



Universidade de Brasília

Faculdade UnB Planaltina

Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais

JÉSSICA HELLEN DINIZ FLORENTINO

ESTABELECIMENTO DE CONDIÇÕES DE SÍNTESE EM POLIOL PARA NANO-  
OBJETOS DE FERRITA DE COBALTO E ELABORAÇÃO DE FERROFLUIDO

Planaltina/DF

2020



Universidade de Brasília

Faculdade UnB Planaltina

Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais

JÉSSICA HELLEN DINIZ FLORENTINO

ESTABELECIMENTO DE CONDIÇÕES DE SÍNTESE EM POLIOL PARA NANO-  
OBJETOS DE FERRITA DE COBALTO E ELABORAÇÃO DE FERROFLUIDO

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Ciência de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade de Brasília.

Orientadora: RENATA AQUINO DA SILVA DE SOUZA

Coorientadora: PRISCILLA COPPOLA DE SOUZA RODRIGUES

Planaltina/DF

2020

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

FF633e Florentino, Jéssica Hellen Diniz  
Estabelecimento de condições de síntese em poliol para nano-objetos de ferrita de cobalto e elaboração de ferrofluido / Jéssica Hellen Diniz Florentino; orientador Renata Aquino da Silva de Souza; co-orientador Priscilla Coppola de Souza Rodrigues. -- Brasília, 2020.  
79 p.

Dissertação (Mestrado - Mestrado em Ciência de Materiais)  
-- Universidade de Brasília, 2020.

1. Nanopartículas magnéticas. 2. Síntese poliol. 3. Elaboração de ferrofluidos. 4. Propriedades magnetotérmicas. I. Souza, Renata Aquino da Silva de, orient. II. Rodrigues, Priscilla Coppola de Souza, co-orient. III. Título.

## **AGRADECIMENTOS**

Inicialmente a Deus por ter me colocado neste caminho e por ter me dado forças para superar todos os obstáculos.

A Professora Dra. Renata Aquino, por sua orientação e dedicação e por exercer um papel fundamental neste trabalho sem o qual impossibilitaria a realização do mesmo. Suas discussões e ensinamento foram indispensáveis para alicerçar grande parte do conhecimento adquirido por mim nesses últimos anos.

A minha coorientadora, Prof. Dra. Priscilla Coppola, por todo auxílio prestado durante o desenvolvimento desse trabalho, por sua orientação, incentivo, disponibilidade e apoio que sempre demonstrou. Aqui lhe exprimo a minha gratidão.

Ao professor Dr. Paulo Eduardo de Brito, meu orientador da graduação, pela amizade e por ser o principal incentivador para que eu fizesse esse mestrado.

Aos professores do curso de Ciências de Materiais, Alex Fabiano, Elizabeth Andreoli, Ismael Victor e Franciscarlos Gomes, que compartilharam seus conhecimentos em sala de aula e acompanharam a minha jornada enquanto universitária.

Desejo igualmente agradecer a todos os meus colegas do Mestrado em Ciências de Materiais, especialmente a Ayessa e a Priscila, cujo apoio e amizade estiveram presentes em todos os momentos.

Ao grupo 3 NANO por ter me acolhido tão prontamente no desenvolvimento do meu trabalho, em especial ao Arthur, Tati, Márcio, Rafael, Bárbara, Thiago, Déborah, Guilherme e Rachel pela ajuda e carinho que tiveram comigo nesses dois anos. Vocês sabem que tem o dedinho de cada um nesta dissertação.

Ao Victor por toda a ajuda me proporcionada na parte experimental.

Aos membros da banca examinadora, Roberta Brayner, Guilherme Gomide e Franciscarlos Gomes da Silva que tão gentilmente aceitaram participar e colaborar com esta dissertação.

Ao meu noivo, Alessandro, por ter caminhado ao meu lado, pela sua paciência, compreensão e por toda ajuda prestada durante a elaboração da presente dissertação, especialmente por apresentar sempre um sorriso, sempre que me acompanhava em prol da realização deste estudo. Amo você!

A minha mãe, Maria, e ao meu pai, Valdecir, deixo um agradecimento especial, por todas as lições de amor, amizade, companheirismo, caridade, abnegação, dedicação e compreensão que vocês me dão a cada novo dia. Sinto-me orgulhosa e privilegiada por ter pais tão especiais. Obrigada por me incentivarem e me apoiarem ao longo da minha vida e formação acadêmica.

A CAPES pela bolsa de estudos.

## RESUMO

As nanopartículas magnéticas (NPM's) têm sido objeto de intensa pesquisa atualmente, devido suas diferentes propriedades físico-químicas e sua potencialidade de aplicações práticas. No entanto, algumas propriedades das nanopartículas se encontram diretamente relacionadas aos procedimentos de síntese adotados, como por exemplo, a distribuição catiônica, o tamanho, a polidispersão, dentre outros. Diante disso, o presente estudo teve como objetivo buscar uma nova rota de síntese que viabilizasse a produção de nanopartículas magnéticas morfologicamente homogêneas, quimicamente estáveis e com baixa dispersão de tamanhos. Por meio da rota de polioliol, cloretos de cobalto (II) e ferro (III) foram utilizados como precursores em uma mistura dos solventes Dietilenoglicol (DEG) e Trietanolamina (TEA), em diferentes proporções (1:0/ 1:1), buscando a formação de ferritas de cobalto. Além da proporção dos polióis, a influência do tempo de reação sobre as propriedades das partículas obtidas também foi investigado. A síntese realizada buscou a formação de nanopartículas magnéticas de núcleo único, e adicionamos o TEA com o objetivo de formar nanopartículas multinúcleos. As nanopartículas foram separadas, secas e submetidas a tratamento com nitrato férrico visando à elaboração de ferrofluido. As amostras obtidas foram submetidas a diferentes técnicas de caracterização, a fim de investigar a composição química, estrutural e magnetométrica do produto final da síntese. Os resultados comprovaram que somente a síntese com DEG e TEA na proporção de 1:0 produziram nanopartículas magnéticas, resultando em nanopartículas muito pequenas (entre 3 e 5 nm), aproximadamente monodispersas e com boa cristalinidade. A alteração do tempo reacional levou a uma ínfima variação do diâmetro médio das NPM's obtidas. As propriedades magnetométricas das NPM's foram investigadas, avaliando desde características intrínsecas das partículas como diâmetro, magnetização de saturação e polidispersão, até a eficiência de aquecimento NPM's obtidas. O resultado obtido foi satisfatório, considerando o pequeno tamanho das NPM's.

**Palavras chaves:** Nanopartículas magnéticas, polioliol, ferrofluidos, nanoflores, efeito magneto-térmico.

## ABSTRACT

Magnetic nanoparticles (MNPs) have been the subject of intense research for several years, due to their striking different physicochemical properties and their potential for practical applications. However, some of these properties such as, cationic distribution, size, polydispersity, and magnetic properties can be strongly changed depending on the adopted synthesis procedures. Therefore, in the present study we want to investigate a new synthesis route that would allow the production of morphologically homogeneous magnetic nanoparticles, chemically stable and with very low size dispersion. Through the polyol route, cobalt (II) and iron (III) chlorides were used as precursors in a mixture of the solvents Diethylene glycol (DEG) and Triethanolamine (TEA) in different proportions (1:0 and 1:1), seeking the formation of cobalt ferrites. In addition to the proportion of polyols, the influence of the reaction time on the properties of the obtained particles was also investigated. The performed synthesis pursued the formation of monocoresh magnetic nanoparticles, and we added TEA aiming to form multicore nano-objects. The nanoparticles were separated, dried and submitted to ferric nitrate treatment for the elaboration of ferrofluid. The samples obtained were subjected to different characterization techniques in order to investigate the chemical composition, structural and magnetometric of the final synthesis product. The results show that only 1:0 ratio synthesis yielded magnetic nanoparticles, proving very small nanoparticles, almost monodisperse in size and with good crystallinity. The change in reaction time led to a slight variation in the mean diameter of the MNPs obtained. The magnetothermal properties of NPM's were investigated, evaluating from the intrinsic characteristics of the particles such as diameter, saturation magnetization and polydispersion, to the obtained NPM heating efficiency. The result was satisfactory, considering the small size of the NPM's.

**Keywords:** magnetic nanoparticles, polyol, ferrofluids, nanoflowers, magneto-thermal effect

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Imagens de diferentes nanoestruturas por microscopia eletrônica: a) nanopartículas esféricas; b) <i>nanoflowers</i> <sup>6</sup> ; c) nanotubos <sup>6</sup> ; d) nanocubos <sup>6</sup> .....	12
Figura 2 - Fluxograma das estratégias adotadas, visando atingir o objetivo geral do trabalho.....	14
Figura 3 - Esboço de ferrofluidos: a) surfactado <sup>14</sup> ; b) iônico <sup>14</sup> .....	16
Figura 4 - Representação dos modelos <i>top down</i> e <i>bottom up</i> . ....	17
Figura 5 – Estrutura de uma partícula do tipo core-shell. ....	18
Figura 6 - Representação esquemática do empacotamento atômico dos sítios tetraédricos A , e octaédricos B presentes na célula unitária contendo metal divalentes <sup>1</sup> .....	21
Figura 7 - Representação dos arranjos dos dipolos magnéticos para o diamagnetismo e paramagnetismo <sup>1</sup> .....	22
Figura 8 - Representação dos arranjos dos dipolos em sistemas ferromagnético, antiferromagnético e ferrimagnético <sup>1</sup> .....	23
Figura 9 – Comparação entre as estruturas monodomínios e multidomínios <sup>22</sup> .....	24
Figura 10 - O gráfico mostra o comportamento de materiais ferromagnéticos, superparamagnéticos e paramagnéticos sob a ação de um campo magnético aplicado. O momento magnético fundamental é magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ) que tem magnitude $9,27 \times 10^{-24}$ J/T <sup>23</sup> .....	25
Figura 11 – Esquema de uma nanopartícula multinúcleo em formato de flor. ....	26
Figura 12 – Etapas a elaboração do ferrofluido.....	28
Figura 13 - Principais vantagens do processo poliol <sup>1</sup> (Tradução livre do inglês ).....	29
Figura 14 – Representação das estruturas moleculares de NMDEA (a) e TEA (b) .....	31
Figura 15 – Modelo esquemático do aparato experimental utilizado nas sínteses .....	33
Figura 16 – A solução de cloretos antes (a) e após (b) a mistura da solução básica .....	36
Figura 17 – Amostra de ferrofluido após a etapa de peptização .....	37

Figura 18 – Espectrofotômetro utilizado para as análises de AAS. ....	41
Figura 19- As amostras com coloração visível são a diluição prévia de cada amostra, com concentração mais elevada. As soluções incolores são as amostras injetadas no equipamento. ....	42
Figura 20 – Exemplo de curva de calibração obtida pela análise de AAS. A linha sólida representa o ajuste linear dos pontos, juntamente com a equação da reta do tipo $y=ax+b$ , onde $a$ é a sensibilidade da calibração, e $r^2$ o coeficiente de correlação da amostra. ....	42
Figura 21 – Regiões do espectro eletromagnético e suas relações com a frequência e a energia <sup>45</sup> . ....	43
Figura 22 – Espectrofotômetro utilizado para as análises de FTIR. À direita temos a foto da prensa hidráulica utilizada para preparar as pastilhas. ....	44
Figura 23 - Esquema de difração em um cristal <sup>48</sup> .....	45
Figura 24 – Gráfico campo aplicado em função da frequência. A faixa colorida apresenta a região cujos valores de $H$ e $f$ são biologicamente saudáveis <sup>53</sup> (Tradução livre do inglês). ....	53
Figura 25 - Resultado de FT-IR para a amostra NPCo5. As demais amostras apresentam espectro semelhante. ....	57
Figura 26 - Difratomogramas de nanopartículas de Ferritas de Cobalto. Os espectros foram obtidos após a etapa de síntese. Os picos de difração indexados são característicos da estrutura cúbica espinélio .....	58
Figura 27 – Difrátograma obtido para a amostra FFCo4. ....	60
Figura 28 - Imagem micrográfica obtida por meio da técnica de Microscopia TEM, representando a amostra NPCo5.....	61
Figura 29 - Histograma de distribuição de tamanhos para as partículas da amostra NPCo5.....	61
Figura 30 - Imagem típica em alta resolução de uma única nanopartícula para a amostra NPCo5, em escala de 2 nm, onde é possível notar a forma aproximadamente esférica e a cristalinidade da partícula.....	62

Figura 31 - Curva de magnetização para amostra de fluido magnético FFCo <sub>4</sub> , à temperatura ambiente, linear e logarítmica. A linha sólida em vermelho mostra o melhor ajuste para o modelo Langevin. ....	63
Figura 32 - Curva de magnetização para amostra de fluido magnético NPCo <sub>4</sub> , à temperatura ambiente, linear e logarítmica. A linha sólida em vermelho mostra o melhor ajuste para o modelo Langevin .....	64
Figura 33 - Curvas de aquecimento das amostras NPCo <sub>4</sub> (a) e FFCo <sub>4</sub> (b). O valor de $\alpha$ corresponde a inclinação $\Delta T \Delta t$ .....	66
Figura 34 – Ensaio de hipertermia da amostra FFCo <sub>4</sub> , sob diferentes valores de frequência. ....	67
Figura 35 - Resultados experimentais das medidas de SAR em função da frequência, para campo fixo de 340 Oe.....	68

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Volumes molares da maguemita e da ferrita de cobalto.....	20
Tabela 2 - Comparação entre as constantes físicas de diferentes polióis, água e etanol <sup>35</sup> . .....	30
Tabela 3 – Quadro comparativo entre as características físico-químicas do NMDEA e do TEA.....	32
Tabela 4 – Reagentes utilizados no processo de síntese, suas fórmulas químicas, marcas e o teor de pureza presente em seus rótulos .....	32
Tabela 5 – Resumo dos parâmetros variáveis do sistema e o nome das respectivas amostras.....	36
Tabela 6 – Resultados obtidos pelas dosagens de AAS para as amostra sintetizadas. .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Tabela 7 – Frações volumétricas das amostras NPCo4 e FFCo4. ....	57
Tabela 8 – Diâmetros médio obtidos para as amostras sintetizadas e seus respectivos valores de parâmetro de rede.....	59
Tabela 9 - A tabela apresenta os valores de diâmetro médio obtido pela fórmula de Scherrer pela difração de raios X ( $d_{rx}$ ); diâmetro médio e polidispersão, ambos obtidos pelo ajuste com o formalismo de Langevin ( $d_0^{mag}$ e $\sigma^{mag}$ , respectivamente); magnetização de saturação a temperatura ambiente ( $m_s$ ) e a fração volumétrica de cada amostra.....	65
Tabela 10 – Valores de SAR obtidos nos ensaios, tais como o valor de $\Phi$ calculados em função da massa .....	67

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIACOES

AAS	Espectroscopia de Absorção Atômica
DEG	Dietilenoglicol
$d_{hkl}$	Distâncias interplanares de rede
DRX	Difracção de Raios-X
$d_{rx}$	Diâmetro de Raios-X
$d_0$	Diâmetro de MET
EDL-MF	Fluidos magnéticos de dupla camada elétrica
EDL	Lâmpada de descarga sem eletrodos
EG	Etilenoglicol
EPR	Efeito de Permeabilidade e Retenção Aprimoradas
FT-IR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
FFT	Transformada de Fourier
FM	Fluídos Magnético
$H_{AC}$	Campo magnético alternado
ICDD	International Centre for Diffraction Data
LCO	Lâmpada de catodo oco
NF	Nanoflores
NMDEA	N-metildietanolamina
NPM	Nanoprculas magnéticas
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFH	Hipertermia Fluido Magnética
$m_s$	Magnetização de Saturação
SAR	Taxa Específica de Absorção
SPIO	Óxidos de Ferro Superparamagnéticos
SQUID	<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>
TEA	Trietanolamina

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	11
1.1 FLUIDOS MAGNÉTICOS .....	14
1.2 CONTEXTO HISTÓRICO .....	16
1.3 MODELO NÚCLEO-SUPERFÍCIE (CORE/SHELL) DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA .....	18
1.4 ESTRUTURA CRISTALINA .....	20
1.5 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS.....	21
1.5.1 ESTADO SUPERPARAMAGNÉTICO .....	23
1.6 NANOFLORES .....	25
<b>2. ELABORAÇÃO DE UM FERROFLUIDO</b> .....	27
2.1 SINTESE E OBTENÇÃO .....	28
2.1.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	32
2.1.2 INVESTIGAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE .....	34
2.2 TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE .....	36
2.3 PEPTIZAÇÃO .....	37
<b>3. CARACTERIZAÇÃO</b> .....	38
3.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	38
3.1.1 DICROMATOMETRIA.....	38
3.1.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA .....	40
3.1.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER.....	43
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAS.....	45
3.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	45
3.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO .....	46
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MAGNETOMÉTRICAS .....	48
3.3.1 MAGNETO HIPERTERMIA.....	48
3.3.1.2 PRINCIPAIS PROPRIEDADES DAS NANOPARTÍCULAS PARA O USO EM TERAPIA POR HIPERTERMIA .....	48
3.3.2 SQUID.....	53

<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	55
4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS NANOPARTÍCULAS OBTIDAS .....	55
4.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DAS AMOSTRAS..	58
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E MAGNETOTÉRMICAS.....	63
<b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS</b> .....	68
<b>6. REFERÊNCIAS</b> .....	70

## 1. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é hoje uma das tecnologias científicas mais avançadas. O seu desenvolvimento tem sido apontado por diversos autores como protagonista de uma nova revolução industrial. Trata-se de uma tecnologia onde a matéria é manipulada à escala nanométrica, a fim de produzir novos materiais com finalidades específicas. Isso permite, portanto, explorar novas propriedades físicas, químicas e biológicas de sistemas com tamanho intermediário entre átomos e moléculas<sup>2-3</sup>. A importância de se trabalhar com sistemas nessa escala de tamanho se dá pelo fato dessas dimensões serem comparáveis a parâmetros físicos importantes, como o comprimento de onda de De Broglie, o que acaba tornando os efeitos quânticos mais acentuados do que o observado em materiais macroscópicos<sup>4</sup>.

Dentro desse cenário, entre os nanomateriais que tem recebido grande destaque nos últimos anos, devido suas diferentes propriedades físico-químicas, estão as nanopartículas magnéticas. As nanopartículas magnéticas (NPM's) são sistemas formados por grãos de tamanhos entre 1 e 100 nm que podem ser manipulados por campo externo, e cujas propriedades são de grande interesse para aplicações como vetorização de drogas, diagnóstico e tratamento de doenças, dispositivos de armazenamento de dados, dentre outras aplicações. Neste contexto, os óxidos de ferro ganham muito destaque, especialmente, as ferritas, cuja fórmula química é  $MFe_2O_4$ , onde um metal M, como por exemplo,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e Mn, se encontra ligado diretamente a um óxido de ferro<sup>5-6</sup>.

Com relação às propriedades magnéticas, sabe-se que diversos parâmetros como pH, temperatura, natureza e concentração de reagentes e a força iônica do meio interferem diretamente no produto final das NPM's.<sup>4</sup> Além disso, outra característica importante que também afeta as propriedades de um nanomaterial é a forma das partículas. As nanoestruturas podem ser produzidas na forma de nanopartículas de um material específico ou ainda na forma de arranjos mono-, bi- ou tridimensionais, como, por exemplo, os nanotubos, nanofios, nanobastões, nanoflores, dentre outros (Figura 1)<sup>2</sup>.

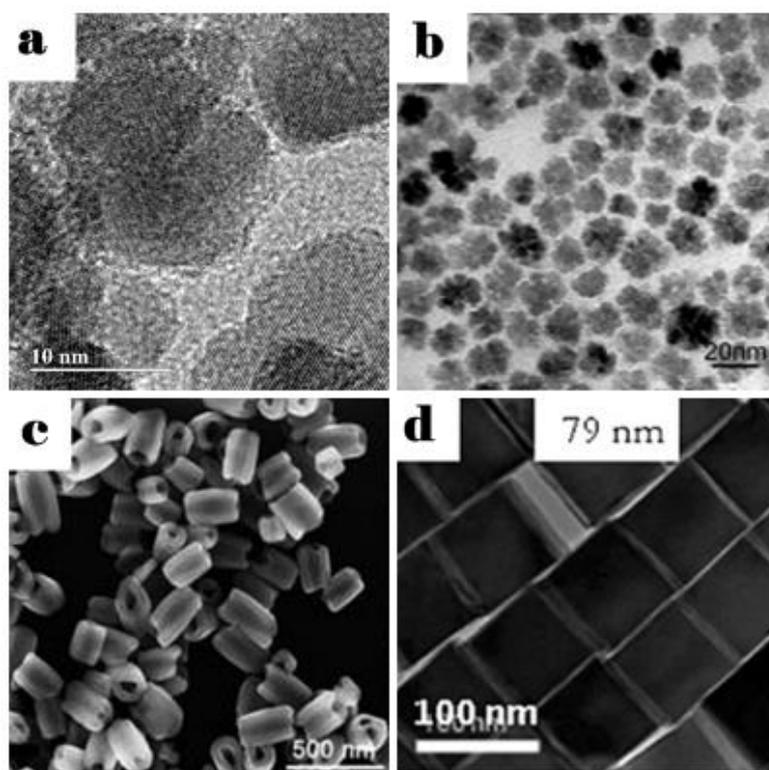


Figura 1 - Imagens de diferentes nanoestruturas por microscopia eletrônica: a) nanopartículas esféricas; b) *nanoflowers*<sup>7</sup>; c) nanotubos<sup>7</sup>; d) nanocubos<sup>7</sup>.

