

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS AVANÇADO DE POÇOS DE CALDAS

Rogério Mendes Branco

30/7/2013

**Nanopartículas magnéticas obtidas por coprecipitação
homogênea sonoquimicamente assistida**

**Nanopartículas magnéticas obtidas por coprecipitação homogênea
sonoquimicamente assistida**

Dissertação submetida ao Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, nível mestrado, da Universidade Federal de Alfenas, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Linha de pesquisa: Tecnologia dos Materiais Aplicados à Saúde

Orientador: Rodrigo Fernando Costa Marques

Coorientadora: Maria Gabriela Nogueira Campos

Poços de Caldas/ MG

30/7/2013

Nanopartículas magnéticas obtidas por coprecipitação homogênea sonoquimicamente assistida

A banca examinadora abaixo assinada, aprova a Dissertação submetida ao Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, nível mestrado, da Universidade Federal de Alfenas, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Linha de pesquisa: Tecnologia dos Materiais Aplicados à Saúde

Poços de Caldas, 30 de Julho de 2013.

Banca Examinadora:

Prof. Rodrigo Fernando Costa Marques
Orientador/Presidente
Instituto de Química-UNESP

Profa. Neide Aparecida Mariano -Titular
Universidade Federal de Alfenas

Profa. Tânia Regina Girardi
Titular/Membro externo

Dedico a Deus, aos meus pais e filhos pelo apoio emocional, paciência e ajuda durante esse período de estudos para a realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Alfenas - Campus Avançado de Poços de Caldas - MG pela oportunidade oferecida.

Ao Prof.Dr. Rodrigo Fernando Costa Marques, orientador, pela dedicação, confiança, paciência e aprendizado transmitido durante o desenvolvimento desta dissertação.

À Profa. Maria Gabriela Nogueira Campos pela dedicação, dicas, ensinamentos e suporte emocional.

Agradeço também ao CNPq, FAPEMIG e ao grupo LMA-IQ da UNESP-Araraquara pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura.

À Coordenação do Curso de Pós Graduação pela política de incentivo à produção acadêmica, em particular à Profa. Dra Neide Aparecida Mariano pelo incentivo, ensinamentos transmitidos e suporte técnico ao longo do curso.

Aos meus irmãos e todos familiares que me apoiaram nessa jornada.

Aos meus fieis amigos, Marco Antônio Eiras, João Lima e Reinaldo Zanolla, pelos conselhos e incentivos durante a minha vida, principalmente nesse período.

Resumo

Este trabalho teve como objetivo a obtenção de nanopartículas de óxido de ferro magnéticas com pequena faixa de distribuição de tamanhos para serem aplicadas em diversas áreas da biomedicina, pois alguns nanomateriais magnéticos podem ser usados como carreadores de drogas, hipertemia, diagnóstico, entre outras aplicações.

As sínteses dessas nanopartículas magnéticas foram feitas em solução aquosa contendo ureia, sob aquecimento, usando a técnica de coprecipitação homogênea com a presença de uma sonda de ondas ultrassônicas. Os sais precursores de ferro usados foram o sulfato ferroso e o cloreto ferroso. O efeito da cavitação gerado pelo ultrassom altera o ambiente reacional, levando a formação de fases cristalinas diferentes das relatadas na literatura.

Neste trabalho observou-se que quanto maior a amplitude da energia fornecida pelo ultrassom, mais precocemente inicia-se o processo de nucleação das nanopartículas formando agregados menores. Entretanto, altas energias favorecem a formação de fases secundárias em algumas sínteses. Todas as amostras obtidas apresentaram-se magnéticas quando na presença de um ímã. Mesmo as amostras em que mistura de fases foram formadas apresentaram comportamento magnético e foram caracterizadas por DRX e MEV

A principal contribuição científica deste trabalho foi a obtenção de nanopartículas de óxidos de ferro em pH menor que 6. Na literatura especializada, geralmente os óxidos de ferro magnéticos surgem em pH maior do que 9.

Palavras-chaves: Nanopartículas magnéticas, coprecipitação homogênea, sonoquímica.

Abstract

This work aims at obtaining nanoparticles of magnetic iron oxides with small size distribution in order to be applied in diverse fields of biomedicine such as, drug carriers, hyperthermia, diagnosis, among others.

The magnetic nanoparticles syntheses were done in aqueous medium containing urea, which by heating has decomposed promoting the homogeneous coprecipitation. The urea thermal decomposition was assisted by high energy ultrasound. The precursor salts used were iron ferrous sulfate and ferrous chloride. The effect of cavitation generated by ultrasound changes the reaction environment, allowing formations of different phases from those related in literature.

It was observed that the greater the amplitude of the energy delivered by the ultrasound earlier initiated the process of nucleation and particle formed will have smaller sizes. All samples presented magnetic behavior when in presence of a permanent magnet, even in samples with secondary phases according to X-ray powder diffractions results.

Magnetic nanoparticles were obtained at pH lower than 6, different of ordinary findings in literature.

Keywords: magnetic nanoparticles, coprecipitation homogeneous, sonochemistry.

Lista de Figuras

| | |
|--|--------|
| Figura 1 - Configurações típicas de nanobiomateriais para aplicação em medicina..... | - 16 - |
| Figura 2 - Diferentes tipos de magnetismo: Esquema de spins/momentos. | - 20 - |
| Figura 3 - Diferentes tipos de magnetismo: Esquema de spins/momentos. | - 21 - |
| Figura 4 - a) Material com multidomínios magnéticos desmagnetizado; b) Material com multidomínios magnéticos na presença de um campo magnético, externo; c) um monodomínio magnético | - 23 - |
| Figura 5 - Célula unitária cúbica do espinélio | - 27 - |
| Figura 6 - a) Célula unitária da magnetita e b) Célula unitária da maghemita | - 28 - |
| Figura 7 - Célula unitária da goethita | - 28 - |
| Figura 8 - Estrutura cristalina da hematita | - 29 - |
| Figura 9 - Criação, crescimento e colapso de uma bolha formada em um líquido | - 33 - |
| Figura 10 - Difração de RX por um cristal | - 36 - |
| Figura 11 - (a) e (b): Tamanho de partícula influenciando o padrão da curva de difração. | - 37 - |
| Figura 12 - Sequência dos procedimentos nos ensaios. | - 41 - |
| Figura 13 - Ilustração completa das sínteses. | - 42 - |
| Figura 14 - Sequência de eventos durante as sínteses. | - 44 - |
| Figura 15 - Variação do pH em função da temperatura - Dados da amostra SX. | - 46 - |
| Figura 16 - Difratoograma da amostra SX. | - 46 - |
| Figura 17 - Comparação entre a variação do pH em função da temperatura entre as amostras SH_50_PC e SH_50_PC. | - 48 - |
| Figura 18 - Difratoograma amostra SH_50_PC. | - 49 - |
| Figura 19 - Difratoograma da amostra CH_50_PC. | - 50 - |
| Figura 20 (a) e (b)- Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) da amostra SH_50_PC. | - 52 - |
| Figura 21 (a) e (b) - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) da amostra CH_50_PC. | - 53 - |
| Figura 22 - Comparação entre a variação do pH em função da temperatura entre as amostras CH_70_PC e SH_70_PC. | - 54 - |
| Figura 23 - (a) Difratoograma da amostra CH_70_PC. e (b) SH_70_PC. | - 55 - |
| Figura 24 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) da amostra SH_70_PC | - 57 - |
| Figura 25 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) da amostra CH_70_PC. | - 58 - |
| Figura 26 - Comparação entre variação do pH em função da temperatura entre as amostras SH_70_PC e SH_70_P05. | - 59 - |
| Figura 27 - Difratoograma da amostra SH_70_PC. | - 60 - |
| Figura 28 - Difratoograma da amostra SH_70_P05. | - 60 - |
| Figura 29 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) da amostra SH_70_PC. | - 62 - |
| Figura 30 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) da amostra SH_70_P05. | - 62 - |
| Figura 31- Comparação entre variação do pH em função da temperatura das amostras CH_50_PC, | |

| | |
|---|---------|
| CH_60_PC e CH_70_PC..... | - 63 - |
| Figura 32 - Difratoograma da amostra A19. Potência 50%..... | - 64 - |
| Figura 33 - Difratoograma da amostra CH_60_PC..... | - 64 - |
| Figura 34 - Difratoograma da amostra CH_70_PC..... | - 65 - |
| Figura 35 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) da amostra CH_50_PC..... | - 66 - |
| Figura 36 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) da amostra CH_60_PC..... | - 67 - |
| Figura 37- Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) da amostra CH_70_PC..... | - 67 - |
| Figura 38 - Comparação entre variação do pH em função da temperatura entre as amostras SH_50_PC, SH_60_PC e SH_70_PC..... | - 68 - |
| Figura 39 - Difratoograma da amostra SH_50_PC..... | - 69 - |
| Figura 40 - Difratoograma da amostra SH_60_PC..... | - 70 - |
| Figura 41 - Difratoograma da amostra SH_70_PC..... | - 70 - |
| Figura 42 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) da amostra SH_50_PC..... | - 72 - |
| Figura 43 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) da amostra SH_60_PC..... | - 72 - |
| Figura 44 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) da amostra SH_70_PC..... | - 73 - |
| Figura 45 - a) Partícula magnética com eixo de fácil magnetização definido na ausência de campo magnético aplicado com anisotropia efetiva uniaxial K, momento magnético μ a um ângulo θ em relação ao eixo fácil..... | - 86 - |
| Figura 46 - Esquema de um sistema de NPs (a) em regime bloqueado e (b) em regime superparamagnético..... | - 87 - |
| Figura 47 - Exemplos de curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado: (a) para um material massivo ferromagnético ou um material granular bloqueado e (b) para um material em regime superparamagnético..... | - 88 - |
| Figura 48 - Variação do pH em função da temperatura - Dados da amostra SX..... | - 92 - |
| Figura 49 - Difratoograma da amostra SX. Coprecipitação homogênea..... | - 93 - |
| Figura 50 - Variação do pH em função da temperatura - Dados da amostra SH_50_PC..... | - 94 - |
| Figura 51 - Difratoograma da amostra SH_50_PC..... | - 95 - |
| Figura 52 - Variação do pH em função da temperatura - Dados da amostra SH_60_PC..... | - 97 - |
| Figura 53 - Difratoograma da amostra SH_60_PC..... | - 97 - |
| Figura 54 - Variação do pH em função da temperatura - Dados da amostra SH_70_PC..... | - 99 - |
| Figura 55 - Difratoograma da amostra SH_70_PC..... | - 100 - |
| Figura 56 - Variação do pH em função da temperatura - Dados da amostra SH_70_P05..... | - 102 - |
| Figura 57 - Difratoograma da amostra SH_70_P05..... | - 102 - |
| Figura 58 - Variação do pH em função da temperatura - Dados da amostra 18..... | - 104 - |
| Figura 59 - Difratoograma da amostra CX..... | - 104 - |
| Figura 60 - Variação do pH em função da temperatura - Dados da amostra CH_50_PC..... | - 106 - |
| Figura 61 - Difratoograma da amostra CH_50_PC..... | - 107 - |
| Figura 62 - Variação do pH em função da temperatura - Dados da amostra CH_60_PC..... | - 109 - |
| Figura 63 - Difratoograma da amostra CH_60_PC..... | - 109 - |
| Figura 64 - Variação do pH em função da temperatura - Dados da amostra CH_70_PC..... | - 111 - |

Figura 65 - Difratoograma da amostra CH_70_PC..... - 112 -

Lista de Tabelas

| | |
|---|---------|
| Tabela 1 - Informações sobre condições de sínteses das amostras. | - 43 - |
| Tabela 2- Dados coletados da Amostra SX..... | - 45 - |
| Tabela 3 - Resultados da Equação de Scherrer para amostras CH_50_PC e SH_50_PC | - 51 - |
| Tabela 4 - Resultados da Equação de Scherrer para amostras CH_70_PC e SH_70_PC. | - 56 - |
| Tabela 5 - Resultados da Equação de Scherrer para amostras SH_70_PC e SH_70_P05. | - 61 - |
| Tabela 6 - Resultados da Equação de Scherrer | - 65 - |
| Tabela 7 - Resultados da Equação de Scherrer. | - 71 - |
| Tabela 8 - Amostra SX..... | - 91 - |
| Tabela 9 - Amostra SH_50_PC. | - 94 - |
| Tabela 10 - Amostra SH_60_PC..... | - 96 - |
| Tabela 11 - Amostra SH_70_PC..... | - 98 - |
| Tabela 12 - Amostra SH_70_P05..... | - 101 - |
| Tabela 13 - Amostra CX | - 103 - |
| Tabela 14 - Amostra CH_50_PC. | - 105 - |
| Tabela 15 - Amostra CH_60_PC. | - 108 - |
| Tabela 16 - Amostra CH_70_PC. | - 110 - |

Sumário

| | | |
|-------|--|--------|
| 1. | Introdução | - 11 - |
| 2. | Objetivos..... | - 13 - |
| 2.1 | Objetivos Gerais | - 13 - |
| 2.2 | Objetivos Específicos | - 13 - |
| 3. | Revisão Bibliográfica | - 14 - |
| 3.1 | Aplicação de nanopartículas magnéticas em biomedicina. | - 14 - |
| 3.2 | Propriedades magnéticas da matéria..... | - 18 - |
| 3.3 | Superparamagnetismo | - 22 - |
| 3.4 | Síntese de nanopartículas magnéticas..... | - 25 - |
| 3.5 | Coprecipitação homogênea..... | - 29 - |
| 3.6 | Sonoquímica – Ultrassom..... | - 31 - |
| 3.7 | Técnicas de caracterização | - 35 - |
| 3.7.1 | Difração de raios X..... | - 35 - |
| 3.7.2 | Microscopia Eletrônica de Varredura..... | - 38 - |
| 4. | Materiais e Métodos | - 40 - |
| 4.1 | Parte experimental | - 40 - |
| 4.1.1 | Sínteses de nanopartículas superparamagnéticas. | - 40 - |
| 5. | Resultados e discussões..... | - 44 - |
| 5.1 | Sínteses a partir de soluções de sulfato e cloreto ferroso com potência de 50% | - 47 - |
| 5.2 | Sínteses a partir de soluções de sulfato e cloreto ferroso com potência de 70%..... | - 54 - |
| 5.3 | Sínteses a partir de solução de sulfato ferroso com pulso contínuo e a cada 0,5s com potência de 70%..... | - 58 - |
| 5.4 | Influência da porcentagem de amplitude do ultrassom para coprecipitações a partir de soluções de cloreto ferroso com pulso contínuo..... | - 63 - |
| 5.5 | Influência da porcentagem de amplitude do ultrassom para coprecipitações a partir de soluções de Sulfato ferroso com pulso contínuo. | - 68 - |
| 6. | Conclusão | - 75 - |
| | Referências | - 77 - |
| | <i>APÊNDICE A</i> - Propriedades Magnéticas..... | - 85 - |
| | <i>APÊNDICE B</i> - Resultados Individuais das amostras:..... | - 91 - |

1. Introdução

Atualmente a nanotecnologia é muito importante para o avanço da ciência. O estudo desse campo começou na década de 80, após a invenção do microscópio eletrônico de varredura, que era utilizado para gerar imagens de superfícies a nível atômico(1,2).

A Engenharia de Materiais é uma área claramente inter e multidisciplinar, que integra conhecimentos e habilidades diversas e cruza as fronteiras entre: a química e a física, a química e a biologia e a química com engenharias(3,4).

Nano, é um prefixo usado nas ciências para designar uma parte em um bilhão. Sendo assim, um nanômetro (1nm) corresponde a um bilionésimo de um metro ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$) (2).

A nanotecnologia é o estudo e manipulação de estruturas com características dimensionais medindo entre 1 e 100 nanômetros. Nessa escala átomos e moléculas são manipulados para criação de nanoestruturas úteis para diversas aplicações científicas (5,2). Para se entender o conceito de nanomateriais é preciso se abstrair do visível e pensar na esfera atômica (6).

A nanociência faz uso da manipulação da matéria em uma escala em que os materiais revelam características diferentes das apresentadas na micro e na macro escala, dentre elas, as principais são:

- Apresentar tolerância à temperatura,
- Variedade de cores,
- Alterações da reatividade química,
- Da condutividade elétrica e térmica,
- Ou mesmo exibir interações de intensidades extraordinárias.

Essa mudança nas propriedades dos materiais que ocorre apenas nessa escala e é atribuída ao grande aumento da área de superfície em relação ao volume, o que define a forma geométrica como fator importante nas nanopartículas, pois pode alterar suas propriedades (1,5).

Devido a essas características surge o interesse tecnológico em relação aos nanomateriais, e conseqüentemente o desenvolvimento da nanotecnologia, que já os fabrica em nano escala para emprego em cosméticos, tintas, revestimentos, tecidos, catalisadores,

sensores, na eletrônica, computadores, telecomunicações, manufatura de materiais ou para proporcionar mais resistência aos materiais e na biociência como vetores de drogas, hipertermia e diagnósticos(3,6,7).

Atualmente, alguns nanomateriais magnéticos, como óxido de ferro, e em especial a magnetita (Fe_3O_4) tem sido aplicados em diversas áreas. Podem ser usados como carreadores de drogas, como agentes de contraste em imagem por ressonância magnética (ferrofluidos) e em tecnologias baseadas na separação magnética de DNA/RNA, proteínas, bactérias, vírus e outras biomolécula(7,8).

2. Objetivos

2.1 Objetivos Gerais

Compreender os conceitos físico-químicos envolvidos na síntese química utilizada e correlacionar com as propriedades observadas.

Obter nanopartículas magnéticas através da síntese por coprecipitação homogênea na presença de ultrassom.

2.2 Objetivos Específicos

- Obter nanopartículas de óxidos de ferro magnéticos;
- Obter NP monodispersas e com estreita distribuição de tamanho de partículas;
- Estabelecer condições experimentais que permitam obter ferrofluidos com boa estabilidade em meios biológicos;
- Avaliar a influência do ultrassom na síntese via coprecipitação homogênea.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Aplicação de nanopartículas magnéticas em biomedicina.

Os cirurgiões estão constantemente em busca de maneiras minimamente invasivos para o tratamento de seus pacientes e através da nanotecnologia, biossensores minúsculos poderiam ser construídos para diminuir o tempo de um período de recuperação de pacientes e diminuindo gastos com a saúde, bem como as taxas de infecção dentro dos hospitais, reduzindo as listas de espera para operações e assim os médicos podem tratar mais pacientes no mesmo período de tempo (9).

Uma grande área em desenvolvimento de nanopartículas é a confecção de remédios/fármacos inteligentes que se associam somente às células doentes e são eliminados com facilidade devidos às dimensões que possuem. Pequenas moléculas podem tanto fazer o bem como fomentar o mal, de acordo com a dose ou a superfície de contato que possuem (10,11).

Quando uma nanopartícula é introduzida no corpo, vários fatores podem comprometer a sua estabilidade. A força iônica do meio fisiológico em comparação com a água ultrapura utilizada principalmente em laboratórios que pode resultar em uma agregação, parcial ou total, do sistema e também após a sua entrada em compartimentos específicos do corpo, devido a uma variação de pH em relação aos meios de comunicação em que as nanopartículas são inicialmente dispersas.

Além disso, quando as nanopartículas são injetadas no sangue, uma adsorção não específica de proteínas do plasma pode ocorrer na superfície de nanopartículas. Esse fenômeno, conhecido como opsonização, é mais frequente em partículas de tamanho nanométrico, devido a dois efeitos principais: à alta relação superfície-volume às forças atrativas entre as nanopartículas (12).

Existem também aplicações em diagnóstico de diversos tipos de câncer por bioluminescência, mapeamento de regiões afetadas e instrumentos de observação, como microscópio eletrônico de varredura, no caso a ponta de um cantilever (13).

Os fármacos podem ser ligados, físico ou quimicamente à superfície das NPs, que são conduzidas e retidas com um ímã ou outra fonte de gradiente de campo magnético na região ou órgão de interesse, liberando a dose correta sem sobrecarregar o organismo com doses altas e diminuindo os efeitos colaterais. Essa técnica seria extremamente interessante para a administração de substâncias quimioterápicas no tratamento do câncer, por exemplo, onde os efeitos colaterais podem ser severos (14).

Nanopartículas geralmente constituem o núcleo de um nanobiomaterial. Ele pode ser usado como uma superfície conveniente para a montagem molecular, e pode ser composta de materiais inorgânicos ou poliméricos, conhecidos como nanopartículas funcionais. A partícula do núcleo é geralmente protegida por monocamadas de vários materiais inertes, por exemplo, sílica. As moléculas orgânicas que são adsorvidas ou quimicamente ligadas à superfície das partículas também são usadas para esta finalidade. Um grupo é destinado a fixar o ligante à superfície das nanopartículas e o outro é usado para ligar porções diferentes, como moléculas biocompatíveis (dextrano), anticorpos, fluoróforos, etc, dependendo da função requerida pela aplicação.

As abordagens utilizadas na construção de nano-biomateriais são esquematicamente apresentadas a seguir na Figura 1.

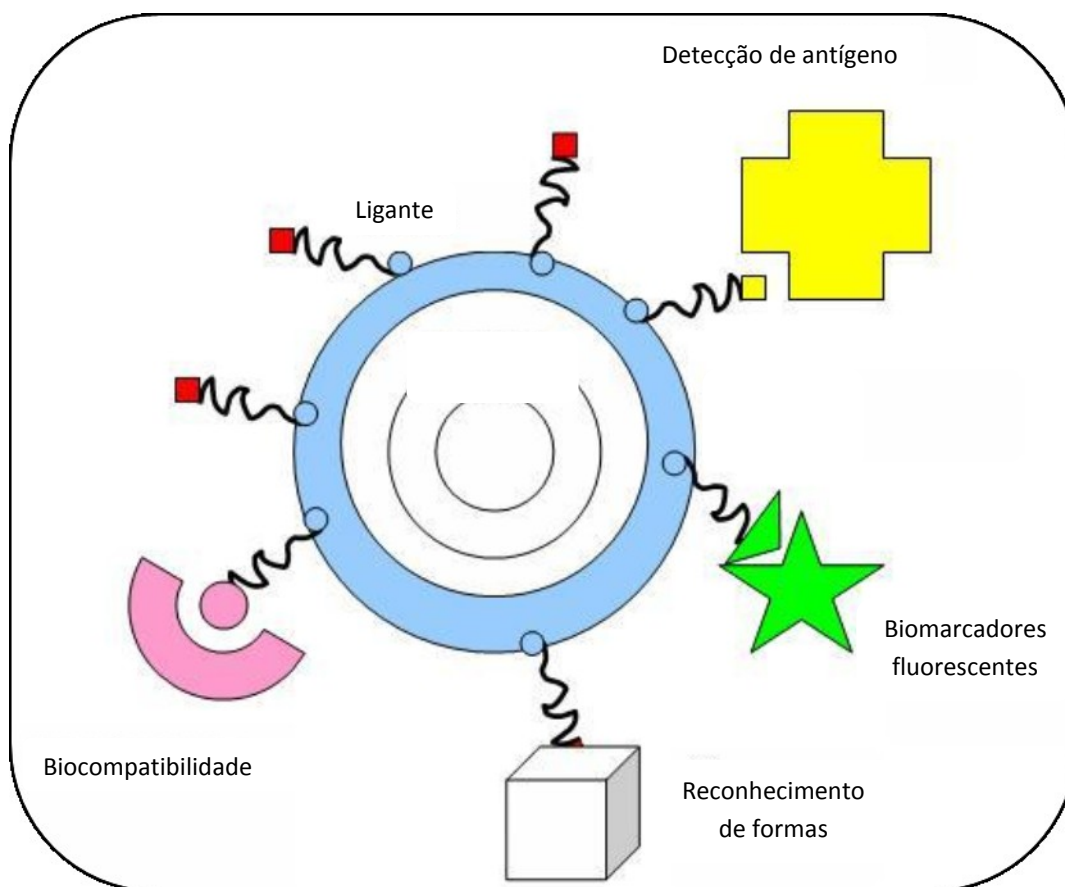


Figura 1 - Configurações típicas de nanobiomateriais para aplicação em medicina(15).

A distribuição de tamanho e o tamanho podem ser importantes, em alguns casos, por exemplo, se a penetração por meio de uma estrutura de poros de uma membrana celular é necessária e também porque geram efeitos que são utilizados para controlar as propriedades do material (14,15).

Um controle depurado do tamanho médio de partícula e uma distribuição estreita de tamanhos permite a criação de sondas fluorescentes que emitem luz em uma gama muito ampla de comprimentos de onda. A geração da luminescência requer o bombardeio da molécula em ressonância, o que leva à situação típica de que cada corante é excitado por fótons em comprimentos de ondas diferentes. Isso ajuda com a criação de biomarcadores com muitas cores e bem distintos (10,15).

Os nano cristais não são tóxicos e sua fluorescência continua ativa por um tempo 100 vezes maior, comparado aos corantes orgânicos (10).

As NPs de óxidos de ferro são importantes por possuírem excelentes propriedades magnéticas e serem não tóxicas, pois podem ser metabolizadas e utilizadas para formar a hemoglobina sanguínea (16). Importantes propriedades das partículas de óxido de ferro magnéticas são as baixas toxicidades para os seres humanos, biocompatibilidade, injetabilidade e o alto nível de acumulação nos tecidos ou órgão alvo (17).

Nanopartículas de forma agulhada (alongada) são mais citotóxicas que as que possuem forma esférica. A produção de várias citocinas inflamatórias por monócitos humanos é induzida em maior quantidade com a forma de agulha que por qualquer outra morfologia. A morfologia esférica também é melhor para fazer o transporte e entrega do farmaco que outras formas, como hexagonais e cúbicas.(18)

Terapia do Câncer

Desde a década de setenta, há um interesse grande no uso da hipertermia, local ou de corpo inteiro, para o tratamento contra o câncer. O aumento da temperatura, entre 42°C e 45°C, nos tumores além de melhorar a eficiência dos tratamentos convencionais também ajuda o sistema imunológico no combate às células malignas. Um dos principais problemas da hipertermia é confinamento da geração de calor na região do tumor (14,19,20).

Quando as partículas magnéticas são sujeitas a um campo magnético variável, calor é gerado, devido à perda por histerese magnética. A quantidade de calor gerada depende da natureza do material magnético e de parâmetros do campo magnético. Partículas magnéticas em regiões em torno de um tumor, e colocado na presença de um campo magnético oscilante irão aquecer a uma determinada temperatura dependendo:

- das propriedades magnéticas do material, e da força do campo magnético,
- da frequência de oscilação e a capacidade de arrefecimento do fluxo de sangue na local do tumor.

As células cancerígenas são destruídas em temperaturas superiores a 43 ° C, enquanto que as células normais podem sobreviver a temperaturas mais elevadas. O calor pode ser gerado através da aplicação de um campo magnético adequado.

O tamanho dos cristais nanometricos de magnetita não só são biocompatíveis, mas também bioativo e poderiam ser úteis para tratamento de tumores ósseos (21,22).

Um desafio para medicamentos orais, por exemplo, é fazê-los ativar seu efeito bem antes que sejam colocados fora de circulação pelo metabolismo do paciente. No chamado de "o metabolismo de primeira passagem," o fígado decompõe a droga durante sua primeira viagem circular pelo corpo. O resultado é que os médicos devem usar maiores quantidades de medicamentos orais para alcançar o efeito terapêutico (23). As partículas podem ser feitas também de ir além do sistema imunológico do corpo. Multi-camadas sobre as nanopartículas podem resistir as defesas do organismo, permitindo que o medicamento tenha mais tempo ou consiga chegar ao local pretendido, ou seja, uma liberação controlada de drogas (15,24).

Nanopartículas magnéticas transportadoras de drogas podem levar o fármaco até o lugar de interesse no corpo, aonde o medicamento será liberado por aquecimento através de um campo oscilante externo, que interage com a nanopartícula (19,25).

3.2 Propriedades magnéticas da matéria

Desde a Grécia antiga eram observadas as propriedades do minério de ferro chamado de magnetita, em atrair o ferro e seus compostos. Em 1820, Oersted descobriu que uma corrente elétrica circulando através de um fio produzia efeito magnético, defletindo uma agulha imantada. Posteriormente, Ampère formulou a lei que relaciona o campo magnético gerado com a intensidade de corrente no fio e em 1831, Faraday e Henry, descobriram que um fluxo magnético variável induzia uma corrente elétrica em um circuito (26). Hoje sabemos que o magnetismo associado a matéria é proveniente dos movimentos dos elétrons (momento de dipolo).

A permeabilidade magnética, μ , é uma grandeza característica de cada material e se refere à propriedade de "aceitar" a existência de linhas de indução em seu interior. Ela mede o grau de facilidade com que o fluxo magnético se estabelece no interior de um material. Denomina-se permeabilidade magnética relativa (μ_r) de um material à relação dada pela Equação 1 (27):

$$\mu_r = (\mu) / (\mu_0) \tag{1}$$

onde,

- μ é a permeabilidade do material e
- $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Wb/A.m é a permeabilidade magnética do vácuo.

Então, um material com $\mu_r = 1.000$ aceita em seu interior um número de linhas mil vezes maior que o vácuo (27).

Enquanto H é relacionado com a corrente que cria o campo (corrente de condução), B depende tanto da corrente de condução como também da magnetização do meio M , assim, B é a resposta a um campo externo (H) aplicado em um material magnético) B e H se relacionam pela Equação 2 (27) :

$$B = \mu_0 (H + M) \tag{2}$$

A resposta do material a um campo magnético aplicado H caracterizada pelo comportamento de M é representado pela susceptibilidade magnética χ_m do meio. A Equação 3 mostra como se determina a susceptibilidade (28,29).

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi) \tag{3}$$

Quando um material é submetido a um campo magnético H , este é alterado por causa da magnetização resultante M do momento de dipolo molecular. Esta magnetização pode ser devido à interação do campo aplicado com a matéria, conforme ocorre com os materiais diamagnéticos e paramagnéticos ou pode já existir mesmo na ausência do campo externo, conforme ocorre com os materiais ferromagnéticos (30).

Em 1895 Pierre Curie descobriu experimentalmente que a magnetização de um material paramagnético é diretamente proporcional ao campo magnético externo (B_{ext}) em tesla e inversamente proporcional à temperatura absoluta (T) de acordo com a Equação 4 (31):

$$M = C \cdot \frac{B_{ext}}{T} \tag{4}$$

Onde C é a constante de Curie.

De acordo com esta lei, aumentando (B_{ext}) há uma tendência dos momentos de dipolos atômicos se alinharem em uma amostra e assim aumentar M , ao passo que aumentando T a tendência é perturbar o alinhamento via agitação térmica e assim diminuir M (31).

A Figura 2 ilustra as principais propriedades magnéticas dos materiais quanto à orientação de seus spins.

