
**Síntese e caracterização estrutural de sistemas
de óxidos metálicos: Fe_3O_4 e $Fe_3O_4@Ag$**

Melissa Naomi Takemori Barbosa



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA

GRUPO DE PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E ESTRUTURAIS DOS SÓLIDOS - GPMES

Uberlândia
2023

Melissa Naomi Takemori Barbosa

**Síntese e caracterização estrutural de sistemas
de óxidos metálicos: Fe_3O_4 e $Fe_3O_4@Ag$**

Monografia apresentada ao curso de graduação em Física de Materiais da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Física de Materiais.

Orientador: Raimundo Lora Serrano

Uberlândia

2023

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

B238
2024
Barbosa, Melissa Naomi Takemori, 2000-
Síntese e caracterização estrutural de sistemas de
óxidos metálicos: Fe₃O₄ e Fe₃O₄@Ag [recurso eletrônico]
/ Melissa Naomi Takemori Barbosa. - 2024.

Orientador: Raimundo Lora Serrano.
Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Uberlândia, Graduação em Física
de Materiais.

Modo de acesso: Internet.
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Física. I. Serrano, Raimundo Lora, 1972-, (Orient.).
II. Universidade Federal de Uberlândia. Graduação em
Física de Materiais. III. Título.

CDU: 53

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074

Agradecimentos

Gostaria de aqui agradecer a todos aqueles que fizeram parte da minha vida até agora. Minha família: minha mãe, Sandra e meu pai, Jurandy por todo apoio e esforço que fizeram para que eu pudesse caminhar até aqui. À minha irmã, Mayara, que foi e é algo muito além de irmã, obrigada pela companhia e pelas coisas lindas que me ensinou durante todos esses anos.

À minha segunda família, todos aqueles que encontrei pela minha jornada e que me amaram independente do sangue, em especial à Clara, Eduardo, Alessandra, Jessiane e Bianca, que me puxaram para cima e não me fizeram desistir.

Ao meu orientador, Dr. Raimundo Lora Serrano, por toda sua paciência e ensinamentos. Aos meus colegas de laboratório: Jeann e Ananery pelos momentos de discussão e suporte. Aos professores e funcionários do Instituto de Física, principalmente para aqueles que participaram de projetos de extensões comigo, obrigada por fazerem parte de ideias tão bonitas. Ao Grupo de Propriedades Magnéticas e Estruturais dos Sólidos, ao Grupo de Espectroscopia de Materiais e aos órgãos de fomentos: CNPQ, CAPES e FAPEMIG, por toda infraestrutura concebida durante o trabalho.

Agradeço também a Rede de Laboratórios Multiusuário (RELAM/PROPP) da Universidade Federal de Uberlândia por fornecer os equipamentos e suporte técnico para a realização dos experimentos desse trabalho.

Por fim, gostaria de agradecer a uma banda que me disse em uma música que o sol nasceria de novo e tentaríamos novamente. Estou aqui, viva e tentando!

Resumo

As nanopartículas (NPs) magnéticas revestidas têm se mostrado um grande potencial para aplicações em áreas industriais e biomédicas, principalmente como *drug delivery* e agentes de contraste em imagens médicas. Neste trabalho foram sintetizadas nanopartículas de óxido de ferro (magnetita), Fe_3O_4 , pelo método de coprecipitação, avaliando parâmetros de síntese para otimizá-los e favorecer a reprodutibilidade do método, para depois funcionalizar as NPs através da dopagem com prata. O objetivo principal foi estudar qualitativamente detalhes estruturais, morfológicos e propriedades físicas através da variação do tamanho das NPs. Para caracterizá-las, coletamos dados de difração de raios-X (DRX), imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e varredura (MEV) - incluindo análise química por dispersão de energia -, espectroscopia Raman e absorção UV-Vis. Foi possível confirmar a estrutura cúbica de face centrada com grupo espacial $Fd\bar{3}m$, estimar o tamanho das partículas, e sugerir qualitativamente a presença de defeitos médios (*microstrains*). Em particular, as imagens de TEM, embora com muito baixa resolução, permitiram visualizar a morfologia esférica, o tamanho médio e a distribuição das partículas. Para testar as concentrações tanto nas amostras revestidas como não revestidas (com prata), analisamos o mapa espectral de concentrações por dispersão de energia (EDS) no microscópio MEV; a absorção UV-Vis permitiu estimar qualitativamente propriedades ópticas em função do tamanho médio. Este trabalho permite direcionar para análises mais complexas da microestrutura, como a caracterização de defeitos.

Palavras-chave: Nanopartículas magnéticas. Óxido de ferro. Revestimento com prata. Caracterização estrutural. Absorção óptica.

Abstract

Coated magnetic nanoparticles (NPs) have shown great potential for applications in industrial and biomedical areas, mainly as drug delivery and contrast agents in medical images. In this work, iron oxide nanoparticles (magnetite), Fe_3O_4 , were synthesized using the coprecipitation method, evaluating the synthesis parameters to optimize them and favor the method reproducibility, and then functionalize the NPs through doping with silver. The main objective was to qualitatively study structural, morphological details and physical properties by varying the size of NPs. To characterize them, we collected data from X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and scanning (SEM) images - including chemical analysis by energy dispersion -, Raman spectroscopy and UV-Vis absorption. It was possible to confirm the face-centered cubic structure with space group $Fd\bar{3}m$, estimate the particle size, and qualitatively suggest the presence of medium defects (*microstrains*). In particular, TEM images, although with very low resolution, allowed us to visualize the spherical morphology, average size and distribution of the particles. To test the concentrations in both doped and undoped samples (with silver), we analyzed the spectral map of concentrations by energy dispersion (EDS) under the SEM microscope; UV-Vis Absorption allowed qualitatively estimating optical properties as a function of average size. This work allows us to move on to more complex microstructure analyses, such as the characterization of defects.

Keywords: Magnetic nanoparticles. Iron oxide. Silver core-shell. Structural characterization. Optical absorption.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Esquema do método de <i>drug delivery</i> em vasos sanguíneos. Adaptado de (ESTELRICH et al., 2015).	20
Figura 2 – a) Estrutura cúbica de espinélio inverso para magnetita, Fe_3O_4 e b) os sítios octaédricos $16d$ em azul e tetraédricos $8a$ em roxo.	21
Figura 3 – Esquema da célula unitária (esquerda) e da rede cristalina (direita).	23
Figura 4 – Esquema da família de planos (100) com espaçamento d (esquerda) e dos índices de Miller (direita).	25
Figura 5 – Espectro de raios-X do Molibdênio. Adaptada de (CULLITY, 2014).	27
Figura 6 – Transições das camadas. Retirada de Wikipédia.	27
Figura 7 – Esquema do experimento de fenda simples. Retirada de (SOUZA, 2017).	28
Figura 8 – Representação do a) experimento de fenda simples em planos cristalinos e do b) espalhamento nos átomos do cristal. Adaptada de (PECHARSKY, 2009)	29
Figura 9 – Representação da esfera de Ewald e formação dos anéis de Debye. Adaptada de (PECHARSKY, 2009)	30
Figura 10 – Relação dos anéis de Debye com a posição dos picos de difração. Retirada de (PECHARSKY, 2009)	31
Figura 11 – a) Lei de Bragg para um cristal de tamanho τ , composto por m planos cristalinos e b) representação do alargamento do pico em relação ao desvio do ângulo $2\delta\theta$ e a intensidade. Adaptada de (HAMMOND, 2015).	32
Figura 12 – A relação dos espaçamentos entre os planos cristalinos em uma amostra a) cristalina, b) com deformação homogênea e c) com deformação não-homogênea e os picos de difração.	34
Figura 13 – Análise de Williamson-Hall para uma amostra de cobre onde a) não possui defeitos e b) possui uma densidade de deslocamentos $= 17 \times 10^{14}m^{-2}$. Imagem retirada de (GUBICZA, 2014).	35
Figura 14 – Representação esquemática do microscópio eletrônico de transmissão com seus principais elementos. Retirada do Youtube	35
Figura 15 – Esquema dos componentes do microscópio eletrônico de varredura. Retirada (MOREIRA et al., 2023)	36
Figura 16 – Representação da coleta dos elétrons secundários e retroespalhados. Retirada (SERGIPE, 2012)	37
Figura 17 – Os três tipos de espalhamentos: Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes.	38
Figura 18 – a) Os modos de vibração de uma molécula de água, b) tabela de caracteres e c) a banda relacionada com as vibrações ou combinações.	38

Figura 19 – Mecanismo de reação de coprecipitação em solução aquosa para formação de óxidos e hidróxidos. Adaptada de (SHEN, 1989).	40
Figura 20 – a) Amostra final da magnetita em pó e b) sua resposta a um ímã. . . .	42
Figura 21 – Fluxograma do procedimento de síntese para nanopartículas de magnetita.	42
Figura 22 – Esquema de síntese da magnetita utilizando sistema isolado com gás de argônio para o a) 1º método, b) 2º método e c) 3º método.	45
Figura 23 – Aparato experimental para a síntese utilizando a atmosfera de argônio.	45
Figura 24 – a) Equipamento Shimadzu XRD-6000 e b) esquema da geometria Bragg-Brentano com as principais componentes: tubo de raios X, fendas, porta amostra e detector.	46
Figura 25 – Equipamento Hitachi (HT7700) (Imagem retirada da página da RELAM).	47
Figura 26 – Equipamento Tescan, modelo VEGA 3 LMU (Imagem retirada da página da RELAM).	48
Figura 27 – Espectrômetro Raman Confocal utilizado. (Imagem retirada da página da RELAM).	48
Figura 28 – Difratoogramas das amostras C09, C10 e C11, em ordem decrescente, de cima para baixo, a quantidade de água Milli-Q usada na solução alcalina. As setas vermelhas sinalizam os picos 56.7° e 62.5° da magnetita. A curva vermelha inferior representa o padrão calculado extraído da base de dados cristalográfica ICSD e é colocado para fins de comparação.	50
Figura 29 – Difratoogramas das amostras C09, C10 e C11, em ordem decrescente, de cima para baixo, a quantidade de água Milli-Q usada na solução alcalina. Para fins de comparação com os dados experimentais, as curvas vermelha e preta inferiores representam o padrão calculado, extraído da base de dados cristalográfica ICSD, das composições Fe ₃ O ₄ (magnetita) e α-FeOOH (goetita), respectivamente.	51
Figura 30 – Difratoogramas das amostras 0.046g/mL, 0.06g/mL e 0.096g/mL. A curva vermelha inferior representa o padrão calculado extraído da base de dados cristalográfica ICSD e é colocado para fins de comparação.	53
Figura 31 – Gráficos do método Williamson-Hall para os valores de FWHM em função do módulo do vetor de difração para as amostras 0.046g/mL, 0.064g/mL e 0.096g/mL.	54
Figura 32 – Difratoogramas das amostras M01, M02 e M03 comparadas com a magnetita teórica em vermelho.	55
Figura 33 – Porta amostra do equipamento de difração de raios-X utilizando graxa de silicone (esquerdo) para fixação e sem graxa prensado (direita).	55

Figura 34 – Gráficos do método Williamson-Hall para os valores de FWHM em função do módulo do vetor de difração para as amostras M01, M02 e M03.	56
Figura 35 – Difractogramas das amostras 0.046g/mL@Ag, 0.064g/mL@Ag e 0.096g/mL@Ag comparado com a fase teórica da magnetita (vermelho) e de prata (violeta).	57
Figura 36 – Difractogramas das amostras 0.064g/mL@Ag, 0.064g/mL@Ag2 e 0.064g/mL@Ag3 comparado com a fase teórica da magnetita (vermelho) e de prata (violeta).	58
Figura 37 – Gráficos do método Williamson-Hall para os valores de FWHM em função do módulo do vetor de difração para as amostras dopadas com prata.	59
Figura 38 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e o histograma de tamanhos das amostras a) C12 b) C13 c) C14 e d) C15.	60
Figura 39 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e o histograma de tamanhos das amostras a) 0.046g/mL, b) 0.064g/mL e c) 0.096g/mL.	60
Figura 40 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e o histograma de tamanhos das amostras a) M01 b) M02 e c) M03.	61
Figura 41 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e o histograma de tamanhos das amostras a) 0.046g/mL@Ag, b) 0.064g/mL@Ag e c) 0.096g/mL@Ag.	62
Figura 42 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e o histograma de tamanhos das amostras a) 0.064g/mL@Ag2 e b) 0.064g/mL@Ag3.	63
Figura 43 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura das amostras 0.064g/mL, 0.046g/mL@Ag, 0.064g/mL@Ag, 0.096g/mL@Ag e seus respectivos mapas espectrais contendo a concentração de cada elemento.	64
Figura 44 – a) Imagem da microscopia eletrônica de varredura da amostra 0.064g/mL@Ag2, b) seu mapa espectral dos elementos e o mapeamento dos elementos c) ferro, d) oxigênio e e) prata.	65
Figura 45 – a) Imagem da microscopia eletrônica de varredura da amostra 0.064g/mL@Ag3, b) seu mapa espectral dos elementos e o mapeamento dos elementos c) ferro, d) oxigênio e e) prata.	66
Figura 46 – Espectros Raman da amostra 0.064g/mL variando a potência do laser de 1% até 25% em um ponto fixo da amostra.	67
Figura 47 – Espectros Raman das amostras a) 0.046g/mL, 0.064g/mL e 0.096g/mL; b) 0.046g/mL@Ag, 0.064g/mL@Ag, 0.064g/mL@Ag2, 0.064g/mL@Ag3 e 0.096g/mL@Ag; c) M01, M02 e M03.	68

Figura 48 – a) Espectros Uv-Vis contendo o coeficiente de absorção <i>versus</i> o comprimento de onda e b) a relação do $\lambda_{m\acute{a}ximo}$ pelo tamanho obtido por Scherrer.	69
Figura 49 – Extrapolação da reta da curva obtida para obter o valor do <i>band gap</i> para as amostras a)0.046g/mL, b)0.064g/mL, c) 0.096g/mL, d) 0.046g/mL@Ag, e) 0.064g/mL@Ag, f) 0.096g/mL, g) 0.064g/mL@Ag2 e h) 0.064g/mL@Ag3.	70
Figura 50 – Gráfico da relação entre tamanho das nanopartículas sintetizadas pelo valor obtido do <i>band gap</i>	71
Figura 51 – Representação esquemática do aumento do <i>band gap</i> com a diminuição da nanopartícula. Retirada de (RABOUW; DONEGA, 2016)	71

Lista de tabelas

Tabela 1 – Tabela com os 7 sistemas cristalinos e as 14 redes de Bravais.	24
Tabela 2 – Parâmetros do padrão de difração em função dos parâmetros de estrutura cristalina, propriedades e parâmetros instrumentais.	32
Tabela 3 – : Relação dos reagentes utilizados durante o processo de síntese das nanopartículas.	41
Tabela 4 – Relação da coloração e pH em cada etapa de adição de NaOH.	43
Tabela 5 – Relação da quantidade de NaOH e concentração da solução entre parenteses, pH e coloração nas amostras C12, C13, C14 e C15.	43
Tabela 6 – Relação da quantidade de NaOH e concentração da solução entre parenteses das amostras C13, C14 e C15.	44
Tabela 7 – Tamanhos dos cristalitos obtidos pela equação de Scherrer e a relação de concentração de solução de NaOH para as amostras C13 a C15.	51
Tabela 8 – Tamanhos dos cristalitos obtidos pela equação de Scherrer e a relação de concentração de solução de NaOH para as amostras C16 a C18.	52
Tabela 9 – Tabela Williamson-Hall para 0.046g/mL, 0.064g/mL e 0.096g/mL, calculado para o par harmônico 220-440.	53
Tabela 10 – Tamanhos dos cristalitos obtidos pela equação de Scherrer para as amostras M01 a M03.	55
Tabela 11 – Tabela Williamson-Hall para M01, M02 e M03, calculado para o par harmônico 220-440.	56
Tabela 12 – Tamanhos dos cristalitos obtidos pela equação de Scherrer e a relação de concentração de solução de NaOH e de nitrato de prata.	58
Tabela 13 – Tabela Williamson-Hall para as amostras dopadas com prata, calculado para o par harmônico 220-440, exceto a amostra C17@Ag3, que é calculado pelo par harmônico 111-222.	59
Tabela 14 – Análise da composição elementar dos wt% de ferro, oxigênio, carbono e prata para 0.064g/mL, 0.096g/mL@Ag, 0.064g/mL@Ag, 0.046g/mL@Ag.	63