De maneira evidente, as propriedades únicas de uma nanopartícula dependem de sua forma e tamanho, que por sua vez dependem do processo de síntese adotado. Um dos grandes desafios dessa área é necessariamente produzir nanomateriais estáveis do ponto de vista termodinâmico<sup>8</sup>. Assim, a busca por novas rotas com vantagens sobre as rotas tradicionais tem se tornado objeto de estudo de vários pesquisadores, que visam dentre outros motivos, baratear custos e aumentar a estabilidade e pureza do material sintetizado. Além disso, a manipulação das condições de síntese permite o controle e adaptação das propriedades dos materiais a aplicações específicas.

Com base nisso, a presente pesquisa pretende trabalhar a síntese de uma classe recém-desenvolvida de nanopartículas: as nanoflores. Produto de pesquisas recentes, as nanoflores são nanopartículas cuja forma se assemelha a flores. Esse grupo tem chamado bastante atenção dos pesquisadores devido ao seu método simples de preparação e a sua alta estabilidade<sup>9</sup>.

Essas nanoestruturas se caracterizam por apresentarem vários núcleos magnéticos agrupados e, conseqüentemente, interações magnéticas de longo alcance entre seus núcleos, o que distorce significativamente o comportamento observado de magnetização do conjunto<sup>9</sup>. Dentre as principais aplicações dessas nanopartículas podemos citar o tratamento de doenças cardiovasculares, tratamento de doenças bacterianas, fabricação de sensores e biossensores e tratamento de câncer por hipertermia<sup>10</sup>.

Estudos demonstram que pólios de cadeia curta, como dietilenoglicol (DEG) e etilenoglicol (EG), desempenham um importante papel como solventes no processo de síntese das nanoflores, uma vez que permitem o agrupamento de seus núcleos. Além disso, compreender o grau de fusão dos núcleos é um parâmetro chave para compreender o comportamento do coloide, tais como suas propriedades.

Posto isso, o objetivo geral desse trabalho é propor uma rota de síntese, visando tanto a obtenção de nanopartículas esféricas quanto nanopartículas em formato de flor, utilizando o poliol como solvente e modificando diversos parâmetros de síntese a fim de observar a relação destes com a formação e estabilidade das estruturas obtidas. Objetivando melhorar a estabilidade dos produtos obtidos pela síntese, foram adicionadas as etapas de tratamento com nitrato férrico e peptização em algumas amostras, que por sua vez, resultam numa camada de maguemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) na superfície da partícula e proporcionam a elaboração de fluidos magnéticos. As nanopartículas sintetizadas tiveram suas propriedades químicas, estruturais e morfológicas caracterizadas por diversas técnicas, e posteriormente as propriedades magnéticas e magnetotérmicas do líquido magnético foram investigadas e comparadas com o resultado da mesma amostra sem o tratamento da superfície.

A estrutura da presente dissertação se encontra organizada em 4 seções onde a primeira apresenta inicialmente uma revisão bibliográfica e um estudo preliminar no que diz respeito às nanoestruturas aqui estudadas. Na segunda seção, por sua vez, são apresentadas as etapas do processo de síntese selecionada para elaborar as nanopartículas e os fluidos magnéticos que serão investigados. A terceira seção traz informações a cerca das técnicas de caracterização, nas quais serão submetidas às amostras sintetizadas, e por fim, os resultados obtidos serão discutidos na quarta seção.

A figura 2 traz um esquema geral do ordenamento desse trabalho, abordando as etapas de síntese, os parâmetros variáveis na etapa de obtenção das nanopartículas, e as técnicas de caracterização empregadas para a investigação das características das nanoestruturas obtidas.

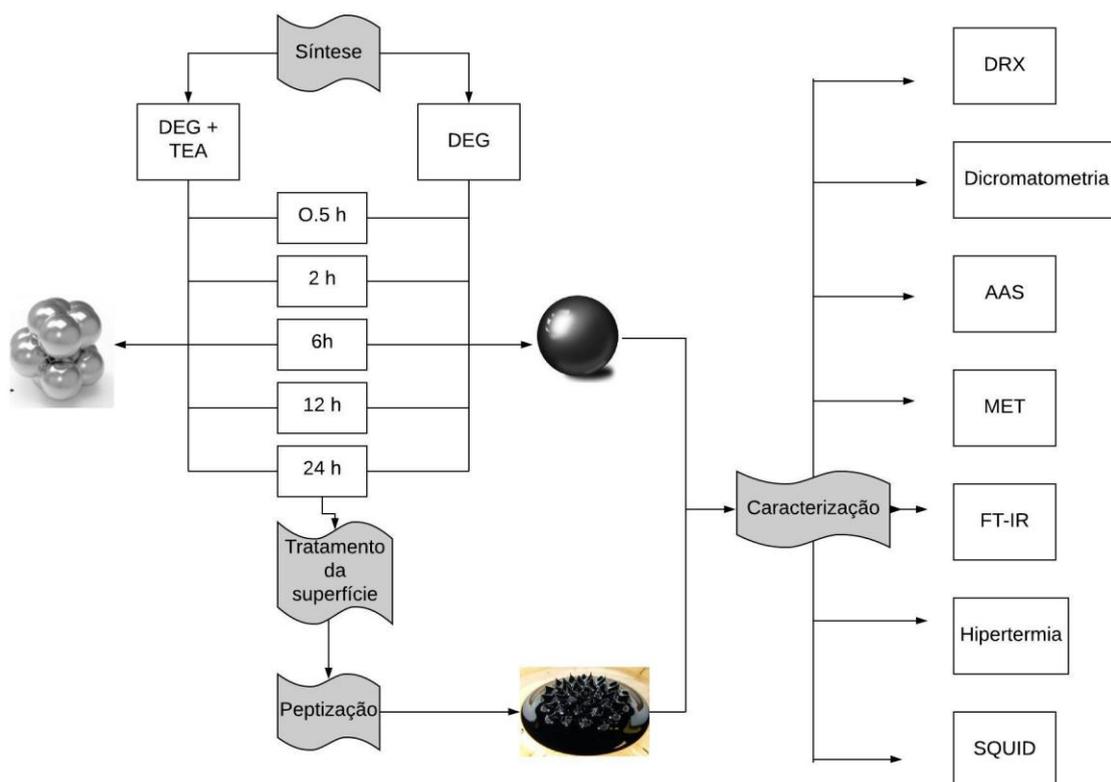


Figura 2 - Fluxograma das estratégias adotadas, visando atingir o objetivo geral do trabalho.

## 1.1 FLUIDOS MAGNÉTICOS

A área de Magnetismo tem se mostrado um dos campos mais férteis da Física da Matéria Condensada e de grande interesse desde seu descobrimento. Nesse cenário, a integração entre as propriedades magnéticas com o enfoque atômico/molecular desempenha um importante papel no desenvolvimento de sistemas e processos inovadores.

As nanoestruturas magnéticas podem ser produzidas simplesmente na forma de nanopartículas de um material magnético específico, aglomerados de nanopartículas (clusters), dispersões em matrizes não magnéticas (nanocompósitos), entre outras <sup>2</sup>. As

nanopartículas magnéticas, por sua vez, são partículas com um momento de dipolo magnético associado e têm sido amplamente exploradas, devido suas propriedades únicas.

Uma aplicação interessante das NPM's ocorre nos chamados ferrofluidos. Os ferrofluidos ou fluidos magnéticos (FM's) são dispersões ultraestáveis de nanoestruturas magnéticas em um líquido carreador específico, que pode ser a água ou outro material a escolha<sup>11</sup>. Essa classe de materiais tem sido extensivamente explorada, uma vez que une as propriedades físicas das partículas as características dos fluidos, como o escoamento e a incompressibilidade<sup>12</sup>, permitindo, assim, que estes possam ser confinados, deslocados, deformados e controlados por aplicação de um campo magnético externo<sup>11</sup>.

Devido as suas propriedades líquidas e sensibilidade a um campo magnético aplicado, estes materiais possuem diversas aplicações, como por exemplo, carreadores de fármacos e drogas anticâncer para uma região alvo do corpo, tal como um tumor<sup>13</sup>, impressoras que utilizam tintas magnéticas<sup>14</sup>, freios e amortecedores<sup>15</sup>, etc.

A síntese de nanocolóides estáveis foi um empecilho durante muito tempo. Isto porque a estabilidade coloidal depende de dois fatores: a dimensão das partículas e a repulsão entre elas<sup>13</sup>. Em relação ao tamanho das partículas sólidas, estas deverão ser suficientemente pequenas para evitar a precipitação, e resistirem à atração gravitacional que tende a tornar visíveis as duas fases da mistura heterogênea. No caso de ferritas dispersas em meio aquoso, o valor do diâmetro máximo para vencer essa atração gravitacional pela agitação térmica é em torno de 10 nm<sup>16</sup>.

Por outro lado, para evitar a atração entre as partículas, proporcionadas pelas forças eletrostáticas, eletromagnéticas e/ou forças de Van der Waals, as partículas magnéticas precisam ser revestidas com um invólucro de material apropriado, podendo, assim, ser dividido em dois grandes grupos: os ferrofluidos surfactados e os ferrofluidos iônicos<sup>15</sup>. Os ferrofluidos surfactados são aqueles que sofrem estabilização estérica (Figura 3a), ou seja, a partícula encontra-se envolvida por uma camada de moléculas surfactantes, fazendo com que a repulsão estérica evite a separação de fases<sup>17</sup>. Já os ferrofluidos iônicos (Figura 3b) são aqueles que sofrem estabilização eletrostática, ou

seja, a superfície das nanopartículas possuem cargas que vão interagir com elas mesmas ou com as cargas do meio, podendo assim, serem atraídas ou repelidas<sup>16</sup>.

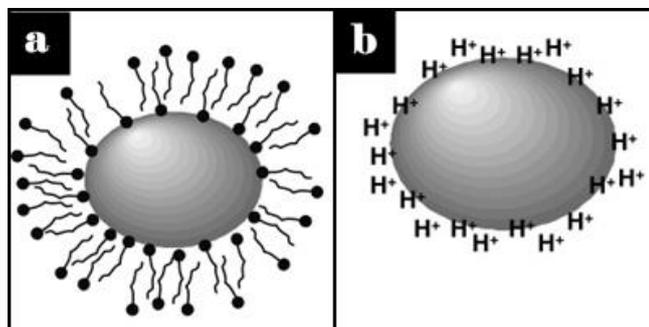


Figura 3 - Esboço de ferrofluidos: a) surfactado<sup>15</sup>; b) iônico<sup>15</sup>.

## 1.2 CONTEXTO HISTÓRICO

Algumas nanopartículas magnéticas podem ser encontradas na natureza, como é o caso do magnetossomas, organelas intracelulares constituídos por cristais férricos, como a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), cuja principal função é a orientação de organismos no campo magnético da Terra<sup>2</sup>. Por outro lado, fluidos homogêneos com propriedades magnéticas não são encontrados na natureza, isso porque as propriedades magnéticas sempre estiveram relacionadas a certos materiais, como por exemplo o ferro no estado sólido.

Apesar de parecer recente, a tentativa de se obter líquidos magnéticos vem desde o século XVIII. A primeira se deu em meados de 1779, quando Wilson propôs a moagem de blocos de ferro, visando à produção de pós e dispersão destes em meios líquidos. No entanto, este procedimento não proporcionava um sistema estável, devido a grande dimensão dos grãos (estabilidade coloidal) e a oxidação do ferro (estabilidade química)<sup>5</sup>.

Em 1930, Bitter e Elmore utilizaram o mesmo método de moagem para preparar um ferrofluido a base de partículas de magnetita. Entretanto, os grãos ainda se encontravam muito grande para permitir que o sistema fosse estável com o tempo.

Somente em 1960, em virtude do aumento da tecnologia dos processos de obtenção das partículas de tamanhos nanométricos e a utilização de novos

procedimentos de peptização, que Rosensweig, pesquisador da NASA, desenvolveu os fluidos magnéticos<sup>18</sup>. Esses FM's foram desenvolvidos pelo método conhecido como *top down* (Figura 4) e tinham o objetivo de possibilitar o transporte de combustíveis na ausência de gravidade. Como sabemos, o deslocamento dos fluidos é comprometido com a ausência de gravidade, e com a sensibilidade dos FM's a campos magnéticos aplicados tornou-se possível o deslocamento de combustível no espaço.<sup>11</sup>

O método *top down* (de cima para baixo) consiste na obtenção de nanopartículas magnéticas por meio da moagem de um material maciço até as dimensões coloidais desejadas, estabilizando-as com o uso de surfactantes. Geralmente é incluída uma etapa de centrifugação, a fim de conservar somente as menores partículas, eliminando aquelas que podem ocasionar a sedimentação do sistema. Nesse caso, os ferrofluidos são chamados de surfactados em referência à presença de surfactantes adsorvidos na superfície das partículas, introduzindo uma repulsão do tipo estérica para contrabalançar as atrações interpartículas. No entanto, esse método é muito lento, custoso e carece de muito tempo e energia para a obtenção do produto final, além de não produzir FM's estáveis por um longo período.<sup>12-14</sup>

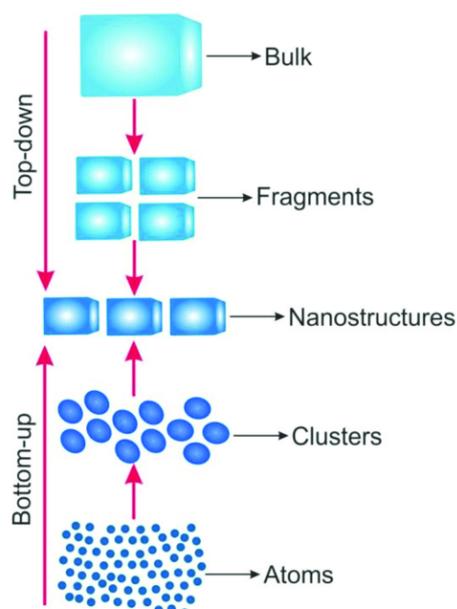


Figura 4 - Representação dos modelos *top down* e *bottom up*.

Em 1980, Massart propôs outro método de síntese de fluidos magnéticos denominado *bottom up* (de baixo para cima). Neste método (Figura 4), a obtenção de nanopartículas ocorre a partir dos íons metálicos em meio aquoso, ou em outro solvente, e os cristais se formam e crescem até atingir o tamanho em nanoescala.<sup>11</sup> O novo método de síntese reduziu significativamente os custos e o tempo de produção, além de possibilitar a obtenção de nanopartículas com tamanhos e polidispersão menores, contribuindo para que se ampliassem os horizontes para as aplicações de FM's em diversas áreas<sup>17</sup>.

### 1.3 MODELO NÚCLEO-SUPERFÍCIE (CORE/SHELL) DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA

O método sintético proposto por Massart e Tourinho<sup>19-20</sup> de estabilização em meio aquoso utiliza a criação de uma densidade de carga ajustável na superfície das nanopartículas, sugerindo uma nova categoria de ferrofluido iônico denominada fluidos magnéticos de dupla camada elétrica (Electric Double Layered Magnetic Fluids, EDL-MF).

Inicialmente a base de partículas de magnetita sintética, esses fluidos tinham um tempo de estabilidade limitado devido à oxidação da magnetita em maguemita ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). A solução para esse problema foi adicionar ao processo de síntese química uma etapa de oxidação controlada em presença de nitrato férrico, resultando assim, em partículas com diferentes composições em seu núcleo (core) e superfície (shell), denominadas *core-shell*<sup>5</sup>. A Figura 5 representa o esquema de uma partícula *core-shell* como as estudadas neste trabalho. O seu núcleo é composto por uma ferrita homogênea do tipo  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  recoberta por uma camada de maguemita.

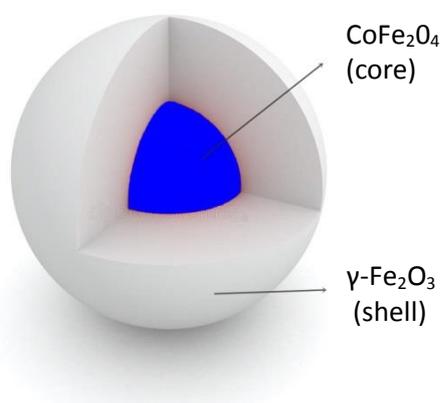


Figura 5 – Estrutura de uma partícula do tipo core-shell.

Algumas propriedades dos fluidos magnéticos dependem da concentração de nanopartículas por unidade de volume. Expressamos essa concentração em função de sua fração volumétrica  $\Phi$ , em que se relaciona o volume das nanopartículas e o volume da dispersão, conforme representado na equação 1.1:

$$\Phi = \frac{V_{nps}}{V_{FF}} \quad (1.1)$$

Após a etapa de síntese vemos a formação de uma ferrita estequiométrica homogênea do tipo  $M^{2+}Fe_2O_4$ , onde  $M^{2+}$  é um metal divalente (Co, Ni, Mn, Zn, Cu,...) e sua fração molar  $\chi_m$  na nanopartícula é dada pela equação 1.2, cujo metal divalente representa um terço do total de átomos metálicos para a ferrita.

$$\chi_m = \frac{[M^{2+}]}{[M^{2+}] + [Fe^{3+}]} = 0,33 \quad (1.2)$$

Entretanto, a etapa de tratamento com nitrato férrico resulta na substituição dos cátions divalentes na superfície dos nanogrãos por íons de  $Fe^{2+}$ , ocasionando assim, uma não homogeneidade radial que conseqüentemente altera o denominador da equação 1.2, proporcionando valores de  $\chi_m$  menores que 0,33.

Diante disso, a concentração de NPM's não pode ser determinada com base no modelo anterior, uma vez que este levaria a um resultado de fração volumétrica errado. Fundamentado no modelo *core-shell*, a fração volumétrica do coloide magnético  $\Phi$  é exprimida como uma soma das frações volumétricas relativas ao núcleo ( $\Phi_c$ ) e à camada superficial ( $\Phi_s$ ), vide equação 1.3:

$$\Phi = \Phi_c + \Phi_s \quad (1.3)$$

onde  $\Phi_c$  e  $\Phi_s$  podem ser expressos em função da concentração molar dos íons metálicos  $[M]$  e  $[Fe]$  e do volume molar do núcleo ( $V_c$ ) e da superfície da partícula ( $V_m$ ), cujos valores se encontram na Tabela 1.

$$\Phi_c = [M^{2+}]V_c \quad (1.4)$$

$$\Phi_s = \frac{[Fe^{3+}] - 2[M^{2+}]V_m}{2} \quad (1.5)$$

Por meio do modelo ainda é possível determinar a espessura da camada de ferro, dado por:

$$e = \frac{d_{RX}}{2} \left\{ 1 - \left[ \left( \frac{1}{\Phi_c/\Phi} - 1 \right) \frac{n_c}{n_s} + 1 \right]^{-\frac{1}{3}} \right\} \quad (1.6)$$

onde  $d_{RX}$  é o diâmetro médio cristalino das partículas obtido por meio do difratograma de raios X e  $n_c$  e  $n_s$  são, respectivamente, os números de íons por malha no núcleo ( $n_c=24$ ) e na superfície ( $n_s=21,3$ ).