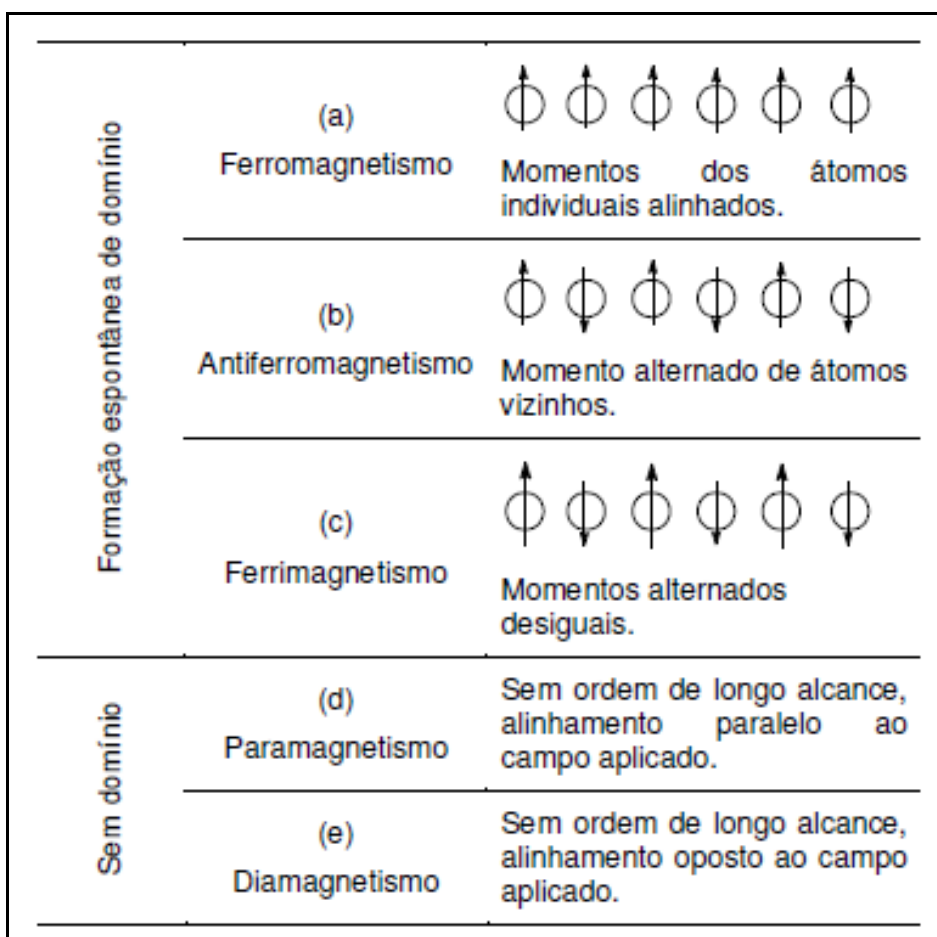


Figura 2 - Diferentes tipos de magnetismo: Esquema de spins/momentos(32).

O diamagnetismo/Paramagnetismo ocorrem em todos os materiais, pois todas as moléculas exibem um momento de dipolo magnético induzido e antiparalelo (contrário) ao

campo magnético aplicado (externo) em virtude da deformação da distribuição da corrente eletrônica, sendo seus valores de susceptibilidade magnética são negativos (28,33).

O paramagnetismo resulta da tendência dos momentos magnéticos moleculares alinharem-se com o campo magnético aplicado, reforçando o campo aplicado (34,35).

A Figura 3 ilustra a curva de Histerese Magnética dos materiais.

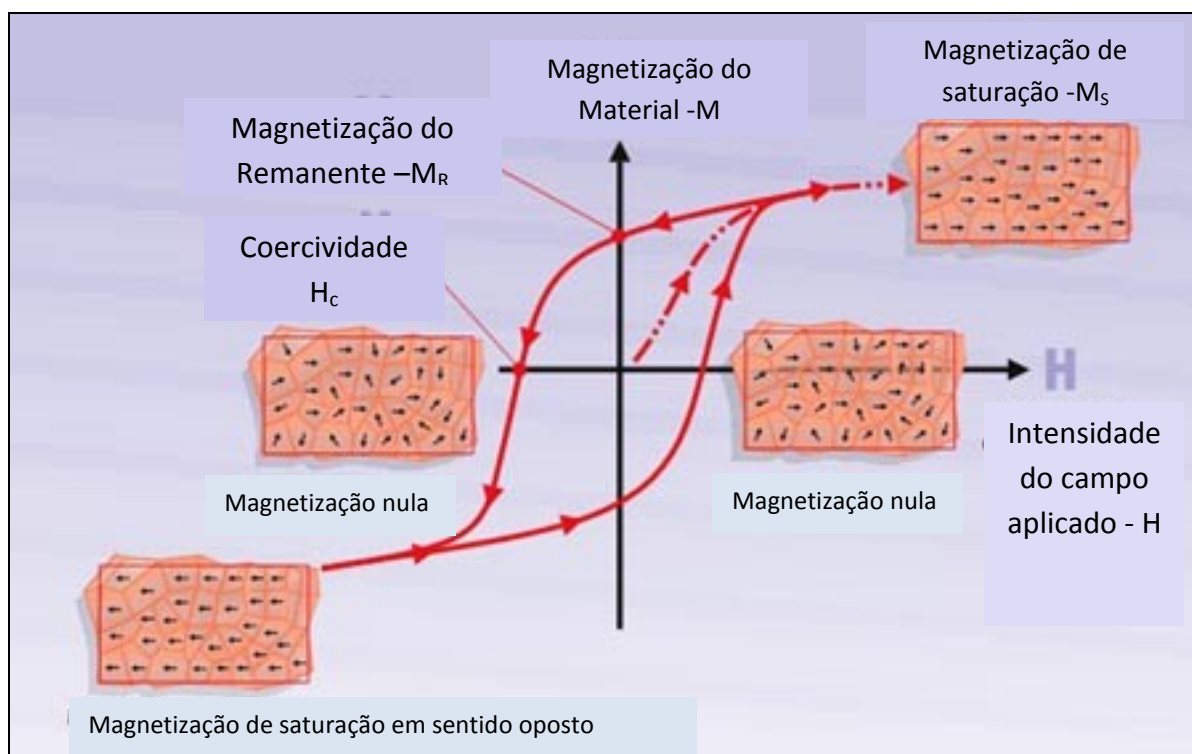


Figura 3 - Diferentes tipos de magnetismo: Esquema de spins/momentos(36).

Se começarmos com um material desmagnetizado, ele segue inicialmente uma curva de magnetização, como a pontilhada na Figura 3. Entretanto se diminuirmos H , a magnetização irá diminuir lentamente até atingir um ponto no eixo y que é chamado de magnetização remanente (M_r). Invertendo o sentido do campo, a magnetização segue outro percurso, até que a magnetização se anule para um determinado valor de campo, chamado de campo coercivo (H_c) (37).

No Ferrimagnetismo os átomos dos materiais que apresentam esta propriedade possuem um alinhamento paralelo e desigual, isto é, com momentos magnéticos diferentes. O momento magnético total é diferente de zero. O exemplo mais conhecido de material ferrimagnético é a magnetita (Fe_3O_4) (31).

Quando um material é submetido a um campo magnético alternado, seus domínios magnéticos oscilam e se orientam alternadamente na direção do campo aplicado, causando atrito entre as nanopartículas. Isso gera aquecimento, cujo valor de energia é dado pela área do gráfico da Figura 3 acima (30,38).

Quando as dimensões de um material são extremamente reduzidas, como as nanopartículas magnéticas, o volume total da partícula corresponde a um único domínio magnético, sendo por isso chamado de monodomínio magnético. Cada átomo de uma partícula faz parte de um arranjo magneticamente ordenado como os momentos magnéticos alinhados em uma única direção espacial. O momento magnético total é a soma de todos os momentos atômicos da partícula (33,39). Mais informações sobre as propriedades magnéticas são descritas no (APÊNDICE A).

No fenômeno conhecido como superparamagnetismo, as partículas com volume reduzido estão magnetizadas uniformemente com todos os spins alinhados numa direção. Sua magnetização só pode ser modificada pela rotação simultânea de todos os *spins* da partícula. (33,39).

3.3 Superparamagnetismo

As nanopartículas magnéticas são consideradas superparamagnéticas significando que, interagem num campo magnético, mas não retêm nenhum magnetismo (remanência magnética) após a remoção deste.

A Figura 4 abaixo ilustra o comportamento dos domínios magnéticos

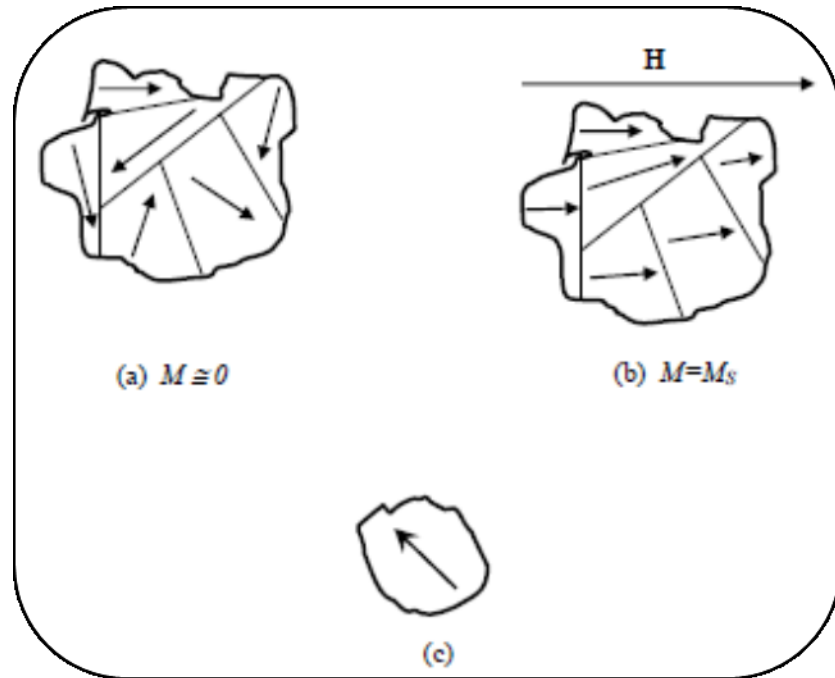


Figura 4 - a) Material com multidomínios magnéticos desmagnetizado;
b) Material com multidomínios magnéticos na presença de um campo magnético, externo; c) um monodomínio magnético (40).

As partículas são consideradas monodomínios abaixo de um certo diâmetro chamado de diâmetro crítico (D_c), dado pela Equação 5 (41,42):

$$D_c = \frac{2 \cdot A^{1/2}}{M_s} \quad (5)$$

Onde,

- ✓ M_s é o valor da magnetização de saturação ou específica do material;
- ✓ A é a energia de troca

Abaixo de cerca de 15 nm, tais partículas são tão pequenas que o fenómeno de cooperação ferromagnética já não é observada e permanecem sem magnetização permanente após as partículas terem sido sujeitas a um campo magnético externo. No entanto, as partículas ainda exibem propriedades paramagnéticas muito fortes e com uma sensibilidade muito grande (43).

Na ausência de recobrimentos de superfície, partículas magnéticas de óxido de ferro apresentam superfície hidrofóbica. Devido às interações hidrofóbicas entre as partículas, elas tendem a se aglomerar e formar *clusters*, resultando em um aumento do tamanho de partículas. Estes *clusters* exibem forte atração magnética do tipo dipolo-dipolo entre eles e apresentam um comportamento ferromagnético. Quando dois clusters se aproximam, cada um deles é atraído pelo campo magnético do outro. Este efeito de atração magnética cooperativa resulta na agregação das partículas e consequente instabilidade em solução (44).

Uma importante característica das nanopartículas magnéticas é a propriedade de superparamagnetismo que confere estabilidade em dispersões quando na ausência de um campo magnético externo devido a não atração entre as partículas. Quando as dimensões dos materiais magnéticos são menores que 15 nm, as partículas são tão pequenas que o fenômeno de ferromagnetismo cooperativo não é mais observado e as partículas não apresentam remanência magnética quando o campo magnético externo é retirado. Entretanto, as partículas continuam apresentar propriedades paramagnéticas (daí o nome de superparamagnetismo) com uma grande susceptibilidade.

Partículas cujo spin de elétrons não emparelhados podem alinhar-se espontaneamente conferindo magnetização ao material mesmo na ausência de campo magnético externo são classificadas como partículas ferromagnéticas. Portanto, ferromagnetismo é um fenômeno cooperativo uma vez que um simples átomo não apresenta propriedades ferromagnéticas. Por outro lado, quando partículas apresentam momentos magnéticos que podem ser orientados na presença de um campo magnético externo aplicado, mas magnetização remanente não é observada quando retiradas do campo magnético, essas partículas são classificadas como paramagnéticas e apresentam o fenômeno do paramagnetismo.

Dependendo de seu tamanho, partículas de óxidos de ferro apresentam diferentes comportamentos em um campo magnético externo aplicado. Já se sabe que mudanças abruptas nas propriedades magnéticas acontecem quando o tamanho da partícula é reduzido da escala micrométrica para a nanométrica (45,46). Na escala nanométrica, fenômenos de tamanho finito e efeitos de superfície passam a dominar o comportamento magnético de nanopartículas individuais (47). Frenkel e Dorfman (48) foram os primeiros a sugerirem que partículas de materiais ferromagnéticos, abaixo de um tamanho de partícula crítico (<15nm para materiais comuns), seriam constituídas de monodomínios magnéticos, ou seja, apresentariam um estado de magnetização uniforme em qualquer campo. O comportamento magnético destas partículas acima de certa temperatura, a temperatura de bloqueio (T_B), é

igual ao de partículas paramagnéticas, exceto que um grande momento magnético e consequente susceptibilidade são presentes (46).

Para aplicações biomédicas, nanopartículas que apresentam comportamento superparamagnético na temperatura do corpo humano ($T_B < \text{temp. do corpo humano}$) são as mais estudadas devido a ausência de remanescência magnética e por apresentarem rápidas mudanças no estado magnético quando na presença de campo magnético externo (48).

3.4 Síntese de nanopartículas magnéticas

Na nanotecnologia, para a obtenção de partículas nanométricas de forma controlada é preciso recorrer a técnicas de alta precisão. Os métodos de síntese se dividem em processos físicos e químicos.

Os processos físicos são conhecidos como *top down* e vão da escala macro para micro e nano, a construção da nanomáquina ocorre de cima para baixo. Já os métodos químicos, conhecidos por *bottom up*, são construções que ocorrem da nano escala em direção à micro e macroescala, ou seja, de baixo para cima. São construções baseadas em reações químicas com a utilização de precursores moleculares ou atômicos para controlar as características das nanopartículas que se deseja (1,2,49,50).

Das duas técnicas utilizadas para se obter estes materiais, a “de baixo para cima”, consiste em tentar construir o material a partir de seus componentes básicos (átomos ou moléculas). Na construção “de baixo para cima”, é possível construir um nanoobjeto pela deposição lenta e controlada de átomos sobre uma superfície bastante polida e regular. Muitas vezes estes átomos se organizam espontaneamente, formando estruturas nanométricas bem definidas. Os métodos químicos de síntese de nanopartículas podem ser incluídos neste esquema (1,5,49).

Existem vários métodos de sintetizar as nanopartículas, tais como:

- **Microemulsão:** É um método obtido por meio de agentes surfactantes em dois líquidos imiscíveis e quando a quantidade de fase orgânica for menor que a fase

aquosa, o sistema é denominado micela normal, caso ela seja maior, micela inversa (51,52).

- **Processo sol-gel:** formação de uma suspensão (sol), através de policondensação que forma uma matriz sólida(gel), logo após secagem;
- **Evaporação gasosa:** geralmente usa reatores de leito fluidizado que permitem a difusão de gás uniforme e transferência de calor para as nanopartículas do metal catalisador. Em uma solução de sais férricos, um agente redutor no solvente orgânico é pulverizado para dentro de uma série de reatores. O Laser aquece uma mistura gasosa de ferro e de um precursor que flui para a mistura de gás produzindo nanopartículas com tamanho pequeno e distribuição estreita.
- **Coprecipitação:** Mistura de sais em ambiente aquoso seguido de precipitação de um hidróxido; Esse método consiste de dois processos: a nucleação (formação de centros cristalização) e o crescimento subsequente das partículas. Quando a nucleação predomina, o resultado é um número grande de partículas pequenas(53,54).
- **Coprecipitação homogênea:** Mistura de sais em ambiente aquoso seguido de precipitação de um hidróxido (ou óxido) mediante decomposição *in situ* de um composto orgânico que basicifica o meio, gerando nucleação homogênea;

Cada tipo de síntese determina o tamanho, a forma e a uniformidade dos tamanhos (14,55–57).

A química dos íons ferro em solução aquosa é, geralmente, acompanhada de reações paralelas, devido à facilidade de oxidação do Fe^{2+} e Fe^{3+} , podendo gerar:

- Maghemita: $2\text{Fe}^{3+} + 6\text{OH}^- \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$,
- Hematita: $2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 9\text{H}_2\text{O}$,
- Goethita: $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \alpha\text{-FeOOH} + \text{H}_2\text{O}$.

Magnetita (Fe_3O_4) e Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$): são materiais apresentam uma estrutura conhecida como espinélio invertido, caracterizada pelo empacotamento de íons de oxigênio (com raios de $\sim 1,3 \text{ \AA}$) em um arranjo cúbico de face centrada e os 39 íons metálicos (com raios de 0,7 a 0,8 \AA) ocupando os sítios entre os íons de oxigênio. Estes sítios são de dois tipos: tetraédrico (íon metálico localizado no centro de um tetraedro, cujos vértices são preenchidos por íons de oxigênio – sítio A); octaédrico (íon metálico no centro de um

octaedro cujos vértices são preenchidos por átomos de oxigênio – sítio B). A célula unitária contém 8 íons metálicos de sítios A, 16 de sítios B e 32 oxigênios. Nem todos os sítios são preenchidos pelos íons metálicos. Somente 1/8 dos sítios A e 1/2 dos sítios B estão ocupados. De acordo com a ordem de preenchimento destes sítios podemos classificar os espinélio como: normais, inversos ou mistos. Na estrutura normal, os íons metálicos divalentes Fe^{2+} ocupam os sítios tetraédricos e os íons de ferro trivalentes Fe^{3+} ocupam os sítios octaédricos. Em um espinélio inverso os íons Fe^{2+} ocupam uma parte dos sítios octaédricos e os íons Fe^{3+} ocupam a outra parte dos sítios octaédricos e também os sítios tetraédricos, como no caso da magnetita.

A magnetita e a maghemita apresentam estruturas semelhantes com parâmetro de rede $a = 0.839 \text{ nm}$ e $a = 0.834 \text{ nm}$, sendo muito difícil diferenciar estas duas fases. O que as diferencia é o fato de que na maghemita, todos os íons Fe se apresentam em estado trivalente. Isto quer dizer que na maghemita, ambos os sítios A e B são ocupados por átomos trivalentes Fe^{3+} . A maghemita apresenta célula unitária cúbica com $a(0,834 \text{ nm})$ (58). Por esse motivo é muito difícil caracterizar essas fases na maioria das técnicas existentes. A maghemita apresenta magnetização de saturação menor que a da magnetita (49).

A Figura 5 ilustra estrutura cúbica em espinélio.

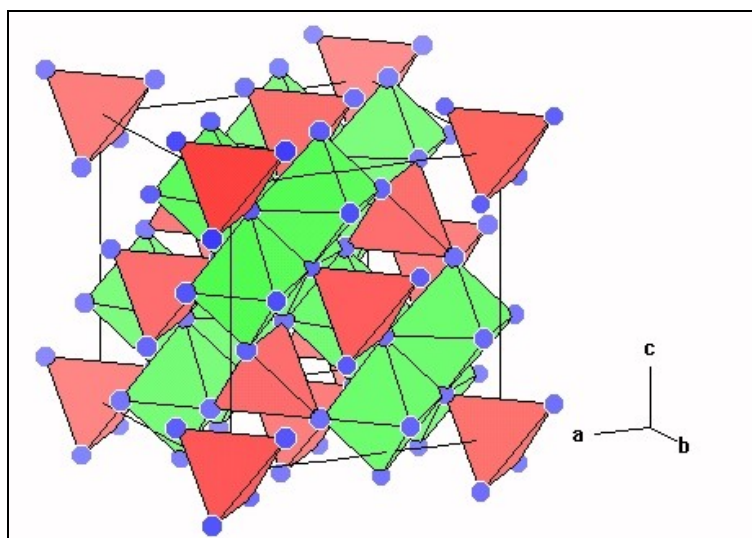


Figura 5 - Célula unitária cúbica do espinélio (59).

A Figura 6 apresenta as células unitárias da magnetita (a) e Maghemita (b).

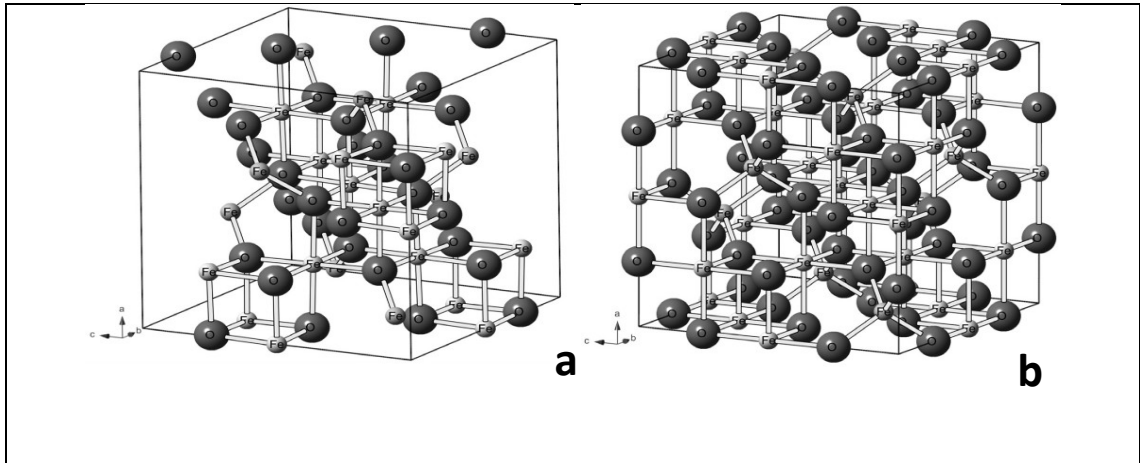


Figura 6 - a) Célula unitária da magnetita e b) Célula unitária da maghemita (60).

A goethita é um material antiferromagnético do grupo dos oxi-dróxidos de ferro. Possui uma estrutura ortorrômbica com cada íon Fe^{3+} coordenado com três íons O^{2-} e três íons OH^- , formando octaedros. É um dos óxidos de ferro mais estáveis à temperatura ambiente. Entretanto, quando aquecida em temperaturas superiores a 200°C , sofre desidroxilação para formar hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (60,61). Na escala nanométrica apresenta morfologia na forma de agulha(agulhada) (62). A Figura 7 representa a estrutura cristalina da goethita.

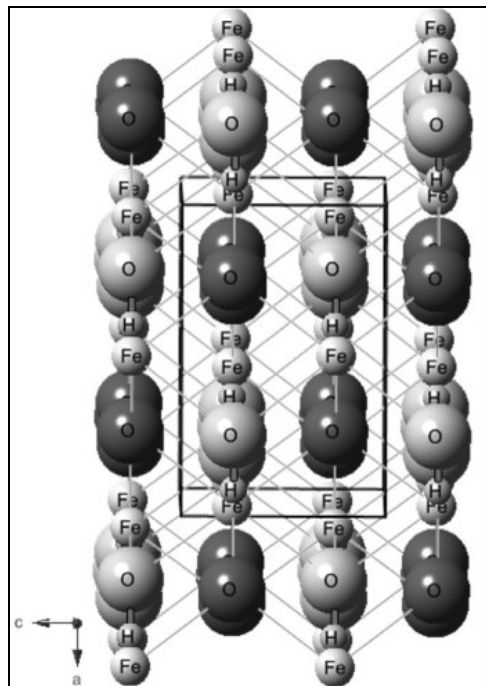


Figura 7 - Célula unitária da goethita (60).

A hematita é o óxido de ferro que consiste de lâminas de octaedros compartilhando arestas, com dois terços dos sítios ocupados por Fe^{3+} e o restante arranjado regularmente, formando anéis hexagonais de octaedros conforme ilustrado na Figura 8. Como a goethita, ela é extremamente estável e muitas vezes é a última etapa na transformação de outros óxidos de ferro (60). Por ser uma estrutura romboédrica, na escala nanométrica apresenta morfologia (hexagonal) (62,63).

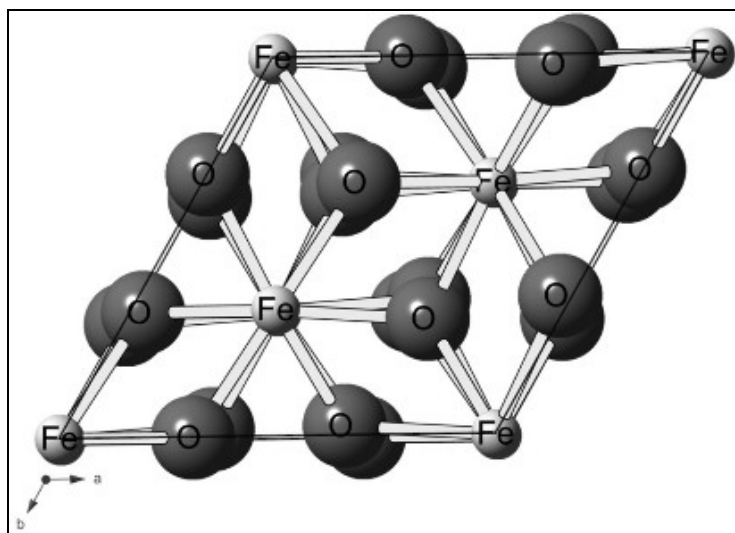


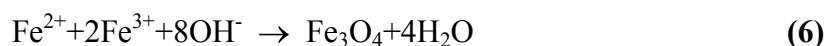
Figura 8 - Estrutura cristalina da hematita (60).

3.5 Coprecipitação homogênea

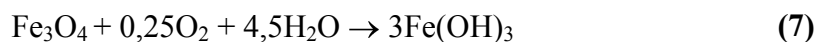
Os Óxidos de ferro podem ser sintetizados através da co-precipitação em soluções aquosas de sais de Fe^{2+} e Fe^{3+} com a adição de uma base.

O controle de tamanho, forma e composição das NPs depende do tipo de sal utilizado (cloretos, sulfatos, nitratos, percloratos, etc...), razão (Fe^{2+} : Fe^{3+}), pH e força iônica do meio (64–66).

Convencionalmente, magnetita é preparada adicionando-se uma base (NaOH ou NH_4OH) a uma mistura aquosa de cloretos de Fe^{2+} e Fe^{3+} a uma razão molar de (1:2). A reação química é dada pela Equação 6 (43,64):



É importante que a reação se realize sob atmosfera inerte, livre de oxigênio. Caso contrário, ocorre também a reação de oxidação de Fe_3O_4 conforme Equação 7:



Quando isso ocorre a solução passa de preta a amarela, isso afeta a pureza do produto final e as propriedades físicas e químicas das NPs (21).

Nas sínteses por co-precipitação, a morfologia das partículas depende da natureza da base utilizada e da temperatura da reação, e as partículas menores são obtidas a temperaturas mais altas.

Esse método é simples, reprodutível, apropriado para produções em massa e possui a vantagem de, por ser realizado em solução aquosa, fornecer amostras diretamente hidrofílicas e biocompatíveis, uma vez que se use o ligante apropriado. Porém, devido ao baixo limite de temperatura na qual essa síntese pode ser realizada (máximo de 100°C , temperatura de ebulição da água), geralmente há pouco controle de tamanho, distribuição, forma e cristalinidade (16,67).

A coprecipitação homogênea ocorre com hidrólise da ureia em temperaturas próximas a 80°C , com liberação de CO_2 e NH_3 simultaneamente, e percebe-se uma elevação gradativa do pH da solução (66). Na coprecipitação homogênea, com óxido de ferro II, vamos perceber as seguintes etapas descritas pelas Equações 8,9 e 10 a seguir.



Assim o Fe se liga ao OH^- para formar $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou óxidos de ferro diretamente.



Logo em seguida o óxido de Fe deve ser filtrado, centrifugado e aquecido até 60⁰C para liberar água e formar Fe₂O₃ e Fe₃O₄ nanoparticulados.

3.6 Sonoquímica - Ultrassom

O som, por precisar de um meio mecânico para se propagar é classificado como uma onda mecânica, e usa as propriedades elásticas desta, portanto não se propagam no vácuo.

Elas podem ter diversas frequências e a faixa audível esta entre 20Hz e 20kHz. Frequências sonoras superiores a 20kHz são denominadas ultrassom e ondas inferiores a 20 Hz infrassons (68–70).

O ultrassom pode ser utilizado como ferramenta em reações químicas em métodos de síntese de materiais amorfos nano estruturados a partir de metais, óxidos ferritas e nitretos, já que muda o ambiente de reação química, pois a sonoquímica possibilita atingir altos valores de energia e pressão em um tempo muito curto, fenômeno chamado de cavitação acústica (71–74).

Os seguintes efeitos sonoquímicos podem ser observado em reações químicas e processos:

- aumentar a velocidade de reação,
- aumentar a produção de reação,
- o uso mais eficiente da energia,
- para mudar de caminho da reação,
- melhoria da síntese de partícula e revestimento de nanopartículas.

Cavitação acústica é um fenômeno físico e o principal evento da sonoquímica e se caracteriza pela criação, crescimento e colapso de uma bolha, que é formada em um líquido. Bolhas de cavitação são bolhas de vácuo. O vácuo é criado através de uma superfície em movimento rápido de um lado e um líquido inerte, por outro. As diferenças de pressão resultantes servem para superar a coesão e as forças de adesão no interior do líquido.

A energia de entrada é transformada em fricção, turbulência, ondas e cavitação. A fração da energia de entrada, que é transformado em cavitação depende de vários factores que descrevem o movimento do equipamento de geração de cavitação no líquido. A intensidade da aceleração é um dos fatores mais importantes que influenciam a transformação eficiente de energia para a cavitação. Maior aceleração cria maiores diferenças de pressão. Isto por sua vez aumenta a probabilidade de criação de bolhas de vácuo, em vez da criação de ondas propagando-se através do líquido.

Assim, quanto maior a aceleração, maior é a fração da energia que é transformada em cavitação. No caso de um transdutor de ultrassons, a intensidade da aceleração é descrita por a amplitude de oscilação. Com valores de amplitudes elevados tem-se uma criação mais eficaz de cavitação. Estas amplitudes elevadas permitem uma alta relação de transmissão de energia que por sua vez pode criar altas densidades de energia de até 100 W / cm^3 .

Ultrassom é utilizado devido aos seus efeitos em processos, tais como: preparação de metais ativados por redução de sais metálicos, geração de metais ativados por sonicação sonoquímica, síntese de partículas de precipitação de metais (Fe, Cr, Mn, Co) óxidos, por exemplo, para o uso como catalisadores obtidos por impregnação de metais ou de halogenetos de metal sobre suportes, preparação de soluções de metais ativados e outros (75).

O crescimento da bolha acontece por meio da difusão de vapor dentro do volume da bolha seguido do colapso da bolha (*hot spot*), o qual ocorre quando o seu tamanho atinge valor máximo, momento em que ligações químicas são quebradas (76). A Figura 9 ilustra o fenômeno da cavitação acústica.

