do PVA e medidas a temperatura ambiente de 26 °C.

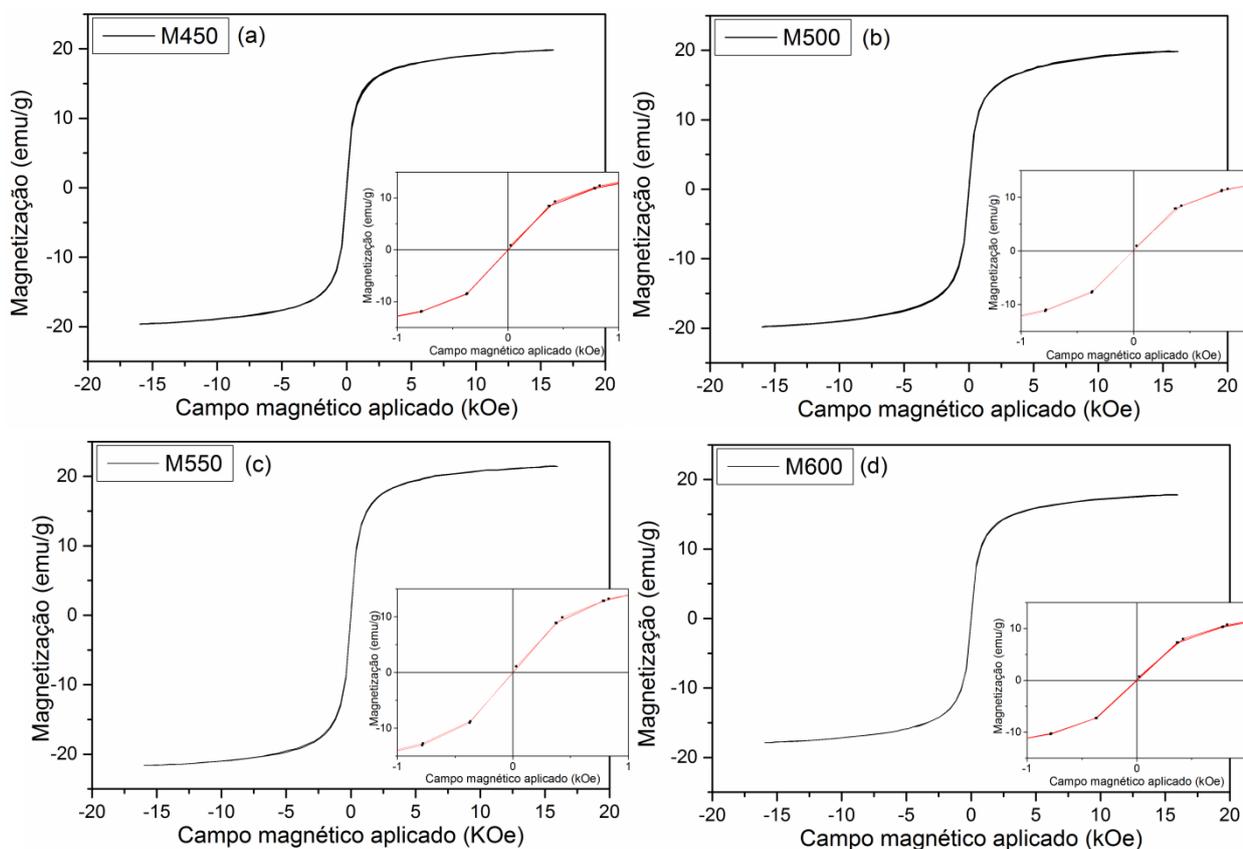


Figura 37: Curvas de Magnetização vs Campo magnético aplicado (H): (a) M450, (b) M500, (c) M550 e (d) M600). As imagens inseridas ao lado direito correspondem a magnetização numa escala de baixo campo magnético para cada amostra.

