



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

Dissertação de Mestrado

**Síntese e caracterização de nanoestruturas
de óxido de ferro com diferentes morfologias
para aplicação em nanomedicina**

Acadêmico: Gabriel Tolardo Colombo

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica

Co-orientadora: Prof. Dr. Raquel Dosciatti Bini

Maringá, 16 de junho de 2025



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

Dissertação de Mestrado

**Síntese e caracterização de nanoestruturas
de óxido de ferro com diferentes morfologias
para aplicação em nanomedicina**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá, sob orientação do professor Dr. Luiz Fernando Cótica, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Física

Acadêmico: Gabriel Tolardo Colombo

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica

Co-orientadora: Prof. Dr. Raquel Dosciatti Bini

Maringá, 16 de junho de 2025

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

C718s

Colombo, Gabriel Tolardo

Síntese e caracterização de nanoestruturas de óxido de ferro com diferentes morfologias para aplicações em nanomedicina / Gabriel Tolardo Colombo. -- Maringá, PR, 2025.

96 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica.

Coorientadora: Profa. Dra. Raquel Dosciatti Bini.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2025.

1. Nanomedicina. 2. Nanoestrutura. 3. Tratamento de câncer. 4. Óxido de ferro. I. Cótica, Luiz Fernando, orient. II. Bini, Raquel Dosciatti, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDD 23.ed. 530

Rosana de Souza Costa de Oliveira - 9/1366

GABRIEL TOLARDO COLOMBO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE ÓXIDO DE FERRO
COM DIFERENTES MORFOLOGIAS PARA APLICAÇÃO EM NANOMEDICINA**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre.

Aprovado em: Maringá, 30 de maio de 2025.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Prof. Dr. Daniel Leandro Rocco
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG

Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Sumário

Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Abstract	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	viii
Lista de Símbolos	x
Lista de Acrônimos	xii
Introdução	1
1 Explorando o magnetismo e a estrutura cristalina	4
1.1 Materiais magnéticos	4
1.2 Nanopartículas	5
1.2.1 Nanopartículas magnéticas	6
1.3 Ordenamento magnético	7
1.3.1 Superparamagnetismo	15
1.4 Magnetita	16
1.5 Hematita e maghemita	17
1.6 Nanopartículas de magnetita	19
2 Materiais e métodos	22
2.1 Síntese das nanopartículas	22
2.1.1 Co-precipitação	22
2.1.2 Via hidrotérmica	24
2.2 Microscopia Eletrônica	26
2.2.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão	27
2.3 Difração de raios X	28
2.3.1 A equação de Scherrer	31
2.3.2 A contribuição de Williamson e Hall	33
2.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier	33
2.5 Medidas magnéticas	34
2.6 Ajuste das medidas magnéticas	36

3	Resultados e discussões	37
3.1	Microscopia Eletrônica de Transmissão	37
3.2	Difração de raios X	37
3.3	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier	44
3.4	Medidas magnéticas	47
3.5	Ajuste das medidas magnéticas	50
3.6	Redução por H_2	51
3.7	Novas análises de Difração de Raios X	53
3.8	Novas análises de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier	55
3.9	Novas análises de magnetização	58
4	Considerações finais	60
A	Interferências instrumentais do DRX	61
B	Linha de base polinomial	64
C	Processo de suavização e identificação de picos	67
D	Fitting para os picos de Williamsom e Hall	69
E	Influência do gradiente de temperatura no processo de redução	72
	Referências Bibliográficas	75

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica, por sua orientação, paciência e suporte constante durante todo o desenvolvimento desta pesquisa. Sua expertise e conselhos foram essenciais para a realização deste trabalho. Sou igualmente grato ao Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias e ao Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos, pelo apoio e auxílio fundamentais ao longo desse período, e aos membros da banca examinadora, pelas contribuições valiosas e sugestões para o aprimoramento desta dissertação.

Expresso minha gratidão aos colegas Me. Ruan Rompató Vieira e Dr. Fernando Rodrigues, do Grupo de Desenvolvimento e Inovação em Dispositivos Multifuncionais (GDDM), por compartilharem conhecimento, ideias e momentos que enriqueceram profundamente minha experiência acadêmica. Agradeço à Universidade Estadual de Maringá e ao Programa de Pós-Graduação em Física por me proporcionarem a estrutura e o ambiente necessários ao desenvolvimento deste projeto.

Agradeço especialmente à minha família, que sempre esteve ao meu lado, oferecendo apoio incondicional e motivação. Ao meu pai, Noel Colombo, minha mãe, Simone Alves Tolardo Colombo, meu irmão, Matheus Tolardo Colombo, e à minha namorada, Geovana Jeniffer Ortelã Gonçalves, sou profundamente grato. Sem o apoio, suporte e encorajamento de vocês, eu não teria chegado até aqui.

Saliento o meu agradecimento à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação Araucária pelo auxílio financeiro fundamental no desenvolvimento deste trabalho.

Por fim, deixo meus sinceros agradecimentos a todos que, de alguma forma, contribuíram para que este trabalho fosse possível. A todos, o meu muito obrigado.

Resumo

Esta dissertação investiga a síntese e as propriedades de nanoestruturas de óxido de ferro, incluindo nanoesferas — com e sem revestimento de quitosana —, nanoaneis e nanotubos, com foco na aplicação em nanomedicina, especialmente no tratamento do câncer. As análises de microscopia eletrônica de transmissão confirmaram a diversidade morfológica das amostras. As medidas magnéticas revelaram comportamento superparamagnético, enquanto a difração de raios X e a espectroscopia no infravermelho forneceram informações estruturais detalhadas. Os resultados indicam que as diferentes morfologias, associadas às características magnéticas e à estrutura policristalina, tornam essas nanoestruturas promissoras para aplicações biomédicas. A pesquisa também sugere novas possibilidades de funcionalização, especialmente para nanoestruturas anelares, visando sistemas de entrega direcionada de fármacos.

Palavras chave: Nanoestrutura, Tratamento de câncer, Nanomedicina.

Abstract

This dissertation investigates the synthesis and properties of iron oxide nanostructures, including nanospheres — with and without chitosan coating —, nanorings, and nanotubes, with a focus on applications in nanomedicine, particularly for cancer treatment. Transmission electron microscopy analyses confirmed the morphological diversity of the samples. Magnetic measurements revealed superparamagnetic behavior, while X-ray diffraction and infrared spectroscopy provided detailed structural information. The results indicate that the different morphologies, combined with the magnetic characteristics and polycrystalline structure, make these nanostructures highly promising for biomedical applications. Furthermore, the research suggests new functionalization strategies, especially for ring-shaped nanostructures, aiming at targeted drug delivery systems.

Keywords: Nanostructure, Cancer treatment, Nanomedicine.

Lista de Figuras

1	Alguns processos de obtenção de materiais nanométricos. Figura adaptada de [1].	1
2	Escala de tamanhos. Figura adaptada de [1].	2
1.1	Representação do spin de um elétron. Figura adaptada de [2].	7
1.2	Representação gráfica das curvas obtidas de magnetização em função de a . Figura adaptada de [2].	9
1.3	Representação gráfica das curvas de susceptibilidade obtidas para um material diamagnético e dois paramagnéticos. Figura adaptada de [2].	11
1.4	Representação gráfica da curva de magnetização de um ferromagneto (curva 1), sendo cortada por três retas, representando temperaturas T_2 , T_3 e T_4 diferentes. figura adaptada de [2].	12
1.5	Representação gráfica da curva de magnetização de um ferromagneto para um dado valor de temperatura. figura adaptada de [2].	13
1.6	Representação das sub-redes com momentos magnéticos antiparalelos. figura adaptada de [2].	14
1.7	Representação das curvas de susceptibilidade e inverso da susceptibilidade para um material antiferromagnético AF em transição para um paramagnético P . Figura adaptada de [2].	14
1.8	Curvas de magnetização de materiais superparamagnéticos de partículas de ferro a diferentes temperaturas. Figura adaptada de [3].	16
1.9	Sobreposição de curvas de magnetização de partículas de ferro. Figura adaptada de [3].	17
1.10	As figuras representam a estrutura cristalina da magnetita. Em 1.10a, é possível ver os átomos de ferro e oxigênio, representadas por bolinhas douradas e vermelhas, respectivamente, enquanto que 1.10b mostra os sítios octaédrais em marrom. Os sítios tetraédrais também estão em marrom, mas foram diferenciados com a cor verde em 1.10c.	18
1.11	Representação da estrutura da hematita sob vários ângulos e enfoques diferentes. As bolinhas brancas maiores representam átomos de oxigênio enquanto as bolinhas pretas menores, representam átomos de ferro. Figura adaptada de [4].	19
2.1	Esquema ilustrativo do processo de síntese das SPIONs. A adição da solução de quitosana, em vermelho, produz partículas revestidas. Figura adaptada de [5].	24
2.2	Esquema ilustrativo do processo de síntese das amostras anelares e tubulares.	26
2.3	Esquema ilustrativo das principais partes que compõe um microscópio eletrônico de transmissão. Figura adaptada de [6].	28

2.4	Esquema ilustrativo de ondas eletromagnéticas incidindo sobre uma configuração planar de átomos. Figura adaptada de [7].	30
2.5	Esquema ilustrativo das principais partes de um Magnetômetro de Amostra Vibrante convencional. Adaptada de [2].	35
3.1	Imagens das nanoestruturas obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão.	38
3.2	Gráficos de Difração de Raios X. Para a Figura 3.2a nanoesferas sem revestimento, Figura 3.2b nanoesferas com revestimento de quitosana, Figura 3.2c nanoaneis e Figura 3.2d nanotubos. Nas Figuras, a curva em azul foi obtida experimentalmente, a linha tracejada foi o ajuste polinomial da linha de base, enquanto que a linha ajustada refere-se ao resultado da subtração da linha de base.	39
3.3	Gráficos de ajuste utilizando método de Differential Evolution, sendo a Figura 3.3a relacionada ao nanoanel de hematita e a Figura 3.3b relacionada ao nanotubo de hematita.	41
3.4	Ajuste com a função Pseudo-Voigt. Sendo a Figura 3.4a nanoesferas sem revestimento, Figura 3.4b nanoesferas com revestimento de quitosana, Figura 3.4c nanoaneis de hematita e Figura 3.4d nanotubos de hematita.	42
3.5	Análises de Williamson-Hall para as amostras de magnetita e hematita envolvendo todos os picos e alguns picos selecionados.	43
3.6	Gráficos de espectroscopia no infravermelho para: Figura 3.2a nanoesferas sem revestimento, Figura 3.2b nanoesferas com revestimento de quitosana, Figura 3.2c nanoaneis de hematita e Figura 3.2d nanotubos de hematita.	45
3.7	Gráficos de espectroscopia no infravermelho no intervalo $800 - 420 \text{ cm}^{-1}$ para as nanoesferas com e sem revestimento. A Figura 3.7a e a Figura 3.7b revela a posição dos picos e o processo de deconvolução para as nanoesferas, enquanto que a Figura 3.7c e a Figura 3.7d revelam as mesmas informações para as nanoesferas com revestimento, respectivamente.	47
3.8	Gráficos de magnetização em função do campo aplicado, à temperatura ambiente para Figura 3.8a nanoesferas sem revestimento, Figura 3.8b nanoesferas com revestimento de quitosana, Figura 3.8c nanoaneis de hematita e Figura 3.8d nanotubos de hematita. Nos gráficos exibidos, a curva inicial de magnetização foi omitida.	49
3.9	Ajuste magnético das nanoesferas de magnetita Figura 3.9a sem revestimento e Figura 3.9b revestida com quitosana.	50
3.10	O padrão de difração e a análise de Williamson-Hall para o nanoanel reduzido estão expostos nas Figura 3.10a e Figura 3.10b, enquanto que o padrão de difração e a análise de Williamson-Hall para o nanotubo reduzido estão expostos nas Figura 3.10c e Figura 3.10d, respectivamente.	54
3.11	Gráficos de espectroscopia no infravermelho para: Figura 3.11a nanoanel reduzido e Figura 3.11b nanotubo reduzido.	56
3.12	Gráficos de espectroscopia no infravermelho no intervalo $800 \text{ cm}^{-1} - 420 \text{ cm}^{-1}$ para os nanoaneis e nanotubos. A Figura 3.12a e a Figura 3.12b revela a posição dos picos e o processo de deconvolução para os nanoaneis, enquanto que a Figura 3.12c e a Figura 3.12d revelam as mesmas informações para os nanotubos respectivamente.	57
3.13	Gráficos de magnetização para 3.13a anel reduzido e 3.13b tubo reduzido.	59

A.1	Comparação da posição dos picos para a amostra de hexaboreto de lantânio.	61
A.2	Os padrões de difração são expostos em A.2a e A.2b, bem como o ajuste no pico principal, expostos em A.2c e A.2d, para a magnetita e hematita, respectivamente.	63
B.1	Ajustes polinomiais com diferentes graus de polinômio.	65
B.2	Ajustes da linha de base com métodos alternativos.	66
C.1	Parte do processo de tratamento dos dados de Difração de Raios X (DRX) para o anel de hematita. Em C.1a é mostrado a suavização do difratograma enquanto que em C.1b é mostrado a identificação dos picos.	67
D.1	Ajustes em todos os picos do anel de hematita para a análise de Williamsom-Hall.	70
E.1	Posição da navícula no forno	73

Lista de Tabelas

1.1	Principais propriedades das nanopartículas feitas de carbono [8].	6
1.2	Principais propriedades das nanopartículas metálicas [8].	6
1.3	Principais propriedades das nanopartículas formadas por óxidos metálicos [8].	6
2.1	Relação entre a porcentagem de massa de quitosana nas amostras e seus respectivos graus de acetilação.	24
2.2	Representação da contribuição da concentração de Na_2SO_4 , na morfologia das nanopartículas.	25
2.3	Representação da contribuição da concentração de $NaH_2PO_4 : H_2O$, na morfologia das nanopartículas.	25
3.1	Valores médios das dimensões dos anéis e tubos obtidos na síntese das nanoestruturas.	37
3.2	Parâmetros de rede. * indica que o desvio associado aos parâmetros de rede e inclinação do romboedro das estruturas anelares e tubulares estão expostas na Figura 3.3.	40
3.3	Tamanhos de cristalito e microdeformações verificados.	44
3.4	Resultados das medidas magnéticas	48
3.5	Resultados obtidos para o ajuste magnético	50
3.6	Experimentos realizados no processo de redução.	52
3.7	Tamanhos de cristalito e micro-deformações verificados para as nanoestruturas reduzidas.	55
3.8	Resultados das medidas magnéticas	58
A.1	Condições experimentais para as medidas de DRX das amostras de hematita e magnetita no padrão One Shot.	62
D.1	Informações de FWHM e η obtidos a partir dos ajustes dos picos com a função Pseudo-Voight.	71
E.1	Mapeamento da zona quente	74

Lista de símbolos

μ_A	Momento magnético atômico
m	Momento magnético
v	Volume
M	Magnetização
H	Campo magnético aplicado
χ	Susceptibilidade magnética do material
μ	Permeabilidade magnética do material
B	Campo magnético resultante
ρ	Densidade volumétrica
χ_m	Susceptibilidade mássica
σ	Magnetização específica
C	Constante de Curie
T	Temperatura
N	Número de átomos por mol
A	Massa molar
k	Constante de Boltzmann
M_o	Magnetização máxima
$L(a)$	Função de Langevin
H_m	Campo molecular
γ	Constante de proporcionalidade
H_T	Campo aplicado total
θ_T	Interação dos portadores de momento magnético
M_S	Magnetização de saturação
T_C	Temperatura de Curie
M_r	Magnetização residual/remanescente
H_c	Campo coercitivo
T_N	Temperatura de Néel
H_{mA}	Campo magnético que age sobre a sub-rede A
H_{mB}	Campo magnético que age sobre a sub-rede B
λ	Comprimento de onda
h	Constante de planck
m_e	Massa do elétron
V	Diferença de potencial
v_e	Velocidade do elétron
d_{hkl}	Distância entre planos cristalográficos
a, b, c	Parâmetros de rede
α	Inclinação do romboedro
D	Tamanho de cristalito
β_D	Alargamento causado pelo cristalito

θ_β	Ângulo do pico de Bragg
β_{lor}	Alargamento causado pela porção lorentziana
β_{gau}	Alargamento causado pela porção gaussiana
η	Peso da porção lorentziana
β_{exp}	Alargamento obtido experimentalmente
β_{inst}	Alargamento relacionado a instrumentação
β_{hkl}	Alargamento relacionado a um pico de Bragg
β_S	Alargamento causado por micro-deformações
ϵ	Nível de micro-deformações
$\tilde{\nu}$	Número de onda
c	Velocidade da luz no vácuo
k_{mola}	Constante da mola
μ_M	Massa reduzida
x	Porção da fase da função de Langevin
μ_P	Momento magnético da nanoestrutura
μ_{CU}	Momento magnético da célula unitária
P	Número de células unitárias
V_P	Volume da partícula
d_P	diâmetro da partícula

Lista de Acrônimos

NP	nanopartículas
NPM	nanopartículas magnéticas
DRX	Difração de Raios X
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
CS	quitosana
DAs	graus de acetilação
SPIONs	Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles
VSM	Magnetômetro de Amostra Vibrante
GDDM	Grupo de Desenvolvimento e Inovação em Dispositivos Multifuncionais

"A ciência é a poesia da realidade."

— Richard Dawkins

Introdução

Nas últimas décadas, a humanidade tem vivenciado transformações marcantes com o desenvolvimento da ciência em escala nanométrica e, mais recentemente, com a ascensão da ciência de dados. Esta última busca processar e interpretar informações de forma rápida e inteligente, oferecendo ferramentas essenciais para o avanço científico e tecnológico [9].

A compreensão da diferença entre nanociência e nanotecnologia é fundamental nesse contexto. Enquanto a nanociência se dedica ao estudo de fenômenos e ao desenvolvimento de materiais em escala nanométrica, a nanotecnologia foca na aplicação prática desses conceitos [1, 10]. A extensão desse conhecimento para materiais de diversas formas e tamanhos define a ciência dos materiais [11, 12].

Na obtenção de nanopartículas (NP), destacam-se os processos *top-down* e *bottom-up*. O método *bottom-up* constrói materiais a partir de componentes atômicos menores, enquanto o *top-down* utiliza técnicas para transformar materiais macroscópicos (*bulk*)¹ em estruturas nanométricas. Um resumo dessas abordagens é apresentado na Figura 1.

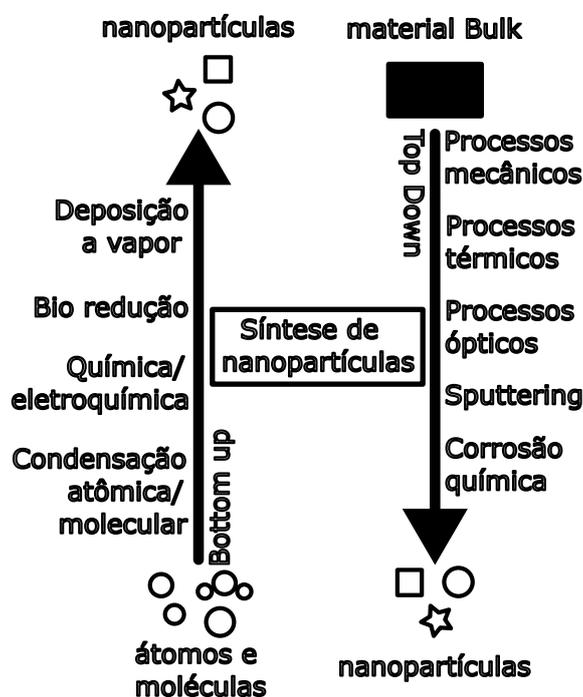


Figura 1: Alguns processos de obtenção de materiais nanométricos. Figura adaptada de [1].

A escala nanométrica abrange materiais que possuem pelo menos uma das dimensões

¹O termo *bulk* refere-se a materiais sólidos e macroscópicos.

em um intervalo de 1 a 100 nm, revelando novas propriedades físicas [1]. Nesse contexto, estão contidas estruturas como *quantum dots*², nanopartículas, filmes finos, nanofios e alguns vírus. Comparações de tamanhos são ilustradas na Figura 2, facilitando a compreensão dessa escala.

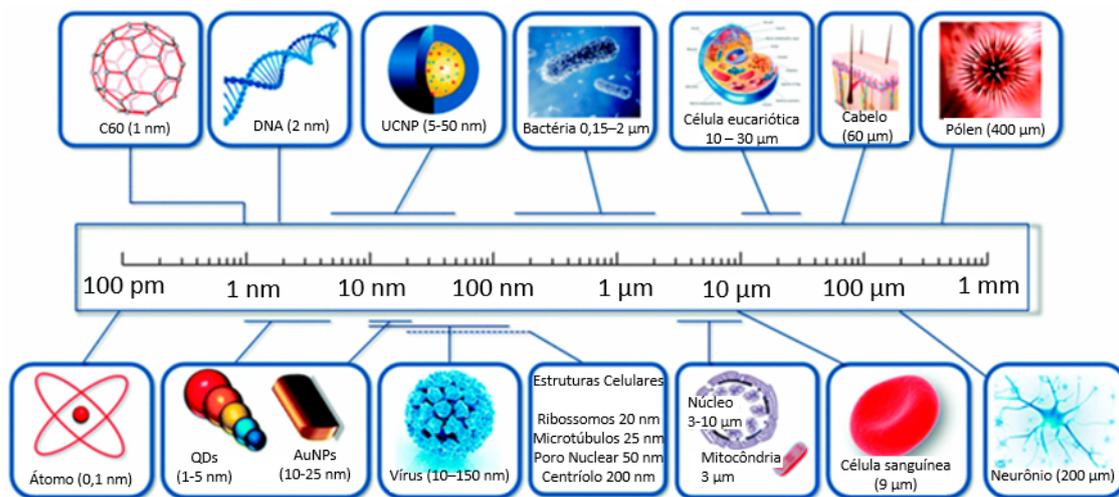


Figura 2: Escala de tamanhos. Figura adaptada de [1].

Um exemplo intrigante de propriedade que surge na escala nanométrica é o superparamagnetismo em NP, com aplicações que vão desde energia e medicina até descontaminação ambiental [13, 14].

Em especial, no que se refere a aplicações na área da saúde, concentram-se:

- **Contraste em imagens [15, 16]:** As NP de óxido ferro agem como “antenas” para as medidas de imagem provenientes de campos magnéticos, pois entram em ressonância com o sinal emitido, otimizando portanto, a resposta de um tecido a um campo magnético aplicado.

Ao serem funcionalizadas as NP podem se ligar a tecidos inflamados ou tumores. Isso significa que, se houver algum tumor em determinada região, mesmo que pequeno, a partícula irá se “prender” a ele e, ao entrar em ressonância com o sinal externo, mostrará a existência de tal enfermidade, permitindo realizar o diagnóstico precoce de cânceres e tumores.

- **Entrega Direcionada de fármacos [17, 18]:** Neste processo, as NP de óxido de ferro são revestidas previamente e inseridas no corpo do paciente. Elas podem ser controladas com um campo magnético externo e levadas até a região que necessita de tratamento. Certamente, o revestimento das NP depende do tipo de enfermidade que se deseja tratar.
- **Hipertermia magnética [17, 18]:** O processo de hipertermia magnética é diferente do processo de entrega direcionada de fármacos. Nesse caso, as NP de magnetita não precisam estar ligadas a um fármaco (muito embora fármacos orgânicos podem melhorar a biocompatibilidade das nanoestruturas no corpo) e, ao serem inseridas no corpo do paciente, são levadas até a região cancerígenas através de uma

²Quantum dots são nanocristais semicondutores que exibem efeitos quânticos de dimensão [13].

campo magnético externo. Uma vez na região de interesse, basta alternar o campo magnético com frequências específicas para que as nanoestruturas comecem a vibrar e destruam as células cancerígenas com calor.

- **Teranóstico [19]:** Teranóstico é um termo que combina “terapia” e “diagnóstico”. Refere-se à integração de capacidades diagnósticas e terapêuticas simultaneamente. Para o sucesso desse processo no contexto na nanotecnologia, é necessário que as nanoestruturas sejam capazes de realizar diagnósticos com excelência, bem como um tratamento de qualidade.

Com base nesse contexto, este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar NP de óxido de ferro de diferentes morfologias. No Capítulo 1, discutimos aspectos fundamentais sobre estrutura cristalina e magnetismo. O Capítulo 2 apresenta a metodologia experimental e no Capítulo 3 são detalhados os resultados obtidos. As considerações finais expostas no Capítulo 4 condensam as perspectivas gerais do trabalho, ao passo que informações adicionais estão nos Apêndices A a E.

Capítulo 1

Explorando o magnetismo e a estrutura cristalina

Neste capítulo, serão exploradas características fundamentais do magnetismo. Na Seção 1.1, discute-se o porquê de os materiais magnéticos apresentarem essa propriedade. Na Seção 1.2, introduzem-se os materiais em escala nanométrica, com um foco detalhado no magnetismo desses materiais na Seção 1.2.1.

Os ordenamentos magnéticos são abordados na Seção 1.3, destacando-se o fenômeno do superparamagnetismo na Seção 1.3.1.

A Seção 1.4 trata da estrutura e propriedades da magnetita, seguida pela análise de suas NP na Seção 1.6. Conclui-se com o estudo da estrutura cristalina da hematita e maghemita e suas propriedades principais, descritos na Seção 1.5.

1.1 Materiais magnéticos

O que é magnetismo? Qual é a origem desse fenômeno? Por que alguns materiais apresentam esse efeito enquanto outros não? As respostas para essas perguntas encontram-se na estrutura dos materiais e em sua organização eletrônica. [2].

Ao investigar as relações entre eletricidade e magnetismo no início do século XIX, Ampère estabeleceu que efeitos magnéticos podem ser gerados por correntes elétricas. Mas como um material pode ser intrinsecamente magnético? A resposta está no movimento dos elétrons ao redor do núcleo dos átomos que compõem o material [2].

O movimento eletrônico contribui parcialmente para o magnetismo, sendo complementado pelo spin do elétron. A soma desses efeitos forma o momento magnético eletrônico. Quando combinados com os núcleos dos átomos, cuja contribuição magnética é desprezível, originam os efeitos magnéticos observáveis em materiais macroscópicos [2].

Embora todos os materiais contenham elétrons em movimento, nem todos são magnéticos na prática. A organização eletrônica nos átomos e sua disposição nos materiais determinam se os momentos magnéticos se cancelam ou somam [20]. O magnetismo gerado por um átomo é conhecido como momento magnético atômico (μ_A), cuja soma pode variar dependendo da estrutura do material.

A magnetização (M) é a densidade do momento magnético em relação ao volume, conforme mostra a Equação 1.1:

$$M = \frac{m}{v}. \quad (1.1)$$

Relacionada a isso, a susceptibilidade magnética (χ) mede a capacidade do material de se magnetizar sob um campo magnético (H), de acordo com a Equação 1.2:

$$\chi = \frac{M}{H}, \quad (1.2)$$

enquanto a permeabilidade magnética (μ) representa a facilidade com que os momentos magnéticos se alinham a um campo externo, como representa a Equação 1.3:

$$\mu = \frac{B}{H}, \quad (1.3)$$

sendo $B = \mu_0(H + M)$ o campo magnético total, resultante da soma do campo aplicado e da magnetização e μ_0 a permeabilidade magnética do vácuo.

Para evitar influências da quantidade de material, normalizam-se as propriedades pela massa:

$$\chi_m = \frac{\chi}{\rho}, \quad (1.4)$$

e

$$\sigma = \frac{M}{\rho}, \quad (1.5)$$

de tal forma que σ é a densidade do material, χ_m a susceptibilidade mássica definida na Equação 1.4, e σ a magnetização específica definida na Equação 1.5.

Alguns materiais, como bismuto, cobre e prata, apresentam momento magnético atômico nulo devido ao cancelamento dos momentos eletrônicos. Outros, como ferro, níquel e cobalto, possuem magnetização espontânea devido à soma de seus momentos magnéticos [2]. Óxidos como magnetita e ferritas exibem comportamento intermediário, com momentos magnéticos parcialmente cancelados.

1.2 Nanopartículas

As NP são instrumentos fundamentais da nanotecnologia. Com dimensões entre 1 e 100 nm [1, 10, 21], podem ser compostas de carbono, metais, óxidos metálicos ou estruturas orgânicas [22]. Nessa escala, a área superficial aumenta proporcionalmente em relação ao volume, conferindo efeitos de compactação na estrutura, além de proporcionar propriedades físicas, químicas e biológicas únicas, diferenciando-se de seus equivalentes macroscópicos [23].

As NP possuem formas e dimensões variadas. Estruturas com dimensão zero, como pontos quânticos, concentram comprimento, largura e profundidade em um único ponto. Nanotubos de carbono apresentam duas dimensões, enquanto partículas esféricas ou cúbicas, como as de ouro, têm três dimensões [24]. As aplicações dessas estruturas dependem principalmente do tamanho e da forma, que podem ser ajustáveis nos processos de síntese (a Seção 2.1 mostra alguns desses processos) [25].

Além do tamanho e da forma, a composição das nanoestruturas tem um impacto direto em suas propriedades, por exemplo, NP de carbono destacam-se por sua condutividade, como mostrado na Tabela 1.2. As metálicas, como a prata e o alumínio, por exemplo, possuem propriedades antibacterianas e alta reatividade, respectivamente (mais informações na Tabela 1.2). Já as de óxidos metálicos incluem materiais com propriedades magnéticas ou antioxidantes, como apresentado na Tabela 1.2.

Tabela 1.1: Principais propriedades das nanopartículas feitas de carbono [8].

NANOPARTÍCULAS DE CARBONO	
NANOPARTÍCULA	PROPRIEDADE
Fulerenos	Seguro e inerte, semicondutor, condutor e supercondutor
Grafeno	Extremamente elástico, condutividade elétrica e absorção de luz
Nanotubos de carbono	Alta condutividade elétrica e térmica, flexível e elástico
Nanofibras de carbono	Altas propriedades térmicas, elétricas e mecânicas
Carbon black	Alta força e condutividade elétrica

Tabela 1.2: Principais propriedades das nanopartículas metálicas [8].

NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	
NANOPARTÍCULA	PROPRIEDADE
Alumínio	Alta reatividade, sensível à umidade, calor e luz solar
Ferro	Reativo e instável, sensível ao ar (oxigênio) e água
Prata	Absorve e espalha luz, estável, antibacteriano e desinfetante
Ouro	Interativo com luz visível e reativo
Cobalto	Instável, magnético, tóxico e absorve microondas
Cádmio	Semicondutor de eletricidade e insolúvel
Chumbo	Alta toxicidade, reativo e altamente estável
Cobre	Dúctil, condutividade térmica e elétrica alta
Zinco	Antibacteriano, anticorrosivo, antifúngico e filtragem UV

Tabela 1.3: Principais propriedades das nanopartículas formadas por óxidos metálicos [8].

NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS	
NANOPARTÍCULA	PROPRIEDADE
Óxido de Titânio	Magnético e antibacteriano
Óxido de ferro	Reativo e instável
Magnetita	Magnético e baixa toxicidade
Dióxido de silício	Estável, baixa toxicidade e capaz de funcionalizar muitas moléculas
Óxido de zinco	Filtragem antibacteriana, anticorrosiva, antifúngica e UV
Óxido de cério	Antioxidante e baixo potencial de redução
Óxido de alumínio	Alta reatividade, sensível à umidade, calor e luz solar

1.2.1 Nanopartículas magnéticas

NP que respondem a um campo magnético aplicado são conhecidas como nanopartículas magnéticas (NPM), amplamente empregadas em aplicações biológicas. Compostas por elementos como ferro, níquel e cobalto, estas partículas adquirem características magnéticas devido à composição atômica [26].

A capacidade das NPM realizar uma intervenção em um meio biológico é atribuída ao pequeno tamanho, que permite penetração em estruturas minúsculas, como células, bactérias e vírus, facilitando intervenções em regiões antes inacessíveis por métodos con-

vencionais [27, 28].

Essas partículas se destacam em tratamentos como hipertermia magnética e entrega direcionada de fármacos. Na entrega de fármacos, NP revestidas com medicamentos são direcionadas a áreas específicas por campos magnéticos [29] ou através de fármacos capazes de se ligar a tecidos específicos. Já na hipertermia, campos magnéticos alternados induzem vibrações nas partículas, aumentando a temperatura local e eliminando células-alvo, como tumores [17, 25, 30, 31].