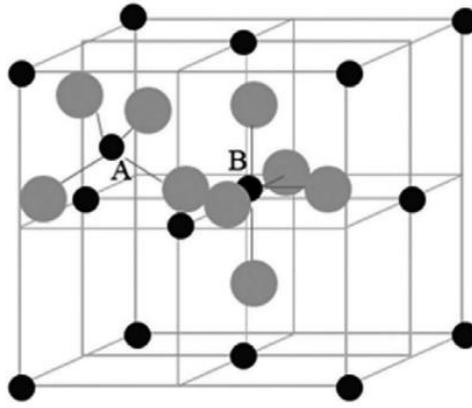
**Tabela 1** - Volumes molares da maguemita e da ferrita de cobalto

<b>Material</b>	<b>Volume Molar (L/mol)</b>
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	0,044
<b>γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,032

#### 1.4 ESTRUTURA CRISTALINA

As nanopartículas magnéticas estudadas nesse trabalho são do tipo ferrita e apresentam estrutura cristalográfica do tipo espinélio, em referência ao composto encontrado na natureza como mineral ( $MgAl_2O_4$ ). De maneira geral, para que os produtos químicos sejam denominados ferritas é necessário haver ferro (III) em sua fórmula química. Dessa forma, as ferritas apresentam fórmula química geral  $MFe_2O_4$ , onde M é um metal bivalente geralmente do período do ferro (por exemplo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Mn)<sup>21</sup>.

As ferritas estudadas no presente trabalho são compostas por cobalto ( $CoFe_2O_4$ ). Sua estrutura é organizada pelo empacotamento de 32 átomos de oxigênio ligados ao ferro e ao metal divalente, tendo a forma cúbica de face centrada. Formam, assim, 64 interstícios de simetria tetraédrica (sítios A) e 32 interstícios de simetria octaédrica (sítios B). Como o preenchimento dos espaços depende da configuração energética determinada pelo campo cristalino, o preenchimento é parcial, sendo ocupados somente 1/8 dos sítios A e 1/2 dos sítios B (Figura 6)<sup>17</sup>.



### Representação cristalográfica:



Figura 6 - Representação esquemática do empacotamento atômico dos sítios tetraédricos A, e octaédricos B presentes na célula unitária contendo metal divalentes<sup>2</sup> e a sua representação cristalográfica.

O espinélio  $MgOAl_2O_3$  possui os íons  $Mg^{2+}$  distribuídos nos sítios A e os íons  $Al^{3+}$  distribuídos nos sítios B. Em teoria, as ferritas deveriam possuir a mesma distribuição, são as chamadas estruturas normais ou diretas. No entanto, nem sempre isso ocorre. Em alguns casos as ferritas possuem a estrutura inversa, com os íons de metal divalente ocupando os sítios octaédricos e íons de metal trivalente igualmente distribuídos entre os dois tipos de sítios. Esse é o caso das ferritas de cobalto, cuja estrutura é a espinélio inversa<sup>12</sup>.

## 1.5 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

As ferritas são compostos iônicos e os seus íons magnéticos são os responsáveis pelas suas propriedades magnéticas. Essa característica é o grande diferencial dos FM's em relação a outras nanoestruturas.

A resposta dos materiais à ação de um campo magnético externo depende de sua estrutura atômica. Em outras palavras o momento magnético de um átomo é determinado por seus elétrons desemparelhados, uma vez que em um orbital completo os elétrons se encontram emparelhados de dois em dois, com spins opostos e consequentemente, momentos magnéticos resultantes nulos. Isso porque para um átomo que possui camadas e subcamadas totalmente preenchidas existe um cancelamento mútuo dos momentos (orbital e spin). Por conseguinte, esses materiais não são capazes

de serem magnetizados permanentemente, sendo denominados diamagnéticos (Figura 7). Somente quando submetidos a um campo externo que é possível observar a formação de dipolo nesses materiais, o que ocasiona uma variação temporária do movimento orbital <sup>22</sup>.

Além dos materiais diamagnéticos, temos também os materiais paramagnéticos (Figura 7), cujas camadas eletrônicas se encontram parcialmente preenchidas por átomos. Esses materiais possuem momentos de dipolos, no entanto, estes somente se alinham na presença de um campo externo. Assim como os materiais diamagnéticos, os materiais paramagnéticos são considerados não magnéticos, uma vez que apenas apresentam magnetização sob a ação de um campo externo.

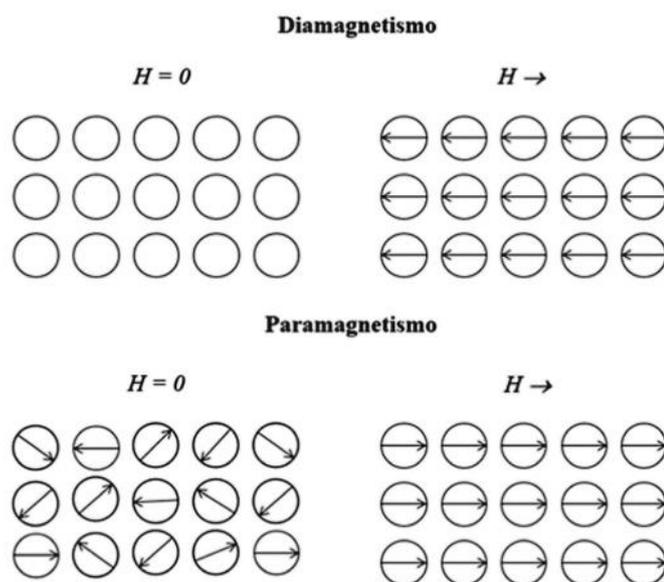


Figura 7 - Representação dos arranjos dos dipolos magnéticos para o diamagnetismo e paramagnetismo<sup>2</sup>.

No caso das ferritas, sempre haverá um oxigênio entre os metais de sítios adjacentes. Dessa forma, as interações ocorrerão por intermédio dos orbitais  $p$  do ânion e nesse caso é denominada interação de super-troca. Essas interações dependem de diversos fatores, como por exemplo, a ocupação de orbitais  $d$  e os ângulos de ligação entre os orbitais. Dessa forma, essas interações podem ser classificadas como antiferromagnético, ferromagnético ou ferrimagnético (Figura 8)<sup>23</sup>.

Na interação antiferromagnética os materiais apresentam um arranjo antiparalelo de spins que se cancelam mutuamente, apresentando ângulo de ligação entre os orbitais de  $180^\circ$ . Nos materiais ferromagnéticos, por sua vez, os orbitais se ligam paralelamente.

A distinção entre os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos está na origem dos momentos magnéticos líquidos, uma vez que o magnetismo dos materiais ferrimagnéticos advém dos momentos de spin de seus íons metálicos desemparelhados dentro da rede cristalina.

No caso das ferritas do tipo espinélio, os íons dos sítios A, assim como os íons dos sítios B, ocupam os nós de duas sub-redes de spins com ordenamento ferromagnético ou antiferromagnético. As interações de super-troca entre estas duas sub-redes favorecem o alinhamento antiparalelo dos spins conduzindo a uma ordem antiferromagnética. Entretanto, devido à diferença entre o número de sítios A e B, assim como a distribuição catiônica, o comportamento global é ferrimagnético<sup>24</sup>.

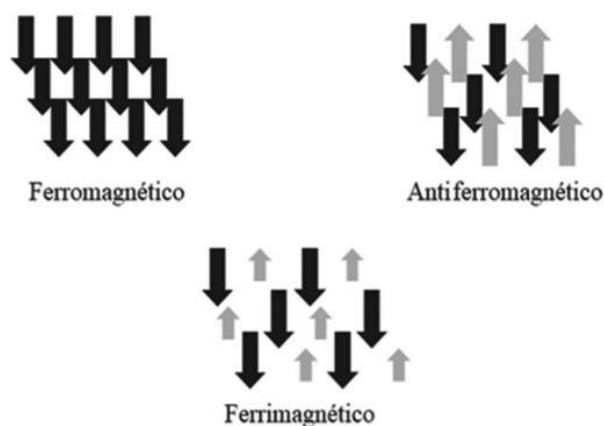


Figura 8 - Representação dos arranjos dos dipolos em sistemas ferromagnético, antiferromagnético e ferrimagnético<sup>2</sup>.

### 1.5.1 ESTADO SUPERPARAMAGNÉTICO

A fim de minimizar a energia desmagnetizante em seu interior, o material magnético se fragmenta em regiões denominadas domínios magnéticos. Entre essas regiões existe uma faixa transicional onde os spins variam gradativamente de uma

região para outra, chamada de parede de domínio. Dessa forma, materiais magnéticos macroscópicos se quebram em multidomínios para minimizar a energia total.

No entanto, as nanopartículas mantidas em suspensão em um fluido magnético possuem tamanhos muito pequenos, de forma que não favorece a fragmentação em multidomínios, tornando-as, assim, monodomínios. Isso ocorre porque a energia necessária para se dividir em domínios magnéticos é maior do que a energia necessária para permanecer como um único domínio magnético. A figura 9 traz um esquema comparativo entre a estrutura e momento magnético atômicos das regiões monodomínios e multidomínios. Dentro de cada domínio, a magnetização assume valores de saturação, mas as direções da magnetização total de cada domínio não são necessariamente paralelas entre si.<sup>4</sup>

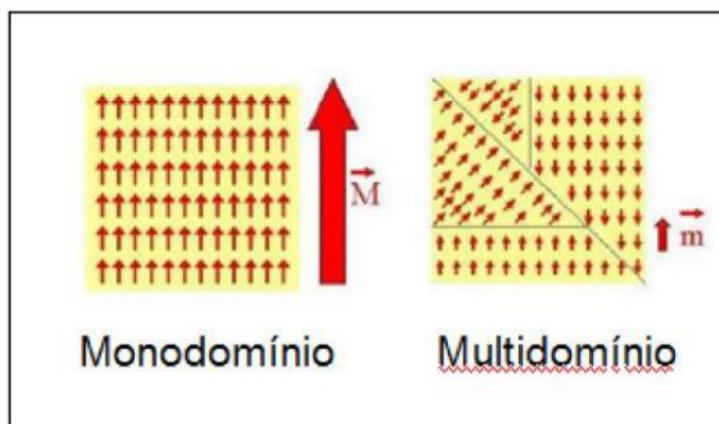


Figura 9 – Comparação entre as estruturas monodomínios e multidomínios<sup>23</sup>.

Atualmente, sabe-se que existe um diâmetro máximo ( $D_c$ ) que caracteriza o ponto de transição entre o monodomínio e o multidomínio magnético. As partículas magnéticas com diâmetro  $D < D_c$  possuem comportamento superparamagnético, motivo pelo qual esses nanomateriais são denominados óxidos de ferro superparamagnéticos (SPIO – *Superparamagnetic Iron Oxides*). O  $D_c$  pode ser calculado levando-se em conta a constante da energia de troca ( $A$ ) e a magnetização de saturação do material ( $m_s$ ), através da equação 1.7. O termo superparamagnético foi introduzido por Bean e Livingston (1959), pelo fato do material apresentar comportamento semelhante aos materiais paramagnéticos, porém apresentando uma

magnetização de saturação duas ordens de grandeza maior, conforme podemos observar na Figura 10<sup>25</sup>.

$$D_c = \frac{2\sqrt{A}}{ms} \quad (1.7)$$

Outra consideração importante é que no estado superparamagnético a nanopartícula apresenta coercividade nula. Ou seja, não oferece resistência à reorientação dos seus momentos magnéticos<sup>26</sup>. O modelo que melhor descreve o comportamento magnético de um FM a base de nanopartículas é o formalismo proposto por Langevin para substâncias paramagnéticas, que será mais bem descrito posteriormente.

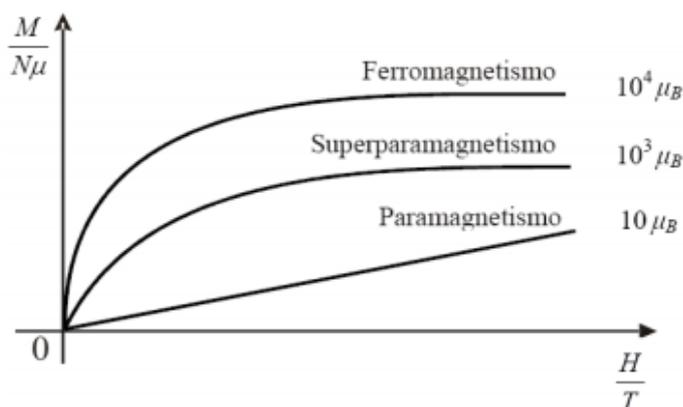


Figura 10 - O gráfico mostra o comportamento de materiais ferromagnéticos, superparamagnéticos e paramagnéticos sob a ação de um campo magnético aplicado. O momento magnético fundamental é o magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ) que tem magnitude  $9,27 \times 10^{-24} \text{ J/T}$ <sup>25</sup>.

## 1.6 NANOFLORES

Recentemente há um interesse crescente em nanopartículas anisométricas com cristalitos relativamente grandes. Apesar de essas nanopartículas serem mais vantajosas em diversas aplicações, como por exemplo, hipertermia, separação celular e direcionamento de fármacos, elas possuem a tendência natural de formar agregados e precipitar<sup>28</sup>. A solução encontrada foi estudar a estrutura peculiar de tais aglomerados nanométricos, denominados “multinúcleos” ou ainda “*nanoclusters*”<sup>29</sup>.

Essa nova classe de materiais parte do princípio da automontagem de

nanopartículas para diminuir sua energia superficial, empilhando blocos de nanopartículas magneticamente cooperativas (figura 11). Como consequência dessa automontagem, as NPMs em estruturas multinúcleos, em alguns casos, podem produzir comportamento magnético microscópico muito diferente das NPM's de núcleo único <sup>30</sup>.

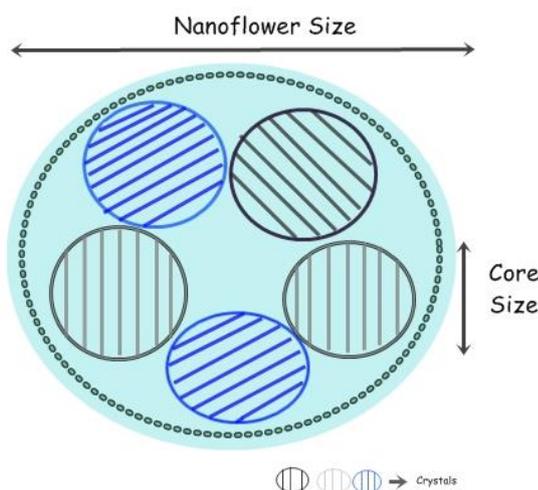


Figura 11 – Esquema de uma nanopartícula multinúcleo em formato de flor.

O núcleo magnético no cluster é modelado com uma esfera magnética de diâmetro  $d$  e seu momento magnético tem magnitude constante, no entanto, seu núcleo apresenta um comportamento superparamagnético. Isto é, apesar de exibirem grande momento magnético, a projeção média em qualquer direção é zero na ausência de um campo aplicado, semelhante ao comportamento paramagnético <sup>31</sup>. É importante relembrar que a ferrita monocristalina dentro da mesma faixa de tamanho exibiria um comportamento ferromagnético. No entanto, as interações magnéticas entre os cristalitos dentro do cluster são perturbadas suficientemente de modo que a transição superparamagnética-ferromagnética é suprimida <sup>32</sup>.

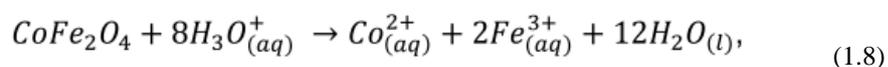
Como apresentam uma morfologia semelhante à flor, essas nanoestruturas são chamadas de nanoflores (NF's). Estudos bibliográficos na área revelam que a geração de propriedades magnéticas coletivas dessas estruturas melhoram criticamente os valores terapêuticos e diagnósticos de nanomateriais biocompatíveis de óxido de ferro. Isso se deve ao fato dessas nanoestruturas apresentarem alta magnetização, alta dispersibilidade da água<sup>32</sup>, alta biocompatibilidade e maiores potenciais de aquecimento e as relaxações

MR<sup>33</sup>.

Estudos recentes mostraram que nanopartículas semelhantes a flores podem ser produzidas pelo método do poliol, quando a síntese é realizada em uma mistura de dietilenoglicol (DEG) e n-metildietanolamina (NMDEA). O papel dos solventes na formação dessas estruturas parece decisivo, uma vez que nanopartículas esféricas isoladas são obtidas quando utilizamos somente DEG ao invés da mistura de polióis (DEG + NMDEA)<sup>34</sup>. Com base nisso, a exploração dessas nanoestruturas parece promissora e motivou o presente estudo, que foi particularmente focado na síntese e caracterização de nanoestruturas magnéticas decorrentes da montagem de grãos de ferrita de cobalto monocristalinos.

## 2. ELABORAÇÃO DE UM FERROFLUIDO

A elaboração dos fluidos magnéticos compreende basicamente três etapas: obtenção de nanopartículas, tratamento de superfície e peptização. Para a obtenção das nanopartículas, foi utilizado o método poliol, uma vez que esse método é bastante promissor para o controle do tamanho e polidispersão das nanopartículas. O tratamento de superfície, como já mencionado, é feito incorporando uma solução de nitrato férrico as nanopartículas. Esse processo introduz um enriquecimento de ferro da camada superficial das nanopartículas, garantindo sua estabilidade diante do ataque ácido, uma vez que sem esse tratamento superficial, as partículas se degradariam naturalmente conforme mostra a equação abaixo:



A última etapa de obtenção do ferrofluido se dá com sucessivas lavagens das partículas com acetona a fim de retirar o excesso de nitrato férrico e diminuir a força iônica das partículas. A figura 12 abaixo mostra esquematicamente o processo de elaboração de um EDL-MF, cujas etapas serão descritas nos tópicos a seguir:

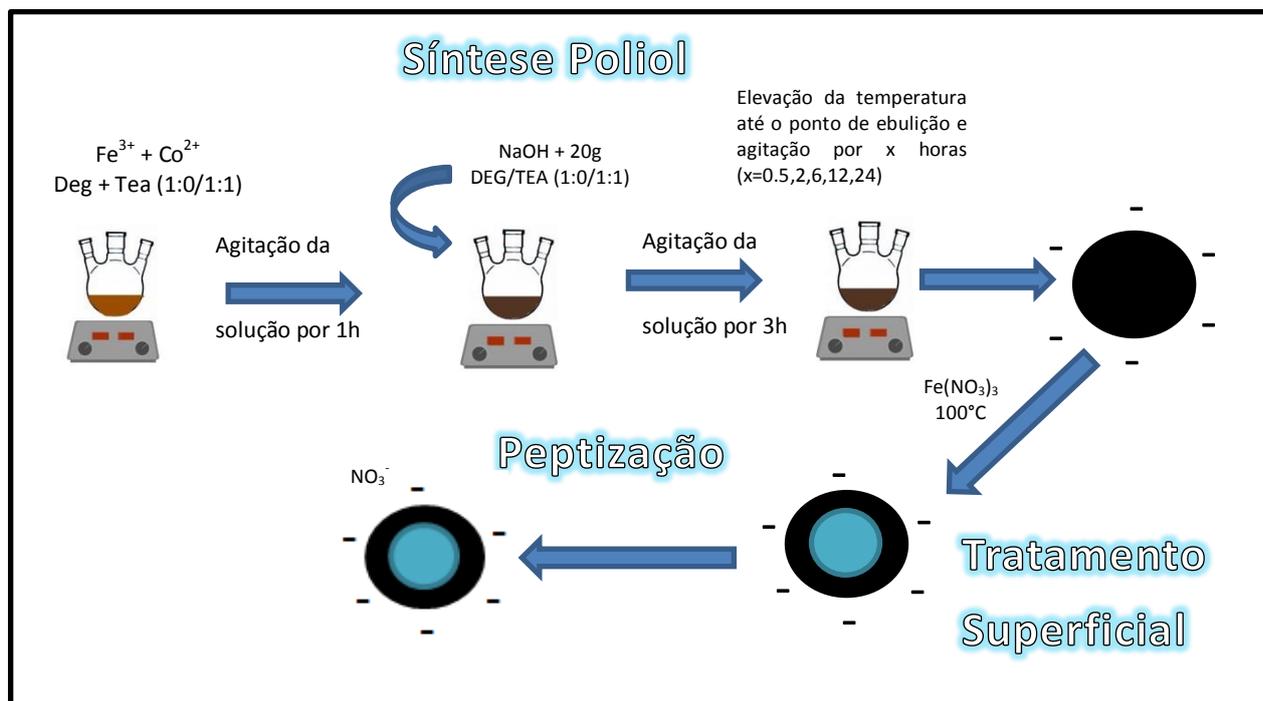


Figura 12 – Etapas a elaboração do ferrofluido.