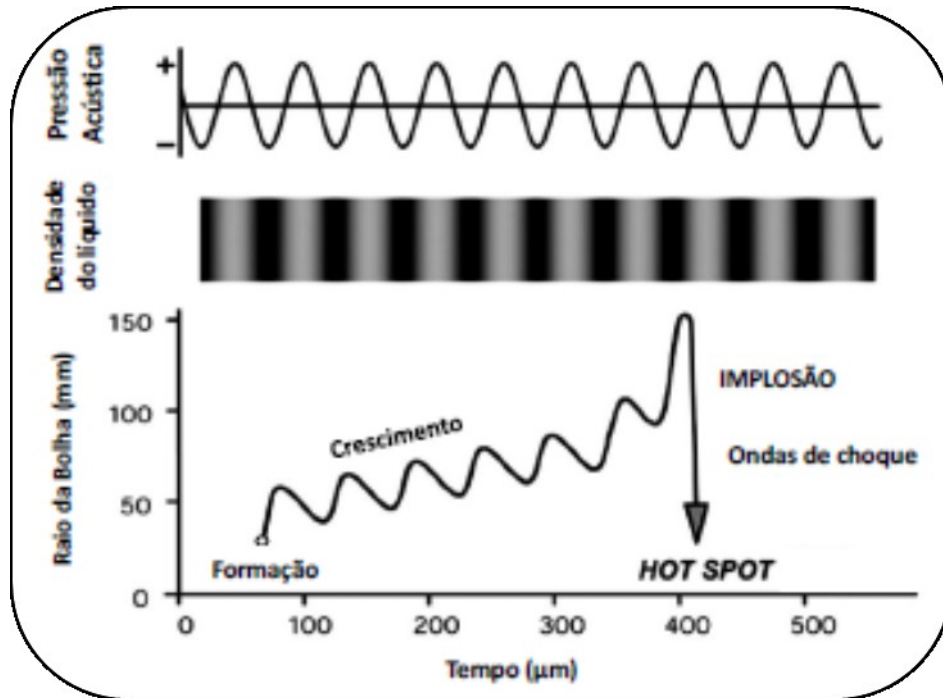


Figura 9 - Criação, crescimento e colapso de uma bolha formada em um líquido (77).

As ondas ultrassônicas geram uma pressão acústica (P_A) no meio de propagação, representada pela Equação 11 (70).

$$P_a = P_A \sin(2\pi ft) \quad (11)$$

sendo:

- ✓ P_a = pressão adicional à pressão hidrostática (P_h) ambiente;
- ✓ P_A = pressão de amplitude máxima da onda;
- ✓ f = frequência da onda (> 16 kHz);
- ✓ t = tempo.

A intensidade (I) é dada pela Equação 12 (70):

$$I = \frac{P_A^2}{2\rho c} \quad (12)$$

Sendo:

- ✓ ρ = densidade do meio;

- ✓ c = velocidade do som no meio.

A propagação das ondas ultrassônicas é atenuada devido à vibração das moléculas do meio de propagação, com isso ocorre a diminuição da energia dessas ondas. Essa atenuação é dada pela Equação 13 (70):

$$I = I_0 e^{(-2\alpha L)} \quad (13)$$

sendo:

- ✓ I = intensidade atenuada;
- ✓ I_0 = intensidade da fonte de radiação;
- ✓ α = coeficiente de absorção;
- ✓ L = distância da fonte de radiação.

A Equação 12 indica que, aumentando a intensidade, I , aumentará a pressão acústica, P_A , e conseqüentemente o deslocamento das partículas.

É certo que haverá um momento em que a distância do deslocamento é tão grande que causará a mudança de uma molécula do círculo interativo da vizinhança e um buraco será criado; ou seja, o líquido será rompido e uma bolha criada (70).

Esses *hot spots* (*pontos quentes*) têm temperaturas de aproximadamente 5000°C, pressões por volta de 2000 atm, e a taxa de aquecimento e resfriamento acima de 10^{10} K/s. Com uma taxa de resfriamento dessa ordem induz a cristalização e organização dos produtos, por essa razão, nos casos onde há a volatilização do produto que se aloja dentro da bolha, e pode haver formação de partículas amorfas. A rápida cinética de formação e colapso das bolhas não permite a formação de núcleos de crescimento.

Porém se o precursor não for volátil a reação ocorre em um raio de 200nm de diâmetro que envolve a bolha antes de ocorrer seu colapso. Isso ocorre em fases líquidas e dependendo da temperatura neste raio os produtos podem ser amorfos ou cristalinos.

A temperatura no raio é maior que a da solução e menor que dentro da bolha, cuja estimativa é que seja da ordem de 1900°C (78,79).

O colapso da cavidade próxima de uma superfície sólida estendida se torna não esférica, conduz jatos de alta velocidade do líquido para a superfície e cria ondas de choque que danificam e alteram conseqüentemente a superfície (72,80–83).

3.7 Técnicas de caracterização

3.7.1 Difração de raios X

Do espectro eletromagnético existe um tipo de onda de curtos comprimentos de onda (λ) chamados de raios X. Eles são gerados pela aceleração e desaceleração de elétrons de alta energia ou pelas transições internas nos átomos(49).

A difração de raios X é uma técnica que nos fornece os seguintes dados (32):

- Cristalinidade da amostra,
- Identificação de fases presentes,
- Quantificação de fases presentes,
- Presença de material amorfo,
- Tamanho de cristalito (equação de Sherrer),
- E a estrutura cristalina, pois existe um banco de dados de padrão de difração de vários tipos de estruturas cristalinas(elementos)

Existem padrões de difração que são obtidos quando a luz atravessa ou reflete na amostra de forma regular.

A Lei de Bragg é uma das mais simples equações que descreve o fenômeno e pode ser analisada na Figura 10.

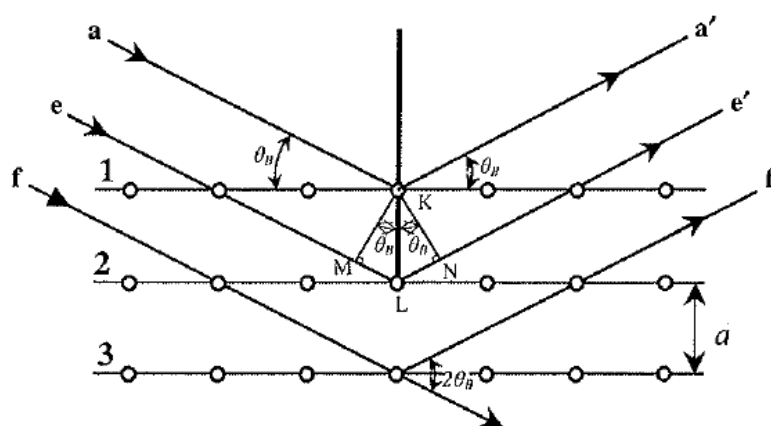


Figura 10 - Difração de RX por um cristal (40).

A Equação 14 descreve a lei de Bragg (40).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta) \tag{14}$$

Onde;

- λ é o comprimento de onda,
- $A=d$ é a distância entre os planos da estrutura cristalina(distância interplanar),
- $\theta=\theta_B$ é o ângulo de Bragg,
- n é a ordem da difração.

Os feixes paralelos **a** e **e** monocromáticos são incidentes nos planos 1 e 2 e são espalhados pelos átomos K e L dando origem aos feixes **a'** e **e'**. Se a diferença de caminho entre os feixes espalhados for um número inteiro (n) de comprimento de onda(λ) dizemos que eles estão em fase gerando no difratômetro um pico de interferência construtiva e vai ser valida a lei de Bragg. Para analisar a amostra geralmente o $n=1$, primeiro máximo de Bragg é o mais usado, pois para outros planos inferiores os picos serão menores (menos intensos).

Se entre todos os planos for satisfeita essa condição de interferência construtiva, vai resultar em um perfil de difração em um ângulo θ_B , de acordo com a Figura 11(a).

Já se num cristal o numero de planos refletoras for limitado, o feixe difratado vai apresentar um certo alargamento, que esta relacionado com o tamanho do grão cristalino, conforme mostra a Figura 11(b) (40).

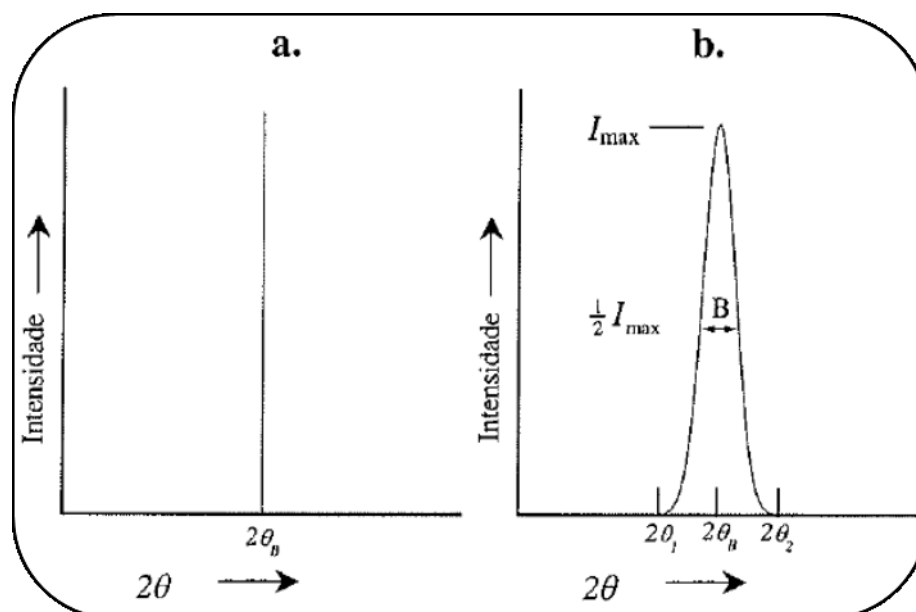


Figura 11 - (a) e (b): Tamanho de partícula influenciando o padrão da curva de difração.(40)

Esse alargamento permite calcular o tamanho do grão cristalino pela Equação 15 conhecida como equação de Scherrer (40).

$$t = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos(\theta_B)} \quad (15)$$

Onde,

- t é o tamanho do cristalito,
- B é o alargamento do pico na meia altura.

Ao usarmos a largura de meia altura temos que descontar a largura intrínseca introduzida pelo difratômetro utilizado, conhecida como alargamento instrumental.

Para obter essa largura (β) podemos usar a Equação 16 (40) a seguir:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (16)$$

Onde,

- B é a largura da meia altura do pico mais intenso da amostra,
- β é a largura intrínseca do cristal padrão em análise.(40,41)

Se o padrão obtido não apresentar os picos de interferência construtiva, quer dizer que a distancia interplanar não é constante, fazendo com que as ondas cheguem em oposição de fase, o que caracteriza a existência de material amorfo na amostra.

Os dados de difração de raios X por pó dos produtos foram obtidos com um difratômetro Siemens D5000 com alvo de cobre ($\lambda=1,5418$).

3.7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) tem como principal objetivo a observação da imagem da superfície e da forma da amostra. Em relação à microscopia óptica ela oferece a vantagem de melhor resolução, além de permitir a observação da amostra em três dimensões.

Esta técnica consiste em incidir um feixe de elétrons primários que varrem a amostra e são colimados por lentes magnéticas condensadoras e objetivas. O feixe de elétrons é gerado por um filamento de tungstênio sob alta tensão (0.5 a 100 kV). Esse feixe de elétrons em contato com a amostra gera uma série de elétrons secundários que são coletados em um cintilador e depois convertidos em sinais eletrônicos injetados em um tubo de raios catódicos (monitor de vídeo) onde a imagem que é visualizada é capturada por fotografia ou digitalizada.

Em um MEV/FEG a fonte de emissão eletrostática (Field Emission Electron Guns) é normalmente um monocristal de tungstênio na forma de um fio com um a ponta extremamente fina. Como a ponta do filamento é muito fina, cerca de 100 nm ou menos, o

campo elétrico fica extremamente alto. Como resultado tem-se uma grande emissão de elétrons e conseqüente uma elevada densidade de corrente, cerca de 10^5 A/cm^2 , quando comparada com a do filamento de tungstênio que é de 3 A/cm^2 . Como a área do primeiro foco (fonte virtual) é de aproximadamente 10 nm a demagnificação (redução) do feixe de elétrons não precisa ser tão intensa podendo se obter uma resolução de 1 a 2 nm. As fontes de emissão eletrostáticas podem ser aquecidas ou não, sendo que as fontes frias necessitam de vácuo mais elevado ($<10^{10} \text{ Torr}$) do que as aquecidas ($<10^{-9} \text{ Torr}$) (85).

O FEG é capaz de produzir imagens de alta resolução com uma ampliação de até 300 mil vezes (como comparação, os modelos convencionais não ultrapassam 15 mil vezes de aumento) (86).

4. Materiais e Métodos

4.1 Parte experimental

4.1.1 Sínteses de nanopartículas superparamagnéticas.

As sínteses por coprecipitação foram realizadas com água destilada onde foram acrescentados os sais precursores de ferro, sulfato ferroso e cloreto ferroso, com concentração de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, bem como a ureia na concentração de 2 mol.L^{-1} . No início dos ensaios a solução com os reagentes fica com coloração amarelo claro devido a presença de íons ferro Fe^{+2} e Fe^{+3} em solução.

Alguns ensaios foram assistidos sonoquimicamente e outros não. As informações das amostras, tais como o tipo de síntese que foram submetidas e as informações de aplicação de pulso e amplitude do ultrassom estão listados na Tabela 2.

Durante as sínteses, o meio reacional foi aquecido e agitado pelo aquecedor/agitador e a temperatura era mantida em 80°C , correspondente à temperatura de decomposição da ureia e início de reação de precipitação (hidrólise básica) com o sal de ferro.

A sonda ultrassônica foi ligada quando havia indícios, pela coloração da substância, que a precipitação/nucleação estava próxima de acontecer. Com o $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ocorria em torno dos 75°C e com o $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em torno de 60°C e 75°C .

A Figura 12 apresenta um esquema dos procedimentos nos ensaios.

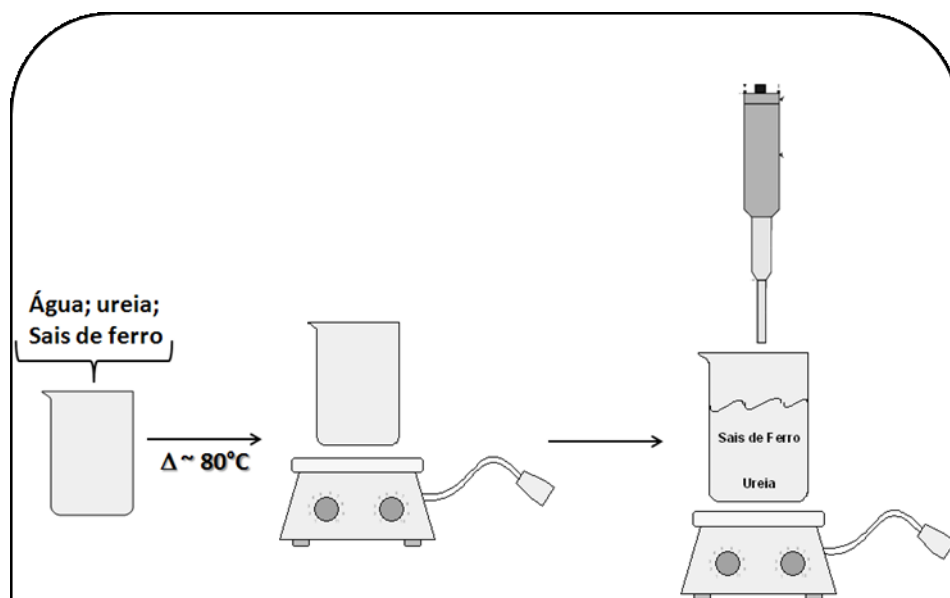


Figura 12 - Sequência dos procedimentos nos ensaios.

Para separar o precipitado da solução foi usado o processo de separação magnética, sendo que cada amostra foi lavada no mínimo seis vezes com água destilada. Logo em seguida as mesmas foram secas em estufas e analisadas por DRX e MEV. O diagrama de bloco da Figura 13 ilustra essas etapas.

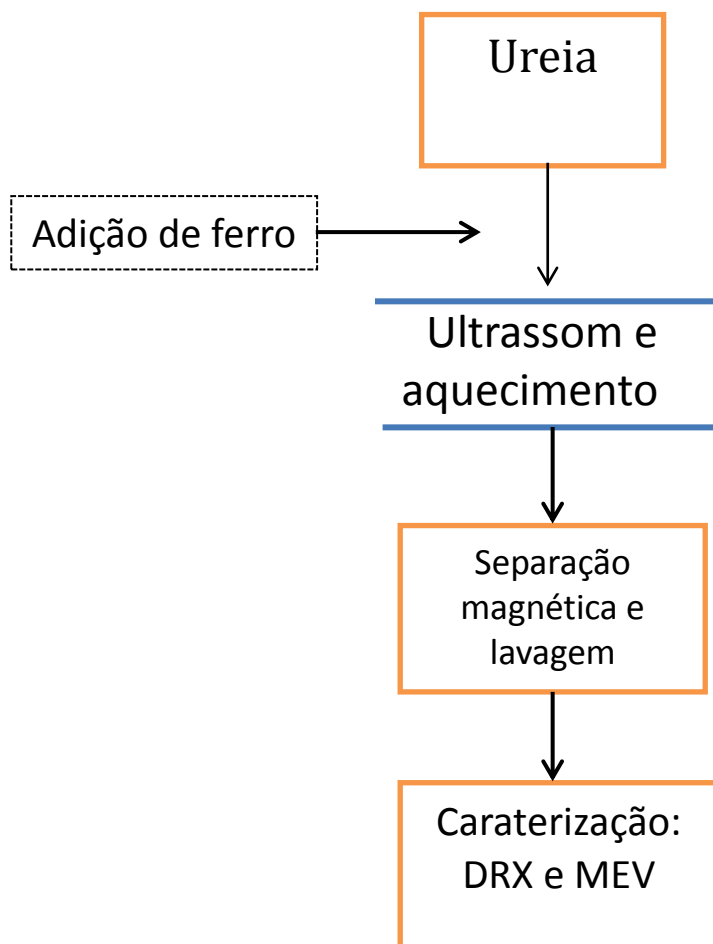


Figura 13 - Ilustração completa das sínteses.

A Tabela 1 lista as condições com que as sínteses foram realizadas.

Tabela 1 - Informações sobre condições de sínteses das amostras.

| Amostras | Volume da solução (ml) | Sal precursor (0,01 Mol.L ⁻¹) | Tipos de Síntese | | | |
|-----------|------------------------|---|------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------|
| | | | Homogênea | Sonoquímica Sonda - H22 | Amplitude ultrassom (%) | Pulso(s) Ultrassom |
| SX | 300 | FeSO ₄ . 7H ₂ O | x | – | – | – |
| SH_50_PC | 500 | FeSO ₄ . 7H ₂ O | – | H22 | 50 | Contínuo |
| SH_60_PC | 500 | FeSO ₄ . 7H ₂ O | – | H22 | 60 | Contínuo |
| SH_70_PC | 500 | FeSO ₄ . 7H ₂ O | – | H22 | 70 | Contínuo |
| SH_70_P05 | 500 | FeSO ₄ . 7H ₂ O | – | H22 | 70 | Pulso 0,5s |
| CX | 300 | FeCl ₂ .4H ₂ O | x | – | – | – |
| CH_50_PC | 500 | FeCl ₂ .4H ₂ O | – | H22 | 50 | Contínuo |
| CH_60_PC | 500 | FeCl ₂ .4H ₂ O | – | H22 | 60 | Contínuo |
| CH_70_PC | 500 | FeCl ₂ .4H ₂ O | – | H22 | 70 | Contínuo |

Fonte: Ensaios realizados nos laboratórios da UNIFAL – Poços de Caldas.

Notas:

Primeira letra: S ou C, para sulfato ou cloreto ferroso

Segunda letra: X ou H para sem ou com ultrassom, respectivamente;

Dois dígitos representando a porcentagem de amplitude de ultrassom utilizada (50, 60 ou 70)

Informações do pulso: PC para pulso contínuo ou P05 para pulso 0,5 segundos.

x simboliza que a síntese foi por coprecipitação homogênea sem a presença do ultrassom. As demais sínteses foram acompanhadas sonoquimicamente.

5. Resultados e discussões

Detalhes das sínteses encontram-se no (APÊNDICE B). Uma vez que os parâmetros experimentais modificados foram temperatura e energia de ultrassom, serão discutidos os resultados gerais para a amostra representativa, amostra SH_70_PC.

Um pouco antes do início da precipitação a solução se apresentava alaranjada escura, depois de algum tempo, marrom e logo em seguida preta, indicando a coprecipitação de óxidos/hidróxidos de ferro.

A Figura 14 ilustra a evolução da sequência de cores durante as sínteses e a montagem experimental com a presença do ultrassom. Durante o experimento foram coletados dados de pH e temperatura em função do tempo para construir as tabelas com as características das amostras e uma coluna com observações ao longo dos ensaios, conforme será apresentado nos resultados e discussões.



Figura 14 - Sequência de eventos durante as sínteses.

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada para se obter informações morfológicas das fases formadas nas sínteses e assim fazer a comparação com os resultados apresentados nos difratogramas de raios x. A preparação de amostras para a observação foi feita por dispersão com auxílio de banho de ultrassom e depois gotejadas sobre os porta amostras previamente cobertos com lamínula de vidro(84).

As medidas foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão por campo (FEG-MEV; JEOL 7500-F), com resolução de 1 nm.

Nas sínteses os sais precursores de ferro utilizados na quantidade de $0,01\text{mol.L}^{-1}$ foram; sulfato de ferro II - $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e o cloreto de ferro II - $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ solubilizados em solução aquosa com 2 mol.L^{-1} de Ureia - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ para a obtenção dos óxidos de ferro γ - Fe_2O_3 e/ou Fe_3O_4 .

Amostra SX

A Tabela 2 lista os dados obtidos durante a síntese da amostra SX.

Tabela 2- Dados coletados da Amostra SX.

| pH | Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) | Tempo(min) | Observações |
|------|------------------------------------|------------|------------------|
| 5,41 | 20,8 | 0,0 | início |
| 5,29 | 24,6 | 5,0 | |
| 5,07 | 34,0 | 10,0 | |
| 4,84 | 44,1 | 15,0 | |
| 4,62 | 54,4 | 20,0 | |
| 4,51 | 63,4 | 25,0 | |
| 4,64 | 70,2 | 30,0 | |
| 4,79 | 74,3 | 35,0 | |
| 4,95 | 75,6 | 40,0 | Alaranjado Turvo |
| 5,07 | 76,1 | 45,0 | US-70% -PC |
| 5,57 | 84,0 | 50,0 | Nucleação forte |
| 5,53 | 84,5 | 55,0 | Preto |
| 5,82 | 84,9 | 60,0 | |
| 6,20 | 85,1 | 65,0 | |
| 6,19 | 85,0 | 70,0 | |
| 6,20 | 84,9 | 75,0 | |

Fonte: Ensaios realizados nos laboratórios da UNIFAL – Poços de Caldas.

A Figura 15 representa a variação do pH em função da temperatura e a Figura 16 apresenta o resultado do DRX para a amostra SX.

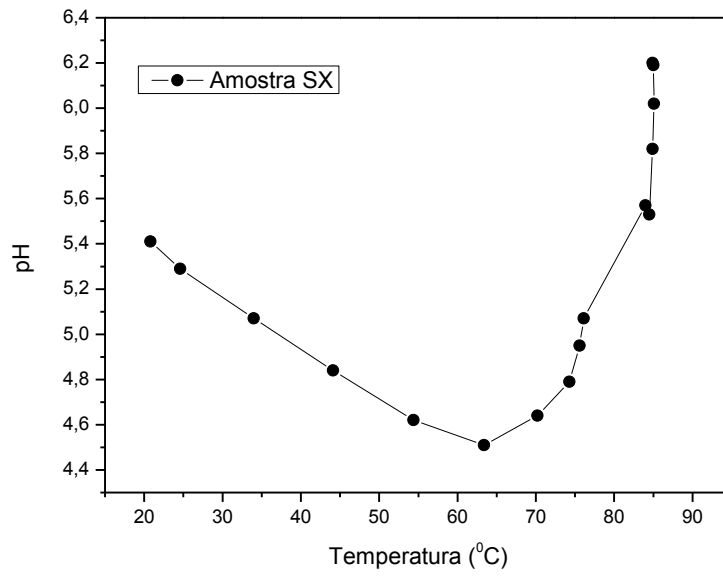


Figura 15 - Variação do pH em função da temperatura –
Dados da amostra SX.

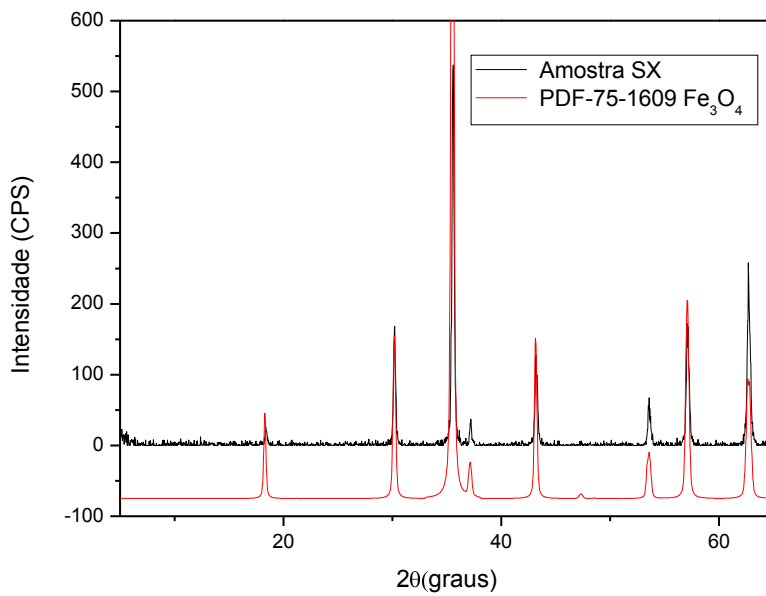


Figura 16 - Difratoograma da amostra SX.

Conforme resultado apresentado percebe-se a formação de uma única fase. O pico de difração de raios X característico das distâncias interplanares da fase Fe_3O_4 foram indexados de acordo com o banco de estruturas cristalinas do JCPDS-2003.

A análise de tamanho de cristalito pela equação de Scherrer em relação ao pico principal da fase magnetita forneceu tamanho de cristalito de magnetita de 34,874nm.

A estrutura cristalina da fase Fe_3O_4 (magnetita) é muito parecida com a estrutura cristalina da fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita). Pela técnica de difração de raios X é praticamente impossível distinguir entre uma ou outra.

Como os sais de ferro usados nas sínteses surgem da reação de neutralização de um ácido forte (HCl ou H_2SO_4) com uma base fraca ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), eles são classificados como sais ácidos e em meio aquoso ocorre hidrólise dos cátions (íons de ferro), diminuindo o pH da solução através da produção de H^+ .

Esse comportamento é observado em todas as sínteses, como verificado nos gráficos de pH x T destas antes da temperatura de decomposição da ureia.

Quando a temperatura da solução chega a 80°C , inicia-se a decomposição da ureia em água, também conhecida como uréase. Ela se dissocia em amônia (NH_3) e gás carbônico (CO_2) e em seguida a amônia reage com a água formando NH_4^+ e OH^- , fazendo o pH aumentar rapidamente, conferindo um caráter básico para a solução final.

Na urease, a liberação do CO_2 também contribui para a hidrólise, reagindo com a água, formando o ácido fraco H_2CO_3 e liberando OH^- na solução, contribuindo também para o aumento rápido do pH, como observado nos ensaios. A seguir será feitas comparações entre algumas sínteses.

5.1 Sínteses a partir de soluções de sulfato ferroso e cloreto ferroso com potência de 50%

A Figura 17 compara a variação do pH em função da temperatura entre as amostras SH_50_PC e CH_50_PC

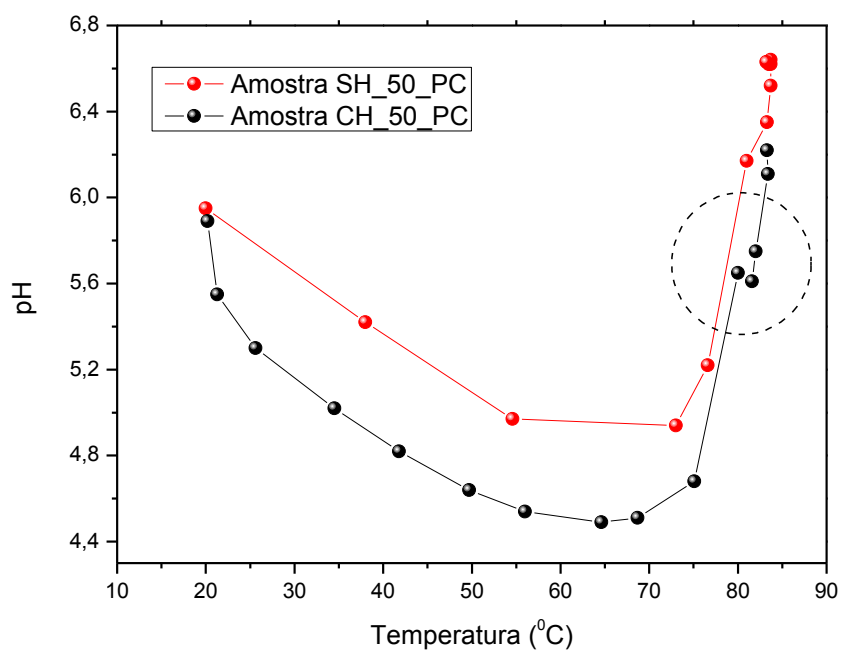


Figura 17 - Comparação entre a variação do pH em função da temperatura entre as amostras SH_50_PC e CH_50_PC.

Os difratogramas obtidos por DRX são apresentados nas Figuras 18 e 19.

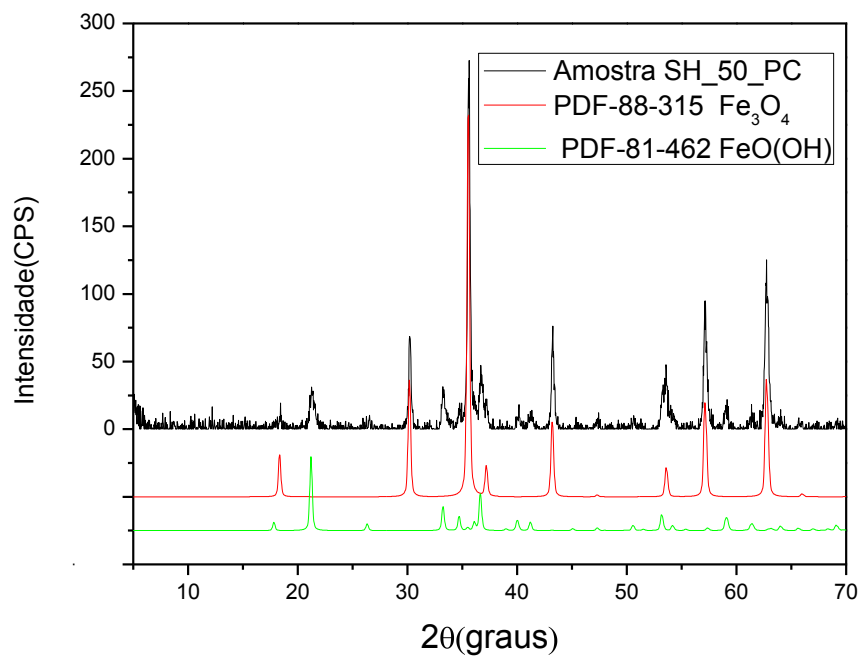


Figura 18 - Difratoograma amostra SH_50_PC.