Os valores de magnetização de saturação encontrados para as amostras M450, M500, M550 e M600 foram 15,9, 19,8, 21,4, 17,7 emu/g, respectivamente. Como esperado, o valor da magnetização é menor que a dos materiais em macroescala (90 emu/g), entretanto, esses valores estão um pouco a baixo dos encontrados experimentalmente para as nanopartículas de magnetita (30-50 emu/g) ⁽⁸⁾. Isso pode estar relacionado com o fato de que, devido a redução do tamanho da partícula, um grande número de ligações de super-troca são rompidas na superfície das nanopartículas, resultando em uma configuração de desordenamento de *spin* nesta superfície e, conseqüentemente, uma redução na magnetização ^(8; 49). Além disso, a presença de resíduos de polímero na superfície das nanopartículas leva a um enfraquecimento na interação entre as nanopartículas, contribuindo para a redução da magnetização. É possível verificar ainda, que as curvas de magnetização para todas as amostras seguem um comportamento superparamagnético, sendo os valores de magnetização de remanência (M_r) e a coercividade (H_c) muito pequenos na ausência de um campo magnético externo. A Figura 39 apresenta os gráficos de M_s , M_r e H_c para cada temperatura de síntese. Observa-se um comportamento aproximadamente linear, ou seja, a variação da temperatura não influenciou significativamente nestes fatores.

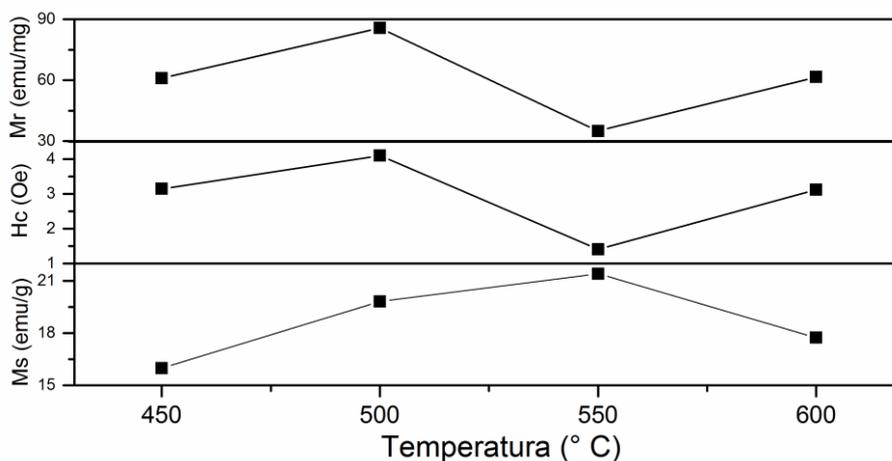


Figura 38: Valores da magnetização de saturação M_s , campo coercivo H_c e magnetização de remanência M_r em função da temperatura de síntese via técnica do PVA.

As curvas de magnetização vs campo magnético para as amostras M_COP (a) e M_AO (b) sintetizadas pela rota de coprecipitação estão apresentadas na Figura 40.