O desempenho dessas aplicações depende do tamanho, forma, recobrimento e propriedades magnéticas das partículas [25, 31]. Estruturas de magnetita (Fe_3O_4) são preferidas por sua excelente resposta a campos magnéticos e baixa toxicidade devido à biocompatibilidade dos elementos constituintes, especialmente quando possuem tamanhos entre 10 e 100 nm [29, 32].

Durante a síntese, é possível ajustar características como recobrimento, morfologia e propriedades magnéticas. A razão área/volume afeta diretamente os efeitos magnéticos e quânticos presentes [33–35]. Este trabalho analisa diversas nanoestruturas para explorar as variáveis que impactam sua funcionalidade em aplicações práticas.

1.3 Ordenamento magnético

Vimos, durante a Seção 1.1 que todos os materiais podem ser vistos como magnéticos, ao passo que todos eles possuem elétrons, e estes, são os principais responsáveis pelos efeitos magnéticos como são conhecidos pela comunidade científica atualmente. Verificamos ainda que a diferença existente entre o magnetismo de dois materiais quaisquer é devido, principalmente, a forma com a qual os elétrons se movem em seus orbitais e devido ao seu spin. O momento magnético produzido pelo spin tende a ser um pouco mais difícil de ser compreendido do que o momento magnético produzido pela simples translação do elétron, devido principalmente à natureza abstrata intrínseca ao comportamento do spin.

Se nós imaginássemos o elétron como uma esfera (veja a Figura 1.1) e uma densidade de cargas distribuída ao longo de sua superfície, rotacionar esse elétron produzirá uma certa corrente elétrica, e portanto, algum campo magnético [2]. Este raciocínio pode dar uma ideia de como devemos entender a contribuição do spin para o momento magnético de um átomo.

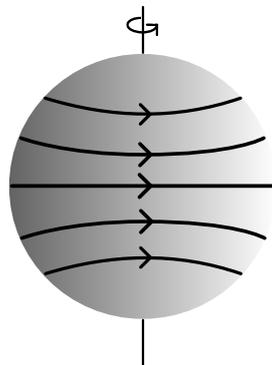


Figura 1.1: Representação do spin de um elétron. Figura adaptada de [2].

Assim sendo, o momento magnético atômico é formado principalmente pelas interações de cada um dos momentos magnéticos dos elétrons que compõem o átomo, enquanto que o momento magnético de um elétron é formado pela combinação do momento magnético

proveniente de seu movimento de translação, em superposição com o momento magnético proveniente do seu spin [36].

Em um conjunto de elétrons (que formam um átomo, por exemplo), pode haver um cancelamento dos momentos magnéticos totais de um elétron com o do outro (muito comum em orbitais preenchidos dois a dois com elétrons possuindo spins contrários [36]). Nesse caso, o átomo não possui magnetização resultante e é chamado de diamagnético. Quando o cancelamento dos momentos magnéticos dos elétrons que compõem o átomo é apenas parcial, outros nomes podem ser dados como paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo ou ferrimagnetismo [37].

Materiais diamagnéticos geralmente possuem uma distribuição eletrônica esférica e fechada. Essa organização tende a fazer com que os elétrons se estabilizem e tenham seus momentos magnéticos cancelando uns aos outros [20]. Assim, ao aplicar um campo magnético, ele tende a diminuir a corrente gerada pela translação dos elétrons do átomo (devido ao efeito de indução de Faraday-Lenz), induzindo nos elétrons um momento magnético contrário ao momento magnético próprio deles, de tal forma que materiais diamagnéticos reajam de maneira muito fraca e contrária a um campo aplicado [38].

Em casos em que não há cancelamento total dos momentos magnéticos dos elétrons, um dentre outros arranjos eletrônicos possíveis é chamado de paramagnetismo. Este ordenamento teve sua primeira explicação fornecida por Langevin, mas foi amplamente estudado por Pierre Curie [2].

Em geral, materiais paramagnéticos possuem magnetização nula quando não existe um campo magnético aplicado [39], mas ao aplicar um campo magnético, os momentos magnéticos do material tendem a se alinhar com o campo aplicado, tornando esses materiais passíveis de serem magnetizados [20].

Entretanto, o alinhamento gerado por um campo aplicado pode ser destruído pela desordem provocada pelo aumento de temperatura, conforme foi verificado experimentalmente por Pierre Curie, em 1895 [38]. Na verdade, P. Curie verificou que a susceptibilidade mássica χ_m que diminuía com a temperatura T [38], conforme a Equação 1.6

$$\chi_m = \frac{C}{T}, \quad (1.6)$$

em que $C = \frac{N\mu_A^2}{3Ak}$ é a Constante de Curie, sendo N a quantidade de átomos por mol, μ_A o momento magnético atômico, A é a massa molar e k é a constante de Boltzmann.

Muito embora o resultado verificado experimentalmente por Curie seja para a susceptibilidade mássica, é possível concluir que a magnetização varia com o inverso da temperatura também, basta substituir a Equação 1.6 na Equação 1.2, que verificamos tal dependência.

Para explicar as características de um material paramagnético, Langevin pautou sua teoria na ideia de que os átomos tinham um momento magnético resultante e diferente de zero. Entretanto, neste caso, os momentos magnéticos dos átomos, quando não há um campo magnético aplicado, ficam desalinhados e bagunçados, e portanto, se cancelam entre si (diferentemente do diamagnetismo, onde é o momento magnético dos elétrons que se cancelam). O argumento de Langevin explica a magnetização nula à campo nulo, e ao aplicar um campo magnético, os momentos atômicos se orientam e deixam de se cancelar, fornecendo uma magnetização resultante [40].

Em sua teoria, Langevin propôs que a magnetização era dada pela Equação 1.7

$$\frac{M}{M_0} = \coth a - \frac{1}{a}, \quad (1.7)$$

sendo $M_0 = n\mu_A$ a magnetização máxima de um material, isto é, um caso em que ocorre um alinhamento perfeito dos momentos magnéticos, n é o número de átomos do material e μ o momento magnético atômico. Por sua vez, $a = \frac{\mu_A H}{kT}$ é um parâmetro e quando $a \rightarrow \infty$, o termo da direita da Equação 1.7 tende a 1 e, portanto, neste caso ideal, a magnetização do material é a magnetização máxima, saturando o material.

O termo da direita da Equação 1.7, também é chamado de Função de Langevin $L(a)$, e pode ser expandida em série como mostra a Equação 1.8

$$L(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{a^5}{945} - \dots, \quad (1.8)$$

Geralmente, em temperatura ambiente, os materiais possuem um valor de a pequeno [2], de forma que o material se encontre longe do alinhamento magnético, e portanto, da saturação. Neste caso, a magnetização varia linearmente com o campo aplicado. Supondo a pequeno, podemos utilizar apenas o primeiro termo da Equação 1.8, e a Equação 1.7 fica:

$$\frac{M}{M_0} = L(a) \Rightarrow \frac{M}{n\mu_A} = \frac{\mu_A H}{3kT} \Rightarrow M = \frac{n\mu_A^2 H}{3kT}.$$

A diferença nas curvas obtidas para os valores de a grandes ou pequenos pode ser visualizada na Figura 1.2. Para a pequeno (geralmente menor do que 0,5), a magnetização é representada como a reta pontilhada, tendo coeficiente angular aproximadamente igual a $1/3$. Enquanto que para valores de a maiores, a curva em linha contínua representa melhor, tendendo assintoticamente a 1,0, quando $M = M_0$.

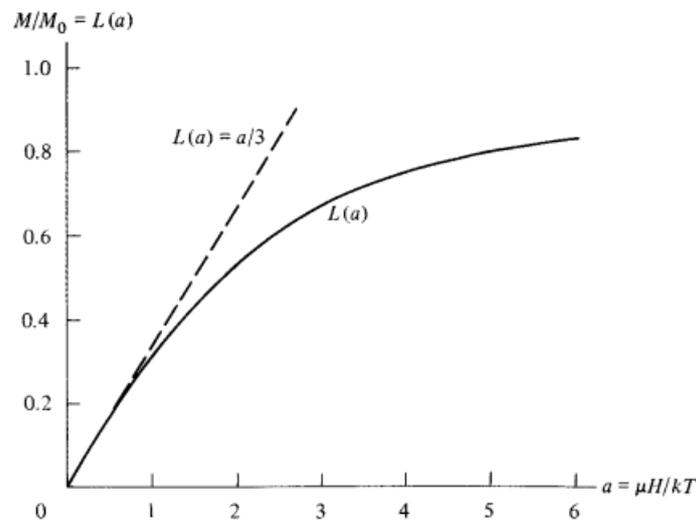


Figura 1.2: Representação gráfica das curvas obtidas de magnetização em função de a . Figura adaptada de [2].

Entretanto, a proposta de Langevin é limitada em certo sentido. Ela não inclui a interação dos portadores de momento magnético entre eles mesmos, apenas a interação dos portadores de momento magnético com o campo aplicado. Embora seus resultados descrevam muito bem materiais magneticamente diluídos¹, não são capazes de descrever o comportamento de alguns materiais paramagnéticos específicos.

¹Estamos nos referindo a materiais cuja estrutura eletrônica dos átomos que o compõe estão longe entre si e com pouca interação. Tal efeito é muito comum em sais dos metais de transição [2]

Para resolver este problema, Weiss formulou uma lei mais geral [41], supondo que a interação entre os portadores de momento magnético fosse mediada através de algo que ele chamou de campo molecular H_m , agindo em conjunto com um campo aplicado H [42]. Quanto mais magneticamente organizado o material está, mais o campo molecular age no material, de tal forma que H_m pode ser representado pela Equação 1.9

$$H_m = \gamma M, \quad (1.9)$$

em que γ é uma constante de proporcionalidade e M é a magnetização.

Assim, o campo total é a soma do campo aplicado com o campo molecular fornecido pela Equação 1.9, formando a Equação 1.10

$$H_T = H + H_m, \quad (1.10)$$

e a Lei de Curie, ditada pela Equação 1.6, envolvendo as Equações 1.2 e 1.4, torna-se

$$\chi_m = \frac{\chi}{\rho} = \frac{M}{\rho H} = \frac{C}{T}, \quad (1.11)$$

substituindo o campo total dado pela Equação 1.10, na Equação 1.11 obtemos finalmente

$$\frac{M}{\rho(H + \gamma M)} = \frac{C}{T} \Rightarrow M = \frac{\rho C H}{T - \rho C \gamma} \quad (1.12)$$

Podemos reescrever a susceptibilidade mássica da Equação 1.4 com o novo valor de magnetização obtido da Equação 1.12, obtendo

$$\chi_m = \frac{M}{\rho H} \Rightarrow \frac{C}{T - \rho C \gamma} \Rightarrow \chi_m = \frac{C}{T - \theta_T}, \quad (1.13)$$

em que a expressão final para χ_m , da Equação 1.13 é a chamada Lei de Curie-Weiss, sendo $\theta_T = \rho C \gamma$.

Nesse contexto, θ_T representa a força de interação dos portadores de momento magnético, por ser proporcional a constante do campo molecular [2]. Perceba que valores positivos de θ_T indicam que o campo molecular está na mesma orientação do campo aplicado, uma vez que valores positivos de θ_T contribuem para aumentar a susceptibilidade. O raciocínio contrário é válido para valores negativos de θ_T .

Uma representação das susceptibilidades dos materiais diamagnéticos e paramagnéticos (com a contribuição de Weiss e sem a contribuição de Weiss) pode ser vista na Figura 1.3. Nela, a curva horizontal representa um material diamagnético, com comportamento antagônico ao campo aplicado, enquanto as curvas acima representam materiais paramagnéticos. A curva que tende assintoticamente em $T = 0$ K representa um material paramagnético de Curie, enquanto a curva que tende assintoticamente em $T = \theta_T$ K, representa um material paramagnético de Curie-Weiss.

Alguns materiais, chamados de ferromagnéticos, possuem naturalmente um campo molecular extremamente intenso. Nesses materiais, apenas a existência deste campo molecular é o suficiente para magnetizar o material [43]. Assim, materiais ferromagnéticos são naturalmente magnetizados. Desta vertente, decorre uma dúvida: na prática, não é difícil obter um pedaço de ferro, por exemplo, desmagnetizado. Como isso seria possível se, devido à existência do campo molecular, o material tende a ficar sempre magnetizado?

A explicação está na ideia de que os materiais possuem regiões que chamamos de “domínios magnéticos”. Assim sendo, a magnetização ocorre espontaneamente, entretanto

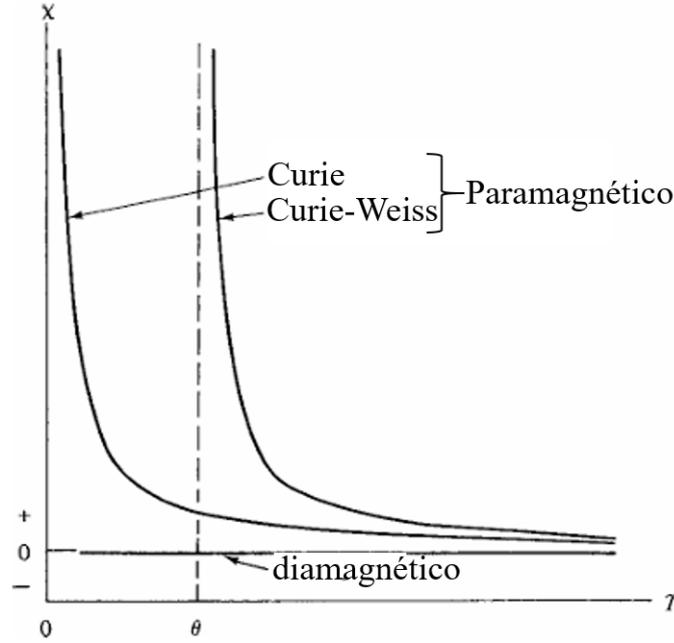


Figura 1.3: Representação gráfica das curvas de susceptibilidade obtidas para um material diamagnético e dois paramagnéticos. Figura adaptada de [2].

essa magnetização não ocorre em todo o material, mas nas regiões chamadas de domínios. Se cada domínio for espontaneamente magnetizado em direções aleatórias, então, o material não terá magnetização resultante [43].

Imaginemos, por um momento, que o campo magnético total que atua sobre o material seja apenas o campo molecular, e fazendo uso da Equação 1.9, podemos escrever o parâmetro a como sendo:

$$a = \frac{\mu_A H}{kT} = \frac{\mu_A \gamma M}{kT} = \frac{\mu_A \gamma M M_0}{kT M_0} \Rightarrow \frac{M}{M_0} = \left(\frac{kT}{\mu_A \gamma M_0} \right) a. \quad (1.14)$$

Perceba que a Equação 1.14 é a equação de uma reta que varia linearmente com a e possui coeficiente angular proporcional à temperatura. A Figura 1.4 ilustra tal situação. Nesta Figura, a curva 1 representa a magnetização M/M_0 de um ferromagneto em função do parâmetro a . A razão M_s/M_0 fornece a magnetização espontânea alcançada pelo campo molecular.

A curva 1 da Figura 1.4 é governada pela função de Langevin (Equação 1.7), e a intersecção em P , fornece a informação da magnetização espontânea adquirida pelo material através exclusivamente do campo molecular, para um dado valor de temperatura T_2 . Aumentar o valor da temperatura, fará o ponto P decrescer sobre a curva de Langevin 1 [2], até que, finalmente, ao alcançar T_3 , a desordem térmica é tão grande que a magnetização desaparece. O valor T_3 é chamado de Temperatura de Curie (T_c), e representa a temperatura de transição entre um estado magneticamente organizado (nesse caso, é o estado ferromagnético) e um desorganizado (paramagnético).

Como a reta representada pela temperatura T_3 e a função de Langevin são iguais na origem, podemos igualar os respectivos coeficientes angulares de ambas as curvas. Na origem (perto do estado paramagnético), a temperatura é grande o suficiente para fazer com que o parâmetro a seja pequeno, o que nos permite usar apenas o primeiro termo da expansão em série governada pela Equação 1.8, assim:

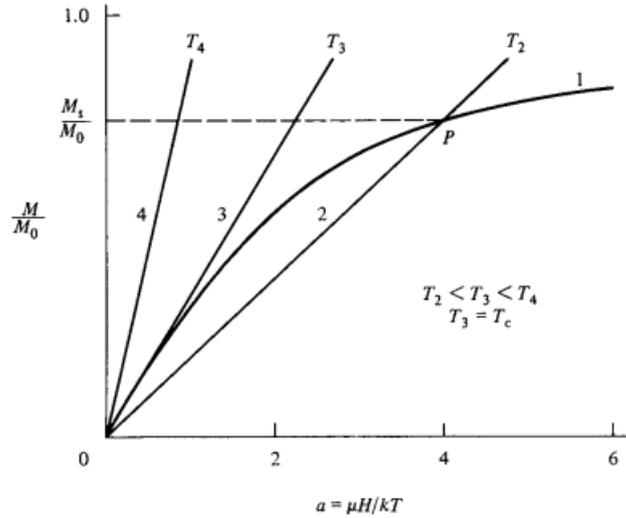


Figura 1.4: Representação gráfica da curva de magnetização de um ferromagneto (curva 1), sendo cortada por três retas, representando temperaturas T_2 , T_3 e T_4 diferentes. figura adaptada de [2].

$$\frac{kT_c}{\mu_A \gamma M_0} = \frac{1}{3} \Rightarrow T_c = \frac{\mu_A \gamma M_0}{3k},$$

nos fornece o valor da Temperatura de Curie.

No caso de um campo magnético aplicado, a única diferença é que existirá um fator a mais responsável pela organização magnética do material, então o gráfico representado na Figura 1.4 é apenas rotacionado para a direita, sendo necessário, portanto, temperaturas maiores para gerar a desordem térmica capaz de provocar a transição do material para seu estado paramagnético.

Materiais ferromagnéticos, em geral, apresentam curvas de magnetização características, chamadas de curvas de histerese, como representadas na Figura 1.5.

Olhando, inicialmente, para a curva maior e mais externa, um campo magnético é aplicado, de forma que o material atinja uma magnetização de saturação M_s . Ao mudar o sentido do campo, reduzindo-o até a origem, o material apresentará ainda, uma “memória magnética” e terá uma magnetização residual M_r , sendo necessário aplicar um campo contrário para remover este resíduo, ou seja, mesmo quando o campo aplicado se torna nulo, o material continua magnetizado.

Ao inverter a orientação do campo aplicado, atinge-se um campo coercivo H_c , capaz de remover a magnetização residual. Se o campo magnético continuar aumentando, nesta orientação contrária, o material será saturado, mas no sentido contrário ao que ele havia sido saturado anteriormente. Ao alterar o campo magnético no sentido positivo novamente, haverá uma magnetização residual quando o campo magnético aplicado passar pelo zero, e um dado valor de campo coercivo capaz de anular este resíduo.

Uma vez magnetizado, os materiais ferromagnéticos tendem a manter este efeito. Entretanto, existem algumas maneiras para desmagnetizar ferromagnetos. Uma das maneiras é repetir o ciclo de histerese várias vezes, entretanto, diminuindo o campo aplicado em cada uma, até que o material não tenha resposta magnética [20]. Outra forma de se desmagnetizar um material destes é aumentar a temperatura dele até atingir a Temperatura de Curie, e então, resfriá-lo na ausência de um campo aplicado [20, 38].

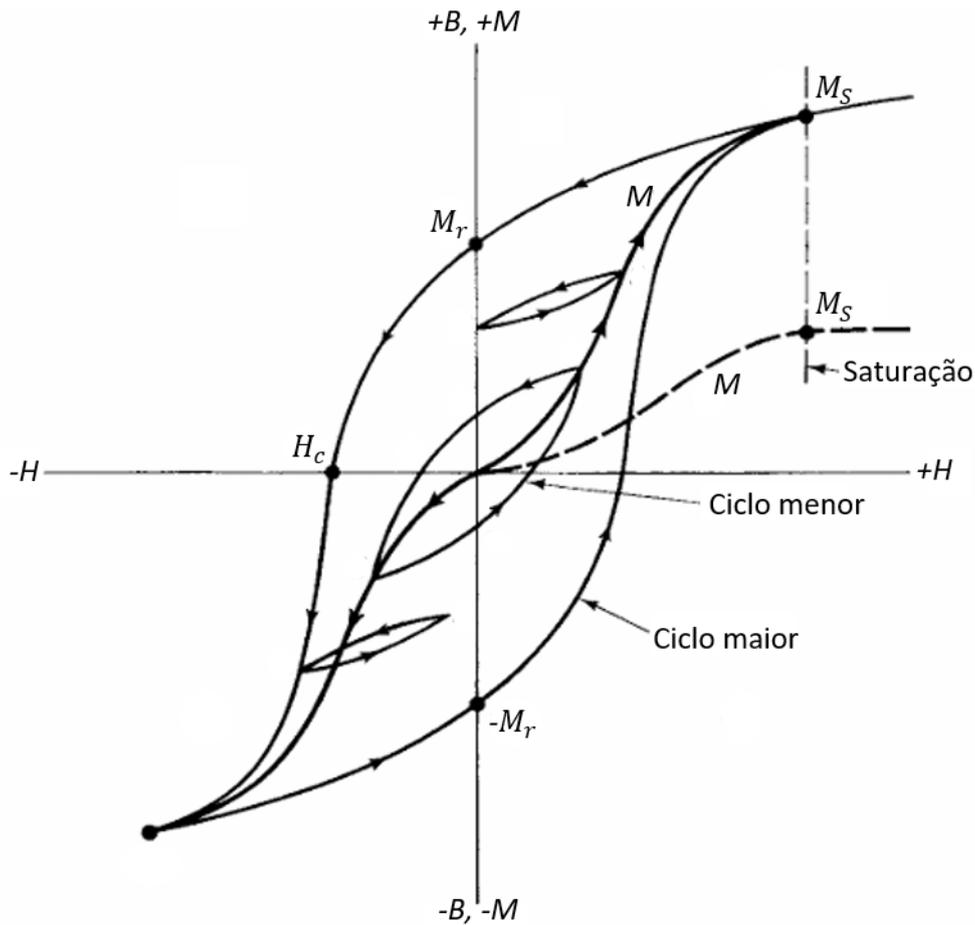


Figura 1.5: Representação gráfica da curva de magnetização de um ferromagneto para um dado valor de temperatura. figura adaptada de [2].

Por fim, dentro do ciclo de histerese maior, existe uma infinidade de outros ciclos menores, e alguns são, inclusive, assimétricos, que são obtidos utilizando valores menores de campo aplicado, ou então, caso o material não seja desmagnetizado antes de se aplicar um campo magnético nele.

Como vimos, nos ferromagnéticos, o campo molecular é muito intenso. Isso pode ser traduzido, em termos dos alinhamentos dos momentos magnéticos. Ter um campo molecular forte significa que todos (ou a grande maioria) dos momentos magnéticos dos átomos que compõem o material estão orientados aproximadamente na mesma direção. Entretanto, em alguns tipos específicos de materiais, os íons podem se organizar de forma a terem seus momentos antiparalelos. Tal configuração recebe o nome de antiferromagnetismo [2, 20].

Em um caso ideal, desconsiderando qualquer energia térmica, os momentos magnéticos de um material antiferromagnético formam duas sub-redes [44], denominadas aqui de A e B , tendo momentos contrários, conforme a Figura 1.6.

A configuração antiferromagnética pode ser facilmente confundida com a configuração paramagnética: em ambos os casos, o material não apresenta magnetização resultante, pelo motivo de que os momentos magnéticos dos átomos se cancelam. A única diferença é que, no paramagnetismo, o cancelamento é devido à aleatoriedade, enquanto que no antiferromagnetismo, existe ordem no cancelamento dos momentos: existe um momento resultante nas sub-redes, mas sua organização estrutural faz com que o momento magnético

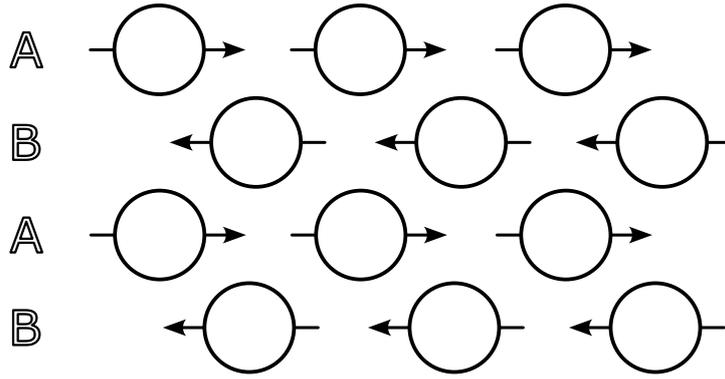


Figura 1.6: Representação das sub-redes com momentos magnéticos antiparalelos. figura adaptada de [2].

resultante das sub-redes se cancele [2]. A temperatura de transição entre um ordenamento antiferromagnético para um ordenamento paramagnético é chamada de Temperatura de Néel (T_N).

O reflexo dessa organização de momentos magnéticos nas curvas de susceptibilidade do material é extremamente sutil. Enquanto a temperatura for menor do que T_N , a organização estrutural dos átomos, e portanto, dos momentos, é levemente susceptível à passagem de linhas de campo, o que caracteriza uma susceptibilidade crescente. Ao atingir T_N , possui susceptibilidade decrescente, como um paramagnético convencional, conforme mostrado na Figura 1.7.

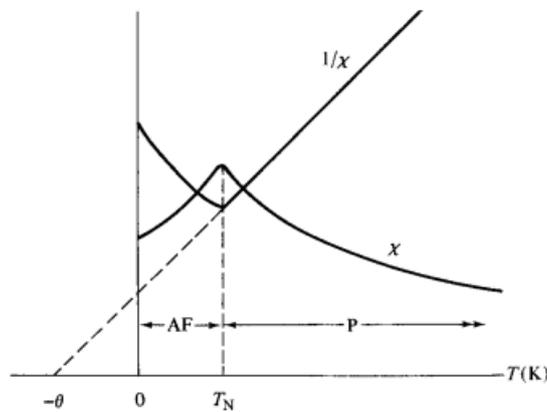


Figura 1.7: Representação das curvas de susceptibilidade e inverso da susceptibilidade para um material antiferromagnético AF em transição para um paramagnético P. Figura adaptada de [2].

A extrapolação da reta governada por $1/\chi$ em $-\theta_T$ é uma forma eficiente de diferenciar um antiferromagneto de um paramagnético, uma vez que, para este último, a extrapolação da curva $1/\chi$ recai sobre a origem, ou então, sobre algum valor positivo (θ_T da Equação 1.13), caso seja necessária a contribuição de Weiss.

Com relação ao campo molecular, nesse tipo de material, cada sub-rede terá um campo molecular (como as sub-redes são aproximadamente idênticas, os campos moleculares também serão) [45]. O campo molecular da sub-rede A age desmagnetizando a sub-rede B e vice-versa. Razão pela qual ele pode ser escrito conforme mostra a Equação 1.15

$$H_{mA} = -\gamma M_B, \quad (1.15)$$

sendo H_{mA} o campo molecular agindo sobre a sub-rede A devido à magnetização M_B da rede B . Analogamente para H_{mB} . A existência de um campo molecular impede, em partes, a passagem de um campo magnético externo, o que faz com que materiais antiferromagnéticos tenham susceptibilidade menor do que os paramagnéticos. Por isso, aumentar a temperatura até atingir a temperatura de Néel, favorece a passagem de campo magnético e promove um leve aumento da susceptibilidade, ao promover uma diminuição do campo molecular com o aumento da temperatura.

É válido ressaltar que nem sempre as sub-redes formam um alinhamento totalmente antiparalelo. Quando este alinhamento é parcial, então o comportamento magnético do material é dito ferrimagnético. Nesse caso, as magnetizações das sub-redes não se cancelam por completo, formando um material com magnetização resultante [20].

Em materiais ferrimagnéticos, o desenvolvimento da teoria do campo molecular torna-se complexo e depende da estrutura da célula unitária do material, dos íons que o compõem e de como essas células formam as sub-rede, que tendem a ser diferentes entre elas [46]. Para este trabalho, falaremos com mais detalhes de um ordenamento magnético chamado de superparamagnético na seção 1.3.1, característico dos materiais estudados ao longo do Capítulo 3.

1.3.1 Superparamagnetismo

Na Sessão 1.3 comentamos sobre um detalhe acerca dos materiais ferromagnéticos: a distribuição em domínios. Mas o que acontece com esses domínios em escala nanométrica?

Na escala nanométrica, o material é tão pequeno ao ponto de ter apenas um único domínio. Este domínio, quando todo orientado por um campo externo, pode gerar efeitos magnéticos extremamente intensos, em proporção ao seu tamanho, mas pelo fato de ser pequeno, é facilmente vencido pela desordem térmica, na ausência de um campo aplicado.

Nessa vertente, um material monodomínio que possui seus momentos magnéticos alinhados por um campo externo, mas desalinhados pela agitação térmica age, aparentemente, como um paramagnético normal, mas existe uma notável diferença: os momentos magnéticos se alinham fortemente com o campo aplicado, tal como um ferromagnético (ou ferrimagnético, embora neste caso o alinhamento não seja tão intenso), pois a condição de superparamagnetismo não depende da natureza do material, mas de seu tamanho. Ou seja, é como se um material magnéticamente organizado pudesse transitar entre seu estado organizado e seu estado desorganizado facilmente. Podendo ser, ora extremamente magnético, ora possuir magnetização nenhuma.

Nesse sentido, ao reduzir o tamanho de um material ferromagnético, como um pedaço de ferro, em escala nanométrica até se tornar monodomínio, ele apresentará uma magnetização de intensidade não tão distante daquela de um ferromagnético, mas na ausência de um campo magnético aplicado, pode ser facilmente vencido pela agitação térmica e tornar-se paramagnético. Este comportamento recebe o nome de superparamagnetismo [47].

Apenas para comparação, o momento magnético por átomo ou íon em um paramagnético normal é de apenas alguns Magnetons de Bohr (μ_B). Mas uma partícula esférica de ferro com 50Å de diâmetro contém 5560 átomos e tem o momento relativamente enorme de $5560 \times 2, 2 \approx 12000\mu_B$ [2].

Dois aspectos relacionados às curvas de magnetização de materiais superparamagnéticos são responsáveis por caracterizar este comportamento [2]:

1. Não há histerese, de modo que tanto a magnetização remanescente quanto o campo coercivo são nulos;
2. As curvas de magnetização medidas em diferentes temperaturas se sobrepõem quando M é plotado em função de H/T .

As curvas de magnetização feitas a 77 K e 200 K da Figura 1.8 mostram o comportamento superparamagnético. Como mencionado, a memória magnética desses materiais é destruída pela temperatura, fazendo com que eles não apresentem magnetização remanescente e nem campo coercivo. A Figura 1.9 mostra a sobreposição das duas curvas a temperaturas de 77 K e 200 K, quando a magnetização do material é plotada em função de H/T .

Entretanto, a curva de magnetização feita a 4,2 K, representada na Figura 1.8, não é superparamagnética. Nessa temperatura, não há energia térmica suficiente para se igualar ao campo aplicado durante o tempo da medida e, portanto, a curva de histerese magnética aparece. A curva de magnetização a 4,2 K é apenas metade da histerese.

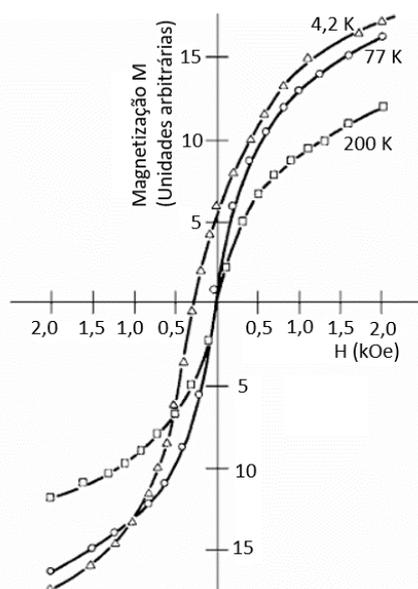


Figura 1.8: Curvas de magnetização de materiais superparamagnéticos de partículas de ferro a diferentes temperaturas. Figura adaptada de [3].

Assim, o superparamagnetismo desaparecerá quando partículas de um certo tamanho são resfriadas a uma determinada temperatura, ou quando o tamanho da partícula, em uma dada temperatura, aumenta além de um determinado diâmetro, a partir do qual, novos domínios começam a ser formados [2].