Tabela 15 – Análise da composição elementar dos wt% de ferro, oxigênio, carbono e prata para 0.064g/mL@Ag2 e 0.064g/mL@Ag3. 65

Lista de siglas

EDS Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia

FWHM Full Width at Half Maximum

ICSD Inorganic Crystal Structure Database

MET Microscopia eletrônica de transmissão

MEV Microscopia eletrônica de varredura

NPM Nanopartículas magnéticas

RMN Ressonância magnética nuclear

Sumário

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Objetivos e Organização do TCC	22
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.1	Difração de raios-X em cristais	23
2.1.1	Estrutura cristalina	23
2.1.2	Os raios-X	26
2.1.3	Difração de raios-X	28
2.1.4	Padrão de difração de pó	30
2.2	Métodos de caracterização	32
2.2.1	Análise dos perfis de difração	32
2.2.2	Microscopia eletrônica de transmissão	34
2.2.3	Microscopia eletrônica de varredura	36
2.2.4	Espectroscopia Raman	37
2.2.5	Absorção da luz UV-Vis	38
2.3	Métodos de síntese	39
2.3.1	Método de coprecipitação	39
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	41
3.1	Síntese das nanopartículas	41
3.1.1	Óxido de ferro	41
3.1.2	Nanopartículas de Fe ₃ O ₄ revestidas com prata	44
3.2	Medidas das caracterizações	45
3.2.1	Difração de raios-X	45
3.2.2	Microscopia eletrônica de Transmissão	46
3.2.3	Microscopia eletrônica de Varredura	47
3.2.4	Espectroscopia Raman	47
3.2.5	Espectroscopia de UV/Vível	48

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1	Difração de raios-X	49
4.1.1	Variação da concentração da solução alcalina - Amostras C09, C10, C11, C12, C13, C14 e C15	49
4.1.2	Reprodução das amostras C13, C14 e C15 - Amostras 0.046g/mL, 0.06g/mL e 0.096g/mL	51
4.1.3	Síntese incluindo o gás de argônio - M01, M02 e M03	54
4.1.4	Nanopartículas de Fe ₃ O ₄ revestidas com prata	56
4.2	Microscopia eletrônica de transmissão	58
4.2.1	Variação da concentração da solução alcalina - Amostras C12, C13, C14 e C15	58
4.2.2	Reprodução das amostras C13, C14 e C15 - Amostras 0.046g/mL, 0.064g/mL e 0.096g/mL	59
4.2.3	Síntese incluindo o gás de argônio - M01, M02 e M03	61
4.2.4	Óxido de ferro revestidas com prata	61
4.3	Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de ener- gia dispersiva de raios-X	62
4.3.1	Óxido de ferro revestidas com prata	62
4.4	Espectroscopia Raman	65
4.5	Espectroscopia de UV/visível	67
5	CONCLUSÃO	73
5.1	Perspectivas futuras	74
	REFERÊNCIAS	75

Introdução

A nanociência envolve sistemas e estruturas atômicas em escalas nanométricas (na ordem entre 0,1 nm e 100 nm) e tem sido bastante desenvolvida nos últimos anos tanto nas áreas comerciais quanto de estudos fundamentais. No ponto de vista da nanoestrutura desses materiais, existem parâmetros controláveis tais como morfologia, tamanho dos cristalitos, distribuição de tamanhos, defeitos estruturais, que podem determinar o comportamento das propriedades físicas, como respostas magnéticas, propriedades ópticas, e sua morfologia como tamanho e variação na área superficial do material. Isso é devido pelo fato de que na nanoescala os efeitos predominantes envolvem forças eletrostática, de van der Waals e mecânica quântica (DURAN; MORAIS, 2012) que fazem outros fenômenos, diferentes da macroescala, surgirem. Devido ao avanço ostensível desses estudos no conhecimento sobre as propriedades físicas e químicas dessas estruturas, suas aplicações se tornam interdisciplinares. Áreas como a medicina e a biologia vêm sendo muito beneficiadas, devido à possibilidade de se explorarem novos horizontes atômicos e moleculares, como por exemplo, no caso de membranas celulares (10-100 μm), proteínas (5-50 nm) e genes (10-100nm). As nanopartículas de óxidos metálicos têm sido promissoras nessas áreas atuando como antibactericidas, na administração de fármacos, na imagiologia celular, biossensorização e outros (DURAN; MORAIS, 2012; MISHRA et al., 2017).

Sistemas de Nanopartículas magnéticas (NPM) geralmente são compostos por estruturas cristalinas de óxido de ferro, onde podemos incluir por exemplo a magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$). Tais sistemas são utilizados em grande escala nessas áreas devido ao fato que possuem parâmetros controláveis, como o tamanho e morfologia, que determinam suas propriedades magnéticas e biológicas (baixa toxicidade e pH neutro), podendo serem movimentadas através de campos magnéticos externos (BÁRCENA; SRA; GAO, 2009; PANKHURST et al., 2003). O método de preparação ou síntese é um fator essencial para determinar essas características, assim como os defeitos e impurezas na estrutura cristalina obtida. Ainda, as NPM são de grande interesse para tratamentos e diagnósticos (e.g. magnetohipertermia, *drug delivery* e diagnóstico por Ressonância magnética nuclear (RMN)) uma vez que podem ser dispostas dentro (*in vivo*) e/ou fora (*in*

vitro) do corpo com a aplicação de um campo magnético externo.

A hipertermia tem sido promissora no tratamento de câncer por trazer menos efeitos negativos do que tratamentos convencionais. A técnica consiste em aumentar a temperatura em uma região do corpo entre 45°-47°C para que ocorra lise de células malignas. Na magnetohipertermia esse aquecimento é feito de modo que as NPM sejam submetidas a um campo magnético de frequência alternada que tem a capacidade de minimizar efeitos nas células vizinhas pelo fato de poderem ser alocadas (apenas) na região do tumor e no final serem retiradas da mesma forma (CHASTELLAIN et al., 2004). Geralmente, para as aplicações *in vivo* é necessário que as nanopartículas sejam pequenas o suficiente para passarem por sistemas capilares, uma área de superfície efetiva maior para a fixação de outros ligantes, alta estabilidade, além de (claro) serem não tóxicas e não imunogênicas para o corpo humano. Para a aplicação da magnetohipertermia, é desejável também contar com nanopartículas que absorvam mais energia de um campo magnético variável, como aquelas chamadas de *multidomínio* (TARTAJ et al., 2003; C.F. Chan; B. Kirpotin; A. Bunn, 1993).

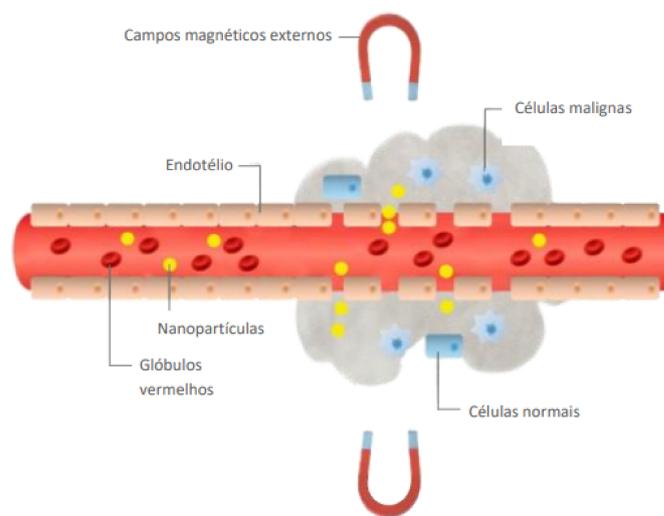


Figura 1 – Esquema do método de *drug delivery* em vasos sanguíneos. Adaptado de (ESTELRICH et al., 2015).

A Figura 1 esquematiza o carregamento de materiais biológicos como antibióticos, anticorpos e vitaminas (conhecido como *drug delivery*), e é um processo de liberação dessas drogas em um ponto específico dentro do corpo, como tumores e regiões infectadas por vírus e/ou bactérias a partir de campos magnéticos externos. Proposto por Freeman (Freeman; Arrott; Watson, 1960), o método consiste: i) no revestimento da NPM com polímeros ou metais como prata (Ag) ou ouro (Au), ii) na inserção das nanopartículas no organismo (por exemplo por método intravenoso ou intra-arterial), iii) na aplicação de fortes campos magnéticos externos (geralmente ímãs de terras-raras) e por fim

iv) a locomoção das partículas até a região desejada. Esse método depende tanto das propriedades do material e das partículas utilizado no revestimento, quanto das características fisiológicas do paciente e.g., peso corporal, fluxo sanguíneo ou pressão arterial (ESTELRICH et al., 2015; DOBSON, 2006).

A maioria dos óxidos de ferro possui sua estrutura cristalina básica formada por um octaedro, no qual cada átomo de ferro é cercado por seis íons de oxigênio (O) ou por O e hidroxila (OH). A magnetita é composta por íons de Fe^{+2} e Fe^{+3} , sua fórmula química pode ser escrita como $Y[XY]O_4$ onde $X = Fe^{+2}$ e $Y = Fe^{+3}$ e o colchete [] indica os sítios octaédricos (SCHWERTMANN; CORNELL, 2007). Ela é chamada de estrutura *espinélio* inversa ($Fd\bar{3}m$) com o átomos de oxigênio formando uma rede cúbica compacta de face centrada (fcc) e os átomos de ferro ocupando locais intersticiais específicos em relação a essa rede, octaédrico $16d$ e tetraédrico $8a$ (Figura 2) (LININGER et al., 2018).

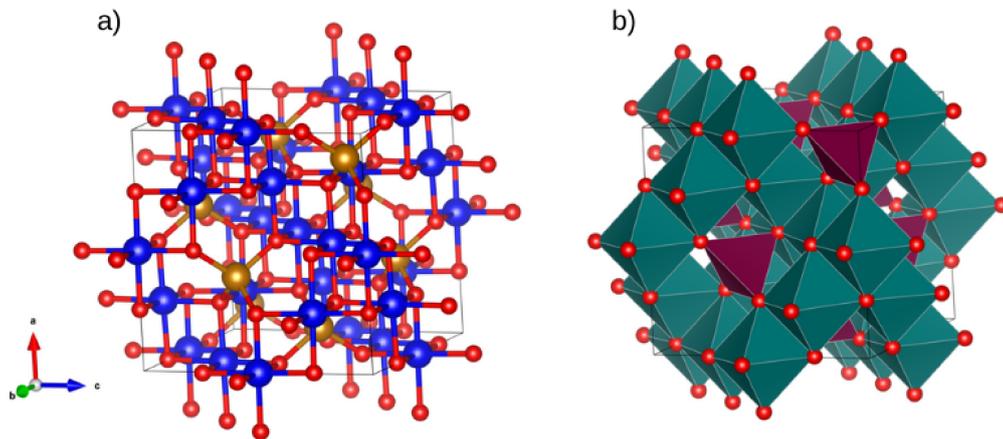


Figura 2 – a) Estrutura cúbica de espinélio inverso para magnetita, Fe_3O_4 e b) os sítios octaédricos $16d$ em azul e tetraédricos $8a$ em roxo.

A síntese de nanopartículas de magnetita pode ser realizada através de diversas técnicas que visam controlar o tamanho, a forma e as propriedades magnéticas das partículas (SOUZA, 2011). Uma abordagem comum é a síntese por método de co-precipitação, onde íons de ferro são combinados com um agente alcalino em solução aquosa, resultando na formação de nanopartículas. O tamanho e a morfologia das nanopartículas podem ser ajustados variando-se parâmetros como pH, temperatura, taxa de adição de reagentes e tempo de reação (SOUZA, 2011; ALEXIOU et al., 2000).

O estudo dessas nanopartículas tem se mostrado de grande relevância para diversas áreas de pesquisa, principalmente nas áreas biomédicas. Em resumo, esta seção apresentou uma breve revisão das aplicações e detalhes estruturais das nanopartículas de óxido de ferro. Contudo, entender a estrutura dessas nanopartículas é fundamental para explorar suas propriedades físicas e seu uso em diferentes aplicações.

1.1 Objetivos e Organização do TCC

O principal objetivo deste trabalho foi otimizar as condições de síntese e reprodução de nanopartículas de magnetita Fe_3O_4 e magnetita dopadas com prata $Fe_3O_4@Ag$ em nosso laboratório GPMES, visando alcançar resultados consistentes e reprodutíveis. Em seguida, buscamos caracterizar estruturalmente essas nanopartículas para explorar seu potencial em diversas aplicações.

Essa monografia está estruturada de seguinte forma: Inicialmente, a Fundamentação Teórica revisita conceitos relevantes sobre o contexto da matéria condensada e parte teórica das técnicas de caracterização. Em seguida, os Procedimentos Experimentais detalham os materiais, métodos de síntese e caracterização utilizadas, que são analisados em Resultados e Discussões. E, por fim, a Conclusão resume os principais resultados e perspectivas futuras.

Fundamentação Teórica

2.1 Difração de raios-X em cristais

2.1.1 Estrutura cristalina

A estrutura cristalina é caracterizada pela repetição periódica dos átomos, íons ou moléculas dentro de uma célula unitária, sendo esse o menor agrupamento de átomos que descreve toda a estrutura do cristal. Os sólidos que não possuem esse ordenamento são conhecidos como amorfos. Definimos os vetores primitivos, não coplanares, \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 e seus respectivos ângulos α , β e γ como parâmetros que descrevem uma célula unitária.

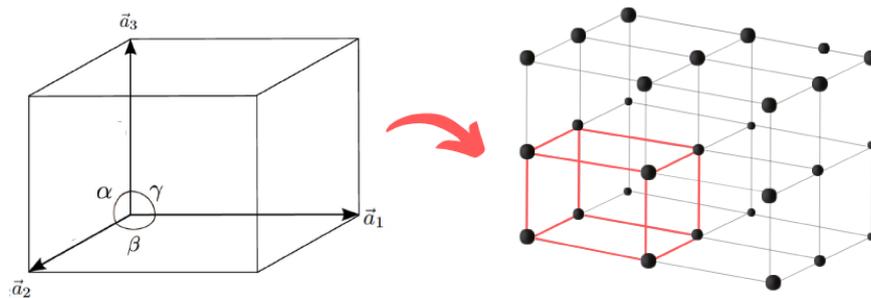


Figura 3 – Esquema da célula unitária (esquerda) e da rede cristalina (direita).

Uma rede cristalina pode ser entendida como um arranjo 3D composto por células unitárias dispostas periodicamente pelos seus eixos por operações de simetria pontuais (deixam pelo menos um ponto invariante, aquele contido no elemento de simetria) e translações (operações espaciais). Assim, qualquer ponto dessa rede R_n pode ser representada por de uma combinação linear (KITTEL, 2005), escrita matematicamente como:

$$\vec{R}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (1)$$

para n_i inteiros. Com essa condição e fazendo com que os pontos sempre tenham os mesmos vizinhos, de modo que se sobreponham exatamente sobre si mesmos ao serem transladados, temos o que chamamos de Redes de Bravais, que são o conjunto de sistemas possíveis que podem ser organizar para a formação de um cristal. Em 3D, existem 14 redes de Bravais no total, disponibilizadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Tabela com os 7 sistemas cristalinos e as 14 redes de Bravais.

Arestas	Ângulos	Sistema Cristalino	Redes de Bravais
$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Triclínico	Triclínica
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma; \beta \neq 90^\circ$	Monoclínico	Simples Base centrada
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ortorrômbico	Simples Face centrada Corpo centrado Base centrada
$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Tetragonal	Simples Corpo centrado
$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	Hexagonal	Hexagonal
$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Trigonal	Trigonal
$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cúbico	Simples Face centrada Corpo centrado

Na estrutura cristalina há também os chamados planos de rede, uma construção imaginária de planos que contém pelo menos 3 pontos da rede não-colineares, o conjunto de planos que interceptam pontos do mesmo eixo, paralelos e com espaçamento iguais entre si são denominados família de planos e possui a notação (hkl) conhecida como índices de Miller que representam a orientação do plano em relação aos eixos da rede. Cada índice (h, k, l) corresponde aos inversos das interseções do plano com os eixos cristalográficos, como ilustra a Figura 4 (CULLITY, 2014).

