



Frederico Vieira Gutierrez

**Síntese de nanopartículas de óxido de ferro
funcionalizadas com Pluronic F-127 caracterizadas por
microscopia magnética de varredura**

Dissertação de Mestrado

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

Orientador: Prof. Jefferson Ferraz Damasceno Felix Araújo

Co-orientadora: Dra. Anna De Falco

Rio de Janeiro
Agosto de 2021



Frederico Vieira Gutierrez

**Síntese de nanopartículas de óxido de ferro
funcionalizadas com Pluronic F-127 caracterizadas por
microscopia magnética de varredura**

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

Prof. Jefferson Ferraz Damasceno Felix Araujo
Orientador
Departamento de Física - PUC-Rio

Dra. Anna De Falco
Co-orientadora
Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. Walmir Eno Pottker
UTFPR

Prof. Cleânio da Luz Lima
UFPI

Rio de Janeiro, 20 de agosto de 2021

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

Frederico Vieira Gutierrez

Graduou-se em Engenharia na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio em 2019.

Ficha Catalográfica

Gutierrez, Frederico Vieira

Síntese de nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas com Pluronic F-127 caracterizadas por microscopia magnética de varredura/ Frederico Vieira Gutierrez; orientador: Jefferson Ferraz Damasceno Felix Araújo; co-orientadora: Anna de Falco. –2021.

81 f.: il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2021.

Inclui referências bibliográficas.

1. Física – Dissertações. 2. Co-precipitação. 3. Nanopartículas Magnéticas. 4. Microscopia Magnética de Varredura. 5. Superparamagnético. I. Araújo, Jefferson. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD: 530

I've seen things you people wouldn't believe...
Attack ships on fire off the shoulder of Orion.
I watched C-beams glitter in the dark near the Tannhauser gate.
All those moments will be lost... in time... like tears in the rain.

...

Time to die ...

Roy Batty (Rutger Hauer)
Blade Runner (1982)

Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos meus pais pela vida, conselhos, apoio, carinho, dedicação e paciência, mesmo que distantes, sempre estiveram presentes todos os momentos de dificuldade e alegria.

Ao meu orientador de mestrado, mentor, prof. Jefferson F. D. F. Araújo, pelos ensinamentos, conselhos, disponibilidade e por sempre acreditar no meu potencial. Também sou muito grato à minha coorientadora, Dra. Anna De Falco, por toda paciência, ajuda, ensinamentos, disponibilidade durante todo esse processo de estudo e trabalho.

Agradeço à equipe do LBTM pelos materiais para produção das NPMs.

Ao nosso grupo do laboratório LImm pelas medidas de magnetometria e de microscopia magnética.

Agradeço à ajuda do Dr. Renan Loreto, pelas medidas de magnetometria realizadas no VSM do CBPF.

A doutoranda Jesana de Moura Silva, pelos conselhos e discussões no estudo das imagens de MET.

Aos professores Jefferson Ferraz e Elder Yokoyama pelo suporte financeiro para as medidas de MET e ao LabMic por realizar as medidas.

Agradeço ao prof. Cleânio Luz-Lima pelas medidas de Raman.

Ao prof. Gerônimo Perez pelo tratamento nas imagens de difração de elétrons.

A professora Ana Maria Percebom pela atenção, disponibilidade e ajuda no estudo dos polímeros e nanopartículas.

A toda minha família que está sempre ao meu lado me apoiando nas diversas etapas da minha vida.

A Sabrina Malcher, que me apoiou, me ajudou e esteve ao meu lado durante a produção deste trabalho.

Aline Magalhães, agradeço pela amizade, pelos conselhos e ajuda em todos esses anos de estudo e pesquisa.

Agradeço a todos os meus amigos pelo carinho, paciência, conselhos e especialmente atenção nesses últimos tempos em que estamos em quarentena.

Deixo registrado aqui meus sinceros agradecimentos a todos que participaram!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Muito Obrigado!

Resumo

Gutierrez, Frederico Vieira; Araújo, Jefferson Ferraz Damasceno Felix (Orientador); De Falco, Anna (Co-orientadora). **Síntese de nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas com Pluronic F-127 caracterizadas por microscopia magnética de varredura.** Rio de Janeiro, 2021. 81p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

As nanopartículas magnéticas (NPMs) apresentam grande potencial em diversas aplicações tecnológicas e vem ganhando destaque na área da biomedicina devido suas propriedades superparamagnéticas. Para este trabalho foram sintetizadas nanopartículas de óxido de ferro (Fe_3O_4) pelo método de co-precipitação e recobertas com Pluronic F-127 (PL F-127), o qual se demonstrou, a partir de estudos anteriores, um surfactante com ótima estabilidade coloidal e alto grau de biocompatibilidade, sendo tais características relevantes para as aplicações na área da biomedicina. O método de produção se mostrou eficiente para produção de uma grande quantidade de amostra e baixo grau de oxidação, o que mantém a integridade dos resultados e do material para diversas análises no decorrer de longos períodos. A espectroscopia Raman e a difração de elétrons apontam para a composição majoritária de magnetita cristalina das amostras. As imagens obtidas através de microscopia de transmissão (MET) mostraram que o diâmetro médio das NPMs não é afetado pela concentração PL F-127 e está de acordo com os tamanhos obtidos pelas técnicas magnéticas. O MET também mostrou partículas monodispersas com formato esféricas. As técnicas de microscopia magnética de varredura (MMV), magnetômetro de amostra vibrante e de efeito Hall revelaram que o comportamento das NPMs é superparamagnético em temperatura ambiente e que a funcionalização não interferiu significativamente na magnetização de saturação.

Palavras-chave

Co-precipitação; Nanopartículas magnéticas; Microscopia Magnética de Varredura; Superparamagnético

Abstract

Gutierrez, Frederico Vieira; Araújo, Jefferson Ferraz Damasceno Felix (Advisor); De Falco, Anna (Co-Advisor). **Synthesis of Pluronic F-127 functionalized iron oxide nanoparticles characterized by scanning magnetic microscopy**. Rio de Janeiro, 2021. 81p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Magnetic nanoparticles (MNPs) have great potential in several technological applications and are gaining prominence in the biomedical area due to their superparamagnetic properties. For this work, iron oxide (Fe_3O_4) nanoparticles were synthesized by the coprecipitation method and coated with Pluronic F-127 (PL F-127), which was demonstrated, from previous studies, a surfactant with excellent colloidal stability and high degree of biocompatibility, such characteristics being relevant for applications in the area of biomedicine. The production method proved to be efficient for producing a large amount of sample and a low degree of oxidation, which maintains the integrity of the results and material for several analyzes over long periods. Raman spectroscopy and electron diffraction indicate the samples are pure and crystalline magnetite. The images obtained through transmission electron microscopy (TEM) showed that the mean diameter of MNPs is not affected by the PL F-127 concentration and is in agreement with the sizes obtained by magnetic techniques. TEM also showed monodisperse particles with a spherical shape. Scanning magnetic microscopy (MMV), vibrating sample magnetometer and Hall effect techniques revealed that the behavior of NPMs is superparamagnetic at ambient temperature and that the functionalization did not significantly interfere in the saturation magnetization.

Keywords

Co-precipitation; Magnetic nanoparticles; Magnetic scanning microscope; Superparamagnetic.

Sumário

1. Introdução	18
1.1. Nanopartículas magnéticas	18
1.2. Superparamagnetismo	19
1.3. Funcionalização	22
1.4. Pluronic F-127	24
2. Objetivos	27
2.1. Objetivo geral	27
2.2. Objetivos específicos	27
3. Material e métodos	28
3.1. Método de produção das nanopartículas	28
3.2. Reagentes utilizados na produção de NPMs de Fe_3O_4	29
3.3. Preparação de NPMs de Fe_3O_4	31
3.4. Funcionalização de NPMs de Fe_3O_4 @Pluronic	32
3.5. Caracterização das nanopartículas	34
3.6. Espectroscopia Raman	34
3.7. Microscópio eletrônico de transmissão	35
3.8. Magnetômetro Hall e microscópio magnético de varredura	36
4. Resultados e discussões	39
4.1. Espectroscopia Raman	39
4.2. Microscópio eletrônico de transmissão	41
4.3. Magnetômetro Hall	57
4.4. Microscópio magnético de varredura	62
5. Conclusão	73
6. Referências bibliográficas	75
7. Apêndice	80

Lista de figuras

FIGURA 1.1: (A) CICLO DE HISTERESE. (B) CURVA DE MAGNETIZAÇÃO DE UMA AMOSTRA FERROMAGNÉTICA COM VARIAÇÃO DE UM CAMPO MAGNÉTICO APLICADO (ADAPTADO DE MOYSÉS, 2015).....	20
FIGURA 1.2. CURVA DE MAGNETIZAÇÃO DE UMA AMOSTRA SUPERPARAMAGNÉTICA (ADAPTADO DE MOYSÉS, 2015).....	22
FIGURA 1.3. REPRESENTAÇÃO DOS DIFERENTES TIPOS DE SURFACTANTES: (A) ANIÔNICO, (B) CATIÔNICO, (C) ANFÓTERO E (D) NÃO IÔNICO	23
FIGURA 1.4. REPRESENTAÇÃO ILUSTRATIVA DA FORMAÇÃO DE UMA MICELA. (A) MICELA INVERSA E (B) MICELA DIRETA.	24
FIGURA 1.5. MOLÉCULA DO COPOLÍMERO TRIBLOCO PLURONIC F-127.....	25
FIGURA 1.6 (A) ESQUEMA DE FUNCIONALIZAÇÃO DE UMA PARTÍCULA POLAR POR MOLÉCULAS DE SURFACTANTES. (B) ESQUEMA DE FUNCIONALIZAÇÃO DE UMA PARTÍCULA APOLAR POR MOLÉCULAS DE SURFACTANTES.....	25
FIGURA 3.1. A) SOLUÇÃO AQUOSA DE PL F-127, (B) SOLUÇÃO DE Fe^{2+} , (C) SOLUÇÃO DE Fe^{3+} E (D) SOLUÇÃO DA MISTURA SAIS DE FERRO (TODAS ADAPTADO DE SERVIER MEDICAL ART).....	30
FIGURA 3.2. (A) FORMAÇÃO DA SOLUÇÃO DE SAIS DE FERRO A PARTIR DA MISTURA DE Fe^{2+} E Fe^{3+} , (B) ADIÇÃO DA MISTURA DE SAIS DE FERRO NA SOLUÇÃO BÁSICA DE NH_4OH , (C) BECKER COM PRECIPITADO DE NPM SOBRE UMA CHAPA DE AQUECIMENTO E (D) AMOSTRA DE NPM EM BANHO DE ULTRASSOM (TODAS ADAPTADO DE SERVIER MEDICAL ART).	30
FIGURA 3.3. (A) AMOSTRA DE ÓXIDO DE FERRO (Fe_3O_4 PURA). (B) SEPARAÇÃO MAGNÉTICA COM IMÃ DE 0,45 T.	31
FIGURA 3.4 (A) ADIÇÃO DE PL F-127 NA SOLUÇÃO BÁSICA DE NH_4OH , (B) ADIÇÃO DA MISTURA DE SAIS DE FERRO NA SOLUÇÃO BÁSICA DE NH_4OH , (C) BECKER COM PRECIPITADO DE NPMs SOBRE UMA CHAPA DE AQUECIMENTO E (D) AMOSTRA DE NPM EM BANHO DE ULTRASSOM (TODAS ADAPTADO DE SERVIER MEDICAL ART). 33	
FIGURA 3.5. AMOSTRAS DE NPs DE ÓXIDO DE FERRO APÓS SECAGEM. AMOSTRA DE NPs PURA DE Fe_3O_4 (NÚMERO 0) E FUNCIONALIZADAS COM QUANTIDADES PROGRESSIVAS DE PL F-127 (NÚMEROS 1, 2, 3, 4 E 5) (GUTIERREZ <i>ET AL.</i> , 2021). PARA MAIORES INDICAÇÕES SOBRE AS QUANTIDADES CONSULTAR A TABELA 3.1. 34	

FIGURA 3.6: FOTO DO MAGNETÔMETRO COMPOSTO POR SENSORES DE EFEITO HALL (ARAUJO ET AL., 2019). SENSOR 01 MONTADO PARA LEITURA DA VARIAÇÃO DA INTENSIDADE DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO PELO ELETROÍMÃ. SENSOR 02 REALIZA A LEITURA DA AMOSTRA, PODENDO VARIAR DE 1 MG ATÉ 30 MG DE AMOSTRA.....	36
FIGURA 3.7: IMAGEM QUE REPRESENTA O MICROSCÓPIO MAGNÉTICO UTILIZADO NA CARACTERIZAÇÃO DAS NPs (ARAUJO ET AL. 2019). ZABER XY REALIZA MOVIMENTO DA AMOSTRA NO ESPAÇO BIDIMENSIONAL PARA LEITURA. ELETROÍMÃ APLICA UM CAMPO MAGNÉTICO SOBRE AMOSTRA. SISTEMA DE LEITURA CAPTA A MAGNETIZAÇÃO EMITIDA PELA AMOSTRA PARA GERAÇÃO DOS MAPAS MAGNÉTICOS.	37
FIGURA 3.8: (A) ESQUEMA QUE ILUSTRA SISTEMA DE MOVIMENTAÇÃO DAS AMOSTRAS NO ESPAÇO BIDIMENSIONAL. (B) FIGURA QUE REPRESENTA A POSIÇÃO DO SISTEMA DE LEITURA ACOPLADO EM UMA PLACA DE CIRCUITO (PORÇÃO EM COR VERDE) E O PORTA AMOSTRA (PORÇÃO EM COR VERMELHO).	38
FIGURA 4.1: ESPECTROS RAMAN OBTIDOS COM POTÊNCIA DE 20 mW, ONDE AS BANDAS LOCALIZADAS EM 195, 293, 515 E 685 cm^{-1} SÃO CARACTERÍSTICAS DO ESPECTRO DA FASE MAGNETITA. A CURVA GRAFITE É REFERENTE A AMOSTRA NP0 (NPMs PURAS). A CURVA VERMELHA É REFERENTE A AMOSTRA NP1 (NPMs FUNCIONALIZADAS COM 0,1 G DE PL F-127). A CURVA AZUL É REFERENTE A AMOSTRA NP2 (NPMs FUNCIONALIZADAS COM 0,2 G DE PL F-127). A CURVA VERDE É REFERENTE A AMOSTRA NP3 (NPMs FUNCIONALIZADAS COM 0,3 G DE PL F-127). A CURVA ROXA É REFERENTE A AMOSTRA NP4 (NPMs FUNCIONALIZADAS COM 0,4 G DE PL F-127). A CURVA DOURADA É REFERENTE A AMOSTRA NP5 (NPMs FUNCIONALIZADAS COM 0,5 G DE PL F-127) (GUTIERREZ ET AL., 2021). ...	40
FIGURA 4.2: ESPECTROS RAMAN OBTIDOS COM POTÊNCIA DE 50 mW, ONDE AS BANDAS 221, 284, 400, 488 E 607 cm^{-1} SÃO CARACTERÍSTICAS DO ESPECTRO DA FASE HEMATITE. A CURVA GRAFITE É REFERENTE A AMOSTRA NP0 (NPMs PURAS). A CURVA VERMELHA É REFERENTE A AMOSTRA NP1 (NPMs FUNCIONALIZADAS COM 0,1 G DE PL F-127). A CURVA AZUL É REFERENTE A AMOSTRA NP2 ((NPMs FUNCIONALIZADAS COM 0,2 G DE PL F-127). A CURVA VERDE É REFERENTE A AMOSTRA NP3 (NPMs FUNCIONALIZADAS COM 0,3 G DE PL F-127). A CURVA ROXA É REFERENTE A AMOSTRA NP4 (NPMs FUNCIONALIZADAS COM 0,4 G DE PL F-127).	

A CURVA DOURADA É REFERENTE A AMOSTRA NP5 (NPMs FUNCIONALIZADAS COM 0,5 G DE PL F-127) (GUTIERREZ <i>ET AL.</i> , 2021).....	41
FIGURA 4.3: AS IMAGENS REPRESENTAM A AMOSTRA NP0. (A) IMAGEM PRODUZIDA NA ESCALA DE 200NM. (B) E (E) SÃO IMAGENS PRODUZIDAS NA ESCALA DE 50 NM. (C) E (D) SÃO IMAGENS PRODUZIDAS NA ESCALA DE 100 NM E (F) HISTOGRAMA COM DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS NPMs.	42
FIGURA 4.4: AS IMAGENS REPRESENTAM A AMOSTRA NP0. (A) E (B) SÃO IMAGENS DAS NPMs PRODUZIDAS NA ESCALA DE 5 NM. NESSA ESCALA É POSSÍVEL OBSERVAR OS PLANOS CRISTALINOS FORMADOS.	43
FIGURA 4.5: AS IMAGENS REPRESENTAM A AMOSTRA NPs1. (A), (B) E (C) SÃO IMAGENS PRODUZIDAS DAS NPMs NA ESCALA DE 50 NM, (D) IMAGEM PRODUZIDA NA ESCALA DE 200 NM E (E) HISTOGRAMA COM DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS NPMs.....	44
FIGURA 4.6: AS IMAGENS REPRESENTAM A AMOSTRA NP1. (A), (B) E (C) SÃO IMAGENS PRODUZIDAS DAS NPMs NA ESCALA DE 5 NM. NESSA ESCALA É POSSÍVEL OBSERVAR OS PLANOS CRISTALINOS FORMADOS.....	45
FIGURA 4.7: AS IMAGENS REPRESENTAM A AMOSTRA NP2. (A), (B) E (C) SÃO IMAGENS PRODUZIDAS DAS NPMs NA ESCALA DE 50 NM, (D) FOI A IMAGEM PRODUZIDA NA ESCALA DE 100 NM E (E) IMAGEM PRODUZIDA NA ESCALA DE 200 NM E (F) HISTOGRAMA COM DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS NPMs.....	46
FIGURA 4.8: AS IMAGENS REPRESENTAM A AMOSTRA NP2. (A) E (B) SÃO IMAGENS PRODUZIDAS NO MET DAS NPMs NA ESCALA DE 5 NM. (C) A IMAGEM APRESENTA AS NPMs NA ESCALA DE 10 NM. NA IMAGEM (A) ESTÁ BEM NÍTIDA A PRESENÇA DOS PLANOS CRISTALINOS FORMADOS.	47
FIGURA 4.9: AS IMAGENS PRODUZIDAS NO MET REPRESENTAM MORFOLOGIA DA AMOSTRA NP3. (A), (C) E (E) IMAGENS PRODUZIDAS DAS NPMs NA ESCALA DE 200 NM. (B) IMAGEM PRODUZIDA NA ESCALA DE 50NM , (D) IMAGEM PRODUZIDA DAS NPMs NA ESCALA DE 100 NM E (F) HISTOGRAMA COM DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS NPMs.....	49
FIGURA 4.10: A IMAGEM PRODUZIDA NO MET REPRESENTAM A AMOSTRA NP3 NA ESCALA DE 5 NM. CONSEGUIMOS OBSERVAR NESSA ESCALA A PRESENÇA DOS PLANOS CRISTALINOS DAS NPMs.	50
FIGURA 4.11: AS IMAGENS REPRESENTAM A AMOSTRA NP4. (A) IMAGEM PRODUZIDA DAS NPMs NA ESCALA DE 200 NM, (B) E (C) IMAGENS PRODUZIDAS NA	

ESCALA DE 50 NM E (D) HISTOGRAMA COM DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS NPMS (GUTIERREZ <i>ET AL.</i> , 2021).....	51
FIGURA 4.12: AS IMAGENS REPRESENTAM A AMOSTRA NP4. (A) E (B) SÃO IMAGENS PRODUZIDAS NO MET DAS NPMS NA ESCALA DE 5 NM. CONSEGUIMOS OBSERVAR NESSA ESCALA A PRESENÇA DOS PLANOS CRISTALINOS DAS NPMS.	52
FIGURA 4.13: AS IMAGENS REPRESENTAM A AMOSTRA NP5. (A), (B) E (C) SÃO IMAGENS PRODUZIDAS DAS NPMS NA ESCALA DE 50 NM, (D) IMAGEM PRODUZIDA NA ESCALA DE 200 NM E (E) HISTOGRAMA COM DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS NPMS.....	53
FIGURA 4.14: A IMAGEM REPRESENTAM A AMOSTRA NP5. IMAGENS PRODUZIDA NO MET DAS NPMS NA ESCALA DE 5 NM. CONSEGUIMOS OBSERVAR NESSA ESCALA A PRESENÇA DOS PLANOS CRISTALINOS DAS NPMS.	54
FIGURA 4.15: DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DAS AMOSTRAS (A) NPs0, (B) NPs1, (C) NPs2, (D) NPs3, (E) NP4 E (F) NPs5. M: MAGNETITA, H: HEMATITA (GUTIERREZ <i>ET AL.</i> , 2021).	56
FIGURA 4.16. GRÁFICO QUE REPRESENTA AS MEDIDAS DA AMOSTRA NPs0. OS CÍRCULOS AZUIS REPRESENTAM AS MEDIDAS REAIS OBTIDAS ATRAVÉS O MAGNETÔMETRO HALL DA PUC-RIO. JÁ A CURVA CONTÍNUA DA COR VERMELHA REPRESENTA AS MEDIDAS REALIZADAS NO MAGNETÔMETRO COMERCIAL DO CBPF.	57
FIGURA 4.17. GRÁFICOS QUE REPRESENTAM AS MEDIDAS DAS AMOSTRAS APÓS O RECOBRIMENTO, AS CURVAS COMPOSTAS POR BOLAS NA COR AZUL REPRESENTAM AS MEDIDAS FEITAS NO MAGNETÔMETRO HALL DA PUC-RIO JÁ AS CURVAS CONTÍNUAS NA COR VERMELHA AS MEDIDAS REALIZADAS NO MAGNETÔMETRO COMERCIAL DO CBPF: (A) CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO DA AMOSTRA NPs1. (B) CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO DA AMOSTRA NPs2. (C) CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO DA AMOSTRA NPs3. (D) CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO DA AMOSTRA NPs4. (E) CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO DA AMOSTRA NPs5.	59
FIGURA 4.18: GRÁFICO QUE REPRESENTA AS MEDIDAS REALIZADAS NO MAGNETÔMETRO VSM (CBPF) DAS AMOSTRAS NPs0, NPs1, NPs2, NPs3, NPs4 E NPs5 COM APLICAÇÃO DE CAMPOS POSITIVOS E NEGATIVOS, VARIANDO DE -2.0 T A 2.0 T (ADAPATADO DE GUTIERREZ <i>ET AL.</i> , 2021). NPs0 EM AZUL ESCURO, NP1 EM VERMELHO, NP2 EM PRETO, NP3 EM AMARELO, NP4 EM AZUL CLARO, NP5 EM ROSA.....	60

FIGURA 4.19: (A) PORTA AMOSTRA FEITO DE ACRÍLICO, NO CENTRO PODEMOS VERIFICAR A CAVIDADE CILÍNDRICA ONDE FOI DEPOSITADA A NPs0. (B) MAPA MAGNÉTICO DA MESMA AMOSTRA FEITO NO ESPAÇO XY COM UM CAMPO MAGNÉTICO APLICADO DE 0.5 T. (C). GRÁFICO QUE REPRESENTA O MAPA EM 3D (ADAPTADO DE GUTIERREZ <i>ET AL.</i> , 2021).	62
FIGURA 4.20: MAPAS MAGNÉTICOS DA AMOSTRA NPs0 PARA CAMPOS MAGNÉTICOS POSITIVOS APLICADOS VARIANDO DE 0 mT A 500 mT.	63
FIGURA 4.21: MAPAS MAGNÉTICOS DA AMOSTRA NPs0 PARA CAMPOS MAGNÉTICOS NEGATIVOS APLICADOS VARIANDO DE -34 mT A -500 mT.	64
FIGURA 4.22: MAPAS MAGNÉTICOS DA AMOSTRA NPs0 EM 3D OBTIDOS DIRETAMENTE DOS MAPAS NO ESPAÇO XY, COM CAMPOS VARIANDO DE -500 mT A 500 mY (GUTIERREZ <i>ET AL.</i> , 2021).	65
FIGURA 4.23: GRÁFICO QUE REPRESENTA AS MEDIDAS DA AMOSTRA NPs0. A CURVA COMPOSTA POR CÍRCULOS NA COR AZUL TRATA-SE DA MEDIDA FEITA NO MICROSCÓPIO MAGNÉTICO DA PUC-RIO, JÁ A CURVA CONTÍNUA NA COR VERMELHA A MEDIDA REALIZADA NO MAGNETÔMETRO COMERCIAL DO CBPF (ADAPTADO DE GUTIERREZ <i>ET AL.</i> , 2021).	66
FIGURA 4.24: MAPAS MAGNÉTICOS DA AMOSTRA NPs2 PARA CAMPO MAGNÉTICOS POSITIVOS E NEGATIVOS APLICADOS VARIANDO DE -500 mT A 500 mT.	67
FIGURA 4.25: MAPAS MAGNÉTICOS DA AMOSTRA NPs2 EM 3D OBTIDOS DIRETAMENTE DOS MAPAS NO ESPAÇO XY, VARIANDO DE -500 mT A 500 mT(ADAPATADO DE GUTIERREZ <i>ET AL.</i> , 2021).	68
FIGURA 4.26: MAPAS MAGNÉTICOS DA AMOSTRA NPs5 PARA CAMPO MAGNÉTICOS POSITIVOS E NEGATIVOS APLICADOS VARIANDO DE -500 mT A 500mT.	69
FIGURA 4.27: MAPAS MAGNÉTICOS DA AMOSTRA NPs5 EM 3D OBTIDOS DIRETAMENTE DOS MAPAS NO ESPAÇO BIDIMENSIONAL VARIANDO DE -500 mT A 500 mT.	70
FIGURA 4.28: (A) GRÁFICO QUE REPRESENTA AS MEDIDAS DA AMOSTRA NPs2. A CURVA COMPOSTA POR CÍRCULOS NA COR AZUL TRATA-SE DA MEDIDA FEITA NO MICROSCÓPIO MAGNÉTICO DA PUC-RIO, JÁ A CURVA CONTÍNUA NA COR VERMELHA A MEDIDA REALIZADA NO MAGNETÔMETRO COMERCIAL DO CBPF. (B) GRÁFICO QUE REPRESENTA AS MEDIDAS DA AMOSTRA NPs5. A CURVA COMPOSTA POR CÍRCULOS NA COR AZUL TRATA-SE DA MEDIDA FEITA NO MICROSCÓPIO MAGNÉTICO DA PUC-	

RIO, JÁ A CURVA CONTÍNUA NA COR VERMELHA A MEDIDA REALIZADA NO MAGNETÔMETRO COMERCIAL DO CBPF (ADAPTADO DE GUTIERREZ <i>ET AL.</i> , 2021).	71
FIGURA 7.1: A) FILTRO, B) FONTE DE TENSÃO DE 5 V E C) LOCK-IN.	80

Lista de tabelas

TABELA 3.1: SOLUÇÕES AQUOSAS DE NH_4OH COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE PL F-127	33
TABELA 4.1: TAMANHO MÉDIO E DESVIO PADRÃO DAS NPMS.	54
TABELA 4.2: DADOS DAS MEDIDAS NO MAGNETÔMETRO HALL NA PUC-RIO	57
TABELA 4.3: DADOS DAS MEDIDAS DAS NPs REALIZADAS NO MAGNETÔMETRO HALL	60
TABELA 4.4: ESTIMATIVA DO DIÂMETRO MÉDIO DAS NPs (GUTIERREZ <i>ET AL.</i> , 2021).	61
TABELA 4.5: ESTIMATIVA DO DIÂMETRO MÉDIO DAS NPs (GUTIERREZ <i>ET AL.</i> , 2021).	66
TABELA 4.6: DADOS DAS MEDIDAS DAS NPMS REALIZADAS NO MMV (PUC-RIO).	72

Lista de abreviações

CAPLH	Central Analítica Padre Leopoldo Hainberger
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CMC	Concentração Micelar Crítica
DLS	Espalhamento de Luz Dinâmico (do inglês, Dynamic Light Scattering)
LabMic	Laboratório de Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução
LBTM	Laboratório de Biofísica e Tratamento de Materiais
LIMM	Laboratório de Instrumentação e Medidas Magnéticas
MMV	Microscópio Magnético de Varredura
NPs	Nanopartículas
NPMs	Nanopartículas Magnéticas
PL F-127	Pluronic F-127
PUC-Rio	Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
UFG	Universidade Federal de Goiás
UFPI	Universidade Federal do Piauí

1. Introdução

1.1. Nanopartículas magnéticas

Ao longo dos últimos anos, as nanopartículas (NPs) demonstraram um grande potencial tecnológico para aplicação nas áreas biológicas e médica. Aplicações como transporte de drogas através do corpo humano guiadas através de um campo magnético externo (Shi, 2009).