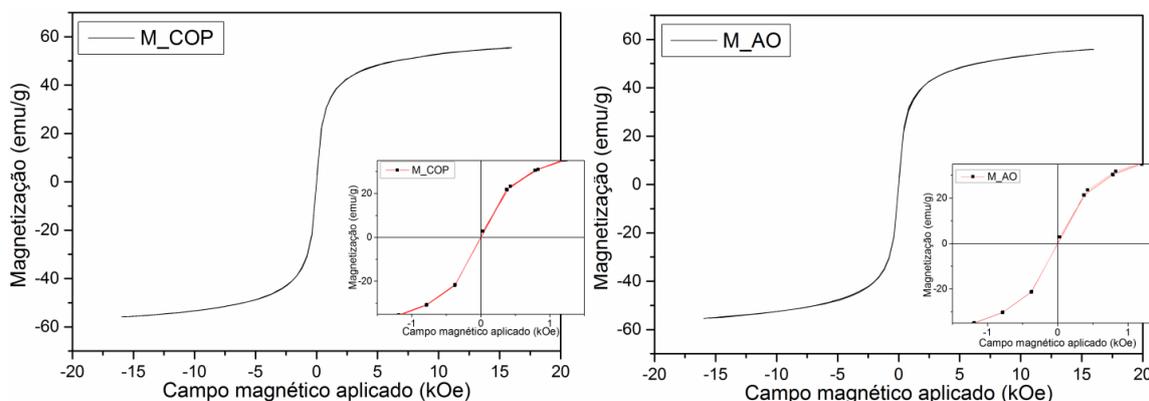


Figura 39: Curvas de Magnetização vs Campo magnético aplicado (H): (a) M_COP e (b) M_AO. As imagens inseridas ao lado direito correspondem a magnetização numa escala de baixo campo magnético para cada amostra.

Os valores de magnetização de saturação encontrados para as amostras M_COP e M_AO foram de 55,3 e 55,8 emu/g, respectivamente. Para a amostra M_AO foi realizada a correção da massa com a do ácido oleico. Esses resultados estão de acordo com os valores encontrados na literatura para a magnetita obtida via coprecipitação em meio alcalino (78-52 emu/g)^(44; 50). É possível observar também, que ambas as amostras apresentam magnetização de remanescência de aproximadamente 0,12 emu/g e coercividade 0,0020 kOe, visto que esses valores são muito pequenos, as amostras apresentam comportamento superparamagnético.

VI. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

VI.1. Conclusões

Diante dos objetivos propostos para este trabalho e com base nos resultados obtidos destacam-se as conclusões: (i) ambas as sínteses foram eficazes na obtenção de nanopartículas de magnetita; (ii) na técnica do PVA, a magnetita é formada nas temperaturas de síntese de 450, 500, 550 e 600 °C, acima desses valores, as fases do composto carbeto de ferro são evidenciadas. O PVA é eliminado com o aumento da temperatura, porém, isso não ocorreu de maneira efetiva, sendo encontrado matéria orgânica no produto final. As nanopartículas apresentaram formato aproximadamente esférico, entretanto, devido a falta de um protetor na superfície as partículas formaram grandes agregados para minimizar a energia de superfície, esse resultado também é influenciado pelas temperaturas de síntese. As curvas de magnetização vs campo magnético não apresentaram valores significativos de H_c e M_r , mostrando um comportamento superparamagnético para todas as amostras. O valor do tamanho médio estimado para as nanopartículas não foi influenciado de forma significativa pelas variações na temperatura de decomposição, em vista disso, a amostra M550, a qual apresentou maior magnetização de saturação, 21,4 emu/g, é a condição mais favorável para a reprodução de nanopartículas de magnetita via técnica do PVA; (iii) por coprecipitação as nanopartículas de magnetita com ausência de um protetor de superfície, apresentaram formato aproximadamente esférico, mas também formaram agregados. A adição do ácido oleico como protetor de superfície e agente estabilizante foi confirmada por FTIR com o desaparecimento da banda de absorção em 1705 cm^{-1} . As imagens de microscopia mostraram uma melhor distribuição das partículas com uma diminuição dos aglomerados. Os valores de M_s , 55,3 e 55,8 emu/g, para as amostras M_COP e M_AO respectivamente, são próximos, indicando que a síntese produz o mesma partícula, porém com superfícies diferentes. Ambas as amostras apresentam comportamento superparamagnético.

Em resumo, é possível concluir que as nanopartículas sem proteção na superfície formam aglomerados que dificultam a obtenção de um sistema monodisperso. Em vista disso, as nanopartículas de M_AO são as mais promissoras para se obter um sistema funcional para aplicações biomédicas.

VI.2. Perspectivas

O trabalho desenvolvido gerou uma série de perspectivas dentre as quais pode-se citar: (i) aperfeiçoar o método para obtenção das nanopartículas com o ácido oleico; (ii) recobrir os núcleos magnéticos com sílica para propiciar grupos terminais que possibilitem posterior funcionalização e (iii) estudar a estabilidade coloidal. Além disso, outros estudos para os sistemas em questão devem ser realizados, como medidas de magnetização vs temperatura, mobilidade eletroforética e raio hidrodinâmico como também, investigar as possíveis fases formadas nessas nanopartículas.