Além disso, compreender os índices de Miller e as famílias de planos é essencial para explorar o espaço recíproco de um cristal, pois se temos uma família de planos, essa será perpendicular a uma rede recíproca. O espaço recíproco é uma representação matemática descrita como uma Transformada de Fourier do espaço real. Então, dado os pontos da rede real \vec{R} , o seu correspondente \vec{G} no espaço recíproco se dá pela Equação 2 (SIMON, 2013):

$$e^{\vec{R} \cdot \vec{G}} = 1 \quad (2)$$

Da mesma maneira que temos os vetores primitivos \vec{a}_i do espaço real, os vetores primitivos do espaço recíproco \vec{b}_i são definidos como:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (3)$$

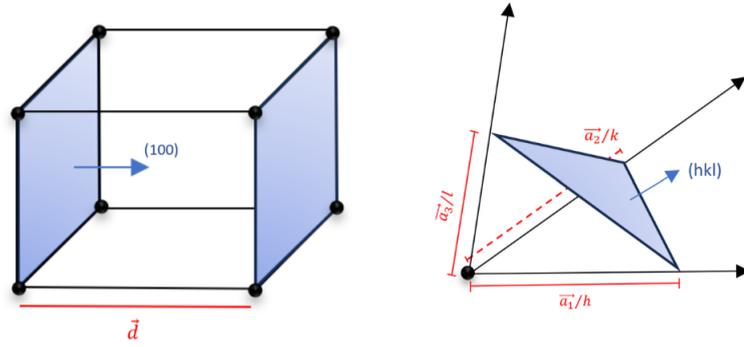


Figura 4 – Esquema da família de planos (100) com espaçamento d (esquerda) e dos índices de Miller (direita).

sendo δ_{ij} o delta de Kronecker, onde $\delta_{ij} = 1$, se $i = j$, e zero se $i \neq j$. Com isso, podemos construir os vetores que expandem a rede recíproca:

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= \frac{2\pi\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{V} \\ \vec{b}_2 &= \frac{2\pi\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{V} \\ \vec{b}_3 &= \frac{2\pi\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{V}\end{aligned}\quad (4)$$

onde o $V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$ é o volume da célula unitária. De forma similar com a Equação 1, a equação que descreve um vetor da rede recíproca \vec{G} é dada por:

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3, \quad (5)$$

onde a o tripleto h, k , e l são os índices de Miller, mencionados acima, que caracterizam os a família hkl de planos da rede real.

Também há uma relação da distância \vec{d}_{hkl} entre dois planos paralelos da rede direta ou real com o comprimento do vetor da rede recíproca \vec{G}_{hkl} . Para caracterizar planos da rede de Bravais, é possível usar vetores normais a eles, como é o caso do vetor distância interplanar \vec{d}_{hkl} . Assim, já que podemos escrever $\vec{d}_{hkl} = \frac{a_1}{h}\hat{n} = \frac{a_1}{h}\hat{G}_{hkl}$, sendo a_1 o módulo do vetor da rede real \vec{a}_1 , h o intercepto do plano (hkl) ao longo de \vec{a}_1 e \hat{n} o vetor unitário normal ao plano, paralelo com o vetor unitário recíproco, lançamos mão das relações 3 e 4 acima e reescrevemos o módulo de \vec{d}_{hkl} como o produto escalar (projeção) do vetor $\frac{a_1}{h}\hat{n}$ com (sobre) o vetor normal ao plano \hat{G}_{hkl} :

$$\|\vec{d}_{hkl}\| = \frac{\vec{a}_1}{h} \cdot \hat{g}_{hkl} = \frac{\vec{a}_1}{h} \cdot \frac{\vec{g}_{hkl}}{\|\vec{g}_{hkl}\|} = \frac{\vec{a}_1}{h} \cdot \left[\frac{h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3}{\|\vec{g}_{hkl}\|} \right] = \frac{2\pi}{\|\vec{g}_{hkl}\|}; \quad (6)$$

ou seja, a distância interplanar do espaço real do cristal é o inverso (recíproco) do módulo do vetor do espaço recíproco associado. De maneira que podemos estudar o cristal através de sua transformada de Fourier (no espaço recíproco dele), e obter os parâmetros cristalinos de volta aplicando uma transformada de Fourier inversa.

2.1.2 Os raios-X

Os raios-X são uma forma de radiação eletromagnética que possui comprimentos de onda entre 0,01 e 10 nanômetros, correspondendo a frequências de 3×10^{16} Hz a 3×10^{19} Hz e energias entre 100 eV até 100 keV. Eles foram descobertos pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen enquanto ele estudava a luminescência produzida pelos raios catódicos em um tubo de Crooks, uma ampola com um gás com baixa pressão e uma alta tensão, onde os elétrons saem do cátodo, colidem com as moléculas do gás, assim o ionizando e liberando luz. Notou que, quando dava energia cinética aos elétrons do tubo, eles emitem radiação que marcava o negativo em uma placa fotográfica. Ao colocar algo opaco à luz visível entre o tubo de raios catódicos e o papel fotográfico observou que a radiação tem um alto poder de penetração, obtendo então o primeiro raio-X da mão de sua esposa, que hoje é uma técnica muito conhecida e utilizada na medicina para produção e análises de imagens internas do corpo.

O Tubo de Coolidge é um dispositivo que produz raios-X e constitui de um tubo de vácuo e um cátodo onde um fluxo de elétrons de alta energia é criado e acelerado por uma grande diferença de potencial até atingirem um ânodo, geralmente feito de tungstênio. Ao acelerar esses elétrons, eles ganham energia cinética K em direção ao alvo metálico e ao chegar próximo, freiam abruptamente, perdendo parte da energia adquirida durante a aceleração. A equação 7 mostra a energia cinética antes do impacto, onde e é a carga do elétron, $1,60 \times 10^{-19}$ C, V é a diferença de potencial entre os eletrodos, m é a massa do elétron, $9,11 \times 10^{-31}$ kg e v é a velocidade antes do impacto.

$$K = eV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (7)$$

A desaceleração repentina da carga produz a emissão de radiação eletromagnética e a transferência de energia dos elétrons durante a colisão os átomos do elemento alvo. Uma vez em que os elétrons não perdem toda a energia adquirida em um único impacto, isto acaba resultando em uma faixa de frequência muito ampla ou em um amplo espectro de radiação com diferentes comprimentos de onda, e para que isso ocorra é necessário ter um potencial de milhares de volts para a produção de raios-X (CULLITY, 2014).

O espectro obtido é dividido em dois: o espectro contínuo e o espectro característico. A desaceleração brusca dos elétrons resulta na emissão de fótons de raios-X por distribuição contínua de energia, caracterizando o espectro contínuo. No momento em que os elétrons externos são removidos dos átomos do alvo e elétrons internos ocupam essas órbitas vazias,

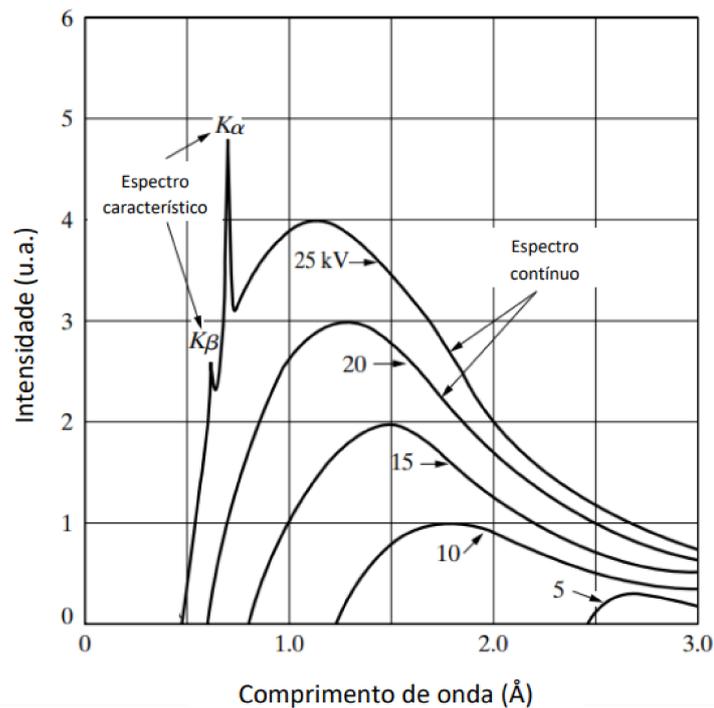


Figura 5 – Espectro de raios-X do Molibdênio. Adaptada de (CULLITY, 2014).

são emitidos os fótons de raios-X, o qual o comprimento de onda depende do tipo de transição eletrônica e do material do alvo. Na espectro do elemento Molibdênio (Figura 5) mostra as radiações K_{α} e K_{β} originadas das transições das camadas L para K e M para K, respectivamente, como mostra a Figura 6 (PECHARSKY, 2009; CULLITY, 2014).

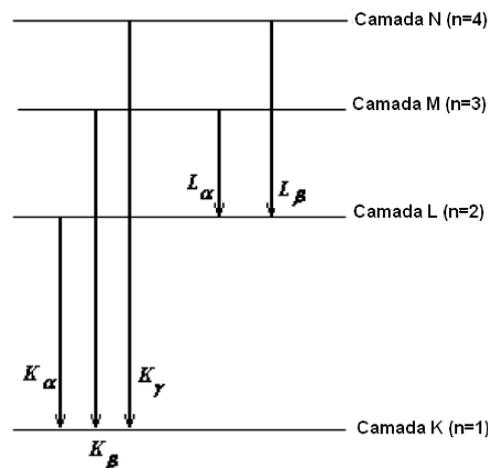


Figura 6 – Transições das camadas. Retirada de Wikipédia.

Assim como toda onda eletromagnética, os raios-X são afetados por efeitos de interferência, polarização, refração, reflexão, entre outros. Entre esses, a difração de raios-X tem sido muito utilizada para a investigação da estrutura da matéria por possuir o com-

primento de onda na mesma ordem das dimensões atômicas dos sólidos, sendo possível produzir padrões de difrações que permitem a determinação da estrutura.

2.1.3 Difração de raios-X

O fenômeno de difração origina da natureza ondulatória da luz e é observado quando as ondas encontram obstáculos ou passam por aberturas estreitas, resultando na sobreposição de ondas. Considere um feixe monocromático passando por uma fenda simples, quando a luz chega a um detector podemos observar um padrão de difração, composto por franjas claras e escuras. Essas franjas são produzidas devido à interferência construtiva e destrutiva, como mostra a Figura 7. Em amostras cristalinas, os planos atômicos atuam como fendas. Assim, conseguimos estabelecer a condição para que a difração construtiva ocorra: quando a diferença de caminho óptico entre os feixes difratados por dois planos cristalinos hkl paralelos em um cristal, $2d \sin \theta$, for igual a um número inteiro múltiplo do comprimento de onda incidente, $n\lambda$ (Figura 8). De forma matemática, obtemos a Equação 8, conhecida como Lei de Bragg (KITTEL, 2005). Observamos que para que a condição seja satisfeita, $\lambda \leq 2d$, por isso, para sistemas atômicos que possuem ordem nanométricas são necessários utilizar feixes de raios-X, nêutrons ou elétrons.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (8)$$

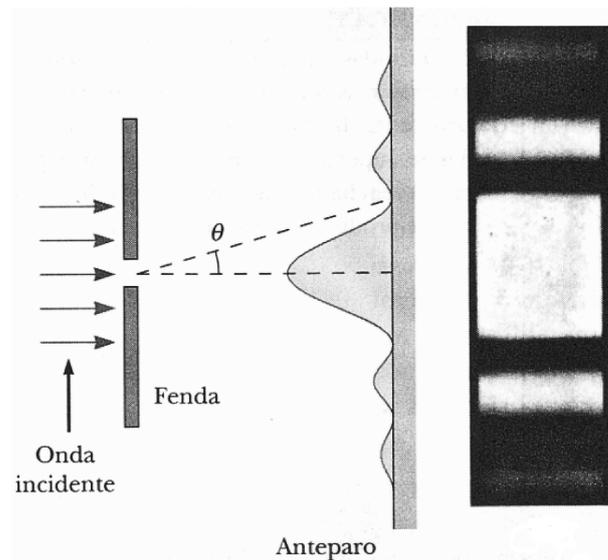


Figura 7 – Esquema do experimento de fenda simples. Retirada de (SOUZA, 2017).

A intensidade difratada é resultado de interferências de várias ondas esféricas quando interagem e são espalhadas pelos átomos do cristal. Porém, para um pequeno cristal paralelepípedo com arestas $N_1\vec{a}_1$, $N_2\vec{a}_2$, $N_3\vec{a}_3$, a intensidade deve incluir todos os átomos

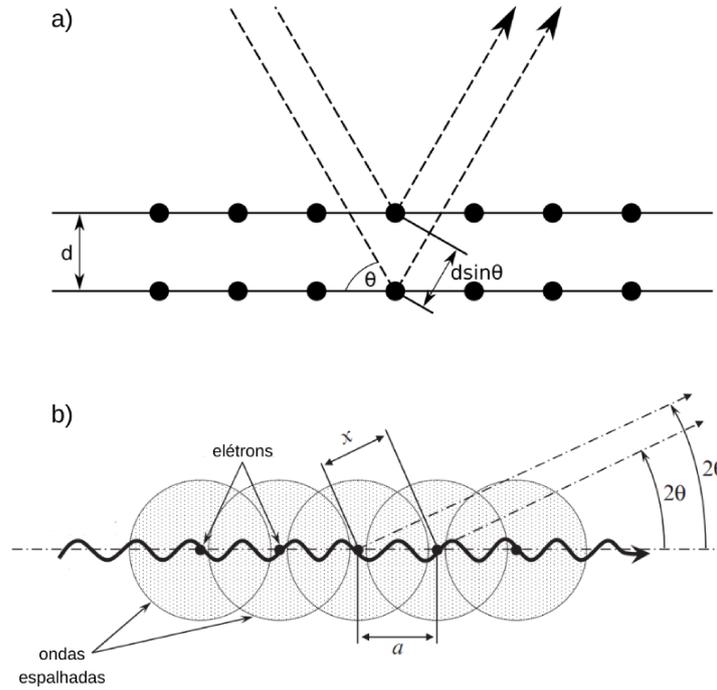


Figura 8 – Representação do a) experimento de fenda simples em planos cristalinos e do b) espalhamento nos átomos do cristal. Adaptada de (PECHARSKY, 2009)

na célula unitária, somando sobre toda a rede cristalina, $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ e considerando também posições e átomos distintos pelo fator de estrutura F , podendo ser descrita como (WARREN, 1990):

$$I_c = I_e F^2 \frac{\sin^2(\pi/\lambda)(s - s_0)N_1\vec{a}_1}{(s - s_0)\vec{a}_1} \cdot \frac{\sin^2(\pi/\lambda)(s - s_0)N_2\vec{a}_2}{(s - s_0)\vec{a}_2} \cdot \frac{\sin^2(\pi/\lambda)(s - s_0)N_3\vec{a}_3}{(s - s_0)\vec{a}_3} \quad (9)$$

onde λ é o comprimento de onda, $s - s_0$ a diferença entre a direção do vetor espalhado e inicial, I_e é a intensidade absoluta dada pela equação de Thomson (Equação 10).

$$I_e = I_0 \frac{K}{r^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (10)$$

sendo I_0 a intensidade do feixe incidente, K uma constante ($K = 7.94 \times 10^{-30} m^2$), r a distância do elétron e o detector e θ o ângulo entre o vetor de propagação do vetor de propagação da onda incidente e a direção da onda dispersa. Pela Equação 9, vemos que a intensidade depende do fator:

$$\frac{\sin^2 Nx}{\sin^2 x} \quad (11)$$

para $x = (\pi/\lambda)(s - s_0)$. Seu máximo ocorre para quando $\sin^2 = 1$ ou $x = n\pi$. Com isso, temos as seguintes condições para obter uma intensidade máxima (Equação 12):

$$\begin{aligned}
 (s - s_0) \cdot \vec{a}_1 &= h' \lambda \\
 (s - s_0) \cdot \vec{a}_2 &= k' \lambda \\
 (s - s_0) \cdot \vec{a}_3 &= l' \lambda
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

que são conhecidas como as 3 equações de Laue, que relacionam os vetores de onda incidente e difratado, os parâmetros da rede cristalina e os índices de Miller (PECHARSKY, 2009).