Observa-se que o resultado obtido foi uma mistura de fases de Magnetita e Goethita. No gráfico pHxT não se percebe a mudança brusca na curva como na amostra CH_50_PC, esse comportamento sugere portanto que essa rota experimental gera uma mistura de fases cristalinas.

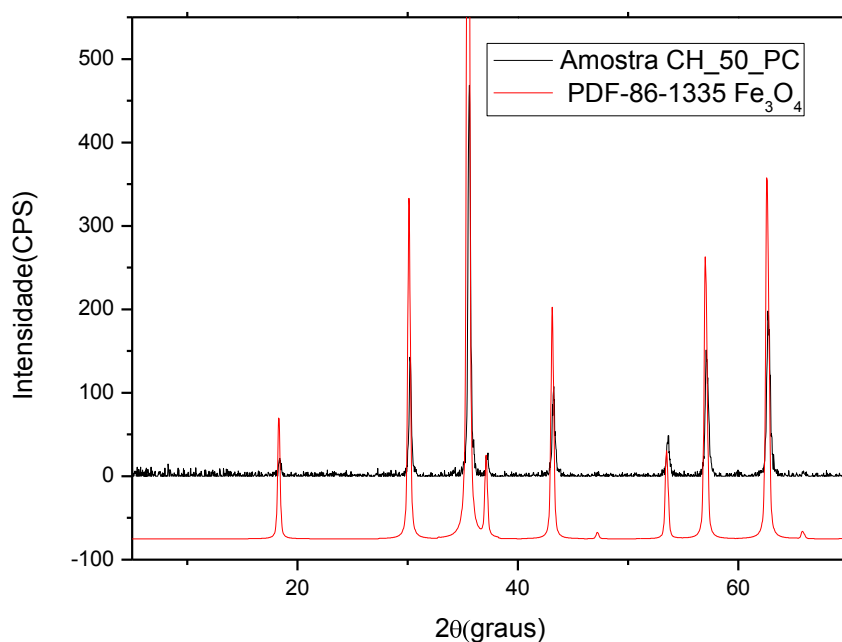


Figura 19 - Difratoograma da amostra CH_50_PC.

Já na síntese a partir de solução de cloreto ferroso observou-se só a formação de magnetita e no gráfico pHxT percebe-se a variação brusca de pH na região sinalizada com um círculo. Em todas as sínteses que esse comportamento gráfico aparece, tem-se a formação de uma única fase cristalina, que de acordo com resultados obtidos pela técnica de DRX, os difratogramas sugerem ser de magnetita pura. De alguma forma os contraíons presentes em solução são responsáveis pela mudança no caminho da reação gerando magnetita. As colorações finais das amostras que possuem esse comportamento são pretas, o que corrobora com essa afirmação. Pela equação de Scherrer (14), foi construída a Tabela 3. Onde a Largura a meia altura do pico mais intenso é (B), posições angulares do pico ($2\theta_B$) e valores para os tamanhos de cristalito (D) encontrados em nanômetros e ângstrons.

Tabela 3 - Resultados da Equação de Scherrer para amostras CH_50_PC e SH_50_PC .

| Amostras | B(graus) | 2θ_B(graus) | D(nm) |
|-----------------|-----------------|--|--------------|
| SH_50_PC | 0,26 | 35,62 | 37,576 |
| CH_50_PC | 0,27 | 35,59 | 36,172 |

Nota: Valores obtidos através da deconvolução das curvas utilizando o programa Crysthalographica seach-match a o ajuste de curva do pico de reflexão da amostra aplicando a função de Lorentz.

Apesar das duas sínteses apresentarem tamanho de cristalitos semelhantes, a amostra obtida a partir de solução de cloreto ferroso formou magnetita pura e com tamanho de cristalito menor. Conforme verificado na Figura 17, na região em torno de 80°C (temperatura da decomposição da ureia) surge uma queda brusca no pH (região circulada no gráfico) que não aparece na variação de pH da amostra SH_50_PC. Conforme será verificado adiante, a formação de magnetita pura surge sempre que a variação de pH apresenta essa característica de variação abrupta de pH nas proximidades da temperatura de decomposição da ureia, 80°C.

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura para análise da morfologia das amostras SH_50_PC e CH_50_PC é apresentada respectivamente nas micrografias das Figuras 20(a) e (b) e Figura 21(a) e (b).

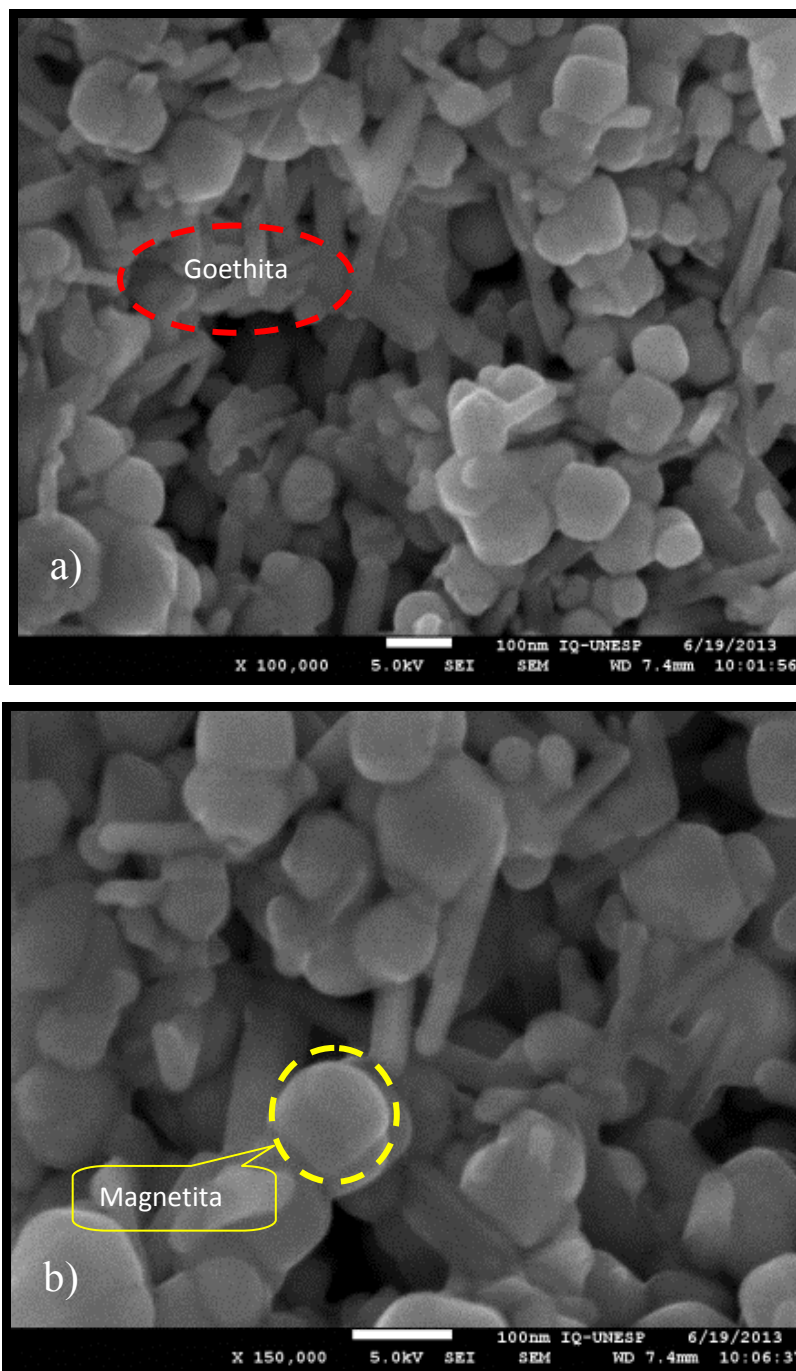


Figura 20 (a) e (b)- Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) da amostra SH_50_PC.

Na amostra SH_50_PC aparecem grãos com formas de agulhas, característicos da morfologia da goethita, cuja estrutura cristalina, por ser ortorrômbica gera esse tipo de crescimento de grão. Além disso, observam-se aglomerados esféricos característicos da fase magnetita/maghemita, corroborando que os resultados de difração de raios x apresentados anteriormente(62).

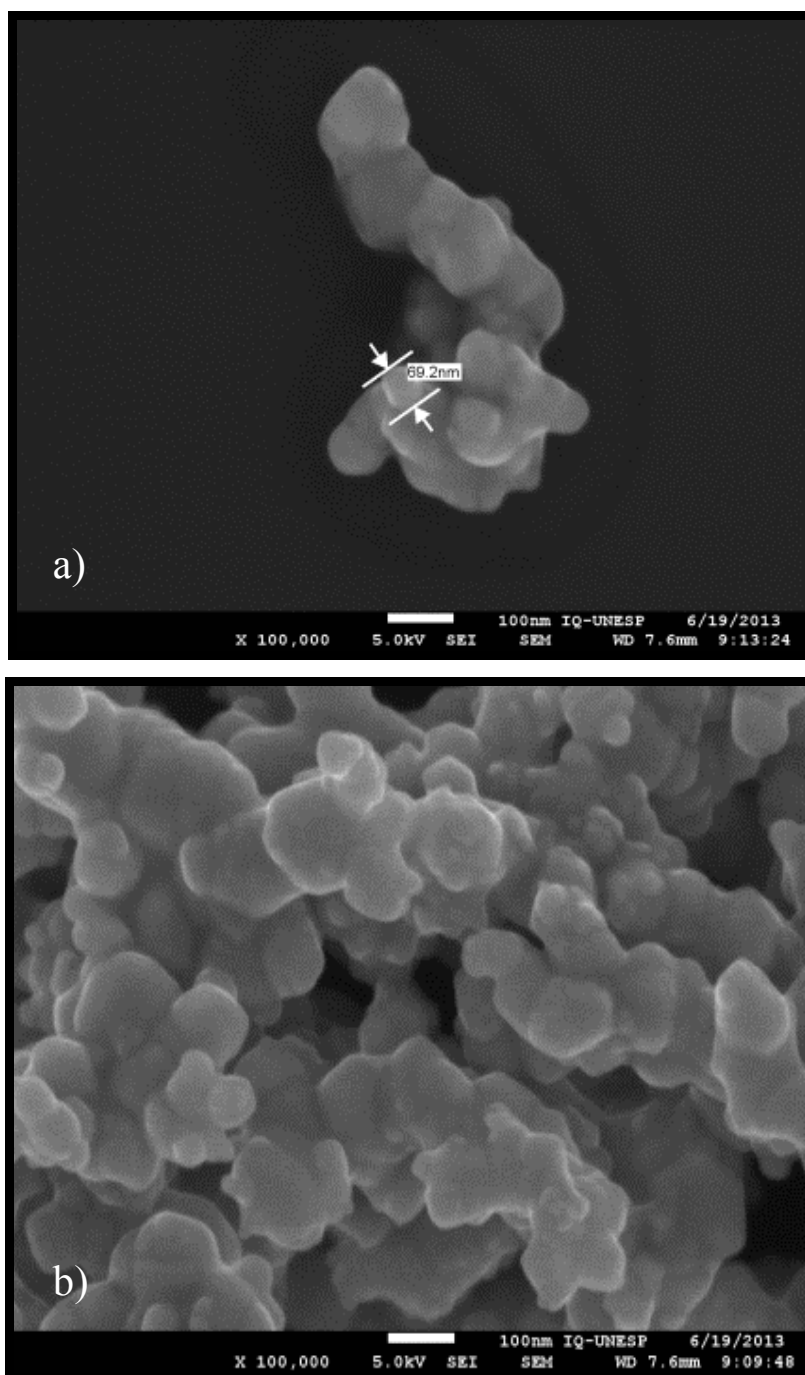


Figura 21 (a) e (b) - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) da amostra CH₅₀_PC.

Nas micrografias da amostra CH₅₀_PC só se verifica nanopartículas de formas esféricas e hexagonais que característicos de grãos de magnetita/maghemita corroborando da tese de formação de fase pura de magnetita.

Na micrografia da Figura 21 (a) temos a informação do tamanho de grão em torno de 69 nm, valor maior que o obtido pela equação de Scherrer apresentado anteriormente, uma vez que esta calcula o tamanho de cristalito. Um grão é composto por vários cristalitos alinhados em planos particulares.

5.2 Sínteses a partir de soluções de sulfato ferroso e cloreto ferroso com potência de 70%

A Figura 22 compara a variação do pH em função da temperatura entre as amostras CH_70_PC e SH_70_PC

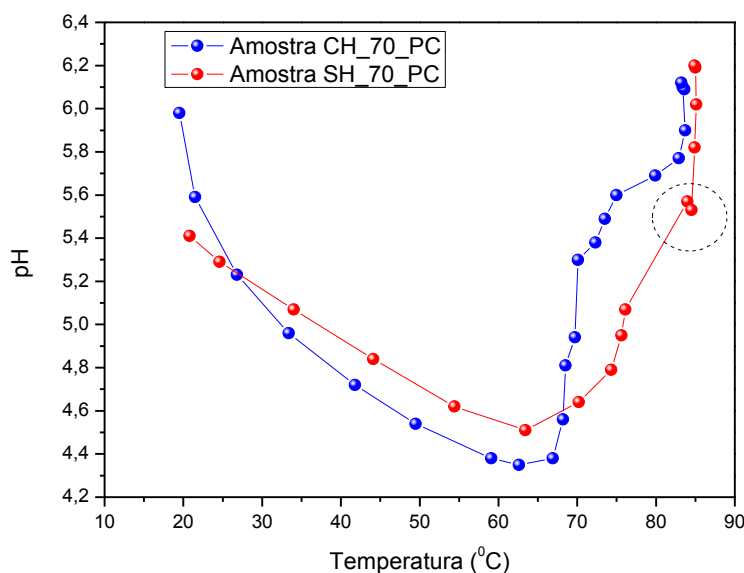


Figura 22 - Comparação entre a variação do pH em função da temperatura entre as amostras CH_70_PC e SH_70_PC.

Nestas sínteses os dois sais envolvidos na reação foram submetidos à uma mesma potência(70%). Percebe-se que o cloreto ferroso na amostra CH_50_PC apresentou uma brusca mudança no pH durante a nucleação e em temperaturas menores. Isso pode estar

ocorrendo porque o efeito da cavitação deve estar aumentando a velocidade da urease, promovendo assim a uma maior formação de núcleos de crescimento, além de uma cinética de coprecipitação diferente daquela observada para a amostra SH_50_PC sugerindo a formação de cristalitos menores. Porém na amostra SH_50_PC verificou-se a mudança brusca de pH na região assinalada com um círculo, característico nas amostras que apresentam resultados de fase pura de magnetita/maguemita, comportamento oposto de quando a potência fornecida era de 50%. De alguma forma os contraíons presentes em solução e os radicais livres gerados pelo efeito da cavitação fazem com que as reações dessas sínteses caminhem em rotas opostas nas formações dos óxidos de ferro. Da caracterização dos Raios X obtiveram-se os difratogramas ilustrados nas Figuras 23 (a) e (b).

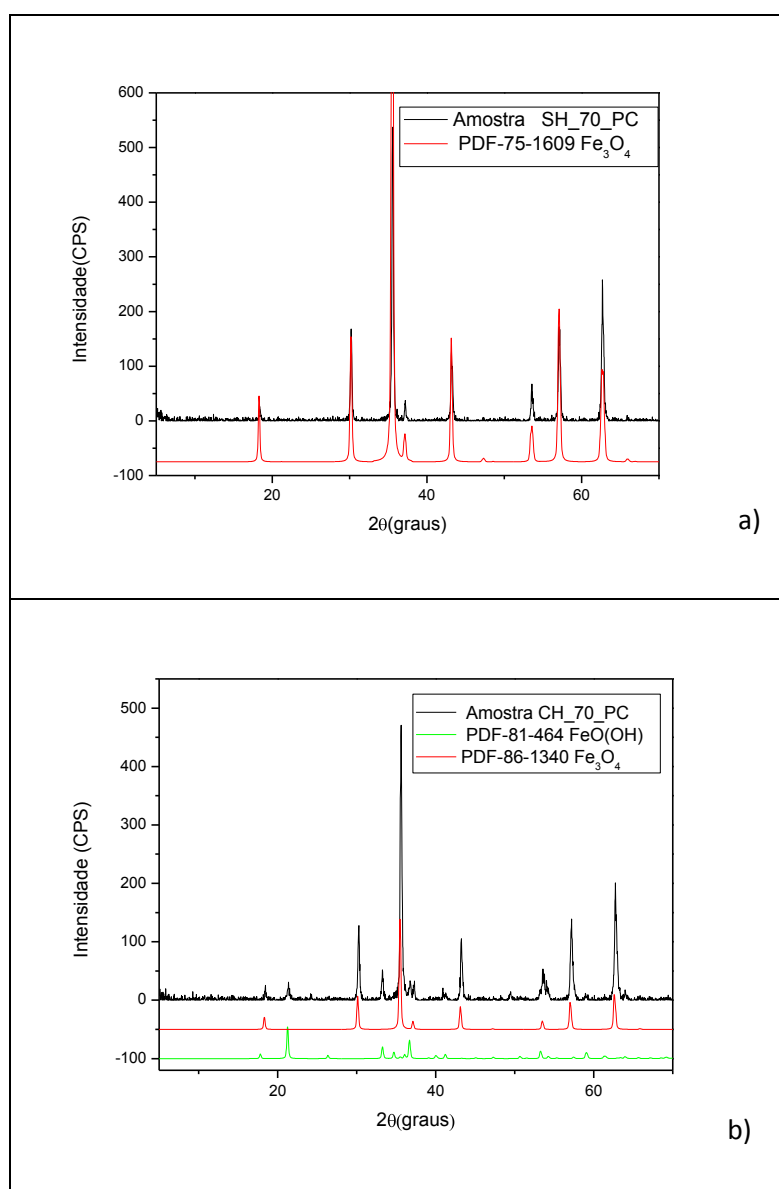


Figura 23 - (a) Difratoograma da amostra SH_70_PC

(b) Difratoograma da amostra CH_70_PC.

O resultado sugere que a amostra CH_50_PC sintetizadas a uma potência mais elevada formou uma mistura de fases e a SH_50_PC resultou em fase pura magnetita. Mais uma vez foi verificado que quando a curva de variação de pH apresenta queda abrupta de pH nas proximidades da temperatura de decomposição da ureia (ver circulo marcado na Figura 22) ocorre a formação preferencial de fase pura de magnetita em pH menor do que 6. Nas técnicas de precipitação para obtenção de nanopartículas de óxidos de ferro geralmente ocorre com valores de pH acima de 6(54,55).

Pela equação de Scherrer (14), foi construída a Tabela 4. Onde a Largura a meia altura do pico mais intenso é (B), posições angulares do pico ($2\theta_B$) e valores para os tamanhos de cristalito (D) encontrados em nanômetros e ângstroms.

Tabela 4 - Resultados da Equação de Scherrer para amostras CH_70_PC e SH_70_PC.

| Amostras | B(graus) | $2\theta_B$(graus) | D(nm) |
|-----------------|-----------------|--------------------------------------|--------------|
| SH_70_PC | 0,22 | 35,58 | 34,874 |
| CH_70_PC | 0,28 | 35,62 | 34,891 |

Nota: Valores obtidos através da deconvolução das curvas utilizando o programa Crysthalographica seach-match a o ajuste de curva do pico de reflexão da amostra aplicando a função de Lorentz.

A amostra obtidas a partir de cloreto ferroso e sulfato ferroso sofreram a mesma influência do ultra-som fornecido nessa potência, gerando quantidades parecidas de núcleos de crescimento, conseqüentemente formando nanopartículas com tamanhos aproximadamente iguais.

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura para análise da morfologia das amostras SH_70_PC e CH_70_PC são apresentadas nas micrografias das Figuras 24 e 25 respectivamente.

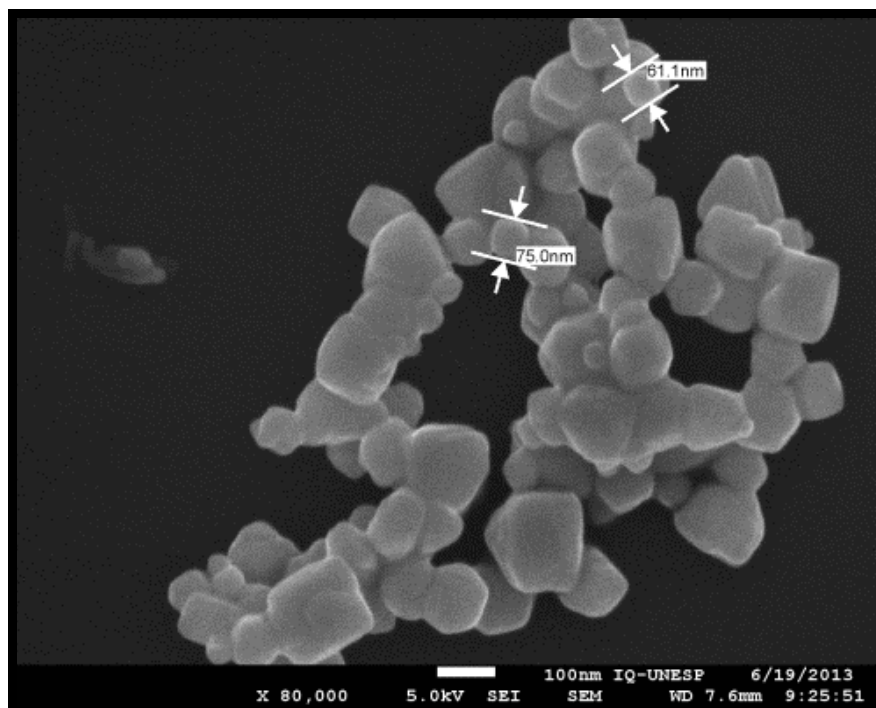


Figura 24 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) da amostra SH_70_PC .

Conforme observado, tem-se a presença de formas mais arredondadas que se aproximam de esferas e hexágonos, que são grãos que sugerem mais uma vez a formação de fase pura de magnetita/maghemita com tamanhos de grãos com valores de 60nm até 75 nm aproximadamente, resultado diferente do obtido pela equação de Scherrer que calcula o tamanho do cristalito.

O resultado fundamentado na análise morfológica corrobora o resultado do difratograma característico dessa amostra.

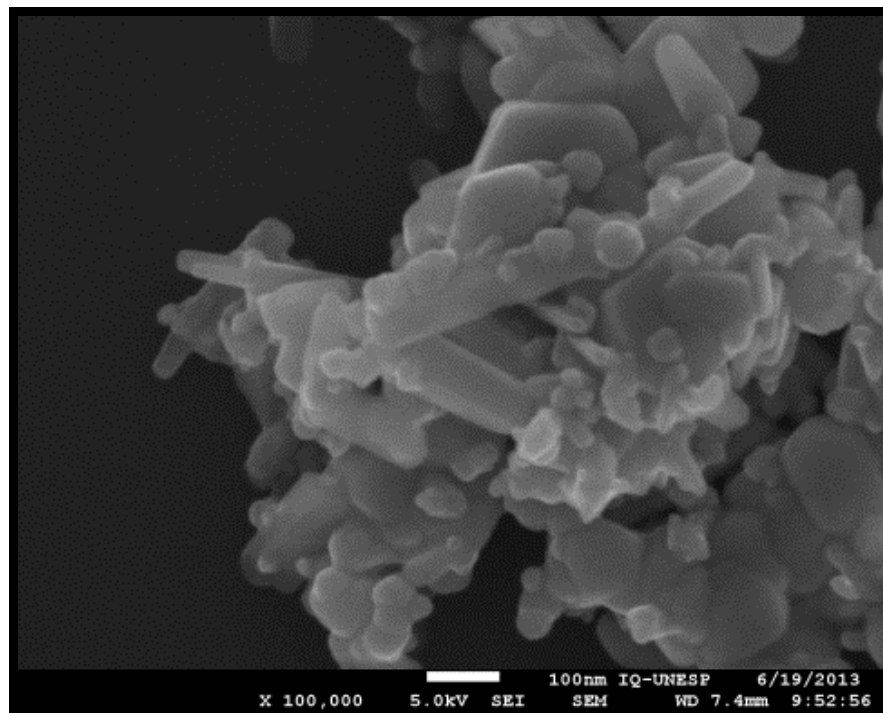


Figura 25 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) da amostra CH_70_PC.

Na amostra CH_70_PC aparecem grãos com formas de agulha, característicos da morfologia de grãos da fase goethita e também grãos de formas mais arredondadas, característicos da fase de magnetita, resultado também observado nas fases observadas no difratograma de raios X.

5.3 Sínteses a partir de solução de sulfato ferroso com pulso contínuo e a cada 0,5s com potência de 70%

A Figura 26 ilustra a variação do pH em função da temperatura para as amostras SH_70_PC e SH_70_P05.

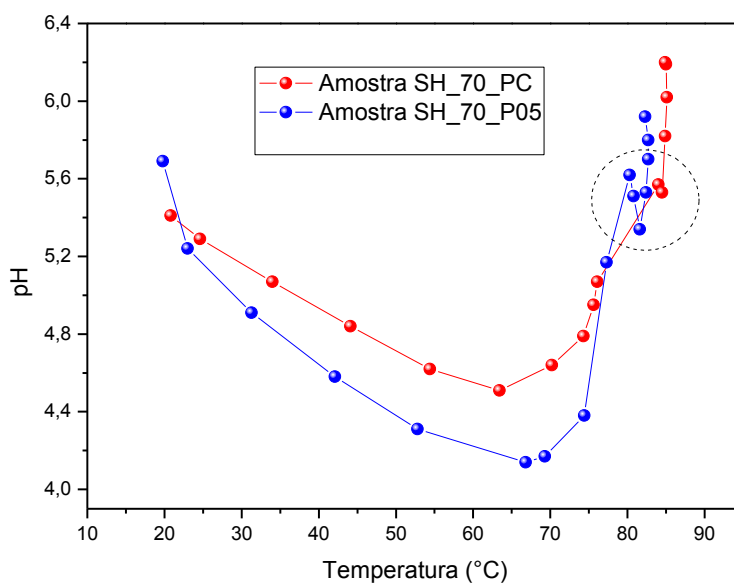


Figura 26 - Comparação entre variação do pH em função da temperatura entre as amostras SH_70_PC e SH_70_P05.

A figura que representa o gráfico pHxT mostra os comportamentos das mesmas substâncias submetidas a uma mesma potência, no caso 70%, porém uma com pulso contínuo e outra com pulsos a cada meio segundo.

A amostra SH_70_PC, submetida a pulso contínuo apresenta uma nucleação em temperaturas menores e com aumento de pH mais acentuado, resultado provável de uma aceleração da reação que a energia ultrassônica pode estar promovendo, proporcionando uma maior quantidade de núcleos de crescimento e por isso gerar partículas de diâmetros menores que amostra que recebeu menos energia, a amostra SH_70_P05, a qual recebeu energia em pulsos a cada meio segundo.

Na amostra SH_70_P05 a nucleação ocorreu em temperaturas mais elevadas, a urease deve estar ocorrendo de forma mais lenta, formando conseqüentemente menos núcleos de crescimento gerando assim nanopartículas de tamanhos maiores. O efeito da cavitação constante provavelmente induz a uma maior formação de núcleos, proporcionando a formação de menores nanopartículas.

Os resultados obtidos por raios x foram os apresentados nas Figuras 27 e 28 ;

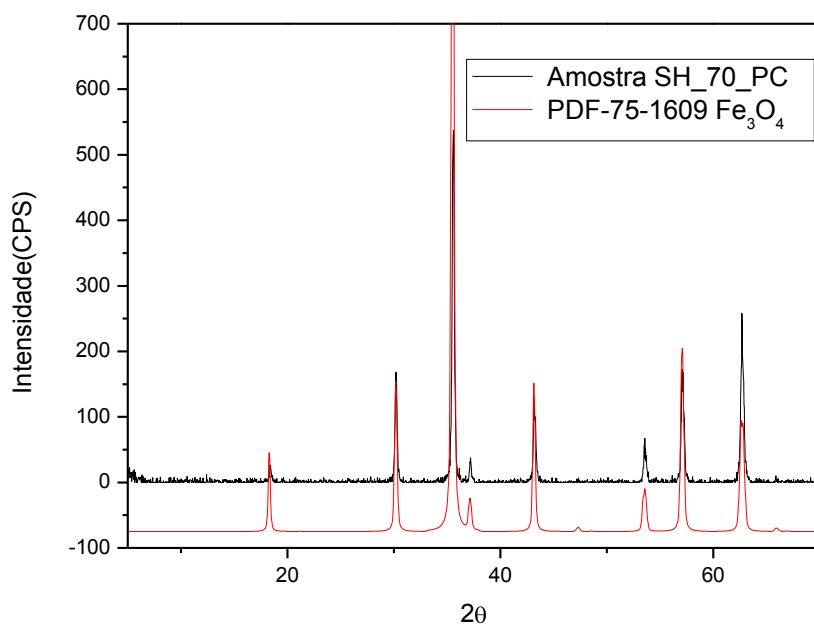


Figura 27 - Difratoograma da amostra SH_70_PC.

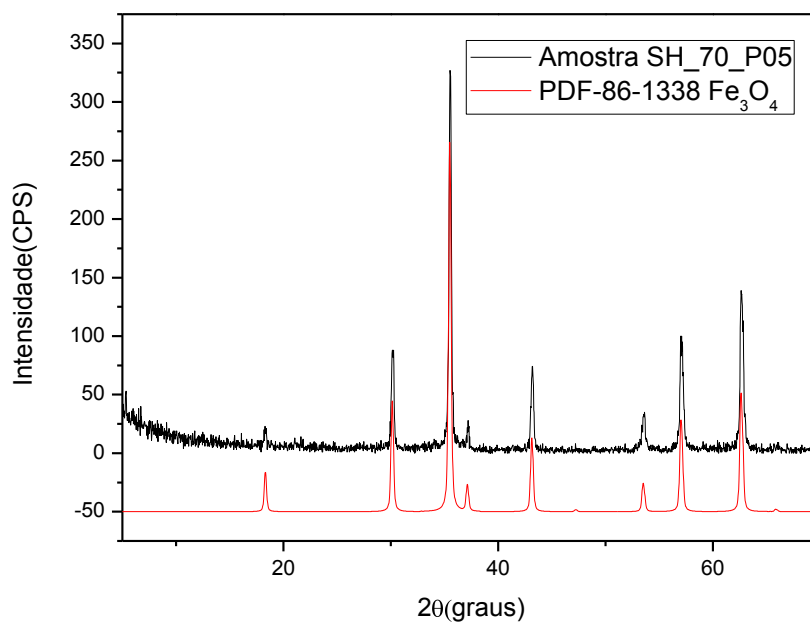


Figura 28 - Difratoograma da amostra SH_70_P05.