Testes de citotoxicidade *in vitro* já estão sendo realizados para ambas as amostras M550 e M_COP. Estes testes são úteis para definir a citotoxicidade basal, ou seja, a capacidade que um composto possui para provocar a morte de células como decorrência dos danos causadas em suas funções básicas. O teste é chamado de ensaio do MTT e está sendo realizado em uma linhagem celular HepG2/C3A. Esta linhagem é um subclone patentado da linhagem de hepatócitos humanos HepG2, a qual possui a capacidade de reter as características biológicas do fígado humano.

APÊNDICE A

A.1. ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

1. OLIVEIRA, P. N., ALANIS, D., BINI, R. D., SILVA, D. M., DIAS, S. G., SANTOS, I. A., COTICA, L. F., GUO, R. e BHALLA, A. S. Synthesis and characterization of structural, microstructural and ferroic properties of CoFe_2O_3 nanoparticles and $\text{CoFe}_2\text{O}_3:\text{BaTiO}_3$ core-shell nanocomposites. *Integrated Ferroelectrics*, 2016, Vol. 174, pp. 88-97.

2. SANTOS, G. M., CATELLANI, I. B., BINI, R.D., PERIN, G. H., COTICA, L. F., PADILHA, J. E., FREITAS, V. F., SANTOS, I. A., GUO, R. e BHALLA, A. S. Electron density distribution and electronic structure as tools to study the origin of ferroic states in ferroelectric and magnetic materials. *Ferroelectrics*, 2016, Vol. 500, pp. 1-10.

A.2. TRABALHOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS

1) BINI, R. D., OLIVEIRA, P. N., ALANIS, D., SILVA, D. M., DIAS, S. G., SANTOS, I. A., COTICA, L. F. Synthesis and characterization of Fe_3O_4 core-shell nanoparticles suitable for biological applications. *In: International Workshop on Advances in Multifunctional, Multiferroic Materials and Their Applications, 2015, Maringá.*

2) OLIVEIRA, P. N., ALANIS, D., BINI, R. D., SILVA, D. M., DIAS, S. G., SANTOS, I. A., COTICA, L. F. Synthesis and structural analysis of $\text{CoFe}_2\text{O}_3:\text{BaTiO}_3$ nanocomposites in a core-shell configuration. *In: International Workshop on Advances in Multifunctional, Multiferroic Materials and Their Applications, 2015, Maringá.*

3) BINI, R. D., OLIVEIRA, P. N., ALANIS, D., SILVA, D. M., DIAS, S. G., SANTOS, I. A., COTICA, L. F. Synthesis and characterization of Fe_3O_4 nanoparticles coated with uniform layers of silica. *In: IX SBPMat e IX Brazilian MRS Meeting, 2015, Rio de Janeiro.*

4) OLIVEIRA, P. N., ALANIS, D., BINI, R. D., SILVA, D. M., DIAS, S. G., SANTOS, I. A., COTICA, L. F. Structural and magnetic properties of $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{BaTiO}_3$ core-shell nanocomposites synthesized employing a two steps route. *In: IX SBPMat e IX Brazilian MRS Meeting, 2015, Rio de Janeiro.*