1.4 Magnetita

A magnetita foi um dos primeiros minerais no qual foi realizada uma Difração de Raios X (DRX), verificando informações detalhadas acerca da estrutura dela [48]. A célula unitária da magnetita é um cubo de face centrada contendo $32O^{2-}$ regularmente distribuídos ao longo da direção [111], formando um cubo compacto, tal como a estrutura do espinélio inverso. Os cátions são os íons de ferro [49].

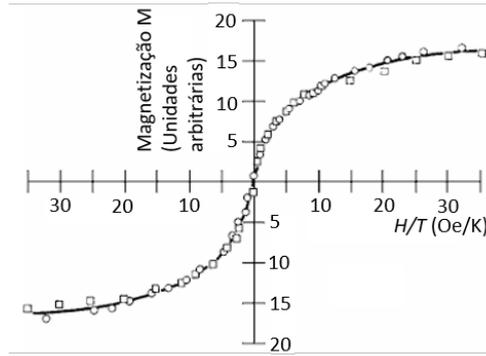


Figura 1.9: Sobreposição de curvas de magnetização de partículas de ferro. Figura adaptada de [3].

A estrutura do espinélio (e das ferritas cúbicas, de modo geral) é formada por dois sítios: um octaedro e um tetraedro, com os íons dispostos nessa estrutura. Assim, tem-se [43]:

- Na estrutura normal do espinélio, cátions bivalentes ocupam o tetraedro e cátions trivalentes o octaedro.
- Na estrutura inversa do espinélio, os cátions bivalentes ocupam o octaedro e os cátions bivalente o tetraedro.

Entretanto, estes casos precisam ser vistos como extremos, pois existem situações intermediárias em que apenas frações dos íons ocupam sítios diferentes.

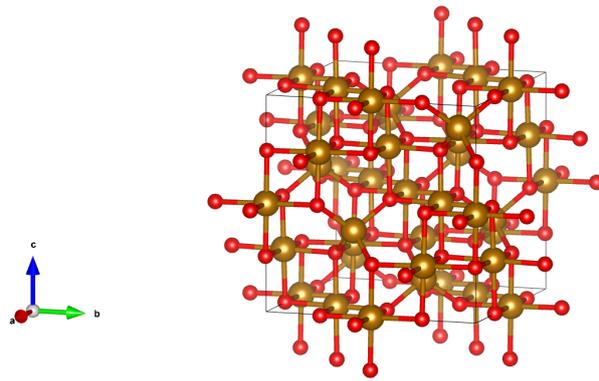
A estrutura da magnetita é composta tanto por cátions de ferro divalentes quanto trivalentes, sua fórmula molecular pode ser escrita como $Y[XY]O_4$, sendo que $X = Fe^{II}$ e $Y = Fe^{III}$ e os colchetes representam os sítios octaédrais. A estrutura possui íons de Fe^{III} ocupando ambos os sítios tetraédrais e octaédrais [4]. Uma imagem da célula unitária completa da magnetita pode ser vista na Figura 1.10.

1.5 Hematita e maghemita

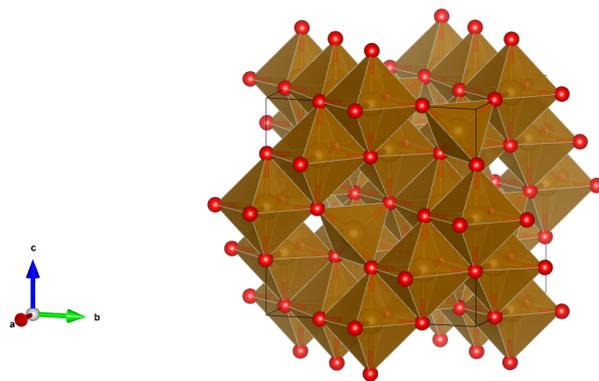
A estrutura da hematita pode ser descrita como possuindo íons de oxigênio empilhados ao longo da direção [001] (planos dos ânions são paralelos ao plano (001)) (Figura 1.11a). Dois terços dos sítios são preenchidos com Fe^{III} , seguido de uma lacuna no plano (001), formando assim seis anéis (Figura 1.11b), pois o arranjo dos cátions produz pares de $Fe(O)_6$ octaédrais [4].

Cada octaedro da estrutura da hematita compartilha arestas com outros três vizinhos octaédrais no mesmo plano e uma face com um octaedro em um plano adjacente (Figura 1.11c). A distância dos íons de oxigênio ao longo da face compartilhada de um octaedro é menor do que a distância ao longo da aresta não compartilhada, gerando um octaedro trigonalmente distorcido (Figura 1.11d) [4].

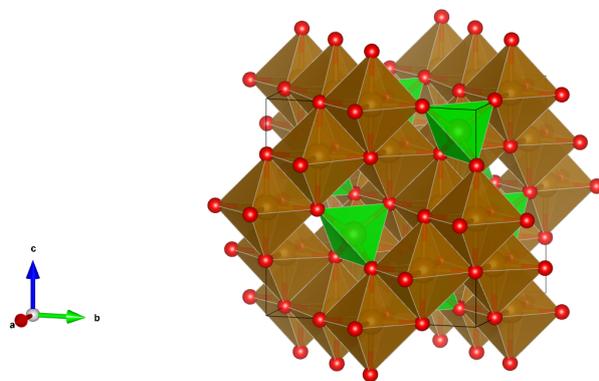
Algumas semelhanças estruturais podem ser observadas entre a hematita e a magnetita. Existe, por exemplo, uma relação entre o plano (111) da magnetita e o plano (001) da hematita portanto, o crescimento da magnetita no plano (001) da hematita é às vezes observado [4].



(a)



(b)



(c)

Figura 1.10: As figuras representam a estrutura cristalina da magnetita. Em 1.10a, é possível ver os átomos de ferro e oxigênio, representadas por bolinhas douradas e vermelhas, respectivamente, enquanto que 1.10b mostra os sítios octaedrais em marrom. Os sítios tetraedrais também estão em marrom, mas foram diferenciados com a cor verde em 1.10c.

Com relação às propriedades magnéticas da hematita, à temperatura ambiente, ela apresenta caráter fracamente ferromagnético e acima de 956 K, ela torna-se paramagnética. Para partículas menores do que 8 nm, apresenta o caráter superparamagnético à temperatura ambiente. E devido ao fato de possuir mais oxigênio em sua estrutura do que a magnetita e a maghemita, a hematita possui uma resposta magnética menor do que

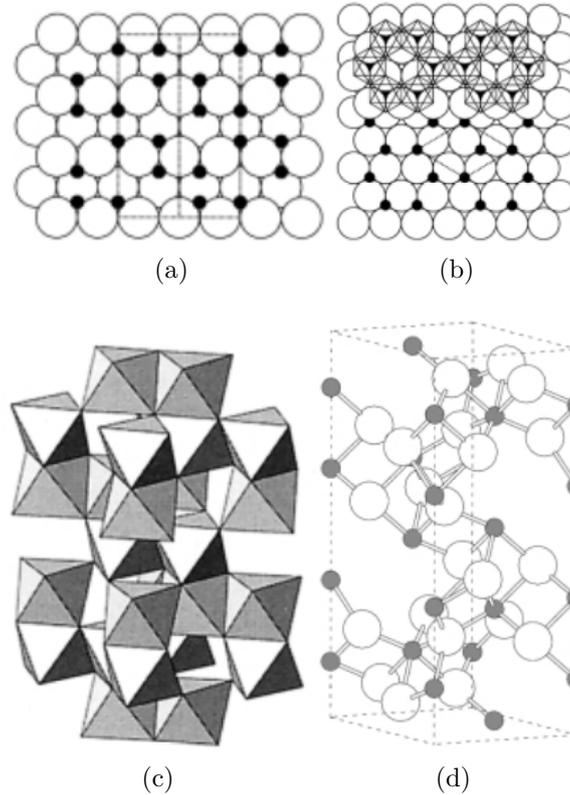


Figura 1.11: Representação da estrutura da hematita sob vários ângulos e enfoques diferentes. As bolinhas brancas maiores representam átomos de oxigênio enquanto as bolinhas pretas menores, representam átomos de ferro. Figura adaptada de [4].

elas [4].

Com relação à maghemita, ela possui uma estrutura muito semelhante à da magnetita [50]. A estrutura inversa do espinélio deve ser vista como um caso geral [2]. A maghemita representa um estado intermediário, possuindo todos ou a maioria de seus cátions de ferro no estado trivalente. As vacâncias entre Fe^{II} e Fe^{III} surgem pela oxidação do Fe^{II} , característico de novas ligações com oxigênio [50].

Cada célula unitária da maghemita contém $32O^{2-}$, $21\frac{1}{3}Fe^{III}$ e $2\frac{1}{3}$ lacunas. Oito cátions ocupam o sítio tetraedral e os que restarem ficam aleatoriamente distribuídos sobre o sítio octaedral. As lacunas, por sua vez, ficam confinadas nos sítios octaedrais [4].

Por possuir uma estrutura semelhante à da magnetita, a maghemita possui caráter ferrimagnético, cuja origem é a mesma da magnetita: momento magnético resultante diferente de zero proveniente dos íons de ferro. Mas, devido ao fato de possuir ferro oxidado, tende a ter uma magnetização de saturação menor do que a da magnetita. Para a maghemita, $M_s = 60 - 80$ emu/g, contra $M_s = 90 - 100$ emu/g da magnetita, normalizado pela massa a uma temperatura de 300 K [4].

1.6 Nanopartículas de magnetita

A magnetita é um dos minerais mais comuns de se encontrar nas rochas e um dos mais utilizados para a obtenção de ferro e, devido a este componente (e à organização dos átomos) em sua estrutura [51], possui momentos magnéticos resultantes diferentes de

zero [49], garantindo magnetização espontânea em temperatura ambiente, mas acima de 580°C torna-se paramagnética.

Por ser uma ferrita, a magnetita possui comportamento ferrimagnético, mas quando em tamanhos nanométricos, torna-se superparamagnética. Além disso, ela possui inúmeras outras características importantes como magnetização de saturação e susceptibilidade magnética relativamente altas e tende a sofrer menos oxidação, se comparada com outros metais de transição como o níquel e o cobalto [4]. Com relação às aplicações em seres vivos, a magnetita tende a ser menos tóxica e, portanto, mais aceita pelo corpo devido ao fato de possuir ferro em sua composição, tal qual possuímos no sangue [52].

Muito foi falado sobre as propriedades das nanoestruturas de óxidos de ferro, entretanto, até o momento, nada foi falado sobre como obter um material deste tamanho. Para a síntese dessas estruturas, existem três principais formas: sínteses físicas, químicas e biológicas.

1. Sínteses físicas

Deposição física a vapor (PVD): No PVD, as partículas se formam devido à supersaturação das moléculas precursoras na fase gasosa ou por tratamento térmico de compostos em uma atmosfera inerte, resultando em filmes finos de nanocompósitos, como NP de óxido de ferro. O produto tende a ser não uniforme [53].

Litografia por feixe de elétrons: A litografia por feixe de elétrons é um método onde um feixe de elétrons é emitido de maneira padronizada sobre um substrato revestido de filme/resina e removendo seletivamente regiões expostas ou não expostas da resina. Esta técnica tem sido amplamente utilizado para produzir nanobastões magnéticos e nanoanéis a partir de filmes metálicos finos. Embora a técnica de litografia por feixe de elétrons possa nos fornecer partículas de tamanho pequeno, também apresenta desvantagens como alto custo de produção, tempo de processo entre outros [54].

pirólise induzida por laser: Neste processo, um laser é usado para aquecer o precursor, que consiste em um mistura gasosa de ferro para produzir partículas dispersas de óxido de ferro. É possível produzir NP com tamanho inferior a 10 nm, pois envolve diferentes precursores gasosos, entretanto, é difícil conseguir partículas de tamanho uniforme [55].

Moagem de altas energias: Neste método, esferas ficam girando dentro de um moinho (devido a um potência elétrico aplicado) e vão macerando, pouco a pouco o pó precursor, formando NP finas e uniformes. Existem vários tipos de moinhos e alguns parâmetros que devem ser ajustados, tais como o tempo e a velocidade de rotação das bolas, para se obter o resultado desejado. A desvantagem de esta técnica é aglomeração devido à interação de partículas [56].

Combustão: Neste processo, os reagentes precursores são preparados como uma mistura homogênea e aquecidos usando combustíveis até 1500°C e, como resultado, são formados pós cristalinos que possuem tamanhos nanométricos. Este é um dos processos menos exigentes uma vez que não requer um tempo tão longo quanto os demais e pode ser feito por uma única etapa [57].

2. Sínteses químicas

Co-precipitação: A síntese de co-precipitação é uma das técnicas mais utilizadas para a produção de NP de óxido de ferro. Para esta síntese, um precursor de

ferro é reduzido a óxido de ferro por um agente redutor, como hidróxido de sódio. O tamanho das partículas pode ser alterado pela temperatura, pH e força iônica [58].

Decomposição térmica: Este é um método em que os precursores são tratados com calor. NP de óxido de ferro podem ser produzidas a partir de moléculas precursoras, aquecendo-as até que se decomponham em óxido de ferro [59].

Síntese hidrotérmica: Neste método de síntese, NP de óxido de ferro são formadas através de crescimento de cristais sob condições de alta temperatura e pressão (geralmente abaixo 300°C). Normalmente, reatores que podem manter altas pressões e temperaturas são utilizados para este tipo de síntese [60].

3. Sínteses biológicas

NP de óxido de ferro também podem ser produzidas utilizando entidades biológicas como bactérias, fungos, extratos vegetais e até mesmo serem mediadas por proteínas. Embora estes processos sejam mais naturais, as partículas produzidas podem ser menos estáveis, não uniformes com menos homogeneidade e mais aglomeração [61].

Durante os processos de síntese, principalmente na síntese hidrotérmica, estudada neste trabalho, é comum obter, em etapas intermediárias do processo, outras estruturas de óxido de ferro, semelhantes a magnetita, mas com diferenças sutis, como a hematita e a maghemita.

Capítulo 2

Materiais e métodos

Neste Capítulo, iniciaremos a análise dos processos de síntese das nanoestruturas na Seção 2.1, abordando a síntese por co-precipitação na Seção 2.1.1 e a síntese por rota hidrotérmica na Seção 2.1.2. Na sequência, fundamentaremos as caracterizações, iniciando com a Microscopia Eletrônica na Seção 2.2, na qual abordaremos em maior profundidade a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) na Seção 2.2.1. Em seguida, apresentaremos a DRX na Seção 2.3 com um aprofundamento nas análises de Scherrer e Williamsom-Hall nas Seções 2.3.1 e 2.3.2, respectivamente. Por último, serão discutidos os fundamentos das medidas de Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) na Seção 2.4, as medidas magnéticas na Seção 2.5 e o processo de ajuste das medidas magnéticas na Seção 2.6.

2.1 Síntese das nanopartículas

A síntese de nanomateriais pode ser realizada por meio de diversas abordagens. A seção 1.6 apresenta várias técnicas para a síntese de nanoestruturas. No presente estudo, as NP utilizadas foram sintetizadas por meio dos processos de co-precipitação e da via hidrotérmica. Neste estudo, sintetizamos nanoaneis e nanotubos de óxido de ferro por meio de um processo hidrotérmico, além de utilizarmos Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles (SPIONs) tanto sem revestimento quanto revestidas com 38% de quitosana (CS).

Todas as SPIONs foram fornecidas pelo pesquisador Jules Mistral, da Universidade de Lyon, na França. Um resumo do método de síntese das esferas pode ser encontrado na Seção 2.1.1, enquanto as nanoestruturas nas formas anelar e tubular, sem qualquer tipo de revestimento e sintetizadas por rota hidrotérmica, possuem o processo de síntese descrito na Seção 2.1.2.

2.1.1 Co-precipitação

De acordo com Jules [62], o processo de síntese das nanoestruturas por co-precipitação e recobertas com CS pode ser realizado conforme as etapas a seguir:

1. **Despolimerização da CS:** Inicialmente, é necessário proceder à despolimerização da CS 244. Para tal, foi preparada uma solução de CS na concentração de 0,5%, utilizando 20 g de CS 244 e 4 L de ácido acético a 0,2 M, em presença de acetato de amônio a 0,15 M (pH = 4,5). A mistura foi submetida a agitação mecânica por um período de 24 horas, a fim de assegurar a completa solubilização da CS.

Subsequentemente, foi realizada uma filtração sob pressão com o objetivo de remover os sólidos insolúveis. A solução foi filtrada em duas etapas, utilizando filtros de 3 μm e, em seguida, de 1,2 μm . Após a purificação, a solução de CS foi submetida a agitação mecânica, e o processo de despolimerização foi iniciado com a adição de 77 mL de uma solução de nitrito de sódio a 1 mg/mL, visando alcançar uma razão estequiométrica de nitrito para glicosamina de 0,1.

O tempo de reação foi estabelecido em 55 minutos, sendo interrompido pela adição de hidróxido de amônio até que se alcançasse um pH básico (aproximadamente entre 10 e 11) para promover a precipitação de CS. A CS obtida foi submetida a lavagens e centrifugações sucessivas até que o pH se tornasse neutro (aproximadamente 6,3). Por último, a CS foi liofilizada.

2. **Reacetilação da CS:** As amostras preparadas por Jules Mistral envolvem diferentes graus de acetilação (DAs). Para este propósito, foram realizadas duas reacetações resultando em DAs de 14% e 34% a partir do processo de despolimerização.

Essas reacetações foram efetuadas pela diluição de 6 g de CS despolimerizada em 480 mL de uma mistura de água e propilenoglicol (50/50v/v), à qual foi adicionado ácido acético na concentração de 3,3 g/L. As quantidades de anidrido acético, diluídas em propilenoglicol, foram incorporadas gota a gota até que se atingissem os DAs de 14% e 34%.

Por último, as moléculas de CS foram precipitadas mediante a adição de hidróxido de amônio, até que o pH se situasse entre 10 e 11. Em seguida, foram submetidas a centrifugações sucessivas (10 min a 10.000 rpm) e diluídas com água deionizada em múltiplas ocasiões, com o objetivo de eliminar completamente o propilenoglicol e alcançar um pH neutro. Por fim, as moléculas de CS foram liofilizadas.

3. **Síntese das SPIONs:** A síntese das SPIONs foi realizada por meio do método de co-precipitação química. Para tal, foram utilizados cloreto de ferro (III) hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) e cloreto de ferro (II) tetra hidratado ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$), os quais foram dissolvidos em uma proporção estequiométrica de 2 : 1 em água deionizada a 60°C, sob uma atmosfera inerte de argônio. O ácido clorídrico (HCl) foi adicionado à mistura para alcançar uma concentração de 0,1 M, com o intuito de estabilizar os íons de ferro. A precipitação dos íons de ferro, resultando na formação de magnetita, foi promovida pela adição gota a gota de hidróxido de amônio (NH_4OH) até que o pH atingisse a faixa de aproximadamente 10 a 11.

Adiante, as SPIONs foram lavadas repetidamente com água deionizada e coletadas por meio de decantação magnética até que o pH se tornasse neutro. Por fim, as nanopartículas foram liofilizadas e armazenadas em temperatura ambiente.

4. **Síntese das SPIONs recobertas com CS:** A síntese das SPIONs revestidas com quitosana CS para diversos diâmetros de nanopartículas foi realizada por meio do mesmo método de co-precipitação química. No entanto, para o recobrimento, a precipitação ocorreu na presença de CS solubilizada. A concentração da solução de CS preparada para o recobrimento das nanoestruturas é determinada pela porcentagem de quitosana que se pretende utilizar para revestir cada nanopartícula. A Tabela 2.1 ilustra essa relação.

Subsequentemente, 0,905 g de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ e 0,333 g de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ foram dissolvidos em 20 mL de água a 60°C, sob atmosfera inerte e agitação mecânica.

Após essa etapa, foi realizada a adição de HCl com o objetivo de estabilizar os íons presentes na solução. Em seguida, a solução CS foi incorporada lentamente à solução de sais de ferro. Após um período de 1 hora, a intensidade da agitação foi aumentada e o NH_4OH foi adicionado gota a gota à solução, visando elevar o pH para aproximadamente 10 a 11, o que resultou na precipitação das nanopartículas magnéticas superparamagnéticas de Fe_3O_4 revestidas com CS.

Tabela 2.1: Relação entre a porcentagem de massa de quitosana nas amostras e seus respectivos graus de acetilação.

Amostra	recobrimento massa (%)
Fe_3O_4	0
Fe_3O_4/CS_1	38,0
Fe_3O_4/CS_{14}	38,8
Fe_3O_4/CS_{34}	36,8

Por fim, SPIONs foram submetidas a um processo de lavagem em água deionizada e, em seguida, separadas por decantação magnética até que o pH atingisse um valor neutro. Finalmente, as SPIONs foram liofilizadas e armazenadas em temperatura ambiente. Todo o processo de síntese está condensado na Figura 2.1.

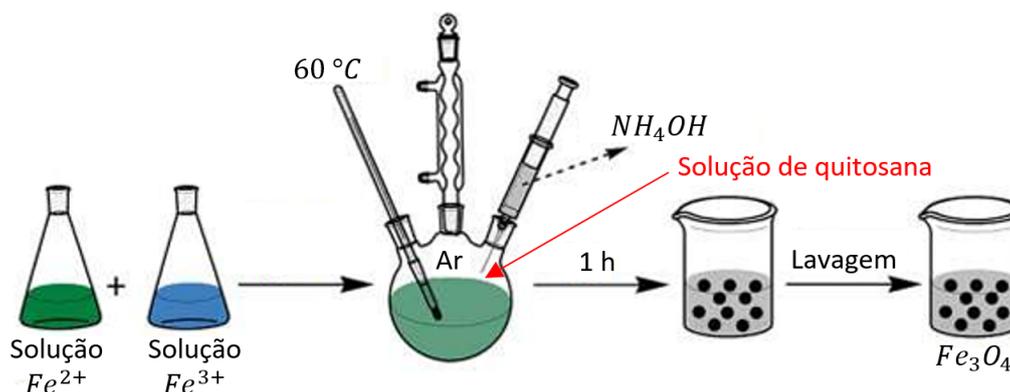


Figura 2.1: Esquema ilustrativo do processo de síntese das SPIONs. A adição da solução de quitosana, em vermelho, produz partículas revestidas. Figura adaptada de [5].

2.1.2 Via hidrotérmica

Conforme exposto pelo pesquisador Dr. Fernando Rodrigues [33], a síntese hidrotérmica pode ser subdividida em duas etapas principais: a síntese de nanoestruturas de hematita e a subsequente redução dessas estruturas para a formação de magnetita, conforme detalhado a seguir:

1. **Síntese de nanoestruturas de hematita:** Para este processo de síntese, deve-se partir dos seguintes precursores: $FeCl_3$, Na_2SO_4 e NaH_2PO_4 (H_2O), juntamente com 80 ml de água destilada. Todo este conjunto é colocado em um reator que vai ao forno a uma temperatura de 220 °C por 48 h.

Tal processo faz com que os íons de Fe^{3+} , em solução, interajam com o oxigênio do ar cristalizando-se na forma de cristais de hematita ($\alpha - Fe_2O_3$) insolúveis, em uma reação química que obedece a Equação 2.1



Entretanto, a reação descrita pela Equação 2.1 só forma nanoestruturas tubulares ou anelares por conta de alguns componentes que atuam como catalisadores de forma: a presença de íons fosfato (PO_4^{3-}) na reação ordena o crescimento do cristal de hematita em uma direção específica, de tal forma que, controlar sua concentração reflete em controlar o tamanho do tubo, enquanto que os íons sulfatos (SO_4^{2-}) refletem no crescimento do orifício interno do tubo. O controle da concentração destes reagentes fornece dimensões que variam desde anéis até tubos.

Assim, conforme descrito por F. Rodrigues [33], a concentração dos reagentes Na_2SO_4 e NaH_2PO_4 para formar cada tipo de estrutura é exposta nas Tabela 2.2 e Tabela 2.3. Além disso, neste trabalho, foram realizadas sínteses da estrutura anelar e tubular, sendo esta última, caracterizada por ter um comprimento cerca de 2,5 vezes maior do que o anel.

Tabela 2.2: Representação da contribuição da concentração de Na_2SO_4 , na morfologia das nanopartículas.

Concentração de Na_2SO_4 (g)	Concentração de NaH_2PO_4 (g)	Morfologia
0,0035	0,0009	Anel
0,004	0,0012	Tubo curto
0,00624	0,0031	Tubo longo

Tabela 2.3: Representação da contribuição da concentração de $NaH_2PO_4 : H_2O$, na morfologia das nanopartículas.

Concentração de Na_2SO_4 (g)	Concentração de NaH_2PO_4 (g)	Morfologia
0,00624	0,00100	Anel
0,00624	0,00198	Tubo curto
0,00624	0,00370	Tubo longo

Após a formação das estruturas, a mistura do reator deve ser transferida para um béquer, onde deve ser aguardado um período de aproximadamente 2 horas para que a solução decante. Em seguida, procede-se à lavagem, que consiste na remoção do sobrenadante e na adição de água destilada. Este procedimento deve ser repetido três vezes. Ao término desse processo, as nanoestruturas devem ser colocadas em uma estufa a uma temperatura de 80°C durante 2 horas.

- Síntese da magnetita a partir da hematita:** Após a obtenção das nanoestruturas de hematita, é necessário realizar um processo de redução para convertê-las em nanoestruturas de magnetita. Para tal, deve-se dispor o pó seco de hematita em uma navícula e, em seguida, introduzi-lo em um forno tubular termoprogramável que possibilite a passagem de gás.

No interior do forno, as NP de hematita devem ser submetidas a um tratamento térmico, no qual a temperatura será elevada gradualmente a uma taxa de 10°C por minuto até alcançar 400°C, mantendo-se nessa temperatura por um período de 1 hora. Todo o processo deve ser realizado sob um fluxo de uma mistura gasosa composta por 90% de argônio e 10% de hidrogênio, com uma taxa de 120 ml/min. O

fluxo gasoso deve ser mantido durante toda a rampa de aquecimento e resfriamento até que se atinja a temperatura ambiente.

Ao final do processo, será possível observar que as nanoestruturas sofreram uma alteração de cor, passando da tonalidade avermelhada, característica da hematita, para um marrom escuro, típico da magnetita. É importante ressaltar que o formato e o tamanho das nanoestruturas de hematita permanecem inalterados durante o processo de redução. Assim, as estruturas de hematita obtidas inicialmente serão mantidas ao término do processo, porém transformadas em magnetita. Todo o processo de síntese pode ser condensado conforme mostra a Figura 2.2.

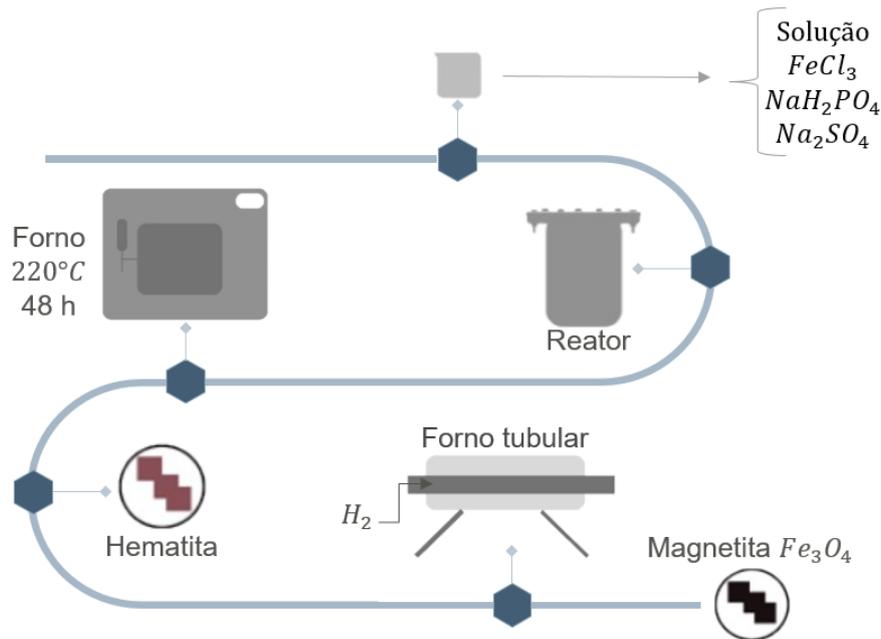


Figura 2.2: Esquema ilustrativo do processo de síntese das amostras anelares e tubulares.

2.2 Microscopia Eletrônica

A história do microscópio representa uma trajetória significativa na evolução da percepção visual humana, que se inicia com a utilização primitiva de lentes por pensadores como Aristóteles e se desenvolve com o aprimoramento dos microscópios compostos no século XVII. Antonie van Leeuwenhoek é reconhecido como o pioneiro da microscopia, ao elevar o uso de uma simples lente ou lupa a um novo patamar, permitindo a exploração de estruturas microscópicas até então desconhecidas. Os micro-organismos presentes em seu entorno foram objeto de estudo, sendo que o primeiro microscopista a investigar metais foi Henry Power, em 1664. A relação entre o microscópio e a ciência dos materiais não é, portanto, uma novidade recente [63].

Entretanto, a qualidade óptica dos microscópios não acompanhou o seu desenvolvimento mecânico. Um dos principais desafios enfrentados era a presença de aberrações, com destaque para o cromatismo. Além de fornecer apenas uma pequena imagem central adequadamente focalizada, essa imagem era circundada por um halo colorido que comprometia a análise de detalhes. Após extensos estudos, coube a Ernst Abbe a tarefa de demonstrar que a resolução de imagens e os aumentos cada vez mais elevados dependiam

exclusivamente da perfeição das lentes fabricadas. As investigações de Abbe revelaram a existência de uma limitação fundamental para a resolução de um sistema óptico, a qual está relacionada ao diâmetro da lente e ao comprimento de onda da luz. Esse fator poderia ser progressivamente otimizado à medida que as lentes fossem produzidas com maior qualidade [63, 64].

Todavia, existe um limite para a fabricação de lentes para microscópios, que foi atingido ao começo do século *XX*. Tal problema levou ao surgimento de novos tipos de microscópios: microscópios eletrônicos. Enquanto um microscópio óptico é dependente da luz visível para iluminar a amostra e, através de lentes, promover a aumento da imagem da amostra, um microscópio eletrônico, por sua vez, utiliza elétrons para iluminar a amostra. Essas partículas possuem comprimento de onda muito menor que o da luz, permitindo a visualização de estruturas muito menores e de maneira mais detalhada [64].

Em 1924, de Broglie formulou sua postulação da dualidade onda-partícula para elétrons, que lhes atribuiu um comprimento de onda conforme mostram as Equações 2.2:

$$\lambda = \frac{h}{2m_e v_e} \quad \lambda = \sqrt{\frac{150}{V}}, \quad (2.2)$$

sendo que λ é o comprimento de onda, V a tensão de aceleração dos elétrons, h a constante de Planck, m_e e v_e são a massa e a velocidade dos elétrons, respectivamente.

A partir da equação apresentada, pode-se concluir que o comprimento de onda diminui à medida que a tensão V aumenta [65]. Dessa forma, ao aplicar uma aceleração de elétrons na faixa de algumas dezenas de milhares de volts, obtém-se um comprimento de onda da ordem de angstroms, que corresponde às dimensões atômicas, possibilitando a visualização, com um certo grau de precisão, dessas estruturas [64]. Uma análise mais detalhada sobre o funcionamento de um microscópio eletrônico é oferecida na Seção 2.2.1

2.2.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) constitui, atualmente, uma técnica fundamental para a caracterização de uma ampla gama de materiais. Por meio dessa metodologia, é viável, por exemplo, observar a morfologia dos materiais, identificar a estrutura cristalina, analisar as alterações e interações entre fases, detectar defeitos de empilhamento, além de investigar variações na composição química e na estrutura eletrônica, entre outras informações relevantes [66].

O funcionamento fundamental de um microscópio eletrônico de transmissão é baseado em um sistema de iluminação que utiliza um gerador de elétrons de alta tensão. Os elétrons gerados são direcionados através de um tubo a vácuo e são focalizados por uma lente eletromagnética, a qual reduz o diâmetro do feixe de elétrons, resultando em um feixe extremamente fino que penetra e atravessa a amostra. Ao passar pelo material, a radiação eletromagnética incide sobre uma tela fosforescente (ou detector específico) localizada na parte inferior do equipamento, onde a imagem é formada. Os elétrons que emergem da amostra apresentam uma distribuição de intensidade e direção que é determinada, em grande parte, pelas leis de difração, em função do arranjo cristalino dos átomos presentes na amostra. A Figura 2.3 ilustra a estrutura básica de um microscópio eletrônico de transmissão [64, 67].