Na medicina para realização de um diagnóstico e/ou tratamento, muitas vezes é necessário gerar imagens de um local ou sistema através de exames de raios-X, imagem de ressonância magnética ou tomografia, entre outros. Esses exames emitem feixes (sinais de entrada), que podem ser ondas, luz, ultrassom, etc., após interagir com uma amostra é gerado uma resposta (sinal de saída), que contém informações sobre o sistema, porém não é forte o suficiente, dificultando um diagnóstico exato e preciso. Para melhorar o sinal de resposta do sistema, utiliza-se agentes de contrastes específicos para cada tipo de situação. Alguns estudos mostram que o uso de nanopartículas metálicas tem aprimorado a área de bioimagens, dentre elas estão as nanopartículas de ouro e as nanopartículas magnéticas (L. Vayssie *et al.*, 1998; Shi, 2009; Arsalani, *et al.* 2018).

Outra aplicação de nanopartículas que vem ganhando destaque na área da biomedicina é a hipertermia, onde se propõe o tratamento de câncer com dano mínimo ao paciente. Gilchrist *et al.* (1957) foi o primeiro a pesquisar sobre a terapia de hipertermia utilizando nanopartículas magnéticas. Ele injetou nos gânglios linfáticos de um animal partículas de óxido de ferro e observou um aumento de temperatura de 5 °C, após expor o animal a um campo magnético aplicado alternado. Para o tratamento de câncer pode ser feito uma excisão no tumor com alta energia térmica ou por baixo aquecimento local para manter o tecido cancerígeno entre 42-45 °C. Nesta temperatura, a enzima necessária para

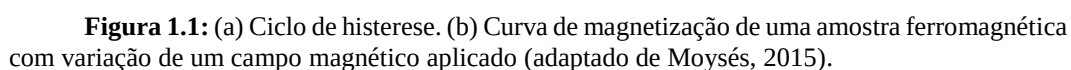
sobrevivência celular é desativada e as células morrem lentamente (Storm, 1983, Shi, 2009).

1.2. Superparamagnetismo

As nanopartículas magnéticas possuem vasta aplicação em diferentes estudos, em específico as nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4). Estas nanopartículas em particular, apresentam duas vantagens em relação as demais, baixa toxicidade e controle das suas propriedades magnéticas, tais como ferromagnetismos e o superparamagnetismo (Souza, 2011).

Vale ressaltar que as propriedades magnéticas das nanopartículas estão correlacionadas a composição, morfologia, tamanho, distribuição de tamanho e grau de cristalinidade. O núcleo da nanopartícula, de preferência, tem que apresentar dimensões por volta de 10-50 nm para a maioria das aplicações na medicina, esse intervalo de tamanho evita obstruções intravenosas preservando o comportamento superparamagnético (Sinnecker, *et al.*, 1994; Araujo, 2013).

Em um regime de tamanho onde as partículas se encontram na faixa de dezenas de microns, a magnetita apresenta um caráter ferromagnético, ou seja, após aplicar um campo magnético e removê-lo em sequência, as partículas mantêm uma magnetização residual e como consequência elas tendem a aglomerar. Essa aglomeração ocorre, todavia, pois existe uma forte interação entre os momentos de dipolo de átomos vizinhos que os mantêm alinhados. Estas regiões são chamadas de domínios magnéticos e as separações são denominadas de paredes de domínio. Para entender melhor os domínios magnéticos e as paredes de domínio, é preciso entender a relação da curva do ciclo de histerese (Figura 1.1 (a)) de um material ferromagnético na presença de um campo magnético aplicado (Araujo, 2013; Moysés, 2015).



Partindo de uma situação em que possuímos uma amostra de um determinado material ferromagnético que esteja desmagnetizado, ponto O, ao aplicar se um campo H , podemos observar um aumento na magnetização (M). Os domínios vão se alinhando (setas) na mesma direção. Quando todos se alinharem, significa que o material atingiu a magnetização de saturação (M_s). Neste momento a amostra se encontra saturada e com isso não há mais a presença de paredes de domínio. Esta primeira curva (O $\rightarrow M_s$) é denominada de curva virgem ou primeira curva de imantação (Figura 1.1 (b)). Ao diminuirmos a intensidade do campo H , podemos observar que a curva toca o eixo das ordenadas ($M_s \rightarrow C$), onde o campo aplicado

é zero ou nulo. Porém, no ponto C a magnetização do material é diferente de zero. O valor de M no ponto C recebe o nome de magnetização residual, e o fenômeno é conhecido como remanência. Ao invertermos o sinal do campo aplicado H e aumentando $|H|$, os domínios se reorientam e a magnetização segue o trajeto de C $\rightarrow$ D, até a curva tocar o ponto D onde a amostra se encontra desmagnetizada, ou seja, a magnetização (M) é zero. O valor de $|H|$ no ponto D recebe o nome de coercividade do material. Este campo pode ser entendido como campo magnético necessário para que a magnetização seja zero. Continuando com $|H|$ crescente e menor que zero, $|M|$ volta à região de saturação no ponto $-M_s$ e podemos verificar que os domínios estão alinhados no sentido oposto. Repetindo o ciclo no sentido inverso a partir do ponto $-M_s$, a magnetização segue o caminho $-M_s \rightarrow F \rightarrow G$ da Figura 1.1 (b) e continua até chegar em M_s . Assim, obtendo a curva total, denominada curva de magnetização ou, de forma genérica, ciclo de histerese (Sinnecker *et al.*, 1994; Moysés, 2015).

Ao reduzir o tamanho das partículas magnéticas abaixo de um tamanho crítico, torna-se energeticamente menos favorável a formação de paredes de domínios. Nesta situação, cada partícula pode ser representada por apenas um único domínio (monodomínio). Contudo, a direção de magnetização pode mudar por agitação térmica com as partículas apresentando uma ausência de remanência, ou seja, a diferença de valor do ponto D ao G da Figura 1.1 (b) tende a zero, este comportamento é denominado como superparamagnético (Figura 1.2).

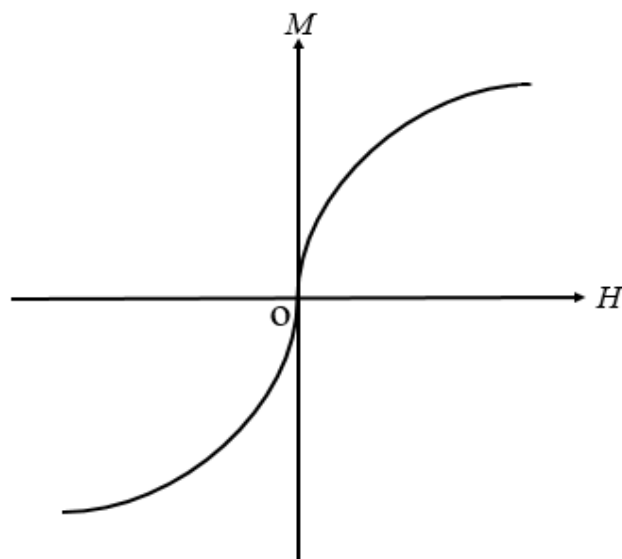


Figura 1.2. Curva de magnetização de uma amostra superparamagnética (adaptado de Moysés, 2015).

Em resumo, podemos observar a ausência da remanência e coercividade, de forma que quando aplicado um campo magnético, a partícula fica magnetizada e quando este campo é retirado a partícula volta ao estado desmagnetizado (Figura 1.2). O contrário do que foi observado na Figura 1.1 (b), onde a partícula tem o comportamento ferromagnético.

1.3. Funcionalização

Para manter as propriedades magnéticas e viabilizar sua aplicação é necessário garantir uma maior estabilidade coloidal, que se dá pela diminuição da formação de agregados através de um balanceamento das forças de atração magnéticas e de Van der Waals e aumento das forças repulsivas (Silva, *et al.*, 2006; Arsalani, *et al.* 2018).

O efeito de aglomeração sob condições biológicas das NPMs pode ser reduzido quando as mesmas são funcionalizadas com surfactantes.

Os surfactantes (Figura 1.3) são utilizados em diferentes processos industriais, domésticos e biológicos. Exercem função como, lubrificantes, emulsificantes, agente de molhabilidade ou de suspensão e dispersão de fases, sendo muito presente no cotidiano da sociedade. São compostos orgânicos que apresentam em sua molécula uma parte apolar, conhecida como cauda, e um parte

polar, conhecida como cabeça. A seção apolar é construída por cadeias carbônicas, enquanto a seção polar pode ser formada por grupos iônicos, não iônicos ou anfóteros (Daltin, 2011; Felipe, *et al.*, 2016).

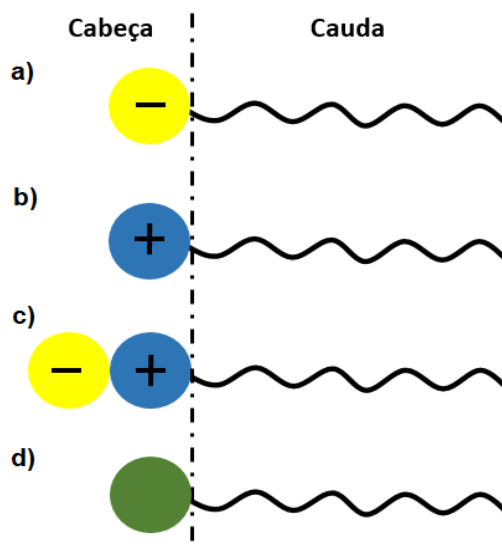


Figura 1.3. Representação dos diferentes tipos de surfactantes: (a) aniônico, (b) catiônico, (c) anfótero e (d) não iônico

Uma propriedade intrínseca dos surfactantes é a formação de micelas após a solução atingir o ponto de saturação, ou seja, uma solução saturada com surfactantes irá formar agregados para o excesso de moléculas de surfactantes adicionadas, também conhecida como concentração micelar crítica (CMC). O arranjo das micelas irá variar de acordo com meio inserido. Para o arranjo em soluções apolares, os surfactantes se organizam de forma que as “cabeças” fiquem voltadas para dentro e as “caudas” voltadas para fora (micela inversa), como visto na Figura 1.4 (a). Já para as soluções polares, temos as “caudas” voltadas para dentro e as “cabeças” voltadas para fora (micela direta), como ilustra a Figura 1.4 (b) (Daltin, 2011).

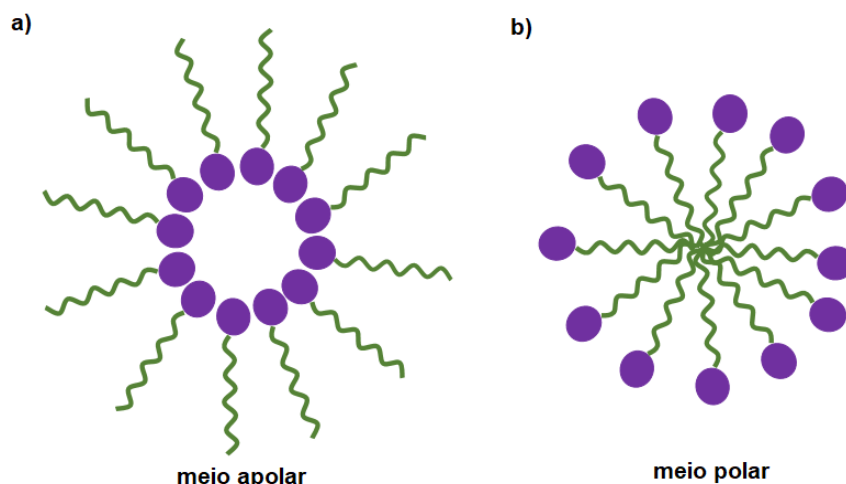


Figura 1.4. Representação ilustrativa da formação de uma micela. (a) micela inversa e (b) micela direta.

Os surfactantes atuam formando uma camada “protetora” ao redor da NP, diminuindo a interação entre elas (Zhou et al., 2009).

Para este trabalho, foi utilizado como camada de recobrimento das NPMs o polímero Pluronic F-127.

1.4. Pluronic F-127

Os copolímeros Pluronic F-127 (PL F-127) é um copolímero tribloco (PEO-PPO-PEO) de estrutura molecular anfifílica. O estudo deste polímero vem crescendo no meio científico por ser biocompatível e muito eficiente para estabilização de nanopartículas em comparação a outros polímeros como HPS, CTAB, Ácido Oléico, Tweem 20, Tween 80 e o SDS (Abdullin, et al., 2009; Araujo, 2013; Gyulai, et al., 2015; Del Rosso, et al., 2018). Sua cadeia de três blocos de polímeros possui a parte central, dada pelo polioxipropileno, diferente das dos extremos, compostos por polioxietileno, gerando assim uma sequência hidrofílica-lipofílica-hidrofílica (Figura 1.5), que forma micelas espontaneamente, o que é vantajoso para estabilizar as nanopartículas. O Pluronic possui diferentes classificações, como por exemplo o Pluronic F-68, Pluronic P-123 e Pluronic F-127. O código no final do nome indica o estado físico do polímero como: L para estado líquido, F para o formato de partículas sólidas em flocos e P para estado pastoso. Também é possível dizer o grau de polimerização do bloco do óxido de

propileno dividido pelo fator 5, com os dígitos iniciais e o último dígito nos diz a porcentagem em peso da molécula central, como por exemplo o PL F-127, seu grau de polimerização é de 65 e o peso de 70 % do óxido de etileno (Solovieva et al., 2009).

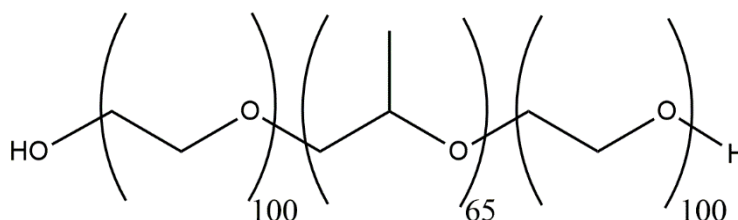


Figura 1.5. Molécula do copolímero tribloco pluronic F-127.

Os monômeros se organizam em forma aproximadamente esférica, onde todas as porções hidrofóbicas do surfactante estariam voltadas para o centro, formando a interface com a água (Figura 1.5). A superfície da micela é, portanto, uma região de separação entre meio aquoso e a região apolar hidrofóbica, que fica no interior (Thünemann *et al.*, 2005). A formação de micela provoca o encapsulamento das NPs pelo polímero, o que garante uma maior estabilidade, dificultando a agregação das NPs e tornando-as mais biocompatíveis (Rahme *et al.*, 2008; Abdullin et al., 2009; Arsalani, *et al.* 2018). A Figura 1.6 mostra o esquema da formação de micelas de PL F-127.

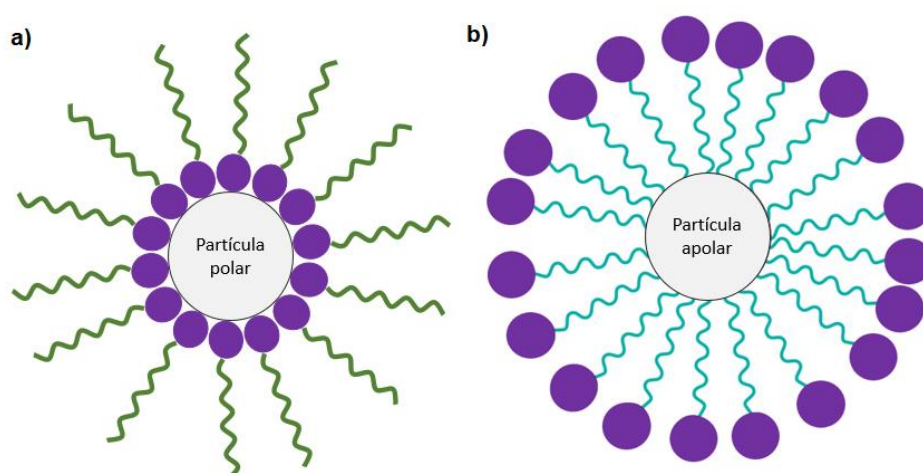


Figura 1.6 (a) Esquema de funcionalização de uma partícula polar por moléculas de surfactantes. (b) Esquema de funcionalização de uma partícula apolar por moléculas de surfactantes.

A Figura 1.6 ilustra como as moléculas do polímero se organizam em volta de uma NP ou um agregado de NPs dependendo de sua carga superficial. O esquema da Figura 1.6 (a) a porção hidrofílica (cabeça) se liga à NP formando o núcleo, enquanto os grupamentos hidrofóbicos se localizam na superfície da esfera, formando a interface com a água (cauda). Para o esquema da Figura 1.6 (b), podemos observar que ocorre o oposto, a cauda se liga a NP enquanto a parte hidrofílica (cabeça) do polímero forma a interface com a água, dando uma característica hidrofílica a partícula funcionalizada.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

O objetivo deste trabalho consiste em produzir NPMs de óxido de ferro pelo método da coprecipitação, funcionaliza-las utilizando o surfactante PL F-127 e caracterizar através de diferentes técnicas.

2.2. Objetivos específicos

- Produzir NPs de óxido de ferro pelo método de coprecipitação a partir da mistura de compostos químicos de ferro;
- Funcionalizar as NPs o surfactante PL F-127;
- Determinar a distribuição de tamanho das NPs por diferentes técnicas;
- Caracterizar as NPs pela técnica de espectroscopia Raman;
- Analisar o comportamento magnético para as diferentes concentrações de PL F-127 por microscopia magnética de varredura;

3. Material e métodos

3.1. Método de produção das nanopartículas

As NPMs foram produzidas através do método de coprecipitação. A técnica é simples, versátil e muito eficiente para obtenção de uma grande quantidade de NPs (Arsalani, *et al.* 2018). Outras importantes vantagens desta técnica são os baixos custos de produção envolvidos, o alto rendimento e, enfim, a rapidez no tempo de reação e a obtenção de suspensões mais estáveis, isto é, com uma menor tendência a aglomerar. Esse último ponto, como visto anteriormente no capítulo 1 do presente trabalho, é uma propriedade fundamental e necessária para aplicações na área da biomedicina (L. Vayssie *et al.*, 1998; Laurent *et al.*, 2008; Arsalani *et al.* 20018).

O método de coprecipitação envolve a rápida ocorrência sequencial de nucleação, crescimento, envelhecimento e/ou processo de aglomeração das partículas. Devido à extrema rapidez do processo, existe uma grande dificuldade de isolar cada etapa deste método para um estudo independente e aprofundado, os mecanismos fundamentais da coprecipitação ainda não são completamente compreendidos (Nielsen, 1964).

Para um breve apanhado, em geral as reações de coprecipitação apresentam quatro características principais, como exposto a seguir. Os produtos das reações de precipitação são espécies geralmente solúveis formadas sob condições de alta supersaturação. Tais condições ditam que a nucleação será uma etapa fundamental do processo de precipitação e um grande número de pequenas partículas serão formadas. Esses processos secundários como envelhecimento e agregação afetam drasticamente o tamanho, morfologia e propriedades do produto. A condição necessária de supersaturação para induzir a precipitação, são, usualmente, resultados de uma reação química (Cushing, *et al.*, 2004).

Embora a precipitação possa ser induzida de diversas formas, as reações químicas são, de longe, o método mais comum para síntese de NPs (Cushing, *et al*, 2004).

Em vista das vantagens mencionadas, reportadas amplamente na literatura, essa metodologia de produção foi escolhida para a obtenção das amostras do presente trabalho.

3.2.

Reagentes utilizados na produção de NPMs de Fe_3O_4

Foram utilizados os seguintes reagentes para produção das NPMs puras de magnetita e NPMs funcionalizadas com PL F-127 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pluronic}$):

- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Cloreto férrico hexahidratado P.A.) $270,29 \text{ g mol}^{-1}$, N° Clas: 10025-77-1;
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sulfato de Ferro II heptahidratado P.A.) $278,01 \text{ g mol}^{-1}$, N° Clas: 10028-22-5;
- NH_4OH (Hidróxido de amônia 28 % P.A.), N° Clas:1336-21-6;
- Pluronic F-127, $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$, N° Clas: 9003-11-6; SIGMA
- Água destilada (destilador NT 422, NovaTecnica, Brasil);

As amostras de Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pluronic}$, foram produzidas no Laboratório de Biofísica e Tratamento de Materiais (LBTM) do Departamento de Física da PUC-Rio, através do método de coprecipitação de íons Fe^{3+} e Fe^{2+} (Figura 3.1 (b) e (c)), em uma proporção de 2:1. A síntese consiste na adição de uma mistura homogêneas de sais de ferro (Figura 3.2 (a)) a uma solução básica contendo NH_4OH a uma temperatura amena de aproximadamente 80°C (Figura 3.2 (b)), com o propósito de exceder o produto de solubilidade do sal desejado para que ocorra a precipitação (Vayssières, *et al.* 1998, Laurent, *et al.* 2008, Arsalani, *et al.* 2018). Os reagentes utilizados na síntese, cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $270,29 \text{ g mol}^{-1}$), Sulfato de Ferro II heptahidratado, ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $278,01 \text{ g mol}^{-1}$), hidróxido de amônia (NH_4OH , $35,04 \text{ g mol}^{-1}$) e ácido clorídrico (HCl , $36,46 \text{ g mol}^{-1}$), foram adquiridos da empresa Vetec Química Fina LTDA.

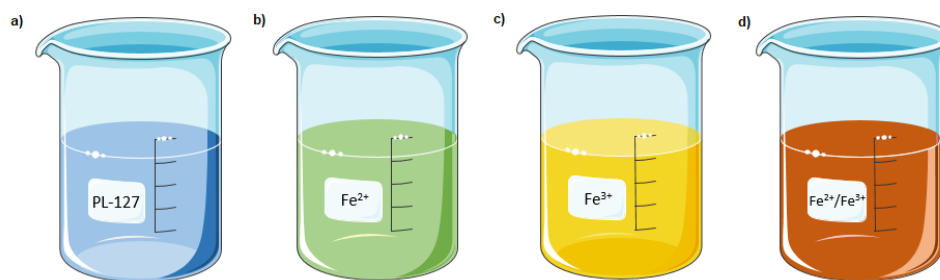


Figura 3.1. a) solução aquosa de PL F-127, (b) solução de Fe^{2+} , (c) solução de Fe^{3+} e (d) solução da mistura sais de ferro. Todas adaptadas de Servier Medical Art).

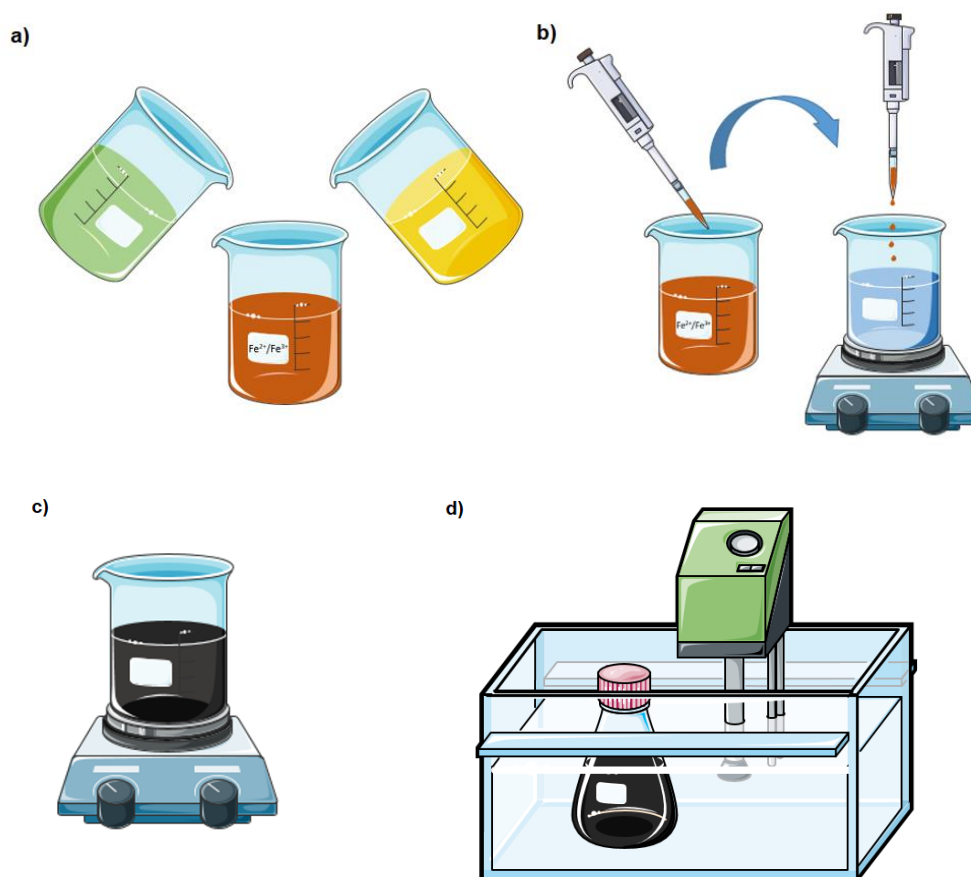


Figura 3.2. (a) Formação da solução de sais de ferro a partir da mistura de Fe^{2+} e Fe^{3+} , (b) adição da mistura de sais de ferro na solução básica de NH_4OH , (c) Becker com precipitado de NPM sobre uma chapa de aquecimento e (d) amostra de NPM em banho de ultrassom. Todas adaptadas de Servier Medical Art.