## 2.1 SÍNTESE E OBTENÇÃO

Nos últimos anos, muitos métodos de síntese química de nanopartículas foram desenvolvidos e dentre os mais utilizados podemos citar: técnicas de coprecipitação, o processo poliol, decomposição organometálica, decomposição térmica no vácuo, dentre outras.

O método de coprecipitação hidrotérmica é bastante recorrente e baseia-se na mistura de soluções aquosas de sais de metais de transição divalentes e trivalentes que são uniformemente misturados em proporções molares de 1: 2 com agitação contínua e vigorosa em meio alcalino<sup>35</sup>. Apesar de se mostrar um método bastante simples, a coprecipitação apresenta muitas limitações com relação ao controle de forma e tamanho das partículas obtidas. Em consequência disso, métodos que utilizam solventes orgânicos e elevadas temperaturas têm se mostrado mais eficientes até o momento, como por exemplo, o método poliol.<sup>36</sup>

No trabalho pioneiro de Fiévet, Lagier e Figlarz, os polióis foram empregados para reduzir íons de metais nobres, como o cobre, e também metais mais



**Tabela 2** - Comparação entre as constantes físicas de diferentes polióis, água e etanol<sup>1</sup>

Name (acronym)	$M_w$ (g mol <sup>-1</sup> )	B.p. (°C)	Viscosity <sup>a</sup> $\eta$ (mP s)	Dipole moment, $\mu^b$ (D)	Dielectric constant, $\epsilon^c$	Empirical solvent polarity, $E_T^{N,d}$
Water	18.01	100	0.89	1.85	80.1	1
Ethanol	46.06	79	1.07	1.69	25.3	0.654
Ethylene glycol (EG)	62.06	197	16.1	2.28	41.4	0.790
1,2-Propanediol <sup>e</sup> (1,2-PD)	76.09	187	40.4	2.27	27.5	0.722
1,2-Butanediol <sup>f</sup> (1,2-BD)	90.12	190	38 (20 °C)	3.35	22.4	0.676
Glycerol (GLY)	92.09	290	934	2.56	46.5	0.812
Diethylene glycol (DEG)	106.12	245	30.2	2.30	31.8	0.713
Triethylene glycol (TEG)	150.17	285	49.0 (20 °C)	5.58	23.7	0.682
Tetraethylene glycol (TTEG)	194.23	328	44.90	5.84	20.4	0.664

Na sua via de reação, o solvente, que no caso do presente trabalho é o dietilenoglicol, atua simultaneamente como agente complexante de precursores de cloreto de ferro e como soluto de alta ventilação, com temperaturas de refluxo geralmente na ordem de 220 ° C. Em outras palavras, o polioli atua no sentido de aumentar a viscosidade do meio reacional, favorecendo o processo de nucleação cristalina em detrimento de seu crescimento, o que leva o sistema a apresentar partículas menores e com uma distribuição de tamanho consideravelmente mais estreita do que sob as mesmas condições sem a presença do polioli.<sup>17</sup>

A redução da energia livre de superfície é um dos principais fatores que influenciam a agregação e formação de superestrutura. Por esse motivo, a escolha de solventes e surfactantes é decisivo em relação à sua polaridade e viscosidade. Hugounenq et al.<sup>34</sup> aplicaram um protocolo de "polioli" modificado, onde, curiosamente, a inclusão do reagente NMDEA na mistura de solvente com DEG tornou possível a formação de nanopartículas de maguemitita em forma de flor com grãos de aproximadamente 11nm . De maneira semelhante, Caruntu et al.<sup>39</sup> observaram que as reações no solvente puro NMDEA, mantidas sob nas mesmas condições do sistema de solvente misto, mostraram comportamentos semelhantes. No entanto, esse resultado não é observado quando se utiliza apenas o DEG como solvente.

Diante disso, podemos perceber que há uma diferença substancial no curso de reações em soluções de DEG e NMDEA. O NMDEA possui ligações de hidrogênio mais estendidas que o DEG, o que torna suas propriedades físicas diferentes, com maior viscosidade e ponto de ebulição. Assim, as reações de hidrólise em DEG seguidas de nucleação e crescimento dos nanocristais ocorrem com alta taxa. O envelhecimento dos coloides resultantes causa recristalização interna das nanopartículas sem nenhum

transporte de massa significativo. Este resultado sugere que a formação de óxidos metálicos a partir de complexos DEG quelatados é irreversível. Por outro lado, as reações de hidrólise de quelatos metálicos em soluções contendo NMDEA ocorrem em temperaturas mais altas e com taxa mais lenta. Isso faz com que as pequenas nanopartículas inicialmente formadas aglomerem-se rapidamente em agregados de maiores tamanhos, que passam por uma recristalização lenta, acompanhado por transporte de massa significativa, resultando, assim, na fusão de pequenos nanocristais<sup>39</sup>.

Por ser um reagente mais acessível, optamos por utilizar a trietanolamina (TEA) em vez de NMDEA. Assim como o NMDEA, a TEA também é considerada um polioliol, uma vez que apresenta grupos OH em sua estrutura, e uma amina terciária, já que é formada pela substituição dos três hidrogênios da amônia por três radicais de hidrocarbonetos, conforme podemos observar na figura 14.

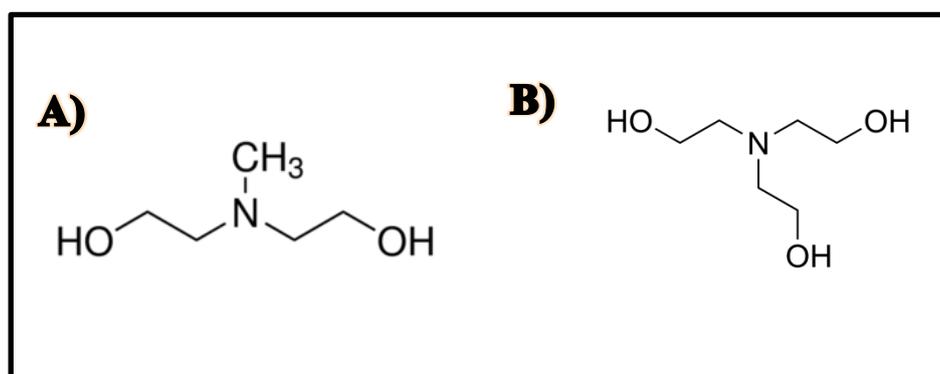


Figura 134 – Representação das estruturas moleculares de NMDEA (a) e TEA (b)

Semelhantemente, a TEA possui maiores pontos de ebulição e viscosidade quando comparados ao do DEG, assim como NMDEA cujas propriedades complexantes e quelantes estão bem estabelecidas, o que nos sugere a possibilidade de obtenção de resultados de síntese semelhantes aos obtidos pelas sínteses com NMDEA. A Tabela 3 mostra um quadro comparativo entre as características físico-químicas dos dois reagentes:

**Tabela 3** – Quadro comparativo entre as características físico-químicas do NMDEA e do TEA

	<b>NMDEA</b>	<b>TEA</b>
Fórmula Química	$C_5H_{13}NO_2$	$C_6H_{15}NO_3$
Massa molar (g/mol)	119,16	149,19
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,04	1,13
Ponto de Ebulição (°C)	243	335
pH	11,5	10,6
Viscosidade (mPa.s)	101	400 (30°C)

### 2.1.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras foram sintetizadas no Laboratório de Fluidos Complexos, do Instituto de Física da UnB. A tabela a seguir descreve os reagentes utilizados no procedimento experimental, tais como suas fórmulas químicas, marcas e o teor de pureza apresentado em seus rótulos. A água utilizada para a realização dos experimentos e preparo das soluções, mesmo quando não especificado, é água tipo 1.

**Tabela 4** – Reagentes utilizados no processo de síntese, suas fórmulas químicas, marcas e o teor de pureza presente em seus rótulos

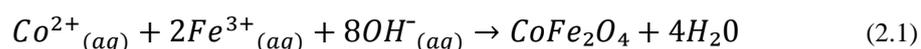
<b>Reagente</b>	<b>Fórmula Química</b>	<b>Marca</b>	<b>Teor (%)</b>
Dietilenoglicol	$C_4H_{10}O_3$	Sigma Aldrich	99
Cloreto Férrico Hexadratado	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	VETEC	97
Cloreto de cobalto Hexahidratado	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	Proquimios	98
Hidróxido de sódio	NaOH	Dinâmica	97
Nitrato Férrico Nonahidratado	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	VETEC	98
Trietanolamina	$C_6H_{15}NO_3$	VETEC	98
Álcool Etílico	$C_2H_6O$	VETEC	99,5
Acetona	$C_3H_6O$	Dinâmica	99,5

As sínteses foram realizadas em um balão volumétrico com 3 bocas de 100 ml, com um condensador de refluxo acoplado, em decorrência das altas temperaturas em que o sistema foi submetido. Um esquema do aparato experimental pode ser visto na figura 15.



Figura 145 – Modelo esquemático do aparato experimental utilizado nas sínteses

Para a obtenção das nanoestruturas de ferritas de cobalto, 2 mmol de  $\text{FeCl}_3$  e 1 mmol de  $\text{CoCl}_2$  foram dissolvidos em uma mistura de 40g de DEG e TEA em diferentes proporções. A solução foi mantida em temperatura ambiente sob agitação constante por 1 hora. Observa-se que as proporções utilizadas para a obtenção inicial de ferrita de cobalto coincidem com aquelas apresentadas pelo método tradicional:



Em paralelo, 8mmol de NaOH foram dissolvidos em 20g de polióis. Após completar o tempo de agitação, as duas soluções foram misturadas e mantidas sob agitação constante por 3h. A velocidade de adição foi rápida (aproximadamente cinco segundos) e mantida a mesma para todas as sínteses.

Com o auxílio de uma placa magnética de aquecimento, o sistema foi aquecido até sua temperatura de ebulição. Alcançado seu ponto de ebulição, o sistema foi mantido em aquecimento e submetido à agitação por x horas (x= 0.5, 2, 6, 12 e 24h). O tempo de reação estipulado para cada experimento é cronometrado a partir do momento em que o sistema entra em ebulição. Alcançado o tempo de reação, os sedimentos negros foram separados magneticamente e lavados com acetona. A fim de agilizar o

processo de decantação, a solução foi dispostas em *falcons* e levada a centrífuga por 5 min com velocidade de 3000 RPM.

Após as lavagens com acetona, o precipitado foi lavado com álcool etílico a fim de eliminar possíveis impurezas orgânicas e inorgânicas, e por fim, disperso em água e levado a estufa para secar.

### 2.1.2 INVESTIGAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE

Sabe-se que durante o processo de síntese ocorrem os fenômenos de nucleação e crescimento cristalino da partícula. Na etapa de nucleação, onde acontece a formação dos centros iniciais das partículas é que se pode controlar o tamanho e a polidispersão dos produtos esperados, seguidos do crescimento cristalino, ou seja, é na etapa de síntese que uma série de parâmetros pode ser variada a fim controlar características físico-químicas dos produtos esperados.

Dentre os fatores que interferem nos processos de nucleação e crescimento cristalino podemos citar: velocidade de adição dos reagentes, temperatura de síntese, tempo reacional, pH do meio, concentração dos reagentes, entre outros. Serão tratados a seguir os parâmetros de síntese utilizados na elaboração das amostras de FM's.

#### A. Composição do Solvente

O principal parâmetro de reação para controlar as propriedades magnéticas das NPM's é a composição do solvente. Segundo Caruntu<sup>40</sup>, a natureza do meio de reação influencia significativamente o tamanho das partículas nanocristalinas resultantes: enquanto a reação mediada por DEG leva a partículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de 6,6 nm, uma mistura de DEG e NMDEA (1: 1) resulta no formação de partículas com um diâmetro médio de 11,6 nm.

Diante disso, experimentos foram realizados em dois meios reacionais diferentes: uma mistura de DEG e TEA (1:1/ v:v) foi utilizada a fim de produzir nanopartículas multinúcleos com maiores cristalitos, e outra com DEG puro (1:0) foi realizada com o objetivo de produzir NPM'S de núcleo único.

Nos dois casos, foi utilizada a mesma razão estequiométrica de cloreto de cobalto (II) e cloreto de ferro (III), tal como a mesma quantidade de NaOH (1mmol CoCl<sub>2</sub>: 2mmol de FeCl<sub>3</sub>: 8mmol de NaOH).

#### B. Temperatura

Os altos pontos de ebulição dos polióis os tornam adequados para sínteses de temperatura variável, permitindo que as sínteses sejam realizadas a temperaturas tão altas quanto 328 °C sem o uso de autoclaves. Isso é interessante pois permite controlar a taxa de reação e também obter produtos com melhor cristalinidade.

Á vista disso, cada sistema experimental foi elevado até seu ponto de ebulição. Um termômetro infravermelho foi utilizado para aferir a temperatura, apontando aproximadamente os seguintes valores de pontos de ebulição: 240°C para o sistema de DEG e TEA na proporção 1:0 e 230 para o sistema na proporção 1:1.

#### C. pH da Reação

Diversos resultados experimentais mostram que Co (II) não é reduzido em poliálcool se nenhuma base é adicionada. A presença de íons cloreto na esfera de coordenação pode explicar por que a redução de CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O não é possível em poliálcool neutro enquanto, na presença de uma base o Co (II) é reduzido, tornando possível a formação de NPM's<sup>1</sup>.

Como vimos, a base utilizada no presente estudo foi o NaOH (pH= 14). Observa-se que após a mistura da solução básica a solução de cloretos, o sistema passa por uma mudança de cor, indo de uma coloração mais clara para uma coloração mais escura conforme mostra a figura 16. Esse fato pode ser explicado em decorrência da desprotonação do álcool coordenado de DEG.



Figura 156 – A solução de cloretos antes (a) e após (b) a mistura da solução básica

#### D. Tempo de Reação

As sínteses foram realizadas em diferentes tempos de aquecimento, a fim de verificar a relação deste com a morfologia da partícula, diâmetro cristalino e polidispersão. O tempo de reação é contabilizado entre o momento que o sistema entra em ebulição e o momento em que o aquecimento é desligado.

A tabela a seguir apresenta os parâmetros utilizados para os experimentos e os nomes das amostras a que deram origem.

**Tabela 5** – Resumo dos parâmetros variáveis do sistema e o nome das respectivas amostras

<b>Tempo de reação (Horas)</b>	<b>DEG:TEA (1:0)</b>	<b>DEG:TEA (1:1)</b>
0.5	NPCo1	NFCo1
2	NPCo2	NFCo2
6	NPCo3	NFCo3
12	NPCo4	NFCo4
24	NPCo5	NPCo5

## 2.2 TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE

Após o término da fase de síntese das NPM's, obtemos um material com alta força iônica que necessita de lavagem em meio ácido para remoção do excesso de co-

íons e contra-íons presentes no seio da dispersão e retirada do excesso de possíveis impurezas e produtos secundários resultantes do processo de síntese<sup>41</sup>. No entanto, como se trata de nanopartículas extremamente pequenas (aproximadamente 3 nm), ao tentar acidificar as NPM's, observamos que estas são instantaneamente dissolvidas, o que fez com que essa etapa do tratamento fosse impossibilitada.

Como se encontravam termodinamicamente instáveis, as nanopartículas foram, então, submetidas ao tratamento com nitrato férrico, promovendo assim uma proteção na superfície da partícula. Para isso, 8.25g de nitrato férrico foram dissolvidos em 20 mL de água e elevados a 100°C. Alcançada a ebulição, as nanopartículas, que se encontravam em pó, foram adicionadas a solução e mantidas em aquecimento e agitação durante 5 minutos. Após esse tempo, a amostra é retirada do aquecimento e resfriada. Obtemos dessa forma partículas do tipo core-shell, onde a superfície da partícula é enriquecida por Ferro, garantindo assim sua estabilidade.

### 2.3 PEPTIZAÇÃO

Após a etapa de tratamento da superfície, a força iônica do meio ainda é muito grande, impedindo a peptização das partículas. A fim de diminuir a força iônica e obter soluções coloidais estáveis, foram realizadas sucessivas lavagens com acetona. Posteriormente, com o auxílio de uma placa magnética e de um sistema de sucção, todo o sobrenadante é extraído. Após algumas lavagens desse tipo, a força iônica é suficientemente pequena e a amostra está pronta para armazenamento e para preparo para as análises posteriores (Figura 17).



Figura 167 – Amostra de ferrofluido após a etapa de peptização

### 3. CARACTERIZAÇÃO

Além de sintetizar nanopartículas, é de extrema importância conhecer as características físico-morfológicas das entidades nanométricas por meio do uso de técnicas de caracterização. Atualmente, temos uma gama de ferramentas para investigá-las, como, por exemplo, as microscopias eletrônicas, técnicas de difração de raios X técnicas espectroscópicas, entre outras<sup>1</sup>.

A seguir, será descrito o conjunto de técnicas utilizadas para caracterizar as amostras sintetizadas.

#### 3.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA

##### 3.1.1 DICROMATOMETRIA

Entende-se como dicromatometria, a técnica clássica de titulação empregando o íon dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) como agente oxidante. No presente trabalho, esta técnica foi utilizada como método preliminar de determinação da concentração de ferro nas amostras. Essas informações foram utilizadas a fim de direcionar o preparo das amostras para análise por AAS.

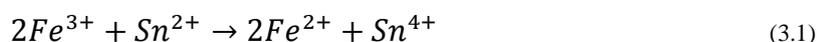
Apesar de não ser um agente oxidante tão poderoso como o permanganato de potássio ( $KMnO_4$ ), o dicromato de potássio apresenta inúmeras vantagens que o permite ser amplamente utilizado para a determinação do teor de ferro de uma determinada amostra. Dentre elas, podemos citar: acessibilidade e a estabilidade, o que lhe permite ser fervidas sem decomposição, além do fato de não reagir com o ácido clorídrico<sup>42</sup>.

Para a determinação do teor de ferro da amostra de FM, foram utilizados os seguintes reagentes:

- Dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) a 0,02 mol/L
- Cloreto de estanho ( $SnCl_2$ ) a 0,4 mol/L
- Cloreto de mercúrio ( $HgCl_2$ ) saturada
- Ácido Sulfúrico ( $H_2SO_4$ )
- Ácido Clorídrico (HCl)

- Ácido Fosfórico ( $H_3PO_4$ )
- Indicador difenilamina

Inicialmente 100 $\mu$ L da amostra foram pipetados e dissolvidos em 10 mL de HCl e levados a aquecimento, com o objetivo de dissolver todo ferro da amostra e também de oxidar esse ferro, transformando-o em  $Fe^{3+}$ . Após a fervura, 20 mL de água foi adicionada, e em seguida,  $SnCl_2$  foi adicionada gota a gota e sob agitação. O  $SnCl_2$  tem a função de reduzir o ferro a  $Fe^{2+}$  (equação 3.1), esse processo é evidenciado pela mudança de coloração da solução.



Em seguida, a amostra é resfriada e acrescentada 10ml de  $HgCl_2$  sob agitação, com o objetivo de retirar o excesso de  $Sn^{2+}$ . Esse passo é imprescindível para determinação, pois o cloreto de estanho II é um forte redutor e se ficasse em solução consumiria o dicromato, levando a erros na determinação do teor de ferro da nossa amostra. Nessa etapa, observamos a formação de precipitado branco/prateado na solução. Estando em uma temperatura abaixo de 5°C, O  $HgCl_2$  é reduzido a  $Hg^+$ , evitando assim, a formação de mercúrio metálico.



Depois, são adicionados 5mL de  $H_3PO_4$  e 2ml de  $H_2SO_4$  e 8 gotas do indicador difenilamina. O ácido fosfórico é adicionado para que forme um complexo incolor com o ferro e facilite a visualização da coloração final da titulação. Como a coloração verde da solução devido à presença de  $Cr^{3+}$  impossibilita a identificação visual do ponto final da titulação, utiliza-se a difenilamina como indicador, uma vez que esta se apresenta incolor na forma reduzida e violeta na forma oxidada.

Por fim, o ferro na forma  $Fe^{2+}$  é titulado com solução de  $K_2Cr_2O_7$ , sendo adicionada gota a gota, que oxida o ferro novamente a  $Fe^{3+}$ , observando a mudança de coloração verde para violeta. Adiciona-se 1 gota de  $K_2Cr_2O_7$  em excesso.