Atualmente, o microscópio eletrônico é capaz de alcançar, em média, um poder de resolução menor que $0,5 \text{ \AA}$, embora esse desempenho dependa de fatores intrínsecos à amostra analisada. Amostras que apresentam maior espessura ou um número atômico

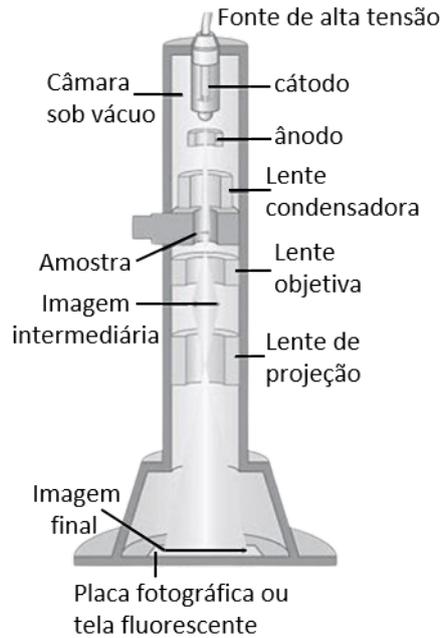


Figura 2.3: Esquema ilustrativo das principais partes que compõe um microscópio eletrônico de transmissão. Figura adaptada de [6].

elevado tendem a transmitir menos elétrons, o que resulta em regiões mais escuras na imagem obtida [68].

A preparação de amostras para a MET é influenciada pelo tipo de material em análise. No caso de materiais biológicos sólidos, a análise é geralmente realizada por meio de cortes extremamente finos. Para outros tipos de materiais, como os examinados neste estudo, as amostras são dispostas em pequenas grades específicas. O tamanho e o formato dessas grades podem variar conforme as características do material em questão. A variação ocorre em função do material empregado e das exigências específicas de cada análise.

Nesse contexto, para a preparação das amostras nanoestruturadas destinadas à realização da MET, foi elaborada uma solução em um béquer, contendo uma quantidade reduzida de amostra ($< 0,5$ mg) juntamente com 10 mL de álcool isopropílico. Posteriormente, o béquer foi hermeticamente fechado com uma folha de alumínio e submetido a agitação ultrassônica por um período de 1 hora. Ao término desse procedimento, uma gota da solução foi depositada no lado mais opaco da grade e deixada para secar em um recipiente contendo sílica. Aproximadamente um dia após a secagem, as medições foram realizadas no Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL JEM-1400, localizado na Central de Microscopia do COMCAP (Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa) da Universidade Estadual de Maringá.

2.3 Difração de raios X

A Difração de Raios X (DRX) constitui uma técnica de grande relevância para análises estruturais, destacando-se por sua notável versatilidade. Esta metodologia é amplamente utilizada para investigar e caracterizar estruturas cristalinas, independentemente de serem formadas por um único cristal ou por múltiplos cristais, em materiais de origem natural ou sintética. A técnica proporciona informações cruciais, como dimensões, padrões de

simetria e orientação, sendo aplicável em diversas áreas do conhecimento [7, 69].

Por meio dessa abordagem, é possível analisar materiais sólidos, incluindo pós (tanto homogeneizados quanto finamente dispersos), pastilhas, filmes finos e outros sólidos que possam ser dispostos no suporte de amostras de maneira a preencher completamente sua cavidade e se manter alinhado com o plano superior de suporte [7].

No equipamento, os elétrons são acelerados dentro do tubo de raios X até atingirem um alvo. Durante a colisão, elétrons são ejetados das camadas eletrônicas internas dos átomos que compõem o alvo. Nesse processo, elétrons de camadas mais externas decaem para preencher as lacunas deixadas, liberando energia (radiação). Essa energia, por sua vez, atravessa um sistema de fendas, cujo objetivo principal é reduzir as divergências da radiação emitida e orientá-la de modo a atingir a amostra de forma controlada, otimizando os resultados obtidos e formando picos de difração com maior precisão e definição [70].

A radiação, em seguida, passa por um monocromador, cuja função é selecionar um comprimento de onda específico da radiação, aquele que se deseja que interaja com a amostra. Comumente, utiliza-se apenas a radiação proveniente de elétrons que decaíram da camada L para a camada K em um tubo de cobre. Após a passagem pelo monocromador, são aplicados filtros adicionais para aprimorar a seleção da radiação, assegurando que esta esteja o mais monocromática possível antes de atingir a amostra. A radiação, então, é espalhada e captada pelo detector [70].

O fenômeno da difração ocorre quando uma onda encontra um obstáculo ou uma abertura em seu percurso. Ao interagir com esse obstáculo, a onda se espalha e se curva ao redor dele [7]. No contexto das medições de DRX, a onda em questão é a radiação filtrada, resultante da frenagem dos elétrons no tubo, enquanto os átomos da amostra representam o obstáculo. A natureza da interação entre a radiação e os átomos determina o padrão de interferência das ondas projetadas, que pode resultar em figuras de interferência com intensidades aumentadas (picos) em casos de interferência construtiva, ou em regiões de intensidade reduzida, quando ocorre interferência destrutiva [70].

Dessa forma, é evidente que a manifestação do fenômeno de difração está intrinsecamente relacionada à geometria do cristal, a qual abrange tanto sua estrutura cristalina quanto a orientação específica do cristal quando submetido à radiação incidente. Esses aspectos geométricos são, em grande parte, determinados pelas distâncias interatômicas na estrutura cristalina, pelo grupo espacial que caracteriza a simetria do cristal e pelo comprimento de onda da radiação que incide sobre ele [70].

Na Figura 2.4, é apresentada uma representação de um cristal que exhibe uma disposição de átomos em planos paralelos, os quais estão espaçados entre si por uma medida d_{hkl} (onde h , k e l correspondem aos índices de Miller associados a uma família específica de planos cristalinos [69]). Adicionalmente, a estrutura regular da rede cristalina assegura a existência de planos atômicos espaçados por uma distância constante em todas as direções do espaço. Dessa forma, é importante ressaltar que, caso o material em análise não apresente características cristalinas, não será possível observar qualquer interferência construtiva, resultando, portanto, na ausência de picos [69, 71].

Consideremos agora um feixe de raios X monocromático (caso ideal) com comprimento de onda λ que incide sobre os átomos de uma amostra cristalina, formando um ângulo θ em relação aos planos atômicos. Após a colisão, os feixes serão parcialmente refletidos (a reflexão não ocorre de maneira total, uma vez que se trata de uma colisão que não é perfeitamente elástica) [69]. Assim, para um determinado ângulo de incidência, as ondas difratadas apresentarão interferências construtivas, em virtude da regularidade atômica característica dos cristais. Isso resultará em uma intensidade elevada detectada,

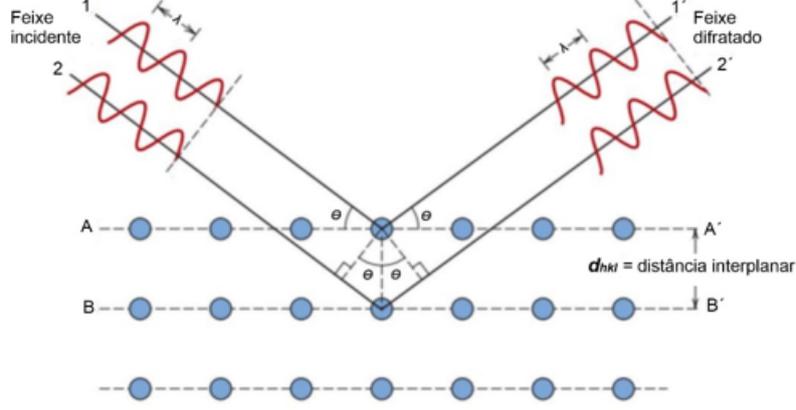


Figura 2.4: Esquema ilustrativo de ondas eletromagnéticas incidindo sobre uma configuração planar de átomos. Figura adaptada de [7].

manifestando-se como picos no gráfico do difratograma, que representa a intensidade medida pelo detector em função de duas vezes o ângulo de incidência (2θ), conforme expressa a Lei de Bragg na Equação 2.3 [71].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta. \quad (2.3)$$

Quando a diferença de caminho óptico, representada pelo termo à direita da Equação 2.3, varia em função do ângulo θ e se torna um múltiplo inteiro do comprimento de onda λ , ou seja, $n\lambda$, a Equação 2.3 é satisfeita, resultando na formação dos picos de difração característicos da estrutura cristalina do material [7]. Assim, ao se determinar o ângulo θ correspondente ao pico observado e o comprimento de onda da radiação incidente, é possível calcular d_{hkl} e, conseqüentemente, obter informações sobre as distâncias interplanares da amostra, contribuindo para o entendimento de sua rede cristalina [71].

Neste trabalho, utilizaremos amostras de magnetita e hematita que, conforme descrito nas Sessão 1.6 e Sessão 1.5, possuem estruturas cúbicas e hexagonais, respectivamente. Para uma estrutura cúbica, $a = b = c$ e uma estrutura hexagonal $a = b \neq c$, mas pode ser indexada em uma estrutura romboedral (ou trigonal), tendo $a = b = c$ e possui um ângulo característico α . Os planos cristalográficos d_{hkl} são dados pelas Equação 2.4 e Equação 2.5 [69].

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.4)$$

$$d_{hkl} = \sqrt{\frac{a^2(1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)}{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl) \cos^2 \alpha - \cos \alpha}}. \quad (2.5)$$

Ao substituir d_{hkl} da Equação 2.3, nas Equação 2.4 e Equação 2.5, para $n = 1$ e rearranjando, obtemos as Equação 2.6 e Equação 2.7, que fornecem os valores dos parâmetros de rede da estrutura cúbica da magnetita e da estrutura romboedral da hematita, respectivamente.

$$a = \lambda \left(\frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta} \right) \quad (2.6)$$

$$\frac{\lambda}{2 \sin \theta} = \sqrt{\frac{a^2(1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl) \cos^2 \alpha - \cos \alpha}}. \quad (2.7)$$

Para o caso da Equação 2.7, os valores característicos da estrutura romboedral a e α são determinados por meio de um ajuste utilizando o método *Differential Evolution* (Evolução Diferencial). A partir de valores iniciais fornecidos para a e α , o método busca otimizar essas variáveis de forma que o termo à direita, denominado neste estudo como $d_{calculado}$, se aproxime o máximo possível do termo à esquerda, designado como $d_{observado}$.

O método em questão opera gerando vetores aleatórios em todo o espaço definido pelos parâmetros iniciais. Cada vetor contém coordenadas que representam soluções para o problema em análise (no nosso caso, um vetor específico contém as coordenadas a e α) e simboliza um estado de mínimo. Posteriormente, são posicionados três pontos exploradores de mínimo. A cada um desses pontos está associada uma função objetivo, cuja meta é ser minimizada. Para que os pontos exploradores possam se deslocar, realiza-se a seguinte iteração: a nova posição de um dos pontos é determinada pela diferença entre as posições dos outros dois. Se essa atualização conduzir a um caminho que reduza o erro da função objetivo, o movimento é aceito; caso contrário, o ponto permanece em sua posição original [72].

Ao longo deste trabalho, diversas medições foram realizadas sob condições distintas. Todas as medições efetuadas na magnetita seguiram um padrão diferente em relação às realizadas na hematita, conforme demonstrado no Anexo A. Ademais, as amostras analisadas na Seção 3.2 não foram maceradas, enquanto as amostras examinadas na Seção 3.7 foram submetidas ao processo de maceração. As diferenças nos resultados foram ressaltadas ao longo das seções mencionadas.

Adicionalmente, em todos os experimentos, as medições foram realizadas utilizando um espelho de silício, com o objetivo de eliminar o *background* na região onde não havia amostra. Para tal, a amostra em pó foi depositada sobre o espelho. Em seguida, foram adicionadas algumas gotas de álcool isopropílico até que a amostra estivesse completamente saturada. A solução foi homogeneizada sobre o espelho com o auxílio de uma espátula de plástico. Após a secagem, a amostra foi submetida a medições no difratômetro Shimadzu XRD – 7000, utilizando um tubo de cobre.

2.3.1 A equação de Scherrer

Teoricamente, um cristal é considerado perfeito quando todos os sítios são ocupados por átomos e nenhuma imperfeição (vacâncias, deslocamentos planares, falhas de empilhamentos, limites de grão etc.) existe no cristal. Por este motivo, na prática, cristais nunca são perfeitos, além do fato de que os próprios instrumentos usados para avaliar as imperfeições geram erros associados às medidas [73].

O alargamento dos picos no padrão de DRX é visível nos padrões obtidos com um difratômetro e pode ser quantificado. Para isso, é essencial entender que o alargamento dos picos se deve principalmente a três fatores [73]:

- **Efeitos do equipamento:** Estes incluem focalização imperfeita, interferências entre as radiações $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, no caso do tubo de cobre, e picos finitos. Essas fontes adicionais podem causar o alargamento dos picos de difração. Portanto, a forma ideal do pico, que seria sem largura perceptível, torna-se suavemente alargada devido aos efeitos do equipamento.

- **Tamanho dos cristalitos:** Os picos se alargam devido ao efeito dos pequenos tamanhos dos cristalitos¹. Como o cristalito representa uma parcela do material organizada em termos de estrutura, um cristalito que se estenda até o tamanho do material geraria um cristal perfeito, entretanto os defeitos relacionados aos limites do cristalito, quando este não corresponde ao tamanho de todo o cristal, tende a contribuir, juntamente com os efeitos do equipamento, para o alargamento do pico.
- **Deformação da rede cristalina:** A existência de microdeformações na rede cristalina do material contribui para aumentar os defeitos no cristal, e conseqüentemente, gera uma terceira contribuição para o alargamento dos picos de difração.

Em 1918, Paul Scherrer descobriu uma relação que permite, por meio do alargamento de um pico específico no padrão de DRX, estimar o tamanho médio dos cristalitos. No entanto, esse método apresenta uma limitação, pois considera que o tamanho do cristalito é a única contribuição, além do alargamento instrumental, para o alargamento dos picos de difração, ou seja, a influência de defeitos na rede não é considerada. A estimativa do tamanho médio dos cristalitos pelo método de Scherrer é dada pela Equação 2.8 [69, 73].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_D \cos \theta_\beta}, \quad (2.8)$$

na qual β_D representa a largura à meia altura do pico de difração padrão, K é a constante de proporcionalidade de Scherrer e está relacionada com a geometria da partícula; λ é o comprimento de onda do raio X, θ_β é o ângulo de Bragg para o pico de difração padrão. Em geral, para uma boa aproximação, utiliza-se $K = 1,0$ [73].

Para obter-se o valor de β_D utilizamos nesse trabalho o pico de difração padrão como sendo o pico mais intenso obtido nos difratogramas. Além disso, a subtração do alargamento instrumental depende de alguns fatores e varia de acordo com o perfil do pico. Para picos com perfis gaussianos ou lorentzianos, a literatura oferece equações que representam melhor o desconto do alargamento instrumental. Neste trabalho, os picos são melhores representados por uma função Pseudo-Voight, que é uma mistura tanto de uma função Lorentziana quanto Gaussiana, portanto utilizaremos as duas formas de calcular o cristalito, ponderadas pelo peso a contribuição de cada função na Pseudo-Voight. dado pela Equação 2.9

$$\beta_D = \frac{\eta\beta_{lor} + (1 - \eta)\beta_{gau}}{\eta + (1 - \eta)} \Rightarrow \beta_D = \eta\beta_{lor} + (1 - \eta)\beta_{gau}, \quad (2.9)$$

sendo β_{lor} o alargamento relacionado à porção Lorentziana e β_{gau} o alargamento relacionado à porção Gaussiana. O parâmetro η é o peso utilizado para indicar a contribuição lorentziana que compõe a pseudo-voidght. Como ele está contido no intervalo $0 \leq \eta \leq 1$, o fator $1 - \eta$ representa o peso da função gaussiana.

Além disso, utilizaremos o alargamento lorentziano e gaussiano como sendo:

$$\beta_{lor} = \beta_{exp} - \beta_{inst} \quad (2.10)$$

$$\beta_{gau} = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2}, \quad (2.11)$$

sendo β_{exp} e β_{inst} a representação das larguras à meia altura causadas pela amostra (e portanto, obtida experimentalmente) e causadas pelo instrumento, respectivamente.

¹Cristalito pode ser entendido como o maior domínio estrutural organizado.

2.3.2 A contribuição de Williamson e Hall

Em 1953, Williamson e Hall ajustaram o modelo de Scherrer ao introduzir uma correção e sugeriram um método que leva em conta tanto a influência do tamanho dos cristalitos quanto das microdeformações na rede cristalina no alargamento dos picos de difração. Dessa forma, o método de Williamson-Hall postula que a soma dessas contribuições é a convolução dos efeitos do tamanho do domínio coerente (cristalito) (β_D) e das microdeformações (β_S). Portanto, a largura total do pico β_{hkl} pode ser determinada pela Equação 2.12 [73]

$$\beta_{hkl} = \beta_D + \beta_S. \quad (2.12)$$

Foi verificado por Williamson e Hall que $\beta_S = 4\epsilon \tan \theta_\beta$ [73]. Assim, substituindo β_S e a Equação 2.8 na Equação 2.12, obtemos, após alguns ajustes, a Equação 2.13

$$\beta_{hkl} \cos \theta_\beta = 4\epsilon \sin \theta_\beta + \frac{K\lambda}{D}, \quad (2.13)$$

que é conhecida como a equação de Williamson-Hall, na qual θ_β é o ângulo de Bragg relativo aos índices de Miller (hkl) e ϵ representa o nível de microdeformações na rede cristalina [73].

Se fizermos as substituições indicadas pela Equação 2.14

$$y = \beta_{hkl} \cos \theta_\beta \quad e \quad x = 4 \sin \theta_\beta \quad (2.14)$$

na Equação 2.13, obtemos a equação de uma reta, como mostra a Equação 2.15, com coeficiente angular representando as microdeformações na rede cristalina e coeficiente linear sendo proporcional ao tamanho de cristalito.

$$y = \epsilon x + \frac{K\lambda}{D}. \quad (2.15)$$

Ou seja, uma reta teórica, ajustada à representação gráfica dos pares ordenados (x, y) definidos na Equação 2.14, deve permitir calcular com boa aproximação o tamanho de cristalito (D) (uma vez que as demais constantes são conhecidas), bem como as microdeformações a partir de sua inclinação.

2.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

As vibrações moleculares resultam dos movimentos dos átomos constituintes de uma molécula. Mesmo em baixas temperaturas, os átomos nunca permanecem estáticos, oscilando constantemente em torno de uma posição de equilíbrio [74]. Essas oscilações geram deformações angulares e alongamentos das ligações moleculares, que podem ser decompostos em modos normais de vibração² conforme os níveis de energia [74].

Classicamente, as ligações podem ser visualizadas como molas, cujo número de onda $\tilde{\nu}$ é dado pela Equação 2.16 [65]:

²Modos normais de vibração se refere ao movimento mais simples que fundamental que pode ser realizado. Ao sobrepor tais movimentos, é possível formar diferentes tipos de vibrações e oscilações [75].

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_{mola}}{\mu_M}} \Rightarrow k_{mola} = (2\pi c\tilde{\nu})^2 \mu_M, \quad (2.16)$$

em que c é a velocidade da luz no vácuo, k_{mola} a constante da mola e $\mu_M = m_1 m_2 / m_1 + m_2$ é a massa reduzida dos átomos que compõem a ligação.

Cada modo normal de vibração é caracterizado pelo fato de que cada núcleo realiza uma oscilação harmônica simples em torno de sua posição de equilíbrio, e os conjuntos de núcleos se movem em fase com a mesma frequência, mantendo o centro de massa da molécula inalterado. Além disso, os átomos em uma molécula podem mover-se entre si, resultando em vibrações de flexão e alongamento. Essas características estão relacionadas com os diferentes modos normais de vibração em uma molécula [75].

Nesse sentido, é possível interagir com as ligações moleculares de um determinado material incidindo radiação eletromagnética nele. Essas interações envolvem a excitação de vibrações ou rotação de moléculas em seu estado eletrônico fundamental e estão associadas a deformações de estiramento das ligações interatômicas e deformações de flexão dos ângulos de ligação. A frequência da radiação absorvida depende dos níveis de energia rotacional e das constantes de força das ligações interatômicas [4].

Dessa forma, um espectro infravermelho é um gráfico da porcentagem de radiação absorvida em relação à frequência da radiação incidente, dada geralmente em números de onda (cm^{-1}). É possível obter mais resolução e sensibilidade, além de uma coleta de dados mais rápida, através da técnica de FTIR, que mede um grande número de espectros. A comparação dos picos da amostra com um referencial teórico permite estabelecer o tipo de ligação entre as moléculas e inferir sobre a composição química da amostra estudada. [4].

O estudo das vibrações moleculares foi realizado por meio de medidas de FTIR. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro Bruker Vetex na Central de Análise Avançadas de Materiais-CAM, do Complexo de Apoio à Pesquisa- COMCAP, da Universidade Estadual de Maringá. As amostras foram misturadas com KBr na proporção 2 : 200 e comprimidas em pastilhas. Os espectros foram obtidos no intervalo espectral de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . Novas análises de FTIR foram realizadas nas mesmas condições, entretanto, em um intervalo espectral de 800 cm^{-1} a 420 cm^{-1} .

2.5 Medidas magnéticas

Na seção 1.3, foi explorado, de forma ampla e geral, as características magnéticas dos materiais, mas em nenhum momento foi discutido como medir a magnetização deles. De modo geral, os aparelhos que medem magnetização podem ser divididos em dois grandes grupos: os aparelhos de circuito aberto e os de circuito fechado [2].

Os aparelhos de circuito fechado são extremamente precisos (uma vez que não há perda de sinal devido a nenhum tipo de *gap*). Neste tipo de medida, a amostra deve ser preparada em um formato anelar. Nela, é enrolado um fio condutor, a partir do qual passa-se uma corrente elétrica conhecida. Por estar dentro das espirais do fio, a amostra é magnetizada. O incremento de magnetização que a amostra fornecer à magnetização proveniente da corrente elétrica é captada na forma de um potencial elétrico e traduzido como magnetização do material. Dentre as desvantagens deste método, destaca-se principalmente a dificuldade que pode ser, em alguns casos, de se preparar uma amostra no formato anelar [2].

Os aparelhos de circuito aberto, por sua vez, tendem a ser mais flexíveis com relação ao formato da amostra utilizada. Entretanto, a existência de um *gap* de ar (geralmente

onde a amostra está localizada) pode gerar resultados sutilmente diferentes dos esperados (o que pode tornar difícil a medida de materiais diamagnéticos). É comum, para diminuir as perdas de campo magnético pelo *gap* de ar, utilizar núcleos metálicos nas bobinas do equipamento, bem como garantir que as bobinas sejam resfriadas e até mesmo gerar vácuo na região do ar [2].

Um exemplo de aparelho de circuito aberto é chamado de Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM). Seu funcionamento consiste em manter a amostra em uma região aberta, mas sujeita a um campo magnético uniforme, que orienta os momentos magnéticos da amostra. Acoplado à amostra, existe um alto-falante que recebe um sinal elétrico capaz de fazer a amostra oscilar na região imersa pelo campo. Tal oscilação deforma o campo magnético na região, induzindo um potencial elétrico nas chamadas bobinas *pickups*, que é traduzido pelo computador na forma de magnetização (um esquema de um VSM pode ser visto na Figura 2.5) [76].

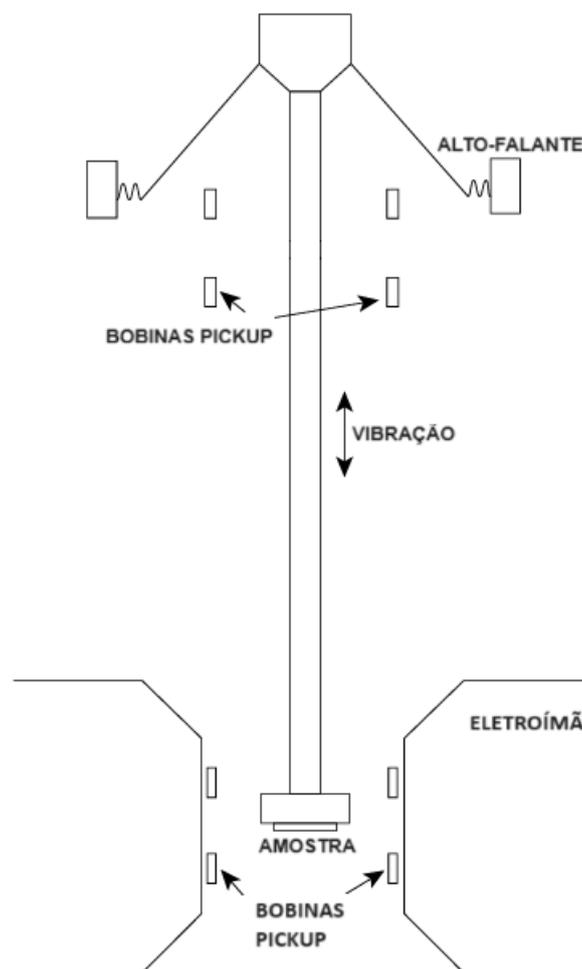


Figura 2.5: Esquema ilustrativo das principais partes de um Magnetômetro de Amostra Vibrante convencional. Adaptada de [2].

Para este trabalho, as medidas foram realizadas utilizando um VSM caseiro do Grupo de Desenvolvimento e Inovação em Dispositivos Multifuncionais (GDDM), sob uma frequência de 45 Hz, sendo que cada ponto do gráfico foi obtido a partir de uma média de 10 medidas, demorando 5 s para a obtenção de cada medida.

2.6 Ajuste das medidas magnéticas

De modo geral, medidas estatísticas são ferramentas fundamentais na análise de dados e servem para descrever, resumir e interpretar conjuntos de dados de forma objetiva e clara. A utilização dessas medidas permite ter uma visão ampla de como os dados se comportam, identificar tendências e relações e, a partir disso, obter resultados valiosos. [77].

Na análise de nanoestruturas, medidas estatísticas são fundamentais para entender e descrever o comportamento das partículas, bem como realizar previsões e análises gerais sobre elas. É válido ressaltar que aspectos magnéticos são altamente influenciados pela organização do spin do material, que é convenientemente analisada através de ferramentas estatísticas [78].

Uma série de modelos podem ser usados para descrever a distribuição de momentos magnéticos em um sistema de NP [79], mas neste trabalho, utilizaremos um modelo modificado da função de Langevin, conforme mostra a Equação 2.17:

$$M(H, T) = xM_s L\left(\frac{\langle\mu_p\rangle H}{kT}\right) + (1-x)\chi H, \quad (2.17)$$

sendo x a fase da função de Langevin, χ a susceptibilidade magnética mássica, M_s a magnetização de saturação, $\langle\mu_p\rangle$ o momento magnético da nanoestrutura e k a constante de Boltzmann. O termo da direita, da Equação 2.17 foi adicionado como uma forma de representar os defeitos de superfície que, na escala nanométrica, tornam-se significativos. Além disso, não foram considerados nesse ajuste a interação entre partículas, de tal forma que, parte dessa interação também segue embutida na contribuição paramagnética, distanciando o sistema de um superparamagnetismo ideal.

Para um sistema de partículas esféricas, é possível determinar o diâmetro médio das partículas, desde que o momento magnético da partícula μ_P seja obtido a partir de considerações estruturais da célula unitária de Fe_3O_4 e equivalente ao momento magnético da célula unitária, ou seja, a partícula tem que ser um monocristal [78].

Assim sendo, como a fórmula unitária da magnetita possui $2,5\mu_B$ e a célula unitária possui 8 fórmulas unitárias, então o momento magnético por célula unitária $\mu_{CU} = 2,5\mu_B \times 8$. Desde que a nanoestrutura seja monodomínio e um domínio apresente P células unitárias, então o momento magnético da partícula $\mu_P = 2,5\mu_B \times 8 \times P$. Substituindo o valor de μ_P na Equação 2.17, temos que $\frac{\langle\mu_p\rangle}{k} \approx 21,88P$, e a Equação 2.17 pode ser reescrita como sendo a Equação 2.18

$$M(H, T) = xM_s \left[\frac{\cosh 21,88PH/T}{\sinh 21,88PH/T} - \frac{1}{21,88PH/T} \right] + (1-x)\chi H. \quad (2.18)$$

Dessa forma, ao fornecer os valores de $M(H, T)$ obtido experimentalmente, x obtido empiricamente, visando diminuir o erro do ajuste, H obtido experimentalmente e $T = 300K$ sendo a temperatura ambiente em que o experimento foi realizado e, através do método dos mínimos quadrados, é possível obter os valores de M_s , χ e P .

Desde que o volume da partícula seja dado pelo produto do volume da célula unitária pelo número de células unitárias, então $V_P = V_{CU}P$, sendo $V_{CU} = a^3$, com a sendo o parâmetro de rede da magnetita. Uma vez determinado V_P e considerando a nanoestrutura uma esfera perfeita, então $V_P = \frac{4}{3}\pi r^3$ e o diâmetro da partícula $d_P \approx \sqrt[3]{1,91V_P}$.

Capítulo 3

Resultados e discussões

Para este trabalho, utilizaremos nanoesferas sem recobrimento e com recobrimento de CS (Fe_3O_4 : CS, com 38% de massa de CS) enviadas pelo pesquisador Dr. Jules Mistral, da Universidade de Lyon, na França, sintetizadas pelo método de co-precipitação. Também utilizaremos nanoanéis e nanotubos sintetizados por via hidrotérmica, conforme elaborado pelo pesquisador Dr. Fernando Rodrigues em [33].

3.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Com o objetivo de estudar a morfologia das estruturas, foram obtidas imagens por meio de Microscopia Eletrônica de Transmissão MET para verificar o sucesso na síntese das nanoestruturas apresentadas por Fernando [33], assim como verificar o formato esférico das nanoesferas sintetizadas por Jules Mistral. Essa abordagem permite ainda a visualização da formação de aglomerados, bem como possíveis estruturas danificadas e eventuais propriedades relacionadas à superfície do material [64, 66].

As imagens das nanoestruturas podem ser visualizadas na Figura 3.1. Através da imagem das estruturas e fazendo uso do *software Gwyddion*, é possível calcular as dimensões dos nanoaneis, mostrados na Figura 3.1c e dos nanotubos, mostrados na Figura 3.1d. Devido ao aglomerado observado nas nanoesferas da Figura 3.1a e nas nanoesferas revestidas com CS da Figura 3.1b, a utilização do *Gwyddion* torna-se inviável¹. A distribuição de tamanhos para estas duas categorias encontra-se na Seção 3.5.

Tabela 3.1: Valores médios das dimensões dos anéis e tubos obtidos na síntese das nanoestruturas.