2.1.4 Padrão de difração de pó

A difração de amostras em pó é utilizado para amostras policristalinas, onde cada cristal tem sua contribuição na intensidade, resultando em uma sobreposição de padrões de difração (PECHARSKY, 2009) quando um feixe de raios-X incide na amostra. A representação geométrica de Ewald, criada pelo físico alemão Paul Peter Ewald na década de 1920, é útil para entender o processo de difração em policristais. A esfera de Ewald é uma esfera imaginária que tem seu centro na origem do cristal e tem um raio igual ao comprimento de onda dos raios-X difratados. Os pontos no espaço que coincidem com a superfície da esfera correspondem aos pontos hkl no espaço recíproco onde a condição de Bragg é satisfeita.

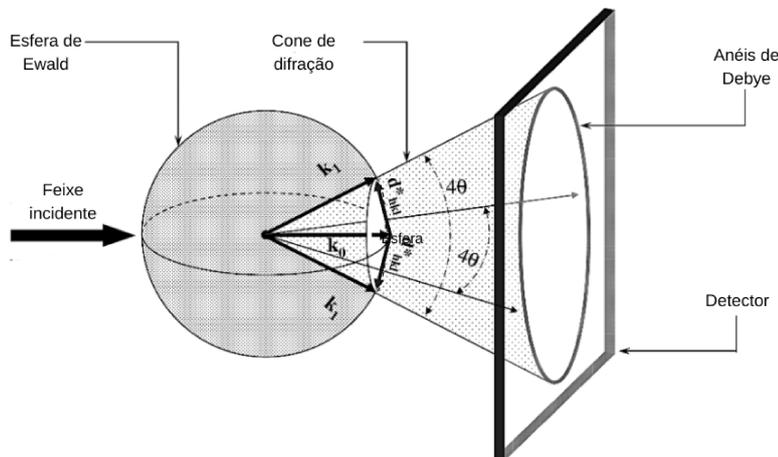


Figura 9 – Representação da esfera de Ewald e formação dos anéis de Debye. Adaptada de (PECHARSKY, 2009)

Os vetores de onda recíprocos idênticos (indicados como d_{hkl}^* na Figura 9) formam um círculo na superfície da esfera de Ewald, que é perpendicular ao vetor de onda incidente \vec{k}_0 . Quando temos um grande número de cristalitos, a densidade dos vetores de onda dispersos \vec{k}_1 torna-se constante. Esses vetores se alinham ao longo da superfície de um cone, cujo vértice coincide com o centro da esfera de Ewald. Os círculos formados na na superfície

do detector são chamados de anéis de Debye, onde cada anel corresponde a um conjunto de planos cristalinos que difratam o feixe em um ângulo específico. A Figura 10 mostra a relação do padrão circular formado com difratograma de intensidade *versus* $\tan 2\theta$ (que é a coordenada radial do detector) e depois da integração da intensidade espalhada, obtém-se o padrão de difração resultante utilizado normalmente da intensidade *versus* 2θ .

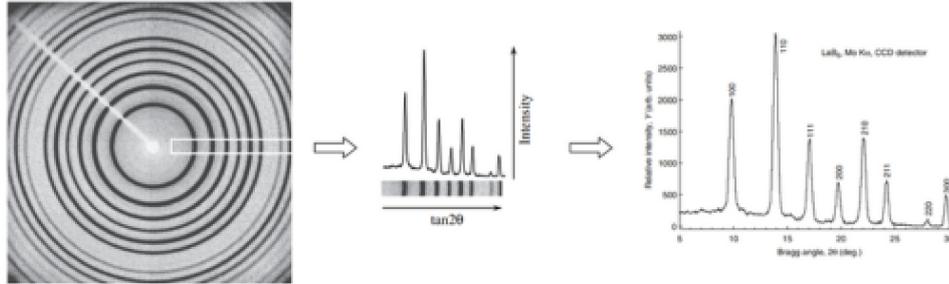


Figura 10 – Relação dos anéis de Debye com a posição dos picos de difração. Retirada de (PECHARSKY, 2009)

Os padrões de difração em pó obtidos em difratômetros podem fornecer informações sobre o instrumento e, o mais importante, sobre a estrutura e propriedade dos materiais, sendo possível identificar as fases cristalinas presentes no material, o tamanho médio e presença de defeitos através das posições, intensidades e formatos dos picos de Bragg. Na Tabela 2 é possível identificar quais informações é possível obter com cada tipo de parâmetro do padrão de difração. Cada pico de difração corresponde à reflexão por planos cristalinos específicos, estabelecido a partir da lei de Bragg. Os efeitos de fatores estruturais como os tipos de átomos presentes e as suas posições, fatores da própria amostra como orientação preferencial e defeitos, fatores instrumentais como o tipo de geometria e configuração do equipamento afetam as intensidades dos picos. A forma de cada pico é influenciada por de factores instrumentais, como a convolução dos picos referentes a radiação $k_{\alpha 1}$ e $k_{\alpha 2}$ quando não utilizado um monocromador, mas também, os efeitos de alargamento β também podem ser atribuídos ao tamanho médio dos cristalitos τ e micro-deformações ϵ presentes na amostra, que podem ser descritos utilizando expressões matemáticas:

$$\tau = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (13)$$

$$\epsilon = \frac{\beta}{k \cdot \tan\theta}$$

onde k é uma constante que depende do tipo de deformação associada.

O uso de determinadas análises e softwares permitem o refinamento dos picos de difração, indexação dos padrões, e a comparação com padrões da base de dados. Esses

Tabela 2 – Parâmetros do padrão de difração em função dos parâmetros de estrutura cristalina, propriedades e parâmetros instrumentais.

Parâmetros do padrão	Estrutura cristalina	Propriedades da amostra	Parâmetros instrumentais
Posição dos picos	Parâmetros da célula unitária	Absorção, porosidade	Comprimento de onda, alinhamento
Intensidade dos picos	Posições atômicas	Orientação preferencial	Configuração e geometria, polarização
Formato dos picos	Cristalinidade, defeitos	Tamanho dos cristalitos, tensões e estresse	Pureza espectral, geometria e condição do feixe.

softwares utilizam funções específicas para ajustar os parâmetros dos picos de difração, como largura, posição e intensidade, com o objetivo de obter uma correspondência entre os padrões experimentais e teóricos. Na próxima seção, será abordado a base da teoria e funcionamento das análises de perfis de difração.

2.2 Métodos de caracterização

2.2.1 Análise dos perfis de difração

2.2.1.1 Equação de Scherrer

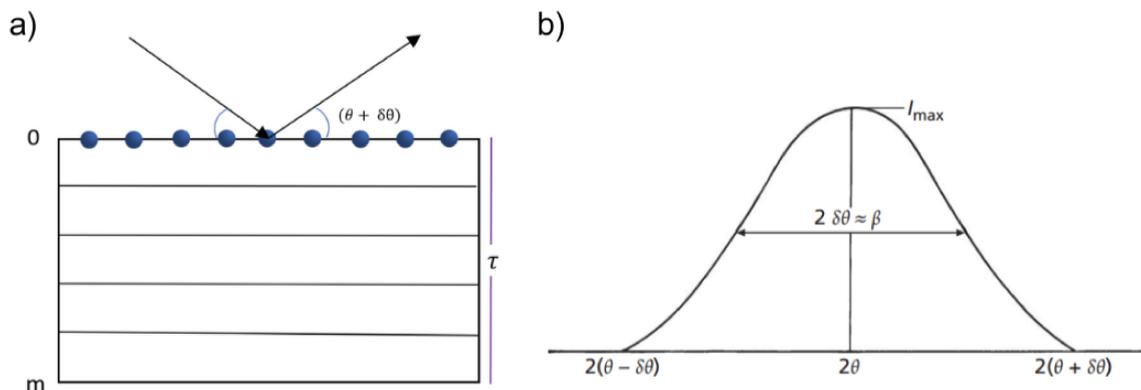


Figura 11 – a) Lei de Bragg para um cristal de tamanho τ , composto por m planos cristalinos e b) representação do alargamento do pico em relação ao desvio do ângulo $2\delta\theta$ e a intensidade. Adaptada de (HAMMOND, 2015).

A equação de Scherrer é uma das ferramentas para análise dos máximos de difração, e relaciona a largura à meia altura (ou do inglês, *Full Width at Half Maximum (FWHM)*) com o tamanho do cristalito (τ) de materiais policristalinos. Consideramos um cristal de espessura t perpendicular aos planos cristalinos, d_{hkl} , onde $md_{hkl} = \tau$ para m planos existentes e que satisfaça a Lei de Bragg (Equação 8), como mostra a Figura 11(a). Um

feixe incidente nesse cristal é refletido e desviado em um pequeno ângulo $\delta\theta$ do ângulo de Bragg θ , onde podemos descrever a interferência destrutiva entre os planos $m = 0$ e $m = 1/2$ como

$$\frac{m}{2}\lambda + \frac{\lambda}{2} = \frac{m}{2}2d_{hkl}\sin(\theta + \delta\theta) \quad (14)$$

Expandindo o $\sin(\theta + \delta\theta)$ em $\sin\theta\cos\delta\theta + \cos\theta\sin\delta\theta$, e fazendo aproximações para ângulos pequenos $\cos\delta\theta = 1$ e $\sin\delta\theta \approx \delta\theta$, temos que:

$$\frac{m}{2}\lambda + \frac{\lambda}{2} = \frac{m}{2}2d_{hkl}\sin\theta + \frac{m}{2}2d_{hkl}\delta\theta\cos\theta \quad (15)$$

Pela Equação 8, os termos $\frac{m}{2}\lambda$ e $\frac{m}{2}2d_{hkl}\sin\theta$ se cancelam e considerando $md_{hkl} = \tau$:

$$\begin{aligned} \lambda &= \delta\theta\tau 2\cos\theta \\ 2\delta\theta &= \frac{\lambda}{\tau\cos\theta} \end{aligned} \quad (16)$$

O alargamento (FWHM) β é normalmente a largura do feixe na metade da intensidade máxima do pico, demonstrado na Figura 11(b)), então temos o tamanho do cristalino dado por (HAMMOND, 2015) como:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (17)$$

Onde K é fator de correção K em função do formato das partículas, sendo $K = 0,9$ para partículas esféricas.

2.2.1.2 Método de Williamson-Hall

O Método de Williamson-Hall é uma técnica utilizada na análise de picos em difração de raios X para obter mais informações sobre o tamanho e defeitos na rede cristalina dos materiais analisados, utilizando a largura meia-altura β (FWHM) e o vetor de difração $|\vec{g}_{hkl}| = \frac{2\sin(\theta)}{\lambda}$.

Se um cristalito está deformado de forma homogênea, os espaçamentos d_{hkl} são alterados, reduzindo um determinado espaçamento d_{hkl} para $d_{hkl} \mp \delta d_{hkl}$. Com isso a posição do pico se deslocará de 2θ para $2(\theta \pm \delta\theta)$, conforme ilustrado na Figura 12 (b). No entanto, se a deformação for não-homogênea (Figura 12 (c)), ocorre uma distribuição mais ampla dos valores de espaçamento d_{hkl} , causando um alargamento do pico de difração devido a distribuição mais ampla de ângulos de difratados.

Dado que a largura meia-altura β seja uma composição das contribuições dos efeitos de tamanho β^S e defeitos β^D , de que acordo com (GUBICZA, 2014) é dado pela Equação 18, onde $\langle t \rangle_{vol} = 3D/4$, onde D é o diâmetro no caso de no caso de cristalitos esféricos e $\langle \varepsilon^2 \rangle$ é o valor médio quadrático da deformação.

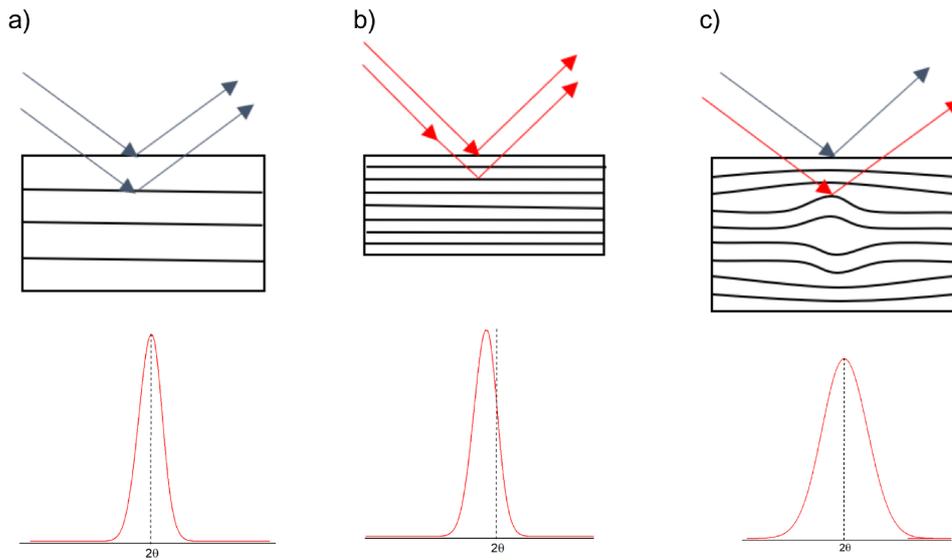


Figura 12 – A relação dos espaçamentos entre os planos cristalinos em uma amostra a) cristalina, b) com deformação homogênea e c) com deformação não-homogênea e os picos de difração.

$$\beta^{total} = \beta^{tamanho} + \beta^{defeitos} = \frac{1}{\langle t \rangle_{vol}} + (2\pi)^{1/2} \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} g_{hkl} \quad (18)$$

Então se torna claro que os valores $\langle M \rangle_{vol}$ e $\langle \varepsilon^2 \rangle$ podem ser encontrados através dos coeficientes linear e angular, respectivamente, de uma linearização além de se tornar útil para visualizar as dependências para o alargamento do pico de difração. Na teoria, a relação entre β e os índices de reflexão é considerada independente, ou seja, a largura do pico deve ser a mesma para todos os picos de difração. Porém com a presença de defeitos estruturais, β pode ter essa dependência, devido a diferentes níveis de desordem e imperfeições presentes em diferentes planos de cristal. A Figura 13 mostra uma amostra de Cu onde podemos observar a contribuição dos deslocamentos para o alargamento, em que valores de FWHM depende dos índices de reflexões e os pares de reflexão harmônica (111-222 e 200-400). Os pares harmônicos consistem em conjuntos de planos cristalinos onde os índices de Miller em um par são múltiplos inteiros dos índices dos planos em outro par, ou seja, são paralelos entre si.

2.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão

A Microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma ferramenta fundamental para análise da morfologia e estrutura de nanopartículas. Em alguns casos, conforme a ordem das dimensões, é possível caracterizar a orientação dos planos e defeitos microestruturais (PADILHA, 2021).

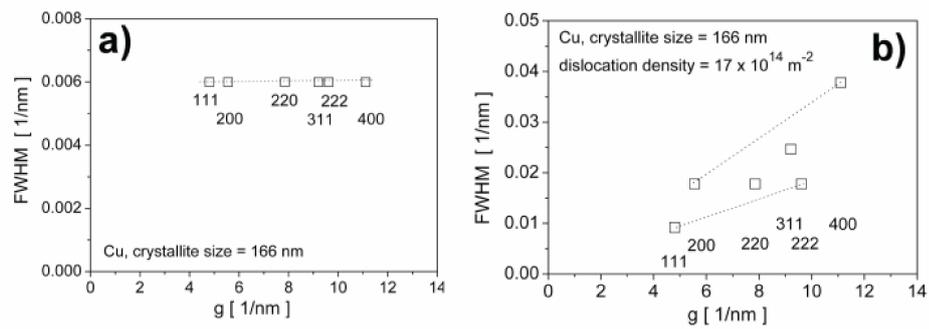


Figura 13 – Análise de William-son Hall para uma amostra de cobre onde a) não possui defeitos e b) possui uma densidade de deslocamentos = $17 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$. Imagem retirada de (GUBICZA, 2014).