3.3.

Preparação de NPMs de Fe_3O_4

As NPMs de Fe_3O_4 foram obtidas pela técnica de coprecipitação (Arsalani, *et al.* 2018). Os procedimentos para produção das NPs estão descritos abaixo:

- A mistura de sais de ferro consiste na preparação de duas soluções, uma dissolvendo 0,0252 mols de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 25 mL de água destilada. A outra solução, dissolve 0,0142 mols de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 10 mL de HCl ($5,49 \text{ mol L}^{-1}$).
- As soluções de sais de ferro são misturadas em uma proporção de 4 mL de Fe^{3+} para 1 mL de Fe^{2+} estando em concordância com a proporção de 2:1. Em um recipiente separado, uma solução aquosa de NH_4OH ($1,30 \text{ mol L}^{-1}$) foi previamente aquecida a 80°C em uma chapa de aquecimento por 10 minutos.
- A mistura de sais obtida é adicionada a solução básica de Hidróxido de amônia (28% P.A.) sob agitação vigorosa. Pode-se observar a formação de precipitado preto de forma instantânea, indicando a formação das NPs suspensas.
- As NPMs são mantidas por 1 hora no banho de ultrassom para prevenir o efeito de aglomeração. Em seguida as NPMs são lavadas com água destilada com o auxílio de um imã. O procedimento de lavagem é repetido pelo menos três vezes para neutralizar o pH da solução.

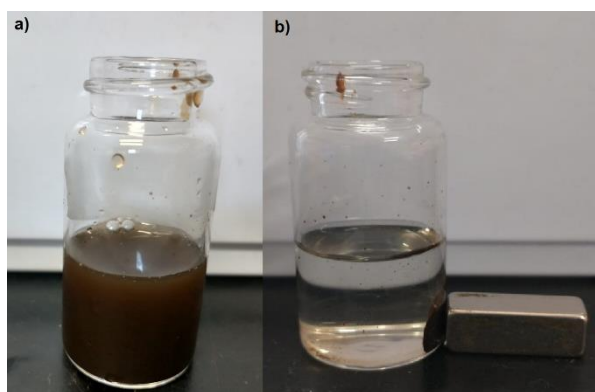


Figura 3.3. (a) Amostra de óxido de ferro (Fe_3O_4 pura). (b) Separação magnética com imã de 0,45 T.

3.4.

Funcionalização de NPMs de Fe₃O₄@Pluronic

As NPMs de Fe₃O₄@Pluronic foram obtidas de forma similar das NPs puras mencionadas no item anterior (Arsalani, *et al.* 2018).

Os procedimentos para produção das amostras de Fe₃O₄@Pluronic (Figura 3.2) também foram realizados no LBTM do Departamento de Física da PUC-Rio, de acordo com o procedimento padrão:

- Foram preparadas soluções aquosas com diferentes concentrações de PL F-127 (Tabela 3.1). Em seguida foi retirado uma alíquota de 10 mL de cada solução e adicionada na solução aquosa de NH₄OH (1,28 mol L⁻¹).
- A solução básica é aquecida a 80 °C em uma placa de aquecimento por 10 minutos.
- A mistura de sais é adicionada a solução de PL F-127 sob agitação vigorosa utilizando uma espátula. Observa-se a formação imediata do precipitado preto, indicando a formação das NPs.
- As amostras são mantidas no banho de ultrassom por 1 hora, para prevenir a aglomeração. O mesmo procedimento de lavagem das NPMs do item 3.3 é realizado nas amostras recobertas com PL F-127.

Tabela 3.1: Soluções aquosas de NH_4OH com diferentes concentrações de PL F-127

Amostra (g PL F-127)	Nome	PL F-127 (mL)	H_2O (mL)	Solução aquosa NH_4OH (mL)
0,500	NPs5	10	0	50
0,400	NPs4	8	2	50
0,300	NPs3	6	4	50
0,200	NPs2	4	6	50
0,100	NPs1	2	8	50
Fe_3O_4 pura	NPs0	0	10	50

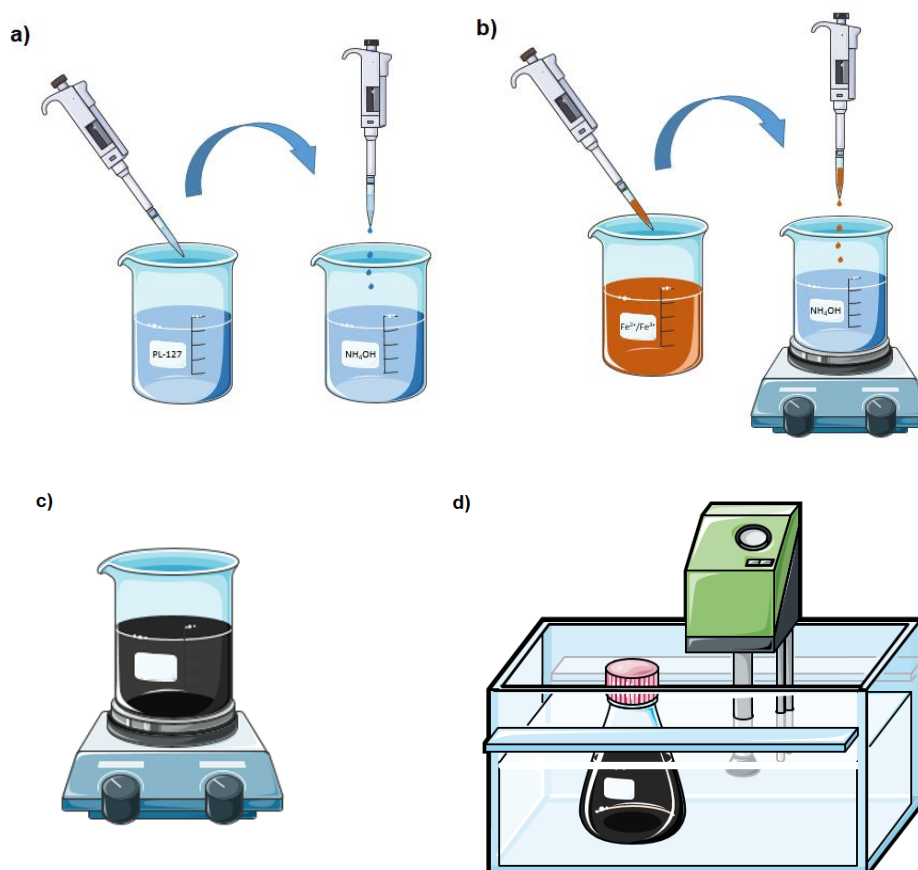


Figura 3.4 (a) Adição de PL F-127 na solução básica de NH_4OH , (b) adição da mistura de sais de ferro na solução básica de NH_4OH , (c) Becker com precipitado de NPMs sobre uma chapa de aquecimento e (d) amostra de NPM em banho de ultrassom. Todas adaptadas de Servier Medical Art.

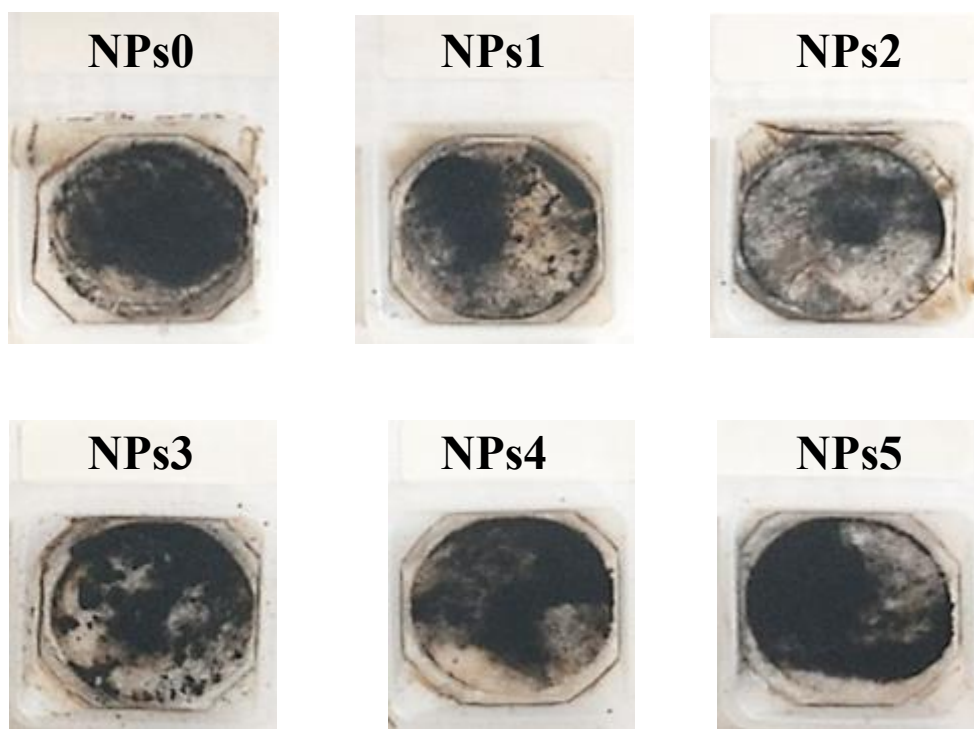


Figura 3.5. Amostras de NPs de óxido de ferro após secagem. Amostra de NPs pura de Fe_3O_4 (amostra NPs0) e funcionalizadas com quantidades progressivas de PL F-127 (amostras NPs1, NPs2, NPs3, NPs4 e NPs5) (adaptado de Gutierrez *et al.*, 2021). Para maiores indicações sobre as quantidades consultar a .

3.5.

Caracterização das nanopartículas

As propriedades magnéticas das NPs à temperatura ambiente como o superparamagnetismo possuem relação direta com a dimensão das partículas, temperatura e cristalinidade (L. Vayssie *et al.*, 1998, Arsalani *et al.*, 2018).

Existem diferentes tipos de técnicas que nos permitem caracterizar as NPs e analisar suas propriedades. Por esse motivo, as amostras produzidas para o presente trabalho foram caracterizadas através das diferentes técnicas descritas a seguir.

3.6.

Espectroscopia Raman

Para caracterização e identificação de estruturas moleculares, fases e compostos químicos, normalmente são utilizadas técnicas de espectroscopia. Esse tipo de técnica se baseia em absorção e emissão de energia em uma determinada região do espectro eletromagnético, de átomos e moléculas. Com as informações obtidas podemos determinar a estrutura cristalina e composição química da amostra (Sala, 2008).

A radiação incidente sobre uma amostra, pode gerar uma transição nos estados energéticos e, dependendo da região em que a energia da radiação incidente se encontra, ocorrem tipos distintos de transição eletrônica, como as transições translacionais, rotacionais e as vibracionais. As transições vibracionais, em particular, são muito estudadas através da espectroscopia Raman (Ando, 2005)

Esta técnica é baseada no estudo do efeito Raman, que se caracteriza por uma alteração na frequência de uma pequena parcela da radiação incidente quando esta é espalhada por moléculas ou estruturas cristalinas (Bartholomew *et al.*, 2015).

O espectro Raman foi coletado usando um espectrômetro micro-Raman Senterra Bruker equipado com um sistema CCD. O laser de estado sólido com feixe de 785 nm como fonte de excitação, e a fenda do espectrômetro foi definida para uma resolução de 4 cm^{-1} . Uma lente de microscópio BX-50 Olympus com 50x magnification foi usada para focar o raio do laser na superfície da amostra. A potência do laser na superfície da amostra foi mantida em 20 mW para evitar efeitos de aquecimento local e depois em 50 mW para examinar os efeitos de aquecimento local.

Todas as medidas das amostras de NPMs através da espectroscopia Raman foi desenvolvida em colaboração com o grupo do prof. Cleanio Luz-Lima do departamento Física da Universidade Federal do Piauí (UFPI), com objetivo de estudar a fase, estrutura molecular e os níveis de oxidação.

3.7.

Microscópio eletrônico de transmissão

O microscópio eletrônico de transmissão (MET) é um tipo de microscópio eletrônico que emite um feixe de elétrons em uma amostra ultrafina. Como resultado da interação dos elétrons transmitidos através da amostra, forma-se uma imagem projetada no detector. O uso das imagens obtidas pelo MET permite distinguir os elementos mais leves presentes na amostra analisada, pois estes apresentam uma coloração mais clara em relação aos elementos mais pesados, que por sua vez será revelado com uma cor mais escura. Também é possível mensurar a dimensão das partículas, grau de aglomeração e morfologia (William & Carter, 2016).

As amostras foram diluídas em meio aquoso e depositadas em uma grade de cobre revestida com carbono de 400 mesh. Após a secagem, as amostras foram

analisadas em um MET (modelo JEM-2100, Jeol, Tóquio, Japão), equipado com EDS, Thermo Scientific, operando a 200 Kv.

As amostras de NPMs foram enviadas para o Laboratório de Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) em colaboração com o grupo do prof. Elder Yokoyama do departamento Geofísica da Universidade Federal de Goiás (UFG) para análise através do MET, com objetivo de estudar a morfologia e distribuição de tamanho das NPs.

3.8.

Magnetômetro Hall e microscópio magnético de varredura

Foram utilizados dois métodos para obter as curvas de magnetização das NPMs, em temperatura ambiente, com posterior, caracterização magnética. O primeiro método utilizado para caracterizar as NPMs foi através do uso de um magnetômetro composto por sensores (modelo AD 22151) de efeito Hall, que podem ser vistos na Figura 3.6 (Araujo *et al.* 2019). A grande vantagem deste instrumento é dada pela possibilidade de variar sua sensibilidade sem alterar a configuração do sistema, ou seja, não há a necessidade de substituir ou trocar os sensores, a sensibilidade pode variar de até 224 mV mT^{-1} .

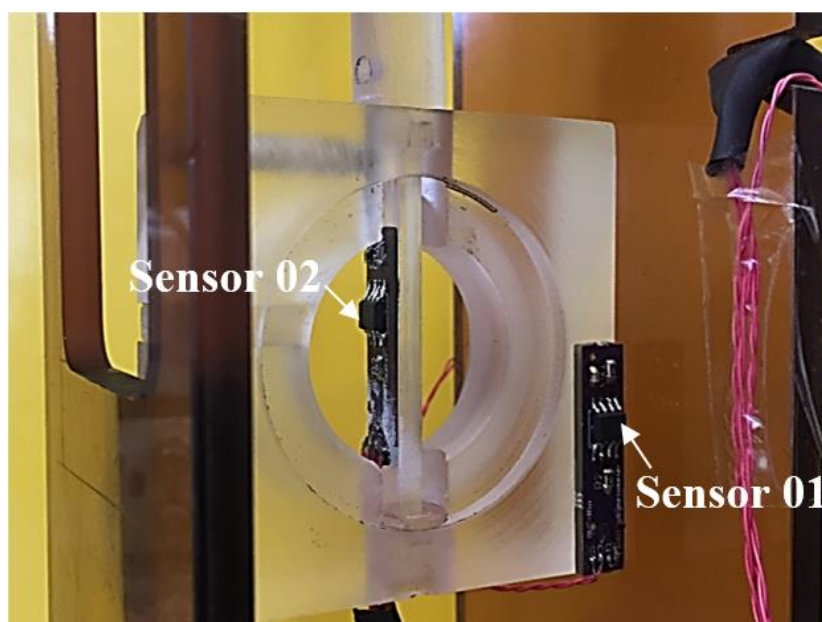


Figura 3.6: Foto do magnetômetro composto por sensores de efeito Hall (Araujo *et al.*, 2019). Sensor 01 montado para leitura da variação da intensidade do campo magnético aplicado pelo eletroímã. Sensor 02 realiza a leitura da amostra, podendo variar de 1 mg até 30 mg de amostra.

Para as medidas das amostras das NPMs produzidas utilizamos a sensibilidade de 54 mV mT^{-1} . Antes das medidas é necessário efetuar a calibração do equipamento. Tal procedimento foi realizado utilizando uma esfera de níquel com 99 % de pureza. Foi empregada uma esfera de níquel devido ao seu momento magnético conhecido, de maneira que seja possível estimar a distância entre o sensor e o centro da amostra, sendo este valor necessário para o cálculo do momento magnético da amostra. Com base na distância próxima entre o sensor e a amostra, foi escolhido, para as avaliações dos NPMs, o modelo teórico cilíndrico.

Um outro método de caracterizar magneticamente as NPs é utilizando a técnica de microscopia magnética de varredura (MMV) (Araujo *et al.*, 2020). Este método é novo e consiste na obtenção dos mapas magnéticos para cada campo magnético aplicado na amostra. O MMV (Figura 3.7) possui basicamente um sistema de leitura composto por dois sensores de efeito Hall, em uma configuração gradiométrica, ligados a uma série de equipamentos comerciais, no sentido de otimizar a detecção do campo magnético induzido da amostra na presença de um campo magnético aplicado. O sistema de leitura é fixado em uma placa de circuito impresso e a amostra que foi depositada em um porta amostra que se movimenta no espaço bidimensional através de um sistema composto por dois motores de passo (Zaber - XY Serie na Figura 3.8 (a)). O equipamento pode aplicar um campo magnético na amostra de até 0.5 T.

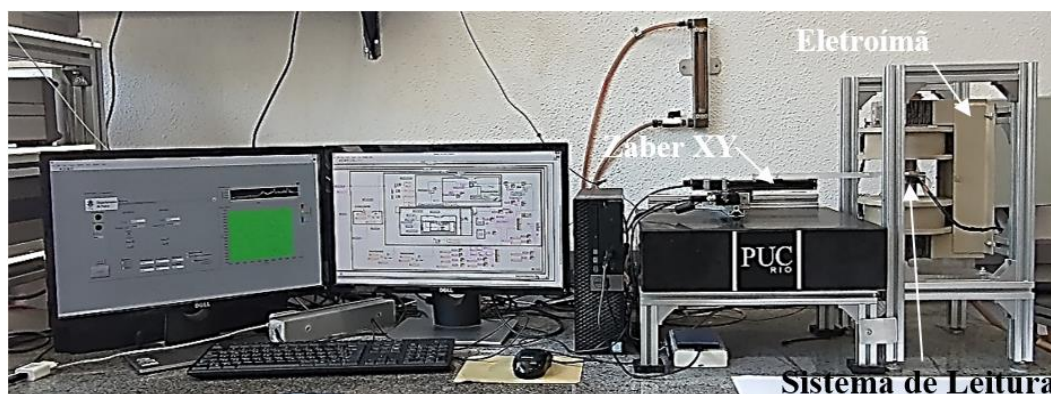


Figura 3.7: Imagem que representa o microscópio magnético utilizado na caracterização das NPs (Araujo *et al.* 2019). Zaber XY realiza movimento da amostra no espaço bidimensional para leitura. Eletoímã aplica um campo magnético sobre amostra. Sistema de leitura capta a magnetização emitida pela amostra para geração dos mapas magnéticos.

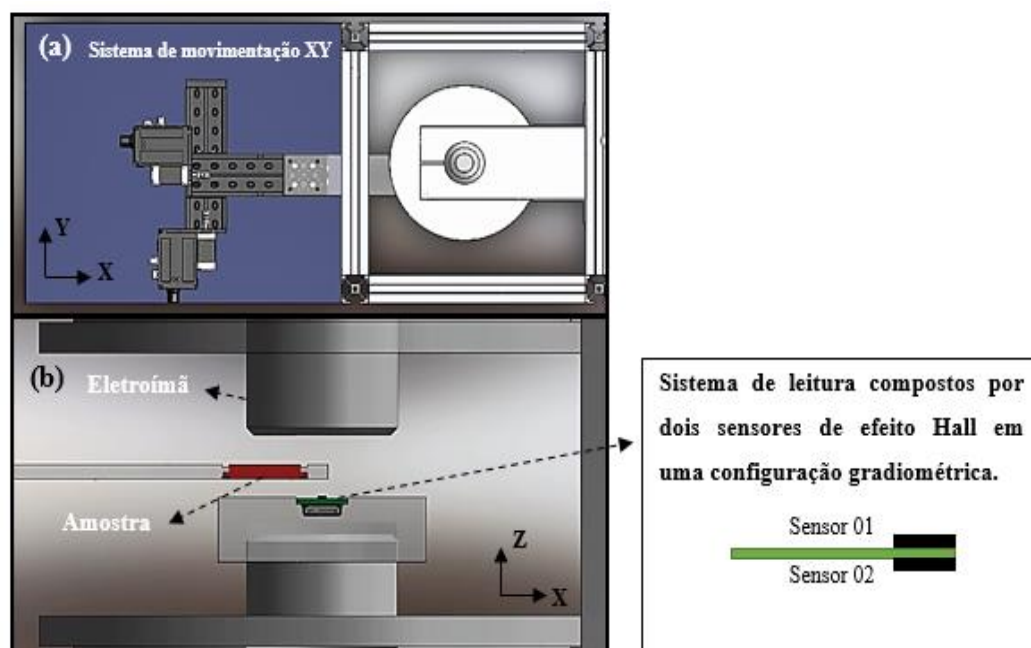


Figura 3.8: (a) Esquema que ilustra sistema de movimentação das amostras no espaço bidimensional. (b) Figura que representa a posição do sistema de leitura acoplado em uma placa de circuito (porção em cor verde) e o porta amostra (porção em cor vermelho).

As medidas magnéticas foram feitas no Laboratório de Instrumentação e Medidas Magnéticas (LIMM) do departamento de física da PUC-Rio, utilizando um magnetômetro com dois sensores de efeito Hall, AD 22151 (Analog Devices, Inc.), e um MMV com outros dois sensores de efeito Hall, HQ-811 (AKM, Corp). O magnetômetro utilizado pode aplicar um campo magnético na amostra de até 1,0 T com sensibilidade em momento magnético de $1,3 \times 10^{-9} \text{ Am}^2$, utiliza uma fonte programável seguindo o protocolo já validado pelo grupo de pesquisa (Araujo, 2019).

Já o MMV é um equipamento que utiliza, entre outros equipamentos, uma fonte de corrente programável, um sensor de efeito Hall e um eletroímã. O MMV é capaz de gerar campos de até 0,5 T à temperatura ambiente e em sua versão mais atualizada pode atingir uma sensibilidade da ordem de 10^{-11} Am^2 (Araujo, 2020).

As curvas magnéticas foram adquiridas a partir da obtenção dos mapas magnéticos na presença dos campos magnéticos aplicados nas amostras.

Para efeito de comparação também foram realizadas medidas magnéticas no Laboratório Interinstitucional de Medidas Magnéticas e Transporte (LIMMT) em magnetômetro comercial Quantum Design modelo VersaLab PPMS em colaboração com o grupo do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

4. Resultados e discussões

4.1. Espectroscopia Raman

Faria *et al.* reporta em seus estudos as diferentes fases do óxido de ferro: hematita (α -Fe₂O₃), magnetita (Fe₃O₄), wüstite (FeO), maghemita (γ -Fe₂O₃), goetita (α -FeOOH), lepidocrocita (γ -FeOOH) e ferroxita (δ -FeOOH) pela espectroscopia Raman e mostra que os espectros Raman são distintos para cada fase, e esta técnica pode ser usada de forma efetiva para determinar a fase do óxido de ferro. Shebanova *et al.* e El Mendili *et al.* relata as transições de fase da magnetita e maghemita para hematita pela variação da potência do laser, respectivamente (Faria, 1997) (Shebanova, 2003; Chernyshova, 2007; El Mendilli, 2016).

Devido ao fato da fase magnetita e a fase maghemita sofrerem uma transição de fase para hematita com a variação da potência do laser, neste trabalho os espectros Raman foram obtidos com duas potências diferentes, 20 e 50 mW. Os espectros obtidos com a potência de 20 mW são apresentados na Figura 4.1. O valor de potência de 20 mW, segundo os trabalhos de Shebanova *et al.* e El Mendili *et al.*, nos garante obter espectro da fase inicial dos materiais sem interferência da potência do laser. As bandas observadas nos espectros da Figura 4.1 estão localizadas em 195, 293, 515 e 685 cm⁻¹, respectivamente. Tais bandas são características da fase magnetita, embora algumas bandas, 222, 293 e 400 cm⁻¹, sejam observadas também no espectro da fase hematita (Shebanova, 2003; Chernyshova, 2007; El Mendili, 2016).