Estrutura	Diâmetro interno (nm)	Diâmetro externo (nm)	Comprimento (nm)
Anel	90 ± 13	241 ± 12	126 ± 11
Tubo	156 ± 9	313 ± 12	390 ± 28

3.2 Difração de raios X

A Figura 3.2 revela os resultados das medidas de DRX, sendo a Figura 3.2a nanoesferas de magnetita Fe_3O_4 , Figura 3.2b nanoesferas de magnetita revestidas com CS

¹As medidas feitas no *Gwyddion* são manuais. O aglomerado pode dificultar a análise e aumentar o erro associado às medidas

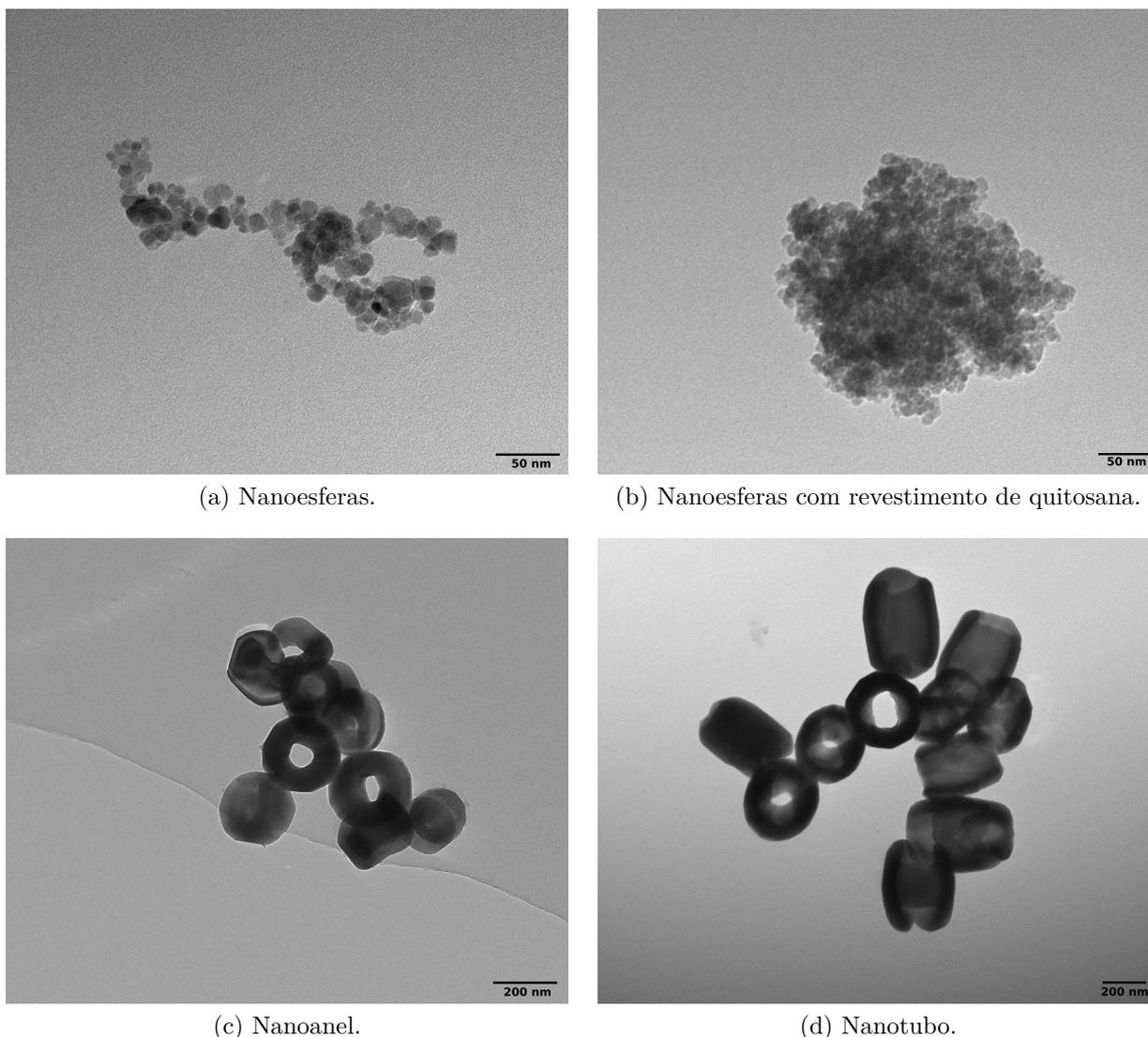


Figura 3.1: Imagens das nanoestruturas obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Fe_3O_4 : CS, Figura 3.2c nanoaneis de hematita Fe_2O_3 e Figura 3.2d nanotubos de hematita Fe_2O_3 . A existência de picos de difração nos gráficos revela o caráter cristalino da estrutura sintetizada [25, 31].

A identificação dos planos cristalográficos expostos na Figura 3.2 foi feita comparando a posição dos picos obtida nas medidas com o banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards* - Comitê Conjunto sobre Padrões de Difração de Pó), sendo o código de referência 00-011-0614 para as estruturas de magnetita e o código 00-033-0664 para as nanoestruturas de hematita. A verificação do pico relacionado à CS na Figura 3.2b foi observada pelo Dr. Jules Mistral [62], em um pico próximo ao plano (111).

A dificuldade de verificar o pico referente à CS é atribuída à amortização de todo o espectro de DRX, caracterizada pela existência da CS, refletindo em picos mais alargados e menos destacados em relação ao restante do espectro [80].

Na identificação dos planos cristalográficos expostos na Figura 3.2, é possível identificar que alguns planos cristalográficos estão destacados em vermelho. Tais planos não ficaram

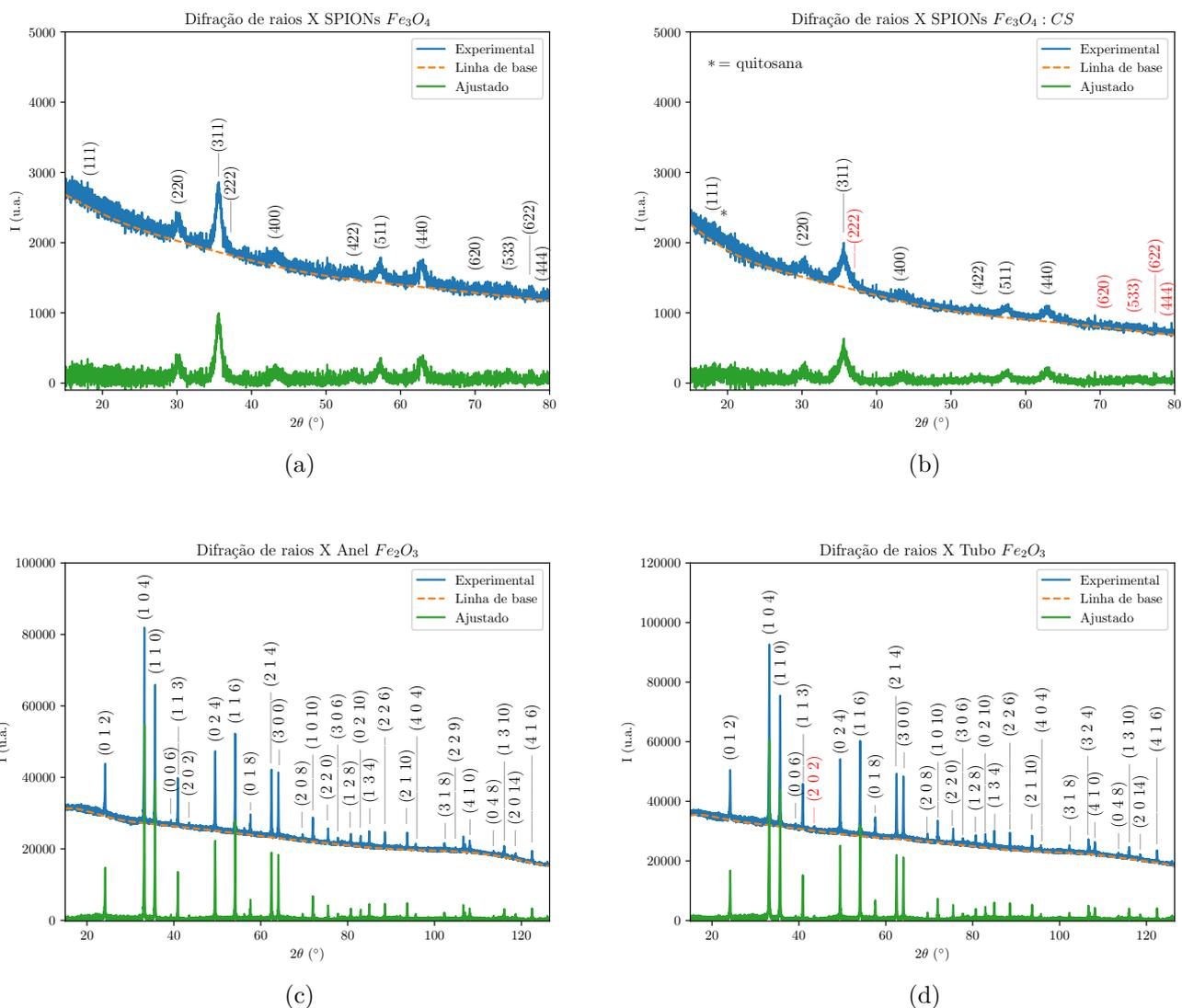


Figura 3.2: Gráficos de Difração de Raios X. Para a Figura 3.2a nanoesferas sem revestimento, Figura 3.2b nanoesferas com revestimento de quitosana, Figura 3.2c nanoaneis e Figura 3.2d nanotubos. Nas Figuras, a curva em azul foi obtida experimentalmente, a linha tracejada foi o ajuste polinomial da linha de base, enquanto que a linha ajustada refere-se ao resultado da subtração da linha de base.

bem definidos no espectro de DRX e não foram utilizados para o cálculo do parâmetro de rede e nem para o cálculo do tamanho de cristalito, que serão abordados ao longo desta Seção.

É válido ressaltar a existência de um ruído significativo na linha de base dos difratogramas apresentados nas Figura 3.2a e Figura 3.2b. Tal ruído está provavelmente atrelado ao fato de o material ser nanoestruturado, uma vez que os limites de grão podem gerar uma difração dispersa que, ao ser coletada pelo detector, gera uma linha de base ruidosa [69]. Esse efeito não é tão visível nas Figura 3.2c e Figura 3.2d provavelmente pelo fato de o tamanho das partículas nessas amostras serem maiores do que as nanoesferas, gerando menos dispersão de radiação.

Além disso, é perceptível a formação de uma linha de base relativamente alta em baixos

ângulos nos difratogramas apresentados, provavelmente relacionados à inhomogeneidade dos tamanhos das partículas [69]. Além disso, o ferro existente na amostra apresenta efeito de fluorescência ao receber a radiação K_α do cobre, o que gera sinal extra que, ao ser captado pelo detector, forma a linha de base deslocada do zero [69].

Como os efeitos responsáveis pela criação da linha de base foram identificados e não serão úteis para as análises desenvolvidas ao longo deste trabalho (o Apêndice B expõe um ajuste utilizando vários polinômios, bem como aborda métodos alternativos para se subtrair a linha de base), realizamos matematicamente a subtração dela utilizando um polinômio de grau 10 para todas as amostras cujas expressões podem ser vistas a seguir:

- **Nanoesfera:** $-4.203 \times 10^{-14}x^{10} + 2.732 \times 10^{-11}x^9 - 7.716 \times 10^{-9}x^8 + 1.241 \times 10^{-6}x^7 - 0.0001252x^6 + 0.008241x^5 - 0.3558x^4 + 9.879x^3 - 166.9x^2 + 1484x - 2380$
- **Nanoesfera com quitosana:** $-5.43 \times 10^{-14}x^{10} + 3.515 \times 10^{-11}x^9 - 9.868 \times 10^{-9}x^8 + 1.574 \times 10^{-6}x^7 - 0.0001571x^6 + 0.01017x^5 - 0.4285x^4 + 11.46x^3 - 182.4x^2 + 1462x - 1807$
- **Anel:** $-1.814 \times 10^{-13}x^{10} + 1.35 \times 10^{-10}x^9 - 4.375 \times 10^{-8}x^8 + 8.108 \times 10^{-6}x^7 - 0.0009482x^6 + 0.07282x^5 - 3.7x^4 + 122.1x^3 - 2480x^2 + 2.752 \times 10^4x - 9.404 \times 10^4$
- **Tubo:** $-3.398 \times 10^{-13}x^{10} + 2.422 \times 10^{-10}x^9 - 7.507 \times 10^{-8}x^8 + 1.327 \times 10^{-5}x^7 - 0.001475x^6 + 0.1074x^5 - 5.157x^4 + 160.8x^3 - 3101x^2 + 3.305 \times 10^4x - 1.112 \times 10^5$

Fazendo uso da posição dos picos (o processo de obtenção de picos e suas posições envolve uma suavização dos dados e é explorado com mais detalhes no Apêndice C) e das Equação 2.7 e Equação 2.6, é possível calcular os parâmetros de rede associados à estrutura cúbica da magnetita ($a = b = c$) e associados à estrutura romboedral da hematita ($a = b \neq c$) e α . Os resultados decorrem diretamente da Equação 2.6 para a magnetita, mas para a hematita, decorrem de um processo de ajuste, conforme exposto na Figura 3.3.

A Figura 3.3 revela o parâmetro de rede a e a inclinação da estrutura romboedral α para o anel e tubo de hematita. Como esse ajuste foi feito partindo da Equação 2.7, o *Root Mean Square Error* (RMSE) associado é medido em Angstrom (\AA) pois revela o erro entre o plano cristalográfico d calculado, exposto no termo da direita da Equação 2.7 e o plano cristalográfico d observado exposto no lado esquerdo desta mesma Equação. Assim sendo, o parâmetro de rede a da magnetita e o parâmetro de rede a da hematita e a inclinação do romboedro α estão expressos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Parâmetros de rede. * indica que o desvio associado aos parâmetros de rede e inclinação do romboedro das estruturas anelares e tubulares estão expostas na Figura 3.3.

	$a = b = c$ (\AA)	α ($^\circ$)
SPIONs	$8,38 \pm 0,01$	\times
SPION:CS	$8,43 \pm 0,01$	\times
Anel*	5,60	55,5
Tubo*	5,60	55,5

É visível nos gráficos observados na Figura 3.2 que existe uma diferença significativa nas larguras dos picos. Tal resultado pode ser atribuído a alguns fatores, como contribuição instrumental, tamanho de cristalito, um espectro de raios X não pontual (isto é,

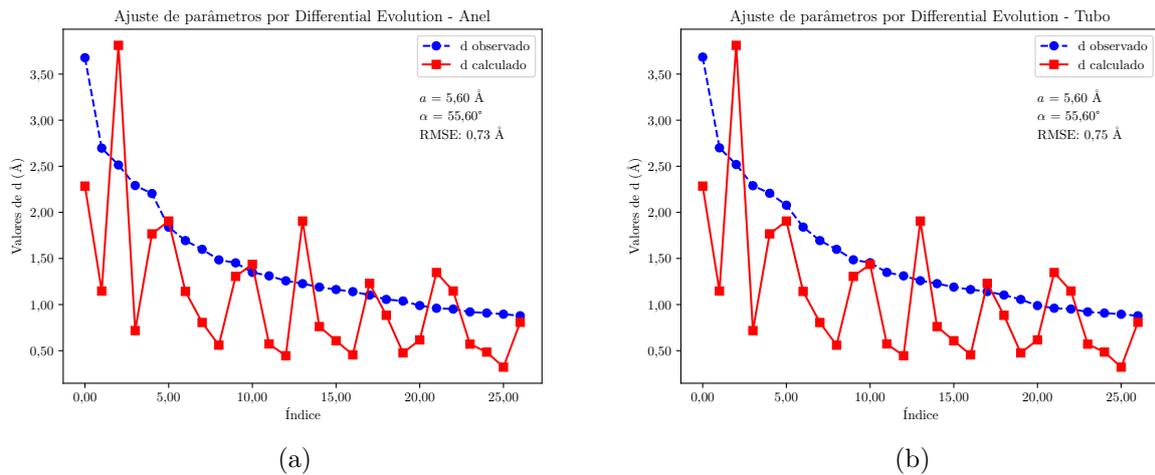


Figura 3.3: Gráficos de ajuste utilizando método de Differential Evolution, sendo a Figura 3.3a relacionada ao nanoanel de hematita e a Figura 3.3b relacionada ao nanotubo de hematita.

flutuações em torno da radiação $K_{\alpha 1}$ característica do cobre), expansão térmica, entre outros [73]. Para os picos da Figura 3.2b, a existência da CS teve uma contribuição significativa na visibilidade dos picos, tanto que, para os picos menos intensos (destacados em vermelho) não foi possível realizar uma identificação adequada.

Afim de explorar a causa do alargamento dos picos, foram desconsideradas influências térmicas e conduzidas análises de alargamento de pico pelos métodos de Scherrer e Williamson-Hall. A Figura 3.4 expõe os ajustes com a função Pseudo-Voigt feitos no pico principal do difratograma de cada amostra [81].

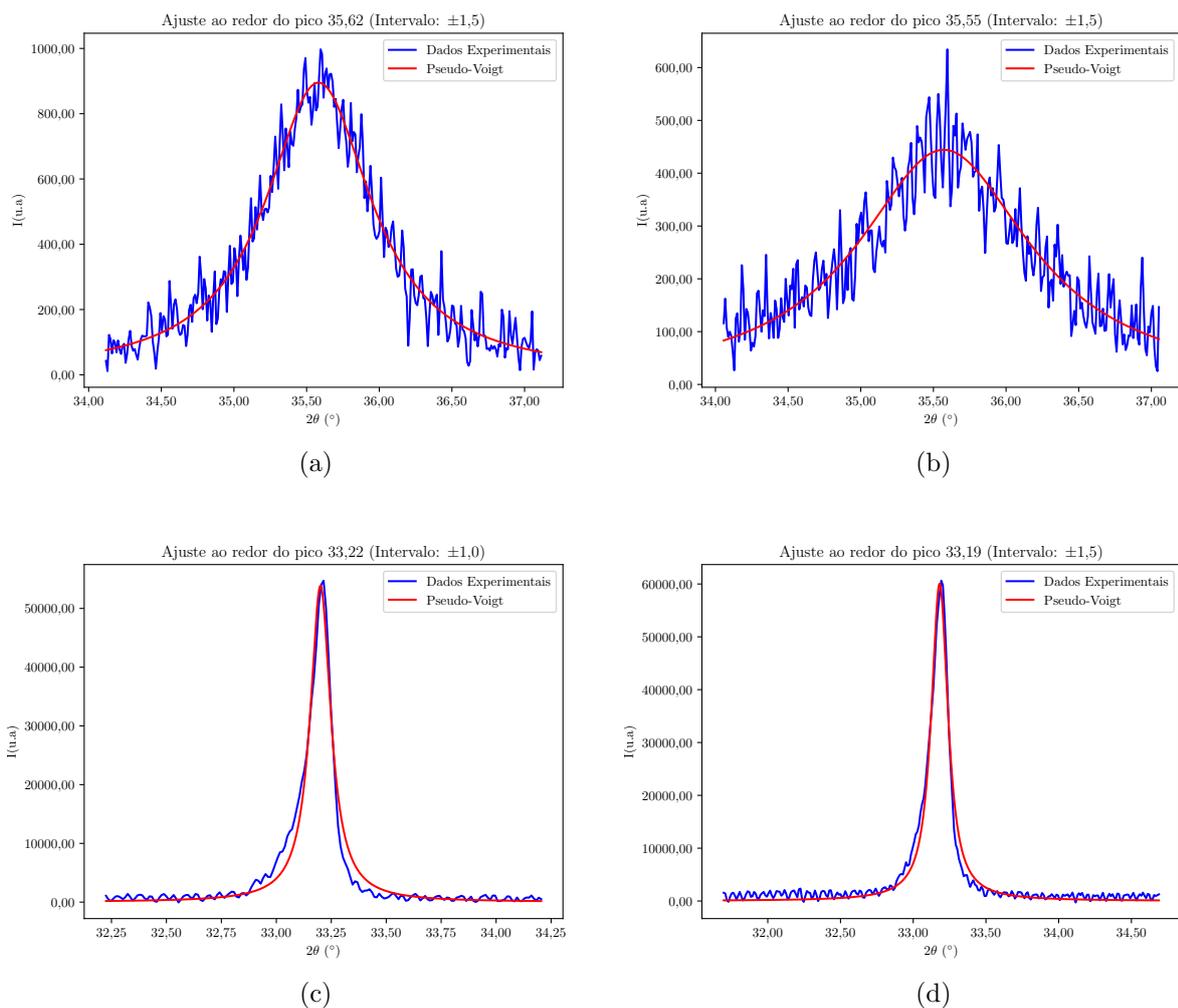


Figura 3.4: Ajuste com a função Pseudo-Voigt. Sendo a Figura 3.4a nanoesferas sem revestimento, Figura 3.4b nanoesferas com revestimento de quitosana, Figura 3.4c nanorings de hematita e Figura 3.4d nanotubos de hematita.

Com relação às análises de Williamson-Hall, por sua vez, foram realizadas em duas etapas: a primeira, utiliza todos os picos destacados em preto nos difratogramas, enquanto a segunda análise utiliza apenas picos mais intensos, nos quais os ajustes tendem a ser melhores 3.5 . Os ajustes de Williamson-Hall podem ser visualizados na Figura 3.5.

Dos ajustes realizados, é possível obter os valores das larguras às meias alturas (FWHMs) experimentais, que representam os alargamentos experimentais β_{exp} . O Anexo A nos fornece o valor do alargamento instrumental β_{inst} . Substituindo ambos β_{exp} e β_{inst} nas Equação 2.10 e Equação 2.11, é possível calcular o alargamento relacionado à contribuição Lorentziana e calcular o alargamento relacionado à contribuição Gaussiana [73]. Uma vez que o ajuste nos fornece o valor de η podemos calcular o alargamento dos picos pelo método de Scherrer relacionado ao tamanho de cristalito, fazendo uso da Equação 2.9.

Para o método de Williamson-Hall, a obtenção do alargamento da amostra β_{hkl} é obtido da mesma forma que foi obtido para a análise de Scherrer: realizamos o ajuste em todos os picos e obtemos os alargamentos experimentais e o peso da função Lorentziana usada no ajuste. Com isso, calculamos o alargamento relativo à amostra descontado do experimental. Fazendo uso dos valores dos coeficientes angular e linear, expostos na Figura 3.5, pode-se obter os valores de cristalito e microdeformações pelo método de Williamson-Hall substituindo na Equação 2.15 [69, 73, 81].

Os resultados obtidos para o tamanho de cristalito pelos dois métodos, bem como os valores das microdeformações obtidas exclusivamente pelo método de Williamson-Hall podem ser identificados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Tamanhos de cristalito e microdeformações verificados.

	Scherrer	Williamson-Hall			
	Crist. (Å)	Todos os pontos		Pontos Selecionados	
		Crist. (Å)	Strain (%)	Crist. (Å)	Strain (%)
SPIONs	115 ± 20	111 ± 24	0,2 ± 0,2	105 ± 25	0,2 ± 0,2
SPION:CS	66 ± 20	91 ± 22	0,6 ± 0,3	80 ± 24	0,5 ± 0,3
Anel	1244 ± 23	1053 ± 58	0,01 ± 0,05	1196 ± 60	-0,01 ± 0,01
Tubo	919 ± 14	965 ± 52	0,01 ± 0,01	849 ± 52	-0,023 ± 0,009

Podemos observar que, embora as nanoestruturas aumentem de tamanho, passando do nanoanel para o nanotubo, o cristalito aparentemente não acompanha esse crescimento. Na verdade, os dados da Tabela 3.3 mostram que o tamanho de cristalito diminui à medida que o tamanho da nanoestrutura aumenta. Esse resultado indica que, conforme a nanoestrutura se expande, ela adota uma organização estrutural de menor energia, fragmentando-se em vários pedaços menores e organizados, resultando na formação de uma estrutura policristalina.

3.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Medidas de FTIR foram realizadas para identificar os grupos funcionais nas NP de magnetita recobertas com CS, assim como nas NP de magnetita puras e nas NP de hematita. A Figura 3.6 apresenta o espectro no infravermelho das amostras: Figura 3.6a Fe_3O_4 , Figura 3.6b $Fe_3O_4 : CS$, Figura 3.6c Fe_2O_3 (nanoanel) e Figura 3.6d Fe_2O_3 (nanotubo).

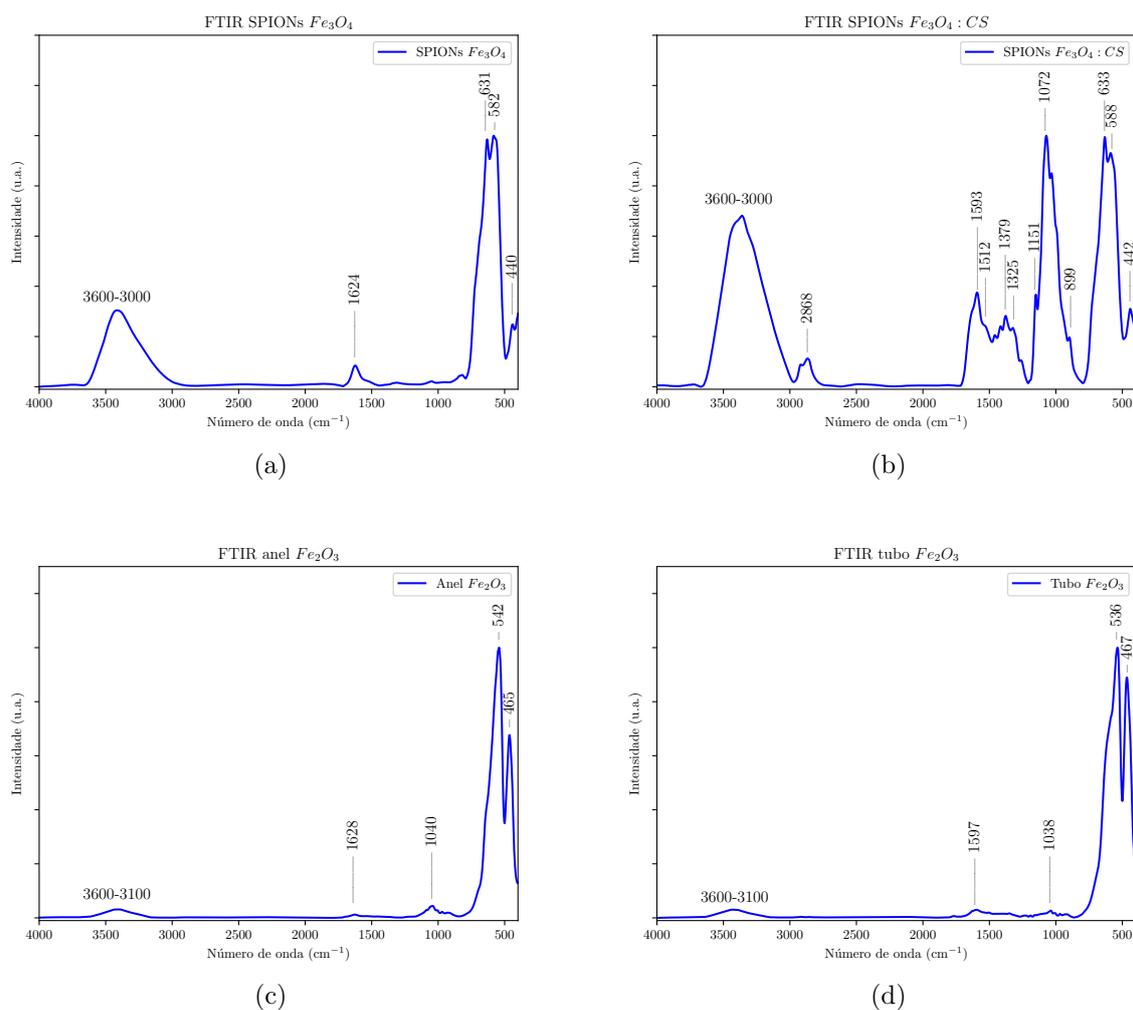


Figura 3.6: Gráficos de espectroscopia no infravermelho para: Figura 3.2a nanopartículas sem revestimento, Figura 3.2b nanopartículas com revestimento de quitosana, Figura 3.2c nanoanéis de hematita e Figura 3.2d nanotubos de hematita.

A presença do espectro de absorção referente à ligação $Fe - O$ das NP de magnetita pode ser identificada, respectivamente, pelas bandas de absorção nas Figura 3.6a 440 cm^{-1} e Figura 3.6b 442 cm^{-1} , referente à vibração de estiramento ν_1 no sítio octaédrico, bem como pelas bandas nas regiões expostas nas Figura 3.6a 582 cm^{-1} e 631 cm^{-1} e Figura 3.6b 588 cm^{-1} e 633 cm^{-1} , referentes à vibração de estiramento ν_2 nos sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente [82]. Na Figura 3.6a, além da ligação de $Fe - O$, duas bandas referentes à ligação $O - H$ foram identificadas em $3600 \sim 3000\text{ cm}^{-1}$ e 1624 cm^{-1} . Isso ocorre porque durante a síntese das NP por coprecipitação, a superfície das NPM pode ser coberta por grupos hidroxila do meio aquoso [83].

No espectro da amostra recoberta com CS, o amplo espectro de absorção $3600 \sim 3000\text{ cm}^{-1}$ geralmente indica a presença de ligações de hidrogênio com átomos eletronegativos. Neste caso, tal espectro representa a sobreposição de vibrações de estiramento da ligação $O - H$ e do grupo amina $N - H$. O pico em 2868 cm^{-1} está associado ao estiramento da ligação $C - H$ de grupos metil alifáticos (ligação entre carbono e hidrogênio formando uma estrutura não aromática).

Os picos nas regiões de 1593 cm^{-1} e 1512 cm^{-1} estão associados aos grupos amida I

e amida *II*, respectivamente, sendo este relacionado ao estiramento de um grupo amina $N-H$ juntamente com uma deformação da ligação $C-N$, enquanto aquele é caracterizado pelo estiramento do grupo carbonila $C=O$. A banda em 1379 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação $O-H$ dos álcoois primários (que possui um oxigênio ligado a um carbono que, por sua vez, está ligado a apenas um outro carbono) e da deformação angular da ligação $C-H$, movendo-se para dentro e para fora do plano do anel, enquanto que a banda em 1325 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação $C-N$.

A ligação glicosídica $\beta(1 \rightarrow 4)$ da estrutura sacarídea da **CS** referente a vibração de estiramento $C-O-C$ aparece na região de 1151 cm^{-1} e 899 cm^{-1} . A formação β indica que a ligação ocorre entre o carbono 1 de um açúcar e o carbono 4 de outro. Por fim, a banda em 1072 cm^{-1} representa uma ligação de estiramento no anel [84–86].

Com relação às Figuras 3.6c e 3.6d, as bandas largas no espectro de $3600 \sim 3100\text{ cm}^{-1}$ são devidas aos estiramentos $O-H$ das ligações de hidrogênio. Os espectros nas regiões de 1628 cm^{-1} e 1597 cm^{-1} representam ligações características da existência de água adsorvida na superfície do material, enquanto que as ligações nas regiões de 1040 cm^{-1} e 1038 cm^{-1} estão relacionadas à presença dos íons fosfato, responsáveis por aumentar o tamanho do comprimento da estrutura. As ligações no espectro de 542 cm^{-1} e 465 cm^{-1} na Figura 3.6c e as ligações no espectro 536 cm^{-1} e 467 cm^{-1} na Figura 3.6d representam as ligações de ferro e oxigênio [83].

As Figura 3.7a e Figura 3.7c revelam a posição de possíveis picos mascarados no espectro de transmissão. Os picos foram identificados utilizando a técnica da derivada segunda, e seus possíveis perfis foram traçados com o uso de funções Pseudo-Voigt, como mostram as Figura 3.7b e Figura 3.7d, respectivamente. É válido ressaltar que os ajustes feitos são meramente ilustrativos. Garantir que as funções de ajuste representem com fidelidade os picos escondidos exige controlar uma série de parâmetros de todas as funções Pseudo-Voigt, tema que acaba extrapolando os limites deste trabalho.

A presença do espectro de absorção referente à ligação $Fe-O$ das **NP** de magnetita pode ser identificada, respectivamente, pelas bandas de absorção nas Figura 3.7a 442 cm^{-1} e Figura 3.7c 432 cm^{-1} , referente à vibração de estiramento ν_1 no sítio octaédrico, bem como pelas bandas nas regiões Figura 3.7a 590 cm^{-1} e 633 cm^{-1} e Figura 3.7c 590 cm^{-1} e 633 cm^{-1} , referentes à vibração de estiramento ν_2 nos sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente [82].

Por outro lado, as bandas de absorção no espectro de 733 cm^{-1} , 696 cm^{-1} , 559 cm^{-1} e 484 cm^{-1} da Figura 3.7a e as bandas no espectro de 733 cm^{-1} , 694 cm^{-1} , 554 cm^{-1} e 482 cm^{-1} da Figura 3.7c, são referentes às ligações de $Fe-O$ atribuídas a maghemita [4], indicando a existência de uma fase de maghemita nas nanoestruturas esféricas. Este resultado está provavelmente atrelado à oxidação natural que acontece com ferro quando submetido à atmosfera ambiente. Neste processo, os íons de ferro Fe^{3+} ligam-se ao oxigênio atmosférico tornando-se Fe^{2+} .

Além disso, não houve um deslocamento significativo dos picos das nanoesferas sem revestimento para as nanoesferas com revestimento, mas os deslocamentos observados podem ser atribuídos à mudança de superfície na estrutura devido à adição da **CS** [87], bem como mudanças no tamanho e estado de agregação das partículas [88].