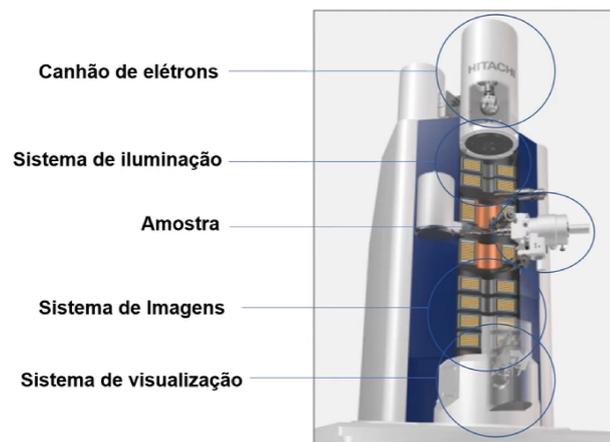


Figura 14 – Representação esquemática do microscópio eletrônico de transmissão com seus principais elementos. Retirada do [Youtube](#)

Como apresentado na Figura 14, ele é composto por um canhão de elétrons, de onde é gerado o feixe de elétrons. Esse feixe segue por um sistema de iluminação, composto por lentes condensadoras antes de ser transmitido através de uma amostra suficientemente fina. Depois é seguido por um sistema de imagens onde possui lentes e abertura objetivas, lentes intermediárias e então a imagem é projetada através das lentes projetoras podendo ser visualizadas no computador. Outros parâmetros como a magnificação e voltagem são ajustadas de acordo com a melhor visualização das partículas (SCIAU, 2016). As imagens formadas por essa técnica é uma projeção do feixe de elétrons incidido e atravessado na amostra, e de que dependendo de vários fatores, como distribuição, cristalinidade e coeficiente de absorção pode alterar o contraste obtido (PADILHA, 2021).

2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

Diferentemente da técnica de MET, a Microscopia eletrônica de varredura (MEV) consiste em varrer a superfície da amostra, fornecendo uma imagem tridimensional. Além disso, o limite de resolução é menor chegando a aproximadamente 10 nm enquanto por transmissão é 0,2 nm (SERGIPE, 2012). Composto por, principalmente, um canhão de elétrons de tungstênio, as lentes eletrônicas, sistema de geração de vácuo, detectores e o sistema de digitalização de imagens (Figura 15). Através de um sistemas de bobinas de deflexão, o feixe pode realizar a varredura em linhas sucessivas em uma determinada região e transmitir esse sinal para o detector.

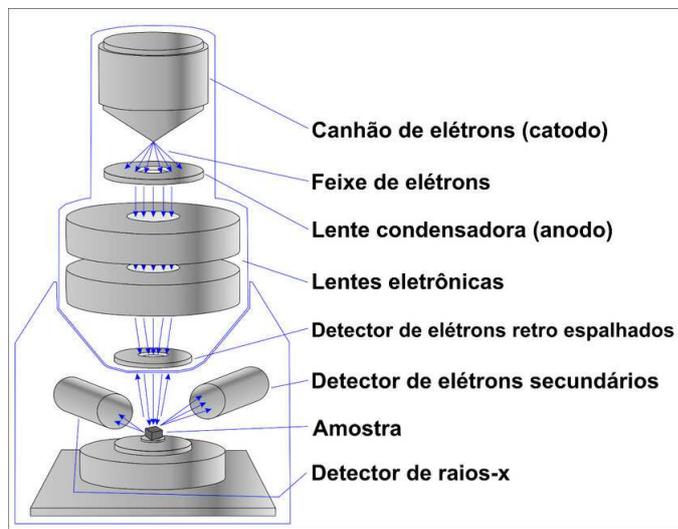


Figura 15 – Esquema dos componentes do microscópio eletrônico de varredura. Retirada (MOREIRA et al., 2023)

Para a geração da imagem por MEV, são utilizados os elétrons secundários, resultados da interação do feixe eletrônico com a superfície do material, e os elétrons retroespalhados, que são gerados quando elétrons primários interagem com os núcleos atômicos da amostra.

As análises utilizando Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS) utiliza o detector de raios-X como o principal componente. Os feixes são capazes de excitar os elétrons através do feixe, fazendo com que seja ejetado da camada e criando um "buraco", o qual um elétron de uma camada externa, de maior energia, pode ocupar. Com isso é gerado uma diferença de energia entre as camadas de maior e menor energia, sendo liberada na forma de um raio-X (EBNESAJJAD, 2014). De acordo com a Lei de Moseley (Equação 19), a frequência ν dos raios-X emitidos por um elemento é proporcional ao número atômico desse elemento Z , a menos de algumas constantes A e b , que dependem do tipo de linha (K, L, M)

$$\nu = A \cdot (Z - b)^2 \quad (19)$$

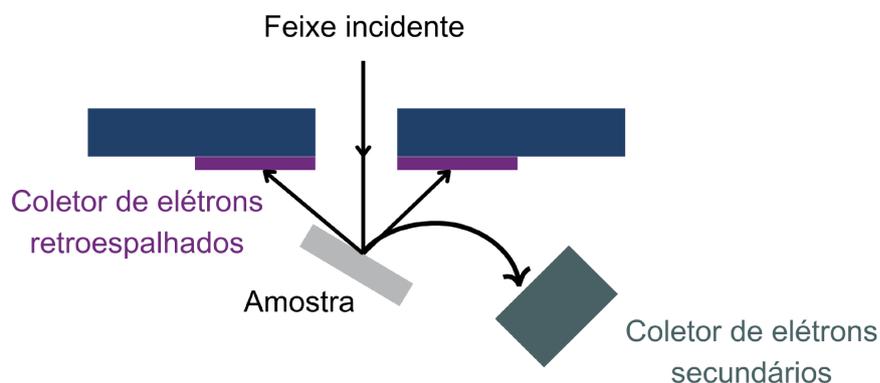


Figura 16 – Representação da coleta dos elétrons secundários e retroespalhados. Retirada (SERGIPE, 2012)

2.2.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman permite identificar a estrutura química do material, utilizando o espalhamento de radiação eletromagnética. Quando a luz incide sobre a amostra, pode ocorrer um espalhamento elástico (espalhamento Rayleigh), onde as moléculas preservam a energia inicial do fóton e o espalhamento inelástico, onde a energia do fóton incidente pode ser transferida para níveis vibracionais característicos da estrutura molecular e o fóton espalhado pode ser mais ou menos energético que o incidente, dando origem aos espalhamentos Stokes e Anti-Stokes, ilustrado na Figura 17: Se o sistema se desloca para um nível vibracional mais elevado (setas lilás), o fóton espalhado possui uma energia mais baixa, uma vez que parte de sua energia foi absorvida pelo sistema, resultando no espalhamento Stokes. Se a amostra, devido à excitação térmica, já estiver em um nível vibracional mais elevado, o laser pode levá-la a outro nível virtual e o decaimento pode ocorrer para o estado fundamental, que possui menos energia do que o fóton incidente (setas azuis). Esse espalhamento é denominada Anti-Stokes (BARRON, 2024).

Porém, na espectroscopia Raman, nem todas as vibrações moleculares serão observáveis. Isso ocorre devido às regras de seleção, que determinam quais transições são possíveis a partir de um determinado estado energético inicial. Para que um modo vibracional seja detectado no efeito Raman, é fundamental que a molécula tenha um momento de dipolo induzido quando aplicado um campo elétrico, variando a sua polarização durante a vibração. Em moléculas poliatômicas, é necessário aplicar teoria de grupos para determinar a simetria molecular e prever quais modos vibracionais serão ativos no espectro Raman.

A representação das operações de simetria associadas aos diferentes modos de vibração, rotação ou translação de uma molécula são dispostas nas chamadas tabela de caracteres.

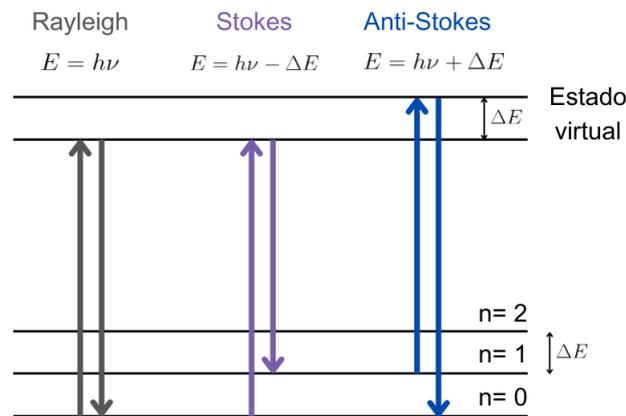


Figura 17 – Os três tipos de espalhamentos: Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes.

Os 3 modos de vibração da molécula da água estão apresentados na Figura 18 a), que estão associados aos elementos de simetria, mostrado na Figura 18 b), E (identidade), C_2 (rotação 180°), $\sigma(xz)$ (espelho no plano xz) e $\sigma(yz)$ (espelho no plano yz) (JUDD, 1968; DONOSO, 2024). Cada modo de vibração ou suas combinações possui uma banda Raman (cm^{-1}) e intensidade correspondente, permitindo a identificação da estrutura analisada.

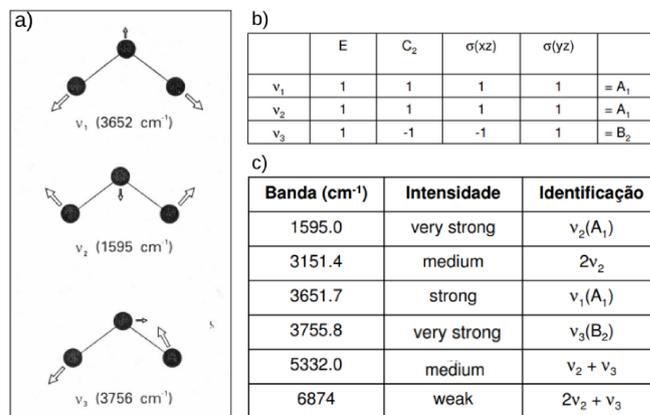


Figura 18 – a) Os modos de vibração de uma molécula de água, b) tabela de caracteres e c) a banda relacionada com as vibrações ou combinações.

2.2.5 Absorção da luz UV-Vis

A absorção é um dos fenômenos resultantes da interação da luz com a matéria, quando fótons de luz incidem sobre átomos ou moléculas, podendo transferir sua energia para os elétrons, promovendo-os para níveis de energia mais altos em um processo chamado de transição eletrônica. Isso ocorre apenas quando os fótons possuem energia correspondente

às diferenças de energia entre os níveis eletrônicos disponíveis, dependendo da estrutura da matéria e pela presença de outros átomos ou moléculas.

A Lei de Beer descreve a relação entre a intensidade da luz incidente e a intensidade da luz emergente de um meio absorvente, podendo ser expressa pela Equação 20, onde mostra como a intensidade da luz diminui exponencialmente à medida que a luz incidente I_0 atravessa um meio absorvente, com o coeficiente de absorção μ_a e o tamanho do caminho óptico percorrido d (THOMAS, 2006).

$$I = I_0 e^{-\mu_a d} \quad (20)$$

As técnicas de absorção utilizando intervalos de comprimentos de ondas no ultravioleta-visível nos permitem estudar e caracterizar as propriedades ópticas dos materiais como os coeficientes de absorção e espalhamento dos materiais, que descrevem sua efetividade por cm^{-1} . Normalmente um espectro de UV-Vis é expresso em termos da densidade óptica A , sendo relacionado com o coeficiente de absorção como mostra a Equação 21.

$$A = -\log\left(\frac{I(l)}{I_0}\right) = \frac{\mu_a d}{\log_e(10)} \quad (21)$$

Para sistemas nanoestruturados, a espectroscopia UV-Vis é particularmente útil, permitindo investigações sobre a diminuição da dimensão com a energia necessária para as transições eletrônicas, evidenciando a relação entre a estrutura nano e as suas propriedades ópticas (MOOS, 2018).

2.3 Métodos de síntese

2.3.1 Método de coprecipitação

O método de síntese de magnetita por coprecipitação é uma das técnicas utilizadas para produzir partículas de magnetita (Fe_3O_4) em pó, cristalinas ou amorfas, oferecendo vantagens como a preparação simples e rápida, o fácil controle dos parâmetros de síntese. Porém, há diversos parâmetros interligados as propriedades físicas e químicas obtidas, tais como:

- ❑ pH final da solução de precipitação;
- ❑ razão molar entre os reagentes;
- ❑ temperatura de precipitação;
- ❑ agitação da solução

As sínteses por coprecipitação envolvem a ocorrência de dois tipos de processos: nucleação e crescimento descritas pelos autores (RANE et al., 2018; SOUZA, 2011). Quando

induzido a saturação de monômeros na solução, um enorme número de cristalitos (núcleos) são formados. Em seguida, há o estágio de crescimento, no qual os núcleos aumentam de tamanho à medida que íons ou moléculas adicionais são depositados sobre eles, se aglomerando de forma rápida. As nanopartículas resultantes são, em geral, espécies insolúveis.

A magnetita é formada através da mistura de soluções aquosas de íons de Fe^{+2} e Fe^{+3} com uma base alcalina, como hidróxido de amônio (NH_4OH) ou hidróxido de sódio ($NaOH$) numa proporção de 1:2:8. A equação 22 descreve o processo de formação:



Para obter magnetita com alto grau de pureza é diretamente influenciada pela razão estequiométrica dos íons ferro e pH entre 9 e 14 (SOUZA, 2011; SCHWERTMANN; CORNELL, 2007). Quando não essas condições não são satisfeitas, outros tipos de óxidos de ferro podem ser originados dessa síntese, como a goetita ($\alpha - FeOOH$) que pode ser sintetizada quando a proporção entre os íons de ferro não é obedecida ou quando há um ambiente muito alcalino. Além disso, a magnetita pode ter uma outra transição de fase para a hematita ($\alpha - Fe_2O_3$) quando a temperatura de síntese se encontra entre $100^{\circ}C - 600^{\circ}C$ e/ou em condições ácidas (SCHWERTMANN; CORNELL, 2007). O esquema mostrado na Figura 19 mostra a relação entre pH e razão molar dos ferros para obter alguns tipos de óxidos ou hidróxidos de óxidos.

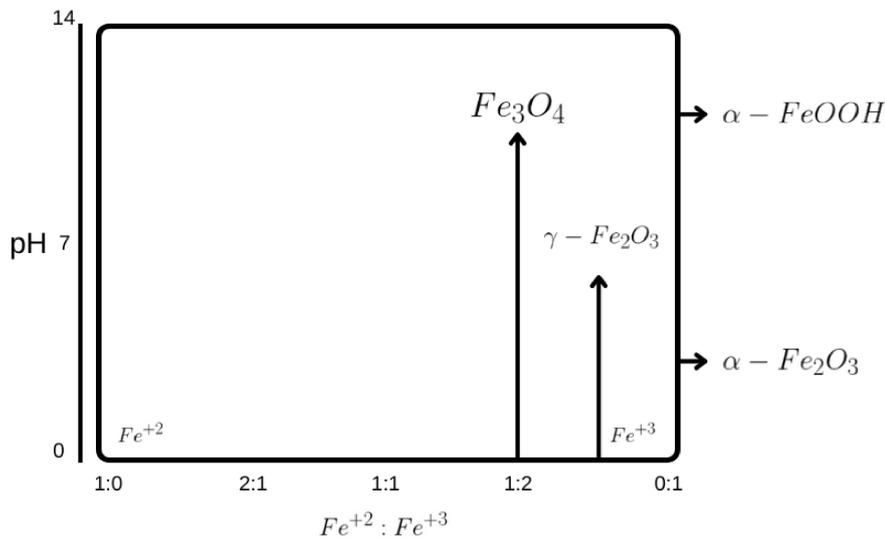


Figura 19 – Mecanismo de reação de coprecipitação em solução aquosa para formação de óxidos e hidróxidos. Adaptada de (SHEN, 1989).

Procedimentos experimentais

3.1 Síntese das nanopartículas

3.1.1 Óxido de ferro

As nanopartículas de óxido de ferro foram sintetizadas pelo método de coprecipitação, segundo o trabalho (SOUZA, 2011). Os reagentes utilizados nas síntese estão listados na Tabela 3.