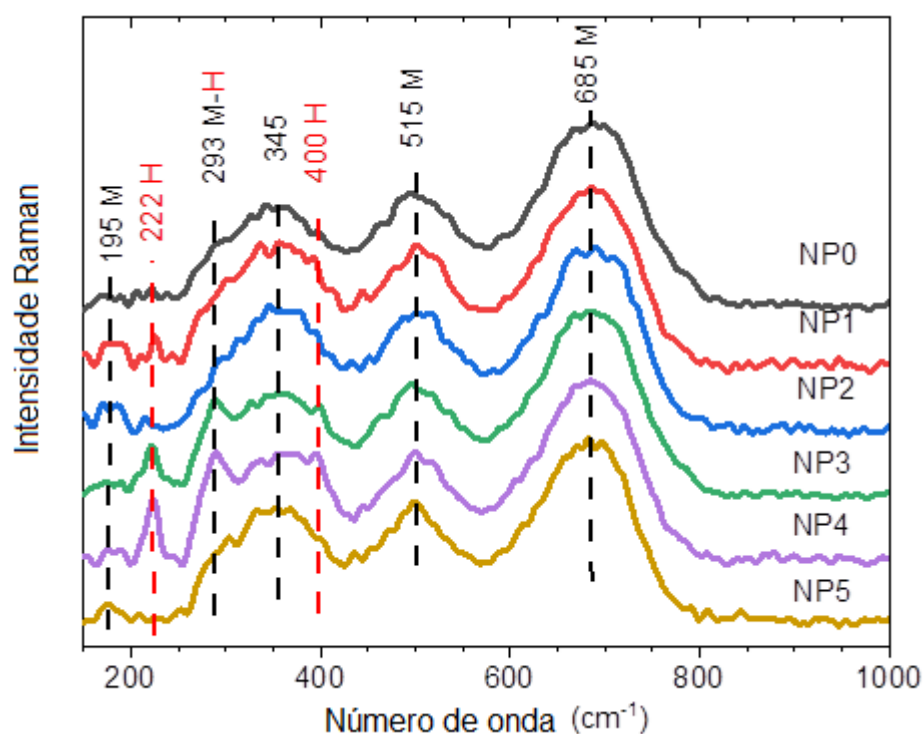


Figura 4.1: Espectros Raman obtidos com potência de 20 mW, onde as bandas localizadas em 195, 293, 515 e 685 cm^{-1} são características do espectro da fase magnetita. A curva grafite é referente a amostra NP0 (NPMs puras). A curva vermelha é referente a amostra NP1 (NPMs funcionalizadas com 0,1 g de PL F-127). A curva azul é referente a amostra NP2 (NPMs funcionalizadas com 0,2 g de PL F-127). A curva verde é referente a amostra NP3 (NPMs funcionalizadas com 0,3 g de PL F-127). A curva roxa é referente a amostra NP4 (NPMs funcionalizadas com 0,4 g de PL F-127). A curva dourada é referente a amostra NP5 (NPMs funcionalizadas com 0,5 g de PL F-127) (adaptado de Gutierrez *et al.*, 2021).

O espectro Raman obtido com a potência de 50 mW (Figura 4.2), para as mesmas amostras, revela a presença de picos Raman em 221, 284, 400, 488 e 607 cm^{-1} , respectivamente, sendo, segundo a literatura, valores típicos para hematita (Faria, 1997; Xu, 2009; Jubb, 2010; Mansour, 2017,). Podem ser observados também picos em 665 e 710 cm^{-1} . A literatura reporta que a presença de picos em 665 cm^{-1} também é atribuída à hematita, e o seu perfil está relacionado ao tamanho da partícula, sendo a mesma de acerca de 54.14 nm (Bersani, 1999; Xu, 2009; Show, 2016; Mansour, 2017,). A ativação deste modo está relacionada a desordem superficial do nanomaterial que induz a quebra de simetria do espalhamento do fônon, que é uma quase-partícula que designa um quantum de vibração em um retículo cristalino rígido. Além disso, as bandas detectadas pelo Raman estão de acordo com os resultados obtidos pela técnica MET (Figura 4.15 (e)) que serão vistos na próxima seção. O pico em 710 cm^{-1} pode ser atribuído à maghemita, que é normalmente caracterizada por três bandas Raman específicas, em, 350, 500 e

710 cm^{-1} , respectivamente, que não se encontram em nenhum outro espectro de óxido de ferro ou óxi-hidróxidos de ferro (Jacintho, 2009, Jubb, 2010).

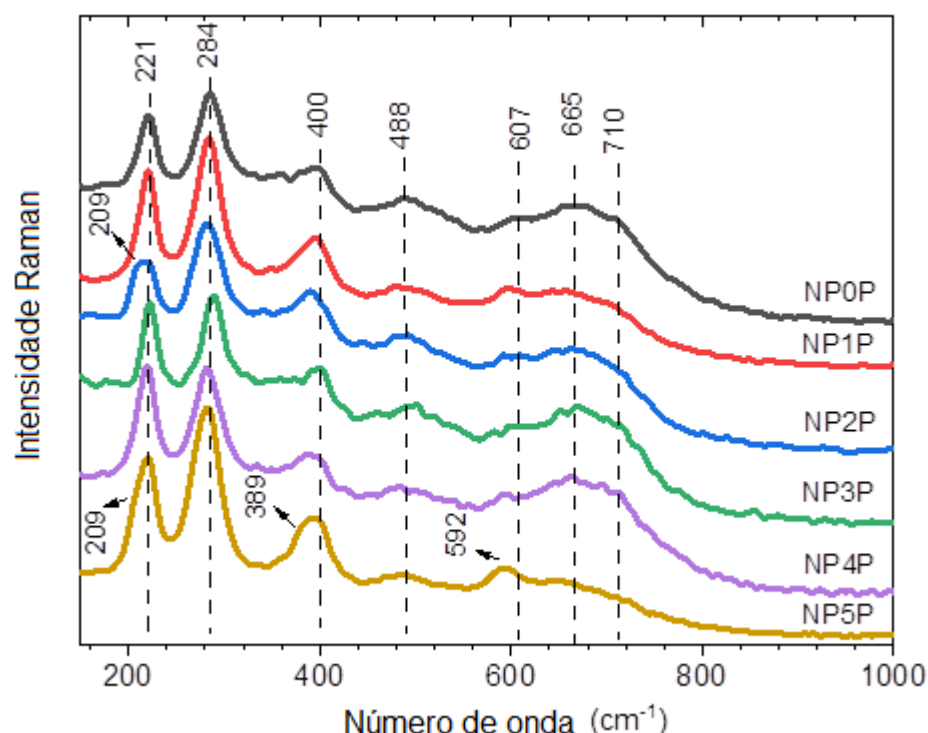


Figura 4.2: Espectros Raman obtidos com potência de 50 mW, onde as bandas 221, 284, 400, 488 e 607 cm^{-1} são características do espectro da fase hematite. A curva grafite é referente a amostra NP0 (NPMs puras). A curva vermelha é referente a amostra NP1 (NPMs funcionalizadas com 0,1 g de PL F-127). A curva azul é referente a amostra NP2 ((NPMs funcionalizadas com 0,2 g de PL F-127). A curva verde é referente a amostra NP3 (NPMs funcionalizadas com 0,3 g de PL F-127). A curva roxa é referente a amostra NP4 (NPMs funcionalizadas com 0,4 g de PL F-127). A curva dourada é referente a amostra NP5 (NPMs funcionalizadas com 0,5 g de PL F-127) (adaptado de Gutierrez *et al.*, 2021).

Podemos destacar ainda a banda em 607 cm^{-1} , que apresenta um deslocamento para menos número de onda quanto maior for a concentração de pluronic, nos dando um indício da presença do pluronic.

4.2.

Microscópio eletrônico de transmissão

É possível observar e medir com maior precisão o tamanho, morfologia e nível de aglomeração das partículas através das imagens de MET. Com auxílio do software ImageJ (U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA), foram obtidos os histogramas que mostram a dispersão de tamanho das NPMs produzidas pelo método de coprecipitação, Figura 4.3 (f), Figura 4.5 (e), Figura 4.7 (f), Figura 4.9 (f), Figura 4.11 (d), Figura 4.13 (e), respectivamente.

Foram realizadas imagens nas escalas de 5, 50, 100 e 200 nm para melhor análise das amostras, as figuras Figura 4.3, Figura 4.4, Figura 4.5, Figura 4.6, Figura 4.7, Figura 4.8, Figura 4.9, Figura 4.10, Figura 4.11, Figura 4.12, Figura 4.13, Figura 4.14, respectivamente.

As imagens obtidas da amostra NPs0 (Figura 4.3) mostram aglomerados de partículas monodispersas. O tamanho médio das NPMs é de 7,65 nm, porém algumas partículas estão dentro da faixa de 20-28 nm, resultando em um aumento no tamanho médio mostrado no histograma (Figura 4.3 (f)). Na Figura 4.3 (b), zoom da região assinalada em amarelo da Figura 4.3 (a), nos mostra com maior nitidez partículas facetadas e com tamanho próximo de 20 nm.

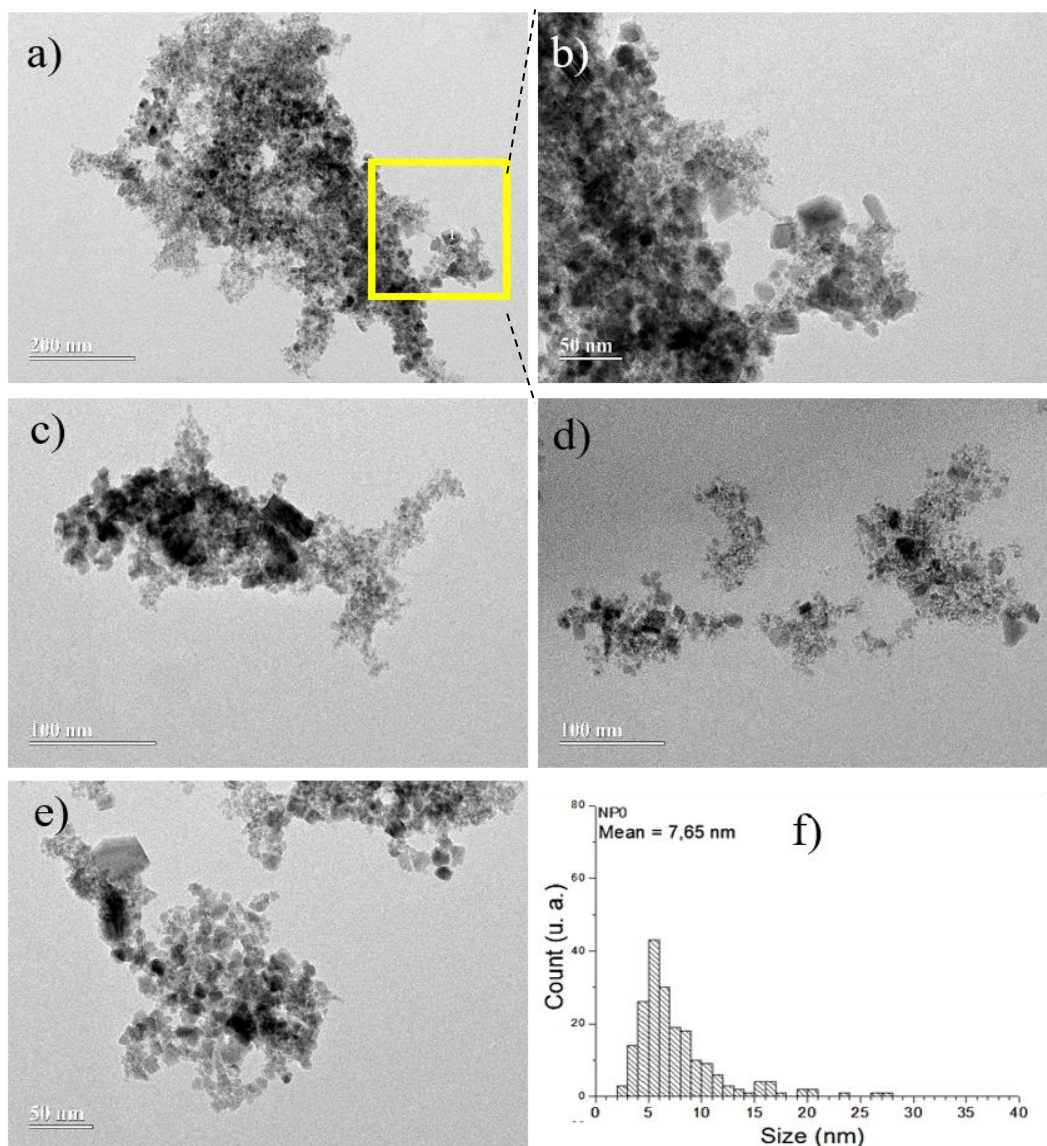


Figura 4.3: As imagens representam a amostra NP0. (a) imagem produzida na escala de 200nm. (b) e (e) são imagens produzidas na escala de 50 nm. (c) e (d) são imagens produzidas na escala de 100 nm e (f) histograma com distribuição de tamanho das NPMs.

É possível observar a direção dos planos cristalinos das NPMs com a Figura 4.4 na escala de 5 nm, o que confirma a cristalinidade das amostras produzidas. A Figura 4.4 (a) nos mostra uma partícula com tamanho aproximado de 17 nm. Na Figura 4.4 (b) observamos um aglomerado de partículas que variam de 4-10 nm de diâmetro.

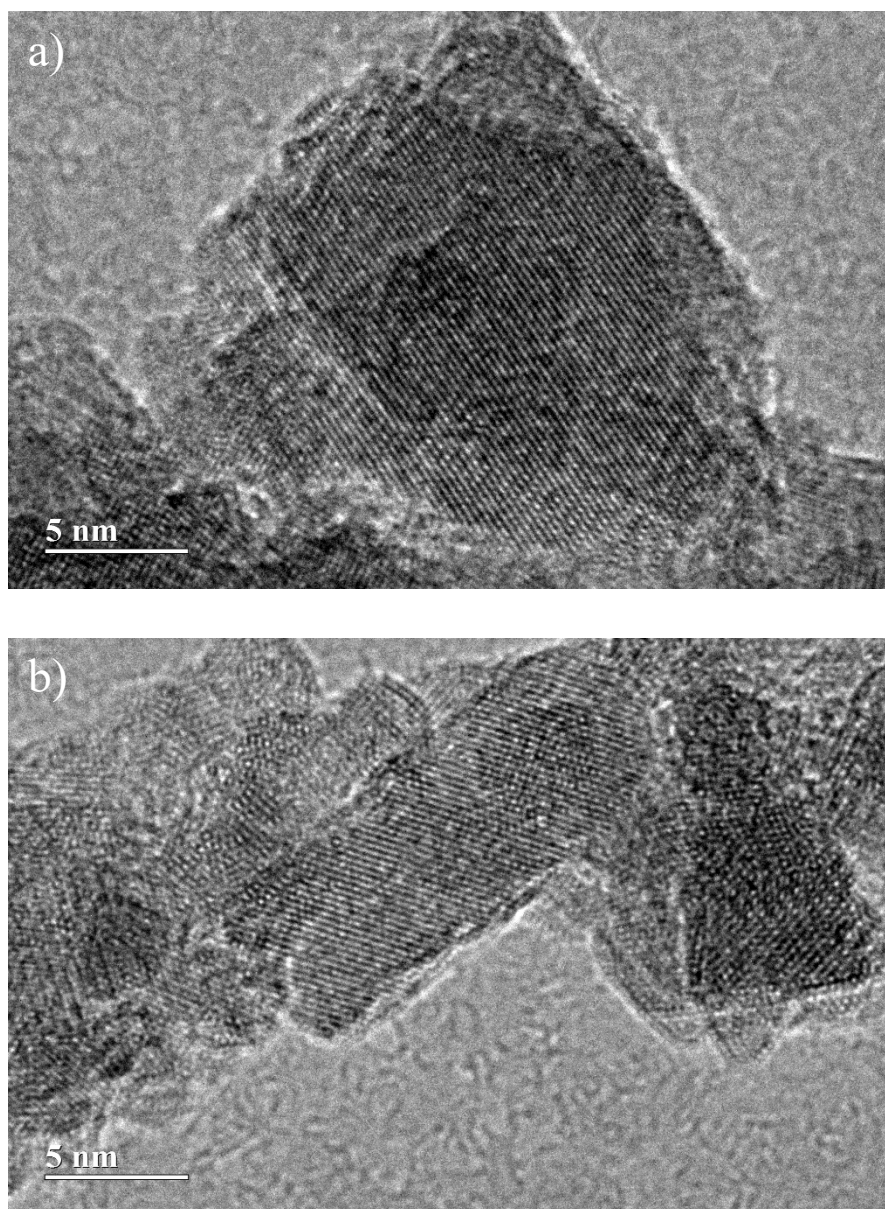


Figura 4.4: As imagens representam a amostra NP0. (a) e (b) são imagens das NPMs produzidas na escala de 5 nm. Nessa escala é possível observar os planos cristalinos formados.

As imagens obtidas da amostra NPs1 (Figura 4.5) apontam para a obtenção de partículas monodispersas com distribuição de médio de tamanho de 4,93 nm. Diferente da amostra NPs0, podemos observar poucas partículas na faixa 15-20 nm com formato poligonal (Figura 4.5 (a)), consequentemente, foi obtido um tamanho médio menor. Na Figura 4.5 (b) e Figura 4.5 (d) observamos partículas com tamanho mais homogêneo e formato esférico.

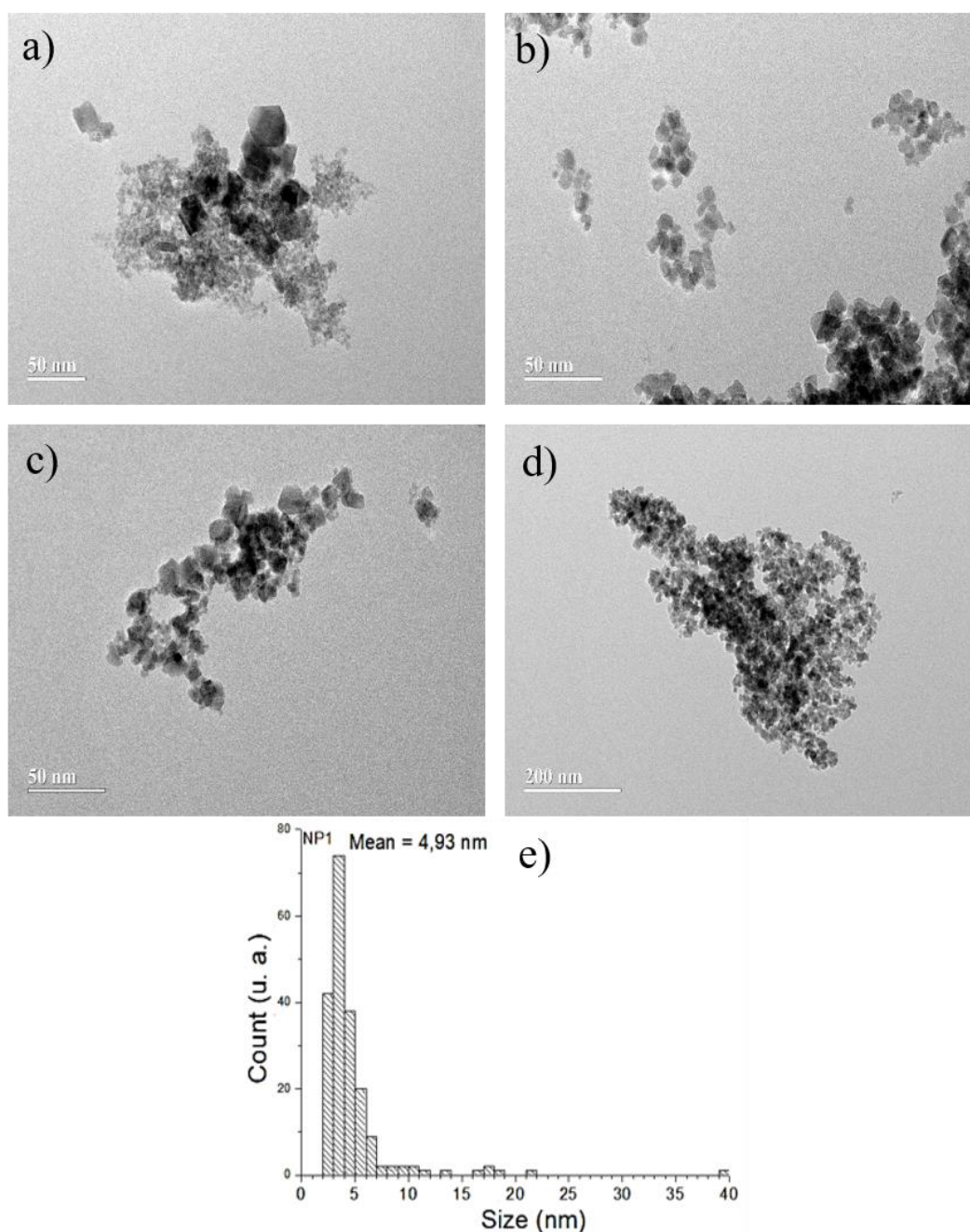


Figura 4.5: As imagens representam a amostra NPs1. (a), (b) e (c) são imagens produzidas das NPMs na escala de 50 nm, (d) imagem produzida na escala de 200 nm e (e) histograma com distribuição de tamanho das NPMs.

Para as imagens da amostra NPs1 na escala de 5 nm, é possível observar a direção dos planos cristalinos (Figura 4.6). Na Figura 4.6 (a), destaca-se no centro da imagem, uma partícula com formato levemente alongado, com aproximadamente 7 nm de largura e 12 de comprimento. Já na Figura 4.6 (b) temos um aglomerado de NPMs com diâmetros próximos a 5 nm.

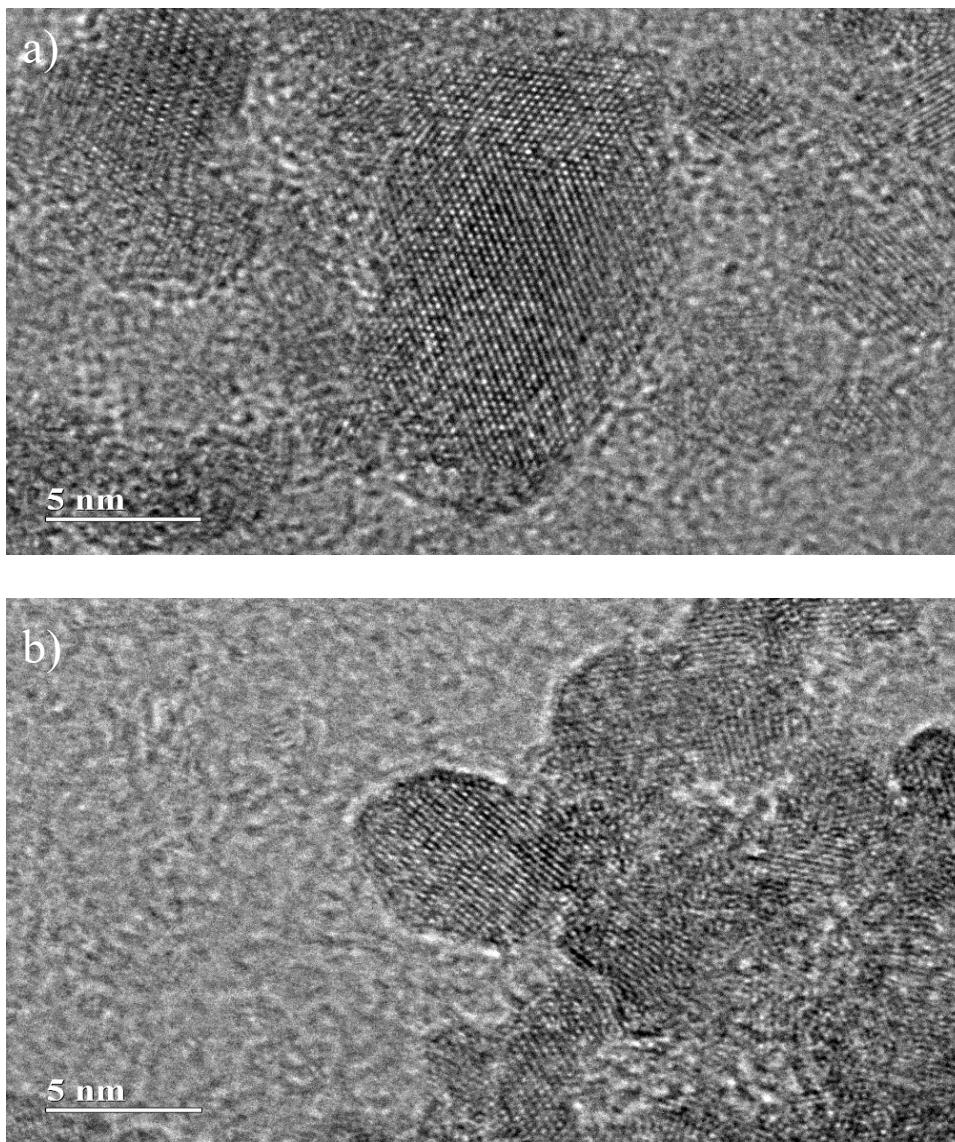


Figura 4.6: As imagens representam a amostra NP1. (a), (b) e (c) são imagens produzidas das NPMs na escala de 5 nm. Nessa escala é possível observar os planos cristalinos formados.

Nas imagens geradas com o auxílio do MET para amostra NPs2 vemos NPMs com formato esférico nas Figura 4.7 (a), (b) e (d). Na Figura 4.7 (c) é possível observar NPMs com formato poligonal na faixa de 15-30 nm. O histograma (Figura 4.7 (f)) aponta que as partículas são monodispersas com distribuição de tamanho médio calculado de 6,33 nm.

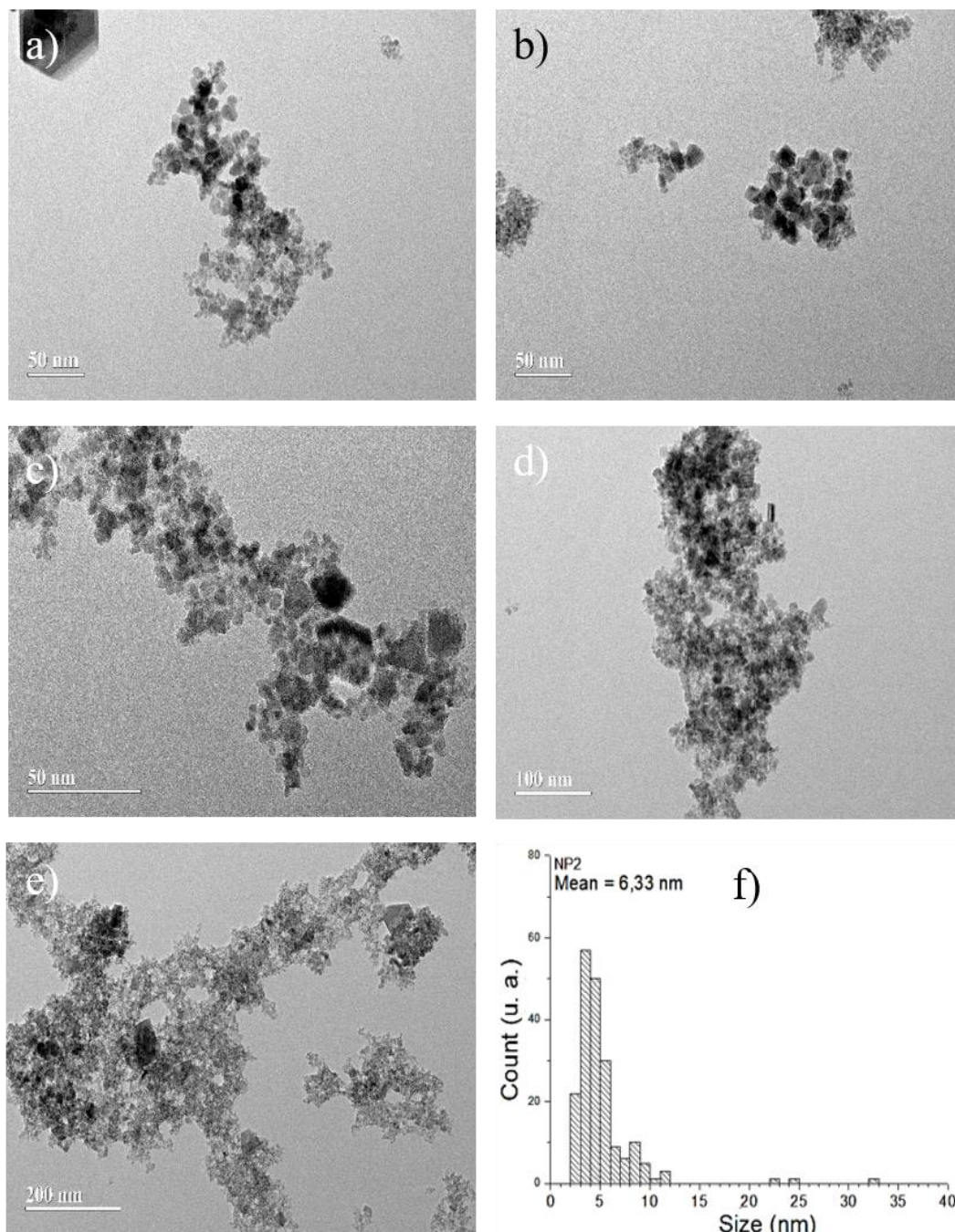


Figura 4.7: As imagens representam a amostra NP2. (a), (b) e (c) são imagens produzidas das NPMs na escala de 50 nm, (d) foi a imagem produzida na escala de 100 nm e (e) imagem produzida na escala de 200 nm e (f) histograma com distribuição de tamanho das NPMs.