Como a energia da ligação molecular está diretamente relacionada com a frequência de oscilação da mola que a prende, e portanto, ao seu número de onda (veja Equação 2.16), é possível inferir que a energia das ligações moleculares de ferro e oxigênio das nanoestruturas com e sem revestimentos não foi alterada drasticamente, e portanto, a força das ligações interatômicas foi fracamente alterada pela presença da **CS**, se comparada

com os desvios mencionados na literatura [87].

Ainda assim, é válido ressaltar que as análises de FTIR devem ser complementadas com novas análises para uma identificação mais precisa. O espectro dos óxidos pode ser mais bem examinado através da Espectroscopia Raman, medida que não foi explorada neste trabalho, na tentativa de tratar os dados para deconvoluir os picos de FTIR.

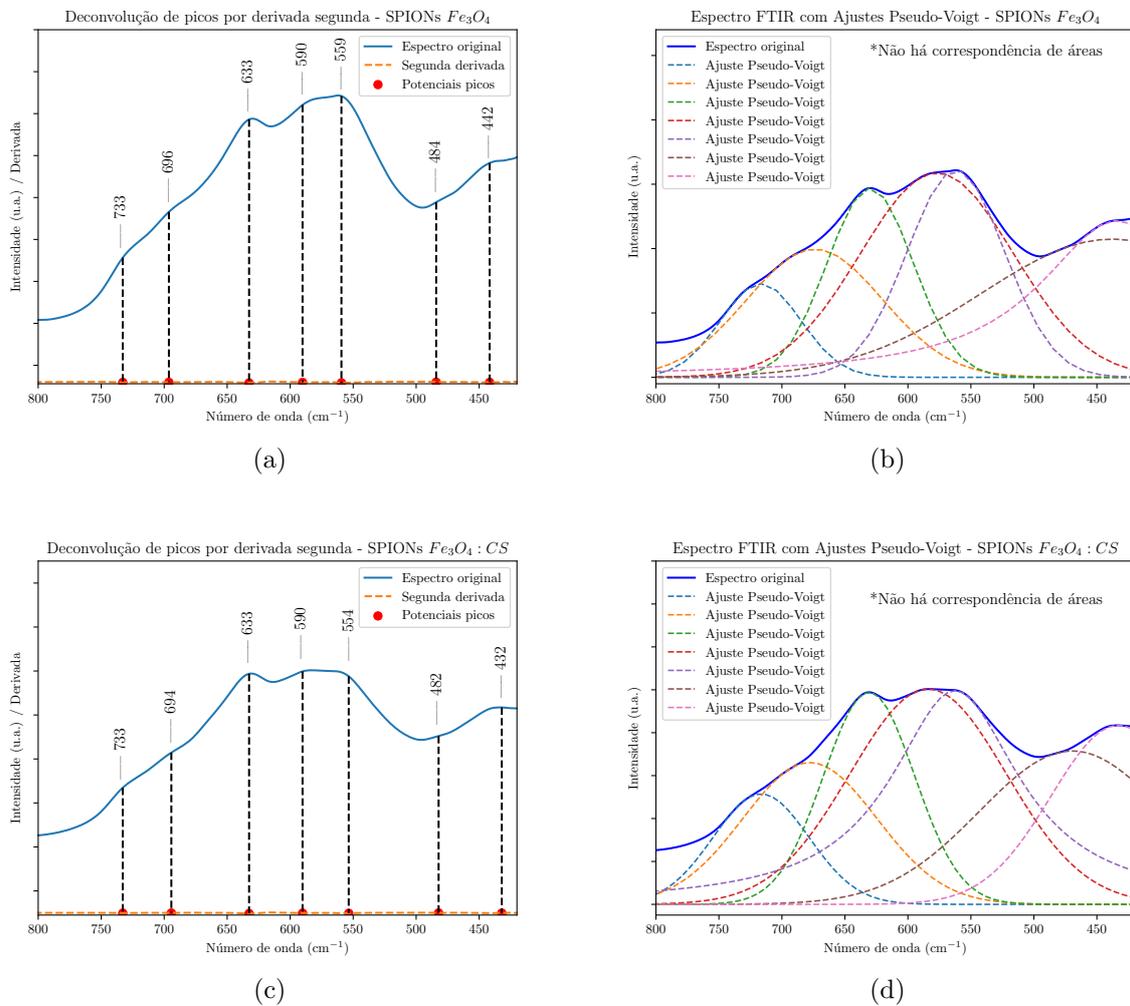


Figura 3.7: Gráficos de espectroscopia no infravermelho no intervalo $800 - 420 \text{ cm}^{-1}$ para as nanoesferas com e sem revestimento. A Figura 3.7a e a Figura 3.7b revela a posição dos picos e o processo de deconvolução para as nanoesferas, enquanto que a Figura 3.7c e a Figura 3.7d revelam as mesmas informações para as nanoesferas com revestimento, respectivamente.

3.4 Medidas magnéticas

As Figura 3.8a e Figura 3.8b apresentam curvas de magnetização semelhantes a curvas características de um perfil superparamagnético, isto é, sua magnetização se reduz a zero quando sujeitas a um campo aplicado nulo (os valores exatos podem ser consultados na Tabela 3.4) [25]. Esse resultado é um indicativo de que as partículas são pequenas o suficiente para que o fenômeno de superparamagnetismo ocorra. Neste intervalo de

tamanho, a memória magnética é facilmente vencida pela energia térmica do ambiente, fazendo com que praticamente não exista magnetização residual [89].

Tabela 3.4: Resultados das medidas magnéticas

Estrutura	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
SPIONs	69,6	2,6	76
SPION:CS	38,6	0,5	30
Anel	×	0,3	1739
Tubo	×	0,1	423

Além disso, a Figura 3.8a revela ainda uma magnetização de saturação de 69,6 emu/g (em acordo com a literatura [26]), enquanto a magnetização das NP de magnetita recobertas com CS é de 38,6 emu/g. Esse resultado é esperado visto que, de acordo com o pesquisador Jules, para a amostra utilizada, 38% dela é referente a presença de CS.

Ou seja, se normalizarmos a magnetização de saturação das esferas com CS pela massa magnética efetiva, conforme a Equação 3.1, encontraremos a magnetização de saturação efetiva da porção magnética:

$$M_{SPIONs:CS} = \frac{38,6}{0,62} = 62,2 \text{ emu/g.} \quad (3.1)$$

A diferença no valor da magnetização de saturação entre a esfera sem CS e a esfera com CS é de 7,4 emu/g, que pode ser atribuída efetivamente ao impacto da CS no sistema, provavelmente separando as esferas e diminuindo sua magnetização resultante.

Mesmo que a CS não apresente características magnéticas, sua presença separa as nanoestruturas, distanciando-as umas das outras. À medida que essa distância aumenta, o valor da interação magnética diminui, resultando em uma diminuição do magnetismo da amostra como um todo [62].

Para as curvas de magnetização apresentadas nas Figura 3.8c e Figura 3.8d, observa-se um comportamento distinto. As curvas exibidas remetem a um possível comportamento antiferromagnético, de modo que a magnetização de saturação não foi alcançada [2].

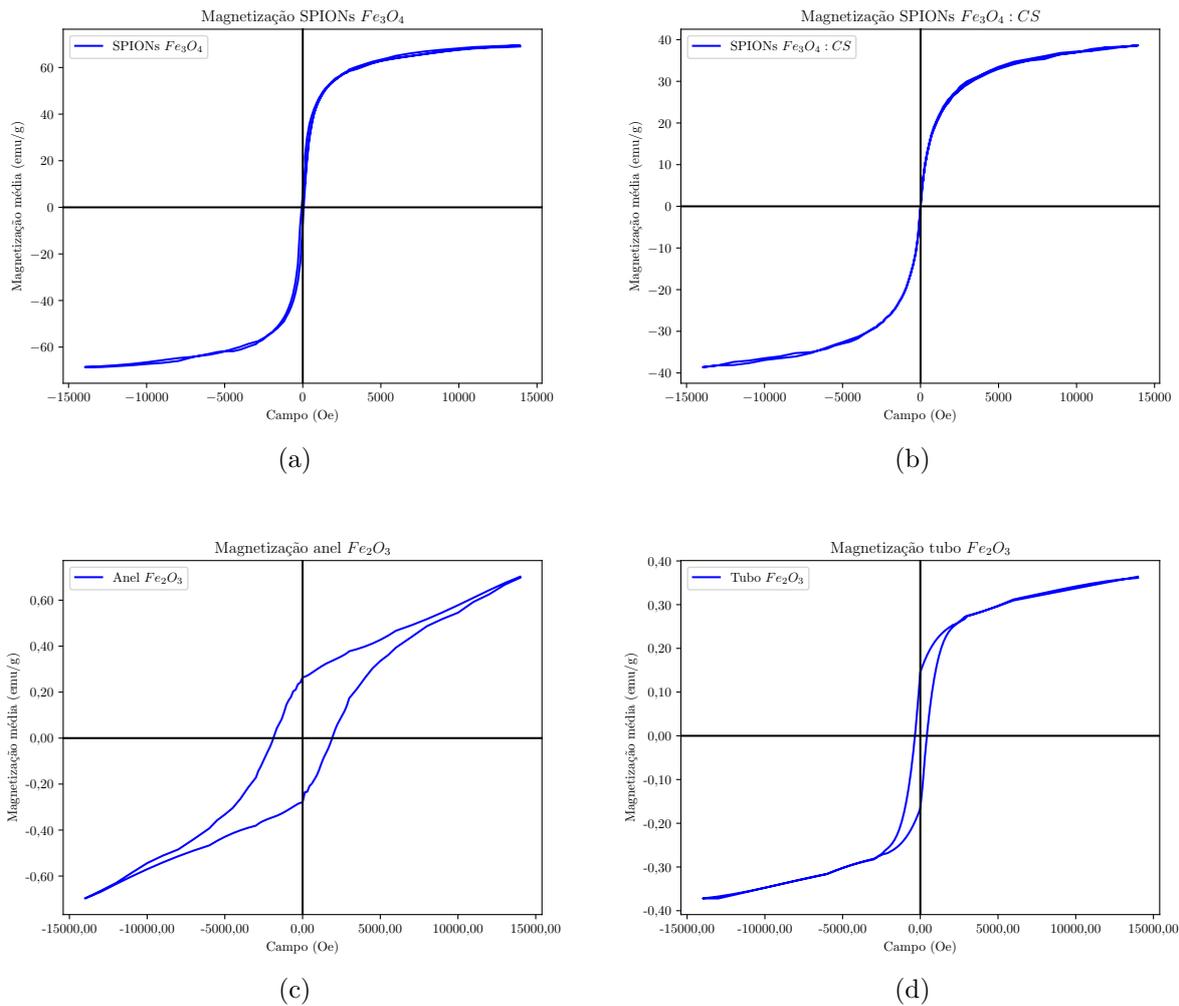


Figura 3.8: Gráficos de magnetização em função do campo aplicado, à temperatura ambiente para Figura 3.8a nanoesferas sem revestimento, Figura 3.8b nanoesferas com revestimento de quitosana, Figura 3.8c nanoaneis de hematita e Figura 3.8d nanotubos de hematita. Nos gráficos exibidos, a curva inicial de magnetização foi omitida.

Ainda assim, a magnetização do anel de hematita, para o valor máximo de campo aplicado, é levemente superior (cerca de 0,2 emu/g) à do tubo. Esse fato, aliado a uma área de histerese maior, sugere que o anel possui mais energia armazenada ao final de um ciclo de histerese. Como a única diferença entre ambas as estruturas está relacionada ao tamanho, sugere-se que a discrepância no magnetismo se deve a propriedades associadas ao tamanho da estrutura, mais provavelmente às regiões internas, como a espessura da parede, onde a organização magnética é mais intensa e capaz de armazenar energia.

De fato, a literatura [90, 91] sugere que a diminuição do tamanho da estrutura deve acarretar uma redução no campo coercivo e na magnetização de saturação, devido à desordem dos spins na superfície. Entretanto, os resultados controversos obtidos neste trabalho podem ser interpretados como uma organização dos spins no interior da parede do anel, o que justifica a presença de maiores valores de magnetização de saturação M_s e campo coercitivo H_c mesmo sendo uma estrutura de menor comprimento.

3.5 Ajuste das medidas magnéticas

Fazendo uso da Equação 2.18 pode-se calcular, através do método dos mínimos quadrados, o valor da susceptibilidade magnética χ e o valor da magnetização $M(H, T)$. Com este último, é possível determinar o diâmetro médio das nanopartículas. Conforme comentado na Seção 2.6, o ajuste é realizado ponderando uma fase x para a função de Langevin. Essa fase é escolhida de modo que o ajuste se adeque melhor ao modelo experimental; portanto, buscamos aquela em que a magnetização de saturação M_s foi mais próxima da obtida experimentalmente.

A Figura 3.9 apresenta os ajustes magnéticos realizados nas nanoesferas de óxido de ferro. A Tabela 3.5 contém os principais resultados obtidos a partir do ajuste, bem como o valor da fase de Langevin utilizado em cada amostra e o erro χ^2 relacionado ao ajuste.

Tabela 3.5: Resultados obtidos para o ajuste magnético

Estrutura	Fase de Langevin (%)	d_p (Å)	χ^2
<i>SPIONs</i>	87	84,6	5,21
<i>SPIONs : CS</i>	79	75,9	5,82

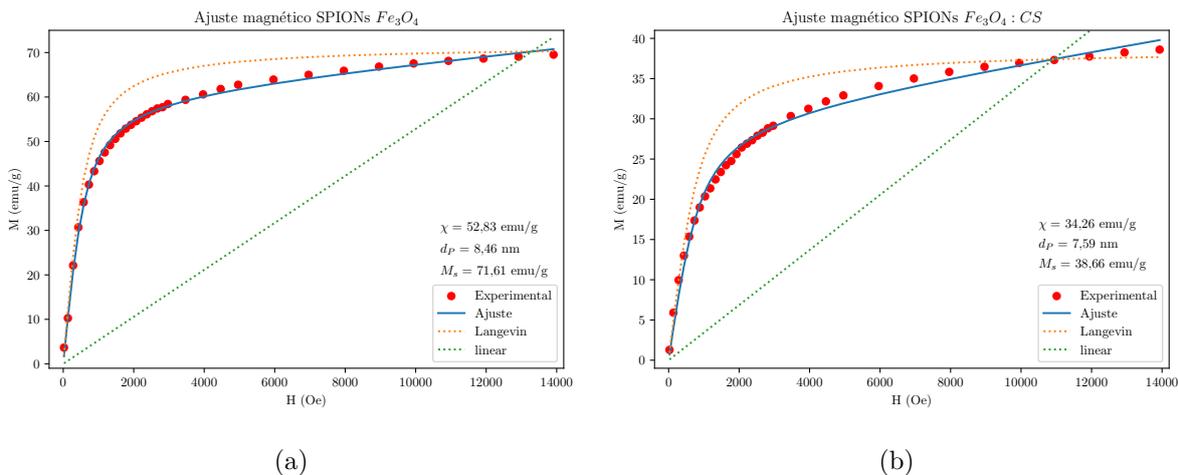


Figura 3.9: Ajuste magnético das nanoesferas de magnetita Figura 3.9a sem revestimento e Figura 3.9b revestida com quitosana.

É importante ressaltar que o ajuste é uma aproximação relacionada à desordem dos momentos magnéticos na superfície das nanoesferas. Ou seja, embora a superfície funcione como um defeito no material, a desordem magnética que ela provoca tende a ser contornada pela fase paramagnética, que se adapta à função de Langevin. Como os efeitos de aglomeração não foram considerados, o sistema se distancia de um superparamagnetismo ideal, de tal forma que a fase paramagnética incorpora também, a interação entre as partículas.

Comparando os valores dos diâmetros das partículas apresentados na Tabela 3.5 com os valores de tamanho de cristalito apresentados na Tabela 3.3, é possível verificar uma diferença pequena (aproximadamente 2 nanômetros) para a nanoesfera sem recobrimento. Isso revela que o tamanho do cristalito é muito próximo do tamanho da partícula, indicando que a estrutura é, com grande precisão, um monocristal.

O pensamento se assemelha à nanoestrutura revestida com CS: a medida de DRX “visualiza” picos associados a duas fases: uma de magnetita e outra de quitosana. Da mesma forma, a medida magnética “visualiza” as propriedades do caroço magnético da nanoesfera. Então, utilizar apenas os picos relacionados à fase de magnetita, juntamente com o resultado das medidas magnéticas, proporciona resultados atrelados apenas ao caroço magnético, e não considera a camada de quitosana, o que faz sentido uma vez que a camada de quitosana não altera a estrutura do caroço magnético.

Dessa forma, mesmo que as nanopartículas possuam um recobrimento de quitosana, o tamanho de partícula calculado através do ajuste magnético exposto na Figura 3.9b, assim como o tamanho de cristalito para essa mesma amostra, exposto na Tabela 3.3, refere-se apenas ao caroço magnético. O fato de o tamanho da partícula calculado pelo ajuste ser muito próximo (aproximadamente 2 nanômetros) do tamanho de cristalito calculado pelas análises de DRX, indica fortemente que as nanoesferas recobertas por quitosana também são um monocristal.

Os resultados relacionados ao tamanho da nanoesfera recoberta por quitosana e à nanoesfera sem o recobrimento, indicam que esta é maior do que aquela. Este resultado está provavelmente ligado ao fato da presença da quitosana durante a reação de síntese das nanoestruturas [62]. A presença dela no meio de solução deve interferir na formação do cristal, contribuindo para a estabilidade de cristais menores.

3.6 Redução por H_2

Para transformar as amostras de hematita, sintetizadas por via hidrotérmica, em magnetita, é necessário submetê-las a um tratamento térmico sob um fluxo de gás hidrogênio. Para isso, o material é acondicionado em uma navícula de alumina e inserido no interior de um forno tubular termoprogramável, que permite a passagem de um fluxo contínuo de gás, possibilitando a ocorrência da reação de oxirredução.

Para reduzir as amostras de hematita sintetizadas neste trabalho, foi necessário submetê-las a um processo de oxirredução sob um fluxo constante de gás hidrogênio de 100 ml/min. Realizou-se uma rampa de 10°C/min, partindo da temperatura ambiente até 400°C, e manteve-se essa temperatura por 2 horas. Ao final do processo, o fluxo de gás hidrogênio é interrompido e a amostra é resfriada por inércia térmica até atingir a temperatura ambiente.

Ao término do processo de redução, as nanoestruturas alteram sua coloração, passando do vermelho característico da hematita para um tom escuro. Entretanto, conforme descrito por Fernando Rodrigues [33], o processo de redução pode resultar na formação de maghemita (caso a redução não seja totalmente eficaz), que possui uma estrutura cristalográfica semelhante à da magnetita. Além disso, se o processo de redução for muito intenso, a magnetita poderá se transformar em ferro metálico, cuja coloração é bastante similar à da magnetita, embora a estrutura cristalográfica seja diferente.

Durante os experimentos realizados, foi observado empiricamente o impacto da temperatura, do tempo de exposição e do fluxo de gás no processo de redução. O aumento de cada um desses parâmetros favorece a reação de oxirredução. No entanto, constatou-se que não é possível compensar o fluxo de gás com o aumento da temperatura ou do tempo de exposição de maneira linear e previsível. Embora o aumento dos parâmetros contribua para a ocorrência da reação, se o fluxo de gás não for suficientemente elevado, apenas uma parte da amostra posicionada na navícula é reduzida.

Quando o processo de redução é realizado com um fluxo inferior a 100 ml/min, ocorrem reduções parciais (veja a Tabela 3.6). Dessa forma, a porção reduzida da amostra pode, em algumas ocasiões, corresponder a uma extremidade da navícula, enquanto em outras pode abranger uma área superior, com a parte inferior não sendo reduzida. Em contrapartida, também é possível que a área inferior sofra redução, enquanto a parte superior permaneça inalterada. Todas essas observações foram confirmadas ao longo da realização dos experimentos.

Esses resultados parciais podem estar relacionados a efeitos de turbulência nas paredes da navícula e à dificuldade do gás redutor em remover o oxigênio da atmosfera do forno. Tais flutuações tendem a desaparecer proporcionalmente à medida que se aumenta o fluxo de gás, conforme demonstram os experimentos 1a, 1b, 1c, 1d e 1e, apresentados na Tabela 3.6.

Na Tabela 3.6, os experimentos 2a, 2b, 2c e 2d demonstram como o aumento da temperatura interfere na formação das fases do processo de oxirredução. Observe que o aumento da temperatura não resulta na redução de toda a amostra; ao contrário, contribui apenas para intensificar o processo na porção da amostra que foi reduzida, ou seja, formando ferro metálico na parte que deveria ser magnetita, enquanto a porção não reduzida permanece como maghemita.

A porcentagem da amostra reduzida foi analisada empiricamente com base na proporção da amostra de coloração preta em relação ao total. Em algumas ocasiões, a amostra reduzida ocupa uma área superficial inferior da navícula, o que dificulta a verificação precisa da fase formada em uma medida de DRX. Dessa forma, a porcentagem da amostra reduzida pode ser imprecisa por esse motivo.

Tabela 3.6: Experimentos realizados no processo de redução.

Experimento	Temp. (°C)	Fluxo (ml/min)	Tempo (min)	Resultado
1a	400	7	120	Coloração marrom
1b	400	21	120	Red. Parc. (20%)
1c	400	50	120	Red. Parc. (50%)
1d	400	70	120	Red. Parc. (95%)
1e	400	100	120	Red. completa
2a	500	7	120	Coloração marrom
2b	500	21	120	Red. parcial (25%)
2c	500	50	120	Form. Fase Sec.
2d	500	70	120	Form. ferro metálico

Na tentativa de compreender melhor o processo de redução e o impacto dos parâmetros nessa reação, foi realizada uma análise da zona quente do forno (veja o Apêndice E). Nessas análises, observou-se um deslocamento de 8°C em relação à temperatura alvo. No entanto, como não foi identificado nenhum gradiente de temperatura ao longo da extensão da navícula, os resultados continuam válidos, ou seja, mesmo que as temperaturas efetivas apresentadas na Tabela 3.6 sejam 8°C menores, as reduções parciais não podem ser atribuídas a um gradiente de temperatura (pois este não existe nas dimensões da navícula) e continuam sendo atribuídas aos efeitos da turbulência.

Assim sendo, com o intuito de aprofundar as explicações sobre os efeitos da turbulência, novos experimentos foram realizados utilizando um porta-amostras plano, com 6 cm de extensão, sem nenhuma parede. A amostra foi distribuída uniformemente sobre a

superfície da plataforma de alumina e posicionada no centro do forno, onde a temperatura é constante e uniforme.

Verificou-se que nesta situação o processo de redução se mostrou bastante eficaz, considerando os resultados anteriores. Utilizando uma porção de 130 mg da amostra, foram realizados dois experimentos: o primeiro ocorreu a uma temperatura de 400°C, sob um fluxo constante de 7 ml/min, durante duas horas, e constatou-se uma redução ao longo de toda a amostra contida na área superior da plataforma. O segundo experimento considerou a correção da temperatura, levando em conta a análise da zona quente exposta no Apêndice E. O fluxo e o tempo utilizados foram os mesmos do primeiro experimento; neste caso, toda a amostra foi reduzida uniformemente ao longo de toda a plataforma, tanto na área superior quanto na inferior, incluindo as extremidades. Este resultado foi verificado por DRX.

Conforme será abordado na Seção 3.8, verificamos a presença de fases de maghemita nesse processo de redução, o que indica que os avanços alcançados até o momento ainda não atingiram seu ápice. A partir deste ponto, novos experimentos poderão ser realizados, aumentando gradualmente a temperatura para favorecer a redução ao longo de toda a plataforma, ou, alternativamente, promovendo aumentos sutis nos fluxos de gás.

3.7 Novas análises de Difração de Raios X

Após o processo de redução, novas medidas de DRX foram realizadas para verificar a formação da fase de magnetita nas nanoestruturas. A medida foi realizada sob as mesmas circunstâncias das nanoesferas de magnetita, conforme mostrado no Anexo A. As Figura 3.10a e Figura 3.10c revelam o padrão de difração do material sintetizado.

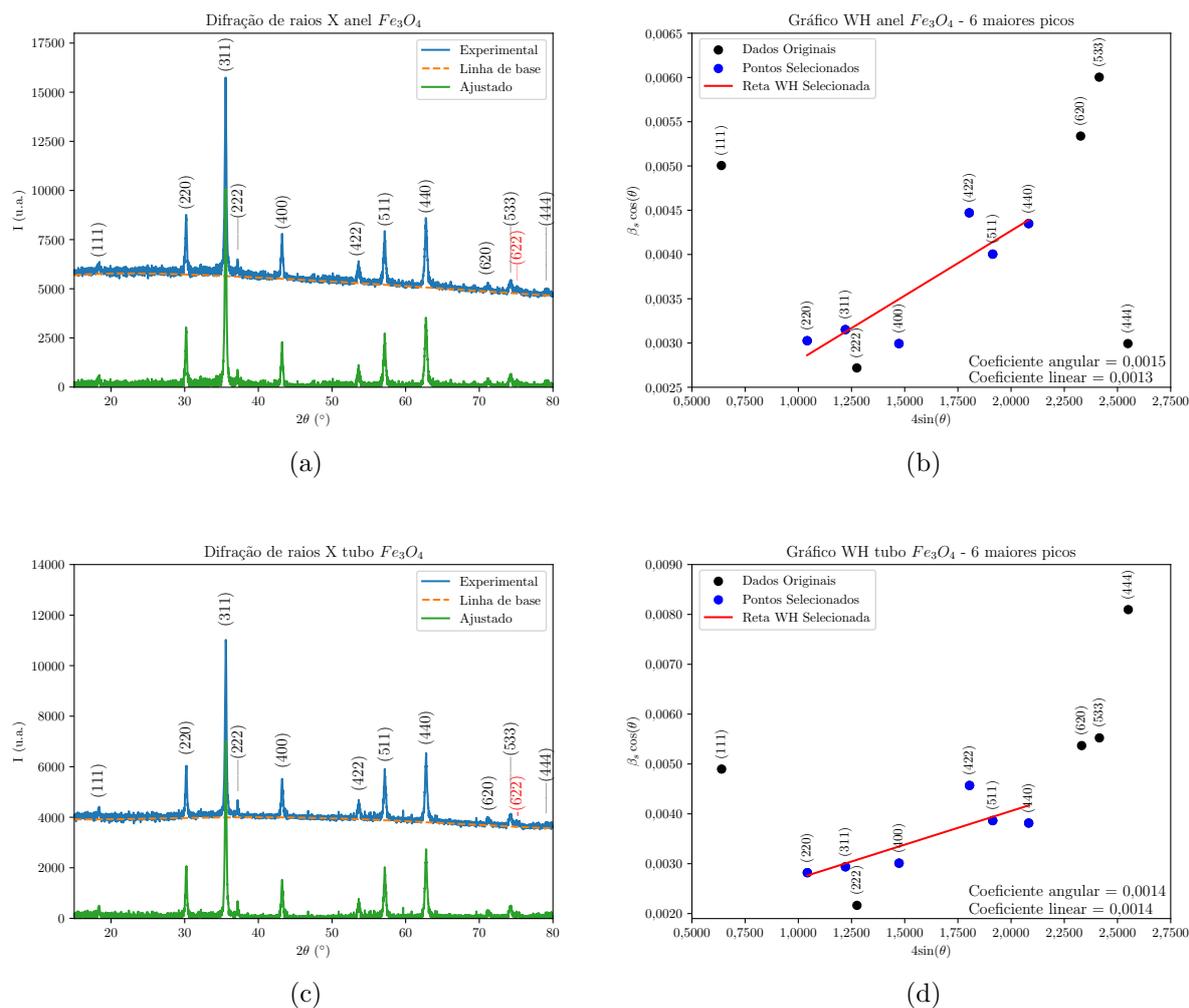


Figura 3.10: O padrão de difração e a análise de Williamson-Hall para o nanoanel reduzido estão expostos nas Figura 3.10a e Figura 3.10b, enquanto que o padrão de difração e a análise de Williamson-Hall para o nanotubo reduzido estão expostos nas Figura 3.10c e Figura 3.10d, respectivamente.

A existência de picos no padrão de DRX revela a cristalinidade do material sintetizado. Ao comparar com as Figura 3.2c e Figura 3.2d, é possível notar que o alargamento no tamanho dos picos foi sutilmente alterado, revelando que a estrutura provavelmente sofreu alteração no tamanho dos seus cristalitos. O aumento da largura atribuída aos picos após o processo de redução está provavelmente atrelado à retirada de átomos de oxigênio, favorecendo uma reconfiguração dos cristalitos em estruturas menores.

Além disso, é possível perceber como o processo de homogeneização do tamanho de partículas (veja a Seção 3.6) interferiu na formação da linha de base: o perfil linear da linha de base está relacionado a uma distribuição homogênea de tamanho de partícula, de tal forma que quanto menos linear, maior a variedade de tamanho de partícula [69, 73]. Além disso, a altura atribuída à linha de base ocorre devido à fluorescência do ferro, fazendo com que mesmo na ausência de cristalinidade, o detector receba radiação extra [69, 73]. O processo de homogeneização de partículas tornou suficiente um ajuste de linha de base através de um polinômio de grau 6, conforme segue:

- **Nanoanel reduzido:** $-4.914 \times 10^{-8}x^6 + 1.822 \times 10^{-5}x^5 - 0.002693x^4 + 0.206x^3 -$

$$8.832x^2 + 185.5x + 4323$$

- **Nanotubo reduzido:** $-9.819 \times 10^{-9}x^6 + 1.59 \times 10^{-6}x^5 + 0.0001216x^4 - 0.03591x^3 + 2.125x^2 - 43.38x + 4200$

Desde que a estrutura formada seja cúbica, então seu parâmetro de rede pode ser calculado fazendo uso da Equação 2.6, que nos fornece diretamente o valor de $a = b = c$, sem a necessidade de nenhuma aproximação estatística.

- **Parâmetro de rede dos nanoaneis reduzidos:** $8,37 \pm 0,01\text{Å}$
- **Parâmetro de rede do nanotubos reduzidos:** $8,43 \pm 0,01\text{Å}$

Por fim, as Figura 3.10b e Figura 3.10d revelam a reta de Williamson-Hall para os nanoaneis e nanotubos reduzidos. Através do mesmo procedimento realizado na Seção 3.2 (mas agora nos limitamos apenas à análise de Williamson-Hall para os principais picos), obtemos os valores de tamanho de cristalito e microdeformações, que estão representados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Tamanhos de cristalito e micro-deformações verificados para as nanoestruturas reduzidas.

	Williamson-Hall	
	Cristalito (Å)	Strain (%)
Anel reduzido	$1154,8 \pm 192,0$	$0,15 \pm 0,01$
Tubo reduzido	$1137,1 \pm 187,0$	$0,14 \pm 0,01$

Os resultados expostos na Tabela 3.7 revelam que o processo de redução não interferiu significativamente nos valores dos tamanhos de cristalito para os nanoaneis, mas mostram um aumento no tamanho do cristalito para os nanotubos. Em ambas as amostras, as microdeformações aumentaram significativamente (aproximadamente 10 vezes mais), em comparação com a mesma amostra de hematita, indicando o aumento de tensões ao longo da estrutura do material devido à retirada de oxigênio.

Entretanto, é válido ressaltar que as medidas conduzidas ao longo deste trabalho estão sujeitas a interferências instrumentais (discutidas no Apêndice A) que impactam diretamente o ajuste com a função Pseudo-Voigt, tais como a assimetria de picos. Assim sendo, os resultados apresentados ao longo desta Seção devem ser interpretados com cautela e ciência das condições experimentais em que as medidas foram realizadas.

3.8 Novas análises de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

As Figura 3.11a e Figura 3.11b mostram o espectro de FTIR para as amostras anelares e tubulares reduzidas. Nesse espectro, não foi observada a banda larga em $3600 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$, verificadas nas Figura 3.6c e Figura 3.6d, referente à existência de água. A inexistência dessa banda está provavelmente relacionada ao processo de redução.