Inicialmente, foram preparadas duas soluções de ferro, dissolvendo soluções de 25 ml de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ seguindo a relação molar de $1Fe^{+2} : 2Fe^{+3}$, descrito na Equação 22. Essas duas soluções foram misturadas em temperatura ambiente e mantidas em agitação magnética por 30 minutos obtendo uma coloração alaranjada. Em seguida, a solução alcalina foi preparada também seguindo a relação molar da Equação 22. Assim que adicionado junto com as misturas de ferros, formou um precipitado preto com um pH em torno de 8 a 12 e mantido nessas condições por mais 60 minutos. Após esse tempo, o sistema foi aquecido a $80^\circ C$ por mais 30 minutos.

Depois do resfriamento, a solução final foi decantada magneticamente e lavada diversas

Tabela 3 – : Relação dos reagentes utilizados durante o processo de síntese das nanopartículas.

Reagente	Função	Grau de pureza	Procedência
Sulfato de ferro II $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Fonte de ferro	99.0%	Dinâmica Química Contemporânea
Cloreto de ferro III $FeCl_3 \cdot 6H_2O$	Fonte de ferro	97%	Dinâmica Química Contemporânea
Hidróxido de sódio NaOH	Fonte alcalina	97%	Dinâmica Química Contemporânea
Ácido cítrico anidro $C_6H_8O_7$	Surfactante	99.5%	Dinâmica Química Contemporânea
Água Milli-Q	Solvente	-	-

vezes na centrífuga utilizando água destilada para retirar os íons de Cl^- , capazes de formar sal. Foram levadas para a estufa a $40^\circ C$ até estarem completamente secas e depois moídas até obter um pó uniforme. A Figura 21 mostra o processo e a Figura 20 mostra o pó final obtido e a sua resposta a um ímã.

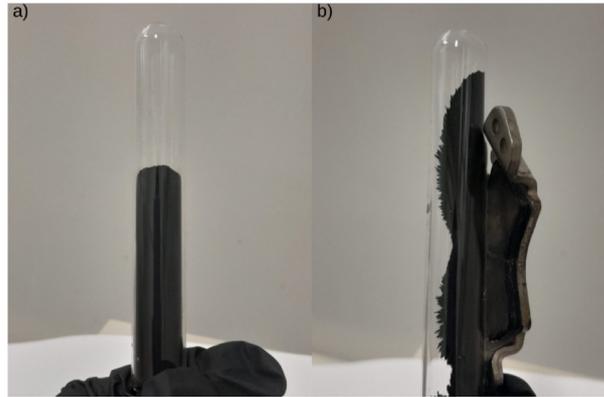


Figura 20 – a) Amostra final da magnetita em pó e b) sua resposta a um ímã.

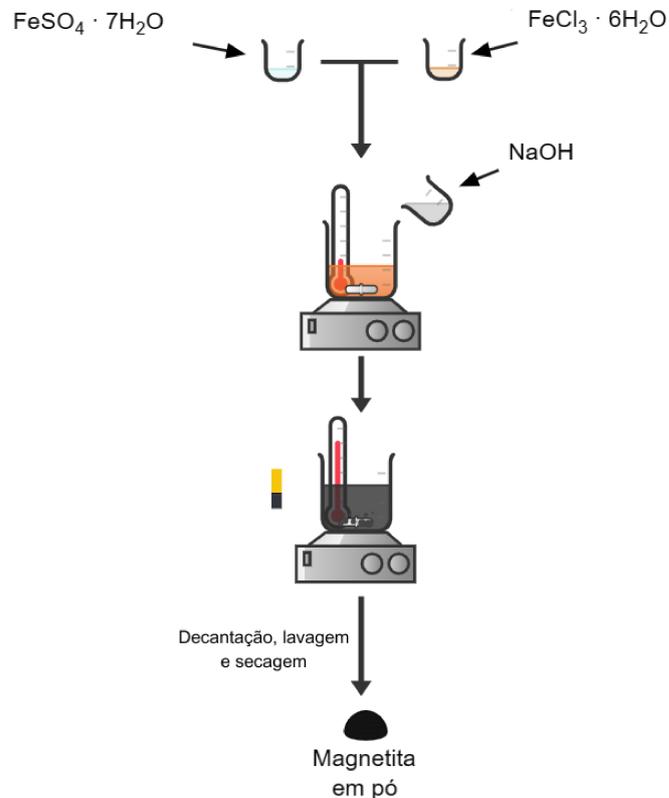


Figura 21 – Fluxograma do procedimento de síntese para nanopartículas de magnetita.

3.1.1.1 Variação da concentração da solução alcalina - Amostras C09, C10, C11, C12, C13, C14 e C15

Com inserção dos íons de Fe^{+2} , utilizando $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, seguimos com a mesma estequiometria e proporção de 1:2:8 para $Fe^{+2} : Fe^{+3} : OH^-$, porém, para a amostra C09 a diferença é que a solução alcalina de NaOH foi adicionada aos poucos até ser observado uma mudança de fase através da coloração e pH, mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 – Relação da coloração e pH em cada etapa de adição de NaOH.

Quantidade de NaOH (ml)	Coloração	pH aprox.
4ml	Marrom	2
+ 6ml	Preta	6
+ 6,5ml	Preta	9
Total de NaOH	16,5 ml	

Nas amostras C10 e C11, foi adicionado 25 ml e 50ml de solução alcalina, respectivamente, obtendo uma solução final com coloração preta e pH aproximadamente 12 em ambas. Porém, nesse experimento, os resultados obtidos continuaram comprometidos devido à qualidade insatisfatória dos padrões de difração, como será mostrado na seção 4.

Como o padrão da amostra de silício não mostrou alterações nos testes com o técnico Dr. Roni Marcos, o próximo passo seria realizar outra tentativa de síntese das amostras. Para isso, foram sintetizadas novas amostras para essa análise da mudança de solução alcalina, com os nomes e quantidades de solução utilizadas na síntese mostrada na Tabela 5. Em uma tentativa de aprimorar esse processo de síntese, foi adotada uma abordagem alternativa para a lavagem dessas amostras. O método anterior empregava filtros de papel, que por ser um processo demorado, acabava expondo muito a amostra ao ambiente, aumentando as chances de contaminação, nessas novas amostras optou-se por utilizar a centrifugação para realizar a lavagem das mesmas.

Tabela 5 – Relação da quantidade de NaOH e concentração da solução entre parenteses, pH e coloração nas amostras C12, C13, C14 e C15.

Amostra	Quantidade de NaOH (mL)	pH aprox.	Coloração
C12	6.5 (0.177g/mL)	7	Marrom escuro
C13	12 (0.096g/mL)	11	Preto
C14	18 (0.064g/mL)	7	Preto
C15	25 (0.046g/mL)	10	Preto

3.1.1.2 Reprodução das amostras C13, C14 e C15

Nesta etapa, busco reproduzir a configuração das amostras C13, C14 e C15, que foram os melhores resultados obtidos até então para poder verificar sua reprodutibilidade

Tabela 6 – Relação da quantidade de NaOH e concentração da solução entre parenteses das amostras C13, C14 e C15.

Amostra	Reprodução
60 ml (0.096g/mL)	C13
90 ml (0.064g/mL)	C14
125 ml (0.046g/mL)	C15

e consistência nos resultados obtidos, além de poder obter uma maior quantidade de pó para ter a possibilidade de realizar o processo de dopagem com prata (Ag). Mantendo as concentrações, aumentamos as quantidades de soluções (mL) utilizadas, reproduzindo e nomeando com suas concentrações correspondentes, como mostra na Tabela 6.

3.1.1.3 Síntese incluindo o gás de argônio - M01, M02 e M03

Na tentativa de aprimorar o processo de síntese das amostras, foi adotada uma abordagem utilizando gás de argônio e ácido cítrico durante o procedimento. O gás de argônio visa reduzir o contato com o oxigênio presente no ar ambiente, reconhecendo que a presença de oxigênio pode ter influência significativa na formação e estabilização dos óxidos de ferro e o ácido cítrico pode prevenir a aglomeração das partículas. Sendo assim, foram realizados 3 métodos diferentes, demonstrado na Figura 22: o 1º método (M01) é introduzido o gás de argônio após a adicionar a solução alcalina e medir seu pH; o 2º método (M02) foi introduzido o gás antes de adicionar a solução alcalina; e o 3º método (M03) foi feito desde o processo de mistura das soluções de ferro em gás de argônio. Sendo assim, os últimos dois métodos têm um menor contato com a atmosfera, porém não há meios de obter o valor do pH após a adição de NaOH, que também é um dos parâmetros influenciáveis na síntese. O ácido cítrico atua como surfactante com o objetivo de evitar que as partículas se aglomerem durante a síntese.

O aparato experimental é mostrado na Figura 23, constituído por um balão, um aquecedor e agitador magnético, condensador, mangueira para o fluxo de argônio (direita) e termômetro digital (esquerda).

3.1.2 Nanopartículas de Fe_3O_4 revestidas com prata

A dopagem com prata foi seguindo o trabalho (BENVIDI; JAHANBANI, 2016). Ele foi realizada adicionando 0.064 mM de $AgNO_3$ dissolvida em 20 mL de água Milli-Q a 1g de Fe_3O_4 dissolvido em 70 mL de água Milli-Q, a solução total foi misturada por 5 minutos. Depois foi adicionada gota por gota, utilizando uma pipeta, de 0.32 mM de $NaBH_4$ dissolvido em 50 mL de água Milli-Q. Foram feitas 15 lavagens na centrífuga para cada amostra e secado na estufa a 70°C até secar. Utilizamos a amostra 0.046g/mL, 0.06g/mL e 0.096g/mL como a magnetita. Essas amostras foram denotadas 0.046g/mL@Ag, 0.064g/mL@Ag e 0.096g/mL@Ag. Depois repetimos o procedi-

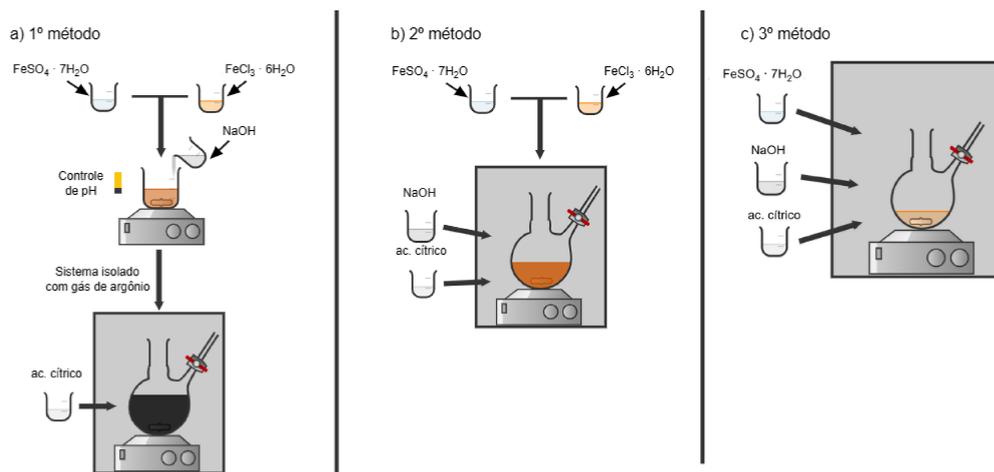


Figura 22 – Esquema de síntese da magnetita utilizando sistema isolado com gás de argônio para o a) 1º método, b) 2º método e c) 3º método.

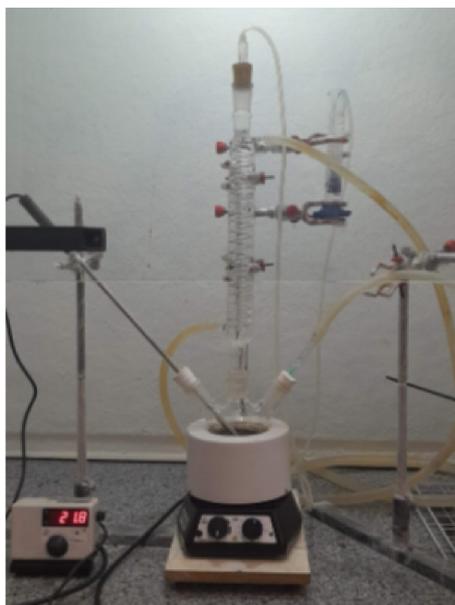


Figura 23 – Aparato experimental para a síntese utilizando a atmosfera de argônio.

mento para 0.064 M e 0.885 M de AgNO_3 apenas para 0.064g/mL, com os nomes de 0.064g/mL@Ag2 e 0.064g/mL@Ag3.

3.2 Medidas das caracterizações

3.2.1 Difração de raios-X

As medidas dos difratogramas de raios-x desse trabalho foram todas medidas no difratômetro da Rede de Laboratórios Multiusuários do Instituto de Química (IQ-UFU) no

modelo Shimadzu XRD-6000 (Figura 24-a) com comprimento de onda CuK_{α} , que utiliza a geometria Bragg-Brentano, onde o detector é mantido em uma posição fixa em torno da amostra, enquanto o ângulo 2θ é variado.

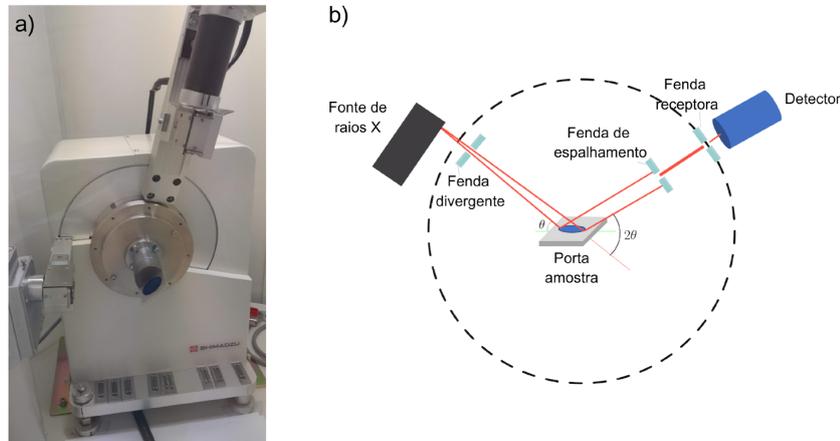


Figura 24 – a) Equipamento Shimadzu XRD-6000 e b) esquema da geometria Bragg-Brentano com as principais componentes: tubo de raios X, fendas, porta amostra e detector.

No processo, ilustrado na Figura 24 b, a fonte gera o feixe de raios X que passam pela fenda divergente, atingindo a amostra, onde são difratados pelos planos cristalinos. A fenda de espalhamento é posicionada entre a amostra e o detector selecionando apenas os raios-X difratados que seguem uma direção específica. Então, seguem para a fenda receptora, onde por fim, o detector registra a intensidade dos raios-X difratados em função do ângulo de difração e então é convertido em um arquivo experimental para análise.

Nas análises foram feitas medidas em um intervalo de 20° a 80° , variando 0.02° , com fendas divergentes, espalhadora e receptora de 1.0° , 1.0° e 0.15 mm, respectivamente e utilizando porta amostras de silício. Apenas nas amostras M01, M02 e M03 foi utilizado silicone para fixação delas no porta amostra devido a pouca quantidade de pó obtido na síntese.

3.2.2 Microscopia eletrônica de Transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas pelo microscópio eletrônico da Rede de Laboratórios Multiusuários do Instituto de Ciências Biomédicas (ICBIM-UFU) da marca Hitachi (HT7700) (Figura 25). O equipamento conta com lente objetiva de modo duplo e apresenta voltagens de trabalho entre 40 a 120 kVa, com uma resolução de 0,204 nm em 100 kVa. As amostras foram diluídas em álcool isopropílico e dispostas em grades de carbono para serem visualizadas e depois analisado o tamanho médio com o programa ImageJ. O programa permite a calibração da escala, ajuste de

cores e a ferramenta para medição do diâmetro das nanopartículas. Posteriormente, foi somando todos os tamanhos medidos e dividindo pelo número total de partículas medidas.



Figura 25 – Equipamento Hitachi (HT7700) (Imagem retirada da página da [RELAM](#)).

3.2.3 Microscopia eletrônica de Varredura

As análises por microscopia eletrônica de varredura utilizou o microscópio da marca Tescan (modelo VEGA 3 LMU) acoplado com espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (EDS) da Rede de Laboratórios Multiusuários do Instituto de Química (IQ-UFU). O preparo da amostra em pó exige com que seja recoberta previamente com partículas condutivas como o ouro para minimizar distorções, melhorando o contraste e evitando o acúmulo de elétrons na superfície e dispostos no porta amostra de alumínio. Foram obtidas imagens nas magnificações de 500x, 100 x, 1 kx, 5 kx e 10 kx. Os mapas espectrais foram obtidos em 10 kx, sendo analisadas de forma geral e selecionados regiões específicas que se mostraram interessantes.