Como se observa nos difratogramas de raios X, as duas sínteses formaram uma única fase, indicando que o caminho reacional foi praticamente o mesmo nos dois ensaios. Pela equação de Scherrer(14), foi construída a Tabela 5. Onde a Largura a meia altura do pico mais intenso é (B), posições angulares do pico ($2\theta_B$) e valores para os tamanhos de cristalito (D) encontrados em nanômetros e ângstroms.

Tabela 5 - Resultados da Equação de Scherrer para amostras SH_70_PC e SH_70_P05.

| Amostras | B | $2\theta_B$ | D(nm) |
|-----------------|----------|-------------------------------|--------------|
| SH_70_PC | 0,22 | 35,58 | 34,874 |
| SH_70_P05 | 0,25 | 35,53 | 39,035 |

Nota: Valores obtidos através da deconvolução das curvas utilizando o programa Crysthalographica seach-match a o ajuste de curva do pico de reflexão da amostra aplicando a função de Lorentz.

O resultado do tamanho de cristalito esta de acordo com o esperado pela análise gráfica. Nota-se que as condições experimentais para obtenção destas amostras é uma boa rota de síntese de nanoparticulas de magnetita pura.

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura para análise da morfologia das amostras SH_70_PC e SH_70_P05 é apresentada nas micrografias das Figuras 29 e 30 respectivamente.

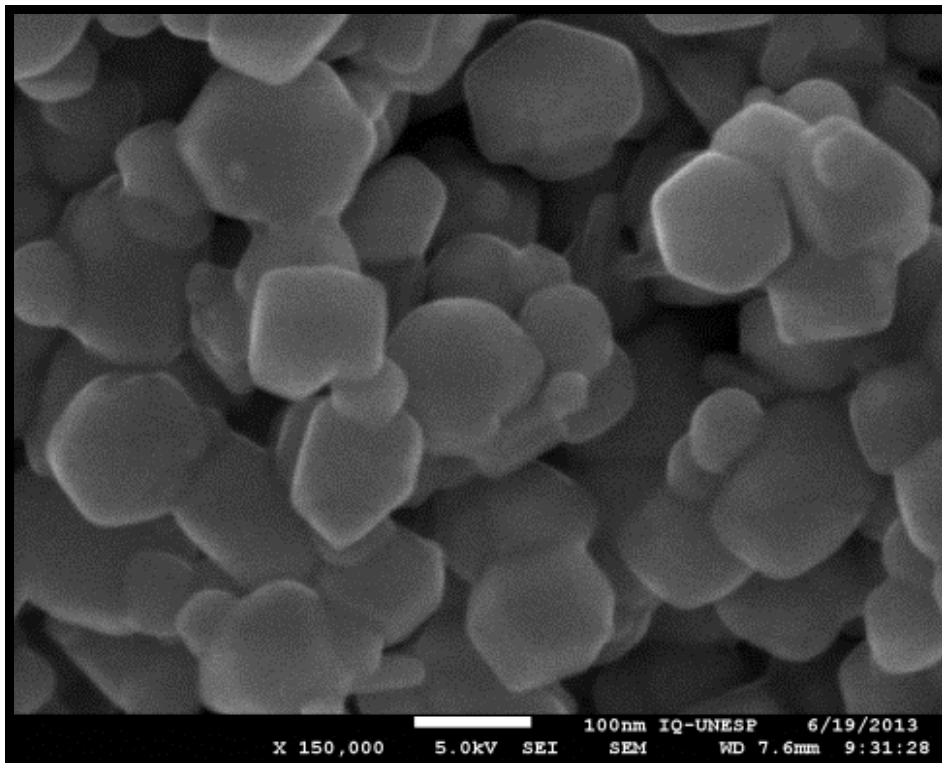


Figura 29 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) da amostra SH_70_PC.

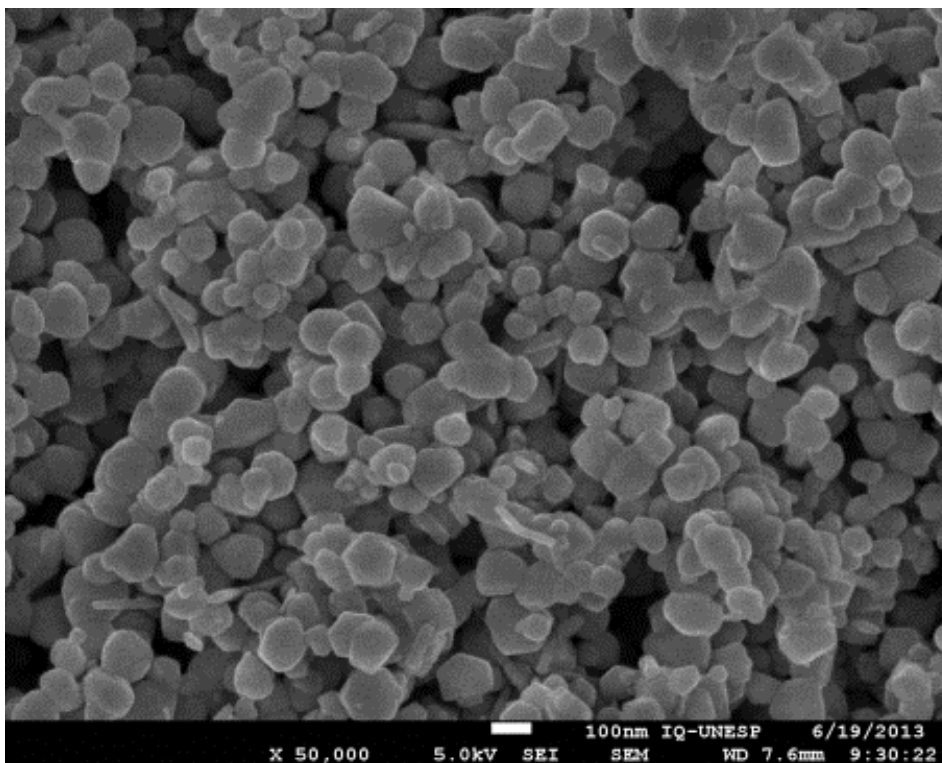


Figura 30 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) da amostra SH_70_P05.

Nota-se nas micrografias grãos com forma de hexágonos e octaedros, característica de formação das fases magnetita/maghemita, em acordo com os resultados de difração de raios x discutidos e ilustrados nos difratogramas anteriores. Importante salientar que em ambas as imagens percebe-se uma estreita distribuição de tamanhos.

5.4 Influência da porcentagem de amplitude do ultrassom para coprecipitações a partir de soluções de cloreto ferroso com pulso contínuo.

A Figura 31 compara a variação do pH em função da temperatura entre as amostras CH_70_PC, CH_60_PC e CH_50_PC.

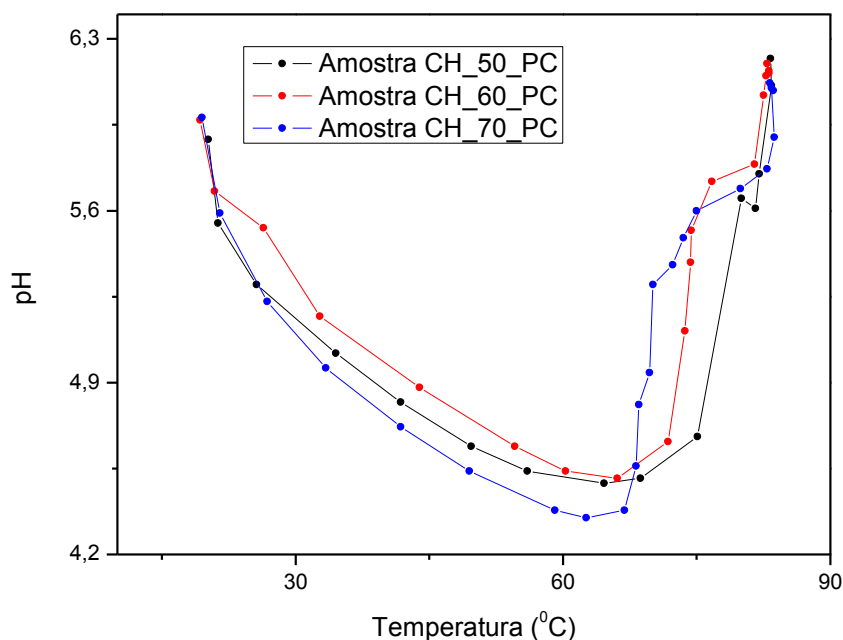


Figura 31- Comparação entre variação do pH em função da temperatura das amostras CH_50_PC, CH_60_PC e CH_70_PC.

Pela análise acima verifica-se que quanto maior a potência usada na síntese, a nucleação ocorre em temperaturas menores que a esperada e o pH aumenta também de forma mais acentuada. Este comportamento sugere que a energia ultrassônica deve acelerar as reações. Espera-se que essa aceleração interrompa rapidamente o crescimento das partículas, gerando assim nanopartículas de menor diâmetro quanto maior for a potência fornecida. Os resultados obtidos por raios x são apresentados nas Figuras 32, 33 e 34.

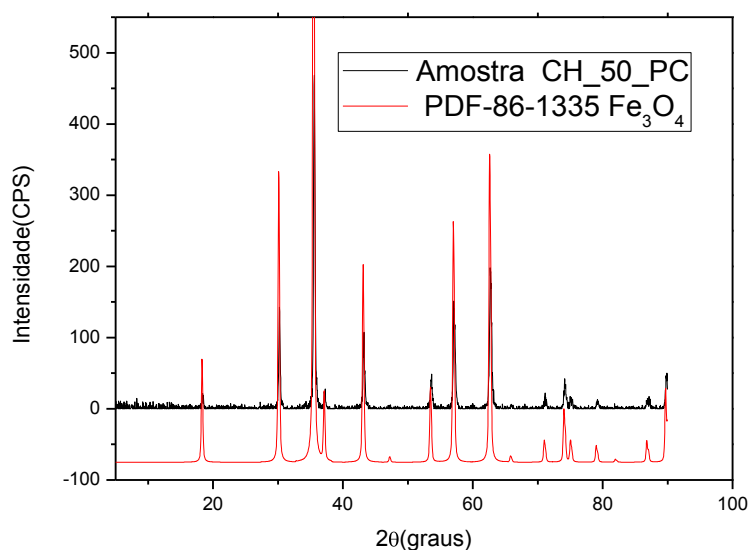


Figura 32 - Difratoograma da amostra A19. Potência 50%.

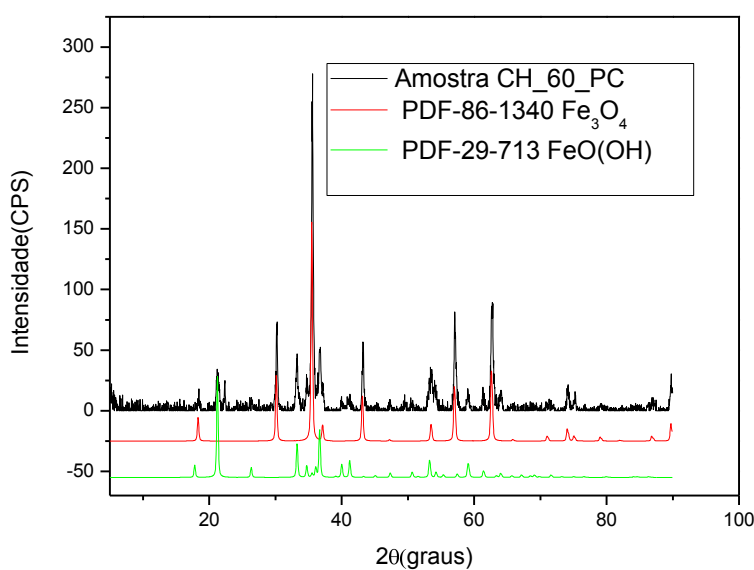


Figura 33 - Difratoograma da amostra CH_60_PC.

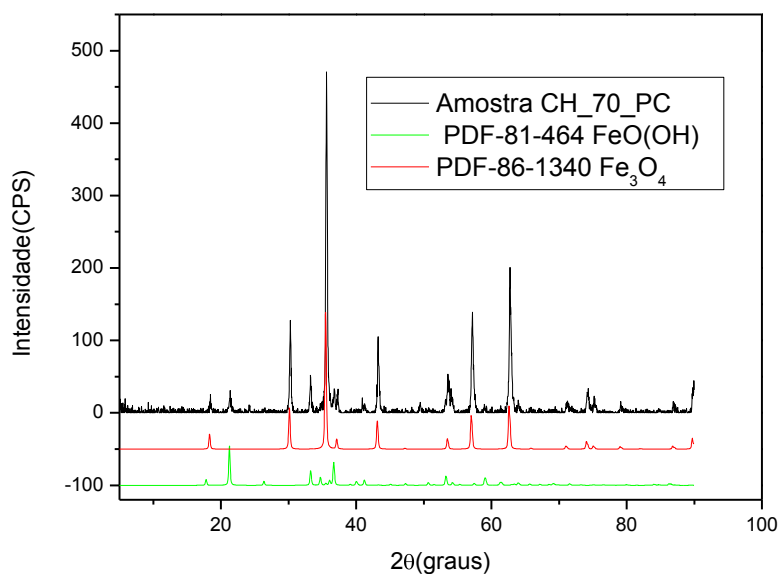


Figura 34 - Difratograma da amostra CH_70_PC.

Os resultados de difratogramas de Raios X indicam que só ocorre formação de fase pura de magnetita para o cloreto ferroso para baixos valores de energia fornecidos, sugerindo caminhos reacionais diferentes com os contraíons e radicais livres em solução produzidos pelo efeito da cavitação. Pela equação de Scherrer (14), foi construída a Tabela 6. Onde a Largura a meia altura do pico mais intenso é (B), posições angulares do pico ($2\theta_B$) e valores para os tamanhos de cristalito (D) encontrados em nanômetros e ângstrons.

Tabela 6 - Resultados da Equação de Scherrer

| Amostras | B(graus) | $2\theta_B$(graus) | D(nm) |
|-----------------|-----------------|--------------------------------------|--------------|
| CH_50_PC | 0,27 | 35,59 | 36,171 |
| CH_60_PC | 0,26 | 35,29 | 37,422 |
| CH_70_PC | 0,28 | 35,62 | 34,89 |

Nota: Valores obtidos através da deconvolução das curvas utilizando o programa Crysthalographica seach-match a o ajuste de curva do pico de reflexão da amostra aplicando a função de Lorentz.

Para as amostras CH_60_PC e CH_70_PC, a divergência da ordem de crescimento dos grãos pode estar ocorrendo devido ao crescimento de uma camada superficial de goethita ao redor da magnetita oxidada em atmosfera ou separadamente, conforme será verificado por microscopia eletrônica de varredura. Como os íons de ferro podem oxidar na presença de oxigênio, pode-se ter formado goethita ao redor da magnetita (núcleo de magnetita e camada de goethita), contribuindo para gerar nanopartículas maiores que o esperado.

Pode-se considerar que o meio reacional ficou mais oxidante com a presença das espécies produzidas na sonolise em maiores intensidade de ultrassom, causando a formação de goethita.

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura para análise da morfologia das amostras CH_50_PC, CH_60_PC e CH_70_PC são apresentadas nas micrografias apresentadas na Figura 35,36 e 37.

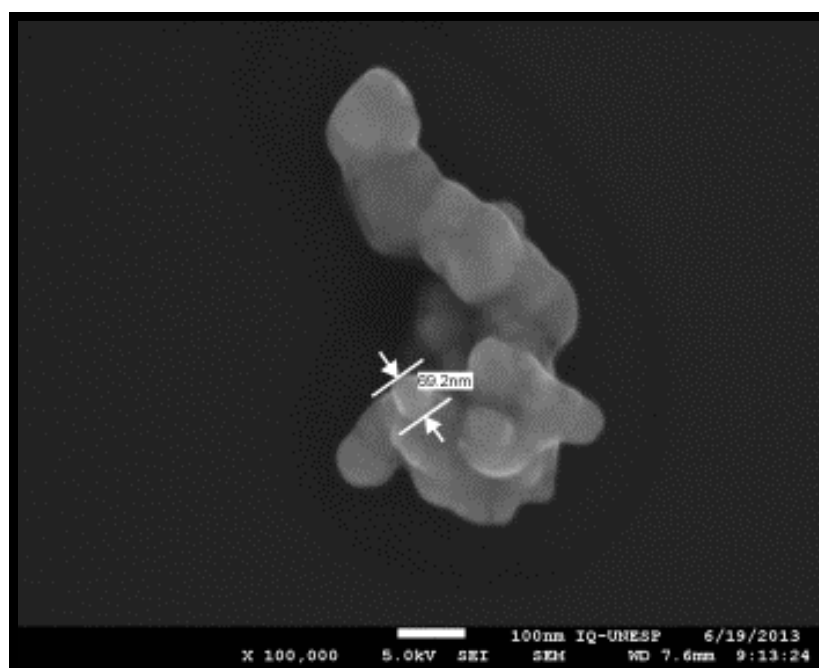


Figura 35 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) da amostra CH_50_PC.

Conforme observado nas microscopias anteriores, tem-se a presença de formas mais arredondadas que se aproximam de esferas e hexágonos, que são grãos que sugerem mais uma vez a formação de fase pura de magnetita/maguemita com tamanhos de grãos em torno de 69nm aproximadamente.

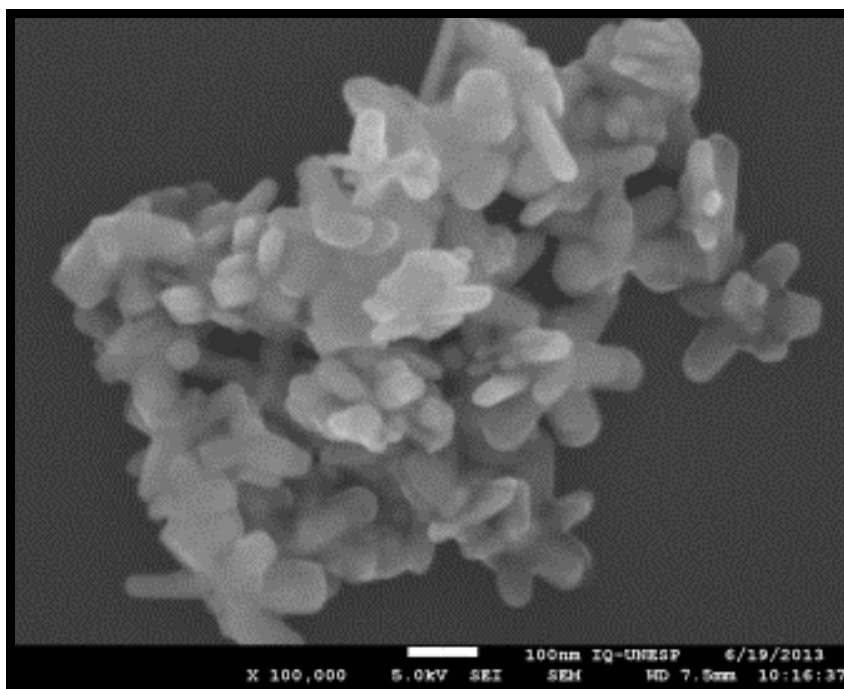


Figura 36 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) da amostra CH_60_PC.

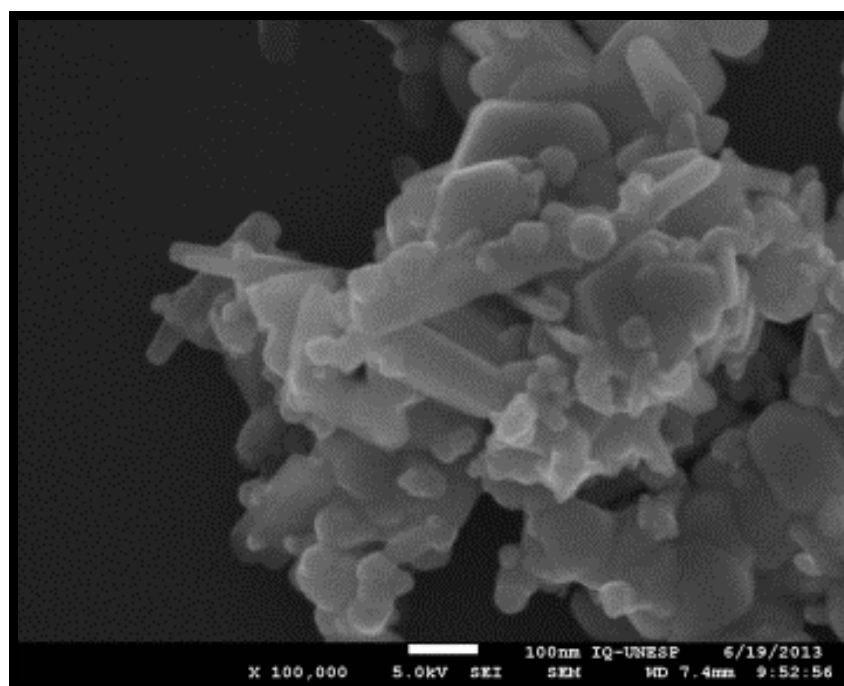


Figura 37- Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) da amostra CH_70_PC.

Novamente é verificado pela análise morfológica que as amostras CH_60_PC e CH_70_PC apresentam mistura de fases de magnetita e goethita, já que verifica-se a estrutura em forma de agulha que é característica da goethita. Por ter estrutura cristalina ortorrômbica, durante o crescimento do grão, em temperaturas inferiores a 200⁰C, pode-se formar cristais com morfologia de agulhas, pois para ser um dos óxidos mais estáveis em temperatura ambiente cada íon Fe³⁺ coordenado com três íons O²⁻ e três íons OH⁻, forma octaedros, gerando cristalitos alongados. Observa-se que a fase goethita foi formada preferencialmente separada da fase magnetita, não recobrando essa última como discutido anteriormente.

5.5 Influência da porcentagem de amplitude do ultrassom para coprecipitações a partir de soluções de Sulfato ferroso com pulso contínuo.

A Figura 38 compara a variação do pH em função da temperatura entre as amostras SH_50_PC, SH_60_PC e SH_70_PC

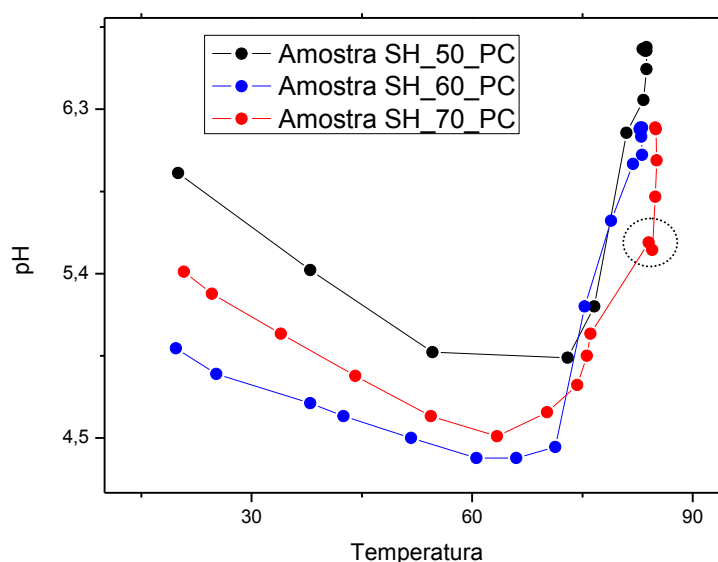


Figura 38 - Comparação entre variação do pH em função da temperatura entre as amostras SH_50_PC, SH_60_PC e SH_70_PC.

Na amostra SH_60_PC verifica-se um aumento rápido do pH em torno da temperatura da urease (75°C) sugerindo uma maior formação de núcleos de crescimento e rápida precipitação, possibilitando a formação de grão de tamanhos mais reduzidos em relação às outras amostras. Porém só a amostra SH_70_PC apresenta uma variação de pH na região assinalada com um círculo, sugerindo mais uma vez a rota para obtenção de magnetita sonoquimicamente assistida.

Os resultados para as amostras obtidas a partir de soluções de sulfato de ferro são contrários ao comportamento observado para amostras obtidas a partir de soluções de cloreto de ferro. Observa-se que em maiores porcentagens de amplitude de ultrassom foi formado fase pura de magnetita, conforme será demonstrado por DRX. Esse resultado sugere que a competição entre as espécies iônicas provenientes da sonolise e contra-íons provenientes dos precursores deve competir pelas espécies H^+ e OH^- alterando a velocidade de variação de pH, possibilitando a formação de fase pura em condições distintas. O pico de variação de pH em torno de 80° foi mais acentuado em 70% de amplitude de ultrassom.

Os resultados obtidos por difração de raios x são apresentados logo abaixo; nas Figuras 39, 40 e 41.

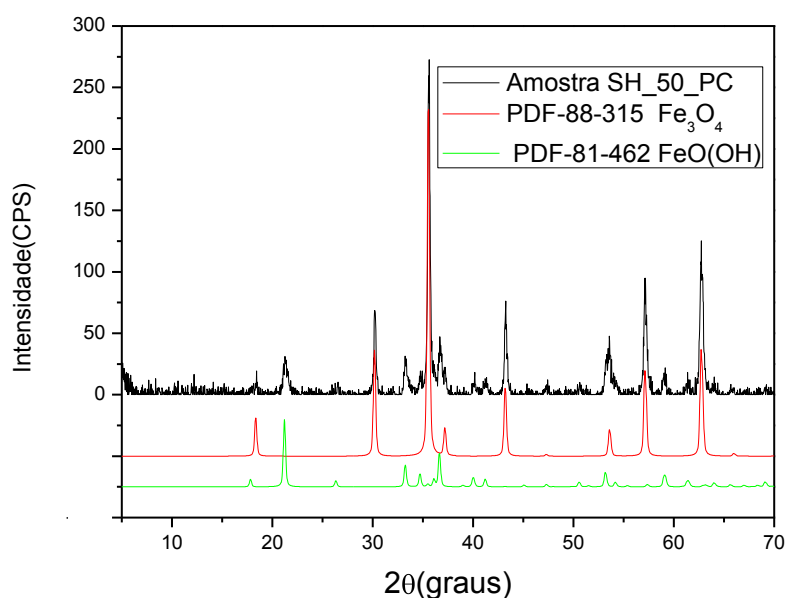


Figura 39 - Difratograma da amostra SH_50_PC.

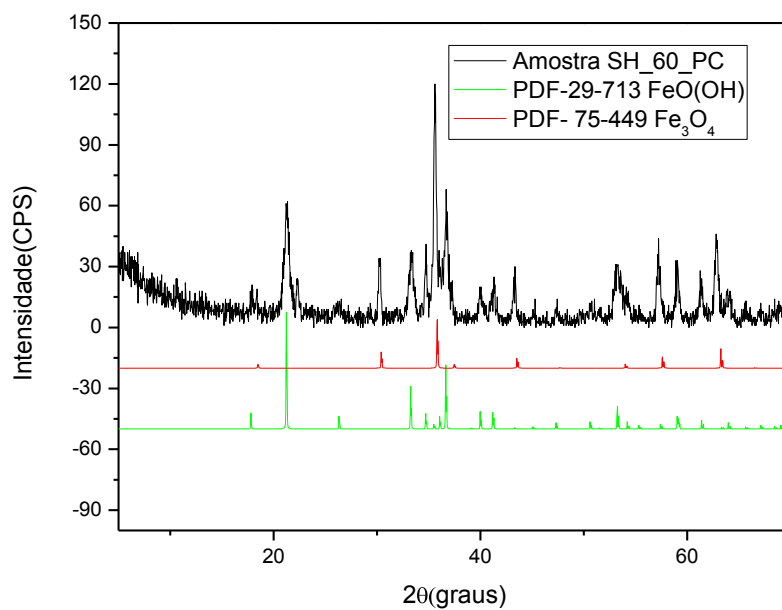


Figura 40 - Difratoograma da amostra SH_60_PC.

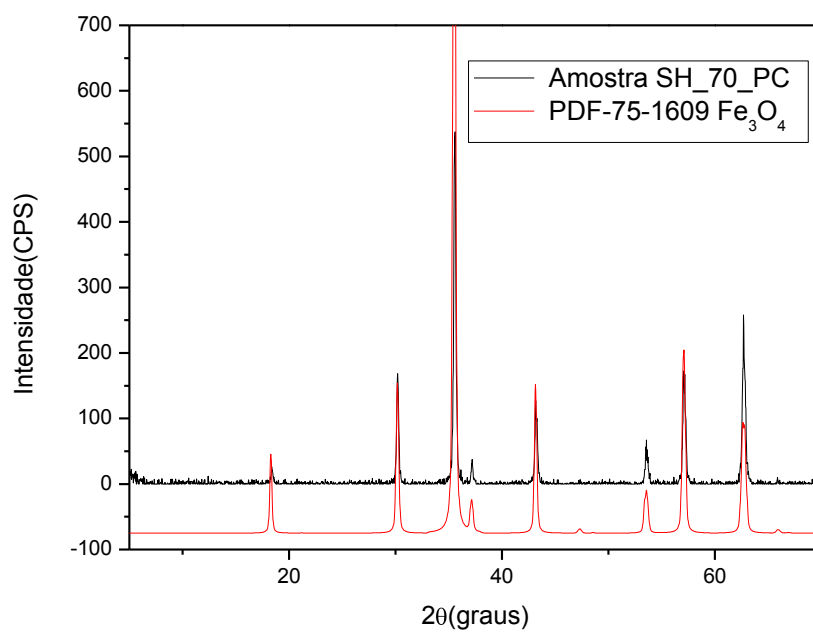


Figura 41 - Difratoograma da amostra SH_70_PC.

As fases cristalinas observadas por DRX corroboram a discussão apresentada anteriormente. Pela equação de Scherrer(14), foi construída a Tabela 7. Onde a Largura a

meia altura do pico mais intenso é (B), posições angulares do pico ($2\theta_B$) e valores para os tamanhos de cristalito (D) encontrados em nanômetros.

Tabela 7 - Resultados da Equação de Scherrer.

| Amostras | B | $2\theta_B$ | D(nm) |
|-----------------|----------|-------------------------------|--------------|
| SH_50_PC | 0,26 | 35,62 | 37,576 |
| SH_60_PC | 0,30 | 35,59 | 32,553 |
| SH_70_PC | 0,24 | 35,58 | 34,874 |

Nota: Valores obtidos através da deconvolução das curvas utilizando o programa Crysthalographica seach-match a o ajuste de curva do pico de reflexão da amostra aplicando a função de Lorentz.

Como mais uma vez houve uma formação de varias fases nas amostras SH_50_PC e SH_60_PC, o tamanho do cristalito não está de acordo entre as amostras SH_60_PC e SH_60_PC com a análise gráfica do pHxT discutido anteriormente. Esse resultado sugere que as amostras obtidas a partir de solução de sulfato ferroso oxidam muito facilmente gerando provavelmente camadas superficiais de goethita ao redor da magnetita oxidada, ou separadamente, gerando assim nanopartículas maiores que o esperado como observado na amostra SH_60_PC.

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura para análise da morfologia das amostras SH_50_PC, SH_60_PC e SH_70_PC são apresentadas nas micrografias apresentadas na Figura 42,43 e 44.