A Figura 4.8 (a) mostra uma partícula com aproximadamente 16 nm de largura e com formato poligonal. Nesta mesma partícula destacam-se os planos cristalinos visíveis na escala de 5 nm. Na Figura 4.8 (b) temos uma partícula com 11 nm de diâmetro e formato esférico, próximo ao centro da imagem. A esquerda nota-se uma partícula, também com formato esférico e com 5 nm de diâmetro aproximadamente.

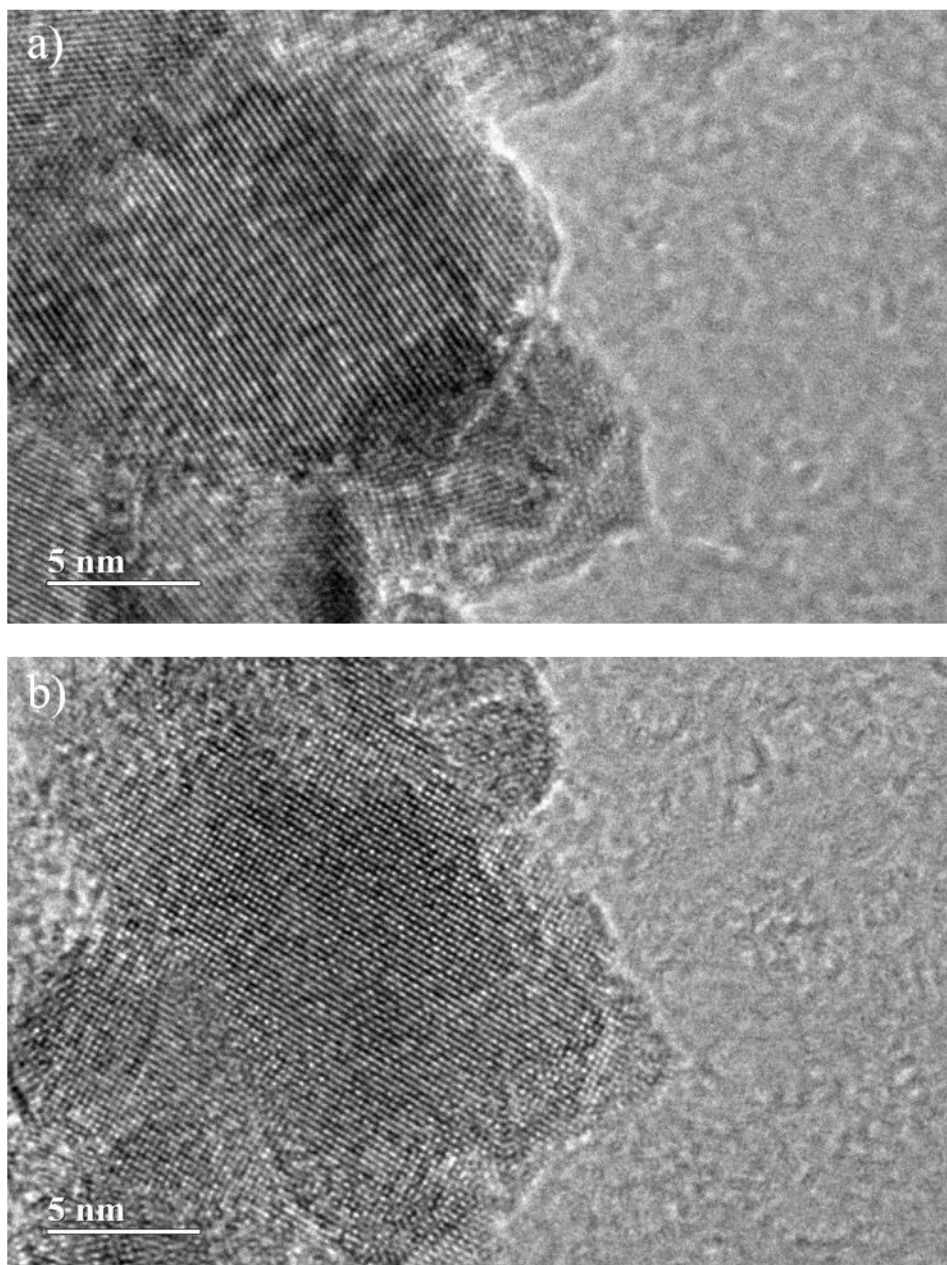


Figura 4.8: As imagens representam a amostra NP2. (a) e (b) são imagens produzidas no MET das NPMs na escala de 5 nm. (c) a imagem apresenta as NPMs na escala de 10 nm. Na imagem (a) está bem nítida a presença dos planos cristalinos formados.

As imagens obtidas para a amostra NPs3 (Figura 4.9) mostram partículas com distribuição de tamanho médio de 8,99 nm. Podemos observar na Figura 4.9 (a) um aglomerado de partículas com morfologia não definida. Na mesma imagem existe uma região demarcada em amarelo que pode ser vista com zoom na Figura 4.9 (b), poucas partículas se encontram na faixa 20-40 nm e com formato poligonal. Essas partículas geram um aumento no tamanho médio e mostram ser maiores em comparação as NPMs apresentadas nas Figura 4.3, Figura 4.5, Figura 4.7. Porém, de acordo com histograma (Figura 4.9 (f)), a moda da distribuição se encontram na faixa de 3-5 nm. Já na Figura 4.9 (c), conseguimos observar partículas menos aglomeradas e com formato esférico. Novamente foi realizado um zoom na região assinalada em amarelo (Figura 4.9 (c)) que pode ser visto na Figura 4.9 (d). Nesta imagem algumas partículas se encontram no tamanho próximo a 10 nm de diâmetro e formato esférico.

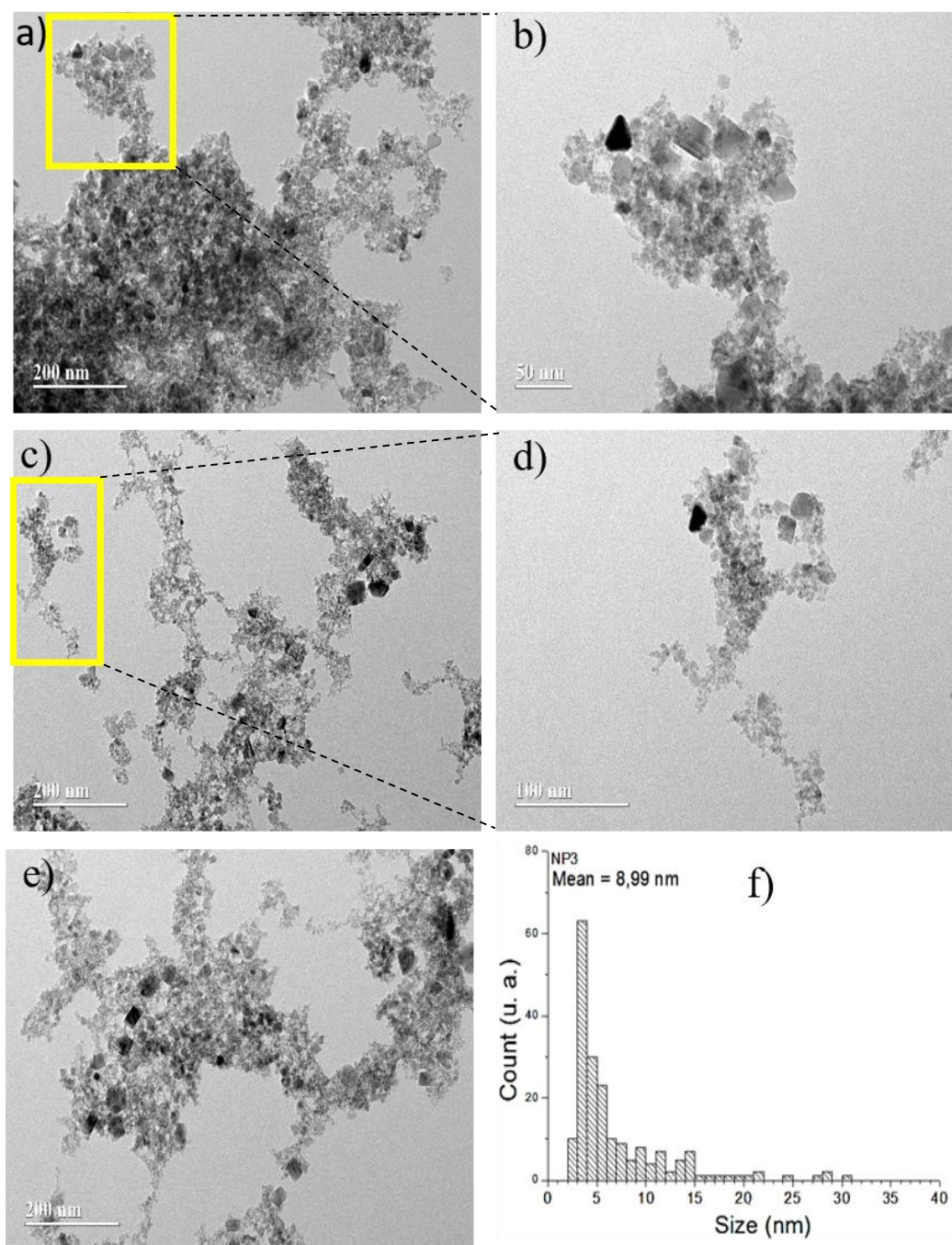


Figura 4.9: As imagens produzidas no MET representam morfologia da amostra NP3. (a), (c) e (e) imagens produzidas das NPMs na escala de 200 nm. (b) imagem produzida na escala de 50nm , (d) imagem produzida das NPMs na escala de 100 nm e (f) histograma com distribuição de tamanho das NPMs.

Com a Figura 4.10 gerada na escala de 5 nm conseguimos confirmar a cristalinidade da amostra NP3 a partir da nitidez dos planos cristalinos. É possível observar partículas que variam de 4-10 nm e morfologia indefinida.

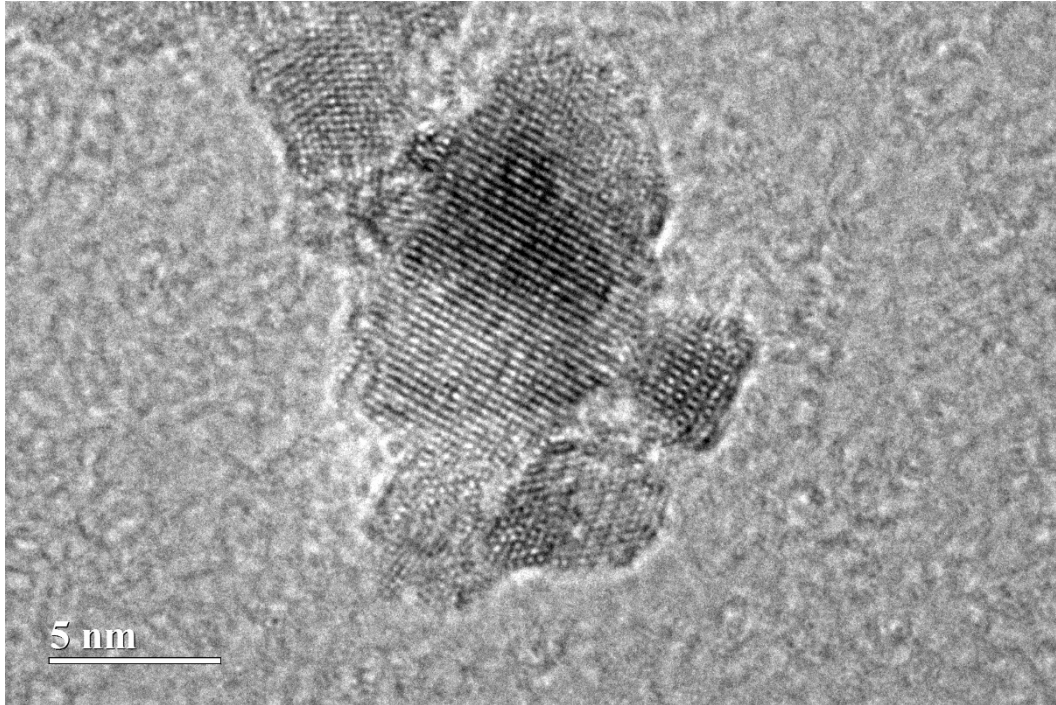


Figura 4.10: A imagem produzida no MET representam a amostra NP3 na escala de 5 nm. Conseguimos observar nessa escala a presença dos planos cristalinos das NPMs.

As imagens da amostra NPs4 (Figura 4.11) apresentam partículas monodispersas. Na Figura 4.11 (a) pode-se observar partículas com formato esférico. A região assinalada em amarelo da Figura 4.11 (a), pode ser melhor observada na Figura 4.11 (b), onde notamos um grupo de partículas com formato esférico que variam de 3-15nm. Com ajuda do histograma (Figura 4.11 (d)) podemos ver que a amostra NPs4 possui tamanho médio de 5,57 nm.

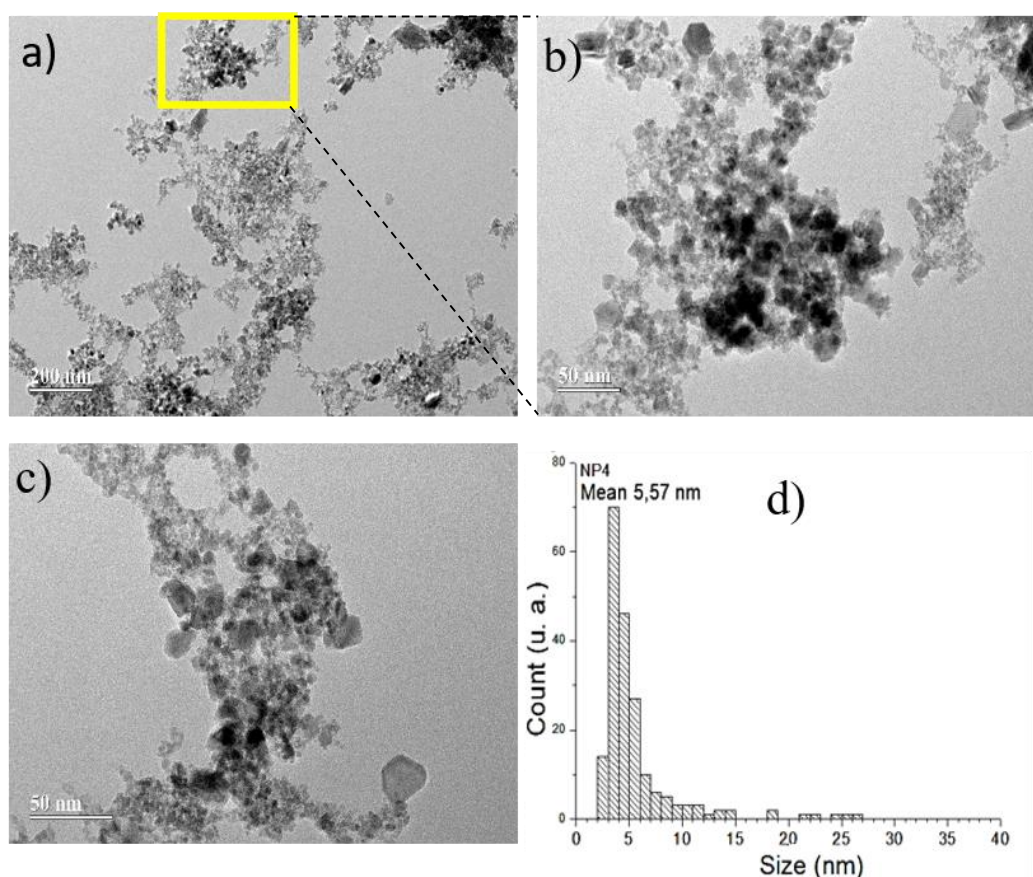


Figura 4.11: As imagens representam a amostra NP4. (a) imagem produzida das NPMs na escala de 200 nm, (b) e (c) imagens produzidas na escala de 50 nm e (d) histograma com distribuição de tamanho das NPMs.

A Figura 4.12 (a) é possível visualizar uma nanopartícula com aproximadamente 19 nm de diâmetro e formato poligonal. É bem nítido as facetas da NPs. Também é possível observar a orientação dos planos cristalinos. Já na Figura 4.12 (b), logo ao centro da imagem, é possível visualizar duas partículas juntas com formato alongado, com aproximadamente 4 nm de largura e 7 nm de comprimento.

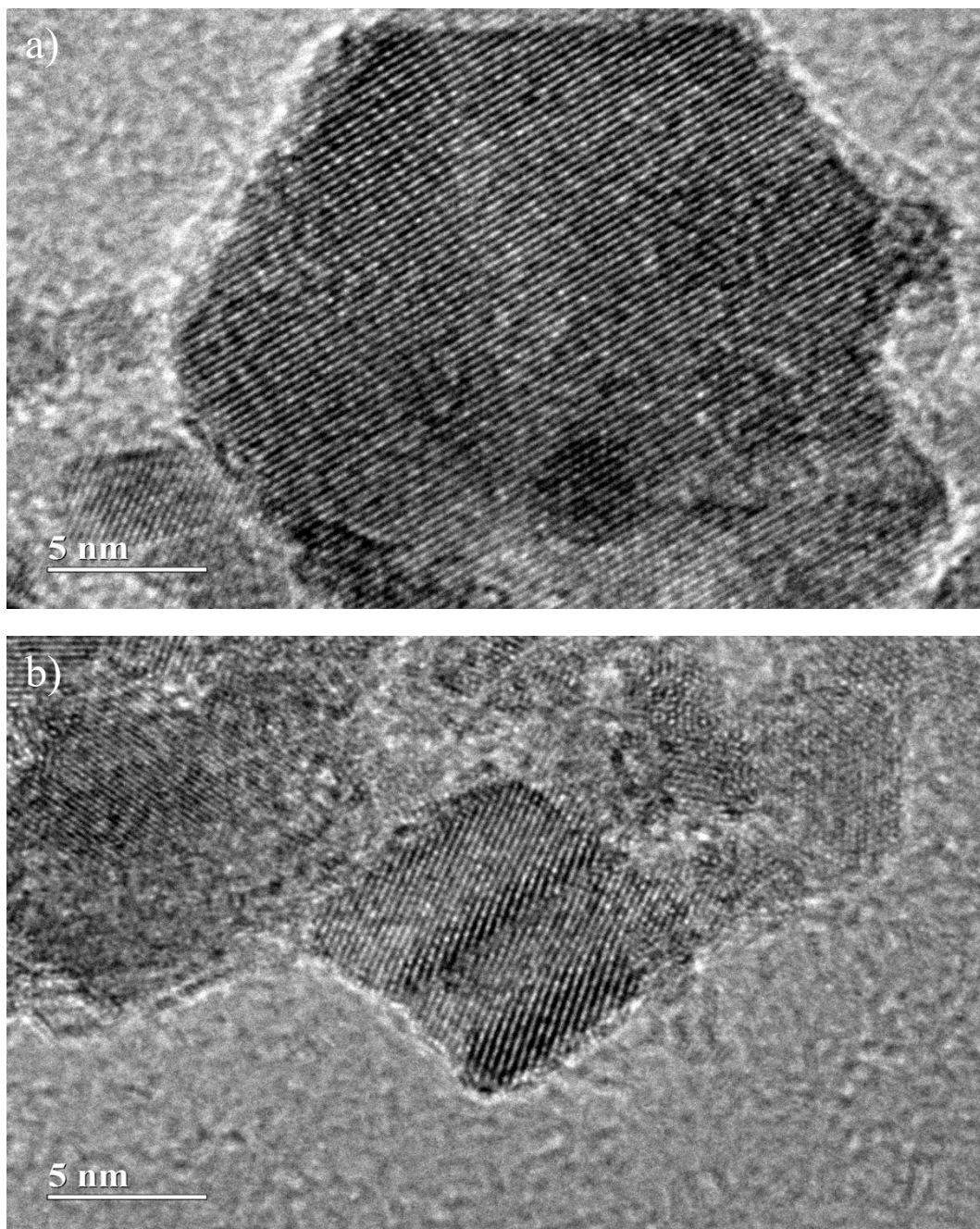


Figura 4.12: As imagens representam a amostra NP4. (a) e (b) são imagens produzidas no MET das NPMs na escala de 5 nm. Conseguimos observar nessa escala a presença dos planos cristalinos das NPMs.

As imagens de MET obtidas da amostra NPs5 (Figura 4.13) mostram partículas com distribuição tamanho médio de 6,83 nm. É possível observar na Figura 4.13 (a) e (c) poucas partículas na faixa 20-34 nm, elevando o tamanho médio. Com a ajuda do histograma (Figura 4.13 (e)) vemos que a maior parte das partículas se encontram na faixa de 3-6 nm. Na Figura 4.13 (b) destaca-se em preto uma única partícula com aproximadamente 50 nm e formato quadriculado. Na mesma imagem é possível notar algumas partículas com tamanho próximo de 20 nm.

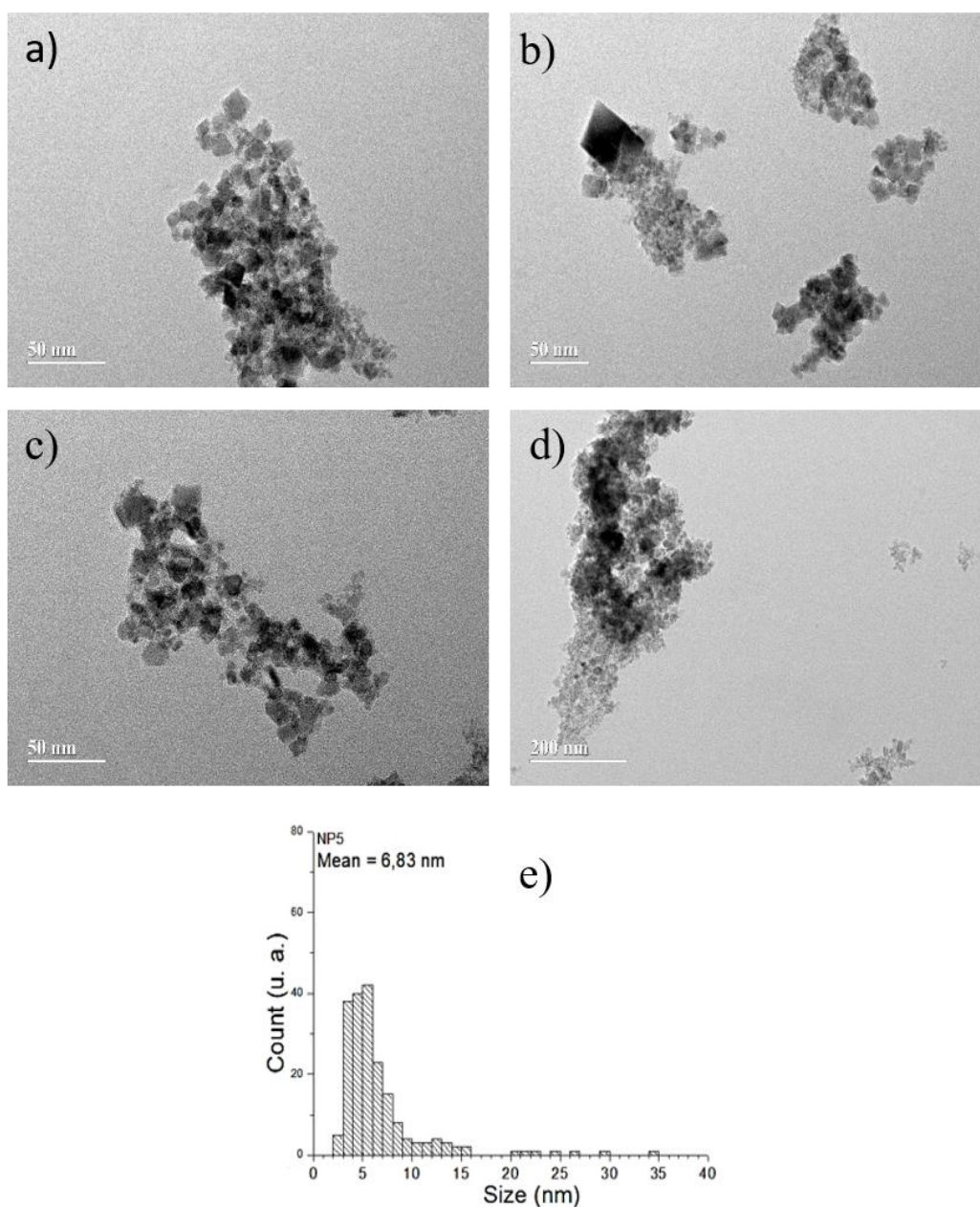


Figura 4.13: As imagens representam a amostra NP5. (a), (b) e (c) são imagens produzidas das NPMs na escala de 50 nm, (d) imagem produzida na escala de 200 nm e (e) histograma com distribuição de tamanho das NPMs.