### 3.1.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Um grande passo rumo ao desenvolvimento da Ciência foi a evolução do entendimento a respeito da estrutura atômica. Diversos modelos foram propostos até chegarmos à ideia atual da estrutura de um átomo. A partir do modelo atômico de Bohr, sabemos hoje que os átomos absorvem a energia radiante em comprimentos de ondas específicos resultando em transição eletrônica. Em outras palavras, os elétrons movem-se ao redor do núcleo em órbitas circulares que possuem energias bem definidas. Quando os elétrons se encontram nessas órbitas não emitem energia, e dizemos assim, que o átomo está em seu estado fundamental. Por sua vez, o elétron pode absorver energia e saltar de seu estado estacionário para uma órbita mais distante do núcleo. Como o estado adquirido é instável, ele retorna para o seu nível de menor energia liberando a energia excedente. Dessa forma, sempre que um elétron que se encontra em uma órbita de maior energia migra para uma órbita de menor energia, emite radiação sob forma de luz (fóton) cuja energia é igual à diferença entre a energia das órbitas e proporcional à frequência da radiação conforme mostra a equação abaixo (Eq.3.4), onde  $h$  refere-se a constante de Planck,  $c$  refere-se à velocidade da luz e  $\lambda$  o comprimento de onda.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = hf = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.4)$$

Com base nesse princípio, sabemos que o elemento metálico de interesse é capaz de absorver a radiação de certo comprimento de onda específico pela transição de elétrons para um nível mais energético. Em condições ideais, a quantidade de radiação absorvida está diretamente relacionada com a concentração de átomos no estado fundamental. O uso de fontes de luz especiais e uma seleção cuidadosa de comprimentos de onda permitem a determinação específica de elementos individuais

43-44

Diante disso, o princípio fundamental da espectrometria de absorção atômica (AAS) envolve a medida da absorção da intensidade da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação primária, por átomos gasosos no estado fundamental. Ou seja, ao incidirmos uma fonte externa de radiação sobre o vapor do analito, dependendo da frequência, esta pode ser absorvida pelos átomos ali presente, e

consequente promovê-los a estados excitados. Como a quantidade de radiação absorvida está diretamente relacionada com a concentração de átomos no estado fundamental, torna-se possível assim, determinar a quantitativa de elementos numa determinada amostra<sup>45</sup>.

As medidas foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica de chama fabricado pela Thermo Scientific - SOLAAR S Series (Figura 18), de propriedade do Grupo de Fluidos Complexos (GFC/UnB), equipado com lâmpadas de catodo oco para determinação de ferro e cobalto.



Figura 17 – Espectrofotômetro utilizado para as análises de AAS.

As amostras analisadas neste trabalho se encontram na forma de pó e a preparação de cada uma delas foi feita de acordo o seguinte procedimento:

- 10 mg de cada amostra foram adicionados em um béquer pequeno e digeridas com 10 mL de ácido clorídrico concentrado (HCl) e levadas à fervura;
- Após o resfriamento, as soluções foram transferidas para balões de 100 mL e diluídas com ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) 2%;
- De cada solução de concentração intermediária foi retirado um volume pré-calculado, diluídos em balões volumétricos de 50 mL com HNO<sub>3</sub> 2%,  
A figura 19 mostra as soluções obtidas:



Figura 189- As amostras com coloração visível são a diluição prévia de cada amostra, com concentração mais elevada. As soluções incolores são as amostras injetadas no equipamento.

Após isso, as amostras foram analisadas no espectrômetro de absorção atômica medindo-se o teor de  $\text{Fe}^{3+}$  em presença de cobalto e o teor de  $\text{Co}^{2+}$  em presença de ferro, em ambas as amostras. As raias usadas para cada metal foram 372,0 nm para o ferro, 240,7 para o cobalto, a fim de evitar efeitos de interferência. Obtêm-se da análise, uma curva linear como a exemplificada a seguir:

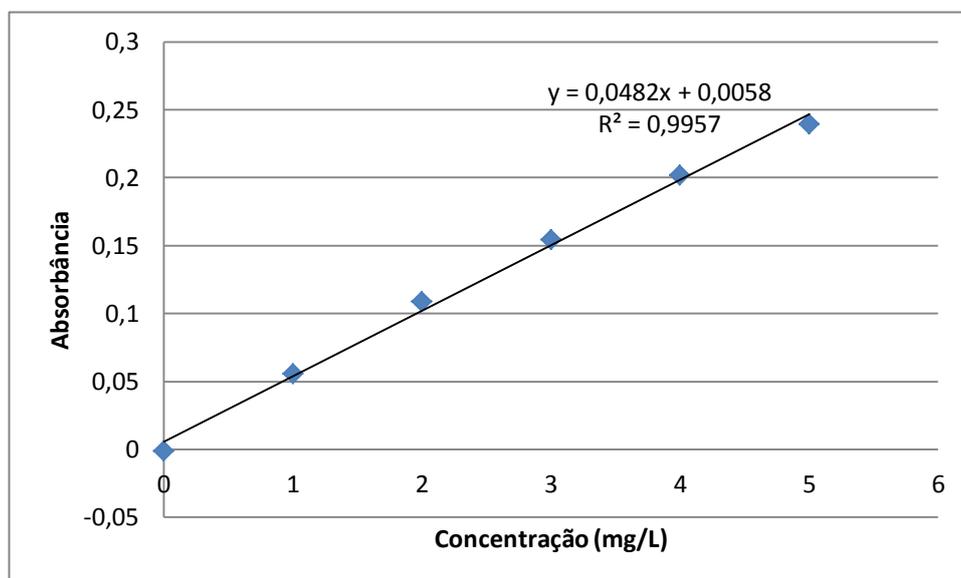


Figura 20 – Exemplo de curva de calibração obtida pela análise de AAS. A linha sólida representa o ajuste linear dos pontos, juntamente com a equação da reta do tipo  $y=ax+b$ , onde  $a$  é a sensibilidade da calibração, e  $r^2$  o coeficiente de correlação da amostra.

### 3.1.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Outra maneira de se determinar a composição química de um dado material baseia-se na absorção de radiação infravermelha. Assim como ocorre em outros tipos de absorção de energia, as moléculas quando absorvem energia no infravermelho, são excitadas para atingir um estado de maior energia. No entanto, a radiação infravermelha não é suficientemente energética para causar transições eletrônicas, ou seja, ela fornece energia suficiente apenas para induzir transições nos estados vibracionais e rotacionais associados com o estado eletrônico fundamental da molécula<sup>42</sup>.

A absorção de radiação no infravermelho (IV) é, assim como outros processos de absorção, um processo quantizado. Dessa forma, a quantidade exata de energia absorvida depende de molécula para molécula, e assim para que a absorção ocorra, a fonte tem que emitir radiação em frequências compatíveis com as da vibração molecular.

A região do infravermelho envolve comprimentos de onda maiores do que os associados à luz visível e menores do que aqueles associados a micro-ondas. No entanto, o que nos interessa é a região vibracional do infravermelho, que inclui radiação com comprimentos de onda entre 2,5  $\mu\text{m}$  e 25  $\mu\text{m}$ . A Figura 21 mostra a relação do infravermelho com as demais regiões do espectro eletromagnético.

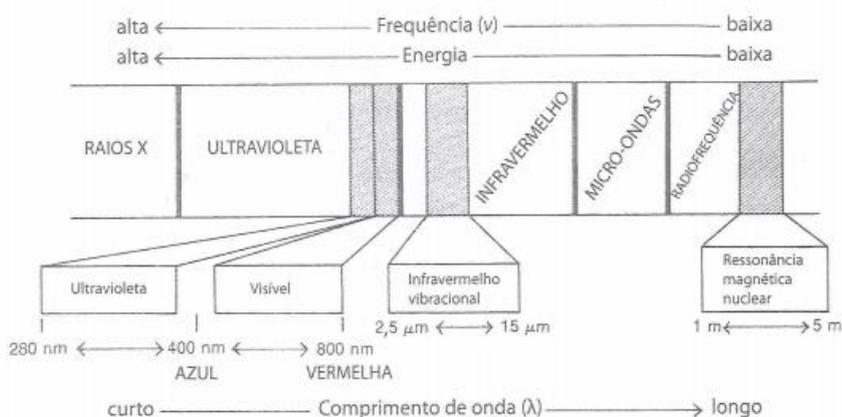


Figura 21 – Regiões do espectro eletromagnético e suas relações com a frequência e a energia<sup>46</sup>.

Por meio da figura, podemos observar também que o comprimento de onda mantém uma relação inversa com a frequência e com a energia (Eq. 3.4). Entretanto, o que se mede nesta análise, basicamente, é a fração da energia transmitida ou absorvida em relação à incidente em determinado número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), em vez de comprimento de onda. Isso se dá devido a unidade de número de onda ( $\bar{\nu}$ ) ser diretamente proporcional a energia. A equação 3.5 mostra a relação entre número de onda e comprimento de onda.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (3.5)$$

Entretanto, nem todas as ligações podem absorver energia no infravermelho. É necessário que o momento de dipolo da ligação varie em função do tempo. Apenas nestas circunstâncias haverá interação entre a molécula e o campo elétrico da radiação incidente. Dessa forma, como moléculas diatômicas homonucleares simples (dois átomos iguais) não apresentam momento de dipolo, estas não absorvem na região do infravermelho<sup>47</sup>.

As análises das amostras foram realizadas utilizando um espectrômetro FT-IR PerkinElmer modelo Frontier (Figura 22), de propriedade do Laboratório de Nanociência Ambiental e Aplicada (FUP/UnB).

As amostras estavam em pó e foram preparadas pastilhas a base de brometo de potássio (KBr). Antes de serem adicionadas ao KBr, as amostras foram finamente moídas e em seguida prensadas em um disco utilizando um molde especial e uma prensa hidráulica.

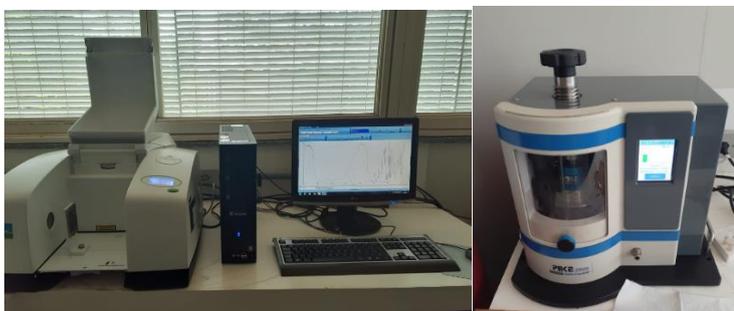


Figura 19 – Espectrofotômetro utilizado para as análises de FTIR. À direita temos a foto da prensa hidráulica utilizada para preparar as pastilhas.

## 3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAIS

### 3.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Proposta pela primeira vez em 1912 por Max von Laue, a técnica de Difração de Raios-X (DRX) corresponde atualmente a uma das principais técnicas de caracterização de material cristalino, encontrando aplicações em diversas áreas da ciência. Isso se deve ao fato dessa técnica fornecer grande parte das informações disponíveis sobre o arranjo ordenado dos sólidos, como por exemplo, simetria cristalina, parâmetros de rede, distâncias interplanares e os defeitos estruturais <sup>48</sup>.

Essa técnica baseia-se na incidência de um feixe de radiação eletromagnética cujo comprimento de onda é da mesma ordem de grandeza das distâncias interplanares da amostra sob análise. Assim, considerando que uma amostra que possui um arranjo regular se comporta como uma rede de difração para os raios X, por isso, ao incidimos os raios x na amostra geramos assim interferência construtiva, formando um padrão de difração único para cada estrutura cristalina (Figura 23). Por outro lado, a interferência construtiva só deverá ocorrer quando a diferença de caminho for um múltiplo inteiro de comprimento de onda da radiação <sup>49</sup>.

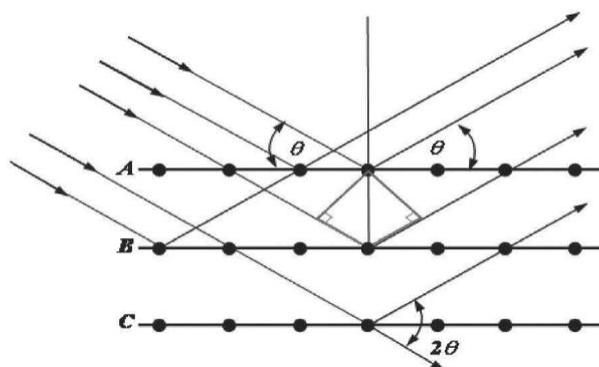


Figura 23 - Esquema de difração em um cristal<sup>49</sup>

A relação entre o ângulo de difração ( $\theta$ ), o comprimento de onda ( $\lambda$ ) da radiação e as distâncias interplanares da rede ( $d_{hkl}$ ) é dada pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2 d \text{ sen}(\theta) \quad (3.6)$$

Uma vez que o ângulo de incidência é conhecido, tal como o comprimento de onda, por meio da equação de Bragg é possível determinar as distâncias interplanares e avaliar a intensidade relativa dos picos de difração, sendo possível comparar seus valores aos valores padrões das tabelas International Centre for Diffraction Data (ICDD) de cada material. No caso das ferritas com estrutura cubica do tipo espinélio, a distância interplanar se encontra relacionada aos índices de Miller (h,k,l), conforme a equação abaixo (Eq. 3.7), onde  $a$  é o parâmetro de rede:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (3.7)$$

Além disso, a técnica de DRX também possibilita determinarmos o tamanho médio dos cristais de um dado material. O diâmetro médio cristalino das nanopartículas ( $d_{RX}$ ) relaciona-se com a largura à meia altura do pico de difração mais intenso, conforme mostrado pela equação de Scherrer:

$$d_{rx} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.8)$$

Onde  $K$  é o fator de correção, que varia entre 0,7 e 1,7 dependendo da forma da partícula, dos índices (h, k, l) dos planos refletores e da definição particular usada para a largura do feixe assim como daquela relativa à dimensão da partícula<sup>24</sup>. No caso em estudo, o valor de  $K$  corresponde a 0,9 devido à natureza predominantemente esférica das partículas.

### 3.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

A principal função da microscopia é possibilitar a visualização de estruturas presentes no interior das amostras ou em sua superfície não visíveis a olho nu. Atualmente temos diferentes técnicas de microscopia que podem ser classificadas por diferentes formas. A mais utilizada forma de classificação faz referência à fonte de excitação da amostra, e divide as técnicas em três grandes grupos: microscopia óptica, que utiliza fótons como fonte de excitação; a microscopia eletrônica, que utiliza elétrons e a microscopia por ponta de prova, que utilizam ponta de prova<sup>49</sup>.

Ao utilizar um feixe de elétrons no lugar de fótons, os microscópios eletrônicos permitem solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca, alcançando assim, maiores resoluções que o microscópio óptico. Existem dois tipos de microscópios eletrônicos amplamente empregados: microscópio eletrônico de transmissão (MET) e o microscópio eletrônico de varredura (MEV). A principal diferença entre eles é que, enquanto no MET a imagem é formada simultaneamente à passagem do feixe de elétrons através do espécime, no MEV o feixe de elétrons não atravessa a preparação, mas, ao invés disso, varre a superfície da amostra, fornecendo uma imagem tridimensional.

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) permite a obtenção de uma imagem direta das nanopartículas, fornecendo assim, informações como o tamanho médio das partículas, sua polidispersão e morfologia.<sup>17</sup>.

Os parâmetros que descrevem o tamanho das nanopartículas são determinados por meio de um histograma, cujo perfil é ajustado por uma distribuição do tipo log-normal, como mostra a equação 3.9, onde  $\sigma$  corresponde ao desvio padrão do diâmetro,

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}x\sigma} \exp\left(-\frac{\ln^2 x/x_0}{2\sigma^2}\right) \quad (3.9)$$

ou seja, a polidispersão da amostra, e  $D_{\text{TEM}}$  corresponde ao diâmetro médio das partículas<sup>2</sup>.

Para a análise das imagens de TEM foi utilizado o software ImageJ. Dentre as diversas maneiras de obtenção do diâmetro das nanopartículas por TEM (média dos diâmetros, diâmetro simples, etc.), foi utilizado o método do diâmetro equivalente em área projetada. Esse método consiste basicamente na determinação do diâmetro por meio do contorno da partícula. Assim, o software disponibiliza os valores de área ( $z$ ) e perímetro ( $p$ ) de cada partícula selecionada, tornando possível, portanto, a determinação do diâmetro da partícula por meio da seguinte equação:

$$d = \sqrt{\frac{4z}{\pi}} \quad (3.10)$$

Além disso, por meio dos dados obtidos também foi possível determinar a circularidade das partículas. Esse parâmetro relaciona-se com a área e perímetro da partícula, conforme mostra a equação 3.11, e fornece informações acerca da morfologia da partícula.

$$c = \sqrt{\frac{4z\pi}{p^2}} \quad (3.11)$$

### 3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MAGNETOMÉTRICAS

#### 3.3.1 MAGNETO HIPERTERMIA

O fato de que o calor pode ajudar no combate ao câncer é conhecido desde a antiguidade. Em uma das publicações científicas sobre esse assunto, Busch descobriu que o crescimento do câncer cessava a temperaturas acima de 42 ° C, enquanto o tecido saudável podia tolerar temperaturas mais altas<sup>50</sup>. Esse efeito tem sido empregado, desde então, em promissores tratamentos terapêuticos por hipertermia magnética.

Existem diversos métodos utilizados para aplicar o tratamento do câncer de hipertermia. Dentre elas podemos citar as terapias por micro-ondas, a laser, à base de ondas ultrassônicas e a hipertermia fluido magnética (MFH). A terapia a laser usa luz de alta intensidade para encolher e destruir tumores, enquanto na terapia por micro-ondas, o tecido corporal é exposto a altas temperaturas para danificar e matar as células cancerígenas ou ainda para torná-las mais sensíveis aos efeitos de radiação e certos medicamentos anticâncer. No entanto, esses tratamentos também são limitados pela capacidade do laser e energia de micro-ondas para penetrar nos tecidos do corpo, sendo a hipertermia fluido magnética a modalidade com menor potencial ofensivo e maior eficiência para atingir seletivamente as células tumorais<sup>51</sup>.

Por outro lado, o MFH consiste basicamente em proporcionar o aumento de temperatura devido à aplicação de um campo magnético alternado externo ( $H_{AC}$ ) que gera agitação em nanopartículas magnéticas inseridas em tumores, com o objetivo de causar a lise de células cancerosas<sup>26</sup>. À vista disso, a modalidade é dividido em dois passos: primeiramente temos a inserção das nanopartículas magnéticas na região do

tumor e em seguida, o local a ser tratado é imerso em um  $H_{AC}$  com frequência  $f$  e amplitude  $H_0$ , escolhidos apropriadamente<sup>12</sup>.

As NPM's podem ser injetadas no região do tumor de maneira passiva ou ativa. O direcionamento passivo se dá por meio do chamado Efeito de Permeabilidade e Retenção Aprimoradas, conhecido como EPR (do inglês *enhanced permeability and retention effect*). De maneira resumida, o tumor apresenta células endoteliais defeituosas mal alinhadas e com amplas fenestrações, permitindo, assim, a acomodação das nanopartículas no tumor, e com isso, as nanopartículas tendem a se acumular no tecido tumoral muito mais do que nos tecidos normais. No entanto, através do direcionamento passivo apenas uma pequena porcentagem da dose total administrada de nanopartículas geralmente é capaz de atingir um tumor sólido. Já o direcionamento ativo consiste em agregar ligantes específicos à superfície das nanopartículas para que estas possam reconhecer receptores específicos nas células cancerígenas. Ambos os mecanismos de direcionamento aumentam a eficácia da hipertermia, fornecendo calor terapêutico diretamente para células cancerígenas, diminuindo, assim, os efeitos colaterais proporcionados pelos métodos de tratamentos tradicionais<sup>51</sup>.

Diversos fatores podem interferir na eficiência do aquecimento, dentre eles amplitude e a frequência do campo magnético alternado externo, a anisotropia magnética, magnetização, interações partícula-partícula, bem como o tamanho e a distribuição em tamanho das nanopartículas magnéticas<sup>24</sup>.

### 3.3.1.2 PRINCIPAIS PROPRIEDADES DAS NANOPARTÍCULAS PARA O USO EM TERAPIA POR HIPERTERMIA

Ao serem injetadas no tumor e expostas a um campo magnético, as nanopartículas tendem a alinhar seus momentos magnéticos com o campo, promovendo um aumento de energia que é dissipada após a relaxação desses momentos quando o campo é retirado, gerando assim, um aumento de temperatura capaz de destruir as células enfermas. Para utilização em MFH, as nanopartículas com características superparamagnéticas são de grande interesse porque não guardam características

magnéticas após a remoção do campo, uma vez que sem a presença de um estímulo que oriente os momentos magnéticos, eles voltam ao seu estado original de anulamento do campo<sup>26</sup>.