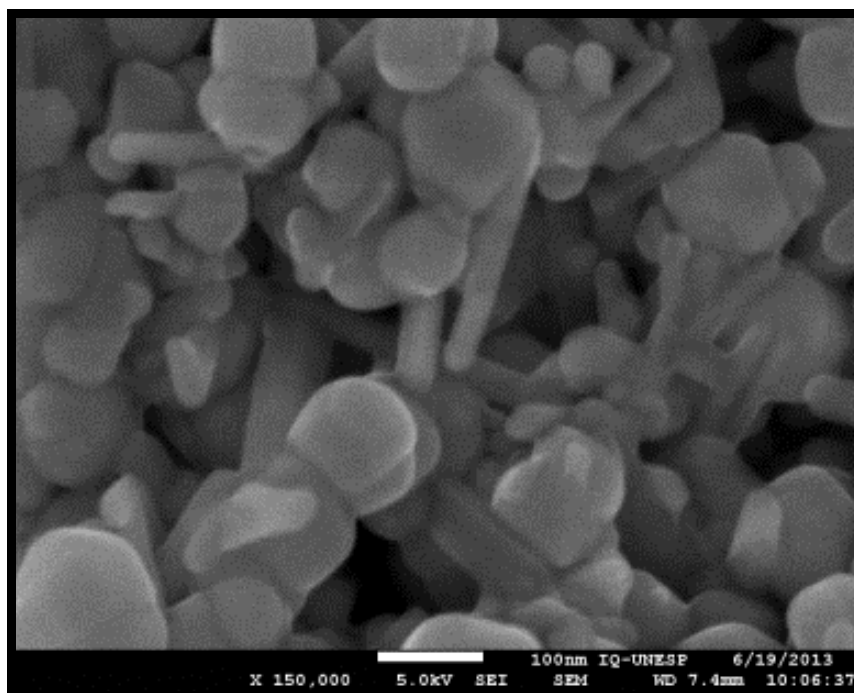


Figura 42 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) da amostra SH_50_PC.

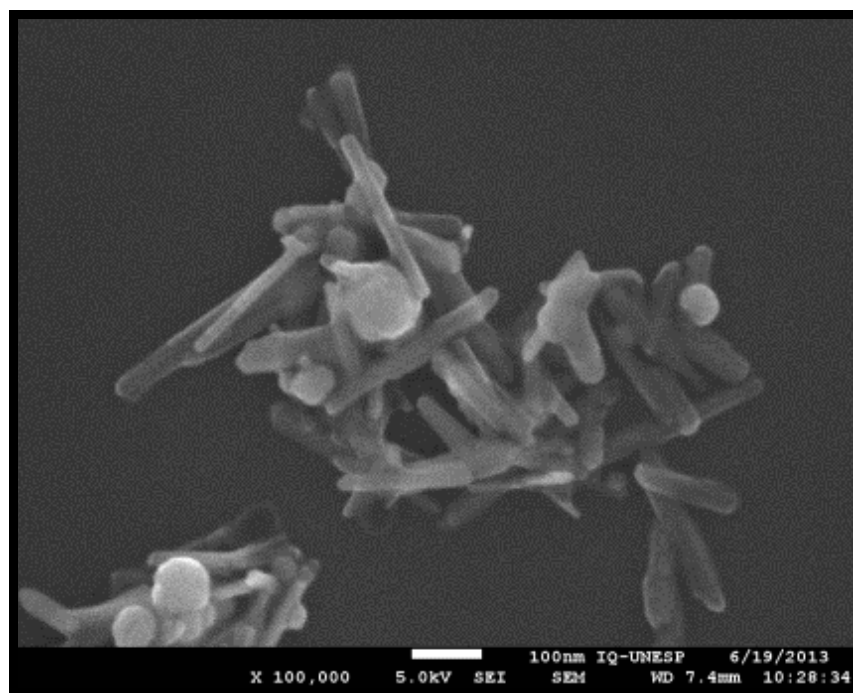


Figura 43 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) da amostra SH_60_PC.

Conforme já discutido, verifica-se pela análise morfológica que as amostras SH_60_PC e SH_60_PC apresentam mistura de fases de magnetita e goethita, pois se percebe a estrutura de forma de agulha que é característica da fase goethita. Observa-se que os grãos da fase Goethita, estão presentes em maior quantidade na amostra obtida com amplitude de ultrassom de 60%. Entretanto, não há um comportamento linear, uma vez que a amostra obtida em 70% não apresenta as fases secundárias. Este resultado sugere que existe uma energia de ultrassom ótima para as sínteses e que a mesma depende dos precursores utilizados, indicando que os contraíons presentes participam do processo de precipitação sonoquímica.

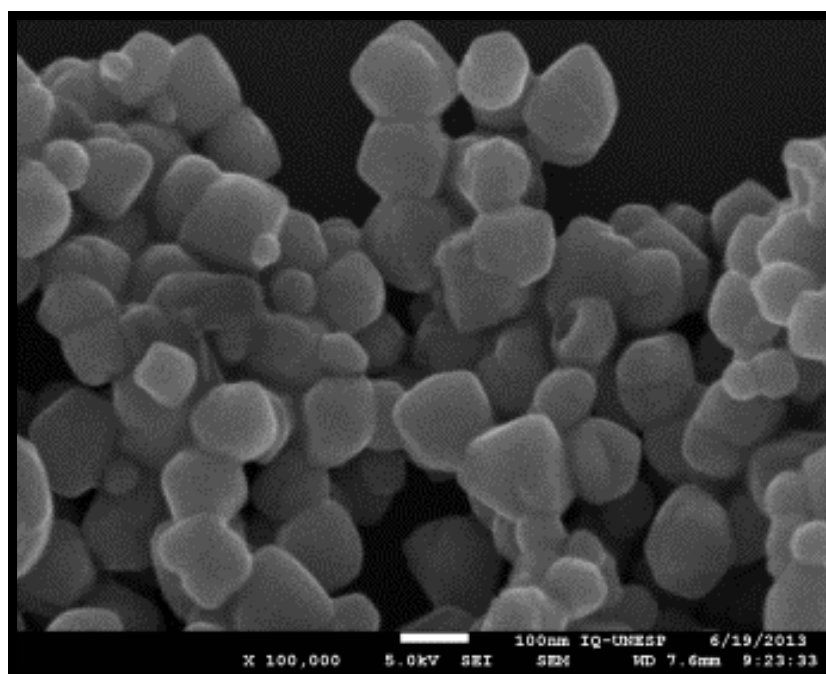


Figura 44 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) da amostra SH_70_PC.

Conforme observado, tem-se a presença de formas mais arredondadas que se aproximam de esferas e hexágonos, que são grãos que sugerem mais uma vez a formação de fase pura de magnetita/maghemita, resultado que corrobora com o difratograma que caracteriza essa amostra.

A taxa de nucleação em diferentes condições de pH e temperatura interfere na morfologia das nanopartículas formadas. Quando a taxa de consumo de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ é igual a taxa de oxidação do $\text{Fe}(\text{OH})_2$ as concentrações destes ao redor do núcleo de Fe_3O_4 são iguais,

conseqüentemente, o crescimento de grão ocorre de forma equivalente nas três direções, gerando forma grãos de forma octaédrica/esférica.

Como a solubilidade do hidróxido férrico é muito menor que a do hidróxido ferroso, este precipita primeiro se a oxidação de Fe^{2+} em Fe^{3+} for rápida, formando magnetita pura. Se a quantidade de hidróxido férrico for muito grande, favorecerá a formação de goethita.

6. Conclusão

Síntese de nanopartículas de óxido de ferro por coprecipitação homogênea foi realizada na presença de ultrassom.

A principal contribuição científica deste trabalho foi a obtenção de nanopartículas de óxidos de ferro em pH menor que 6. Na literatura especializada, geralmente os óxidos de ferro magnéticos surgem em pH maior do que 9.

As condições experimentais utilizadas nas sínteses das amostras CH_50_PC, SH_70_P05, CX, SH_70_PC, possibilitaram a obtenção de fase pura de magnetita nanométrica.

A coprecipitação homogênea a partir de solução de sulfato de ferro (II), sem a presença de ultrassom, leva a formação de uma mistura de fases onde a magnetita apresenta tamanho de cristalito igual a 39 nm. A presença de ultrassom (70 % de amplitude) durante a coprecipitação induz a formação de fase pura de magnetita de tamanho de cristalito igual a 34 nm.

A coprecipitação homogênea a partir de solução de cloreto de ferro (II), sem a presença de ultrassom, leva a formação de fase pura de magnetita com tamanho de cristalito igual a 42 nm. Diferentemente da síntese a partir de sulfato de ferro (II), a presença de ultrassom induz a formação de fase pura de magnetita apenas em baixas porcentagens de amplitude (50%) de onda de ultrassom, possibilitando a formação de partículas com tamanho de cristalito da ordem de 36 nm.

As amostras obtidas a partir da coprecipitação sonoquímica de solução de cloreto de ferro (II) apresentam fase magnetita com tamanho de cristalito inversamente proporcional à porcentagem de amplitude utilizada. Quanto maior a energia dissipada no meio reacional maior será o número de núcleos formados, levando a formação de precipitados com menor tamanho de partícula.

Pela microscopia eletrônica de varredura foi possível confirmar os resultados de difração de raios x, uma vez que cristais de goethita em forma agulhada são observados nas micrografias.

Sugestões para futuros trabalhos

- Avaliar a influência do pulso de ultrassom no tamanho de partículas formadas e correlacionar com o fenômeno de nucleação;
- Realizar medidas de espectroscopia Mössbauer para identificar o ambiente químico dos íons ferro e determinar se a fase magnética de óxido de ferro é magnetita, maghemita ou uma mistura destas fases;

Referências

1. TORRE, A.P.B. **Síntese e caracterização de nanopartículas de hexacianoferrato de cobre e sua aplicação em biossensores de glicose e eletrodos eletrocromicos**. 2006. 109f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, USP, São Paulo, 2006.
2. HANNICKEL, A. **Estudo de nanopartículas obtidas pelos métodos de coprecipitação biossintese e moagem**. 2011, p.10-100. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2006.
3. DURAN, N.; MORAIS, P.C.; MATTOSO, L.H.C. **Nanotecnologia**: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. São Paulo, 2006. Disponível em: <<http://www.bv.fapesp.br/pt/producao-cientifica/2640/nanotecnologia-introducao-preparacao-caracterizacao-nanomate>>. Acesso em 22 nov. 2012.
4. ZARBIN, A.J.G. Química de (nano) materiais. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.
5. GOLDMAN, A.; OTRANTO, G. **Nanotecnologia**, p.2-14, 2012. Disponível em: <http://grenoble.ime.usp.br/~gold/cursos/2012/movel/mono-1st/2006-1_Guilherme.pdf> Acesso em: 20 jan. de 2013.
6. DA CRUZ, T.A.; CAMPOS, T.M.B.; THIM, G.P. Estudo do comportamento do pva com aditivos orgânicos. In: ENCONTRO DE PÓS GRADUAÇÃO E INICIAÇÃO CIENTÍFICA DO ITA, 14., 2008, São José dos Campos-SP. **Anais eletrônico...** São José dos Campos: ITA, 2008. Disponível em: <<http://www.bibl.ita.br/xivencita/FUND34.pdf>> Acesso em: 20 jan. 2013.
7. SIBOV, T.T. et al. Evaluation of umbilical cord mesenchymal stem cell labeling with superparamagnetic iron oxide nanoparticles coated with dextran and complexed with Poly-L-lysine. **Einstein**, São Paulo, v. 10, n. 2, p. 180-188, jun. 2012.
8. HAFELI, U.O. et al. Effective targeting of magnetic radioactive-microspheres to tumor cells by an externally applied magnetic field. Preliminary in vitro and in vivo results. **Nuclear medicine and biology**, [S.l.], v. 22, n. 2, p. 147-155, 1995.
9. MALI, S. Nanotechnology for Surgeons. **Indian J Surg.**, [S.l.], v. 1, n. 57, p.1-8, 20 sep. 2012.
10. OLSSON, D.C. et al. Colloidal fluorescence markers: concepts and applications. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 41, n. 6, p. 1043-1050, 2011.
11. FERREIRA, S. F. A Encruzilhada da Nanotecnologia: inovação, tecnologia e riscos. **Revista de Administração Contemporânea – RAC**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 5, p. 983-985, out. 2010.
12. FIGUEIROLA, A. et al. From iron oxide nanoparticles towards advanced iron-based inorganic materials designed for biomedical applications. **Pharmacological Research**, [S.l.], v. 62, n. 2, p. 126-143, ago. 2010.

13. POMBO BARROS, V.; GOYANES VILLAESCUSA, V. Puntos Cuanticos: nueva aportacion de la nanotecnologia en investigacion y medicina. **Revista Complutense de Ciencias Veterinarias**, Madri, v.5, n.1, p.69-71, jan. 2011
14. LAURENT, S. et al. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. **Chem. Rev.**, Bethesda, v. 108, n. 6, p. 2064-2110, 1 jun. 2008
15. SALATA, O.V. Applications of nanoparticles in biology and medicine. **Journal of Nanobiotechnology**, [S.l.], v. 2, n.1, p. 3, 30 abr. 2004
16. ALVES, T. M.M. T. **Síntese e caracterização de nanopartículas de óxidos de ferro para aplicações biomédicas**. 2007. 99f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
17. ITO, A. et al. Medical application of functionalized magnetic nanoparticles. **J. Bioscience and Bioeng**, cidade, v. 100, n. 1, p. 1-11, 2005.
18. USKOKOVIC, V. et al. Effect of Calcium Phosphate Particle Shape and Size on Their Antibacterial and Osteogenic Activity in the Delivery of Antibiotics in Vitro. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [S.l.], v. 5, n. 7, p. 2422-2431, 2013.
19. JUNIOR, D.L.S. **Desenvolvimento de um gerador de campo magnético para caracterização de nanopartículas magnéticas usadas no tratamento de câncer por hipertermia**. Disponível em:
<<http://www.bv.fapesp.br/pt/auxilios/46678/desenvolvimento-gerador-campo-magnetico-caracterizacao/>> Acesso em: 22 de jan. 2013.
20. TRATAMENTO do câncer: hipertermia no tratamento do câncer. Disponível em:
<<http://o.canbler.com/artigo/hipertermia-tratamento-de-cancer-para-tratamento-de-cancer>> Acesso em: 22 jan. 2013
21. GUPTA, A.K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, [S.l.], v. 26, n. 18, p. 3995-4021, jun. 2005
22. ITO, A. et al. Heat-inducible TNF α gene therapy combined with hyperthermia using magnetic nanoparticles as a novel tumor-targeted therapy. **Cancer Gene Ther**, [S.l.], v.8, n.9, p.649-654, 2001.
23. BIOENGINEER uses nanoparticles to target drugs. **ScienceDaily**. Disponível em:
<<http://www.sciencedaily.com/releases/2009/10/091008113311.htm>> Acesso em: 23 jan. 2013.
24. FIALHO, S.L.; CUNHA JÚNIOR, A.S. Drug delivery systems for the posterior segment of the eye: fundamental basis and applications. **Arquivos Brasileiros de Oftalmologia**, São Paulo, v. 70, n. 1, p. 173-179, fev. 2007
25. LU, Y. et al. Modifying the Surface Properties of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles through A Sol-Gel Approach. **Nano Lett**, [S.l.], v. 2, n. 3, p. 183-261, mar. 2002.

26. RIBEIRO, GIULIANO. As propriedades magnéticas da matéria: um primeiro contato. **Revista Brasileira de Ensino da Física**, [S.l.], v. 22, n. 3, set. 2000. Disponível em: <http://sbfisica.org.br/rbef/pdf/v22_299.pdf> Acesso em 20 jan. 2013.
27. PERMISSIVIDADE, condutividade, permeabilidade elétrica magnética engenharia PY5AAL . Disponível em: <<http://content/ABAAABQ8MAH/permisividade-condutividade-permeabilidade-eletrica-magnetica-engenharia-py5aal>>. Acesso em: 27 jan. 2013.
28. RIBEIRO, GIULIANO. As propriedades magnéticas da matéria: um primeiro contato. **Revista Brasileira de Ensino da Física**, [S.l.], v. 22, n. 3, set. 2000. Disponível em: <http://sbfisica.org.br/rbef/pdf/v22_299.pdf> Acesso em 20 jan. 2013.
29. COSTA, A.C.F.M.; MORELLI, M.R.; KIMINAMI, R.H.G.A. Microstructure and magnetic properties of Ni-Zn-Sm ferrites. **Cerâmica**, São Paulo, v. 49, n. 311, p. 168-173, set. 2003
30. REITZ, JOHN R. **Fundamentos da teoria eletro-magnética**. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1982.
31. STOPA, L.C.B. **Quitosana Magnética para Remoção de Urânio (VI)**. 2007, xxf., Dissertação (Mestrado em xxx) - IPEN: São Paulo, 2007. [Seguir modelo da referência 16](#)
32. JACINTO, V. de M. **Síntese e caracterização de ferritas do tipo MFe_2O_4 (M=Fe e Co) modificados pela adsorção de ácidos graxos derivados de óleos vegetais**. 2007. 102f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, UNB: Brasília, 2007. Disponível em: <<http://repositorio.bce.unb.br/bitstream/10482/1659/1/Guilherme%20Vianna%20de%20Melo%20Jacintho.pdf>>. Acesso em: 13 fev. 2013.
33. HANNICKEL, A. **Estudo de nanopartículas obtidas pelos métodos de coprecipitação biossintese e moagem**. 2011, 118f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: <http://www.ime.eb.br/arquivos/teses/se4/cm/dissert_adriana.pdf>. Acesso em: 14 dez. 2012.
34. CARNEIRO, A.A.O.; TOUSO, A.T.; BAFFA, O. Evaluation of the magnetic susceptibility using an analytical scale. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 6, p. 952-956, dez. 2003.
35. STEIN, L.J. **Obtenção de magnetita ultrafina via síntese por combustão em solução**. 2011. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/36908>>. Acesso em: 1 maio 2012.
36. CIÊNCIA hoje, São Paulo 108049a.jpg , imagem JPEG. Altura 450 pixels. Largura 281 pixels. Formato JPEG. Disponível em: <<http://cienciahoje.uol.com.br/banco-de-imagens/lg/web/images/ch-on-line/colunas/fabrica/108049a.jpg>>. Acesso em: 28 jan. 2013.
37. NADAI, N. **Estudo de propriedades magnéticas de nanopartículas de óxido de ferro**. Disponível em: <http://www.ifi.unicamp.br/~lunazzi/F530_F590_F690_F809_F895/F530_F590_F690_

- F895/F530_F590_F690_F895_sem2_2008/NataliaD_MarceloKnobel_RP_F690-1.pdf>. Acesso em: 28 jan. 2013.
38. LANDGRAF, F.J.G. et al. **Propriedades magnéticas de a\ccos para fins elétricos**, Título da revista, cidade, v.10, p.109-128, 2002.
 39. RIBEIRO, G.A.P. As propriedades magnéticas da matéria: um primeiro contato. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, [S.l.], v. 22, n. 3, p. 299-305, 2000.
 40. Duarte, E. L. **Síntese e caracterização de nanopartículas baseadas em óxidos de ferro**. 2005. 160f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, USP, 2005. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/43/43134/.../Tese_ELDuarte.pdf>. Acesso em: 12 fev. 2013.
 41. ARELADO, A. D. **Síntese e caracterização de nanopartículas de ferritas**. Disponível em: <C:/DOCUME~1/Usuario/CONFIG~1/Temp/amanda.pdf>. Acesso em: 12 fev. 2013.
 42. NANOSCALE materials in chemistry. Disponível em: <<http://217.218.200.220/documents/10129/21116/Nanoscale+materials+in+chemistry.pdf>>. Acesso em: 12 fev. 2013.
 43. GUPTA, A.K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, [S.l.], v. 26, n. 18, p. 3995-4021, jun. 2005.
 44. TEPPER, T, et al. Magneto-optical properties of iron oxide films. **J. Appl. Phys.**, [S.l.], v. 93, n. 10, p. 6948, 2003.
 45. LEFEBURE, S. et al. **J. Mater. Res**, [S.l.], v. 10, p. 2975, 1998.
 46. BEAN, C.P.; LIVINGSTONE, J.D. Superparamagnetism. **J. Appl. Phys**, New York, v. 30, n. 4, p. 120S, 1959.
 47. BATLE, X.; LABARTA, A. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. **J. Phys. D: apply. phys.**, New York, v. 35, p. R35, 2002.
 48. FRENKEL, J.; DORFMAN, J. Spontaneous and Induced Magnetisation in Ferromagnetic Bodies. **Nature**, [S.l.], v.126, p. 274, 23 aug. 1930.
 49. OLIVEIRA, F. **O uso de líquidos iônicos na obtenção de materiais magnéticos nanoestruturados**. 2010. 109. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, UnB, 2010. Disponível em: <http://bdtd.bce.unb.br/tesesimplificado/tde_arquivos/60/TDE-2010-09-01T104044Z-5007/Publico/2010_FlaviaCarneirodaCOLiveira.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2013.
 50. DURAIRAJ, R.B., SHANKER, J., SIVASANKAR, M. Nano robots in Bio medical application. In: International Conference on Advances in Engineering, Science and Management (ICAESM), 2012, Tamil Nadu. **Anais...** Tamil Nadu: ICAEESM, 2012. p. 67-72.

51. LAVACA, B.M. **Síntese de Fluido Magnético à base de maghenita para produção de nanocápsulas magnéticas de albumina bovina**. 2009. 108f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, UnB, 2009.
52. RODIONE, A.J; SAMIA, A.C.S; ZHANG, Z.J.J. Characterizing the magnetic anisotropy constant of spinel cobalt ferrite nanoparticles. **Phys. Chem.**, v. 76, n. 3624, 2000. Disponível em: <https://smartech.gatech.edu/bitstream/handle/1853/4944/heintz_eva_1_200412_phd.pdf.txt?sequence=4>. Acesso em: 11 dez. 2012.
53. AUZANS, E. et al. Synthesis and properties of Mn-Zn ferrite ferrofluids. **Journal of Materials Science**, [S.l.], v. 34, n. 6, p. 1253-1260, mar. 1999.
54. LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. **Journal of the American Chemical Society**, [S.l.], v. 72, n. 11, p. 4847-4854, oct. 1950.
55. RIBEIRO, T.G.D. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de óxidos mistos de MnFe₂O₄ recobertas com quitosana**: estudos da influência da dopagem com Gd³⁺ nas propriedades estruturais e magnéticas. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP, 2008. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-06072009-085353/pt-br.php>>. Acesso em: 7 fev. 2013.
56. BECHTHOLD, N. et al. Miniemulsion polymerization: applications and new materials. **Macromoleculares Symposia**, [S.l.], v. 151, p. 549-555, 2000.
57. JAKUBOVICS, J.P.; RUAN, H. **Magnetism and magnetic materials**. Oxford: Oxford University Press, 1987. V.17.
58. JAMARILLO TABARES, B.; ZULETA GIL A.A.; JAMARILLO ISAZA, F. Effects of the synthetic method on the particle size and purity of magnetite. **Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia**. Medellín, n. 50, p.9-16, out/dez. 2009
59. [LUTANHO]. Formato JPEG . Disponível em: <<http://www.lutanho.net/drawlat/images/spinel.html>>. Acesso em: jun. 2013.
60. OLIVEIRA, L.C.; FABRIS, J.D.; PEREIRA, M.C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova online**, v. 36, n. 1, 2013 p. 123-130.
61. PEREIRA, M. C et al. Composites prepared from natural iron oxides and sucrose: a highly reactive system for the oxidation of organic contaminants in water. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], n. 166, 2011, p. 962-969.
62. MICROGRAFIA de hematita. Disponível em: <<https://www.google.com.br/search>>. Acesso em: 21 jun. 2013.
63. FERNANDES, M.T.C.; KAWACHI, E.Y. The influence of ammonium quantity on the synthesis of iron oxide nanoparticles in microemulsion. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n.6, p.1242-1246, jan. 2010.
64. KIM, D. K. et al. **Magn J. Magn. Mater**. v. 30, p. 225, 2001.

65. BEE, A.; MASSART, R.; NEVEU, S. J. **Magn. Magn. Mater.** v. 6, p. 149, 1995.
66. LIU, R.S., CHANG, C.T., WU, P.T. Homogeneous coprecipitation as a means toward high-Tc and sharp-transition yttrium barium cuprate (YBa₂Cu₃O_{7-x}) superconducting oxides. **Inorganic Chemistry**, [S.l.], v. 28, n. 1, p.154-156, 1989.
67. LIU, Z. L. Synthesis and Magnetic Properties of Fe₃O₄ Nanoparticles. [S.l.], **Synth. Process.**, v.10, n.83, 2002.
68. LI, J. Properties of ferrofluid nanoparticles prepared by coprecipitation and acid treatment. **Journal of Nanoparticle Research**, [S.l.], v. 4, n. 3, p. 261-264, jun. 2002.
69. TIPLER, P. A. **Física moderna**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001
70. MASON, T. S. **Sonochemistry**: the uses of ultrasound in chemistry. 2nd ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1990.
71. SHAFI, K. V. P. M.; GEDANKEN, A. Sonochemical approach to the preparation of barium hexaferrite nanoparticles. **Nanostructured Materials**, Stockholm, v. 12, n. 1-4, p. 29-34, v. 12, n. 1, jul. 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0965977399000604>>. Acesso em: 13 jan. 2012.
72. KOLTYPIN, Y. et al. Sonochemical synthesis of iron nitride nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry**, London, v. 7, n. 12, p. 2453-2456, dec. 1997.
73. CAO, X. et al. Preparation and characterization of amorphous nanometre sized Fe₃O₄ powder. **Journal of Materials Chemistry**, London, v. 7, n. 6, p. 1007-1009, jun. 1997.
74. KOLTYPIN, Y. et al. Sonochemical preparation of amorphous nickel. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Gliwice, v. 201, n. 1-2, p. 159-162, jun. 1996.
75. SONOCHEMICAL reaction and synthesis. Disponível em: <http://www.hielscher.com/ultrasonics/sonochem_01.htm> Acesso em: 15 abr. 2013.
76. GEDANKEN, A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. **Ultrasonics Sonochemistry**, Cambridge, v. 11, n. 2, p. 47-55, apr. 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1350417704000446>> Acesso em: 15 abr. 2013.
77. SUSLICK, K. S. et al. Applications of sonochemistry to materials synthesis. In: MASON, T. S. (Ed.). **Sonochemistry and sonoluminescence**. Dordrecht: Kluwer Publishers, 1999. V. 524, cap. 3, p. 291-320.
78. BARBER, B.P.; PUTTERMAN, S.J. Observation of synchronous picosecond sonoluminescence. **Nature**, [S.l.], v. 352, n. 414, 25 jul. 1991.
79. DISPOSITIVOS de ultra-sons para dispersar nanomateriais. Disponível em: <http://www.hielscher.com/pt/nano_01.htm>. Acesso em: 13 de fev. 2013.
80. SUSLICK, K. S. et al. Applications of sonochemistry to materials synthesis. **Science**, Netherlands, v. 247, n. 4949, p. 1439-1445, mar. 1990.

81. FLINT, E. B.; SUSLICK, K. S. The temperature of cavitation. **Science**, Netherlands, v. 253, n. 5026, p. 1397-1399, sep. 1991.
82. Chemistry induced by hydrodynamic cavitation. **Journal of the American Chemical Society**, [S.l.], v. 119, n. 39, p. 9303-9304, oct. 1997.
83. MASON, T. S. Applications of sonochemistry to materials synthesis. In: **Sonochemistry and sonoluminescence**. 6.ed. Dordrecht: Kluwer Publishers, 1999. V. 524, cap. 3, p. 291-320. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/1997/jm/a606739e>>. Acesso em: 13 jan. 2013.
84. JOSEPH, I. G. et al. In: **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. 2nd. ed. New York: Plenum Press, [20--]. Cap. 4, 5.
85. MALISKA, A.M. **Microscopia eletrônica de varredura**. Florianópolis: UFSC, [20--]. Disponível em: <http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf>. Acesso em: 25 jun. 2013.
86. TECNOLOGIA em escala nanométrica. IPT. Disponível em: <http://www.ipt.br/noticias_interna.php?id_noticia=117>. Acesso em: 15 jun. 2013.
87. UP400S: powerful sonication of larger samples. Disponível em: <http://www.hielscher.com/ultrasonics/400s_p.htm>. Acesso em: 15 abr. 2013.
88. FATIBELLO FILHO, O. et al. Experimento simples e rápido ilustrando a hidrólise de sais. **Química nova na escola**, São Paulo, n. 24, nov. 2006. Disponível em: <<http://qnint.s bq.org.br/qni/visualizarConceito.php?idConceito=9>>. Acesso em 30 mar. 2013.
89. DE ALMEIDA, V.V. et al. Catalisando a hidrólise da uréia em urina. **Química nova na escola**, São Paulo, n. 28, maio 2008. Disponível em: <<http://qnint.s bq.org.br/qni/visualizarConceito.php?idConceito=57>>. Acesso em: 30 mar. 2013.
90. DORMANN, J. L. et al. Thermal variation of the relaxation time of the magnetic moment of γ -Fe₂O₃ nanoparticles with interparticle interactions of various strengths. **Phys. Rev. B: condens. Matter Mater. Phys.** [S.l.], v. 53, n. 21, 1996.
91. DORMANN, J. L. et al. From pure superparamagnetic regime to glass collective state of magnetic moments in γ -Fe₂O₃ nanoparticle assemblies. **J. Magn. Mater**, [S.l.], v. 187, n.2, 1998.
92. CHANTRELL, R. W. Models of slow relaxation in particulate and thin film materials. **Appl. Phys.**, Melville, v.76, n. 10, 1994.
93. MORUP, S.; TRONC, E. Superparamagnetic relaxation of weakly Interacting particle. **Physical Review Letters**, Ridge, v. 72, p. 3278-328. Disponível em: <http://orbit.dtu.dk/fedora/objects/orbit:15619/datastreams/file_3769563/content>. Acesso em: 12 fev. 2013.
94. CHATTERGIL, J.; HAIK, Y.; CHEN, C.J. Size dependent magnetic properties of iron oxide nanoparticles. **J. Magn Magn Mater**, [S.l.], v. 257, n. 1, p.113-118, 2003.

95. JOLIVET, J.P. et al. Iron oxides: from molecular clusters to solid. A nice example of chemical versatility. **Compte Rendue Geoscience**, [S.l.], v. 338, p. 488-497, 2006.
96. CARDOSO, L.H.G. **Nanopartículas de Magnetoferrita produzidas pelo método sol-gel/combustão**. 2008. 120f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2008.
97. CULLITY, B.D.; GRAHAM, C.D. **Introduction to Magnetic Materials**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2011.
98. ALVES, T. M. M. T. **Síntese e caracterização de nanopartículas de óxidos de ferro para aplicações biomédicas**. 2007. 114f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
99. Li, Y. et al. Magnetometry on a single iron nanoparticle. **Appl Phys Lett**, [S.l.], v. 80, n. 24, p. 4644-4646, 2002.
100. HAN, D.H.; WANG, J.P.; LUO, H.L. Crystallite size effect on saturation magnetization of fine ferrimagnetic particles. **J Magn Magn Mater**, [S.l.], v. 136, n.1/2, p. 176-186, [200-].
101. TARTAJ, P. et al. Advances in magnetic nanoparticles for biotechnology applications. **J. Magnetism and Magnetic Materials**, v. 290-291, p. 28-34, apr. 2005.
102. NASA, A.D.S. **Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media**. Disponível em: <<http://adsabs.harvard.edu/abs/2007JMMM..308...46M>>. Acesso em: 3 fev. 2013.