Na Figura 4.14 vemos uma partícula com aproximadamente 18 nm de diâmetro e formato poligonal. Também é possível ver a direção dos planos cristalinos e sua direção, confirmado a cristalinidade da amostra.

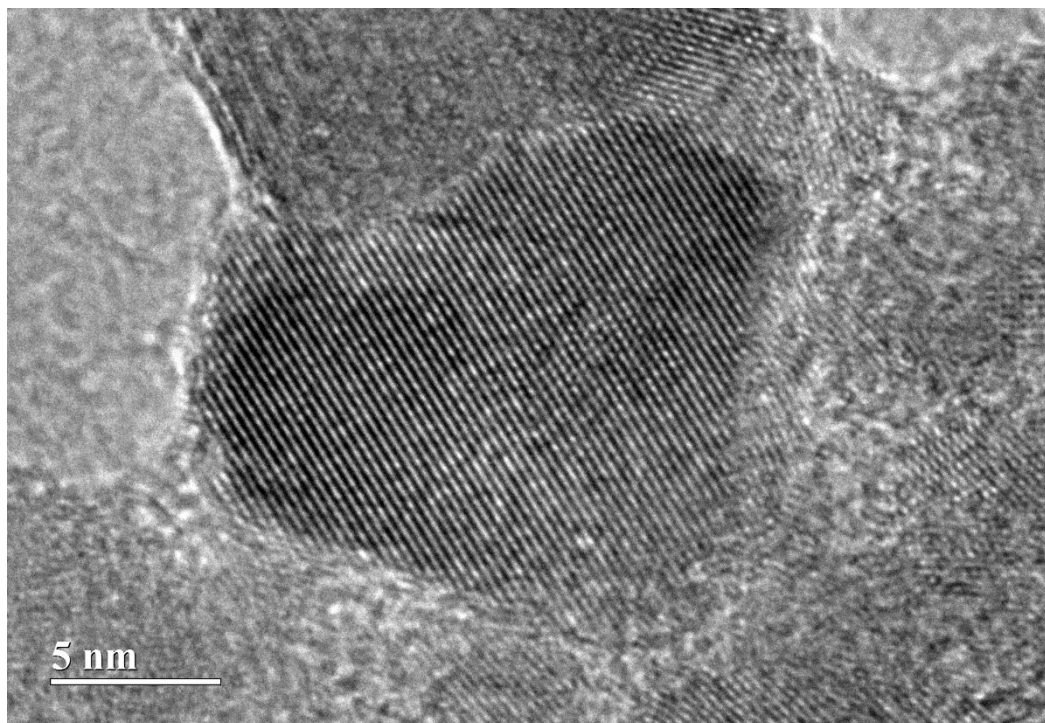


Figura 4.14: A imagem representam a amostra NP5. Imagens produzida no MET das NPMs na escala de 5 nm. Conseguimos observar nessa escala a presença dos planos cristalinos das NPMs.

Na Tabela 4.1, para efeito de comparação, é possível verificar os valores do tamanho médio das amostras de NPMs que foram calculados com auxílio do software ImageJ e seus respectivos desvios padrões (σ).

Tabela 4.1: Tamanho médio e desvio padrão das NPMs.

Amostra	Tamanho médio (nm)	σ (nm)
NPs0	7,65	$\pm 4,21$
NPs1	4,93	$\pm 4,49$
NPs2	6,33	$\pm 3,38$
NPs3	8,99	$\pm 5,30$
NPs4	5,57	$\pm 4,22$
NPs5	6,83	$\pm 4,57$

Foram realizadas imagens de todas as amostras (Figura 4.15) com auxílio da técnica de Difração de Elétrons. As amostras são cristalinas pois após a indexação do respectivo padrão foram identificados os planos (311), (220), (400), (422), (511) e (440) que formam o conjunto de planos característicos da magnetita (Scapim, 2017, Gutierrez, 2018). Assim, para as regiões analisadas, as mostras são cristalinas e puras, ou seja, não há presença de outras fases. Na Figura 4.15 (e) tentamos identificar os planos da hematita a partir de uma sobreposição. Com isso, se nota a ausência dos planos característicos da hematita e auxilia na comprovação da pureza das amostras. Vale destacar que os resultados apresentados pela Difração de Elétrons está de acordo com os Espectros Raman visto na Figura 4.1 da seção anterior, onde temos a presença das bandas típicas da magnetita.

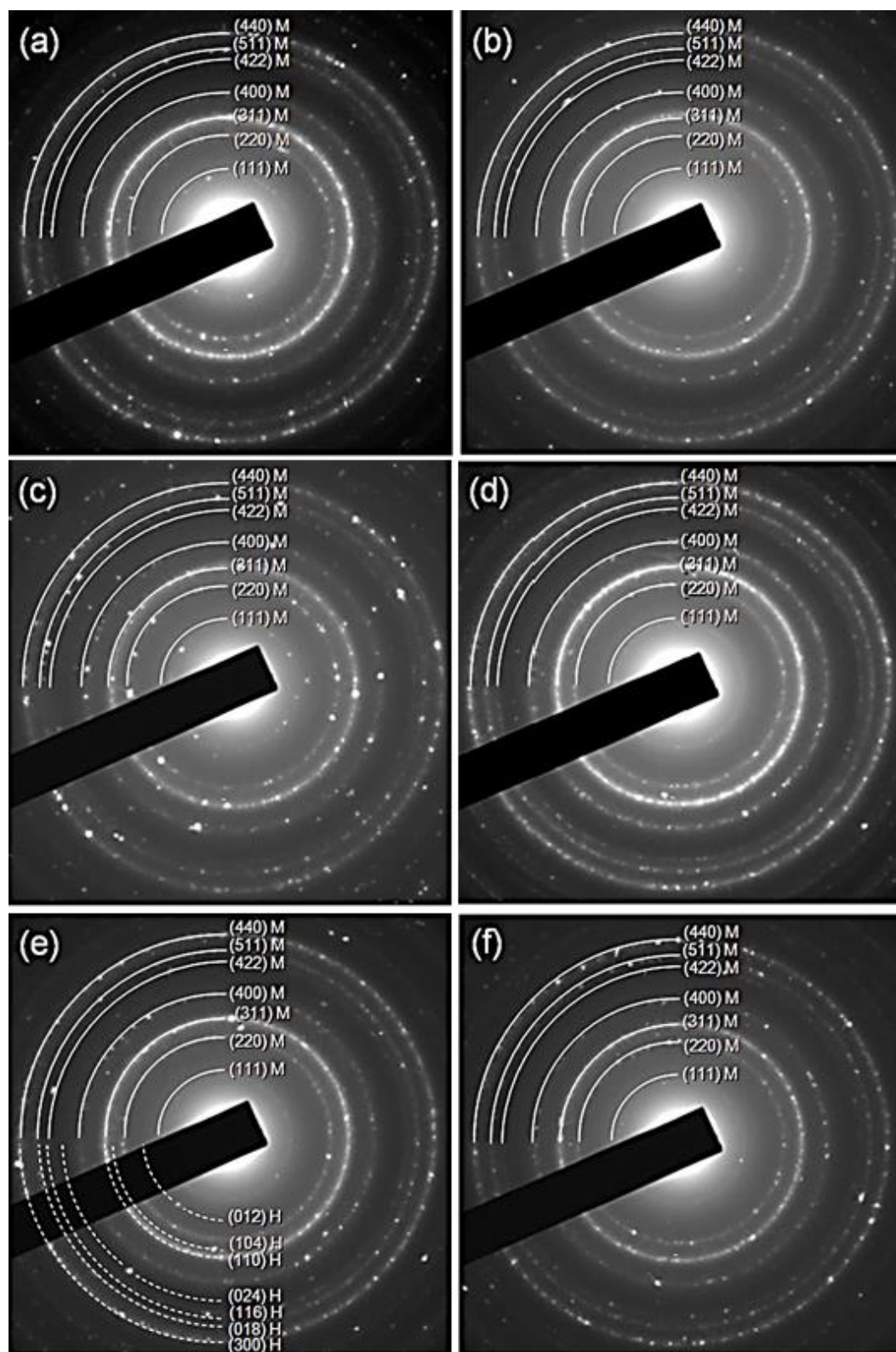


Figura 4.15: Difração de elétrons das amostras (a) NPs0, (b) NPs1, (c) NPs2, (d) NPs3, (e) NP4 e (f) NPs5. M: magnetita, H: hematita (Gutierrez *et al.*, 2021).

4.3.
Magnetômetro Hall

Para a obtenção das curvas magnéticas em temperatura ambiente foram utilizadas as seguintes quantidade de amostras (Tabela 4.2):

Tabela 4.2: Dados das medidas no magnetômetro Hall na PUC-Rio

Amostras	NPs0	NPs1	NPs2	NPs3	NPs4	NPs5
Massa (mg)	14, 7	11,5	21,3	11,7	10,5	10,4
Magnetômetro Hall (PUC-Rio)						
Massa (mg)	10,34	9,33	9,08	10,96	9,45	10,15
Magnetômetro VSM (CBPF)						

Podemos verificar na Figura 4.16 a comparação das duas medidas para a amostra da NPs0. A curva composta por círculos na cor azul representa os resultados da medida obtida no magnetômetro Hall da PUC-Rio, já a curva contínua da cor vermelha a medida realizada no CBPF.

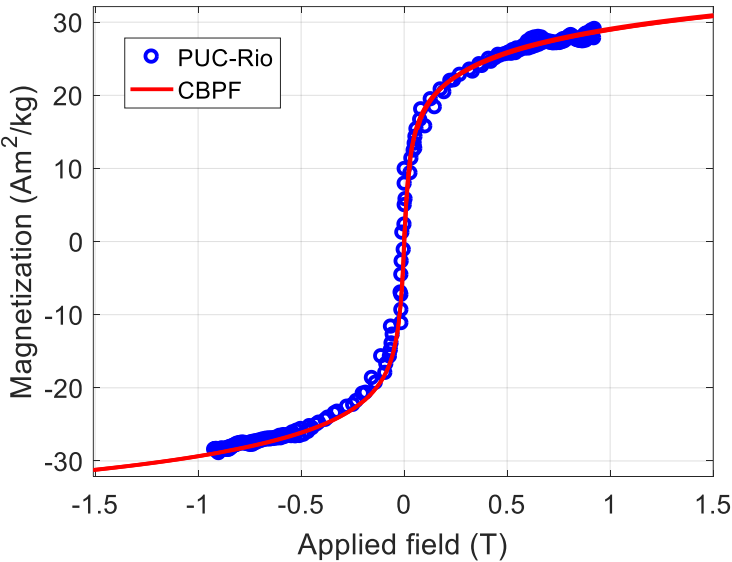


Figura 4.16. Gráfico que representa as medidas da amostra NPs0. Os círculos azuis representam as medidas reais obtidas através o magnetômetro Hall da PUC-Rio. Já a curva contínua da cor vermelha representa as medidas realizadas no magnetômetro comercial do CBPF.

Através do resultado da Figura 4.16 podemos verificar que se trata de um comportamento superparamagnético, pois analisando a curva magnética em temperatura ambiente da amostra NPs0 não há remanência e nem coercividade

(Moysés, 2015, Araujo *et al.* 2019). Na Figura 4.17 verificamos as curvas de magnetização de todas amostras e também podemos notar que todas as amostras analisadas, mesmo após o recobrimento com PL F-127, continuam apresentando o comportamento superparamagnético, ou seja, não apresentam remanência e coercividade em suas curvas, o que nos indica que a aplicação do campo magnético não causou a aglomeração das NPMs (Vayssière, 1998, Arsalani, 2018, Araujo *et al.* 2019).

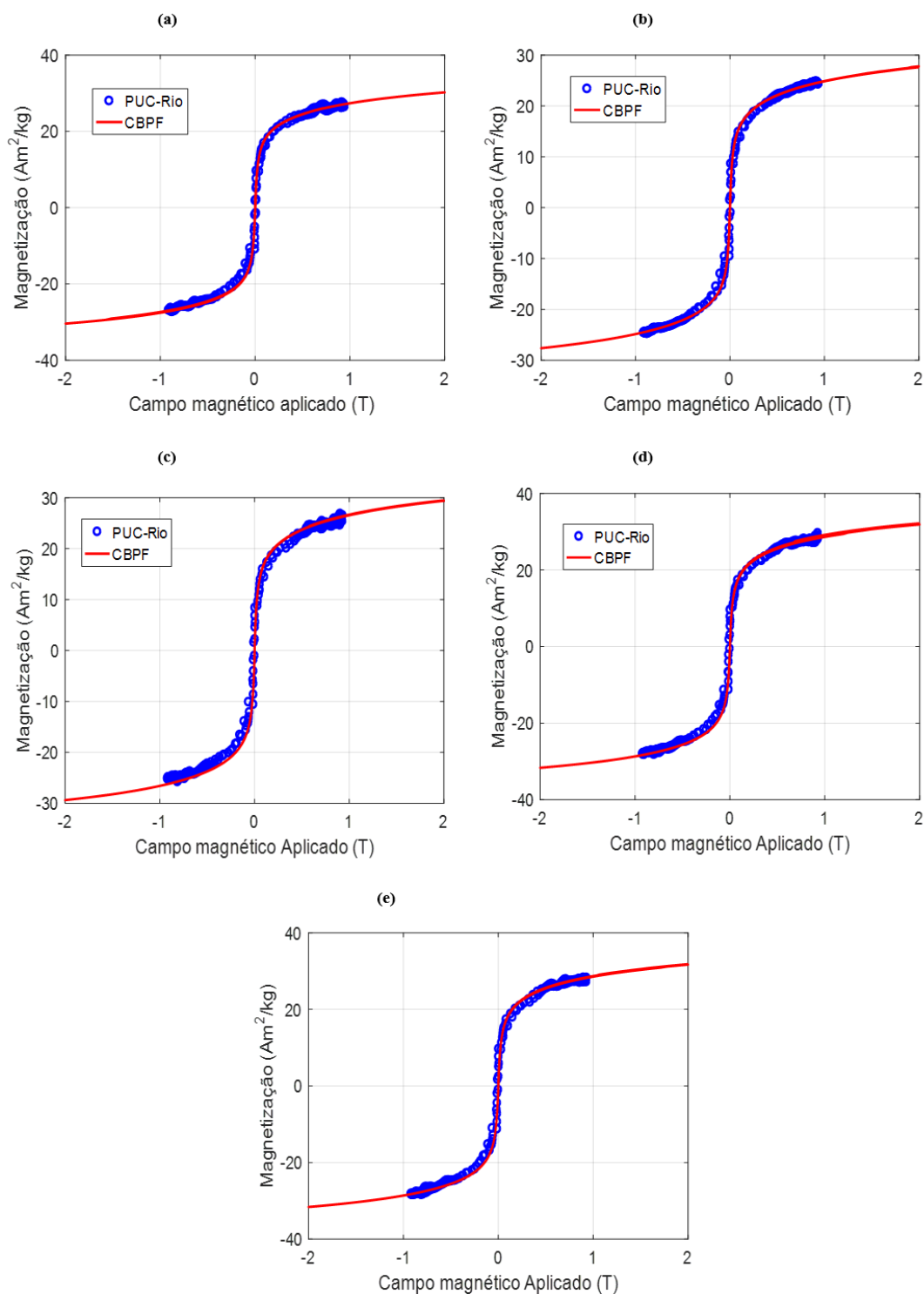


Figura 4.17. Gráficos que representam as medidas das amostras após o recobrimento, as curvas compostas por bolas na cor azul representam as medidas feitas no magnetômetro Hall da PUC-Rio já as curvas contínuas na cor vermelha as medidas realizadas no magnetômetro comercial do CBPF: (a) Curvas de magnetização da amostra NPs1. (b) Curvas de magnetização da amostra NPs2. (c) Curvas de magnetização da amostra NPs3. (d) Curvas de magnetização da amostra NPs4. (e) Curvas de magnetização da amostra NPs5.

A Tabela 4.3 resume a magnetização das amostras na presença do campo magnético aplicado de 1,0 T e 2,0 T (medida realizada no CBPF). Com exceção da

amostra NP4 que teve a curva de magnetização próximo dos valores da curva de magnetização da amostra NP0, todas as outras amostras sofreram alteração nas curvas de magnetização em temperatura ambiente após o recobrimento.

Tabela 4.3: Dados das medidas das NPs realizadas no magnetômetro Hall (Gutierrez *et al.*, 2021).

Amostras	NPs0	NPs1	NPs2	NPs3	NPs4	NPs5
Magnetização a 1,0 T (Am ² /kg)	28.6	27.0	24.6	26.4	28.4	27.9
Magnetização a 2,0 T (Am ² /kg)	32.1	30.2	27.8	29.5	32.2	31.8

Na Figura 4.18 podemos observar o gráfico das curvas das NPMs realizadas no magnetômetro VSM (CBPF).

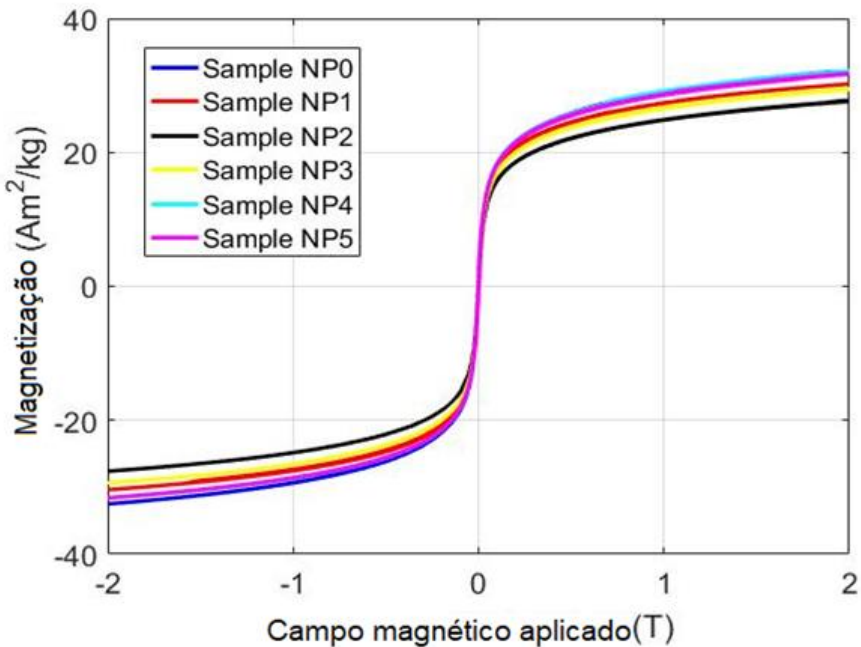


Figura 4.18: Gráfico que representa as medidas realizadas no magnetômetro VSM (CBPF) das amostras NPs0, NPs1, NPs2, NPs3, NPs4 e NPs5 com aplicação de campos positivos e negativos, variando de -2.0 T a 2.0 T (adaptado de Gutierrez *et al.*, 2021). NPs0 em azul escuro, NP1 em vermelho, NP2 em preto, NP3 em amarelo, NP4 em azul claro, NP5 em rosa.

Além da caracterização magnética das amostras apontam que se trata de um comportamento superparamagnético (Figura 4.18), o que é possível fazer uma estimativa do diâmetro médio das NPMs. Para esta estimativa do diâmetro médio assumimos várias condições, embora haja uma distribuição de tamanho que são observadas nas imagens de MET, nesta estimativa consideramos que todas as partículas possuem o mesmo tamanho. É necessário desconsiderar qualquer interação, neste caso usamos a formula de Langevin fazendo uma aproximação de

primeira ordem para baixos campos magnéticos. Foi usada a seguinte Eq. 1 para a estimativa do diâmetro médio (Knobel, 2000, Chen *et al.*, 2009, Cullity *et al.*, 2009, Gutierrez *et al.*, 2021):

$$\chi = \left[\frac{\mu_0 M_s^2 V}{3 K_B T} \right]$$

Eq. 1

Onde χ é susceptibilidade magnética por volume, μ_0 a permeabilidade magnética no vácuo, M_s a magnetização de saturação (Este valor da magnetização de saturação foi também estimado extrapolando a curva de magnetização magnética M em $A\ m^{-1}$ em função $1\ H^{-1}$ campo magnético aplicado em $A\ m^{-1}$), V volume a ser estimado, K_B constante de Boltzmann, T temperatura, como todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente foi usado 293 K. Podemos escrever a Eq. 1 em função do diâmetro (Knobel, 2000, Chen *et al.*, 2009, Araujo 2019, Gutierrez *et al.*, 2021),

$$D = \left[\frac{18 \chi K_B T}{\mu_0 M_s^2 \pi} \right]^{1/3}$$

Eq. 2

Para a amostra NPs0 foram usados os seguintes valores, $\chi = 1,4$ e $\chi = 2,7$ para as suscetibilidades obtidas nas curvas das medidas realizadas na PUC-Rio e no CBPF respectivamente, também foi usado a densidade da magnetita $\rho = 5,197 \times 10^3\ Kg\ m^{-3}$ em ambos os casos, pelo fato que os Espectros Raman e as imagens de Difração de Elétron confirmam que as amostras produzidas são de magnetita pura e cristalina (Dunlop, *et al.*, 1997), $M_s = 754\ kA\ m^{-1}$ (PUC-Rio) e $M_s = 450\ kA\ m^{-1}$ (CBPF) para a magnetização de saturação. Na Tabela 4.4 são reportados os valores para a estimativa dos diâmetros médios bem como os desvios padrão σ .

Tabela 4.4: Estimativa do diâmetro médio das NPs (Gutierrez *et al.*, 2021).

NPs0	Diâmetro (nm)	σ (nm)
Magnetômetro Hall (PUC-Rio)	3,0	$\pm 4,2$
Magnetômetro VSM (CBPF)	6,0	$\pm 3,1$
MET	7,6	$\pm 4,2$

4.4. Microscópio magnético de varredura

Foram depositados aproximadamente acerca de 35 μg de NPs em uma cavidade cilíndrica de 400 μm de diâmetro e 400 μm de profundidade, como reportado na Figura 4.19 (a). O método consiste na obtenção dos mapas magnéticos no espaço bidimensional (Figura 4.19 (b)), após a medida é possível obter duas regiões: uma de máxima intensidade de campo magnético induzido da amostra e outra de mínima. Estas informações devem ser retiradas diretamente do gráfico tridimensional (Figura 4.19 (c)), este gráfico é obtido diretamente do mapa no espaço bidimensional. Estes dois pontos são necessários para a obtenção do momento magnético da amostra utilizando um modelo teórico que leva em consideração o formato do porta amostra (Araujo *et al.*, 2020).

Para cada campo magnético aplicado pelo eletroímã foi obtido um mapa magnético do campo induzido da amostra para campos positivos (Figura 4.20) e negativos (Figura 4.21), depois da obtenção das regiões de máximo e mínimo de intensidade com ajuda dos gráficos em 3D (Figura 4.22), foi obtida a curva de magnetização versus o campo magnético aplicado, a Figura 4.23 representa o gráfico da amostra NPs0.

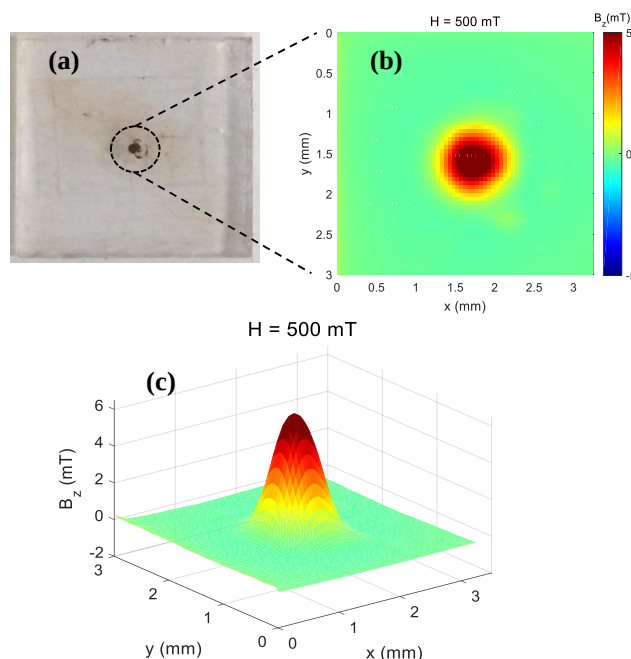


Figura 4.19: (a) Porta amostra feito de acrílico, no centro podemos verificar a cavidade cilíndrica onde foi depositada a NPs0. (b) Mapa magnético da mesma amostra feito no espaço XY com um campo magnético aplicado de 0.5 T. (c). Gráfico que representa o mapa em 3D (adaptado de Gutierrez *et al.*, 2021).

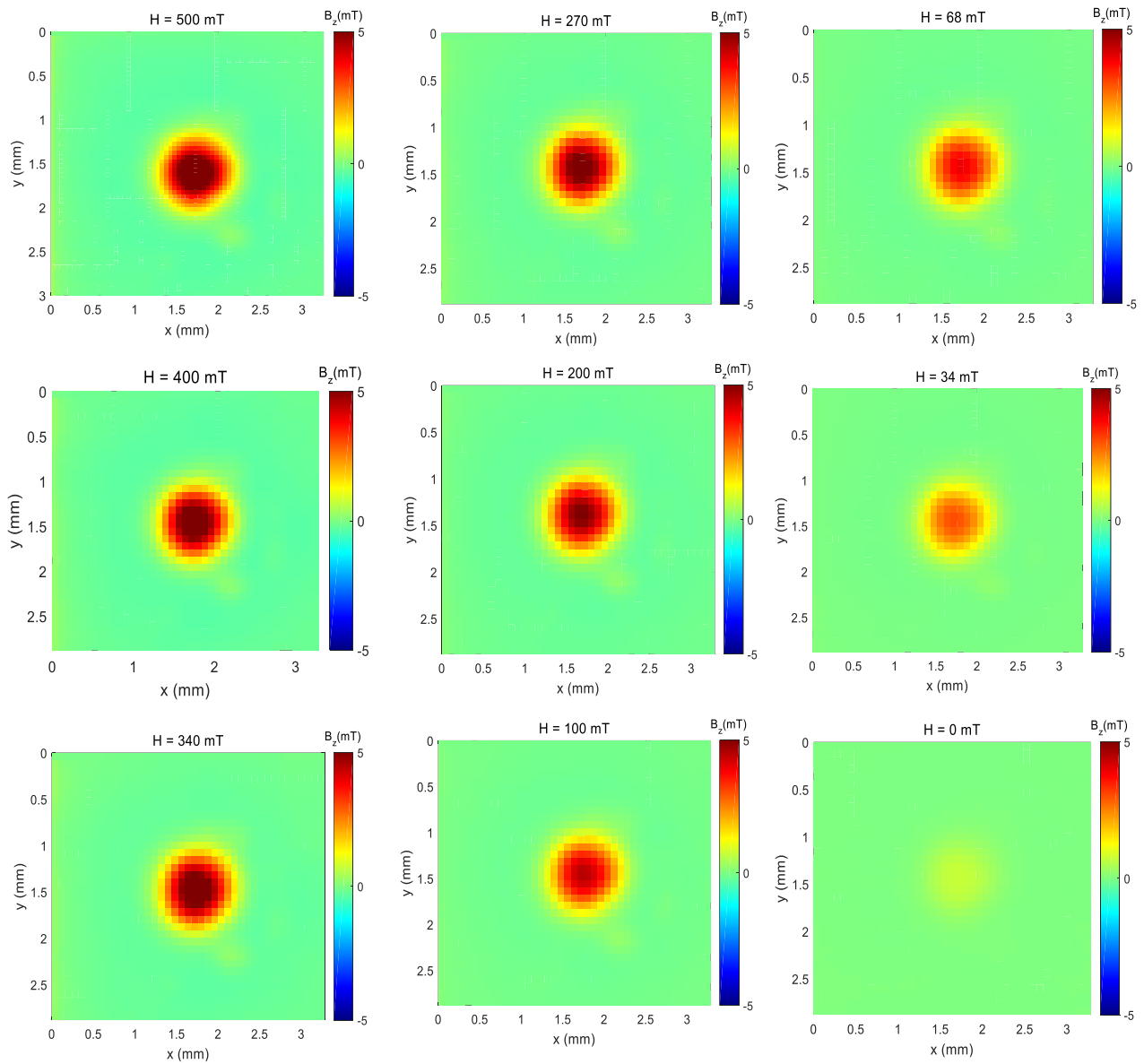


Figura 4.20: Mapas magnéticos da amostra NPs0 para campos magnéticos positivos aplicados variando de 0 mT a 500 mT.