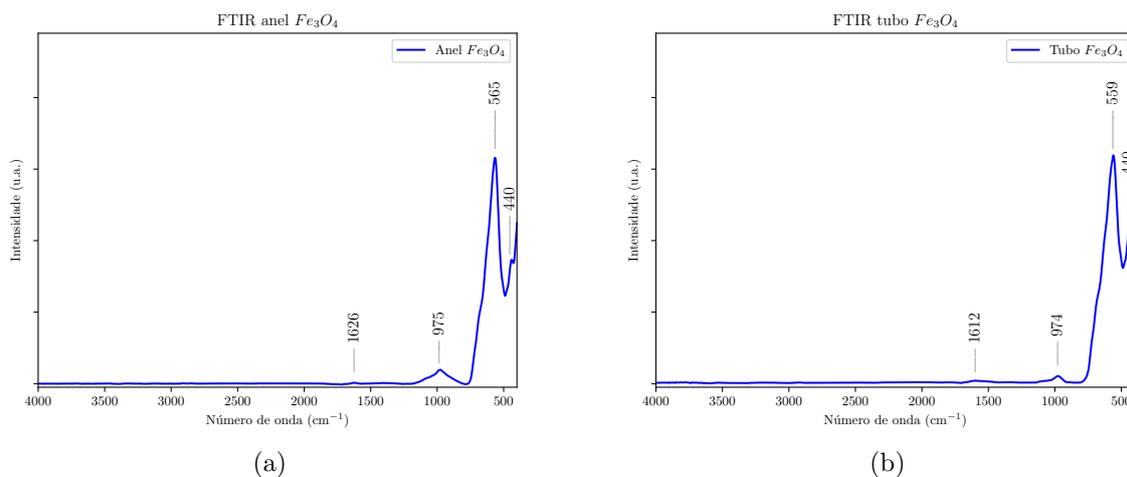


Figura 3.11: Gráficos de espectroscopia no infravermelho para: Figura 3.11a nanoanel reduzido e Figura 3.11b nanotubo reduzido.

Ainda sobre as Figura 3.11a e Figura 3.11b, os espectros nas regiões de 1626 cm^{-1} e 1612 cm^{-1} representam ligações de íons sulfato, responsáveis pelo efeito de aumentar o tamanho do orifício da estrutura, enquanto que as ligações nas regiões de 975 cm^{-1} e 974 cm^{-1} estão relacionadas à presença dos íons fosfato, responsáveis por aumentar o tamanho do comprimento da estrutura. As ligações no espectro de 565 cm^{-1} e 559 cm^{-1} , bem como as ligações no espectro 440 cm^{-1} para ambas as figuras, representam as ligações de ferro e oxigênio.

Medidas de FTIR foram conduzidas no intervalo espectral de 800 cm^{-1} a 420 cm^{-1} , envolvendo principalmente as ligações de ferro, e estão expostas na Figura 3.12.

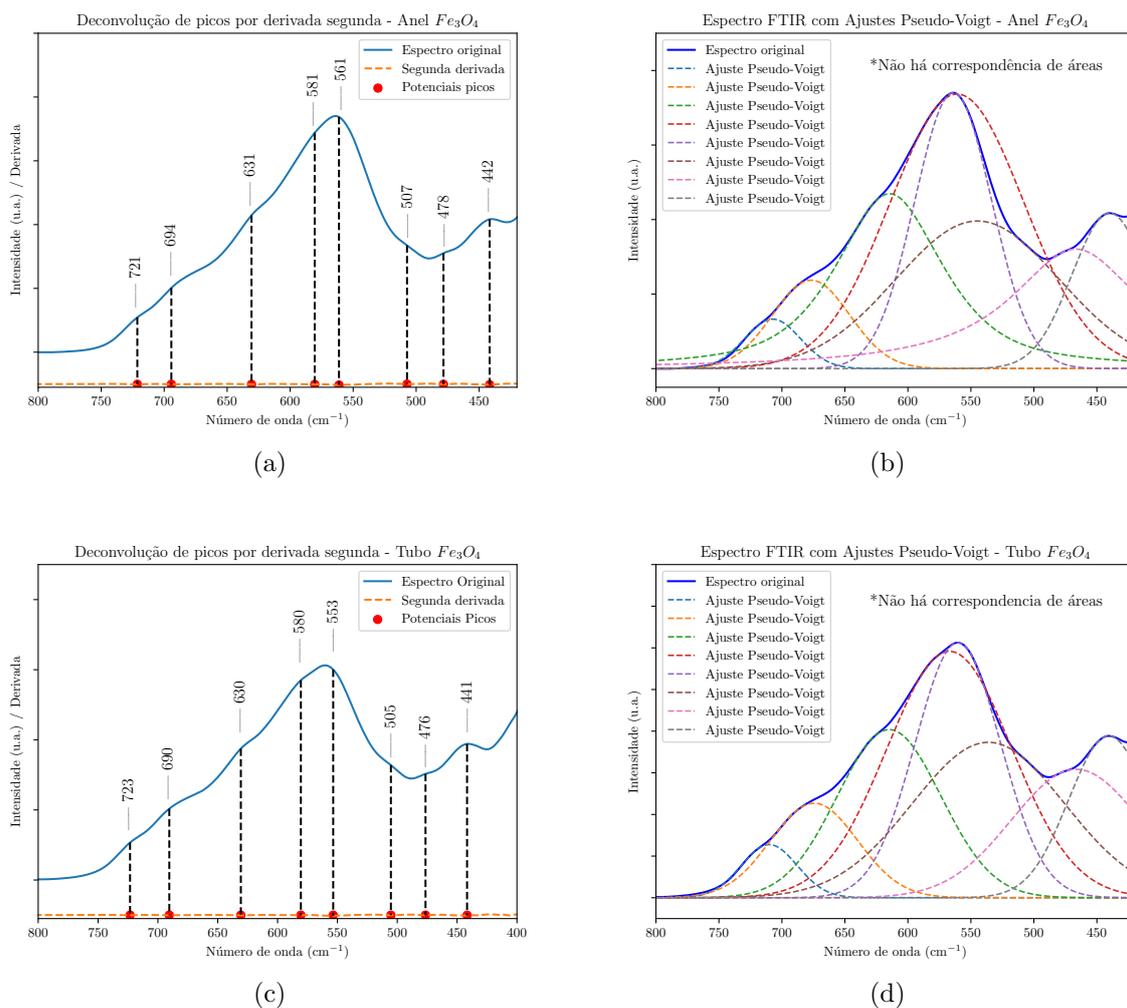


Figura 3.12: Gráficos de espectroscopia no infravermelho no intervalo 800 cm^{-1} - 420 cm^{-1} para os nanoaneis e nanotubos. A Figura 3.12a e a Figura 3.12b revela a posição dos picos e o processo de deconvolução para os nanoaneis, enquanto que a Figura 3.12c e a Figura 3.12d revelam as mesmas informações para os nanotubos respectivamente.

As Figuras 3.12a e 3.12c destacam as posições de potenciais picos ocultos no espectro de absorção, identificados por meio da técnica da derivada segunda. Seus perfis foram modelados utilizando funções Pseudo-Voigt, como ilustram as Figuras 3.12b e 3.12d, respectivamente. Novamente, ressaltamos que os ajustes apresentados têm caráter meramente ilustrativo.

A presença do espectro de absorção referente à ligação $Fe - O$ das NP de magnetita pode ser identificada, respectivamente, pelas bandas de absorção em 3.12a 442 cm^{-1} e 3.12c 441 cm^{-1} , referente à vibração de estiramento ν_1 no sítio octaédrico, bem como pelas bandas nas regiões 3.12a 631 cm^{-1} e 581 cm^{-1} e 3.12c 630 cm^{-1} e 580 cm^{-1} , referentes à vibração de estiramento ν_2 nos sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente [82].

Por outro lado, as bandas de absorção no espectro de 721 cm^{-1} , 694 cm^{-1} , 561 cm^{-1} , 507 cm^{-1} e 478 cm^{-1} da Figura 3.12a e as bandas no espectro de 723 cm^{-1} , 690 cm^{-1} , 553 cm^{-1} , 505 cm^{-1} e 476 cm^{-1} da Figura 3.12c, são referentes às ligações atribuídas a maghemita [4], indicando a existência de uma fase de maghemita nas nanoestruturas anelares. Este resultado está provavelmente atrelado ao fato de o processo de redução

não ter sido 100% eficaz, sugerindo que pequenos aumentos de temperatura ou de fluxo podem otimizar o processo.

A diferença de posição dos picos relacionados à estrutura anelar e tubular, bem como a diferença da posição dos picos dessas duas amostras, em relação às nanoesferas, pode ser causada por vários fatores, entre eles, destacam-se: o tamanho, a forma, o estado de agregação e mudanças nas vizinhas ocasionadas pela oxidação da amostra [87, 88, 92].

É válido ressaltar que o teste da derivada segunda não é condição suficiente para determinar a posição dos picos deconvoluídos. Novas análises devem ser realizadas para verificar se os picos identificados não estão relacionados a algum ruído. Via de regra, isso pode ser verificado calculando a intensidade da derivada segunda de algum pico atribuído a um ruído e, derivadas menos intensas que esta, podem ser descartadas por não representarem picos.

Os desvios verificados nas ligações podem atrapalhar a identificação das fases que existem no material. Elas foram atribuídas à maghemita e justificadas devido às diferentes morfologias, mas ressaltamos a importância da realização de medidas de Espectroscopia Raman para identificar com mais clareza o espectro de infravermelho próximo, para melhor compreensão das ligações características dos óxidos.

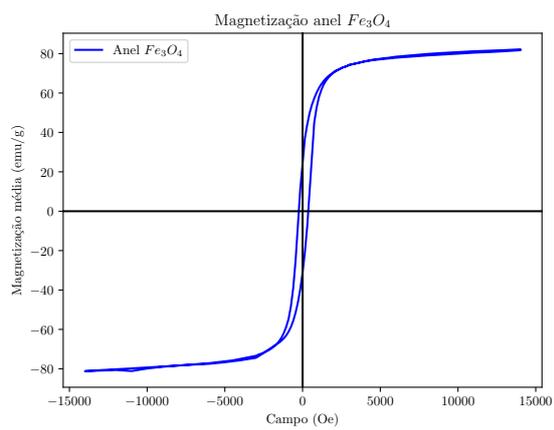
3.9 Novas análises de magnetização

As Figura 3.13a e Figura 3.13b apresentam mudanças significativas nas curvas de magnetização dos nanoaneis e dos nanotubos após o processo de redução. O fato de as curvas apresentadas possuírem uma área não nula indica a existência de uma magnetização residual, e portanto, não foi observado o comportamento superparamagnético. Tal resultado está atrelado ao fato de que as estruturas não são pequenas o suficiente para que os efeitos térmicos sejam capazes de desalinhar os momentos magnéticos na ausência de um campo aplicado.

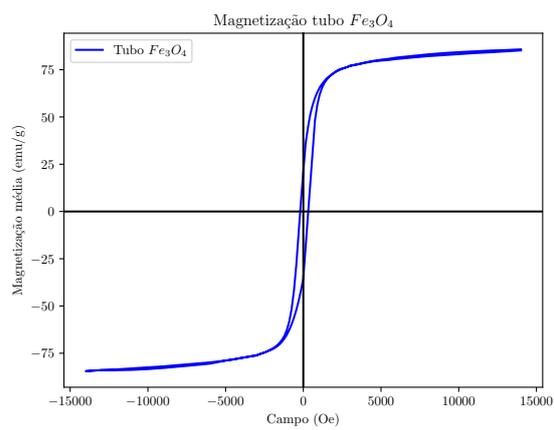
Os valores de magnetização de saturação obtidos para os nanoaneis e para os nanotubos são 82,2 e 85,8 emu/g, respectivamente, e um valor de campo coercitivo de 329 Oe e 222 Oe para ambas as estruturas, respectivamente, conforme exposto na Tabela 3.8. Devido ao tamanho das nanoestruturas, outros efeitos como Vórtex Magnético não foram observados. Na ausência deste efeito, o tubo apresenta uma magnetização maior por possuir uma estrutura mais favorável para manter os momentos magnéticos alinhados. O aumento do tamanho da estrutura implica em uma diminuição dos defeitos de superfície, contribuindo para uma estabilidade magnética.

Tabela 3.8: Resultados das medidas magnéticas

Estrutura	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
Anel reduzido	82,2	27	329
Tubo reduzido	85,8	32	222



(a)



(b)

Figura 3.13: Gráficos de magnetização para 3.13a anel reduzido e 3.13b tubo reduzido.

Capítulo 4

Considerações finais

Este trabalho apresentou um estudo abrangente sobre nanoestruturas de óxido de ferro esféricas com e sem revestimento de quitosana, além de nanoestruturas anelares e tubulares, abordando desde sua síntese até os processos de caracterização, com o objetivo futuro de avaliar o potencial dessas estruturas para tratamentos de câncer por meio de hipertermia magnética e entrega direcionada de fármacos. Ao longo da pesquisa, foram obtidos resultados significativos que contribuem para o campo da nanomedicina, revelando promissoras possibilidades em termos de morfologia, comportamento magnético e cristalinidade das nanoestruturas.

Os resultados indicaram que o controle sobre o tamanho das partículas não apenas viabiliza uma maior área de superfície para revestimento, mas também proporciona propriedades magnéticas únicas, como o superparamagnetismo — uma característica essencial para aplicações em tratamentos de câncer. As diferentes morfologias parecem ainda possibilitar a criação de revestimentos variados em termos de tipo e espessura, ampliando as possibilidades de aplicação terapêutica.

No que diz respeito à cristalinidade, os dados sugerem fortemente que as nanoestruturas são policristalinas, embora haja potencial para a produção de estruturas monocristalinas. As estruturas monocristalinas, devido às suas propriedades físicas mais previsíveis, mostram-se particularmente adequadas para aplicações em nanomedicina, permitindo uma seleção mais precisa da estrutura para cada aplicação terapêutica específica.

Apesar das contribuições, algumas limitações foram identificadas. Entre elas, destacam-se os desafios metodológicos nos processos de redução de partículas e na obtenção de picos de difração simétricos, além da suscetibilidade à oxidação em contato com o oxigênio. Essas limitações sugerem que os resultados devem ser interpretados com cautela, especialmente no que diz respeito às propriedades magnéticas e cristalinas das nanoestruturas.

Para futuras pesquisas, sugere-se explorar a dopagem das nanoestruturas com novos elementos, visando à obtenção de propriedades adicionais. Além disso, seria benéfico desenvolver revestimentos específicos para as nanoestruturas anelares, cobrindo tanto a área interna quanto a externa com agentes antitumorais, o que ampliaria a eficácia das aplicações. Dessa forma, espera-se que o aprofundamento nesses aspectos permita resolver questões ainda em aberto e amplie o uso prático dos resultados obtidos.

Em síntese, esta pesquisa oferece contribuições significativas para o campo da nanomedicina, ao aprofundar o entendimento das estruturas de nanopartículas de óxido de ferro e suas potenciais aplicações. Espera-se que os resultados aqui apresentados sirvam como fundamento para estudos futuros e promovam avanços práticos na área da nanotecnologia.

Apêndice A

Interferências instrumentais do DRX

Todas as medições realizadas no âmbito da física experimental estão sujeitas a flutuações decorrentes da utilização dos equipamentos. Saber controlar essas flutuações é fundamental para a realização de experimentos mais precisos e para a obtenção de resultados mais confiáveis.

O cálculo do parâmetro de rede, conforme descrito nas Equação 2.6 e Equação 2.7 leva em consideração a posição dos picos de difração. Entretanto, ao comparar a posição dos picos obtidos experimentalmente para a amostra padrão utilizada neste trabalho, o hexaborreto de lantânio LaB_6 com a mesma amostra disponível no *Crystallography Open Database* (COD), código no banco de dados do COD: 1000055, é possível observar algumas flutuações na posição dos picos, conforme ilustrado na Figura A.1.

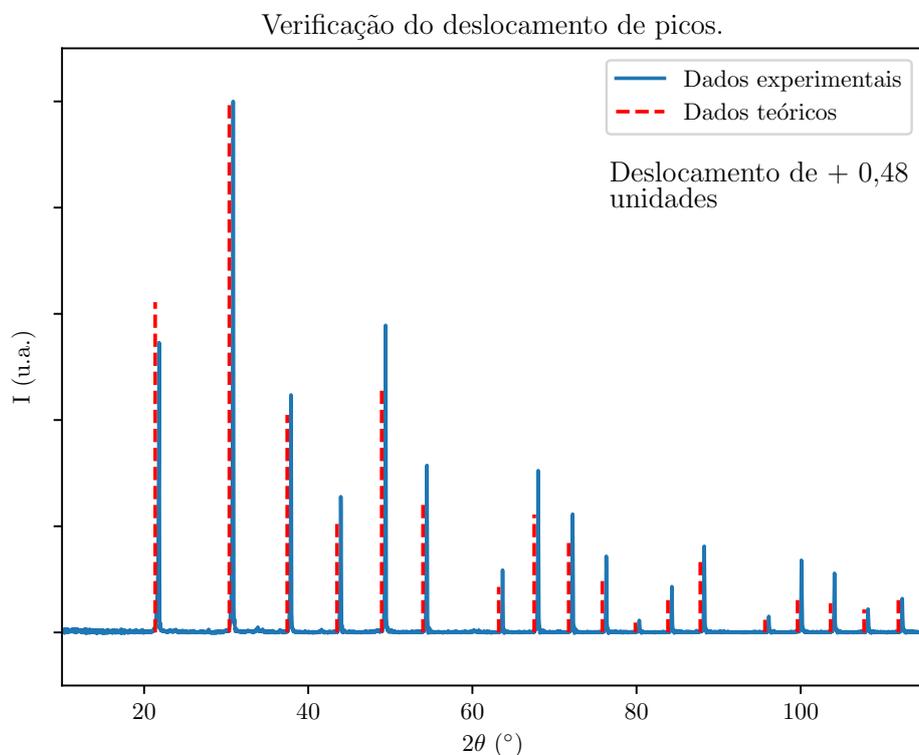


Figura A.1: Comparação da posição dos picos para a amostra de hexaborreto de lantânio.

O desvio observado na posição dos picos pode estar relacionado à calibração do equi-

pamento e deve ser considerado nas análises estruturais.

Além disso, é importante ressaltar que imprecisões instrumentais também podem causar o alargamento dos picos. Se não forem consideradas, essas imprecisões podem interferir nos resultados obtidos para o tamanho de cristalitos e nas microdeformações.

Para determinar o valor de um alargamento experimental, mede-se uma amostra amplamente reconhecida na literatura. No caso deste trabalho, a amostra analisada foi o hexaboreto de lantânio. Teoricamente, essa amostra deve apresentar picos que podem ser considerados, com excelente aproximação, como linhas verticais. Nesse contexto, qualquer valor de alargamento obtido nos picos do LaB_6 deve representar o alargamento instrumental.

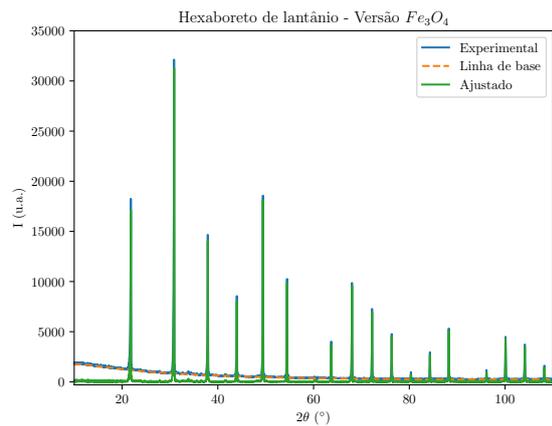
Neste trabalho, as amostras de hematita e magnetita foram medidas sob condições diferentes, conforme apresentado na Tabela A.1. Por esse motivo, a medição do hexaboreto de lantânio foi realizada duas vezes: a primeira, seguindo o padrão das amostras de hematita; a segunda, seguindo o padrão da amostra de magnetita. Dessa forma, as imprecisões instrumentais observadas nas medições das amostras foram fielmente replicadas na medição do LaB_6 .

Tabela A.1: Condições experimentais para as medidas de DRX das amostras de hematita e magnetita no padrão One Shot.

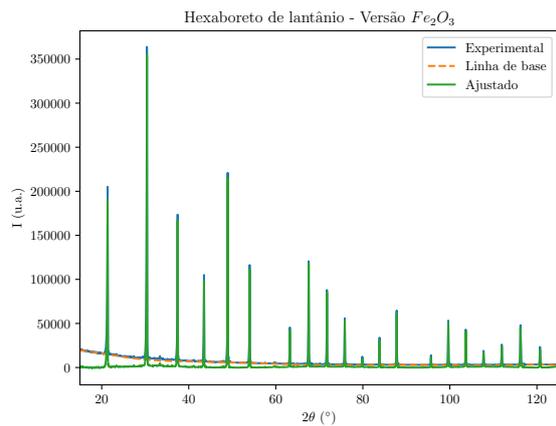
	Abertura do detector (°)	Passo (°)	Tempo de aquisição (s)
Magnetita	0,2	2,0	5,0
Hematita	0,1	4,0	15,0

A Figura A.2 apresenta o padrão de difração do hexaboreto de lantânio, obtido sob as mesmas condições das amostras de magnetita e hematita. Além disso, é mostrado o ajuste realizado em seu pico principal por meio da função Pseudo-Voigt.

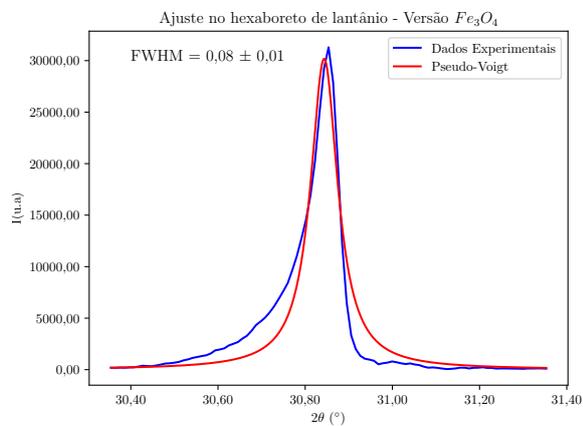
É possível observar que os picos apresentam um perfil específico. Eles tendem a subir de forma mais suave e a cair de maneira mais abrupta, o que dificulta o ajuste utilizando a função Pseudo-Voigt. Esse comportamento deve-se ao conjunto de fendas utilizado. Além disso, foi possível perceber que o valor da largura à meia altura, em ambos os casos, difere apenas na terceira casa decimal. Entretanto, devido às interferências observadas no perfil do pico, para obter um resultado mais próximo da realidade, utilizamos uma aproximação para a segunda casa decimal da largura à meia altura.



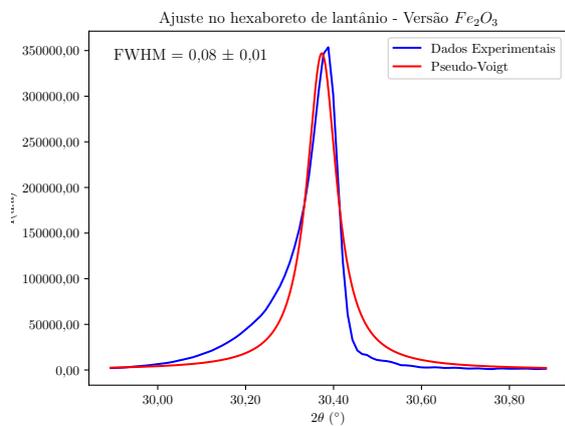
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura A.2: Os padrões de difração são expostos em A.2a e A.2b, bem como o ajuste no pico principal, expostos em A.2c e A.2d, para a magnetita e hematita, respectivamente.

Apêndice B

Linha de base polinomial

O processo de ajuste da linha de base realizado em Python no ambiente do Google Colaboratory permite selecionar facilmente a ordem do polinômio a ser utilizado na subtração da linha de base. A Figura B.1 apresenta ajustes polinomiais que variam do grau 3 ao grau 12, com a possibilidade de extrapolar esses limites.

Além disso, é possível alternar a função utilizada para realizar o ajuste da linha de base. A Figura B.2 apresenta outros quatro métodos de ajuste fornecidos pela biblioteca PyBaselines [93], entre muitos outros disponíveis. Resumidamente, os métodos consistem em:

- **ASLS - Asymmetric Least Squares:** O método ASLS é uma técnica amplamente utilizada para o ajuste de linha de base, especialmente em dados espectroscópicos. Ele opera otimizando uma função de mínimos quadrados com penalizações assimétricas, permitindo que a linha de base se adapte à forma dos dados sem afetar significativamente os picos.
- **ALS - Asymmetric Least Squares Smoothing:** Este método ajusta a linha de base suavizando os dados e penalizando valores que ficam muito abaixo do espectro. Ele resolve um problema de mínimos quadrados com penalizações assimétricas, permitindo que a linha de base se ajuste mais aos valores baixos e ignore os picos. É especialmente útil quando a linha de base precisa ser suave e contínua.
- **IModPoly - Improved Modified Polynomial:** Este método ajusta a linha de base utilizando um polinômio de ordem definida, realizando várias iterações para aprimorar o ajuste. A cada iteração, ele modifica a linha de base para eliminar picos e se adequar aos pontos mais baixos. É apropriado quando a linha de base apresenta uma tendência suave, mas não linear.
- **Rolling Ball:** Este método simula uma bola rolando sobre o gráfico, capturando a linha de base ao tocar nos pontos mais baixos. É bastante intuitivo e funciona bem para sinais com uma linha de base suave e variável.

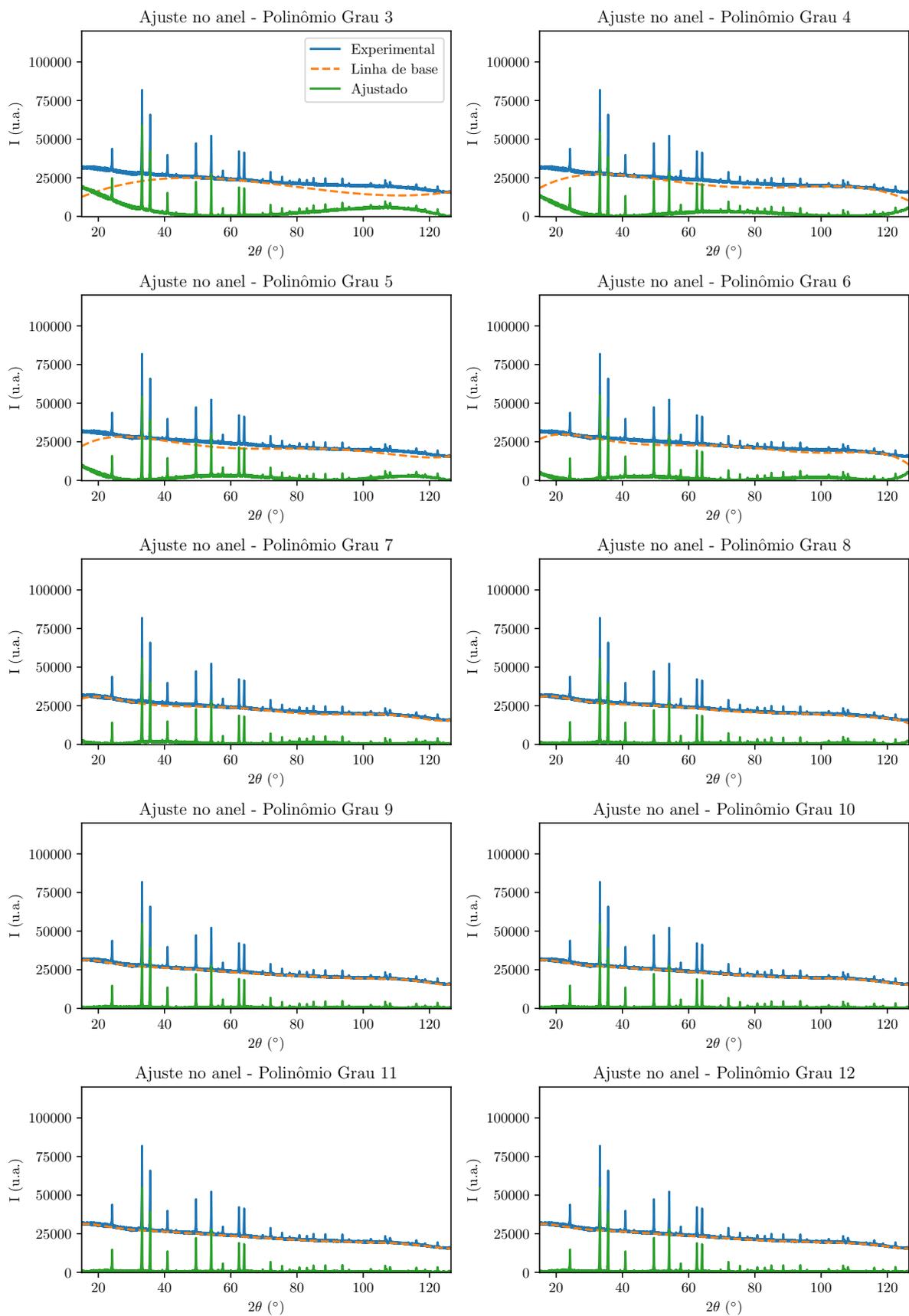


Figura B.1: Ajustes polinomiais com diferentes graus de polinômio.

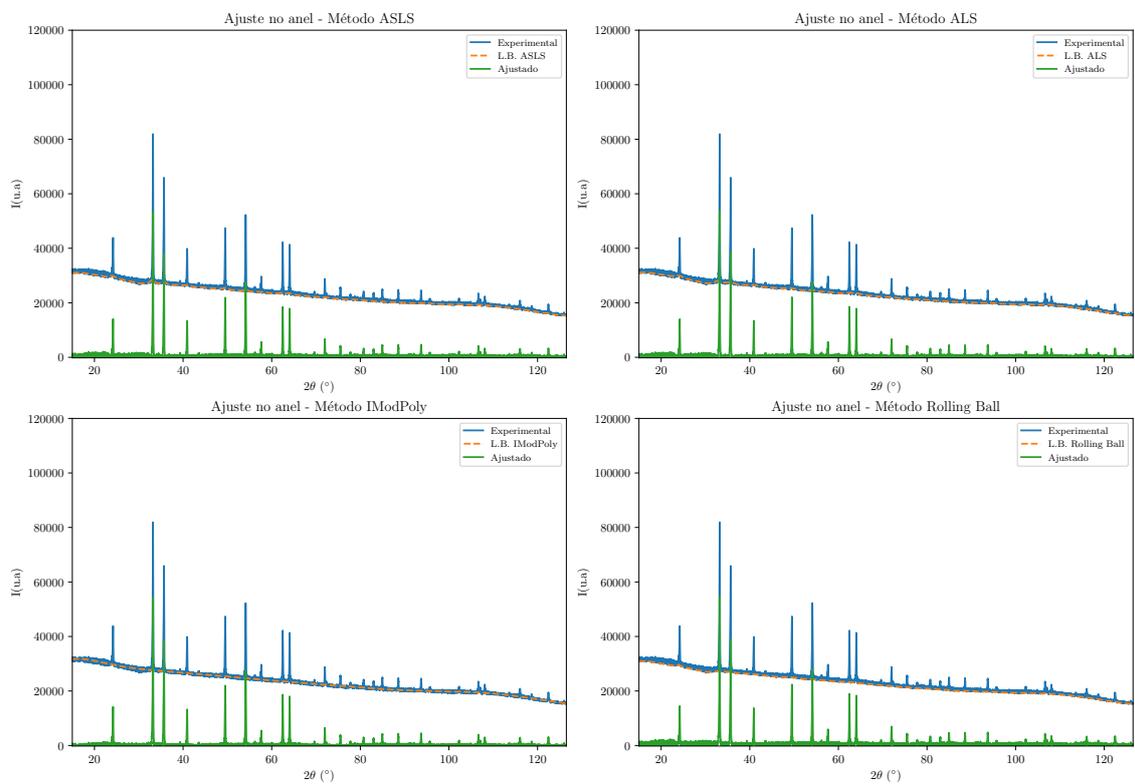


Figura B.2: Ajustes da linha de base com métodos alternativos.

Apêndice C

Processo de suavização e identificação de picos

Para realizar a identificação dos picos por meio de um código em Python, foi realizada previamente a suavização do gráfico. A suavização é um método matemático da biblioteca Scipy [72] capaz de reduzir a relação sinal/ruído e tornar os picos mais visíveis para a identificação. Entretanto, durante a aplicação desse método, observou-se uma pequena alteração na posição dos picos (mudanças na ordem da segunda casa decimal), uma vez que a suavização é realizada mesclando os picos em uma janela predefinida pelo usuário. A Figura C.1a ilustra um processo de suavização aplicado ao difratograma da amostra com anéis de hematita.

Uma vez realizada a suavização, é possível identificar a posição dos picos utilizando também a biblioteca SciPy. Como a suavização realça os picos em relação ao ruído, é possível detectar até mesmo a posição dos picos mais sutis. A Figura C.1b ilustra o processo de identificação de picos realizado no difratograma suavizado do anel de hematita.