Enquanto nanopartículas ferromagnéticas geram calor por perda pelo mecanismo de histerese, as nanopartículas superparamagnéticas geram calor por perda pelo mecanismo de relaxamento (Néel e Brown), devido à rotação dos momentos magnéticos causada pela aplicação do campo. A relaxação Browniana corresponde à rotação da partícula magnética inteira ao redor da vizinhança líquida, e o seu tempo de relaxação,  $\tau_B$  (Equação 3.12), depende das propriedades hidrodinâmicas do fluido no qual as nanopartículas estão dispersas:

$$\tau_B = \frac{3\eta V_H}{k_B T} \quad (3.12)$$

onde,  $\eta$  é a viscosidade do meio no qual às partículas estão suspensas,  $V_H$  é o volume hidrodinâmico e  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

Por outro lado, a relaxação de Néel ocorre devido rotação do momento magnético no núcleo magnético, e o seu tempo de relaxação,  $\tau_N$  (Equação 3.13), sobre o qual se apoia o superparamagnetismo, é determinada pela energia de anisotropia magnética das nanopartículas superparamagnéticas relativa à energia térmica

$$\tau_N = \tau_0 e^{\left(\frac{K_\alpha V}{k_B T}\right)} \quad (3.13)$$

onde,  $\tau_N$  é tempo de relaxação do spin (da ordem de  $10^{-9}$ );  $K_\alpha$  é a densidade de energia anisotrópica;  $V$  é o volume da partícula. O produto de  $K_\alpha$  e  $V$  determina a barreira de energia,  $E$ , que separa os dois estados de equilíbrio. As partículas menores relaxam mais pelo mecanismo de Néel, enquanto as partículas maiores relaxam por rotação mecânica (relaxação Browniana), ou seja, o processo de relaxação depende do tamanho das nanopartículas<sup>24</sup>.

Além disso, tendo fundamento na relaxação Browniana e de Néel, as nanopartículas superparamagnéticas, absorvem muito mais energia quando expostas a

um  $H_{AC}$  em comparação com o obtido por partículas aquecidas por histerese, tornando-as preferíveis ao tratamento de MFH<sup>26</sup>. Em material magnético ou dispositivo eletromagnético, a capacidade de aquecer é quantificada através da taxa de absorção específica de energia (SAR), definida como a quantidade de energia convertida em calor, por tempo e massa, expressa em unidades de W/g (Watt/grama). A equação que rege o SAR em uma amostra é dada por:

$$SAR = \frac{c_l \Delta T}{\phi \Delta t} \quad (3.14)$$

onde  $c_l$  é a capacidade térmica específica da amostra em volume ( $C_{\text{água}} = 4185 \text{ J L}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $C_{\text{glicerol}} = 3086 \text{ J L}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $\phi$  é a concentração do ferrofluido em mg/ml e  $\Delta T/\Delta t$  é a inclinação inicial máxima obtida no ensaio.

Sabe-se atualmente que o SAR de uma partícula depende ao menos de 4 grupos de fatores, sendo eles: propriedades intrínsecas da partícula, propriedades físicas, ação externa e interações inter e intrapartículas.

Os fatores intrínsecos a partículas são aqueles que dependem da composição química e da cristalinidade, bem como das propriedades magnéticas resultantes dessas, tais como a anisotropia e a magnetização de saturação. Para aplicações em hipertermia, por exemplo, as nanopartículas devem ter alta magnetização de saturação ( $m_s$ ), uma vez que valores elevados de  $m_s$  irão resultar em grande dissipação de energia térmica nas células tumorais<sup>24</sup>.

Fatores físicos como forma, tamanho e polidispersão também influenciam o valor de SAR do material. A automontagem das nanopartículas em nanoflores, por exemplo, resultam em um enorme aprimoramento de seu poder de aquecimento, proporcionando a essa classe de materiais altos valores de SAR quando comparado as nanopartículas esféricas<sup>34</sup>.

Além disso, o valor de SAR também é influenciado por interações inter e intrapartículas, como as dipolares magnéticas e van der Waals que possibilitam a formação de cadeias, ou ainda interações com o meio, como a fricção. Em 2009, Jeun e

colaboradores determinaram experimentalmente o efeito da distribuição de tamanhos e o associaram com a interação de tipo dipolar entre partículas. No entanto, esse tópico não se encontra totalmente determinado e sua pesquisa ainda permanece aberta<sup>52</sup>.

Por fim, alguns fatores externos podem interferir na eficiência do aquecimento, dentre eles podemos citar a amplitude e a frequência do campo magnético alternado externo. A potência dissipada em uma NPM pode ser expressa em função do campo magnético alternado e da frequência, conforme a equação abaixo<sup>18</sup>:

$$P = f\Delta U = \mu_0\pi\chi''fH_0^2 \quad (3.15)$$

onde,  $\Delta U$  corresponde à energia interna,  $\mu_0$  é a permeabilidade no vácuo e  $\chi''$  é a suscetibilidade magnética. Diante disso, fica evidente a relação de linearidade entre os valores de SAR, frequência e campo magnético, de forma que quanto maior a frequência e o campo magnético, maior a potencia dissipada e conseqüente, maiores valores de SAR são obtidos.

Embora frequências mais altas sejam tecnicamente viáveis, restrições biológicas limitam a escolha dos valores de campo magnético e frequência, a fim de evitar efeitos prejudiciais devido à superexposição do paciente. A determinação das condições de amplitude de campo clinicamente seguro (H) e frequência (f) é estabelecido pelos critérios de Atkinson, que em seus estudos descobriu que intensidades de campo de até 35,8 A / m a uma frequência de 13,56 MHz podem ser toleradas por longos períodos de tempo<sup>53</sup>. Diante disso, assumiu-se que o produto da intensidade e frequência do campo não deve exceder  $4,85 \times 10^8$  A/m.s. No entanto, esse não é um limite absoluto e, em certos cenários, esse limite pode ser excedido. Baseado nesse critério, Aquino et al<sup>54</sup> apresenta o gráfico de campo magnético em função da frequência, destacando a região cuja amplitude de campo e frequência são biologicamente saudáveis para aplicações em hipertermia.

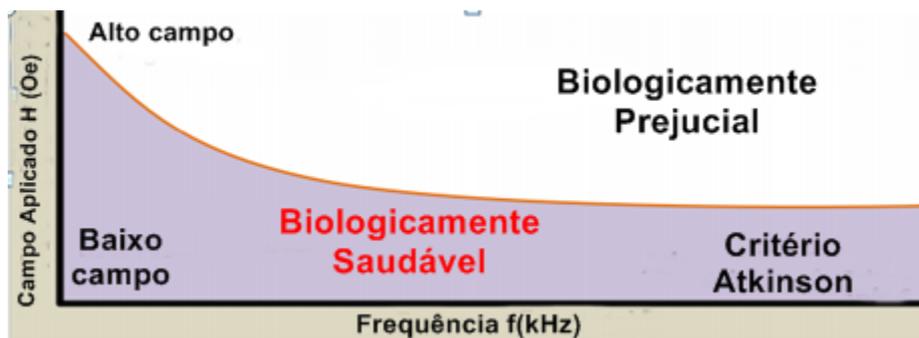


Figura 24 – Gráfico campo aplicado em função da frequência. A faixa colorida apresenta a região cujos valores de H e f são biologicamente saudáveis<sup>54</sup> (Tradução livre do inglês).

Diante disso, podemos perceber que a escolha das nanopartículas para hipertermia não é uma tarefa simples, uma vez que várias condições experimentais devem ser consideradas.

### 3.3.2 SQUID

A caracterização magnética das amostras foi realizada por meio do SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). O SQUID é um equipamento de medição de propriedades magnéticas muito sensível que utiliza como princípio físico o efeito Josephson mediante um circuito supercondutor pelo qual circula uma corrente elétrica<sup>52</sup>.

Conforme mencionado, apesar dos ferrofluidos serem compostos por nanopartículas que possuem um  $\mu$  intrínseco, o que caracteriza um material ferrimagnético, quando dispersos em líquidos, geralmente tendem a se comportar como sistemas paramagnéticos na temperatura ambiente. Como o momento magnético  $\mu$  associado a cada uma das partículas do ferrofluido é tipicamente da ordem de  $10^4 \mu\text{B}$ , este paramagnetismo é chamado de gigante.

A temperatura ambiente e na ausência de campo magnético, a orientação dos spins é aleatória e a magnetização global das partículas é nula. Porém, quando submetido a um campo magnético externo H os momentos magnéticos se alinham na direção do campo, de forma que o fluido adquire uma grande magnetização na direção

de H. Uma vez que todos os ímãs estão alinhados na direção do campo, ocorre um estado de saturação e obtém-se a saturação da magnetização do ferrofluido ( $m_s$ ). Assim, o momento magnético pode ser expresso em função da magnetização de saturação,  $\mu = m_s V$ , sendo V o volume da partícula.

Entretanto, a entropia no sistema se opõe a essa tendência, que tenta manter os momentos alinhados aleatoriamente, de forma que a magnetização depende da competição energética entre a energia térmica  $k_B T$  e a energia magnética  $E_{\text{mag}} = -\mu_0 \vec{\mu} \cdot \vec{H}$ , sendo  $k_B$  a constante de Boltzmann, T a temperatura e  $\mu_0$  a permeabilidade magnética do vácuo. A vista disso, tratando-se de sistema de NPM's monodispersas, a magnetização pode ser expressa por uma distribuição de Boltzmann do tipo:

$$\frac{\langle M \rangle}{M_s} = \frac{\int \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T} \exp\left(\frac{-\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\Omega}{\int \exp\left(\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\Omega} = L_1(\xi) \quad (3.16)$$

Onde, Onde  $d\Omega$  é o ângulo sólido,  $\xi = \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}$  é o parâmetro de Langevin e  $L_1(\xi) = \text{Coth}\xi - \frac{1}{\xi}$  é a primeira função de Langevin.

Entretanto, esse não modelo não é suficiente para os ferrofluidos, uma vez que não considera a polidispersão no tamanho das partículas. Esta pode ser levada em conta introduzindo-se uma função de distribuição de momentos magnéticos  $Q(\mu)$  do tipo log-normal, de largura  $S\mu$  (Equação 3.9).

Dessa forma, a magnetização de um ferrofluido diluído de fração volumétrica  $\Phi$  pode ser expressa pela soma ponderada das diversas contribuições de cada partícula. Assim a equação 3.16 é transformada pela dispersão em:

$$\frac{M}{m_s \phi} = \frac{\int d^3 L_1[\xi(d, s)] P(d) dd}{\int d^3 P(d) dd} \quad (3.17)$$

Através da ultima equação é possível verificar se um sistema está no estado superparamagnético ideal ou não quando se realiza medidas de magnetização em função da temperatura, além de possibilitar uma interpretação riquíssima acerca das amostras estudadas.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  foram preparadas em soluções não aquosas de polióis e suas propriedades magnéticas foram investigadas. Somente foi possível obter nanopartículas magnéticas com a síntese realizada com DEG e TEA na proporção 1:0, portanto, todos os resultados apresentados a seguir foram realizados para as nanopartículas obtidas nessas condições de síntese.

##### 4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS NANOPARTÍCULAS OBTIDAS

Após a titulação por dicromatometria, o teor de Ferro pôde ser obtido por meio da seguinte equação:

$$C_{Fe} = \frac{6 \cdot [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot V_m}{V_a} \quad (4.1)$$

Onde  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$  corresponde à concentração do dicromato, que para nossa análise equivale a 0,02 mol/L,  $V_m$  indica o volume utilizado de dicromato para titular e  $V_a$  o volume da amostra pipetada. A partir dos valores de concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  obtidos por essa técnica, foi determinado o fator de diluição adequado para que as concentrações dos metais coincidissem com o intervalo abrangido pela curva de calibração dos respectivos elementos.

A partir das concentrações em ppm obtidas por AAS e levando em consideração a massa molar de cada metal, foi determinada a concentração, em mol/L, de ferro e cobalto para as amostras estudadas. A tabela a seguir mostra as leituras obtidas para Fe e Co em cada amostra, tal como a concentração calculada a partir dos fatores de diluição e as frações molares de metal divalente:

**Tabela 6** – Resultados obtidos pelas dosagens de AAS para as amostra sintetizadas.

	Metal	Leitura (mg/L)	Concentração (mol/L)	$\chi$
<b>NPCo1</b>	Fe	1,87	0,67	0,23
	Co	0,59	0,20	
<b>NPCo2</b>	Fe	3,35	1,20	0,27

	Co	1,28	0,43	
<b>NPCo3</b>	Fe	2,24	0,80	0,27
	Co	0,88	0,30	
<b>NPCo4</b>	Fe	1,53	0,55	0,30
	Co	0,7	0,24	
<b>NPCo5</b>	Fe	0,92	0,33	0,27
	Co	0,35	0,12	
<b>FFCo4</b>	Fe	3,38	0,46	0,06
	Co	0,2	0,03	

Podemos verificar que para as amostras após a síntese em poliol, os valores estão mais elevados e próximos de 0,33. Mas mesmo após as sínteses temos deficiência de cobalto nas partículas que podem estar associados a defeitos cristalinos ou vacância.

Escolhemos a amostra NPCo4, mais rica em cobalto, para a preparação do fluido magnético, resultando na amostra FFCo4. Para essa amostra observa-se um enriquecimento em ferro após a etapa de tratamento da superfície, que pode ser evidenciado pela diminuição da fração molar da amostra, demonstrando que ocorreu a incorporação de íons  $\text{Fe}^{+3}$  da solução na superfície das nanopartículas e que a camada superficial rica em ferro detém grande parte do volume das partículas.

Aplicando-se o modelo core-shell aos resultados obtidos pela dosagem, foi possível determinar a fração volumétrica do núcleo da partícula ( $\phi_c$ ) e da superfície ( $\Phi_s$ ), tal como e a estimativa da espessura da camada rica em ferro na superfície da partícula para a amostra FFCo4, e a fração volumétrica das partículas ( $\Phi_p$ ) para as amostra NPCo4 e FFCo4. Como a amostra NPCo4 não foi submetida a tratamento da superfície, não há de se falar em composições distintas entre o núcleo e a superfície, motivo pela qual  $\Phi_p$  para essa amostra corresponde à fração volumétrica do seu núcleo.

Podemos observar ainda que a camada superficial, cuja espessura equivale a 1,27 nm, representa uma proporção significativa do volume total das partículas. Esse resultado condiz com o comportamento típico de nanoescala descrito na literatura, confirmando que partículas menores apresentam elevada razão superfície/volume.

**Tabela 7** – Frações volumétricas das amostras NPCo4 e FFCo4.

FFCo4				NPCo4		
$\Phi_c$	$\Phi_s$	$\Phi_p$	$e_{shell}$	$\Phi_s/\Phi_p$	$\Phi_c/\Phi_p$	$\Phi_p$
0,0013	0,0064	0,008	1,27	0,83	0,17	0,01

Qualquer variação na superfície química composição de nanopartículas pode levar a desvios inesperados das propriedades visadas. Diante disso, Análises por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram realizadas a fim de avaliar qualitativamente a composição química da superfície das nanopartículas sintetizadas.

A figura 25 mostra o espectro de FT-IR das nanopartículas, obtido após a realização da síntese, antes de serem submetidas ao tratamento com nitrato férrico. O pico presente em  $585\text{ cm}^{-1}$  é característico do estiramento Fe-O dos sítios tetraédricos da ferrita espinélio. Além disso, o espectro apresenta pico da banda de estiramento O-H intensa e larga centradas próximo a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , que juntamente com os picos característico de dobramento do grupo metileno ( $\text{CH}_2$ ) em aproximadamente  $1465\text{ cm}^{-1}$  e o estiramento C-O em aproximadamente  $1100\text{ cm}^{-1}$  confirmam a presença de DEG na superfície de todas as nanopartículas sintetizadas.

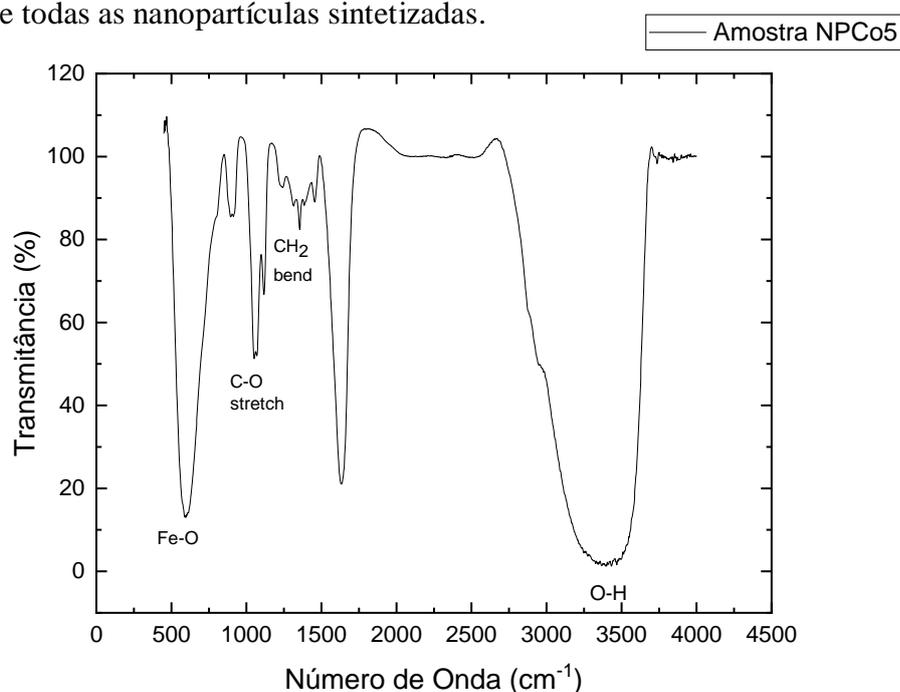


Figura 205 - Resultado de FT-IR para a amostra NPCo5. As demais amostras apresentam espectro semelhante.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DAS AMOSTRAS

A caracterização estrutural por DRX foi feita na Central Analítica do Instituto de Química IQ/UnB, em um equipamento da marca Bruker, modelo D8 Focus, operado a 40 kV / 30 mA. A janela de saída dos raios-x dispõe de um monocromador montado sobre um sistema de colimação para selecionar a radiação do Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ).

As medidas foram realizadas com alíquotas das amostras em forma de pó, compactadas em porta amostras compatíveis com o equipamento. A varredura angular das amostras compreende o intervalo de 10° a 90° com incrementos de 0,05°, com velocidade de 0,1 graus/min.

A Figura 26 apresenta os difratogramas das amostras logo após a etapa de síntese (Etapa 1). Os difratogramas obtidos foram comparados com padrões tabelados, disponíveis em bancos de dados como o ICDD, confirmando a estrutura espinélio para todas as amostras, sem presença de fases secundárias ou subprodutos.

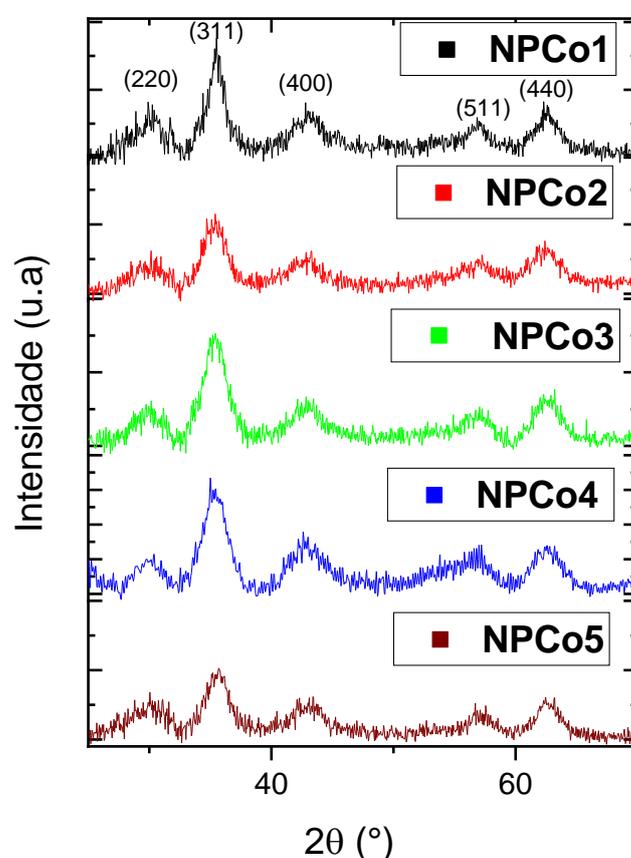


Figura 26 - Difratogramas de nanopartículas de Ferritas de Cobalto. Os espectros foram obtidos após a etapa de síntese. Os picos de difração indexados são característicos da estrutura cúbica espinélio

O tamanho médio cristalino das amostras,  $d_{RX}$ , foi obtido por meio da equação de Scherrer (Eq.3.8) com base na largura a meia altura do pico de difração mais intenso (311). A Tabela 8 apresenta os valores dos diâmetros médios para as amostras analisadas, juntamente com os parâmetros de malhas cristalinos calculados a partir da indexação das linhas do espectro de difração de raios X. Os valores de parâmetro de malha encontrados experimentalmente estão em bom acordo com o valor tabelado pelo ICDD para a ferrita de cobalto ( $a=0,83919$  nm)

**Tabela 8** – Diâmetros médio obtidos para as amostras sintetizadas e seus respectivos valores de parâmetro de rede

	<b>Tempo de reação (h)</b>	<b><math>D_{RX}</math> (nm)</b>	<b>a (nm)</b>
<b>NPCo1</b>	0,5	5,06	0,83884
<b>NPCo2</b>	2	3,85	0,843074
<b>NPCo3</b>	6	3,21	0,841664
<b>NPCo4</b>	12	3,23	0,841782
<b>NPCo5</b>	24	3,93	0,837442
<b>FFCo4</b>	12	5,46	0,836411

O cálculo dos diâmetros médios cristalinos das amostras indica a formação de nanopartículas ultrapequenas, na faixa de 3 a 5 nm. Além disso, os difratogramas obtidos para as amostras analisadas se mostraram bastante ruidosos e com picos largos, aspectos característicos de estruturas de pequenos tamanhos.