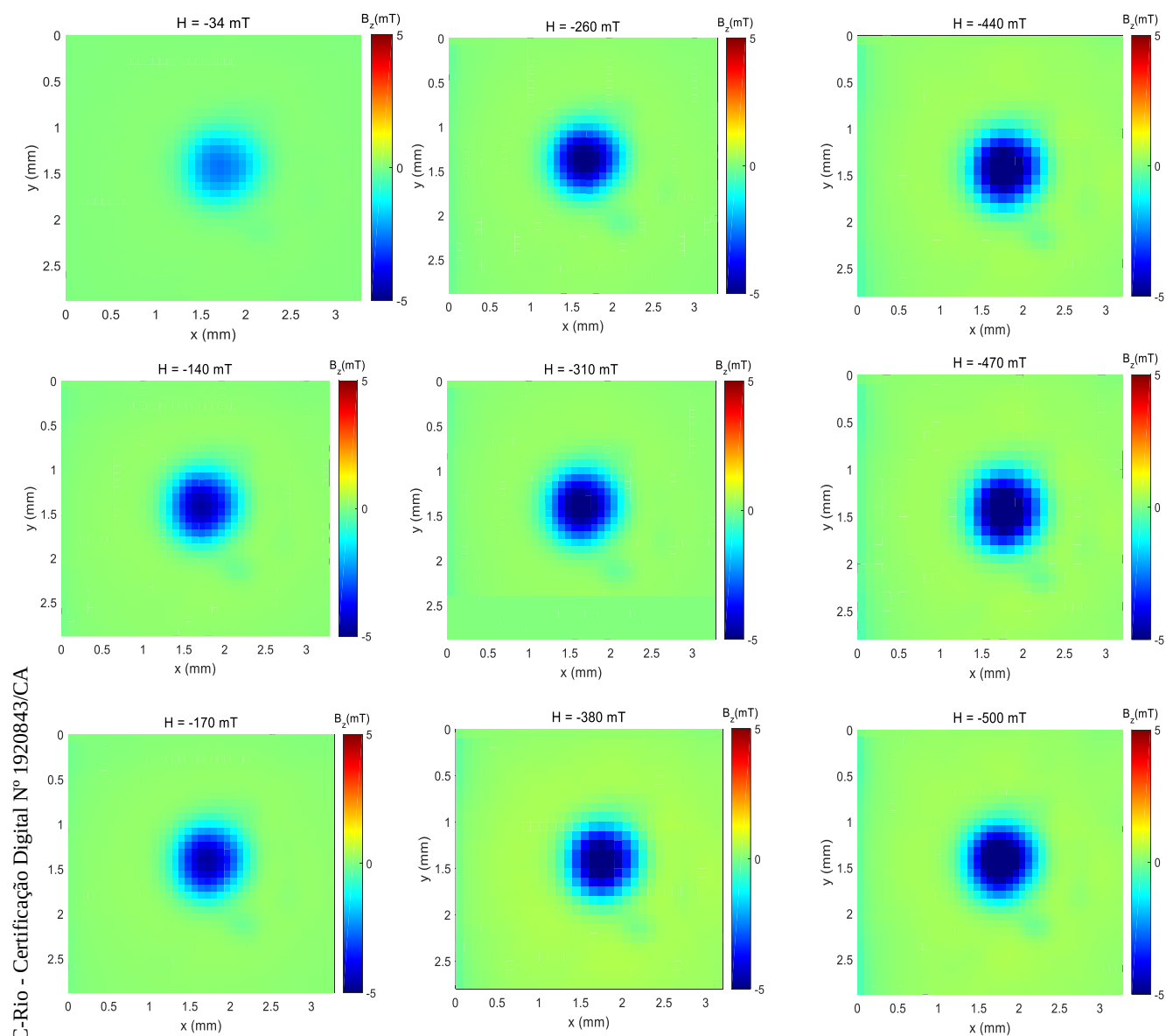


Figura 4.21: Mapas magnéticos da amostra NPs0 para campos magnéticos negativos aplicados variando de -34 mT a -500 mT.

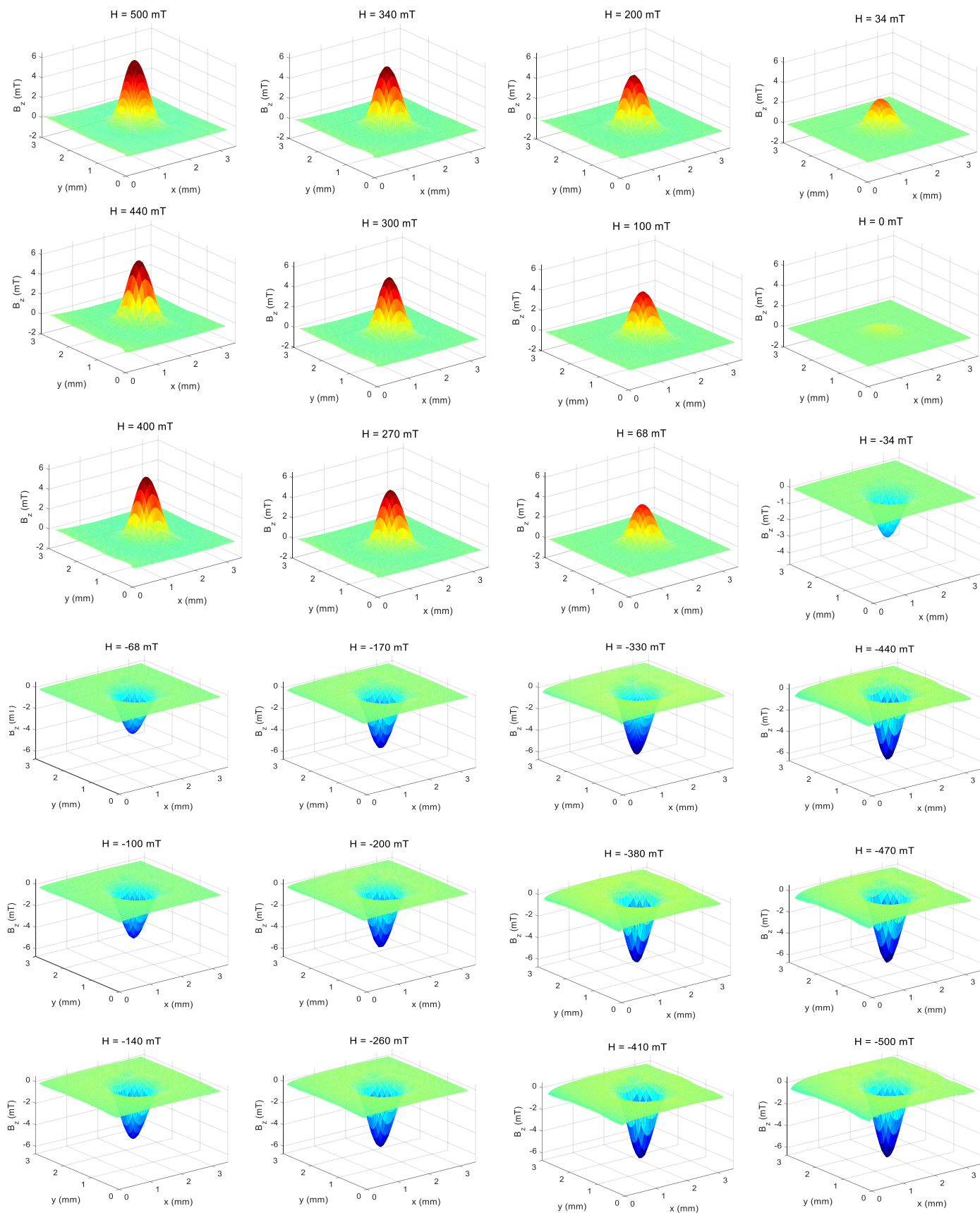


Figura 4.22: Mapas magnéticos da amostra NPs0 em 3D obtidos diretamente dos mapas no espaço XY, com campos variando de -500 mT a 500 mT (adaptado de Gutierrez *et al.*, 2021).

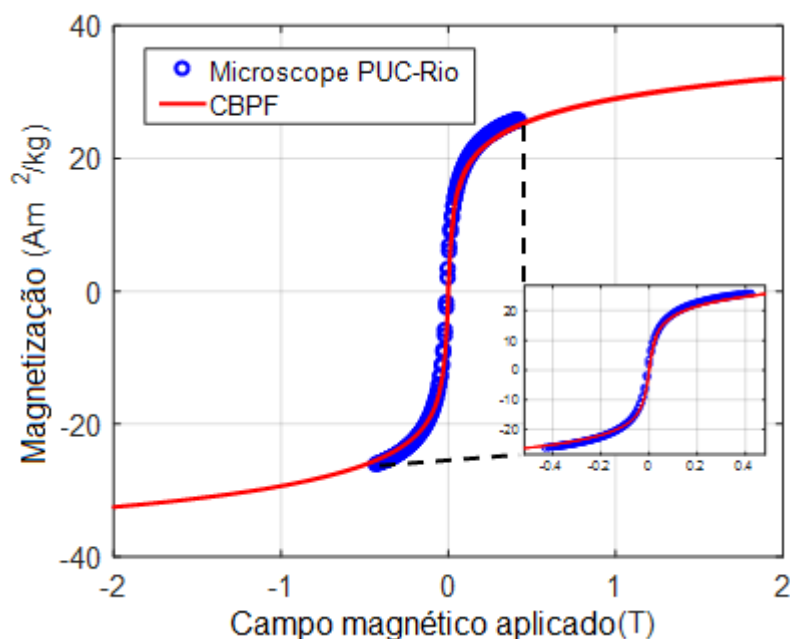


Figura 4.23: Gráfico que representa as medidas da amostra NPs0. A curva composta por círculos na cor azul trata-se da medida feita no microscópio magnético da PUC-Rio, já a curva contínua na cor vermelha a medida realizada no magnetômetro comercial do CBPF (adaptado de Gutierrez *et al.*, 2021).

Na Figura 4.23 é possível verificar que apesar da limitação do campo magnético aplicado na amostra NPs0 de 500 mT devido a limitação do MMV, podemos notar que se trata de uma curva de um material supermagnético, pois não há coercividade e remanência. Desta forma podemos fazer a estimativa do diâmetro médio das NPs0, utilizamos os seguintes valores para a estimativa da amostra NPs0 medidas feitas pelo microscópio, $\chi = 2.7$ usando a densidade da magnetita $\rho = 5,197 \times 10^3 \text{ Kg m}^{-3}$ (Dunlop, *et al.*, 1997), $M_s = 754 \text{ kA m}^{-1}$ obtemos um diâmetro de 4,0 nm. Na Tabela 4.5 é possível verificar os valores para a estimativa do diâmetro médio, bem como o desvio padrão σ .

Tabela 4.5: Estimativa do diâmetro médio das NPs (Gutierrez *et al.*, 2021 artigo publicado).

NPs0	Diâmetro (nm)	σ (nm)
MMV (PUC-Rio)	4,0	$\pm 2,9$
Magnetômetro VSM (CBPF)	6,0	$\pm 3,1$
MET	7,6	$\pm 4,2$

Este mesmo método foi repetido para as amostras NPs2 (Figura 4.24 e Figura 4.25) e NPs5 (Figura 4.26 e Figura 4.27) e os mesmos comportamentos de material

superparamagnético foram observados para as NPMs após o recobrimento com o surfactante PL F-127 (Figura 4.28).

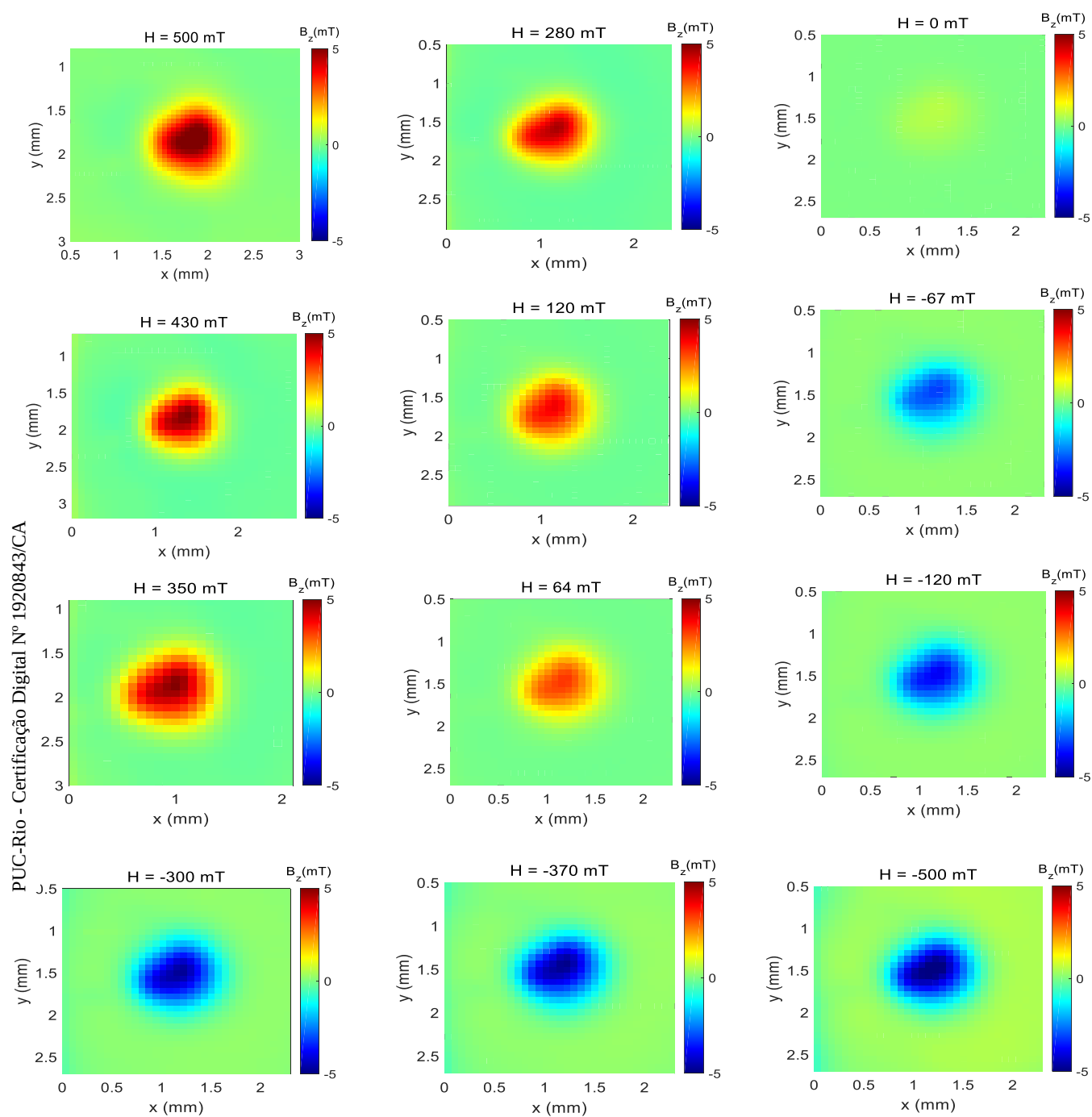


Figura 4.24: Mapas magnéticos da amostra NPs2 para campo magnéticos positivos e negativos aplicados variando de -500 mT a 500 mT.

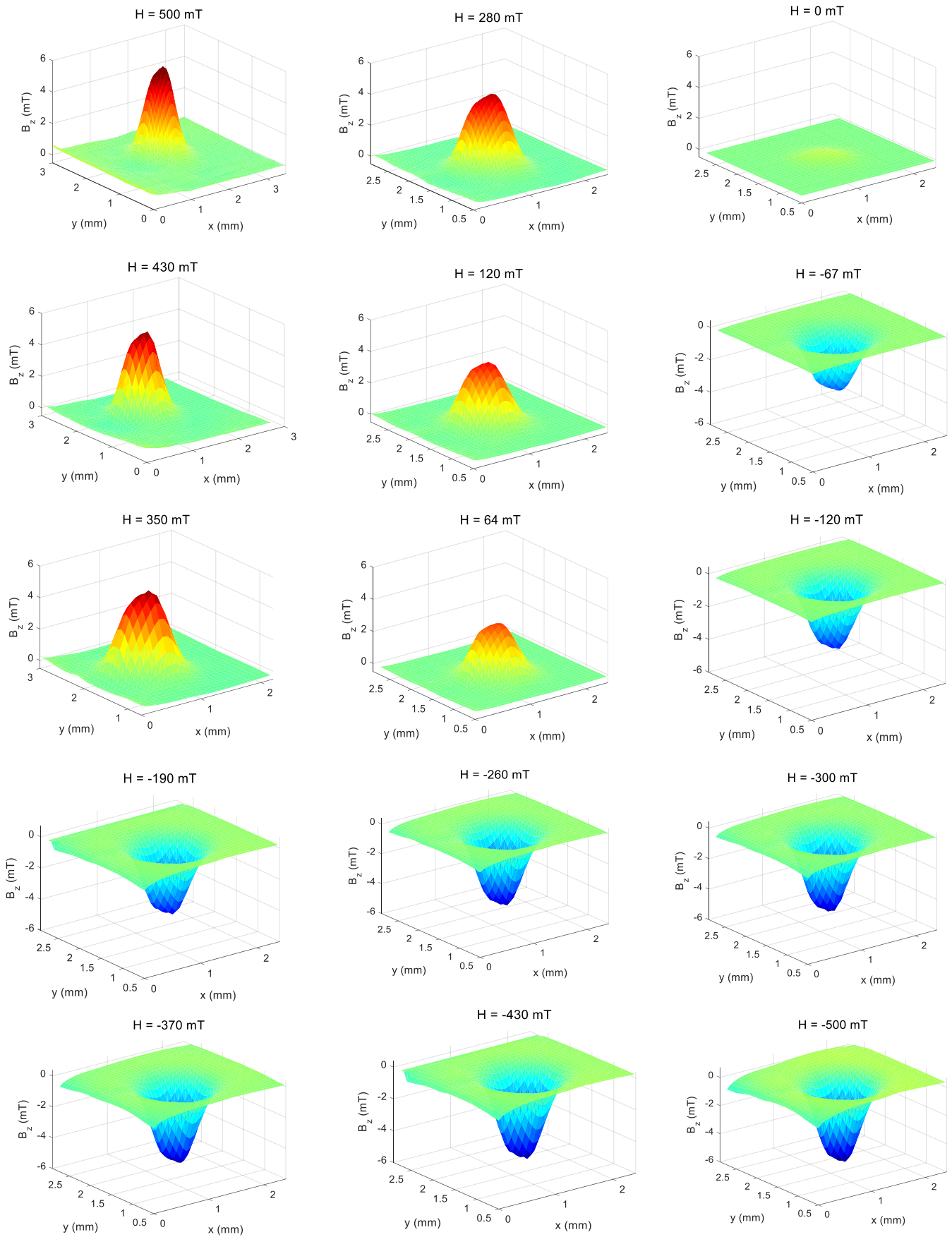


Figura 4.25: Mapas magnéticos da amostra NPs2 em 3D obtidos diretamente dos mapas no espaço XY, variando de -500 mT a 500 mT(adaptado de Gutierrez *et al.*, 2021).

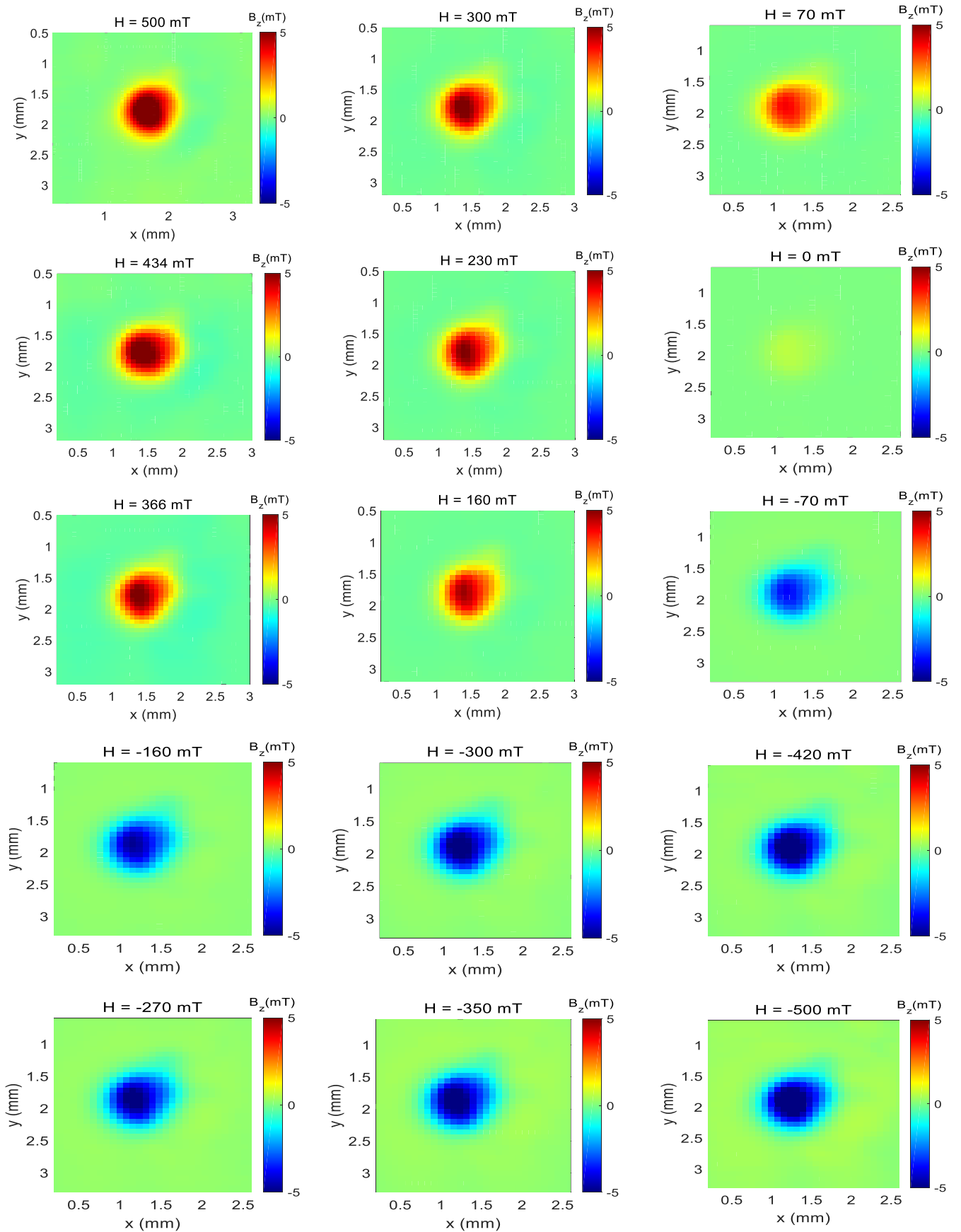


Figura 4.26: Mapas magnéticos da amostra NPs5 para campo magnéticos positivos e negativos aplicados variando de -500 mT a 500mT.