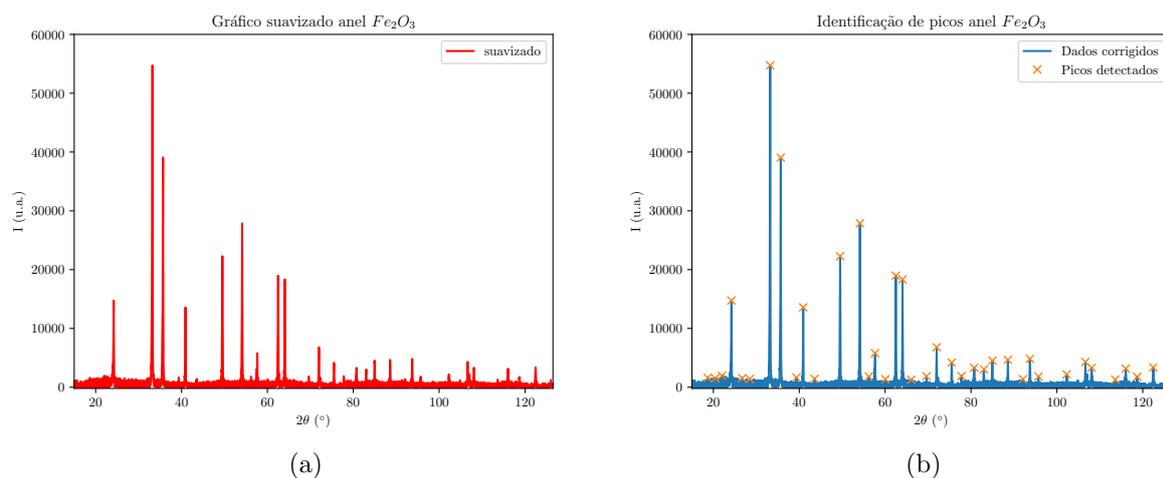


Figura C.1: Parte do processo de tratamento dos dados de DRX para o anel de hematita. Em C.1a é mostrado a suavização do difratograma enquanto que em C.1b é mostrado a identificação dos picos.

É importante ressaltar que, durante a identificação dos picos, alguns picos de baixa intensidade não foram detectados e, por outro lado, parte da linha de base foi erroneamente classificada como pico. Para contornar esse problema, é necessário ajustar os parâmetros

utilizados pelo método para distinguir entre o que é considerado pico e o que não é. Muitas vezes, é fundamental registrar a posição dos picos identificados, alterar completamente os parâmetros e anotar a posição de outros picos que não foram detectados anteriormente.

Apêndice D

Fitting para os picos de Williamson e Hall

A Figura D.1 ilustra o ajuste realizado em todos os picos para a análise de Williamson-Hall. Neste exemplo, serão apresentados apenas os ajustes efetuados para a amostra anelar de hematita. Os intervalos em que os picos se iniciam e terminam podem ser ajustados manualmente, visando obter o melhor ajuste possível, mesmo considerando a existência de assimetrias nos picos.

Como é perceptível na Figura D.1, à medida que um pico se torna menos intenso, torna-se mais difícil realizar um bom ajuste, uma vez que o ruído se torna mais significativo. Parte desse problema poderia ter sido contornada macerando e homogeneizando ao máximo o tamanho das partículas da amostra. Os picos destacados em vermelho no difratograma das esferas de magnetita recobertas com quitosana e do tubo de hematita não foram ajustados devido à elevada presença de ruído e, por isso, não foram utilizados no cálculo do parâmetro de rede e nas análises de Williamson-Hall.

A partir dos ajustes realizados, é gerado um relatório contendo informações sobre os parâmetros da função Pseudo-Voigt, que podem ser utilizados nos cálculos. Dentre esses parâmetros, os valores da largura à meia altura (FWHM) e do coeficiente η que pondera entre o peso da função lorentziana e da função gaussiana, foram empregados nas equações para as análises de Williamson-Hall e estão apresentados na Tabela D.1.

Os valores exibidos na Tabela D.1 revelam coeficientes η muito próximos de 1, indicando que os picos são, em sua maioria, bem descritos por uma função Lorentziana. No entanto, essa afirmação pode ser tendenciosa, uma vez que o Anexo A evidencia a assimetria nos picos. Portanto, o ajuste puramente Lorentziano pode estar sendo influenciado por essa assimetria.

Ajustes dos 27 picos do anel de hematita

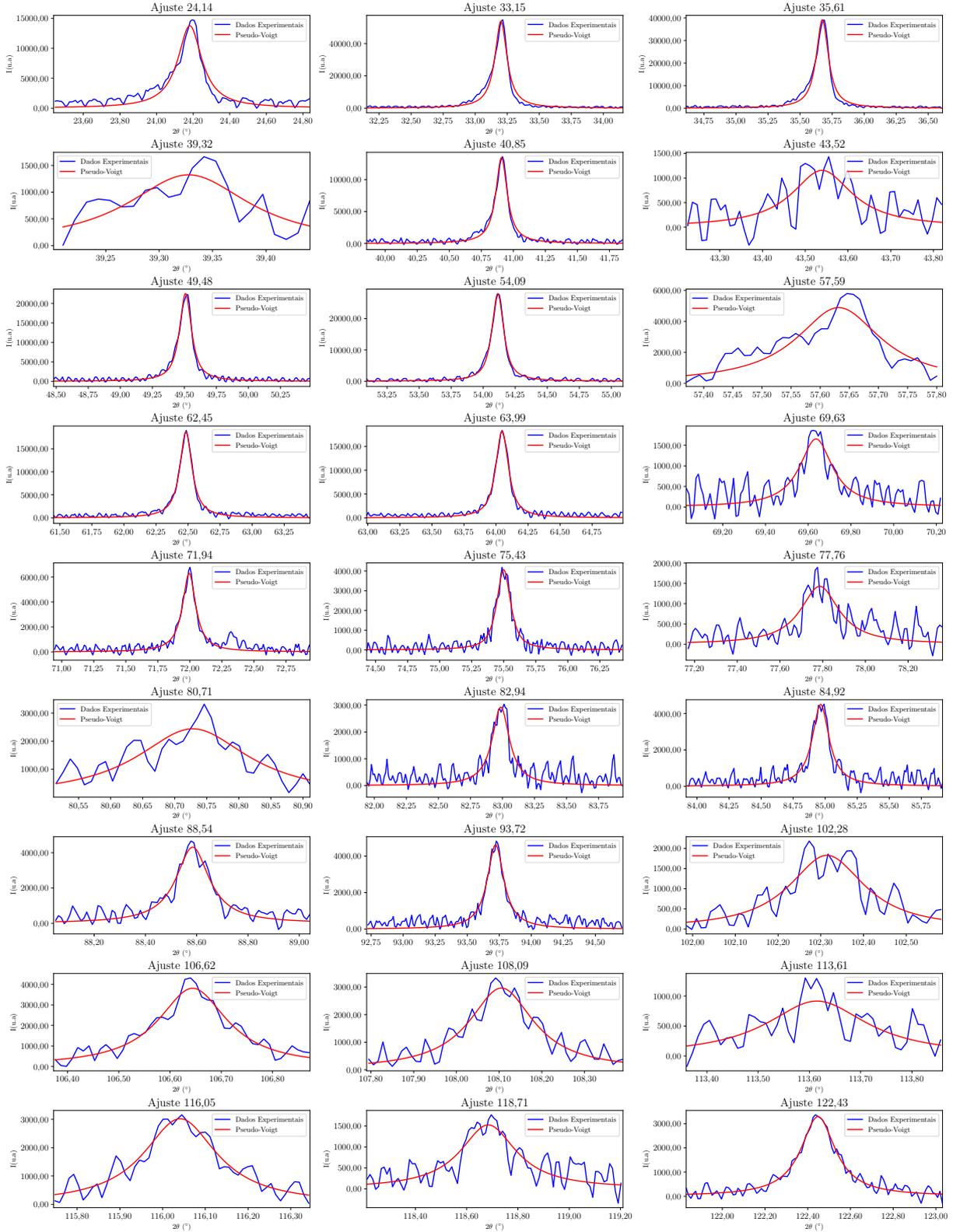


Figura D.1: Ajustes em todos os picos do anel de hematita para a análise de Williamson-Hall.

Tabela D.1: Informações de FWHM e η obtidos a partir dos ajustes dos picos com a função Pseudo-Voigt.

	Largura à meia altura ($^{\circ}$)	Coefficiente η
Pico 24.14	0.1594	1.0000
Pico 33.15	0.1140	1.0000
Pico 35.61	0.1143	0.9650
Pico 39.32	0.1403	1.0000
Pico 40.85	0.1081	1.0000
Pico 43.52	0.1716	1.0000
Pico 49.48	0.1132	0.9318
Pico 54.09	0.1107	0.9053
Pico 57.59	0.1770	1.0000
Pico 62.45	0.1148	0.9871
Pico 63.99	0.1189	0.9172
Pico 69.63	0.1866	1.0000
Pico 71.94	0.1255	1.0000
Pico 75.43	0.1296	0.8600
Pico 77.76	0.2193	1.0000
Pico 80.71	0.2123	1.0000
Pico 82.94	0.1644	1.0000
Pico 84.92	0.1585	1.0000
Pico 88.54	0.1567	1.0000
Pico 93.72	0.1566	1.0000
Pico 102.28	0.2121	0.9697
Pico 106.62	0.1636	1.0000
Pico 108.09	0.1834	1.0000
Pico 113.61	0.2392	1.0000
Pico 116.05	0.2093	1.0000
Pico 118.71	0.2647	1.0000
Pico 122.43	0.1951	1.0000

Apêndice E

Influência do gradiente de temperatura no processo de redução

Durante o processo de redução por H_2 , observou-se que a temperatura desempenha um papel fundamental na redução da amostra. Como o porta-amostra utilizado possui um tamanho considerável (6 cm), ele está sujeito a um gradiente de temperatura, de modo que cada porção da amostra contida nele estará submetida a temperaturas diferentes durante o processo de redução.

Para isso, foi realizada uma análise da zona quente do forno, simulando as condições experimentais, cujos dados estão apresentados na Tabela E.1. A temperatura alvo do forno foi de 400°C ; no entanto, a análise da zona quente indica que, no centro, a temperatura atingida foi de 392°C , sugerindo que provavelmente há um deslocamento do marco zero do forno de 8°C .

A Figura E.1 ilustra a área ocupada pelo porta-amostra e como a amostra é influenciada pelo gradiente de temperatura. Considerando que a navícula possui 6 centímetros de comprimento, com 3 centímetros à esquerda e 3 centímetros à direita do centro, a temperatura em toda a sua extensão é uniforme, mas deslocada em relação à temperatura alvo em 8°C .

Ou seja, a amostra não está sujeita a um gradiente de temperatura, mas o deslocamento da temperatura alvo pode impactar significativamente o processo de redução. Ao corrigir esse deslocamento e estabelecer uma temperatura alvo de 408°C , é possível garantir uma maior eficiência no processo de redução.

Além disso, a Figura E.1 oferece *insights* sobre a possibilidade de utilizar um porta-amostras maior e otimizar o processo de redução. As reduções realizadas a 450°C revelaram a presença de um pequeno pico correspondente a uma fase de ferro metálico. Isso indica que deve existir um gradiente de temperatura intermediário superior a 400°C e inferior a 450°C , o qual permite a redução no centro do porta-amostras sem que ocorra a formação de ferro metálico, enquanto as extremidades ainda mantêm uma temperatura superior a 400°C , permanecendo aptas para também realizar a redução. No entanto, este estudo não foi abordado nos limites deste trabalho.

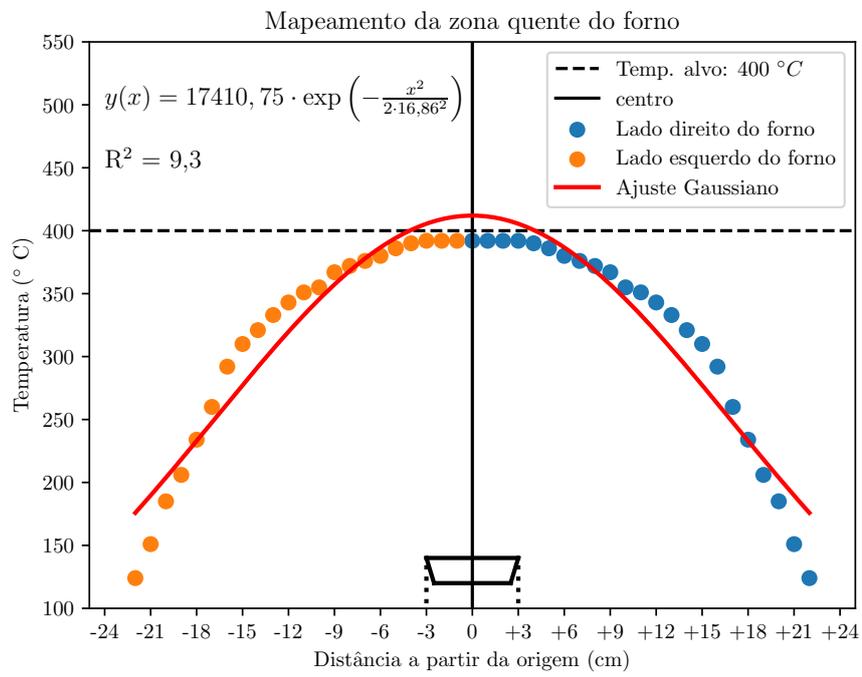


Figura E.1: Posição da navícula no forno

Tabela E.1: Mapeamento da zona quente

Distância a partir do centro (cm)	Temperatura (°C)
-22	124
-21	151
-20	185
-19	206
-18	234
-17	260
-16	292
-15	310
-14	321
-13	333
-12	343
-11	351
-10	355
-9	367
-8	372
-7	376
-6	380
-5	386
-4	390
-3	392
-2	392
-1	392
0 (centro)	392
+1	392
+2	392
+3	392
+4	390
+5	386
+6	380
+7	376
+8	372
+9	367
+10	355
+11	351
+12	343
+13	333
+14	321
+15	310
+16	292
+17	260
+18	234
+19	206
+20	185
+21	151
+22	124

Referências Bibliográficas

- [1] B. S., A. M., T. T., C. M., and R. F., “The history of nanoscience and nanotechnology: From chemical-physical applications to nanomedicine,” *Molecules*, vol. 25, p. 112, 2019.
- [2] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials*. WILEY-IEEE Press, 2008.
- [3] I. Jacobs and C. Bean, *Fine Particles, Thin Films, and Exchange Anisotropy: (effects of Finite Dimensions and Interfaces on the Basic Properties of Ferromagnets)*. General Electric. Research Laboratory. Technical Information Series, Research Information Section, The knolls, 1963.
- [4] R. M. Cornel and U. Schwertmann, *The iron oxides*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2003.
- [5] R. D. Bini, *Síntese e funcionalização de nanopartículas de magnetita e hidrogéis magnéticos para aplicações no tratamento de câncer*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brasil, 2021.
- [6] T. M. Ramos, “Potencialidades da microscopia eletrônica (transmissão e varredura) e microscopia confocal como ferramentas para análises de amostras biológicas,” 2013.
- [7] W. D. CALLISTER and D. G. RETHWISCH, *Materials Science and Engineering: an introduction*, vol. 1. Wiley, 2018.
- [8] S. Anu Mary Ealia and M. P. Saravanakumar, “A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application,” *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 263, p. 032019, Nov. 2017.
- [9] C. Zhang, W. Li, H. Zhang, and T. Zhan, “Recent advances in intelligent data analysis and its applications,” *Electronics*, vol. 13, p. 226, Jan. 2024.
- [10] M. M. JACOBI, “El admirable mundo nano: Nanociencia y nanotecnología,” 2014. *Revista SLT Caucho*, v. 4, p. 8-15.
- [11] S. L. Kakani, *Material science*. New Age International (P) Ltd., Publishers, 2004.
- [12] A. J. ZARBIN, “Química de (nano) materiais,” *Química Nova*, vol. 30, p. 1469, 2007.
- [13] M. A. MARTINS and T. TRINDADE, “Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico,” *Química Nova*, vol. 35, pp. 1434– 1446, 2012.
- [14] M. Bassi, I. Santinello, A. Bevilacqua, and P. Bassi, “Nanotecnologie: una grande rivoluzione che parte dal piccolo,” *Urologia*, vol. 80, pp. 46–55, 2013.

- [15] n. Wahajuddin and S. Arora, “Superparamagnetic iron oxide nanoparticles: magnetic nanoplatforms as drug carriers,” *International journal of nanomedicine*, pp. 3445–3471, 2012.
- [16] C. Chen, J. Ge, Y. Gao, L. Chen, J. Cui, J. Zeng, and M. Gao, “Ultrasml superparamagnetic iron oxide nanoparticles: A next generation contrast agent for magnetic resonance imaging,” *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*, vol. 14, July 2021.
- [17] K. C. SOUZA, N. D. S. MOHALLEM, and E. M. B. SOUZA, “Nanocompósitos magnéticos: potencialidades de aplicações em biomedicina,” *Química Nova*, vol. 34, pp. 1692–1703, 2011.
- [18] V. R. Khabibullin, M. R. Chetyrkina, S. I. Obydenny, S. V. Maksimov, G. V. Stepanov, and S. N. Shtykov, “Study on doxorubicin loading on differently functionalized iron oxide nanoparticles: Implications for controlled drug-delivery application,” *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 24, p. 4480, Feb. 2023.
- [19] A. Coene and J. Leliaert, “Magnetic nanoparticles in theranostic applications,” *Journal of Applied Physics*, vol. 131, Apr. 2022.
- [20] N. A. Spaldin, *Magnetic Materials*. Cambridge University Press, 2011.
- [21] R. K., S. S.W., L. T. A., G. B., F. M., and F. H., “Nanomedicine—challenge and perspectives,” *Angewandte Chemie*, vol. 48, pp. 872–897, 2009.
- [22] S. Hasan, “A review on nanoparticles: Their synthesis and types,” *Research Journal of Recent Sciences*, vol. 4, pp. 9–11, 2015.
- [23] A. M. Ealias and S. M. P., “A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application,” *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, p. 260, 2017.
- [24] E. J. Cho, H. Holback, K. C. Liu, S. A. Abouelmagd, and Y. Park, J. Yeo, “Nanoparticle characterization: State of the art, challenges, and emerging technologies,” *National Institute of Health*, vol. 10, p. 2093–2110, 2013.
- [25] A. V. Samrot, S. S. Sahithya, J. Selvarani, S. K. Purayil, and P. Ponnaiah, “A review on synthesis, characterization and potential biological applications of superparamagnetic iron oxide nanoparticles,” *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 4, p. 100042, 2021.
- [26] E. Katz, “Magnetic nanoparticles,” *MDPI*, vol. 6, p. 6, 2020.
- [27] V. Sargentelli and A. P. Ferreira, “Magnetic nanoparticles: The cobalt,” *ECLÉTICA química*, vol. 35, no. 4, pp. 153–164, 2010.
- [28] V. C. P. Fontanive, N. M. Khalil, L. F. Cotica, and R. M. Mainardes, “Aspectos físicos e biológicos de nanopartículas de ferritas magnéticas,” *Journal of Basic and Applied Pharmaceutical Sciences*, vol. 35, no. 4, pp. 549–558, 2014.
- [29] D. J. Dunlop and O. Özdemir, *Rock Magnetism: Fundamentals and Frontiers*. Cambridge University Press, 1997.

- [30] E. M. Materón, C. M. Miyazaki, O. Carr, N. Joshi, P. H. S. Picciani, D. C. J., F. Davis, and F. M. Shimizu, “Magnetic nanoparticles in biomedical applications: A review,” *Applied Surface Science Advances*, vol. 6, p. 100163, 2021.
- [31] A. Ali, T. Shah, R. Ullah, P. Zhou, M. Guo, M. Ovais, Z. Tan, and Y. Rui, “Review on recent progress in magnetic nanoparticles: Synthesis, characterization, and diverse applications,” *Frontiers in Chemistry*, vol. 9, p. 629054, 2021.
- [32] M. Malhotra, J. S. Lee, R. A. D. Liman, J. M. S. Ruallo, O. B. Villaflores, T. R. Ger, and C. D. Hsiao, “Potential toxicity of iron oxide magnetic nanoparticles: A review,” *MDPI - Molecules*, vol. 25, p. 3159, 2020.
- [33] F. Rodrigues, *DESENVOLVIMENTO DE NANOESTRUTURAS PARA APLICAÇÃO EM HIPERTERMIA MAGNÉTICA*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2022.
- [34] M. K. Hong, B. J. Park, and H. J. Choi, “Preparation and physical characterization of polyacrylamide coated magnetite particles,” *Physica Status Solid*, vol. 204, no. 12, pp. 4182–4185, 2007.
- [35] F. R. Arantes, “Estudo do comportamento magnético de nanopartículas de magnetita e nanofios de níquel diluídos em cristais líquidos liotrópicos,” Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2010.
- [36] D. R. Askeland, *Magnetic Behaviour of Materials*, p. 672–696. Springer US, 1996.
- [37] S. Saini, R. B. Frankel, D. D. Stark, and J. Ferrucci Jr, “Magnetism: a primer and review,” *American Journal of Roentgenology*, vol. 150, no. 4, pp. 735–743, 1988.
- [38] P. Curie, *Propriétés magnétiques des corps a diverses températures*. No. 4, Gauthier-Villars et fils, 1895.
- [39] S. Mugiraneza and A. M. Hallas, “Tutorial: a beginner’s guide to interpreting magnetic susceptibility data with the curie-weiss law,” *Communications Physics*, vol. 5, no. 1, p. 95, 2022.
- [40] W. Sucksmith and R. Pearce, “The paramagnetism of the ferromagnetic elements,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 167, no. 929, pp. 189–204, 1938.
- [41] L. Jackson, “I.—investigations on paramagnetism at low temperatures,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, vol. 224, no. 616-625, pp. 1–48, 1924.
- [42] J. H. Van Vleck, “A survey of the theory of ferromagnetism,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 17, no. 1, p. 27, 1945.
- [43] R. M. Bozorth, “Behavior of magnetic materials,” *American Journal of Physics*, vol. 21, p. 260–266, Apr. 1953.
- [44] A. Lidiard, “Antiferromagnetism,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 17, no. 1, p. 201, 1954.

- [45] T. Idogaki and I. Kimura, “Molecular field theory of antiferrimagnetism,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 40, p. 968–973, Apr. 1976.
- [46] S. Klama and A. Ferchmin, “On disorder in ferrimagnets: A new approach,” *Physics Letters A*, vol. 48, p. 3–4, May 1974.
- [47] S. Bedanta and W. Kleemann, “Supermagnetism,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, p. 013001, Dec. 2008.
- [48] W. H. BRAGG, “The structure of magnetite and the spinels,” *Nature*, vol. 95, p. 561–561, July 1915.
- [49] P. Sidhu, R. Gilkes, and A. Posner, “The synthesis and some properties of co, ni, zn, cu, mn and cd substituted magnetites,” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 40, p. 429–435, Jan. 1978.
- [50] D. J. Dunlop and Ö. Özdemir, *Rock magnetism: fundamentals and frontiers*. No. 3, Cambridge university press, 1997.
- [51] R. Leal, *Estudo da magnetita como material adsorvedor de íons uranilo*. PhD thesis, Universidade de Sao Paulo, Agencia USP de Gestao da Informacao Academica (AGUIA).
- [52] S. C. Vendrame, “Síntese, caracterização e análise de citotoxicidade de nanopartículas de magnetita para aplicações biomédicas,” *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual do Centro Oeste, Guarapuava, 2011.
- [53] M. Aliofkhazraei and N. Ali, “Pvd technology in fabrication of micro-and nanostructured coatings,” 2014.
- [54] A. Tseng, K. Chen, C. Chen, and K. Ma, “Electron beam lithography in nanoscale fabrication: recent development,” *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, vol. 26, p. 141–149, Apr. 2003.
- [55] S. Veintemillas-Verdaguer, M. Morales, and C. Serna, “Continuous production of γ - Fe_2O_3 ultrafine powders by laser pyrolysis,” *Materials Letters*, vol. 35, p. 227–231, May 1998.
- [56] W. Cao, “Synthesis of nanomaterials by high energy ball milling,” *Skyspring Nanomaterials, Inc*, 2007.
- [57] S. Yang, Y.-H. Jang, C. H. Kim, C. Hwang, J. Lee, S. Chae, S. Jung, and M. Choi, “A flame metal combustion method for production of nanoparticles,” *Powder Technology*, vol. 197, p. 170–176, Jan. 2010.
- [58] A. Ali, H. Zafar, M. Zia, I. ul Haq, A. R. Phull, J. S. Ali, and A. Hussain, “Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles,” *Nanotechnology, Science and Applications*, vol. Volume 9, p. 49–67, Aug. 2016.
- [59] M. Gonzales-Weimuller, M. Zeisberger, and K. M. Krishnan, “Size-dependant heating rates of iron oxide nanoparticles for magnetic fluid hyperthermia,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 321, p. 1947–1950, July 2009.

- [60] H. Hayashi and Y. Hakuta, “Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles in supercritical water,” *Materials*, vol. 3, p. 3794–3817, June 2010.
- [61] S. Mann, N. H. C. Sparks, R. B. Frankel, D. A. Bazylinski, and H. W. Jannasch, “Biom mineralization of ferrimagnetic greigite (Fe₃S₄) and iron pyrite (FeS₂) in a magnetotactic bacterium,” *Nature*, vol. 343, p. 258–261, Jan. 1990.
- [62] J. Mistral, K. T. Ve Koon, L. Fernando Cotica, G. Sanguino Dias, I. Aparecido Santos, P. Alcouffe, N. Milhau, D. Pin, O. Chapet, A. Serghei, G. Sudre, C. Ladavière, P. Nunes De Oliveira, and L. David, “Chitosan-coated superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles for magnetic resonance imaging, magnetic hyperthermia, and drug delivery,” *ACS Applied Nano Materials*, vol. 7, no. 7, p. 7097–7110, 2024.
- [63] T. Araki, “The history of optical microscope,” *Mechanical Engineering Reviews*, vol. 4, no. 1, pp. 16–00242, 2017.
- [64] W. A. Mannheimer, *Microscopia dos materiais: uma introdução*. Editora E-papers, 2002.
- [65] R. R. R. Eisenber, *Física Quântica - átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*, vol. 1. Editora Campus, 1994.
- [66] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 2017.
- [67] A. F. Padilha, “Microscopia eletrônica de transmissão para iniciantes.” Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/348663258_Microscopia_Eletronica_de_Transmissao_para_Iniciantes> Acesso em 24 Jun. 2024.
- [68] K. X. Nguyen, Y. Jiang, C.-H. Lee, P. Kharel, Y. Zhang, A. M. van der Zande, and P. Y. Huang, “Achieving sub-0.5-angstrom-resolution ptychography in an uncorrected electron microscope,” *Science*, vol. 383, p. 865–870, Feb. 2024.
- [69] B. Cullity and S. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, vol. 1. Pearson Education Limited, 2014.
- [70] R. E. S. de Melo, “Síntese e caracterização de nanocristais semicondutores magnéticos diluídos de $Pb_{1-x}Co_xS$ em matrizes vítreas,” Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, 2018.
- [71] L. Bleicher and J. M. Sasaki, “Introdução à difração de raios-x em cristais.” Disponível em: <<http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2013/01/apostila.pdf>> Acesso em 06 Mai. 2024.
- [72] Disponível em: <<https://scipy.org/>> Acesso em 04 Jul. 2024.
- [73] C. Suryanarayana, M. G. Norton, C. Suryanarayana, and M. G. Norton, “Practical aspects of x-ray diffraction,” *X-ray diffraction: A practical approach*, pp. 63–94, 1998.
- [74] J. R. Ferraro and K. Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy*, vol. 1. Elsevier, 2003.

- [75] A. do Nascimento, *ESTUDO DE TRANSIÇÃO DE FASE NO AMINOÁCIDO L-LEUCINA POR ESPECTROSCOPIA RAMAN*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2016.
- [76] A. Lopes Ribeiro, “Vibrating sample magnetometer for large permanent magnets,” in *AFRICON 2007*, IEEE, Sept. 2007.
- [77] J. Bi, “A review of statistical methods for determination of relative importance of correlated predictors and identification of drivers of consumer liking,” *Journal of Sensory Studies*, vol. 27, no. 2, pp. 87–101, 2012.
- [78] L. F. Cótica, I. A. Santos, E. M. Giroto, E. V. Ferri, and A. A. Coelho, “Surface spin disorder effects in magnetite and poly(thiophene)-coated magnetite nanoparticles,” *Journal of Applied Physics*, vol. 108, Sept. 2010.
- [79] M. J. J. Rodríguez, D. S. Vieira, R. C. Nery, G. S. Dias, I. A. d. Santos, R. d. S. Mendes, and L. F. Cotica, “On the distribution of magnetic moments in a system of magnetic nanoparticles,” *Magnetochemistry*, vol. 8, no. 10, 2022.
- [80] M. Appu, Z. Lian, D. Zhao, and J. Huang, “Biosynthesis of chitosan-coated iron oxide (Fe₃O₄) hybrid nanocomposites from leaf extracts of brassica oleracea L. and study on their antibacterial potentials,” *3 Biotech*, vol. 11, May 2021.
- [81] A. Khorsand Zak, W. Abd. Majid, M. Abrishami, and R. Yousefi, “X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods,” *Solid State Sciences*, vol. 13, p. 251–256, Jan. 2011.
- [82] R. D. Waldron, “Infrared spectra of ferrites,” *Physical Review*, vol. 99, p. 1727–1735, Sept. 1955.
- [83] R. M. Silverstein and G. C. Bassler, “Spectrometric identification of organic compounds,” *Journal of Chemical Education*, vol. 39, no. 11, p. 546, 1962.
- [84] P. N. de Oliveira, A. Moussa, N. Milhau, R. Dosciatti Bini, C. Prouillac, B. Ferraz de Oliveira, G. S. Dias, I. A. Santos, I. Morfin, G. Sudre, P. Alcouffe, T. Delair, L. F. Cótica, S. Trombotto, D. Pin, and L. David, “In situ synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles coated by chito-oligosaccharides: physico-chemical characterizations and cytotoxicity evaluation for biomedical applications,” *Nanotechnology*, vol. 31, p. 175602, Feb. 2020.
- [85] G. R. Mahdavinia, M. Soleymani, H. Etemadi, M. Sabzi, and Z. Atlasi, “Model protein BSA adsorption onto novel magnetic chitosan/pVA/laponite RD hydrogel nanocomposite beads,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 107, p. 719–729, Feb. 2018.
- [86] S. Kumari, S. H. Kumar Annamareddy, S. Abanti, and P. Kumar Rath, “Physicochemical properties and characterization of chitosan synthesized from fish scales, crab and shrimp shells,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 104, p. 1697–1705, Nov. 2017.
- [87] I. V. Chernyshova, M. F. Hochella Jr, and A. S. Madden, “Size-dependent structural transformations of hematite nanoparticles. 1. phase transition,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, no. 14, p. 1736, 2007.

- [88] Y. Wang, A. Muramatsu, and T. Sugimoto, “Ftir analysis of well-defined α - fe_2o_3 particles,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 134, p. 281–297, Mar. 1998.
- [89] B. M. Villar, “Estudo de vórtices magnéticos em nanoanéis de $fe@fe_3o_4$ recobertos por sio_2 ,” Dissertação de Mestrado, Rio de Janeiro, 2019.
- [90] H.-M. Fan, J.-B. Yi, Y. Yang, K.-W. Kho, H.-R. Tan, Z.-X. Shen, J. Ding, X.-W. Sun, M. C. Olivo, and Y.-P. Feng, “Single-crystalline mfe2o4 nanotubes/nanorings synthesized by thermal transformation process for biological applications,” *ACS Nano*, vol. 3, p. 2798–2808, Aug. 2009.
- [91] X.-L. Liu, Y. Yang, J.-P. Wu, Y.-F. Zhang, H.-M. Fan, and J. Ding, “Novel magnetic vortex nanorings/nanodiscs: Synthesis and theranostic applications*,” *Chinese Physics B*, vol. 24, p. 127505, oct 2015.
- [92] C. J. Serna, M. Ocana, and J. E. Iglesias, “Optical properties of α - fe_2o_3 microcrystals in the infrared,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 20, p. 473–484, Jan. 1987.
- [93] Disponível em: <<https://pybaselines.readthedocs.io/en/latest/>> Acesso em 26 Jun. 2024.