Bibliografia

1. **TASCA, R. A., et al.** Desenvolvendo habilidades e conceitos de nanotecnologia no ensino médio por meio de experimento didático envolvendo preparação e aplicação de nanopartículas superparamagnéticas. *Química Nova na Escola*. 2015, Vol. 37, pp. 236-240.
2. **TARTAJ, P., et al.** The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2003, Vol. 36, pp. 182-197.
3. **CAO, G. e WANG, Y.** *Nanostructures and Nanomaterials - Synthesis, Properties, and Applications*. 2nd ed. London : Imperial College Press, 2004.
4. *Nanotecnologia*. [Online] [Citado em: 2 de Agosto de 2016.] <http://nanotecnologiananotecnologia.blogspot.com.br/>.
5. **BATLLE, X. e LABARTA, A.** Finite-sized effects in fine particles: magnetic and transport properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2002, Vol. 35, pp. 15-42.
6. **KNOBEL, M., et al.** Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2008, Vol. 8, pp. 2836-2857.
7. **PANKHURST, Q. A., et al.** Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2003, Vol. 36, pp. 167-181.
8. **GUPTA, A. K. e GUPTA, M.** Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical application. *Biomaterials*. 2005, Vol. 26, pp. 3995-4021.
9. **COEY, J. M. D.** *Magnetism and magnetic materials*. New York : Cambridge University Press, 2010.
10. **CULLITY, B. D. e GRAHAM, C. D.** *Introduction to magnetic materials*. 2nd ed. New Jersey : Wiley-IEEE, 2008.
11. **CALLISTER Jr., W. D.** *Fundamentos da ciência e engenharia de materiais*. 2nd ed. Rio de Janeiro : LTC, 2005.
12. **SOUZA, N. S.** Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de ferro e de grafite magnética fluida (GMF). *Dissertação de Mestrado*. s.l. : Universidade Federal de São Carlos, 2008.
13. **LU, A. H., SALABAS, E. L. e SCHÜTH, F.** Magnetic nanoparticles: synthesis protection, funcionalization, and application. *Angewandte Chemie international edition*. 2007, Vol. 46, pp. 1222-1244.

14. **CAMILO, R. L.** Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recoberta por 3-aminopropiltrióxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia. *Tese de Doutorado*. São Paulo : Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, 2006.
15. **VALENTIM, V. V.** Um estudo descritivo do efeito superparamagnético em nanopartículas. *Monografia*. s.l. : Universidade Federal do Espírito Santo, 2014.
16. **OLIVEIRA, L. C. A., FABRIS, J. D. e PEREIRA, M. C.** Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. *Química Nova*. 2013, Vol. 36, pp. 123-130.
17. **SCHWERTMANN, U. e CORNELL, R. M.** *Iron oxides in the laboratory*. 2nd ed. Weinheim : Wiley-VCH, 2000.
18. —. *The iron oxides*. 2nd ed. Weinheim : Wiley-VCH, 2003.
19. **FIGUEROLA, A., et al.** From iron oxides nanoparticles towards advanced iron-based inorganic materials designed for biomedical applications. *Pharmacological Research*. 2009, Vol. 62, pp. 126-143.
20. **SCHERER, C. e FIGUEIREDO NETO, A. M.** Ferrofluids: properties and applications. *Brazilian Journal of Physics*. 2005, Vol. 35, pp. 718-727.
21. **RAJ, K., MOSKOWITZ, B. e CASCIARI, R.** Advances in ferrofluid technology. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1995, Vol. 149, pp. 174-180.
22. **ALEXIOU, C., et al.** Locoregional cancer treatment with magnetic drug targeting. *Cancer Research*. 2000, Vol. 60, pp. 6641-6648.
23. **GILCHRIST, R. K., et al.** Selective inductive heating of lymph nodes. *Annals of Surgery*. 1957, Vol. 146, pp. 596-606.
24. **KALAMBUR, V. S., et al.** In vitro characterization of movement, heating and visualization of magnetic nanoparticles for biomedical applications. *Nanotechnology*. 2005, Vol. 16, pp. 1221-1233.
25. **GOESMANN, H. e FELDMANN, C.** Nanoparticulate functional materials. *Angewandte Chemie International Edition*. 2010, Vol. 49, pp. 1362-1395.
26. **CUSHING, B. L., KOLESNICHENKO, V. L. e O'CONNOR, C. J.** Recent advances in liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chemical Reviews*. 2004, Vol. 104, pp. 3893-3946.
27. **SAHA, S. K., PATHAK, A. e PRAMANIK, P.** Low-temperature preparation of fine particles of mixed oxides systems. *Journal of Materials Science Letters*. 1995, Vol. 14, pp. 35-37.