Com o aumento do tempo e a mudança das condições hidrotérmicas, podemos observar uma aparente diminuição do tamanho médio das partículas analisadas por DRX. Isto pode indicar que teve início o processo de envelhecimento de Ostwald, onde as partículas menores, por sua área superficial proporcionalmente maior, tendem a dissolver-se com o aumento do tempo reacional. Com isso, haveria uma maior população de nanopartículas de tamanho intermediário levando a um resultado numericamente menor para o diâmetro médio. No entanto, é preciso ainda executar estudos acima das 24 horas, a fim de procurar entender melhor a relação desse tempo com mecanismos de Ostwald.

A amostra de ferrofluido também foi submetida a análise de DRX. A variação do tamanho médio observado na Tabela 8, após o tratamento da superfície, não é correlacionado com um eventual crescimento das nanopartículas devido o enriquecimento de ferro, uma vez que o tratamento com  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  induz a dissolução das partículas de menores diâmetros. O difratograma da amostra de ferrofluido se encontra representado na Figura 27.

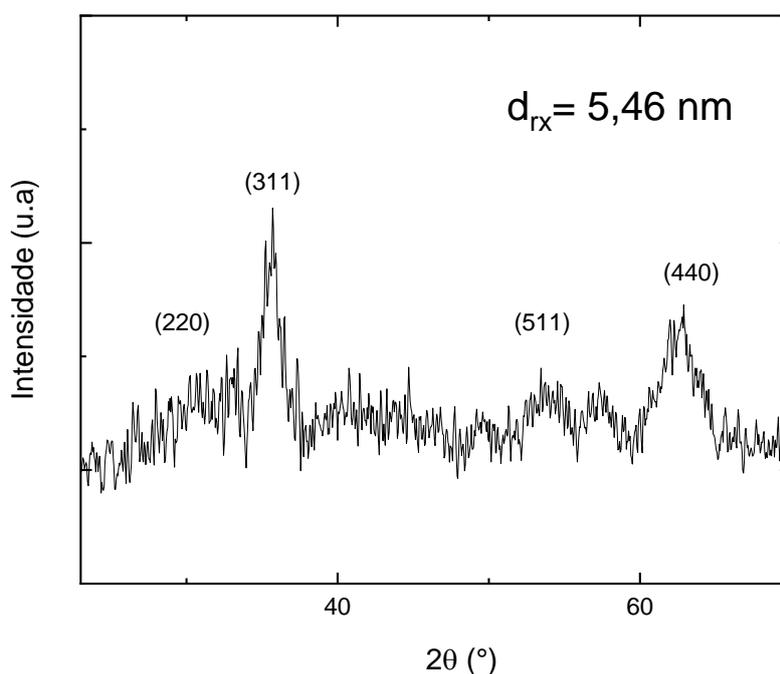


Figura 21 – Difratograma obtido para a amostra FFCo4.

Os experimentos de microscopia foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) da Universidade Federal de Goiás. Na preparação das amostras para as análises TEM, dispersamos as nanopartículas, que estavam inicialmente em pó, em etanol. As imagens MET da amostra NPCo5 são mostradas na Figura 28, onde é possível constatar que as nanopartículas obtidas demonstram polidispersão aparentemente baixa e pequenos tamanhos.

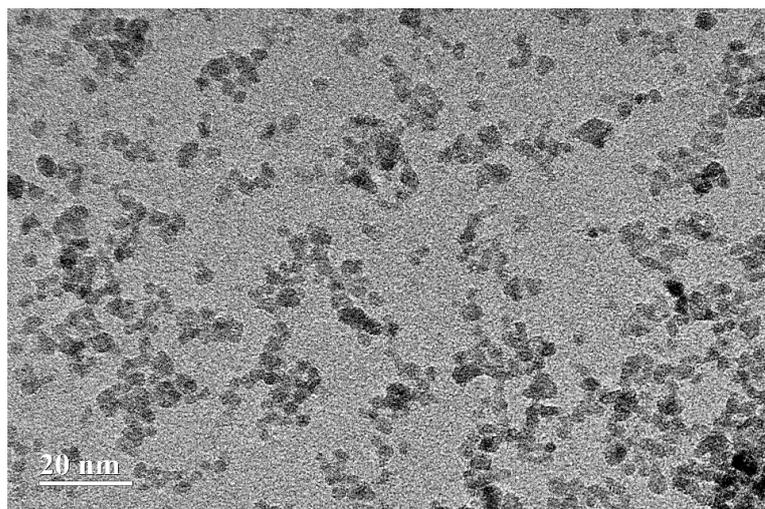


Figura 228 - Imagem micrográfica obtida por meio da técnica de Microscopia TEM, representando a amostra NPCo5

Várias imagens de MET da amostra NPCo5 foram gravadas e analisadas com o software ImageJ, de modo a calcular a distribuição de tamanho das NPM's (foram consideradas cerca de 300 nanopartículas). Esses dados foram então ajustados a uma função de distribuição log-normal, e o cálculo produziu um diâmetro médio de 3,4 nm e um valor de polidispersão de 0,268, que é um valor relativamente pequeno quando comparado aos obtidos pela síntese de coprecipitação, indicando que o poliol produz partículas de tamanho reduzido e baixa polidispersão. O histograma da distribuição de tamanho para essa amostra é apresentado na figura 29.

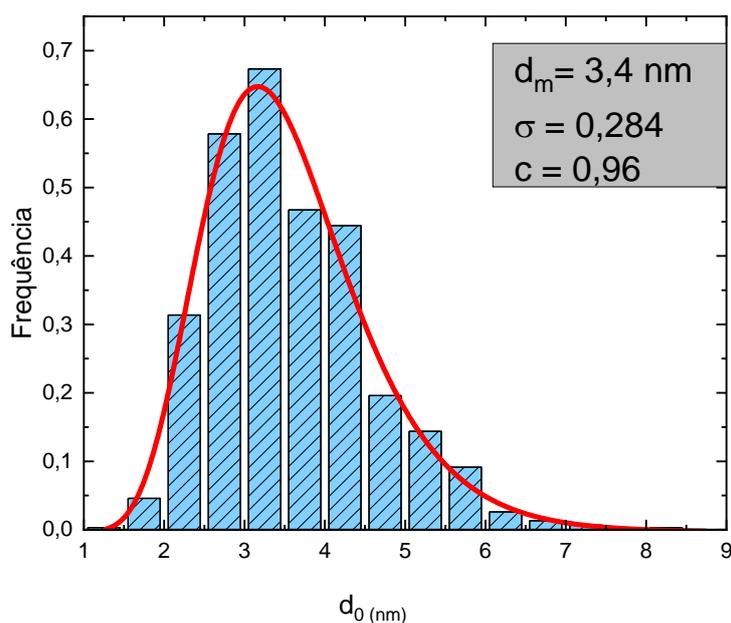


Figura 239 - Histograma de distribuição de tamanhos para as partículas da amostra NPCo5.

A técnica de MET também possibilitou inferir sobre a morfologia das nanopartículas. Conforme podemos ver na Figura 28, a maior parte das partículas possui formato aproximadamente esférico, o que nos permite calcular a circularidade destas. A circularidade média obtida para essas amostras corresponde a 0.96, que é um valor aceitável uma vez que, conforme previsto na literatura, quanto mais próximo de 1 for a circularidade, mais esférica será a partícula<sup>17</sup>. A figura 30 permite visualizar em alta resolução a imagem de uma só partícula.

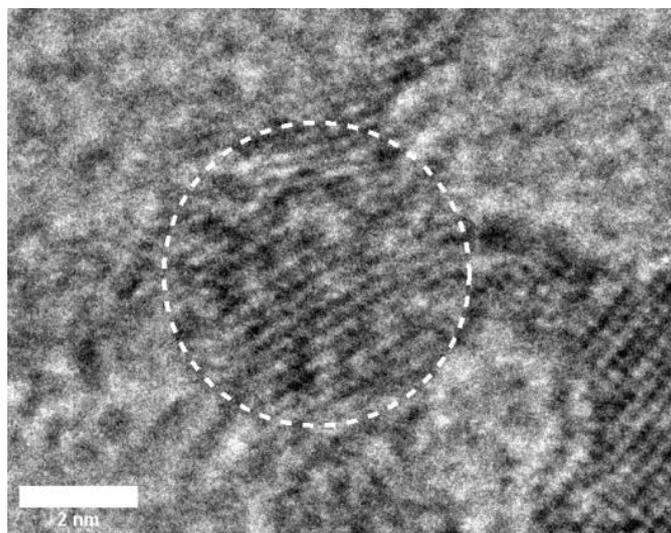


Figura 30 - Imagem típica em alta resolução de uma única nanopartícula para a amostra NPCo5, em escala de 2 nm, onde é possível notar a forma aproximadamente esférica e a cristalinidade da partícula.

Os valores de diâmetros obtidos por MET e DRX, assim como a polidispersão, podem ser relacionados pela seguinte equação 4.2, onde  $D_0$  equivale ao diâmetro obtido por MET,  $\sigma$  a polidispersão e  $D_{rx}$  ao diâmetro obtido por difração de raios-X<sup>55</sup>.

$$D_{rx} = D_0 \cdot e^{2,5\sigma^2} \quad (4.2)$$

Dessa forma, ao substituirmos o valor de  $D_0$  e  $\sigma$ , obtemos que o valor de  $D_{rx}$  corresponde a 4,06 nm, valor muito próximo ao obtido pela análise de DRX da mesma amostra (3,93 nm), mostrando consonância entre os resultados obtidos.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E MAGNETOTÉRMICAS

As amostras sintetizadas com o tempo de aquecimento de 12h, antes (NPCo4) e após o tratamento com nitrato férrico (FFCo4) foram levadas a análise. Como se encontrava em pó, a amostra NPCo4 foi dispersa em uma solução aquosa, tanto para as medidas de magnetização quanto para as medidas de hipertermia. Para isso, 10 $\mu$ g do pó foi disperso em 250  $\mu$ L de água e 250 $\mu$ L de DEG. Feito isso, a solução foi posta por 1 hora na banheira ultrassônica, a fim de homogeneizar o sistema.

Finalizada a etapa de preparação e análise das amostras, para iniciar o tratamento dos dados obtidos foi necessário subtrair a contribuição diamagnética do porta-amostra e do meio carreador. As figuras 31 e 32 apresentam, respectivamente, as curvas de magnetização para amostras de ferrofluido e das partículas obtidas logo após a etapa de síntese, onde a magnetização destas foi normalizada pelo seu valor  $\Phi$ . O traço contínuo representa o ajuste dos pontos experimentais utilizando o formalismo de Langevin (Eq. 3.17), obtido a partir da variação dos parâmetros  $d_0$ ,  $\sigma$  e  $m_{\max}$ .

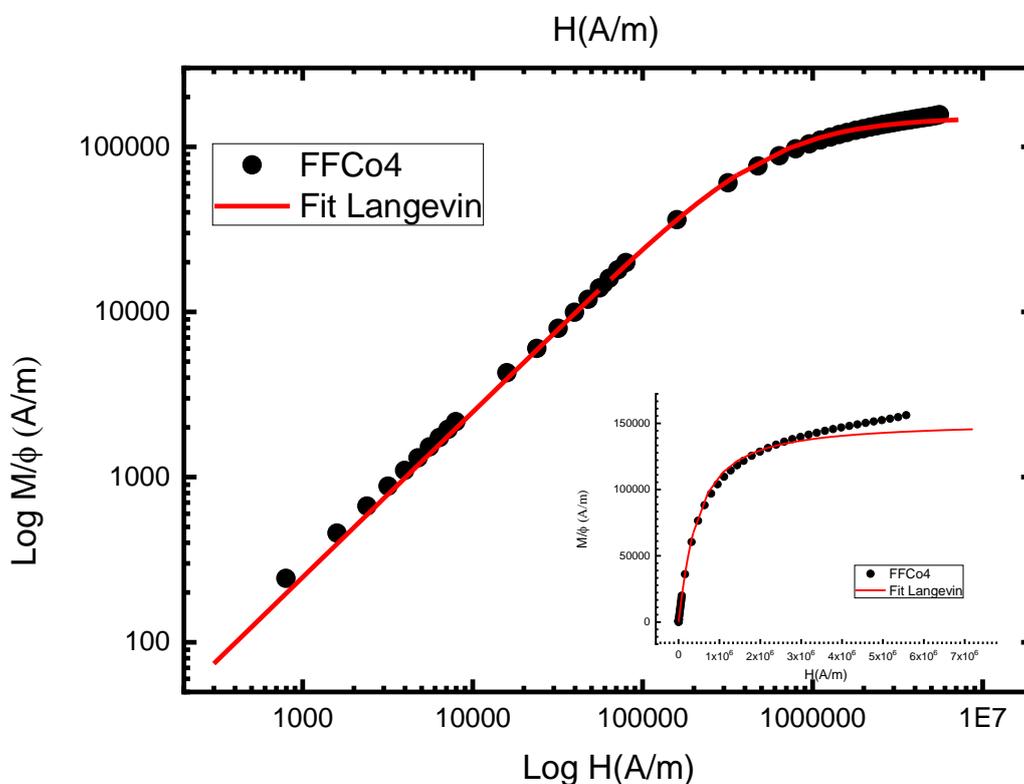


Figura 241 - Curva de magnetização para amostra de fluido magnético FFCo4, à temperatura ambiente, linear e logarítmica. A linha sólida em vermelho mostra o melhor ajuste para o modelo Langevin.

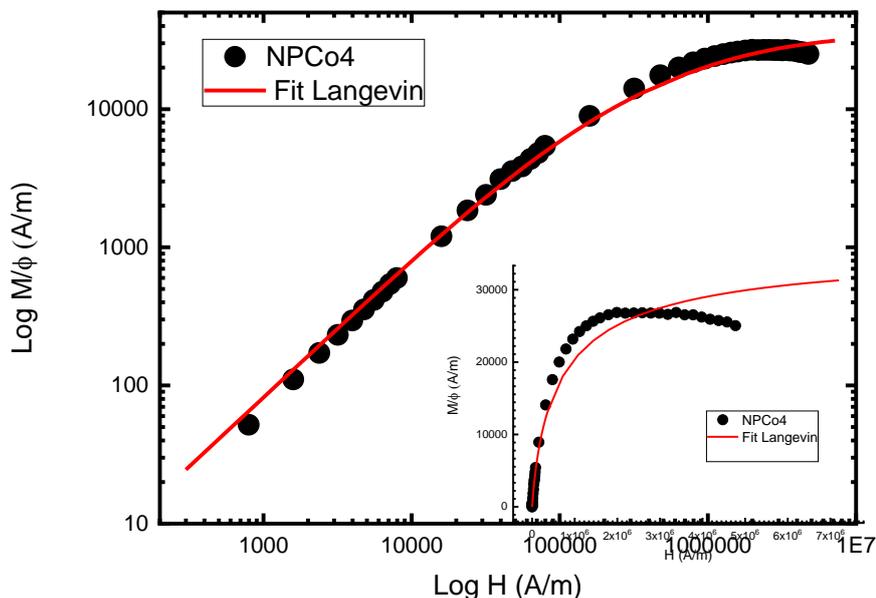


Figura 252 - Curva de magnetização para amostra de fluido magnético NPCo4, à temperatura ambiente, linear e logarítmica. A linha sólida em vermelho mostra o melhor ajuste para o modelo Langevin

Uma análise qualitativa das curvas acima nos permite aferir que ambas as amostras estudadas possuem resposta magnética sob a aplicação de campo magnético, ou seja, possuem momento magnético intrínseco mesmo em temperatura ambiente. Diante disso, podemos considerar que a síntese realizada proporcionou materiais ferrimagnéticos como esperado, que quando submetidos a campo externo apresentam um comportamento superparamagnético, já que  $M$  é igual à zero a campo nulo, cujo  $M$  é função crescente do campo aplicado e não apresenta histerese no intervalo de campo estudado.

O ajuste dessas curvas também permitiu determinar a magnetização espontânea das nanopartículas (intrínseca) à 300 K, assim como as características de distribuição de tamanhos, que se encontram representadas na Tabela 9. Da análise decorrente desses, algumas características aparecem como marcantes:

i) Espera-se uma saturação magnética para coloides magnéticos compostos de nanopartículas do tipo dipolo rígido quando são submetidos a altos campos<sup>12</sup>. No entanto, na Figura 31 observamos um aumento de magnetização nessa região, o que nos leva a constatar que não houve saturação magnética para essa amostra. Isso se deve ao

fato dessas nanopartículas possuírem um momento fraco e o H máximo aplicado não resultar em uma orientação total. Por esse motivo, não trataremos de magnetização de saturação e sim de magnetização máxima ( $m_{\max}$ );

ii) Com relação a magnetização máxima dessas amostras observa-se um decréscimo de seu valor quando comparamos as partículas tratadas e as partículas obtidas logo após a etapa de síntese. A etapa de tratamento térmico cria uma fina camada de maguemita na superfície das partículas, que representa nessas partículas ultrapequenas, mais da metade do seu volume, distorcendo, assim, os valores de magnetização para esses materiais. A respeito da diferença de  $m_{\max}$  entre as nanopartículas e os materiais *bulk*<sup>56</sup> ( $m_s^{\gamma-Fe_2O_3} = 350kA/m$ ,  $m_s^{CoFe_2O_3} = 422kA/m$ ), é possível explicar esse efeito recorrendo ao sentido físico de magnetização. Para que haja um ordenamento magnético em materiais *bulk* e sem defeitos, é necessário que o posicionamento dos átomos magnéticos favoreça esse ordenamento, ou seja, que a estrutura cristalina do material permita a existência desse estado ordenado. Assim, podemos dizer que o magnetismo dos materiais na forma *bulk* depende somente das propriedades químicas e cristalográficas. Isso significa que para amostras suficientemente grandes, o tamanho e o formato da amostra não têm um impacto considerável sobre suas propriedades magnéticas. Todavia no caso das nanopartículas, essa grandeza deixa de ser somente intrínseca do material e torna-se dependente do tamanho. Dessa forma, essa diferença nos valores de magnetização provavelmente se encontra relacionada aos efeitos de tamanho, que podem gerar, por sua vez, defeitos e imperfeições nas partículas, além de outras singularidades.

iii) Por fim, podemos verificar que os valores de diâmetro médio obtidos pelas curvas de magnetização e pela técnica de DRX mostraram certa concordância entre si.

**Tabela 9** - A tabela apresenta os valores de diâmetro médio obtido pela fórmula de Scherrer pela difração de raios X ( $d_{rx}$ ); diâmetro médio e polidispersão, ambos obtidos pelo ajuste com o formalismo de Langevin ( $d_0^{mag}$  e  $\sigma^{mag}$ , respectivamente); magnetização máxima a temperatura ambiente ( $m_{\max}$ ) e a fração volumétrica de cada amostra

Amostra	$d_{rx}$ (nm)	$d_0^{mag}$ (nm)	$\sigma^{mag}$	$m_{\max}^{300K}$ (kA/m)	$\Phi$ (%)
<b>NPCo4</b>	3,2	4	0,47	34,5	0,01
<b>FFCo4</b>	5,4	4,5	0,20	197	0,008

Utilizamos o Equipamento de magneto-hipertermia DMC1 instalado no Laboratório de Fluidos Complexos, para estudar o ferrofluido e as partículas dispersas numa solução de DEG e água. As amostras foram submetidas ao campo magnético alternado, a fim de determinar a quantidade de energia transformada em calor por unidade de tempo (SAR). Os gráficos de temperatura em função do tempo das amostras estudadas se encontram reunidas na Figura 32, submetidas ao mesmo campo  $H_{AC}$ , sob a mesma frequência.