APÊNDICE A - Propriedades Magnéticas

Em alta condições de anisotropia, a magnetização de cristal está restrito(bloqueado) aos eixos de fáceis magnetização, de acordo com a lei Boltzman($E=kT$), a qual favorece a direcção de menor energia magnética, de acordo com a Equação 17(40), à seguir:

$$\tau_N = \tau_0 (E_a) e^{\frac{E_a}{kT}} \quad (17)$$

Onde;

- ✓ $\tau_N = \tau$ é o tempo de relaxação;
- ✓ $E_a = K_a \cdot V$ é a energia de anisotropia total,
- ✓ K_a é a constante de anisotropia
- ✓ $K_B = K$ é a constante Boltzman, e
- ✓ T é a temperatura absoluta.
- ✓ $\tau_0 (E_a)$ é o fator pre exponencial da expressão do tempo de relaxamento de Nèel.
- ✓ V é o volume do cristal.

Ao contrário do factor exponencial, $\tau_0 (E_a)$ diminui à medida que o valor do aumento da energia de anisotropia. Para valores pequenos da energia anisotrópica e a altas temperaturas, as seguinte condições são cumprida: E_a, kT, e , portanto, o fator exponencial tende para 1.

O tempo de relaxamento Nèel é determinado então pelo termo pré-exponencial, o qual diminui a medida que aumenta a energia de anisotropia. Estas condições de baixa anisotropia são satisfeitas, por exemplo, à temperatura ambiente por partículas de magnetita, que têm um raio menor que 4 nm(14,90–93). Podemos definir um tempo de relaxamento para cada partícula como sendo o tempo médio para reverter o momento magnético de um estado de equilíbrio para outro e também podemos escrever a equação no seguinte formato, apresentado na Equação 18(40):

$$\tau = \tau_0 e^{\left(\frac{K_a V}{k_B T} \right)} \tag{18}$$

Se $K_B T$ for muito maior que $K_a V$ (elevada temperatura ou pequeno volume dos cristais), o tempo de relaxação (τ) tende a ser muito menor que o tempo característico de uma medida (τ_m), caso contrário, se a energia de anisotropia for maior que a energia térmica, τ pode ser maior que τ_m e a energia de magnetização da partícula permanece bloqueada no mesmo mínimo local de energia. Quando isso acontece a partícula é dita bloqueada. A Figura 45 ilustra a situação.

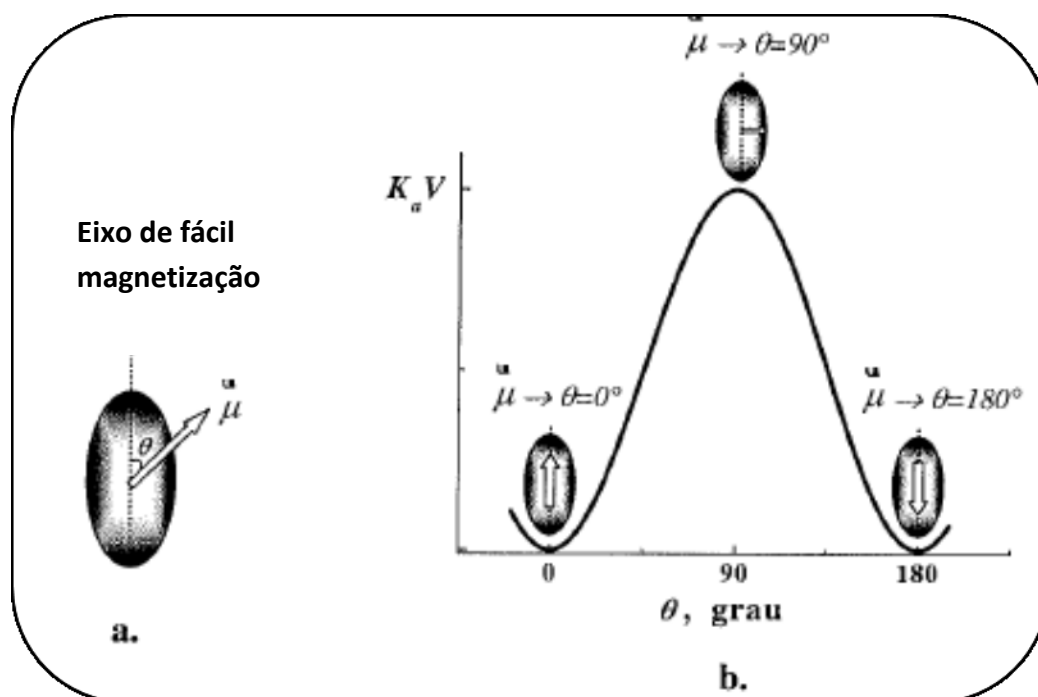


Figura 45 - a) Partícula magnética com eixo de fácil magnetização definido na ausência de campo magnético aplicado com anisotropia efetiva uniaxial K , momento magnético μ a um ângulo θ em relação ao eixo fácil b) Representação dos mínimos de energia de uma nano partícula magnética, separados pela barreira de energia de anisotropia $E_a = K_a V$ (40).

O comportamento magnético das NPs é dependente da temperatura de bloqueio (T_B) das partículas, a qual é a temperatura de transição entre estados ferrimagnético e superparamagnético sendo diretamente proporcional ao tamanho das partículas. As partículas com uma temperatura mais baixa de bloqueio exibem propriedades superparamagnéticas, enquanto para partículas com temperatura de bloqueio mais alta observa-se o comportamento ferromagnético (94,95).

T_B é definida como a temperatura onde o tempo de relaxação é igual ao tempo de medida, $\tau(T_B) = \tau_m$ (93) .

No caso das NPs, a energia térmica é comparável à energia necessária para mudar a orientação dos *spins*, e os o momentos magnéticos das partículas passam a sofrer os efeitos da agitação térmica (96) .Ou seja, se a energia térmica ($E=K_B T$) for maior que a energia de anisotropia(E_a) os momentos magnéticos oscilarão de um mínimo para outro com certa frequência dada pela Equação 19 (97):

$$f = \tau_0^{-1} e^{(-k_a V / k_B T)} \tag{19}$$

Onde, $\tau_0=10^{-19}$ segundos.

A Figura 46 mostra um esquema de NPs e os tempos de bloqueio e tempos de medida.

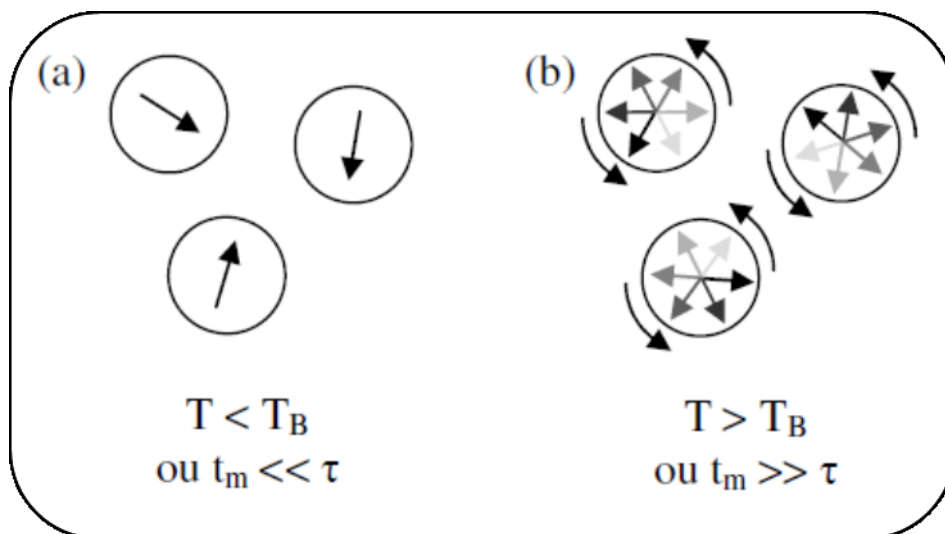


Figura 46 - Esquema de um sistema de NPs (a) em regime bloqueado e (b) em regime superparamagnético (97) .

A Figura 47 compara o comportamento magnético de uma curva de histerese magnética de um sistema monodomínio (b) e um multidomínios (a).

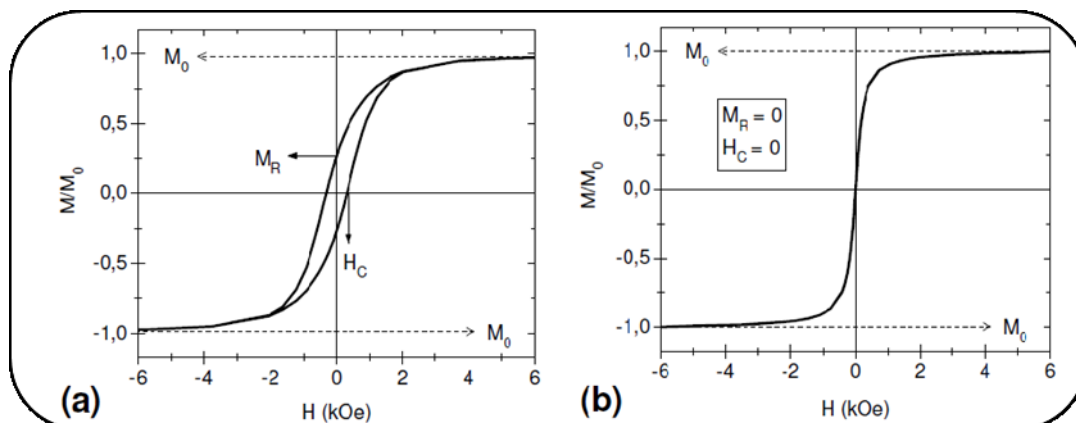


Figura 47 - Exemplos de curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado:

(a) para um material massivo ferromagnético ou um material granular bloqueado e

(b) para um material em regime superparamagnético (98) .

As propriedades físicas e químicas dessas nanopartículas dependem fortemente do método de síntese e da estrutura química, com diâmetros que geralmente estão entre 1 e 100 nm(96).

A energia responsável por manter o momento magnético de uma partícula monodomínio alinhada em certa direção é dada pela Equação 20 (96):

$$E(\theta) = K_a V \sin^2 \theta \quad (20)$$

Onde,

- ✓ K_a é a constante de anisotropia,
- ✓ V o volume do cristalito,
- ✓ θ o ângulo entre o vetor momento magnético e o eixo de fácil magnetização.

Quando o campo H é aplicado ao longo da direção do eixo de fácil magnetização a energia responsável por manter o alinhamento magnético passa a ser dado pela Equação 21 (97):

$$E = KV \sin^2 \theta - \mu H \cos \theta \quad (21)$$

A anisotropia magnética é o fenômeno de orientação de magnetização espontânea preferencial ao longo de certas direções de acordo com cada material. Ela surge devido à variação de energia interna quando a magnetização aponta em diferentes direções. Existe a anisotropia de forma e anisotropia cristalina.

A anisotropia de forma ou de configuração depende da geometria das NPS e surge do efeito magnetostático para produzir maiores forças coercivas, por isso podem afetar a energia de desmagnetização. A anisotropia cristalina está associada com o acoplamento spin-orbita e determina a orientação magnética do material (55). A perda de magnetização como a diminuição de tamanho de partícula depende em grande parte da energia de anisotropia cristalina magnética (43).

O volume crítico para o superparamagnetismo é diretamente proporcional a sua temperatura, o que implica que, se houver uma distribuição de partículas com diferentes tamanhos, ao elevar-se a temperatura, estas se tornarão cada vez mais superparamagnéticas (33,96).

As partículas têm um comportamento superparamagnético quando o tamanho é suficientemente pequeno (15 nm) e comportam-se como ferromagnético quando o tamanho do grão está na escala nanométrica (43). Apesar do aumento do comportamento superparamagnético das partículas com diminuição do tamanho de partícula, vários autores relataram uma diminuição nos valores de magnetização de saturação absolutos quando o tamanho das partículas é reduzido para menos do que 10 nm (99,100).

Nanopartículas magnéticas de óxidos de ferro têm sido amplamente explorados como os materiais de escolha para obtenção de ferrofluidos.

Como resultado da atração dipolar anisotrópica, as nanopartículas cristalinas de óxidos de ferro tendem a agregar-se em grandes aglomerados e, conseqüentemente, perdem as propriedades específicas associadas a um único domínio (2). Tensoativos com concentrações relativamente elevadas são muitas vezes necessários para impedir a agregação. Porém a presença de grandes quantidades de agentes tensoativos em tais sistemas pode interferir gravemente nas aplicações médicas e biológicas.

Além disso, a reatividade das partículas de óxido de ferro tem aumentado significativamente como as dimensões reduzidas, e as partículas relativamente pequenas em tamanho, podem sofrer uma rápida biodegradação quando diretamente expostos a ambientes biológicos.

Tem sido demonstrado que a formação de um revestimento passivo com materiais inertes, tais como a sílica na superfície das nanopartículas de óxido de ferro pode ajudar a prevenir a sua agregação no estado líquido além de melhorar a sua estabilidade química. Outra vantagem para o revestimento de sílica é que esta superfície é frequentemente terminada por um grupo silanol que pode reagir com agentes de acoplamento para ligar covalentemente vários ligantes específicos para as superfícies das nanopartículas magnéticas,

fator importante para síntese de transportadores magnéticos que podem ser utilizados para entregar os ligantes específicos para os órgãos-alvo, através do reconhecimento de antígeno-anticorpo (14,25).

As NPs de óxidos de ferro são importantes por possuírem excelentes propriedades magnéticas e serem não tóxicas, pois podem ser metabolizadas e utilizadas para formar a hemoglobina sanguínea (16). Importantes propriedades das partículas de óxido de ferro magnéticas são as baixas toxicidades para os seres humanos, biocompatibilidade, injetabilidade e o alto nível de acumulação nos tecidos ou órgão alvo (17).

Para as nanopartículas magnéticas parâmetros críticos são:

- Tamanho das partículas – o menor possível, o que produz uma boa difusão tissular, períodos longos de sedimentação e alta área de superfície ativa;
- Característica da superfície – fácil encapsulamento das nanopartículas magnéticas, o que as protege de degradação e as dota de biocompatibilidade;
- Boa resposta magnética – possibilidade de baixa concentração destas partículas no sangue o que diminui os efeitos colaterais.

O maior obstáculo em sintetizar partículas ultrafinas é o controle do tamanho da partícula em escala nanométrica. Essa dificuldade se dá por causa da alta energia de superfície deste sistema (101).

Como mecanismo de atuação das nanopartículas está ligado diretamente à grande área superficial, se ocorrer aglomeração das mesmas, este mecanismo fica comprometido. As aglomerações acontecem devido à presença das forças de Van der Waals e da energia de superfície. Estas forças podem ser eliminadas através de processos físicos como o cisalhamento, ou químicos, que envolvem adição de surfactantes ou funcionalização da superfície. A tensão interfacial funciona como força motriz diminuindo espontaneamente a área de superfície, durante os passos iniciais de precipitação (nucleação e crescimento) e durante o envelhecimento (amadurecimento de Ostwald) (101,102).

Para atender a essas características e uniformizar as propriedades físicas das partículas, é desejável que elas sejam: esféricas, monodispersas (com estreita distribuição de tamanhos, $\sigma < 5\%$) e com um tamanho tal que a formação de monodomínios seja garantida, dependendo do material que as compõem.

Além disso, estruturalmente é importante que as NPs sejam cristalinas para serem mais estáveis ao longo do tempo e com valores de magnetização mais elevados (98).

APÊNDICE B - Resultados Individuais das amostras:

Amostra SX

A Tabela 8 lista os dados obtidos durante a síntese da amostra SX.

Tabela 8 - Amostra SX.

| PH | Temperatura (°C)] | Tempo(min) | Observações |
|-----------|--------------------------|-------------------|---------------------------------------|
| 5.70 | 20.5 | 0.0 | Início do experimento |
| 5.51 | 23.7 | 5.0 | |
| 5.31 | 32.7 | 10.0 | |
| 5.04 | 46.0 | 15.0 | |
| 4.79 | 57.6 | 20.0 | |
| 4.72 | 65.7 | 25.0 | Amarelo turvo |
| 4.75 | 70.0 | 28.0 | |
| 4.76 | 71.7 | 30.0 | |
| 4.91 | 75.2 | 35.0 | Alaranjado turvo, nucleação suave |
| 5.23 | 77.2 | 40.0 | |
| 5.50 | 78.2 | 45.0 | Nucleação evidente –alaranjado escuro |
| 5.75 | 79.0 | 47.0 | Marrom escuro- nucleação moderada |
| 5.77 | 79.0 | 50.0 | |
| 5.53 | 79.5 | 55.0 | Nucleação forte |
| 5.59 | 79.8 | 60.0 | Rápida nucleação - preto |
| 5.63 | 80.4 | 65.0 | |
| 6.28 | 80.0 | 70.0 | |
| 6.41 | 80.1 | 72.0 | |
| 6.44 | 79.6 | 75.0 | |
| 6.47 | 79.0 | 82.0 | |

Fonte: Ensaios realizados nos laboratórios da UNIFAL – Poços de Caldas.

O Figura 48 representa a variação do pH em função da temperatura para amostra SX.

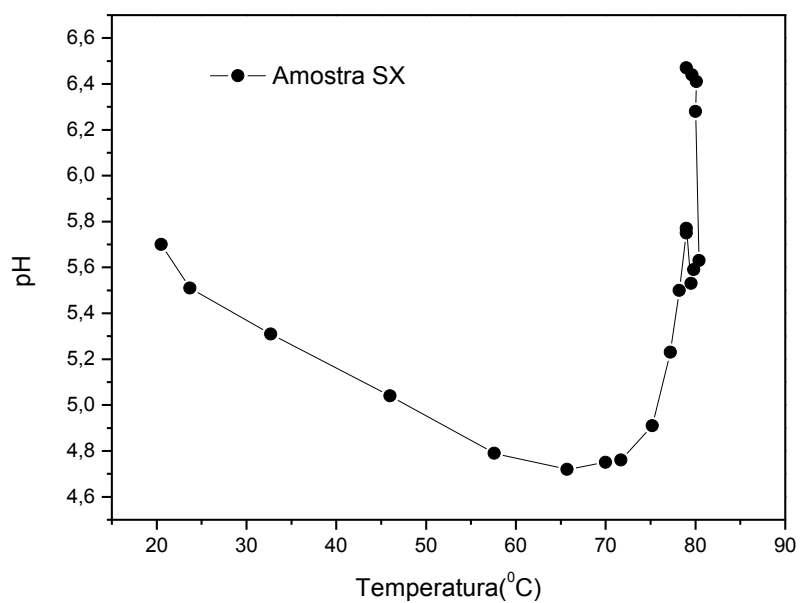


Figura 48 - Variação do pH em função da temperatura –
Dados da amostra SX.

A Figura 49 apresenta o resultado do DRX para essa amostra.

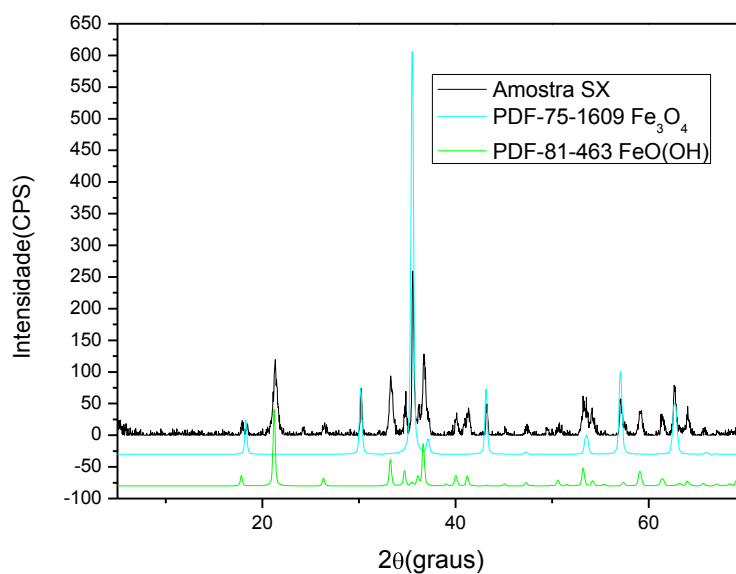


Figura 49 - Difratoograma da amostra SX.

Conforme resultado apresentado percebe-se a formação de duas fases, com tamanho de cristalito de 39,0496nm, obtida pela equação de Scherrer pelo pico de maior intensidade, referente a fase magnetita.

Amostra SH_50_PC

O ultrassom foi ligado na temperatura de 75⁰C com frequência constante e amplitude de 50%

A tabela 9 lista os dados obtidos durante a síntese da amostra SH_50_PC.

Tabela 9 - Amostra SH_50_PC.

| PH | Temperatura (°C) | Tempo (min) | Observações |
|-----------|-------------------------|--------------------|-----------------------------------|
| 5.95 | 20.0 | 0.0 | Início do experimento |
| 5.42 | 38.0 | 10.0 | |
| 4.97 | 54.6 | 20.0 | |
| 4.94 | 73.0 | 30.0 | Alaranjado turvo |
| 5.22 | 76.6 | 35.0 | Ultrassom ligado |
| 6.17 | 81.0 | 40.0 | Precipitou tudo – nucleação forte |
| 6.35 | 83.3 | 44.0 | |
| 6.52 | 83.7 | 47.0 | |
| 6.62 | 83.7 | 49.0 | |
| 6.64 | 83.7 | 51.0 | |
| 6.62 | 83.5 | 55.0 | |
| 6.63 | 83.2 | 60.0 | |

Fonte: Ensaio realizados nos laboratórios da UNIFAL – Poços de Caldas.

A Figura 50 representa a variação do pH em função da temperatura para amostra SH_50_PC.

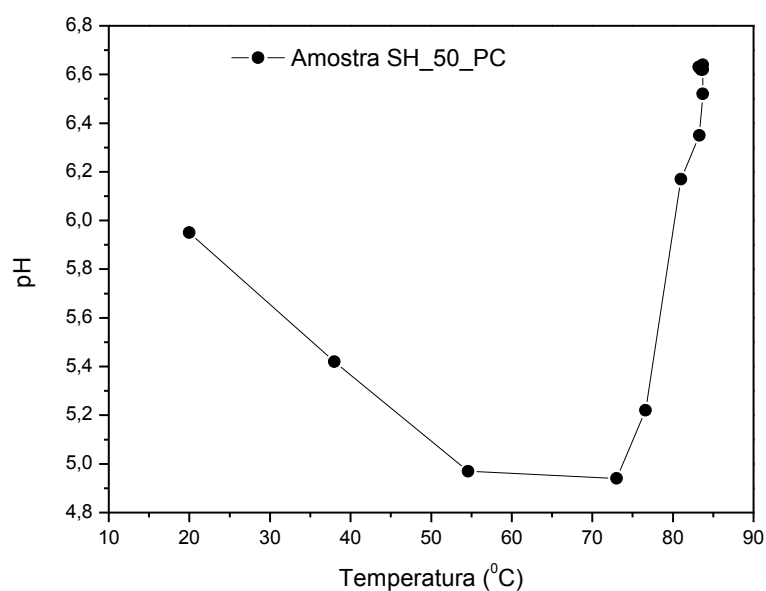


Figura 50 - Variação do pH em função da temperatura –

Dados da amostra SH_50_PC.

A Figura 51 apresenta o resultado do DRX para essa amostra.

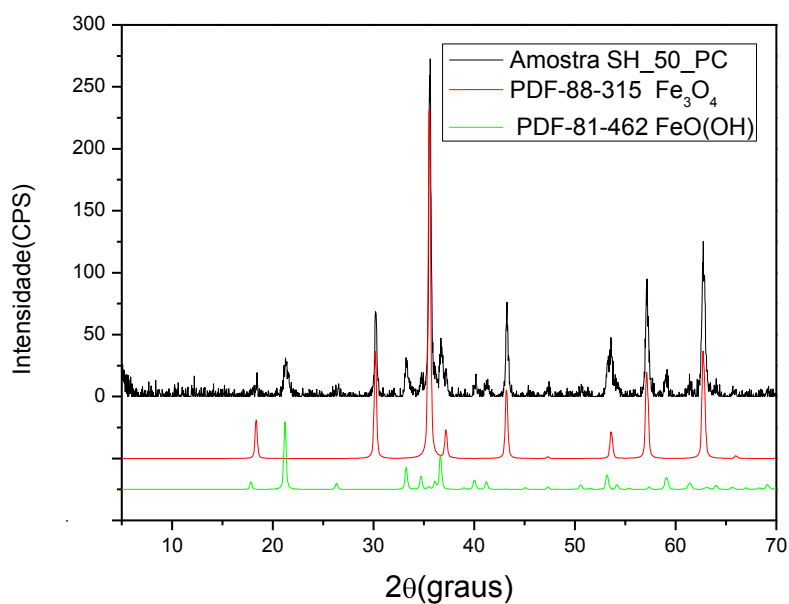


Figura 51 - Difratoograma da amostra SH_50_PC.

Conforme resultado apresentado percebe-se uma formação de duas fases. Picos de difração de raios X característicos das distâncias interplanares das fases Fe_3O_4 e $\text{FeO}(\text{OH})$ foram indexados de acordo com o banco de estruturas cristalinas do JCPDS-2003. A análise de tamanho de cristalito pela equação de Scherrer em relação ao pico principal da fase magnetita forneceu tamanho de cristalito de 37,57584 nm.

Amostra SH_60_PC

O ultrassom foi ligado em 75°C com frequência constante e amplitude de 60%. A Tabela 10 lista os dados obtidos durante a síntese da amostra SH_60_PC.

Tabela 10 - Amostra SH_60_PC.

| PH | Temperatura (°C) | Tempo (min) | Observações |
|-----------|-------------------------|--------------------|-------------------------|
| 4.99 | 19.7 | 0.0 | Início do experimento |
| 4.85 | 25.2 | 5.0 | |
| 4.69 | 38.0 | 10.0 | |
| 4.62 | 42.5 | 15.0 | |
| 4.50 | 51.7 | 20.0 | |
| 4.39 | 60.6 | 25.0 | |
| 4.39 | 66.0 | 30.0 | Alaranjado escuro turvo |
| 4.45 | 71.3 | 35.0 | |
| 5.22 | 75.3 | 40.0 | Ligou o ultrassom |
| 5.69 | 78.9 | 45.0 | Marrom escuro |
| 6.00 | 81.9 | 50.0 | Solução preta |
| 6.05 | 83.1 | 55.0 | Nucleação forte |
| 6.15 | 83.0 | 60.0 | |
| 6.19 | 82.8 | 65.0 | |
| 6.20 | 82.9 | 70.0 | |
| 6.19 | 83.0 | 75.0 | |
| 6.20 | 83.1 | 80.0 | |
| 6.19 | 83.0 | 85.0 | |

Fonte: Ensaios realizados nos laboratórios da UNIFAL – Poços de Caldas.

A Figura 52 representa a variação do pH em função da temperatura para amostra SH_60_PC.

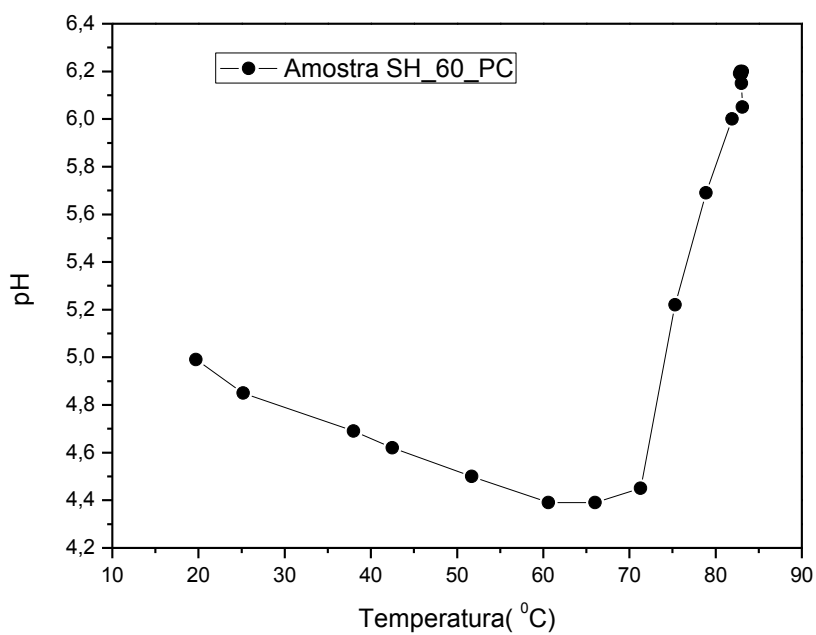


Figura 52 - Variação do pH em função da temperatura –
Dados da amostra SH_60_PC.

A Figura 53 apresenta o resultado do DRX para essa amostra.

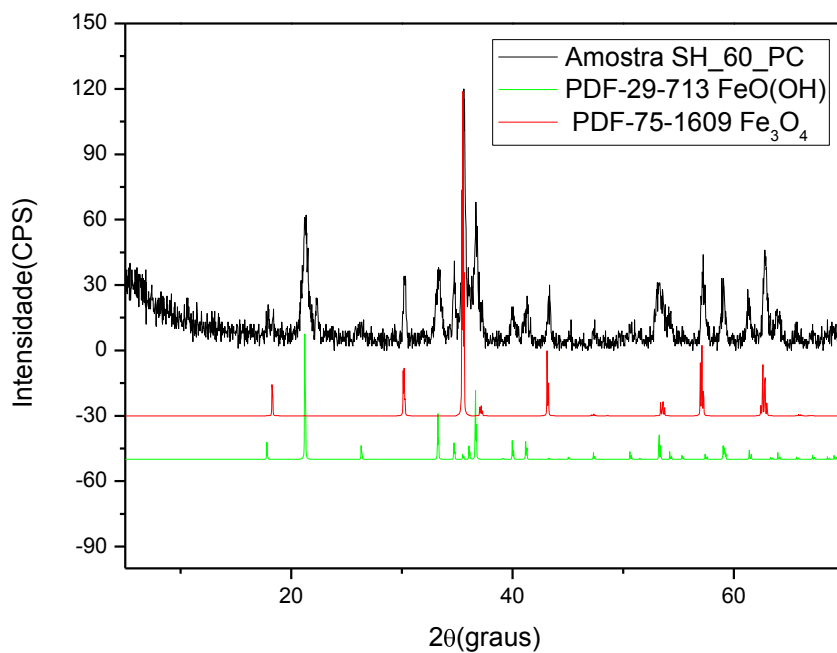


Figura 53 - Difratoograma da amostra SH_60_PC.

Conforme resultado apresentado percebe-se uma formação de duas fases. Os picos de difração de raios X característicos das distâncias interplanares das fases Fe_3O_4 e $\text{FeO}(\text{OH})$ foram indexados de acordo com o banco de estruturas cristalinas do JCPDS-2003.

A análise de tamanho de cristalito pela equação de Scherrer em relação ao pico principal da fase magnetita forneceu tamanho de cristalito de 32,5535nm.

Amostra SH_70_PC

A Tabela 11 lista os dados obtidos durante a síntese da amostra SH_70_PC.