3.2.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi feito no equipamento LabRAM HR Evolution - HORIBA com o programa HORIBA Scientific's LabSpec da Rede de Laboratórios Multiusuários do Instituto de Física (INFIS-UFU) pelo técnico Dr. Guilherme de Lima Fernandes. Possui uma linha de laser em 532nm (50mW). O equipamento utiliza um microscópio óptico acoplado, modelo: Olympus BX41 (Figura 27) conta com objetivas 10 vezes (x10vis) e de 100 vezes (x100vis), usadas para os comprimentos de onda na região visível, e a objetiva de 40 vezes (x40UV), para o ultra-violeta.

As amostras foram analisadas em pó em um intervalo de 75 cm^{-1} à 2000 cm^{-1} com 120 segundos de exposição, 4 repetições por janela, filtro de atenuação de potência em 1%, objetiva em x100Vis e utilizando a grade de difração de 600 gr/mm.



Figura 26 – Equipamento Tescan, modelo VEGA 3 LMU (Imagem retirada da página da [RELAM](#)).



Figura 27 – Espectrômetro Raman Confocal utilizado. (Imagem retirada da página da [RELAM](#)).

3.2.5 Espectroscopia de UV/Vísivel

Para a obtenção dos espectros de absorbância, foi utilizado o laboratório do Grupo de Óptica e Fototérmica do Instituto de Física (INFIS-UFU), coordenado pelo professor Dr. Adamo Ferreira. Foi utilizado o espectrofotômetro constituído de uma fonte de luz e uma esfera integradora acoplado ao programa SpectraSuite.

As amostras foram dissolvidas em 10% de catalisador e dispostas em uma quantidade de borracha de silicone para serem formadas os *phantoms*. As intensidades foram obtidas em um espectro entre 180 nm e 900 nm.

Resultados e discussões

4.1 Difração de raios-X

Nos estágios iniciais, testamos diferentes metodologias de síntese com o intuito de determinar a mais apropriada para o trabalho. Até chegar nos métodos de sínteses que produzissem resultados mais coerentes, tentamos sintetizar por método hidrotermal, não mencionado nesse trabalho, pois esse método oferece liberdade de controle dos parâmetros de síntese e, conseqüentemente, do tamanho e formato das partículas no interior, porém, houve alguns problemas em relação ao equipamento utilizado. Decidimos prosseguir com a síntese pelo método de coprecipitação em nosso laboratório. Além disso, fizemos outros testes relacionados a razão molar entre os íons de ferro e temperatura para alcançar os resultados de magnetita, que não foram analisados aqui por não termos variado os parâmetros de sínteses.

As amostras sintetizadas foram submetidas à caracterização por difração de raios-X, permitindo a distinção das fases presentes comparando com estruturas da base de dados *Inorganic Crystal Structure Database* Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

4.1.1 Variação da concentração da solução alcalina - Amostras C09, C10, C11, C12, C13, C14 e C15

Os difratogramas das amostras C09, C10 e C11 estão apresentados na Figura 28. É possível notar a fase Fe_3O_4 pelos picos em 35.4° , 56.7° e 62.5° , porém, a baixa relação sinal-ruído torna difícil distinguir claramente o sinal da própria magnetita, o que dificulta prosseguir com análises mais profundas desses perfis de difração. É necessário levar em consideração que o óxido de ferro quando analisado por difração de raios-X¹ utilizando uma fonte raios-X de cobre (Cu), com comprimento de onda aproximado de 1.5406 \AA pode ocorrer um fenômeno conhecido como fluorescência do ferro, que fazendo parte

¹ A difração de raios-X é uma interação aproximadamente elástica entre o fóton incidente e o espalhado, i.e. a energia do feixe difratado é a mesma que a do feixe incidente.

da composição da amostra e com borda de absorção $K_{\alpha} = 1.74346\text{\AA}$ (maior) absorve fortemente os raios-X (interação inelástica) e fornece uma contribuição grande ao sinal de fundo (*background*), deteriorando a relação sinal-ruído dos dados.

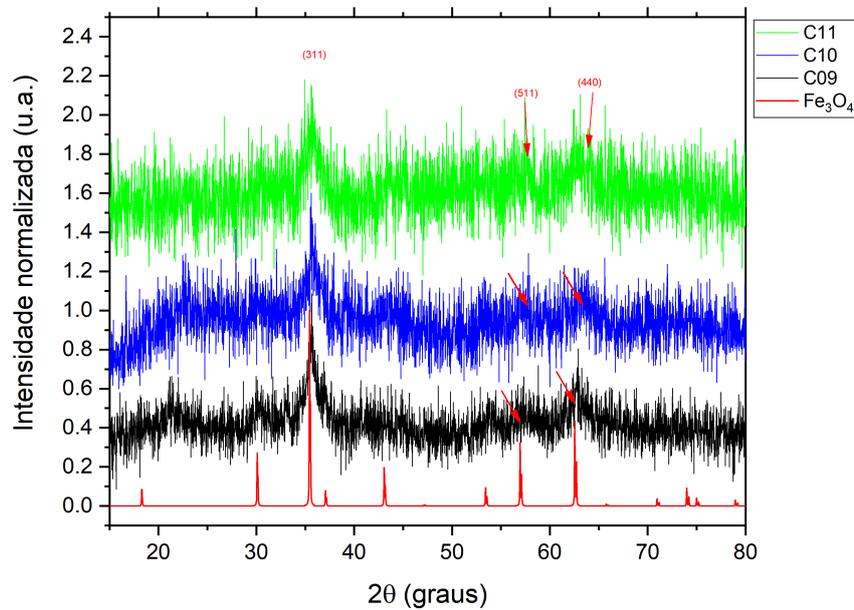


Figura 28 – Difratogramas das amostras C09, C10 e C11, em ordem decrescente, de cima para baixo, a quantidade de água Milli-Q usada na solução alcalina. As setas vermelhas sinalizam os picos 56.7° e 62.5° da magnetita. A curva vermelha inferior representa o padrão calculado extraído da base de dados cristalográfica ICSD e é colocado para fins de comparação.

Com os mesmos parâmetros de síntese, alterando o processo de lavagem, é possível observar no difratograma mostrado na Figura 29, ordenado, de cima para baixo, da maior até menor quantidade de solução de NaOH utilizado na síntese, uma melhora em relação ao ruído do background. Com isso, pode ser visto nas amostras C13, C14 e C15 os picos da magnetita em 30.1° , 35.4° , 43.3° , 56.7° e 62.5° caracterizados pelos planos (220), (311), (400), (511) e (440) respectivamente, da magnetita com estrutura cúbica $Fd-3m$. Já na amostra C12, a que possui menor quantidade de solução alcalina em sua síntese, podemos ver que aparece uma segunda fase (indesejada) de goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), marcada pelos picos nas posições angulares 21.3° , 33.3° e 37° dos planos (110), (130) e (111), e que possui uma estrutura ortorrômbica $Pcmn$.

Na presença da proporção certa de íons de ferro Fe^{+2} e Fe^{+3} de 1:2, quando aumentamos concentração de íons OH^{-} , ou seja, diminuimos a quantidade do solvente (água Milli-Q), na reação da síntese, temos uma diminuição dos íons disponíveis para reagir com os íons de ferro, tornando o meio extremamente alcalino, onde a formação de goetita é termodinamicamente mais estável.

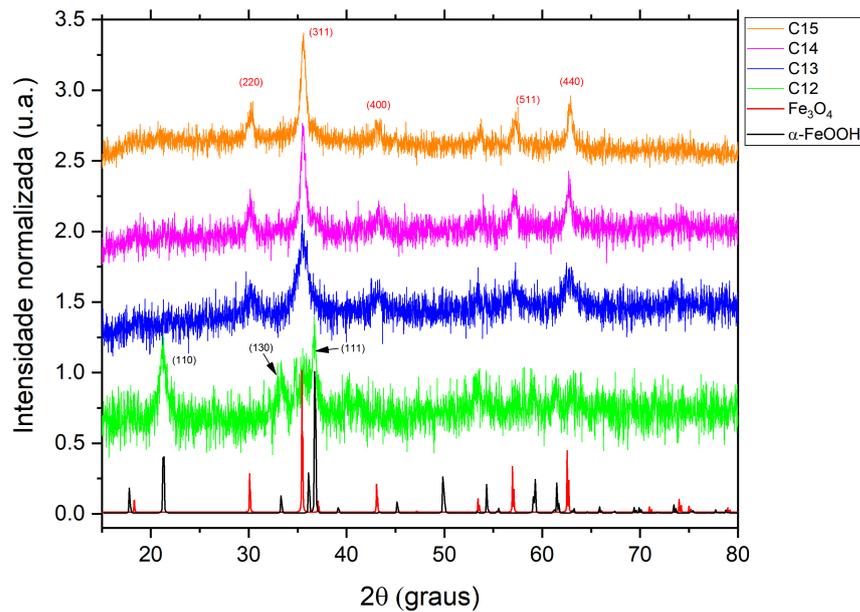


Figura 29 – Difratomogramas das amostras C09, C10 e C11, em ordem decrescente, de cima para baixo, a quantidade de água Milli-Q usada na solução alcalina. Para fins de comparação com os dados experimentais, as curvas vermelha e preta inferiores representam o padrão calculado, extraído da base de dados cristalográfica ICSD, das composições Fe_3O_4 (magnetita) e $\alpha\text{-FeOOH}$ (goetita), respectivamente.

Tabela 7 – Tamanhos dos cristallitos obtidos pela equação de Scherrer e a relação de concentração de solução de NaOH para as amostras C13 a C15.

Código	Concentração NaOH	Tamanho Scherrer (nm)
C15	0.046g/mL	13.8 ± 0.5
C14	0.06g/mL	12.5 ± 0.3
C13	0.096g/mL	9.4 ± 0.8

Pela equação de Scherrer (Equação 17), podemos obter o tamanho para as amostras que resultaram na fase da magnetita C13, C14 e C15, idealizando que elas são esféricas, na Tabela 7.

4.1.2 Reprodução das amostras C13, C14 e C15 - Amostras 0.046g/mL, 0.06g/mL e 0.096g/mL

É importante dizer neste ponto que os dados das Figuras 28 e 29 foram coletados no único difratômetro que existe em nossa instituição para esse tipo de experimentos. Esse equipamento funcionou durante 1 ano e meio sem monocromador, por estar quebrado, e foi nesse período que essas medidas foram coletadas. O monocromador é o acessório

da configuração óptica do difratometro que (como seu nome revela) permite o uso de um feixe monocromático incidindo na amostra, o que favorece positivamente a relação sinal-ruído dos dados (ao reduzir a incidência de fótons menos elásticos na amostra). Dessa forma, a condição experimental já não muito favorável de estarmos lidando com amostras contendo ferro em sua composição, expostas a um feixe de raios-X de cobre (que produz fluorescência no *background* e reduz a relação sinal-ruído), viu-se ainda mais afetada pela ausência do monocromador no equipamento. Após a reinstalação de um novo monocromador, há aproximadamente 2 meses (fevereiro-março de 2024), os dados foram coletados novamente e são esses os resultados discutidos abaixo.

Os resultados da difração de raios-X das amostras 0.046g/mL, 0.06g/mL e 0.096g/mL estão dispostos no gráfico mostrado na Figura 30. Podemos observar os picos da magnetita em 18.8° , 30.1° , 35.4° , 43.3° , 53.7° , 56.7° , 62.5° , 71.5° e 74.5° caracterizados pelos planos (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440), (620) e (533) respectivamente. Comparando com as amostras antigas, podemos perceber que a qualidade dos resultados ficaram melhores e com um ruído menor devido ao uso do monocromador.

Pela equação de Scherrer (Equação 17), montamos a Tabela 8 o qual mostra a relação do tamanho e concentração de NaOH utilizada.

Tabela 8 – Tamanhos dos cristalitos obtidos pela equação de Scherrer e a relação de concentração de solução de NaOH para as amostras C16 a C18.

Amostra	Tamanho Scherrer (nm)
0.096g/mL	9.4 ± 0.5
0.06g/mL	10.2 ± 0.4
0.046g/mL	13.3 ± 0.5

Esses resultados nos mostram uma correlação entre o aumento da concentração alcalina da síntese da magnetita e a diminuição do tamanho das nanopartículas obtidas. Isso sugere o alcance de equilíbrio termodinâmico quando a concentração de NaOH é controlada durante a síntese das nanopartículas. Esse equilíbrio, com o ajuste de pH, permite criar um ambiente onde os grupos hidroxila presentes na superfície das nanopartículas desempenham um papel crucial na estabilização coloidal, prevenindo assim o crescimento excessivo das partículas (VAYSSIÈRES et al., 1998). Além disso, os estudos realizados por (VAYSSIÈRES et al., 1998) e (KIRILLOV et al., 2014) sugerem que o controle do pH pode afetar a carga superficial das nanopartículas, influenciando suas propriedades elétricas e, conseqüentemente, a estabilidade das mesmas. Partículas com cargas superficiais apropriadas podem se repelir mutuamente, prevenindo a agregação e mantendo a dispersão estável ao longo do tempo.

A análise utilizando o método de Williamson-Hall (vide seção (2.2.1.2)) permite observar a variação dos parâmetros de alargamento integral FWHM em relação às reflexões hkl , em função do módulo do vetor de difração g_{hkl} , e assim sugerir a ocorrência de efeitos de alargamento dos picos devido ao tamanho das cristalitas ou a defeitos estruturais. Pela

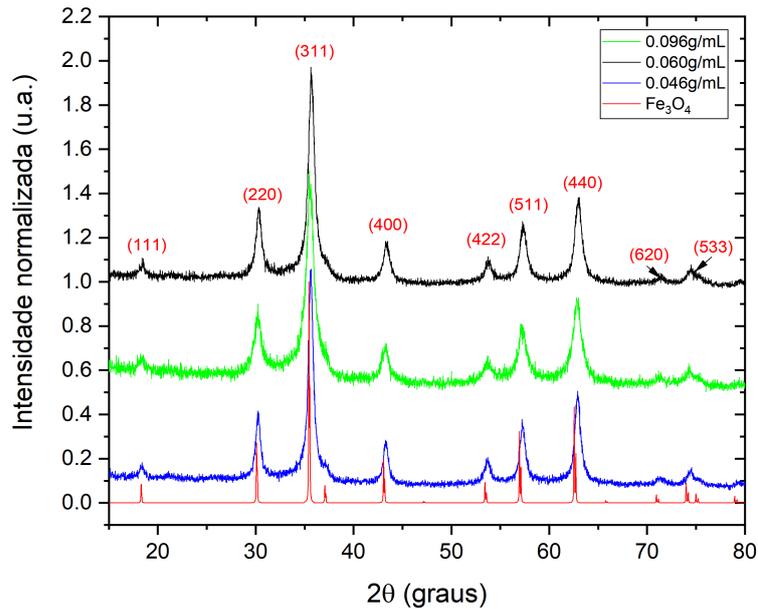


Figura 30 – Difratogramas das amostras 0.046g/mL, 0.06g/mL e 0.096g/mL. A curva vermelha inferior representa o padrão calculado extraído da base de dados cristalográfica ICSD e é colocado para fins de comparação.

Tabela 9 – Tabela Williamson-Hall para 0.046g/mL, 0.064g/mL e 0.096g/mL, calculado para o par harmônico 220-440.

Amostra	$\langle \varepsilon^2 \rangle$	$\langle M \rangle$
0.096g/mL	0.000532	1.052787
0.064g/mL	0.023264	2.08568
0.046g/mL	0.015268	2.405986

Equação 18, ao fazer um ajuste linear dos dados usando os pares de reflexão harmônica, o coeficiente linear da curva está relacionado ao tamanho médio das partículas no material $\langle M \rangle$ e o coeficiente angular da reta está relacionado à densidade média de defeitos $\langle \varepsilon^2 \rangle$ no material. Os parâmetros obtidos para as amostras 0.046g/mL, 0.064g/mL e 0.096g/mL da Figura 31 para o par hkl 220-440 estão expostas na Tabela 9. A variação de quase 80% do tamanho dos cristalitos comparando com o método de Scherrer e a variação do plano (422) e (533) entre as amostras são indicativos de defeitos na estrutura cristalina, isto é, deslocamentos, contornos de grão, defeitos de empilhamento, vacâncias ou distorções, que podem afetar no alargamento dos picos de difração e que não podem ser totalmente atribuído ao tamanho dos cristalitos, que é o único aspecto que a equação de Scherrer considera.