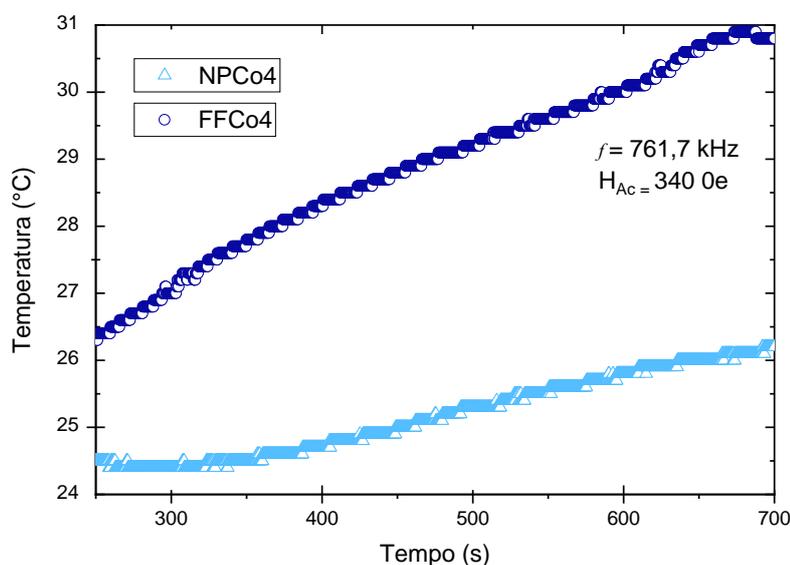


Figura 33 - Curvas de aquecimento das amostras NPCo4(a) e FFCo4 (b). O valor de  $\alpha$  corresponde a

$$\text{inclinação } \frac{\Delta T}{\Delta t}$$

É possível observar nas figuras acima que evidentemente existe uma diferença significativa nas propriedades de dissipação da amostra de ferrofluido em relação à amostra NPCo4, cujos valores de SAR obtidos foram: 29,6 W/g para NPCo4 e 121,1W/g para FFCo4. O acréscimo de temperatura para essa amostra ocorre claramente mais rápido, o que pode ser evidenciado por meio do maior valor de inclinação  $\frac{\Delta T}{\Delta t}$  para essa amostra, que pode estar relacionado as interação entre as partículas, aglomeração ou simplesmente ser uma consequência da maior magnetização nos fluidos associados à partícula do que na nanopartícula logo após a síntese.

**Tabela 10** – Valores de SAR obtidos nos ensaios, tais como o valor de  $\Phi$  calculados em função da massa

Amostra	SAR	$\Phi$
NPCo4	29,6	$4,9 \times 10^{-4}$
FFCo4	121,1	$3,9 \times 10^{-4}$

Visando aplicações *in vivo*, as medidas de resposta do comportamento hipertérmico em diferentes frequências, para um mesmo valor de campo aplicado, foram feitas unicamente para a amostra que apresentou as melhores características dissipativas, no caso, a amostra FFCo4. O objetivo dessa sondagem foi necessariamente buscar frequências menores e provavelmente mais adaptadas às aplicações biomédicas.

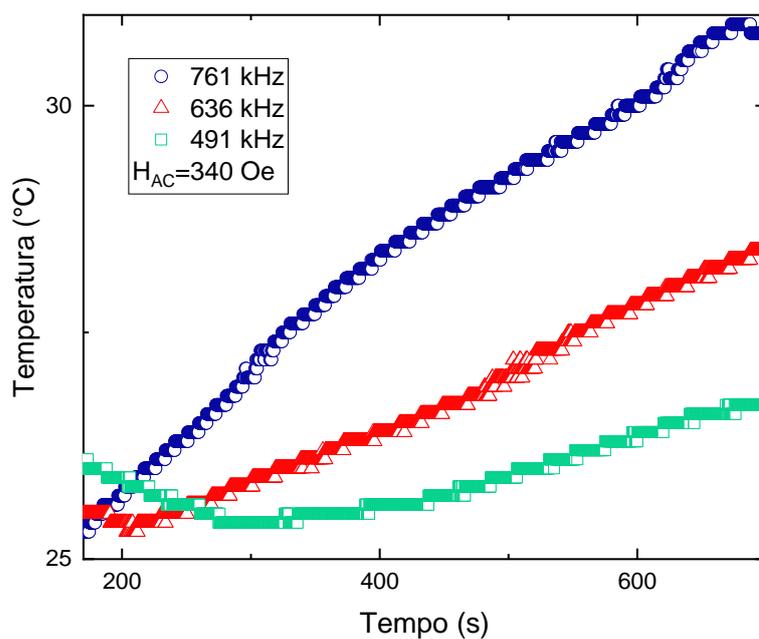


Figura 26 – Ensaio de hipertermia da amostra FFCo4, sob diferentes valores de frequência.

Deste gráfico, podemos observar que quanto maior a frequência aplicada maior é a potência obtida, o que se mostra fiel à equação 3.15, que expressa que a potência deve aumentar com o aumento da frequência e do campo magnético. Foram realizados testes

com menores amplitudes de campo e frequência. No entanto, não houve aquecimento nessas condições.

A Figura 35 apresenta os resultados experimentais das medidas de resposta hipertérmica das nanopartículas em função da frequência. O resultado apresentado na figura permite constatar a dependência linear dessas variáveis, conforme já esperado. Contudo, é importante destacar que ainda temos uma dissipação de calor suficientemente interessante mesmo nas frequências mais baixas. Nesse sentido, podemos imaginar o desenvolvimento de partículas com momentos magnéticos maiores ou ligeiramente maiores e procurar diminuir a polidispersão ainda mais para entender o papel individual das nanopartículas no SAR.

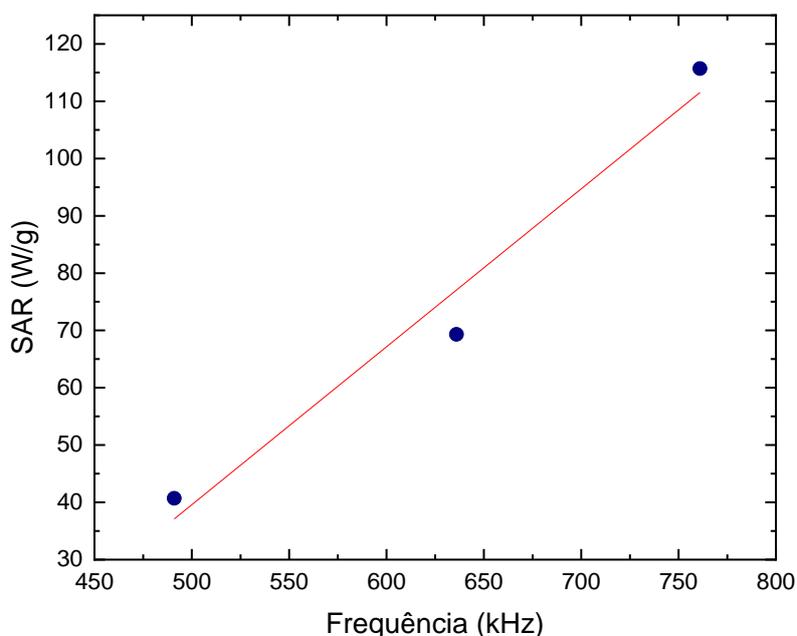


Figura 27 - Resultados experimentais das medidas de SAR em função da frequência, para campo fixo de 340 Oe

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

Por meio dos resultados apresentados anteriormente, pode-se ver que a síntese em poliol mostra-se eficaz na geração de nanopartículas pequenas, com baixa polidispersão e boa cristalinidade. No entanto, o uso de TEA como meio reacional não favoreceu a formação de nanoflores, como pretendido. Assim como o meio reacional, o

tempo de reação de cada amostra também foi variado. No entanto, percebe-se que a modificação do tempo de aquecimento não alterou a morfologia e nem a composição das nanopartículas, apenas induziu uma pequena variação do tamanho.

A análise de DRX confirmou a estrutura do tipo espinélio para todas as amostras obtidas pela síntese com proporção de DEG e TEA 1:0, e permitiu a determinação do diâmetro médio cristalino, cujos valores obtidos se encontram na faixa de 3 a 5 nm. As imagens de microscopia revelam um formato esférico para as amostras, conforme o esperado.

Para a análise da composição química dos materiais estudados neste trabalho, utilizamos a técnica FT-IR e técnicas de dosagens como a dicromatometria e a espectrometria de absorção atômica. A análise de FT-IR confirmou a presença de DEG na superfície das nanopartículas. Já as técnicas de dosagens constataram o enriquecimento de ferro na amostra submetida a tratamento da superfície.

Obtivemos sucesso na elaboração do ferrofluido utilizando a metodologia tradicional desenvolvida pelo LFC a partir de nanopartículas obtidas pelo método poliol. Os resultados das análises de magnetização à temperatura ambiente mostraram que as propriedades magnéticas dos fluidos magnéticos são amplamente dominadas por uma configuração monodomínio e que um modelo de Langevin permite ter acesso à distribuição de momentos magnéticos. Além disso, a amostra de ferrofluido apresentou melhores propriedades magnéticas quando comparadas a mesma amostra, sem o tratamento da superfície. Consequentemente, essa amostra apresentou melhores resultados de hipertermia, apresentando um valor de SAR correspondente a 121,1 W/g a altos valores de frequência e campo  $H_{AC}$ .

Desta forma, pretendemos, no futuro, realizar novas sínteses para obter nanoflores e verificar se o tratamento com nitrato férrico dessas estruturas favorece a produção de ferrofluidos. Além disso, buscaremos modificar outros parâmetros de síntese a fim de obter nanopartículas com tamanhos maiores para melhores resultados de hipertermia, visando elevados valores de SAR com medidas de frequência e campo biologicamente seguros. Pretende-se ainda, em trabalhos futuros, realizar uma análise

aprofundada dos produtos obtidos na síntese com TEA, procurando descobrir as propriedades características do material sintetizado tal como suas possíveis aplicações.

## 6. REFERÊNCIAS

1. Fiévet, F. *et al.* The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions. (2018). doi:10.1039/c7cs00777a
2. Róz, A. L. Da, Leite, F. de L., Ferreira, M. & Oliveira Jr., O. N. de. *Nanoestruturas - Princípios e Aplicações*. 1, (2015).
3. TOMA, H. E. O Mundo Nanométrico: a dimensão do novo século. (2004).
4. Francisquini, E., Schoenmaker, J. & Souza, J. A. *Nanopartículas Magnéticas e suas Aplicações*.
5. COSTA, F. T. Síntese, caracterização e o estudo do efeito de nanopartículas CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em bactérias patogênicas. (2013).
6. Simões, S. G. Análise das propriedades magnéticas e estudo de hipertermia de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. (2013).
7. Roca, A. G. *et al.* Design strategies for shape-controlled magnetic iron oxide nanoparticles. 138, 68–104 (2019).
8. Zarbin, A. J. G. QUÍMICA DE (NANO)MATERIAIS Aldo J. G . Zarbin. 30, 1469–1479 (2007).
9. Kharisov, B. A Review for Synthesis of Nanoflowers. *Recent Pat. Nanotechnol.* **2**, 190–200 (2008).
10. Negahdary, M. & Heli, H. Applications of Nanoflowers in Biomedicine. 22–33 (2018). doi:10.2174/1872210511666170911153428
11. Pinheiro, G. B. AVALIAÇÃO DAS METODOLOGIAS DE DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE PARA COLOIDES MAGNÉTICOS. 56 (2015).

12. Gomes, R. C. Dispersões de nanopartículas magnéticas do tipo core-shell : propriedades magnéticas e termodifusivas Dispersões de nanopartículas magnéticas do tipo core-shell : propriedades magnéticas e termodifusivas. (2014).
13. Gomes, J. D. A. *et al.* Synthesis of Core - Shell Ferrite Nanoparticles for Ferrofluids : Chemical and Magnetic Analysis. 6220–6227 (2008). doi:10.1021/jp7097608
14. Gomes, J. D. A. ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS LOCAIS DE FLUIDOS MAGNÉTICOS : DA NANOPARTÍCULA À DISPERSÃO JULIANO DE ANDRADE GOMES BRASÍLIA – DF “ ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS LOCAIS DE. (2007).
15. Raj, K. & Boulton, R. J. Ferrofluids - Properties and applications. *Mater. Des.* 8, 233–236 (1987).
16. Souza Vieira, L. DE. *SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO ENCAPADAS COM PRATA.*
17. Chaperman, L. S. Elaboração de nanopartículas de  $MnFe_2O_4@ \gamma\text{-Fe}_2O_3$  monodispersas em reator de hidrometalurgia seguida de dispersão em meio coloidal. (2016).
18. Rosensweig, R. Ferrohydrodynamics. (1985).
19. Tourinho, F., Franck, R., Massart, R. & Perzynski, R. Synthesis and magnetic properties of manganese and cobalt ferrite ferrofluids. 134, 128–129 (1989).
20. Tourinho, F. A., Depeyrot, J., da Silva, G. J. & Lara, M. C. L. Electric Double Layered Magnetic Fluids (EDL-MF) Based on Spinel Ferrite Nanostructures [(M<sup>+2</sup> 1-x Fe<sup>+3</sup> )<sub>3</sub> +2 A x [(Fe<sup>2+</sup>x M)] O B<sub>2</sub>.
21. Kefeni, K. K., Msagati, T. A. M. & Mamba, B. B. Ferrite nanoparticles : Synthesis , characterisation and applications in electronic device. *Mater. Sci. Eng. B* 215, 37–55 (2017).
22. Stadelmaier, H. H. Magnetic properties of materials. 287, 138–145 (2000).

23. Araujo, E. J. N. de. Síntese em reator de hidrometalurgia de nanopartícula de ferrita de cobalto. *Diss. Mestr.* (2015).
24. Coppola, P. ELABORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS DO TIPO  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4@ \gamma\text{-}Fe_2O_3$ , VISANDO À ELABORAÇÃO DE NOVOS FLUIDOS MAGNÉTICOS PARA APLICAÇÕES EM HIPERTERMIA. (2016).
25. Leite, E. S. Estudo das propriedades magnéticas de nanopartículas de maghemita dispersas em óleos magnéticos isolantes. (2013).
26. Oliveira, A. C. De. *Ciências Moleculares*. (2016).
27. Viana, L. V. M. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE SUPERFICIAL DE CARGA DE NANOPARTICULAS DO TIPO  $Zn_xCo_{1-x} Fe_2O_4@ \gamma\text{-}Fe_2O_3$  PELO MÉTODO MPC. (2016).
28. Clement, J. *et al.* Ferrofluids of magnetic multicore nanoparticles for biomedical applications *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* Ferrofluids of magnetic multicore nanoparticles for biomedical applications. (2009). doi:10.1016/j.jmmm.2009.02.073
29. Marín-Barbaa, M. *et al.* Unravelling the mechanisms that determine the uptake and metabolism of magnetic single and multicore nanoparticles in a *Xenopus laevis* model. *R. Soc. Chem.* 20xx 17 (2017). doi:10.1039/C7NR06020C
30. Gavilán, H. *et al.* Colloidal Flower-Shaped Iron Oxide Nanoparticles : Synthesis Strategies and Coatings. 1700094, 1–12 (2017).
31. Kuznetsov, A. A. Zero-Field and Field-Induced Interactions between Multicore Magnetic Nanoparticles. 1–16 (2019). doi:10.3390/nano9050718
32. Ge, J., Hu, Y., Biasini, M., Beyermann, W. P. & Yin, Y. *Zuschriften* Superparamagnetic Magnetite Colloidal Nanocrystal Clusters \*\*. 4420–4423 (2007). doi:10.1002/ange.200700197
33. Lartigue, L. *et al.* Cooperative Organization in Iron Oxide Multi-Core Nanoparticles Potentiates Their Efficiency as Heating Mediators and MRI Contrast Agents. 10935–10949 (2012).

34. Hugounenq, P. *et al.* Iron Oxide Monocrystalline Nanoflowers for Highly Efficient Magnetic Hyperthermia. 1–11 (2018). doi:10.1021/jp3025478
35. Tatarchuk, T., Bououdina, M., Vijaya, J. J. & Kennedy, L. J. Spinel Ferrite Nanoparticles: Synthesis , Crystal Structure , Properties , and Spinel Ferrite Nanoparticles: Synthesis , Crystal Structure , Properties , and Perspective. (2017). doi:10.1007/978-3-319-56422-7
36. Róz, A. L. da, Leite, F. de L., Ferreira, M. & Jr, O. N. de O. *Grandes Áreas da Nanociência*. 2, (2015).
37. Hemery, G. *et al.* Tuning sizes , morphologies , and magnetic properties of mono- vs . multi-core iron oxide nanoparticles through control of added water in the polyol synthesis. 1–18
38. Wetegrove, M. Synthesis and Characterization of Magnetic Nanoparticles for Bioactive Bone Implant Materials. (2019).
39. Caruntu, D. *et al.* Synthesis of Variable-Sized Nanocrystals of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with High Surface Reactivity. 5527–5534 (2004).
40. Caruntu, D., Caruntu, G. & Connor, C. J. O. Magnetic Properties of Variable-sized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Synthesized from Non-aqueous Homogeneous Solutions of Polyols. 40, 5801–5809 (2007).
41. Lousada, F. F. V. Síntese de nanopartículas magnéticas utilizando métodos solvotérmicos e visando elaboração de fluidos magnéticos aquosos. (2017).
42. Skoog, D., West, D., Holler, J. & Crouch, S. R. Fundamentos de Química Analítica. (2014).
43. Krug, F. J., Araújo, J. & Ufscar, N.-D. /. *Espectrometria de Absorção Atômica Parte I. Fundamentos e atomização com chama*. (2004).
44. García, R. & Báez, A. P. Atomic Absorption Spectrometry ( AAS ).
45. Bentlin, F. ANÁLISE QUÍMICA: Espectrometria de absorção e emissão atômica. (2015).

46. PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S. & VYVYAN, J. R. Introdução á Espectroscopia.
47. Oliveira, H. A. L. de. Síntese , Caracterização e Aplicação de Nanoadsorventes Magnéticos Visando à Remoção de Cr ( VI ) de Águas Residuais Síntese , Caracterização e Aplicação de Nanoadsorventes Magnéticos Visando à Remoção de Cr ( VI ) de Águas Residuais. (2016).
48. Araujo, D. C. Líquidos magnéticos funcionalizados concentrados: compressão osmótica e estrutural local do coloide. 75 (2015).
49. Róz, A. L. Da, Leite, F. de L., Ferreira, M. & Jr., O. N. de O. *Coleção Nanociência e Nanotecnologia - Volume 3: Técnicas de Nanocaracterização. Livro 3*, (2015).
50. Laurent, S. & Dutz, S. Magnetic fluid hyperthermia: Focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles. (2011). doi:10.1016/j.cis.2011.04.003
51. Latorre, M., Ph, D., Rinaldi, C. & Ph, D. Applications of Magnetic Nanoparticles in Medicine : Magnetic Fluid Applications of Magnetic Nanoparticles in Medicine : Magnetic Fluid Hyperthermia. (2009).
52. Henao, J. M. & Orozco. EFEITOS DE TAMANHO E GEOMETRIA NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E DE HIPERTERMIA MAGNÉTICA EM NANOPARTÍCULAS DE Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. 131 (2016).
53. Atkinson, W. J., Brezovich, I. A. & Chakraborty, D. E. V. P. Usable Frequencies in Hyperthermia with Thermal Seeds T1r-. 70–75 (1984).
54. Aquino, V. R. R. *et al.* The Role of the Fraction of Blocked Nanoparticles on the Hyperthermia Efficiency of Mn-based Ferrites at Clinically Relevant Conditions. (2019). doi:10.1021/acs.jpcc.9b06599
55. TRONC, E.; BONNIN, D. Magnetic coupling among spinel iron oxide microparticles by mossbauer spectroscopy. *J. Phys. Lett* 46, 437–443 (1985).
56. Cullity, B. D. & Graham, C. D. *Introduction to magnetic materials*.