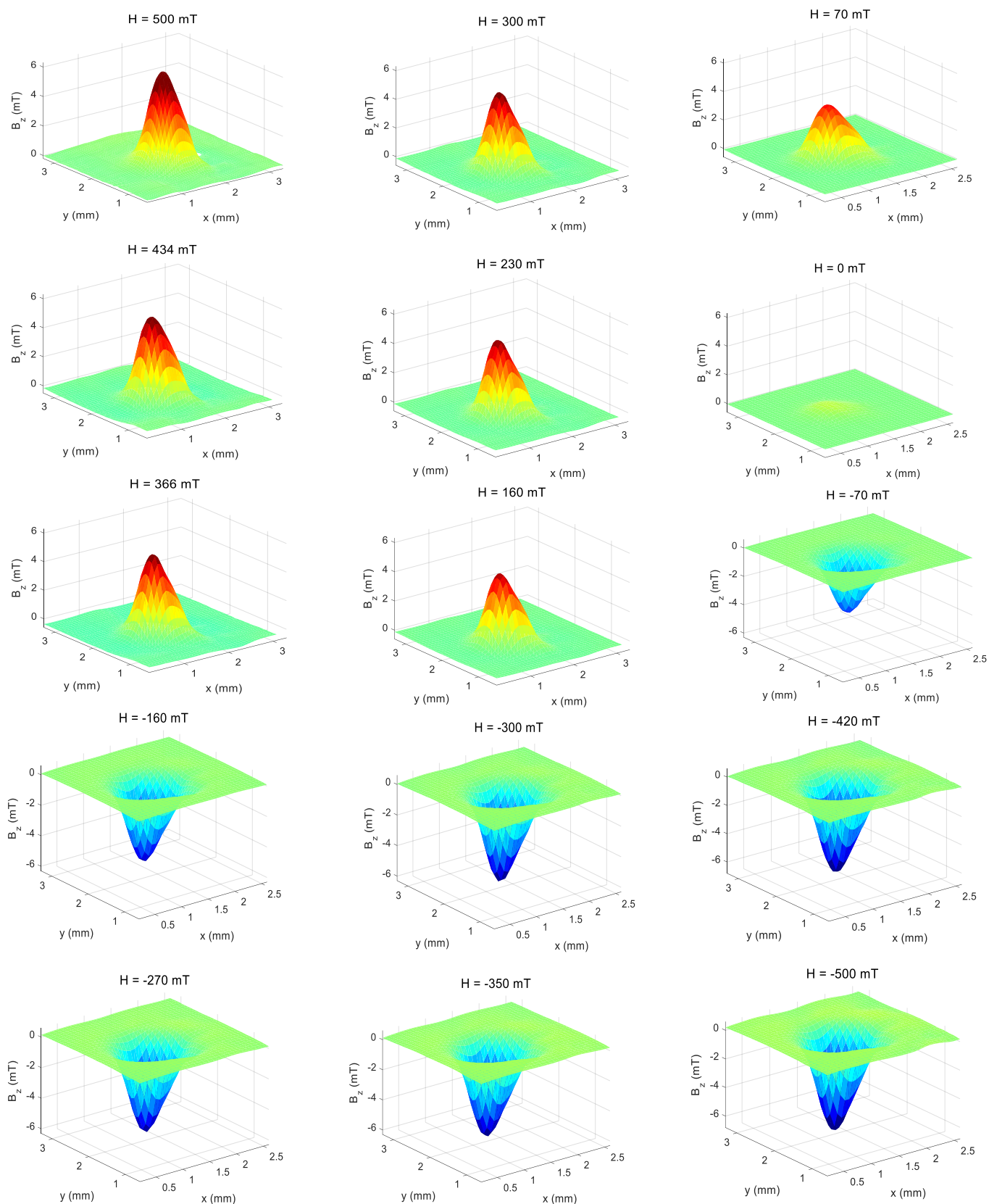


Figura 4.27: Mapas magnéticos da amostra NPs5 em 3D obtidos diretamente dos mapas no espaço bidimensional variando de -500 mT a 500 mT.

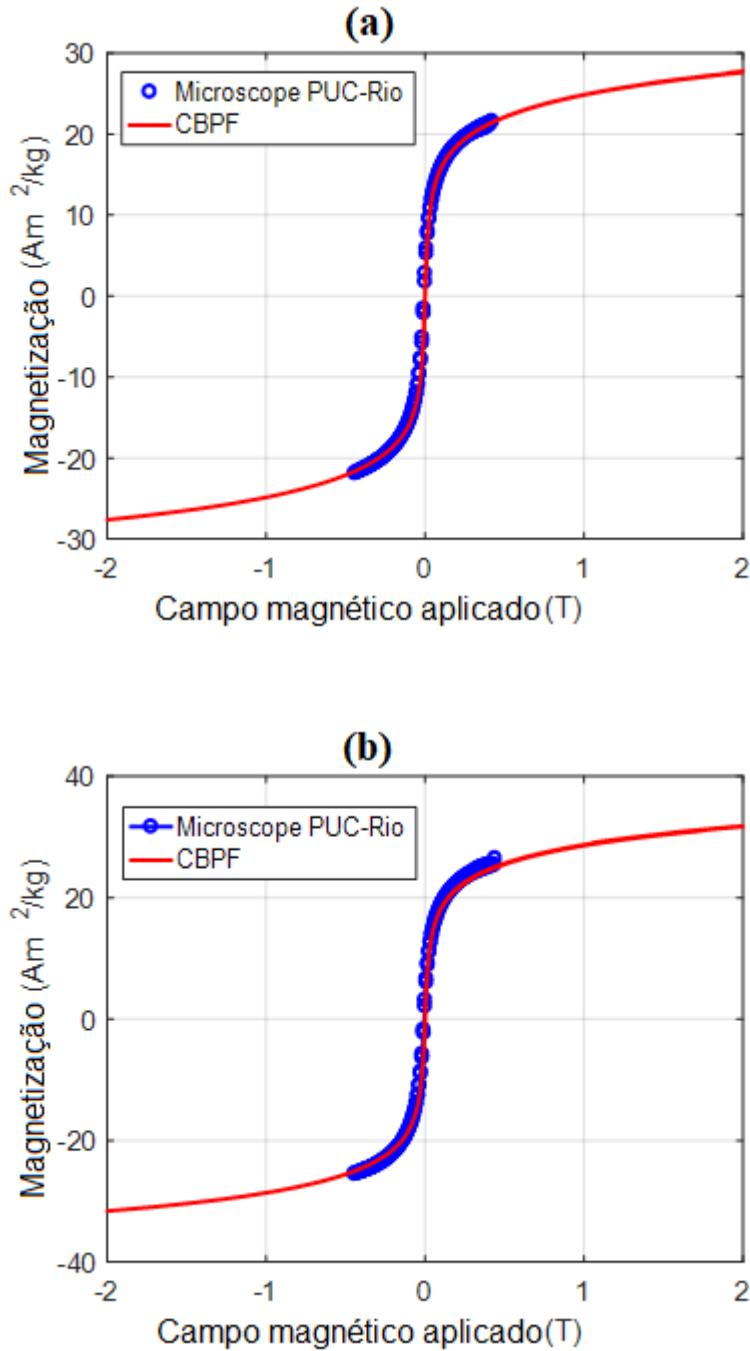


Figura 4.28: (a) Gráfico que representa as medidas da amostra NPs2. A curva composta por círculos na cor azul trata-se da medida feita no microscópio magnético da PUC-Rio, já a curva contínua na cor vermelha a medida realizada no magnetômetro comercial do CBPF. (b) Gráfico que representa as medidas da amostra NPs5. A curva composta por círculos na cor azul trata-se da medida feita no microscópio magnético da PUC-Rio, já a curva contínua na cor vermelha a medida realizada no magnetômetro comercial do CBPF (adaptado de Gutierrez *et al.*, 2021).

A Tabela 4.6 compara a magnetização de saturação do MMV a um campo magnético aplicado de 0,5 T em relação ao campo magnético de 1,0 T (medida realizada na PUC-Rio) e 2,0 T (medida realizada no CBPF). A curva de magnetização de NPs3 é maior que a curva NPs1, para as medidas feitas no MMV. Enquanto as curvas de magnetização do magnetômetro Hall (PUC-Rio) e VSM (CBPF), as curvas NPs1 é maior que NPs3. Já as curvas de magnetização de NPs0 é maior que a NPs4 para o MMV e magnetômetro Hall em relação ao VSM, onde a curva NPs0 é menor que NPs4.

Tabela 4.6: Dados das medidas das NPMs realizadas no MMV (PUC-Rio)

(Gutierrez *et al.*, 2021).

Amostras	NPs0	NPs1	NPs2	NPs3	NPs4	NPs5
Magnetização a 0,5 T (Am^2/kg) MMV	25.9	23.4	21.6	23.7	24.8	25.1
Magnetização a 1,0 T (Am^2/kg) Efeito Hall (PUC-Rio)	28.6	27.0	24.6	26.4	28.4	27.9
Magnetização a 2,0 T (Am^2/kg) VSM (CBPF)	32.1	30.2	27.8	29.5	32.2	31.8

5. Conclusão

Para o presente trabalho foi proposto o uso do método de coprecipitação para produção de nanopartículas superparamagnéticas e o uso de diferentes concentrações do surfactante PL F-127 para sua funcionalização. Após a produção das diferentes suspensões, foram avaliadas as características das nanopartículas, tais como: morfologia, cristalinidade, dimensão. Também foi analisada a relação do recobrimento com o comportamento magnético.

O método coprecipitação para produção se mostrou eficiente, pois foi possível gerar uma quantidade abundante de amostras com diferentes concentrações de PL F-127, que foram caracterizadas com o auxílio de diferentes técnicas, em colaboração com outros grupos de pesquisa.

O estudo da composição do material foi realizado através da Espectroscopia Raman e Difração de Elétrons. Com o Raman foram localizadas as bandas em 195, 293, 515 e 685 cm^{-1} e com a Difração de elétrons foi possível identificar os planos (111), (220), (311), (400), (422), (511) e (440), que corroboram com os planos observados nos difratogramas de difração de raio-X. De acordo com a literatura, para as duas técnicas, essas informações sugerem que as amostras são de magnetita. Complementando com os resultados da difração de elétrons, foi possível observar a presença de planos cristalinos nas imagens de MET na escala de 5 nm.

Através desses resultados, foi possível também confirmar a pureza e a cristalinidade do material nas regiões analisadas. Vale ressaltar que os espectros Raman foram produzidos 6 meses após a confecção das NPMs, o que demonstra que o método de produção é eficiente na obtenção da magnetita e o retarda o processo de oxidação, caso as amostras sejam conservadas em ambiente refrigerado com temperaturas próximas a 20 °C.

A análise da morfologia das partículas foi feita através do MET mostrando que partículas menores que 15 nm possuem formato esférico. Já as partículas maiores, é possível observar formato poligonal.

Para o estudo de distribuição de tamanho foi utilizado as imagens geradas pelo MET foram analisadas pelo software ImageJ, obtendo resultados que comprovam que o tamanho médio das amostras NPs0, NPs1, NPs2, NPs3, NPs4 e NPs5 foi de 7,65 nm, 4,93 nm, 6,33 nm, 8,99 nm, 5,57 nm e 6,83 nm, respectivamente.

Também foi realizado uma estimativa de tamanho e análise do comportamento magnético das amostras com ajuda das técnicas magnéticas. A partir da fórmula de Langevin e realizando uma aproximação de primeira ordem foi possível calcular o diâmetro médio das NPMs, que foi estimada em torno de 4,00 nm, 3,00 nm e 6,00 nm, para as técnicas MMV, Magnetômetro Hall e VMS respectivamente.

Os gráficos de magnetização produzidos no MMV e pelo magnetômetro Hall confirmam o comportamento superparamagnético das NPs, e estão de acordo com os gráficos do VSM. Em relação a magnetização de saturação obtidos no MMV a um campo aplicado de 0,5 T os valores foram de 25,9 T, 23,4 T, 21,6 T, 23,7 T, 24,8 T e 25,1 T. Para magnetização de saturação do magnetômetro Hall a um campo magnético aplicado de 1,0 T foram de 28,6 T, 27,0 T, 24,6 T, 26,4 T, 28,4 T e 27,9 T. E para o VSM a um campo magnético aplicado de 2,0 T os valores foram de 32,1 T, 30,2 T, 27,8 T, 29,5 T, 32,2 T, 31,8 T, para as amostras NPs0, NPs1, NPs2, NPs3, NPs4 e NPs5, respectivamente.

6. Referências bibliográficas

Abdullin, T. I.; Bondar, O. V.; Shtyrlin, Y. G.; Kahraman, M.; Culha, M. **Pluronic Block Copolymer-Mediated Interactions of Organic Compounds with Noble Metal Nanoparticles for SERS Analysis**. *Langmuir*. 26 (7) 5153-5159.2009.

Alves, A. M. R. **Desenvolvimento de nanopartículas magnéticas para tratamento de cancro: estudo da síntese e estabilização das soluções coloidais de Fe₃O₄**. Universidade Nova de Lisboa. 2012.

Ando, R. A., **Espectroscopia vibracional, Raman ressonante e eletrônica de nitroderivados em sistemas conjugados**. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo. 2005.

Araujo, J. F. D. F. **Construção de um magnetômetro Hall para caracterização de partículas magnéticas utilizadas em ensaios imunológicos**. Dissertação de mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 2009.

Araujo, J. F. D. F. **Construção de um magnetômetro Hall a baixas temperaturas para caracterização de nanopartículas magnéticas**. Tese de doutorado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2013.

Araujo, J. F. D. F.; Bruno, A. C.; Louro, S. R. W. **Versatile magnetometer assembly for characterizing magnetic properties of nanoparticles**. *Ver. Sci. Instrum.* 86. 105103. 2015.

Araujo, J. F. D. F.; Costa, M. C.; Louro, S. R. W., Bruno, A. C. **A portable Hall magnetometer probe for characterization of magnetic iron oxide nanoparticles**. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. Elsevier. 426. 159-162. 2017.

Araujo, J. F. D. F.; Reis, A. L. A.; Oliveira Jr., C. V.; Santos, A. F.; Luz-Lima, C.; Yokoyama, E.; Mendonza, L. A. F.; Pereira, J. M. B.; Bruno, A. C. **Characterizing Complex Mineral Structure in Thin Sections of Geological Samples with a Scanning Hall Effect Microscope**. *Sensors*. 19. 1636. 2019.

Araujo, J. F. D. F.; Vieira, D. R. P.; Osorio, F.; Pöttker, W. E.; La Porta, F. A.; Presa, P.; Perez, G.; Bruno, A. C.; **Versatile Hall magnetometer with variable sensitivity assembly for**

characterization of the magnetic properties of nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Elsevier. 489. 165431. 2019.

Araujo, J. F. D. F.; Tahir; Arsalani, S.; Freire Jr., F. L.; Mariotto, G.; Cremona, M.; Mendonza, L. A. F., Luz-Lima, C.; Zaman, Q.; Del Rosso, T.; Baffa, O.; Bruno, A. C; **Novel scanning magnetic microscopy method for the characterization of magnetic nanoparticles.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Elsevier. 499. 163300. 2020.

Arsalani, S.; Guidelli, E. J.; Araujo, J. F. D. F.; Bruno, A. C.; Baffa, O. **Green Synthesis and Surface Modification of Iron Oxide Nanoparticles with Enhanced Magnetization Using Natural Rubber Latex.** ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2018.

Bartholomew, P. R., Dyar, M. D., Brady, J. B. **The role of intensity and instrument sensitivity in Raman mineral identification.** Journal of Raman Spectroscopy. 2015.

Bersani, D.; Lottici, P. P.; Montenero, A. **Micro-Raman investigation of iron oxide films and powders produced by sol-gel syntheses.** Journal of Raman Spectroscopy, 30(5), 355–360. 1999.

Chen, D. -X.; Sanchez, A.; Taboada, E.; Roig, A.; Sun, N.; Gu, H. -C.; **Size determination of superparamagnetic nanoparticle from magnetization curve.** J. Appl. Phys. 105. 083924. 2009.

Chernyshova, I. V.; Hochella Jr., M. F.; Madden, A. S. **Size-dependent structural transformations of hematite nanoparticles. 1. Phase transition.** Physical Chemistry Chemical Physics, 9(14), 1736. 2007.

Cullity B. D.; Graham. C. D. **Introduction to Magnetic Materials**, IEEE Press, 2ª Edição. Editora John Wiley & Sons. p. 391. 2009.

Cushing, B. L., V. L. Kolesnichenko, and C. J. O'Connor. **Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles.** Chemical Reviews 104(9): 3893–3946. 2004.

Daltin, D. **Introdução e primeiros conceitos. Tenssoativos: química, propriedades e aplicações.** São Paulo: Blucher, Cap. 1, p. 1-44. 2011

Del Rosso, T.; Louro, S. R. W.; Deepak, F. L.; Romani, E. C.; Zaman, Q.; Tahir; Pandoli, O.; Cremona, M.; Freire Júnior, De Buele, P.; F. L.; De St. Pierre, T.; Aucelio, R. Q.; Mariotto, G.; Gemini-Piperni, S.; Ribeiro, A. R.; Landi, S. M.; Magalhães, A. **Biocompatible Au@Carbynoid/Pluronic-F127 Nanocomposites Synthesized by Pulsed Ablation Assisted CO₂ Recycling.** Applied Surface Science. 441. 347-355. 2018.

Faria, D. L. A.; Venâncio Silva, S.; de Oliveira, M. T. **Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides.** Journal of Raman Spectroscopy, 28(11), 873–878. 1997.

Felipe, L. O.; Dias, S. C. **Surfactantes sintéticos e biossurfactantes: vantagens e desvantagens.** Química e Sociedade, vol. 39. Nº 3. 228-236. 2017

Fischer, I.; Hsu, C. C.; Gärtner, M.; Müller, C.; Overton, T. W.; Thomas, O. R.; Franzreb, M. **Continuous protein purification using functionalized magnetic nanoparticles in aqueous micellar two-phase systems.** Journal of Chromatography A. 1305. 7-16. 2013.

Gilchrist, R. K., Medal, R., Shorey, W. D., Hanselman, R. C., Parrot, J. C., Taylor, C. B. **Ann Surg.** 106(4): 596 (1957).

Gutierrez, F. V. **Produção e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas Recobertas por Polímeros Responsivos.** Monografia. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 2019.

Gutierrez, F. V.; De Falco, A.; Yokoyama, E.; Mendoza, L. A. F.; Luz-Lima, C.; Perez, G.; Loreto, R. P.; Pottker, W. E.; La Porta, F. A.; Solorzano, G.; Arsalani, S.; Baffa, O.; Araujo, J. F. D. F. **Magnetic characterization by scanning microscopy of functionalized magnetite nanoparticles.** 2021.

Huang, Y. F.; Wang, Y. F.; Yan, X. P. **Amine functionalized magnetic nanoparticles for rapid capture and removal of bacterial pathogens.** Environ. Sci. Technol. 44(20). 7908-7913. 2010.

Jacinto, G. V. M.; Brolo, A. G.; Corio, P.; Suarez, P. A. Z.; Rubim, J. C. **Structural Investigation of MFe₂O₄ (M = Fe, Co) Magnetic Fluids.** The Journal of Physical Chemistry C, 113(18), 7684–7691. 2009.

Jubb, A. M.; Allen, H. C. **Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition.** ACS Applied Materials & Interfaces, 2(10), 2804–2812. 2010.

Knobel, M. **Partículas finas: Superparamagnetismo e Magnetoresistência Gigante.** Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 22, nº 3. 2000.

Laurent, R. N.; Forge, S.; Port, D.; Rocha, M.; Robic, A.; Elst, C.; Muller L., M. **Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications.** Chem Rev. 18. 2064-2110. 2008.

Mansour, H.; Letifi, H., Bargougui, R.; De Almeida-Didry, S.; Negulescu, B.; Autret-Lambert, C.; Ammar, S. **Structural, optical, magnetic and electrical properties of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized by two methods: polyol and precipitation.** Applied Physics A, 123(12). 2017.

Moysés, H. N. **Curso de Física Básica 3 – Eletromagnetismo.** Editora Edgar Blucher Ltda. 2º Ed. 2015

Pessoa, R. C. **Obtenção da zircônia estabilizada em matriz de sílica amorfa.** Universidade do Rio Grande do Norte. 2005.

Rahme, K.; Oberdisse, J.; Schweins, R.; Gaillard, C. Marty, J. D.; Mingotaud, C.; Gauffre, F. **Pluronic-Stabilized Gold Nanoparticles: Investigation of the Structure of Polymer-Particle Hybrid.** Chem. PhysChem. 9. 2230-2236. 2008.

Dunlop, D. J.; Özdemir, Ö. **Rock Magnetism: Fundamentals and Frontiers.** Cambridge University Press, p. 51. 1997

Sala, O., **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho.** 2º edição. Editora Unesp. São Paulo. 2008.

Scapim, L. C. M.; Borges, S. B.; Paula, J. N.; Ferreira, L. P., Almeida, P. R. **Synthesis and characterization of nanomagnetite by chemical coprecipitation method.** The Journal of Engineering and Exact Sciences. Vol 03. N 08. 1182-1191. 2017.

Schärtl, W. **Light Scattering from Polymer solutions and Nanoparticle Dispersions.** Berlin. Springer Berlin Heidelberg. 2007.

Shebanova, O.N.; Lazor, P. **Raman study of magnetite (Fe₃O₄): laser-induced thermal effects and oxidation.** Journal of Raman Spectroscopy. 34(11). 845-852. 2003.

Show, B.; Mukherjee, N.; Mondal, A. **α -Fe₂O₃ nanospheres: facile synthesis and highly efficient photo-degradation of organic dyes and surface activation by nano-Pt for enhanced methanol sensing.** RSC Advances, 6(79), 75347–75358. 2016.

Silva, E. E. G.; Campos, F. A. S.; Rojas, M. F. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Fe₃O₄ Estabilizadas pelo Sistema Polivinilpirrolidona / Polietilenoglicol em Proporções Mássicas Variáveis.** 3293-3294. 2006.

Solovieva A. B.; Melik-Nubarov N. S.; Zhiyentayev T. M.; Tolstih P. I., Kuleshov, I.; Aksenova N. A.; Litmanovich E. A.; Glagolev N. N., Timofeeva V. A.; Ivanov A. V. **Development of Novel Formulations for Photodynamic Therapy on the Basis of Amphiphilic Polymers and Porphyrin Photosensitizers. Pluronic Influence on Photocatalytic Activity of Porphyrins.** Laser Physics. 19. 817-824. 2009.

Storm, F. K. **Hyperthermia in Cancer therapy.** Boston: G. K. Hall Medical Publisher. 1983.

Vayssières L.; Chanéac C.; Tronc E.; Jolivet J. P. **Size Tailoring of Magnetite Particles Formed by Aqueous Precipitation: An Example of Thermodynamic Stability of Nanometric Oxide Particles,** Journal of Colloid and Interface Science. 205. 205-212. 1998.

Vivero-Estoco, J. L.; Huang, Y. T. **Inorganic-Organic Hybrid Nanomaterials for Therapeutic and Diagnostic Imaging Applications.** Int. J. Mol. Sci. 12. 3888-3927. 2011.

William, C. B.; Carter, D. B. **Transmission Electron Microscopy.** Springer International Puclishung, Cham. 2016.

Xu, Y. Y.; Zhao, D.; Zhang, X. J.; Jin, W. T.; Kashkarov, P.; Zhang, H. **Synthesis and characterization of single-crystalline α -Fe₂O₃ nanoleaves.** Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures, 41(5), 806–811. 2009.

Zhou, J.; Ralston, R.; Sedev, D. A.; Beattie, J. **Functionalized Gold Nanoparticles: Synthesis, Structure and Colloid Stability.** Colloid Interface Sci. 331. 251. 2009.

7. Apêndice

Funcionamento e processos para realização de medidas no microscópio magnético de varredura

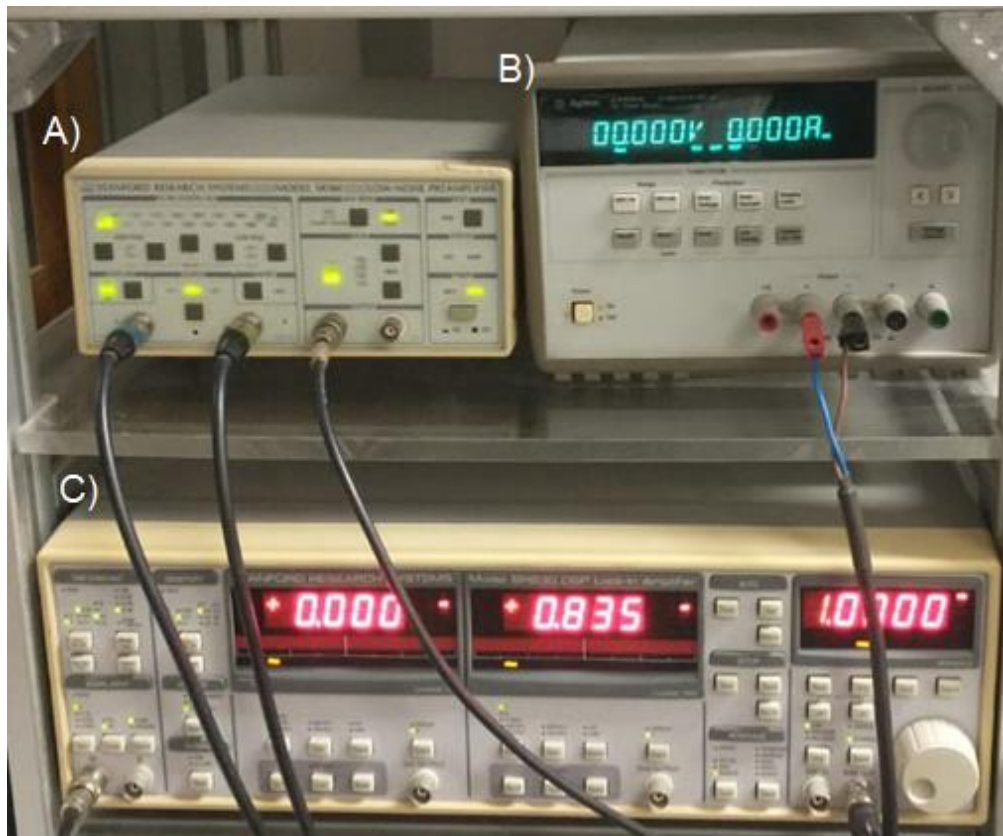


Figura 7.1: A) Filtro, B) fonte de tensão de 5 V e C) Lock-in.

Ligar a fonte de alimentação e fornece energia aos seguintes equipamentos:

- Fonte de tensão de 5 V que alimenta o sensor melex e o sistema gradiometro;
- Fonte de corrente que alimenta o eletroímã;
- Lock-in;
- Motor de passos Zaber no espaço XY;
- Computador;

Obs: Antes de ligar o computador verificar se a fonte de tensão está zerada, caso NÃO esteja, o processo se dá pelo programa controle instalado no computador.

Obs 2: É necessário esperar 1 hora para que os equipamentos estejam estabilizados e após esse tempo iniciar o processo de medida.

Após ligados todos equipamentos é ligado o computador, para que esse os reconheça. Os equipamentos são ligados ao computador via GPIB ou via serial R232. Ao final de 1 hora é feita a remoção do polo superior do eletroímã e aciona o reset no programa, que zera o motor de passo. No filtro é selecionado o sensor A, em seguida com Lock-in se zera a fase e aperta offset. Após esses passos, com filtro seleciona o sensor A-B e aguarda 30 minutos. Finalizado o tempo de espera, é anexado ao motor de passos o porta amostra de acrílico, já com a amostra inserida a cavidade cilíndrica de 400 x 400 μm .

Com a amostra inserida precisamos determinar uma posição inicial e uma posição final de leitura, a qual é feita manualmente com a ajuda do motor de passos. Essas posições são determinadas com a ajuda do programa onde é mostrado constantemente a posição no espaço bidimensional do motor de passos. Após selecionadas as posições, retorna-se o motor de passos para zero. No canal X do Lock-in e na posição zero, seleciona a sensibilidade a ser trabalhada e joga o offset para zero. Depois é determinado o passo que o Zaber XY vai andar durante o processo de medição. No programa informamos o tipo de amostra e o tipo de campo trabalhado.