Tabela 11 - Amostra SH_70_PC.

| pH | Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) | Tempo (min) | Observações |
|-----------|--|--------------------|-----------------------|
| 5,42 | 20,8 | 0,0 | Início do experimento |
| 5,29 | 24,6 | 5,0 | |
| 5,07 | 34,0 | 10,0 | |
| 4,84 | 44,1 | 15,0 | |
| 4,62 | 54,4 | 20,0 | |
| 4,51 | 63,4 | 25,0 | |
| 4,64 | 70,2 | 30,0 | |
| 4,79 | 74,3 | 35,0 | |
| 4,95 | 75,6 | 40,0 | Alaranjado turvo |
| 5,07 | 76,1 | 45,0 | US A 70% PC |
| 5,57 | 84,0 | 50,0 | Nucleação forte |
| 5,53 | 84,5 | 55,0 | Preto |
| 5,82 | 84,9 | 60,0 | |
| 6,02 | 85,1 | 65,0 | |
| 6,19 | 85,0 | 70,0 | |
| 6,20 | 84,9 | 75,0 | |

Fonte: Ensaios realizados nos laboratórios da UNIFAL – Poços de Caldas.

A Figura 54 representa a variação do pH em função da temperatura para amostra SH_70_PC.

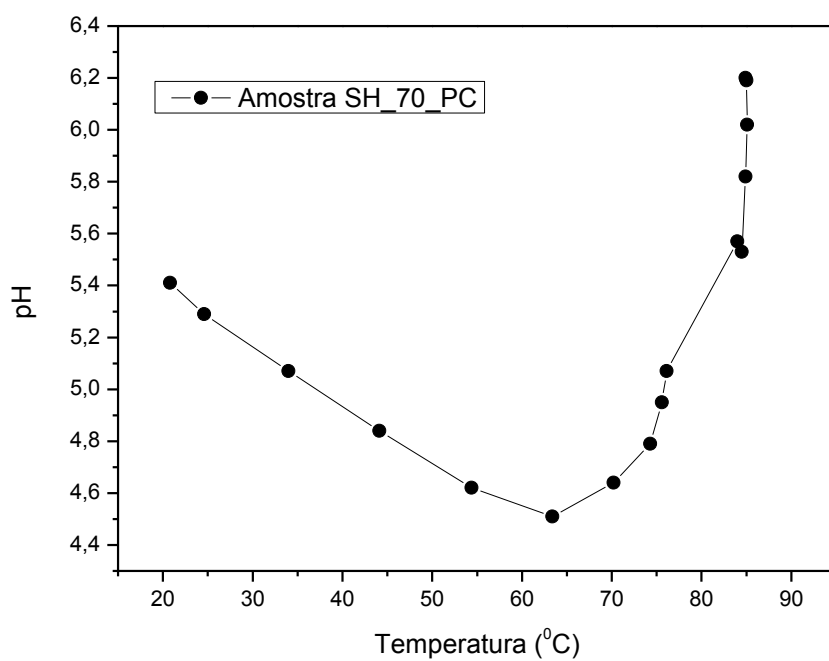


Figura 54 - Variação do pH em função da temperatura –
Dados da amostra SH_70_PC.

A Figura 55 apresenta o resultado do DRX para essa amostra.

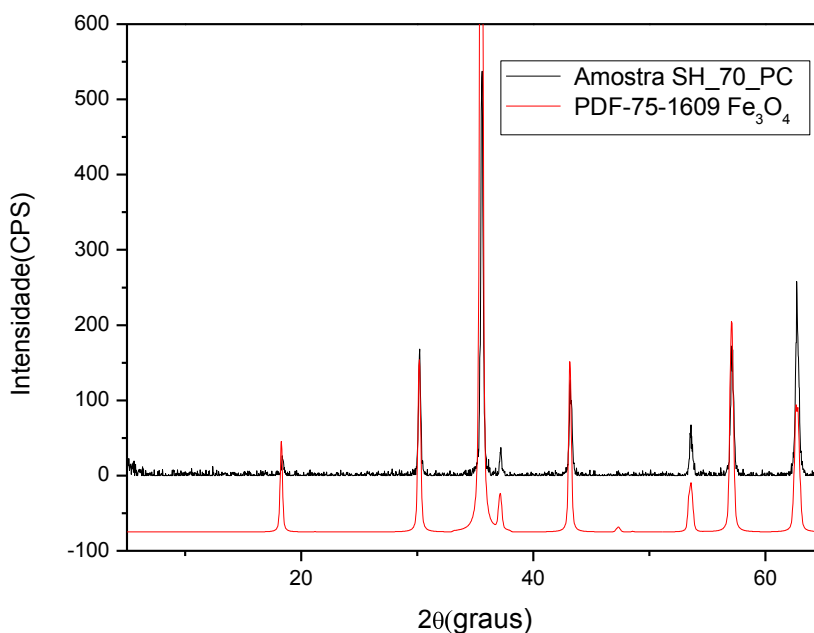


Figura 55 - Difratograma da amostra SH_70_PC.

Conforme resultado apresentado percebe-se uma formação uma única fase. O pico de difração de raios X característico das distâncias interplanares da fase Fe₃O₄ foi indexados de acordo com o banco de estruturas cristalinas do JCPDS-2003.

A análise de tamanho de cristalito pela equação de Scherrer em relação ao pico principal da fase magnetita forneceu tamanho de cristalito de magnetita de 34,874nm.

A estrutura cristalina da fase Fe₃O₄ (magnetita) é muito parecida com a estrutura cristalina da fase γ -Fe₂O₃ (maghemita). Pela técnica de difração de raios X é impossível distinguir entre uma ou outra. A técnica geralmente utilizada para verificar qual das duas fases de óxidos de ferro magnético estão presente é a medida de Mössbauer. A técnica de Mössbauer permite avaliar qual o ambiente em que o ferro encontra-se, além de verificar a presença de ferro II ou III ou uma mistura de ambos, como na fase magnetita. Mesmo assim, a cor característica da magnetita (preto) e diferente da cor da maghemita (marrom), sugerindo que a rota de síntese utilizada neste trabalho possibilitou a formação de magnetita (Fe₃O₄).

Amostra SH_70_P05.

A Tabela 12 lista os dados obtidos durante a síntese da amostra SH_70_P05.

Tabela 12 - Amostra SH_70_P05.

| PH | Temperatura (°C) | Tempo (min) | Observações |
|-----------|-------------------------|--------------------|-------------------------|
| 5.69 | 19.8 | 0.0 | Início do experimento |
| 5.24 | 23.0 | 5.0 | |
| 4.91 | 31.3 | 10.0 | |
| 4.58 | 42.1 | 15.0 | |
| 4.31 | 52.8 | 20.0 | |
| 4.14 | 66.8 | 25.0 | |
| 4.17 | 69.3 | 30.0 | Alaranjado escuro turvo |
| 4.38 | 74.4 | 35.0 | |
| 5.17 | 77.3 | 40.0 | Ligou o ultrassom |
| 5.62 | 80.3 | 45.0 | Solução preta |
| 5.51 | 80.8 | 50.0 | Nucleação forte |
| 5.34 | 81.6 | 55.0 | |
| 5.53 | 82.4 | 60.0 | |
| 5.7 | 82.7 | 65.0 | |
| 5.8 | 82.7 | 70.0 | |
| 5.92 | 82.3 | 75.0 | |

Fonte: Ensaios realizados nos laboratórios da UNIFAL – Poços de Caldas.

A Figura 56 representa a variação do pH em função da temperatura para amostra SH_70_P05.

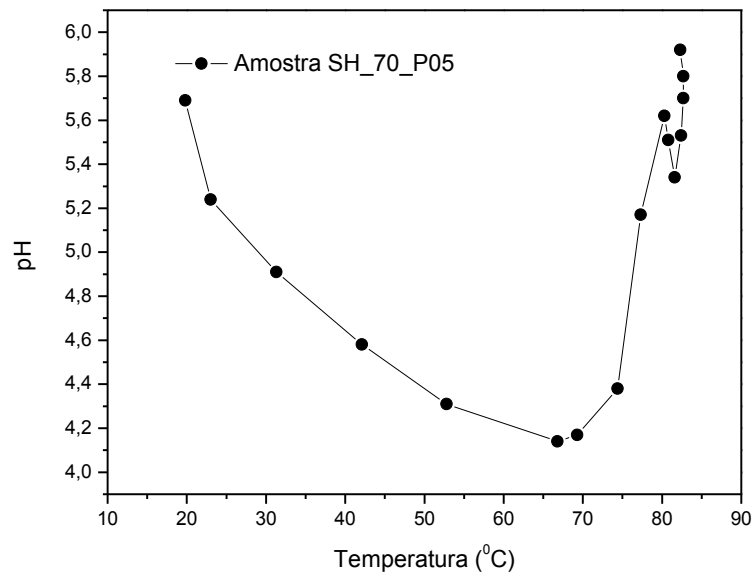


Figura 56 - Variação do pH em função da temperatura –
Dados da amostra SH_70_P05.

A Figura 57 apresenta o resultado do DRX para essa amostra.

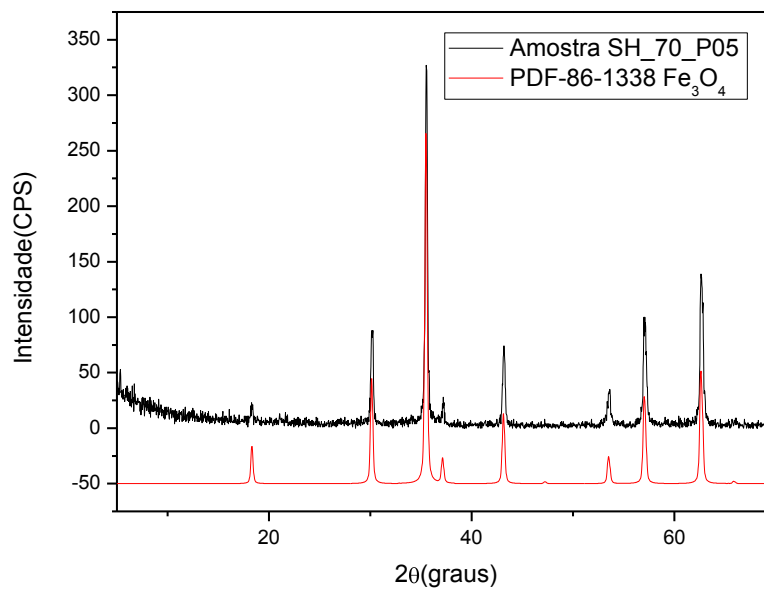


Figura 57 - Difratoograma da amostra SH_70_P05.

Conforme resultado apresentado percebe-se uma formação de uma única fase. O pico de difração de raios X característico das distâncias interplanares da fase Fe_3O_4 foi indexados de acordo com o banco de estruturas cristalinas do JCPDS-2003.

A análise de tamanho de cristalito pela equação de Scherrer em relação ao pico principal da fase magnetita forneceu tamanho de cristalito de 39,03499nm.

Amostra CX

A Tabela 13 lista os dados obtidos durante a síntese da amostra CX.

Tabela 13 - Amostra CX

| PH | Temperatura (°C) | Tempo[min] | Observações |
|-----------|-------------------------|-------------------|-----------------------|
| 5.51 | 20.1 | 0.0 | Início do experimento |
| 5.11 | 21.5 | 5.0 | |
| 4.88 | 29.0 | 10.0 | |
| 4.66 | 41.4 | 15.0 | |
| 4.39 | 53.2 | 20.0 | |
| 4.30 | 62.4 | 25.0 | |
| 4.39 | 69.7 | 30.0 | Alaranjado escuro |
| 4.97 | 74.5 | 35.0 | Início da nucleação |
| 5.53 | 76.1 | 40.0 | |
| 5.52 | 77.2 | 43.0 | |
| 5.44 | 77.5 | 45.0 | |
| 5.75 | 77.5 | 50.0 | |
| 5.57 | 76.3 | 55.0 | Solução preta |
| 5.90 | 79.5 | 60.0 | Nucleação forte |
| 6.00 | 79.5 | 65.0 | |
| 6.01 | 75.5 | 70.0 | |
| 6.10 | 75.5 | 75.0 | |
| 6.14 | 77.0 | 80.0 | |
| 6.23 | 76.0 | 85.0 | |
| 6.24 | 77.0 | 87.0 | |

Fonte: Ensaios realizados nos laboratórios da UNIFAL – Poços de Caldas.

A Figura 58 representa a variação do pH em função da temperatura para amostra CX.

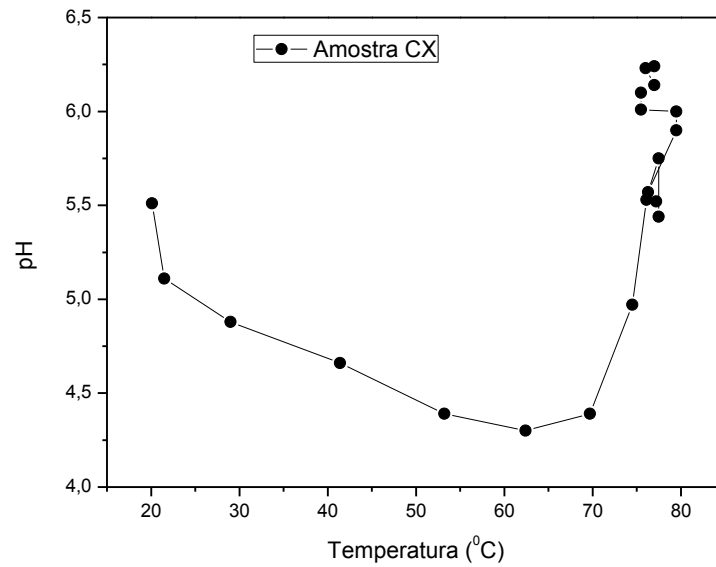


Figura 58 - Variação do pH em função da temperatura –
Dados da amostra 18.

A Figura 59 apresenta o resultado do DRX para essa amostra.

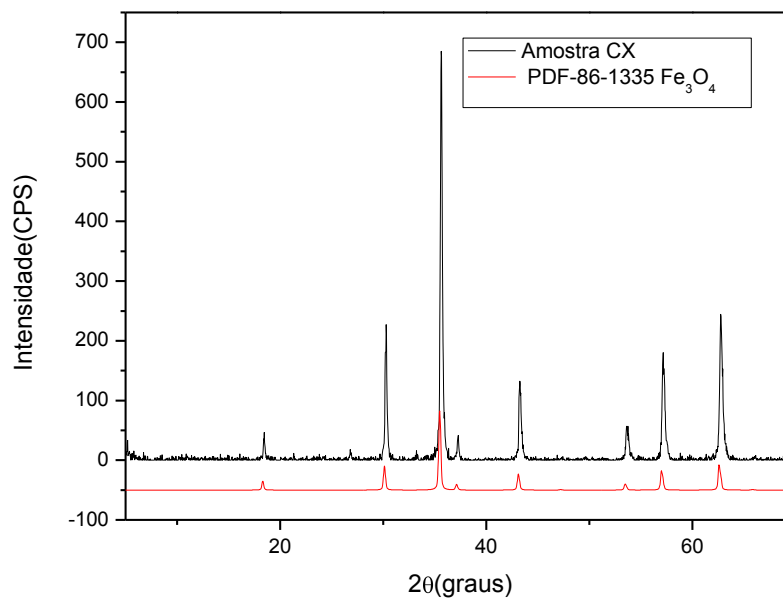


Figura 59 - Difratograma da amostra CX.

Conforme resultado apresentado percebemos uma formação de uma única fase. O pico de difração de raios X característico das distâncias interplanares da fase Fe_3O_4 foi indexados de acordo com o banco de estruturas cristalinas do JCPDS-2003.

A análise de tamanho de cristalito pela equação de Scherrer em relação ao pico principal da fase magnetita forneceu tamanho de cristalito de 42,48232nm.

Amostra CH_50_PC

A Tabela 14 lista os dados obtidos durante a síntese da amostra CH_50_PC.

Tabela 14 - Amostra CH_50_PC.

| pH | Temperatura [°C] | Tempo[min] | Observações |
|------|------------------|------------|-----------------------|
| 5.89 | 20.2 | 0.0 | Início do experimento |
| 5.55 | 21.3 | 5.0 | |
| 5.30 | 25.6 | 10.0 | |
| 5.02 | 34.5 | 15.0 | |
| 4.82 | 41.8 | 20.0 | |
| 4.64 | 49.7 | 25.0 | |
| 4.54 | 56.0 | 30.0 | |
| 4.49 | 64.6 | 35.0 | Alaranjado escuro |
| 4.51 | 68.7 | 40.0 | Ultrassom ligado |
| 4.68 | 75.1 | 45.0 | |
| 5.65 | 80.0 | 50.0 | |
| 5.61 | 81.6 | 52.0 | Nucleação forte |
| 5.75 | 82.0 | 55.0 | preto |
| 6.11 | 83.4 | 58.0 | |
| 6.22 | 83.3 | 62.0 | |

Fonte: Ensaios realizados nos laboratórios da UNIFAL – Poços de Caldas.

A Figura 60 representa a variação do pH em função da temperatura para amostra CH_50_PC.

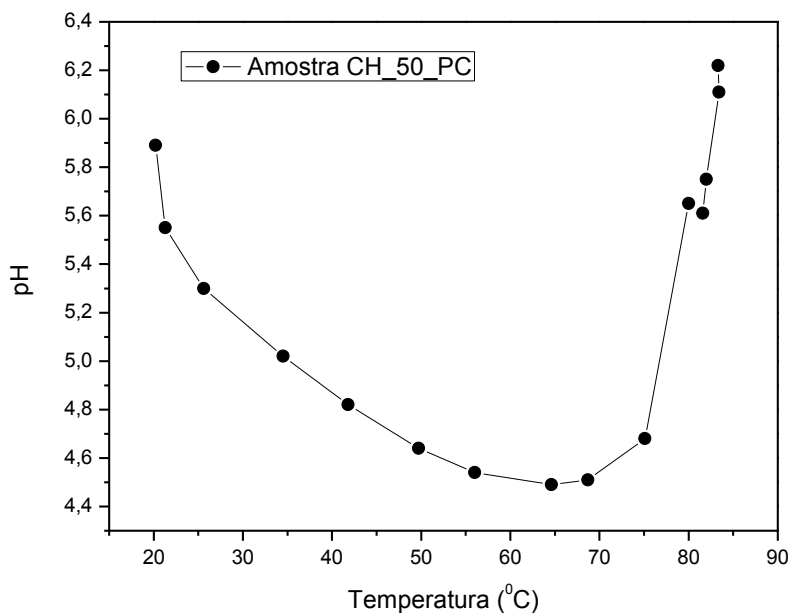


Figura 60 - Variação do pH em função da temperatura –
Dados da amostra CH_50_PC.

A Figura 61 apresenta o resultado do DRX para essa amostra.

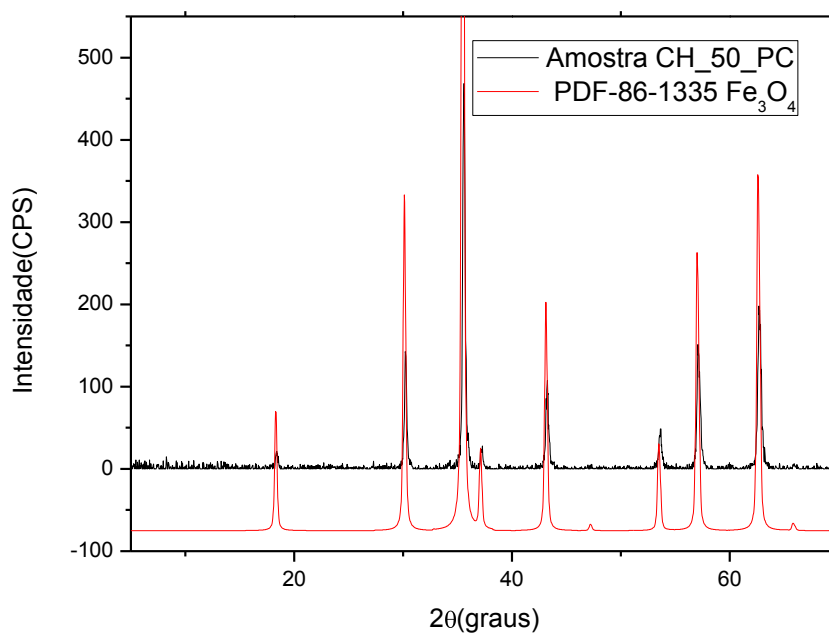


Figura 61 - Difratoograma da amostra CH_50_PC.

Conforme resultado apresentado percebe-se a formação de uma única fase. O pico de difração de raios X característico das distâncias interplanares da fase Fe_3O_4 foi indexados de acordo com o banco de estruturas cristalinas do JCPDS-2003.

A análise de tamanho de cristalito pela equação de Scherrer em relação ao pico principal da fase magnetita forneceu tamanho de cristalito de magnetita de 36,3705nm.

Amostra CH_60_PC

A Tabela 15 lista os dados obtidos durante a síntese da amostra CH_60_PC.

Tabela 15 - Amostra CH_60_PC.

| PH | Temperatura [°C] | Tempo[min] | Observações |
|-----------|-------------------------|-------------------|-----------------------|
| 5.97 | 19.3 | 0.0 | Início do experimento |
| 5.68 | 20.9 | 5.0 | |
| 5.53 | 26.4 | 10.0 | |
| 5.17 | 32.7 | 15.0 | Alaranjado claro |
| 4.88 | 43.9 | 20.0 | |
| 4.64 | 54.6 | 25.0 | |
| 4.54 | 60.3 | 30.0 | Alaranjado escuro |
| 4.51 | 66.1 | 35.0 | |
| 4.66 | 71.8 | 40.0 | |
| 5.11 | 73.7 | 45.0 | Alaranjado turvo |
| 5.39 | 74.3 | 50.0 | |
| 5.52 | 74.4 | 55.0 | Ligou o ultrassom |
| 5.72 | 76.7 | 60.0 | Marrom escuro |
| 5.79 | 81.5 | 65.0 | Nucleação forte |
| 6.07 | 82.5 | 70.0 | |
| 6.15 | 82.8 | 75.0 | |
| 6.20 | 82.9 | 80.0 | |
| 6.17 | 83.1 | 85.0 | |
| 6.16 | 83.1 | 90.0 | |

Fonte: Ensaios realizados nos laboratórios da UNIFAL – Poços de Caldas.

A Figura 62 representa a variação do pH em função da temperatura para amostra CH_60_PC.

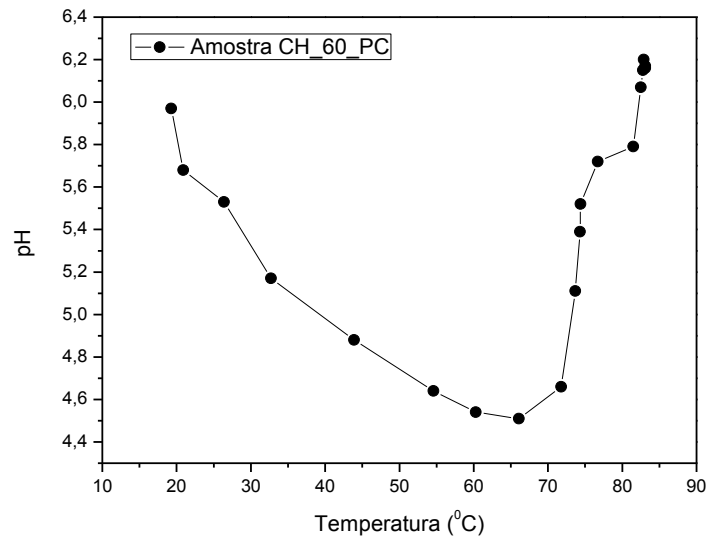


Figura 62 - Variação do pH em função da temperatura –
Dados da amostra CH_60_PC.

A Figura 63 apresenta o resultado do DRX para essa amostra.

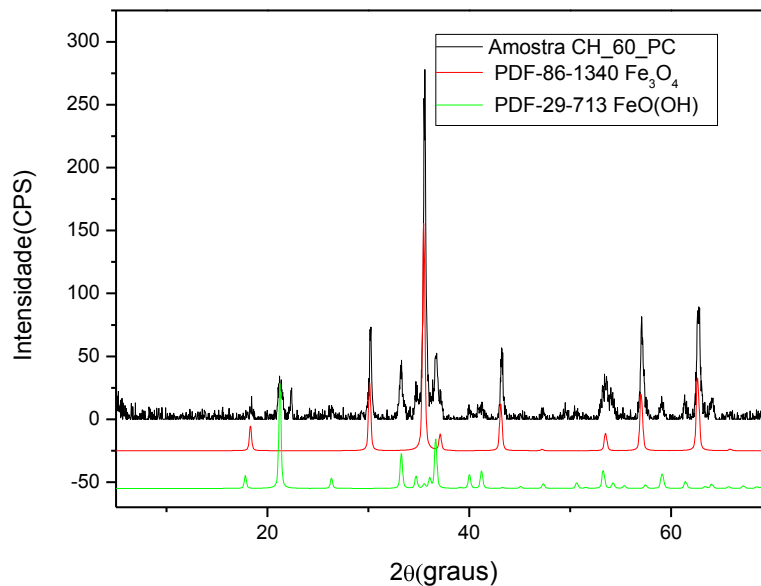


Figura 63 - Difratoograma da amostra CH_60_PC.

Conforme resultado apresentado percebe-se uma formação de duas fases. Os picos de difração de raios X característicos das distâncias interplanares das fases Fe_3O_4 e $\text{FeO}(\text{OH})$ foram indexados de acordo com o banco de estruturas cristalinas do JCPDS-2003. A análise

de tamanho de cristalito pela equação de Scherrer em relação ao pico principal da fase magnetita forneceu tamanho de cristalito de 37,4220nm.

Amostra CH_70_PC

A Tabela 16 lista os dados obtidos durante a síntese da amostra CH_70_PC.

Tabela 16 - Amostra CH_70_PC.

| PH | Temperatura [°C] | Tempo[min] | Observações |
|------|------------------|------------|-----------------------|
| 5.98 | 19.5 | 0.0 | Início do experimento |
| 5.59 | 21.5 | 5.0 | |
| 5.23 | 26.8 | 10.0 | |
| 4.96 | 33.4 | 15.0 | |
| 4.72 | 41.8 | 20.0 | |
| 4.54 | 49.5 | 25.0 | |
| 4.38 | 59.1 | 30.0 | |
| 4.35 | 62.6 | 35.0 | |
| 4.38 | 66.9 | 40.0 | |
| 4.56 | 68.2 | 45.0 | Alaranjado turvo |
| 4.81 | 68.5 | 50.0 | |
| 4.94 | 69.7 | 55.0 | |
| 5.30 | 70.1 | 60.0 | |
| 5.38 | 72.3 | 65.0 | |
| 5.49 | 73.5 | 70.0 | |
| 5.60 | 75.0 | 75.0 | Ligou o ultrassom |
| 5.69 | 79.9 | 80.0 | Nucleação forte |
| 5.77 | 82.9 | 85.0 | |
| 5.90 | 83.7 | 90.0 | |
| 6.10 | 83.4 | 95.0 | |
| 6.09 | 83.6 | 100.0 | |
| 6.12 | 83.2 | 105.0 | |

Fonte: Ensaios realizados nos laboratórios da UNIFAL – Poços de Caldas.

A Figura 64 representa variação do pH em função da temperatura para amostra CH_70_PC.

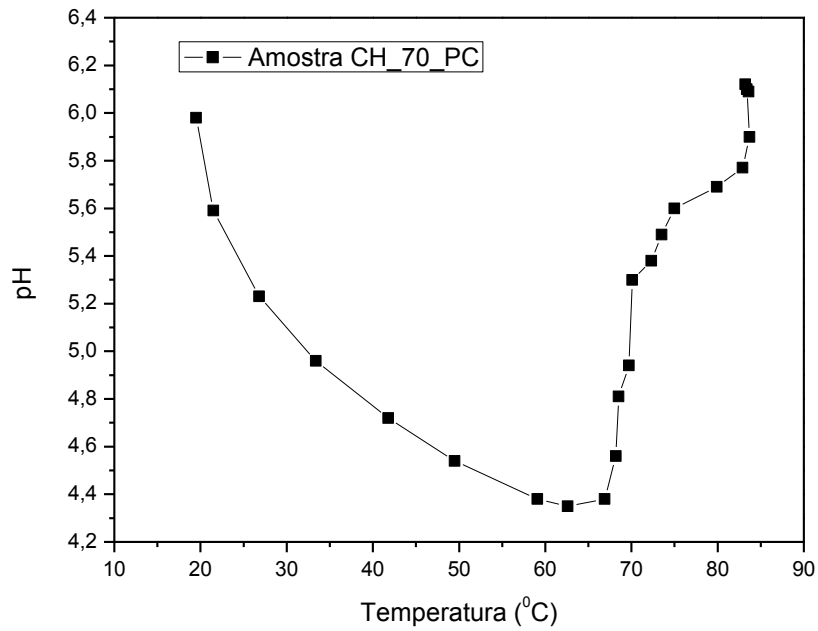


Figura 64 - Variação do pH em função da temperatura –
Dados da amostra CH_70_PC.

A Figura 65 apresenta o resultado do DRX para essa amostra.

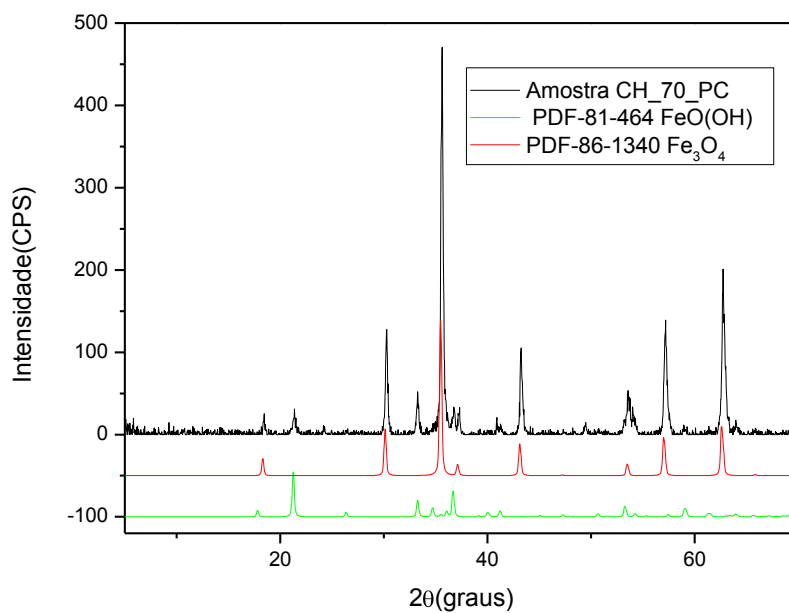


Figura 65 - Difratoograma da amostra CH_70_PC.

Conforme resultado apresentado percebe-se uma formação de duas fases. Os picos de difração de raios X característicos das distâncias interplanares das fases Fe_3O_4 e $\text{FeO}(\text{OH})$ foram indexados de acordo com o banco de estruturas cristalinas do JCPDS-2003.

A análise de tamanho de cristalito pela equação de Scherrer em relação ao pico principal da fase magnetita forneceu tamanho de cristalito de 34,8919 nm.