28. **NGUYEN, H., LEE, S. J. e KRIVEN, W. M.** Synthesis of oxide powders by way as a polymeric steric entrapment precursor route. *Journal of Materials Research*. 1999, Vol. 14, pp. 3417-3426.
29. **SAHA, S. K. e PRAMANIK, P.** Synthesis of nanophase PLZT (12/40/60) powder by PVA-solution technique. *NanoStructured Materials*. 1997, Vol. 8, pp. 29-36.
30. **HASSAN, C. M. e PEPPAS, N. A.** Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods. *Advances in Polymer Science*. 2000, Vol. 153, pp. 37-65.
31. **BRISCOE, B., LUCKHAM, P. e ZHU, S.** The effects of hydrogen bonding upon the viscosity of aqueous poly(vinyl alcohol) solutions. *Polymer*. 2000, Vol. 41, pp. 3851-3860.
32. **SALABAS, A. H. e SCHÜTH, F.** Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, funcionalization, and applications. *Angewandte Chemie International Edition*. 2007, Vol. 46, pp. 1222-1244.
33. **PADILHA, A.F. e AMBROZIO FILHO, F.** *Técnicas de análise microestrutural*. São Paulo : Hemus, 1985.
34. **CULLITY, B. D.** *Elements of X-ray diffraction*. s.l. : Addison-Wiley, 1956.
35. **ROSSO, J. M.** Síntese e caracterização de compósitos poli(fluoreto de vinilideno)/Ba_{0,3}Na_{0,7}Ti_{0,3}Nb_{0,7}O₃. *Dissertação de mestrado*. Maringá : Uiversidade Estadual de Maringá, 2013.
36. **WILLIAMS, D. B. e CARTER, C. B.** *Transmission electron microscopy. A textbook for materials science*. 2nd ed. New York : Springer, 1996.
37. **SALA, O.** *Fundamentos da espctroscopia Raman e no infravermelho*. 2nd ed. São Paulo : Editora UNESP, 2008.
38. **SILVERSTEIN, R. M.** *Spectrometric identification of organic componds*. 3rd ed. New York : John Wiley, 1998.
39. **STUART, B.** *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. New York : John Wiley, 2004.
40. **SAMPAIO, L. C., et al.** Técnicas de magnetometria. *Revista Brasileira de Ensino em Física*. 2000, Vol. 22, pp. 406-410.
41. **FONER, S.** Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. *The Review of Scientific Instruments*. 1959, Vol. 30, pp. 548-557.

42. **YANG, K., et al.** Re-examination of characteristic FTIR spectrum of secondary layer in bilayer oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles. *Applied Surface Science*. 2010, Vol. 256, pp. 3093-3097.
43. **KOUBRINE, A., et al.** Synthesis of ferromagnetic nanopowders from iron pentacarbonyl capacitively coupled RF plasma. *Carbon*. 2006, Vol. 44, pp. 2593-2601.
44. **MASCOLO, M.C., PEI, Y. e RING, T. A.** Room temperature coprecipitation synthesis of magnetite nanoparticles in a large pH window with different bases. *Materials*. 2013, Vol. 6, pp. 5549-5567.
45. **KIM, D.K., et al.** Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2001, Vol. 225, pp. 30-36.
46. **YAMAURAA, M., et al.** Preparation and characterization of (3-aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2004, Vol. 279, pp. 210-217.
47. **MANSUR, A. A. P. e MANSUR, H. S.** Estimativa do grau de hidrólise do PVA através de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. *In: 8º Congresso Brasileiro de Polímeros. Águas de Lindóia : Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2005.*
48. **JAIN, T. K., et al.** Iron oxide nanoparticles for sustained delivery of anticancer agents. *Molecular Pharmaceutics*. 2005, Vol. 2, pp. 194-205.
49. **KODAMA, R. H.** Magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999, Vol. 200, pp. 359-372.
50. **GANAPRAKASH, G., et al.** Effect of initial pH and temperature of iron salt solutions on formation of magnetite nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*. 2007, Vol. 103, pp. 168-175.