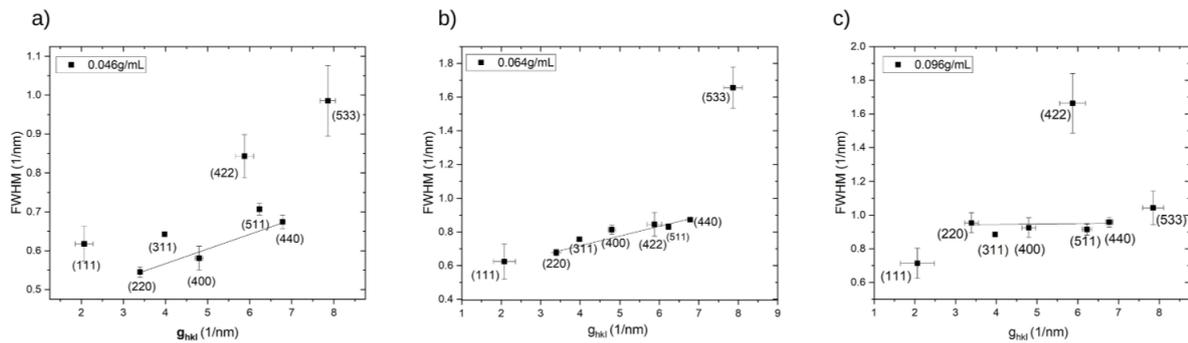


Figura 31 – Gráficos do método Williamson-Hall para os valores de FWHM em função do módulo do vetor de difração para as amostras 0.046g/mL, 0.064g/mL e 0.096g/mL.

4.1.3 Síntese incluindo o gás de argônio - M01, M02 e M03

O procedimento de síntese descrito na seção (3.1.1.3) acima, utilizando ambiente inerte durante a síntese (com argônio), visando reprodutibilidade e estabilidade das amostras, foi testado nas análises abaixo.

Os padrões obtidos da difração de raios-X estão mostrados na Figura 32. É possível identificar a presença de alguns picos da magnetita referentes aos planos (220), (311), (400), (551) e (440) nas posições 30.1°, 35.4°, 43.3°, 56.7°, 62.5°. Nas amostras M02 e M03 ainda é possível observar os picos dos planos (111), (620) e (533) nas posições angulares 18.8°, 71.5° e 74.5°. E na amostra M02, podemos observar um pico próximo de 21.3°, relacionado ao plano (110) da goetita. Uma consideração importante que pode afetar é a relação da quantidade de amostra no porta amostra. Nessas sínteses não foram obtidas grandes quantidades de pó, e para coletar os dados de difração foi utilizado graxa de silicone para a fixação do (pouco) pó em um porta amostra de silício não orientado. A Figura 33 mostra a diferença entre a utilização do porta amostra com o pó fixado com a graxa de silicone e prensado. A amostra M01 tem menos quantidade em relação as outras e isso gerou um espectro mais ruidoso. Contudo, é possível ver que houve sucesso na obtenção da fase de magnetita procurada nas três amostras.

Os resultados obtidos, apresentados na Tabela 10, revelam os tamanhos das partículas calculados por meio da equação de Scherrer. Notavelmente, não foi observada uma variação significativa no tamanho das partículas, independentemente do nível de exposição ao ar atmosférico. Esses resultados sugerem que a presença do oxigênio do ar atmosférico pode não desempenhar um papel determinante na síntese das nanopartículas de magnetita, como pensávamos que fosse a causa do problema sinal-ruído obtido nas amostras C09-C11.

Quando avaliamos os gráficos de Williamson-Hall (Figura 34) também obtemos uma inclinação para os pares harmônicos 220 e 440 e variação da largura dos mesmos picos

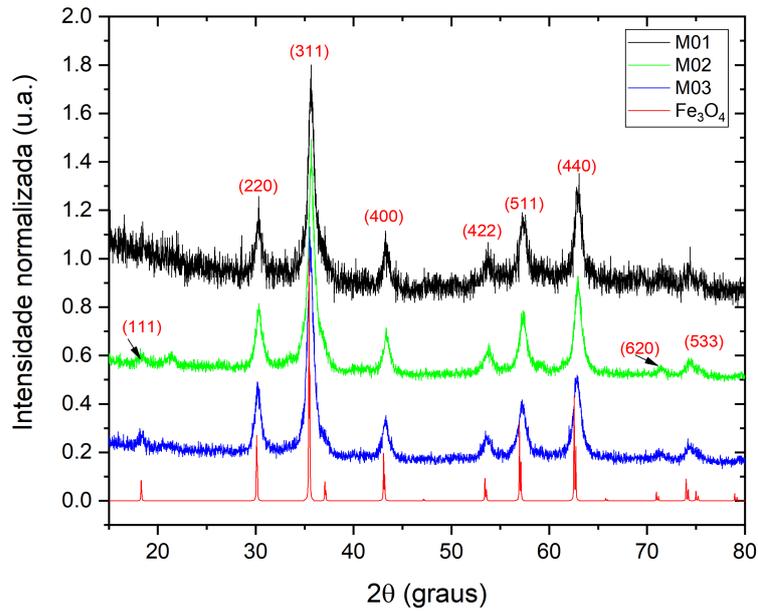


Figura 32 – Difratogramas das amostras M01, M02 e M03 comparadas com a magnetita teórica em vermelho.

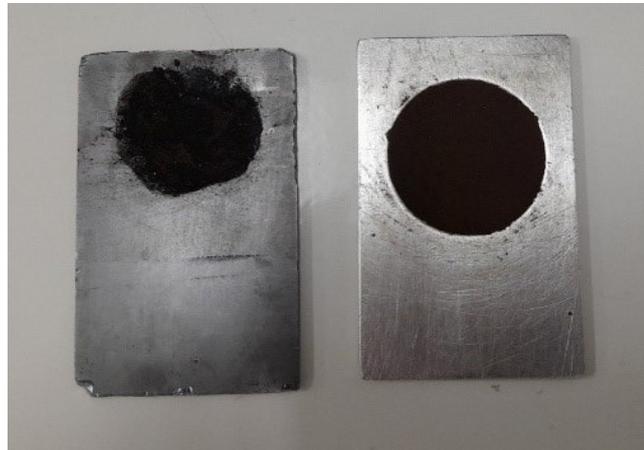


Figura 33 – Porta amostra do equipamento de difração de raios-X utilizando graxa de silicone (esquerdo) para fixação e sem graxa prensado (direita).

Tabela 10 – Tamanhos dos cristalitos obtidos pela equação de Scherrer para as amostras M01 a M03.

Código	Tamanho Scherrer (nm)
M01	10.0 ± 0.8
M02	10.0 ± 0.6
M03	9.9 ± 0.4

(422) e (533), sendo um indicativo para a presença de defeitos na estrutura cristalina. A Tabela 11 mostra os valores obtidos para ε^2 e $\langle M \rangle$ para essas amostras, obtendo também uma variação de aproximadamente 80% de variação em relação aos tamanhos calculados por Scherrer. Novamente aqui, os parâmetros extraídos usando o método de Williamson-Hall nos sugerem a presença de efeitos de tamanhos e defeitos estruturais nestas amostras.

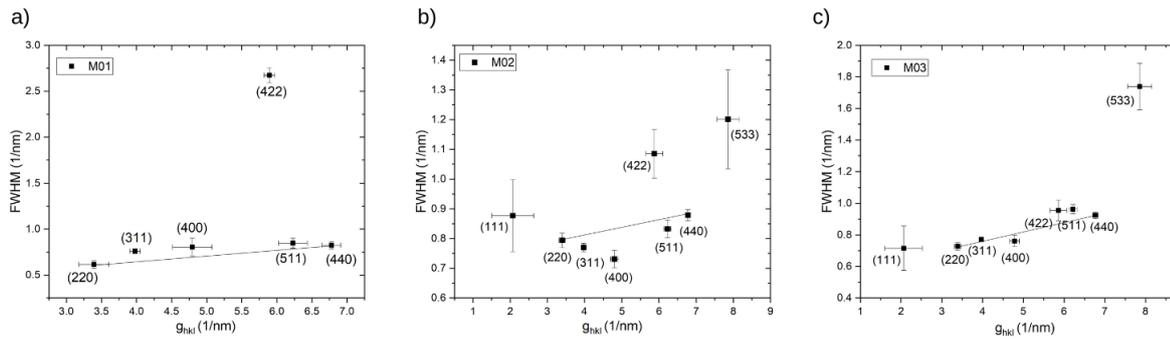


Figura 34 – Gráficos do método Williamson-Hall para os valores de FWHM em função do módulo do vetor de difração para as amostras M01, M02 e M03.

Tabela 11 – Tabela Williamson-Hall para M01, M02 e M03, calculado para o par harmônico 220-440.

Amostra	$\langle \varepsilon^2 \rangle$	$\langle M \rangle$
M01	0.02466	2.457184
M02	0.010076	1.411253
M03	0.02338	1.888253

4.1.4 Nanopartículas de Fe_3O_4 revestidas com prata

Os resultados da difração de raios-X das amostras 0.046g/mL@Ag, 0.064g/mL@Ag e 0.096g/mL@Ag são mostrados na Figura 35. A análise não revelou os picos característicos de Ag esperados ou de outro material que contenha a prata, como o próprio nitrato de prata utilizado como precursor durante a síntese. Isso pode ser atribuído a uma possível baixa concentração de prata na amostra, pois a concentração molar sugerida pelo autor (BENVIDI; JAHANBANI, 2016) é da ordem de 0.064mM. Sendo assim, surgiu a necessidade de revisar e ajustar os parâmetros experimentais para realizar novos testes, por isso novas concentrações foram testadas.

Após aumentarmos a concentração de nitrato de prata na síntese das amostras 0.064@Ag2 e 0.064@Ag3 para 0.064M e 0.885M, foi possível identificar a fase da prata, como mostra a Figura 36, pelas reflexões hkl (111), (200), (220), (311) e (222) identificadas em violeta

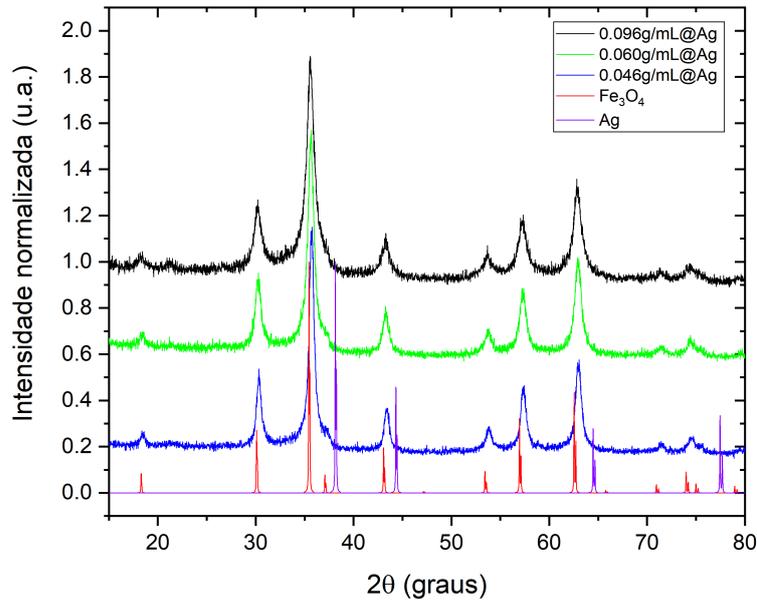


Figura 35 – Difractogramas das amostras 0.046g/mL@Ag, 0.064g/mL@Ag e 0.096g/mL@Ag comparado com a fase teórica da magnetita (vermelho) e de prata (violeta).

no espectro calculado inferior. Notavelmente, a amostra 0.064g/mL@Ag3, que continha a maior concentração de nitrato de prata, apresentou picos de prata mais proeminentes e acentuados, os quais acabaram se sobrepondo à fase da magnetita, diferentemente da 0.064g/mL@Ag2, que ainda observamos as reflexões da magnetita presentes. O resultado de picos de difração mais nítidos e intensos e a redução do ruído podem indicar a formação de uma estrutura cristalina mais homogênea e com uma distribuição mais uniforme do tamanho do cristal.

Podemos ver a evolução do tamanho do cristalito pela equação de Scherrer na Tabela 12, podendo perceber que as maiores partículas são referente as amostras com maiores concentrações de prata, podendo dizer que houve um revestimento das nanopartículas de óxido de ferro. As demais não podemos inferir um aumento de tamanho, pois a concentração da prata baixa não permitiu a confirmação do revestimento.

Os gráficos de Williamson-Hall (Figura 37) mostram a reta entre os pares harmônicos 220 e 440 para todas as amostras dopadas com prata, exceto a C17@Ag3, que contém o par harmônico 111-222, relacionado a prata (pontos em roxo). A Tabela 13 mostra os valores obtidos para ε^2 e $\langle M \rangle$ para essas amostras com prata. Observamos que a amostra que contém a maior concentração de prata 0.064g/mL@Ag3 resultou em um tamanho médio do cristalito negativo, que não possui um significado físico, sendo necessário rever as contribuições instrumentais e os *fittings* dos picos de difração.

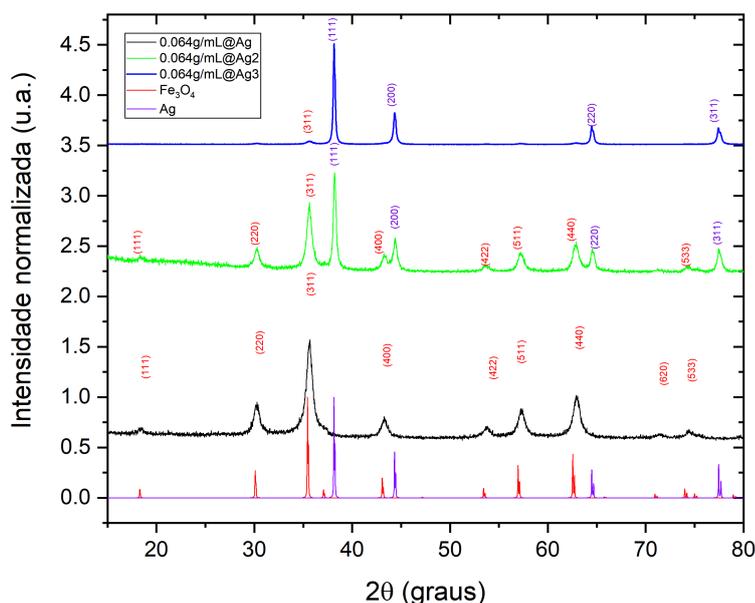


Figura 36 – Difratogramas das amostras 0.064g/mL@Ag, 0.064g/mL@Ag2 e 0.064g/mL@Ag3 comparado com a fase teórica da magnetita (vermelho) e de prata (violeta).

Tabela 12 – Tamanhos dos cristalitos obtidos pela equação de Scherrer e a relação de concentração de solução de NaOH e de nitrato de prata.

Concentração NaOH	Concentração molar $AgNO_3$	Tamanho Scherrer (nm)
0.046g/mL	0.064 mM	13.8 ± 0.5
0.064g/mL	0.064 mM	10.7 ± 0.4
0.064g/mL	0.064 M	15.6 ± 0.8
0.064g/mL	0.885 M	20.6 ± 0.7
0.096g/mL	0.064 mM	9.4 ± 0.5

4.2 Microscopia eletrônica de transmissão

4.2.1 Variação da concentração da solução alcalina - Amostras C12, C13, C14 e C15

Através das imagens de MET, mostrado na Figura 38, é possível verificar a formação de estruturas na ordem nanométrica das amostras C12, C13, C14 e C15. Os formatos das partículas variam entre esferas e cubos, exceto na amostra C12, que possui maior concentração de NaOH, onde é perfeitamente visível a formação da segunda fase com partículas de formato alongado, representado pela goetita. Os histogramas foram plotados a partir de dados extraídos do programa ImageJ. As amostras C12, C13, C14 e C15

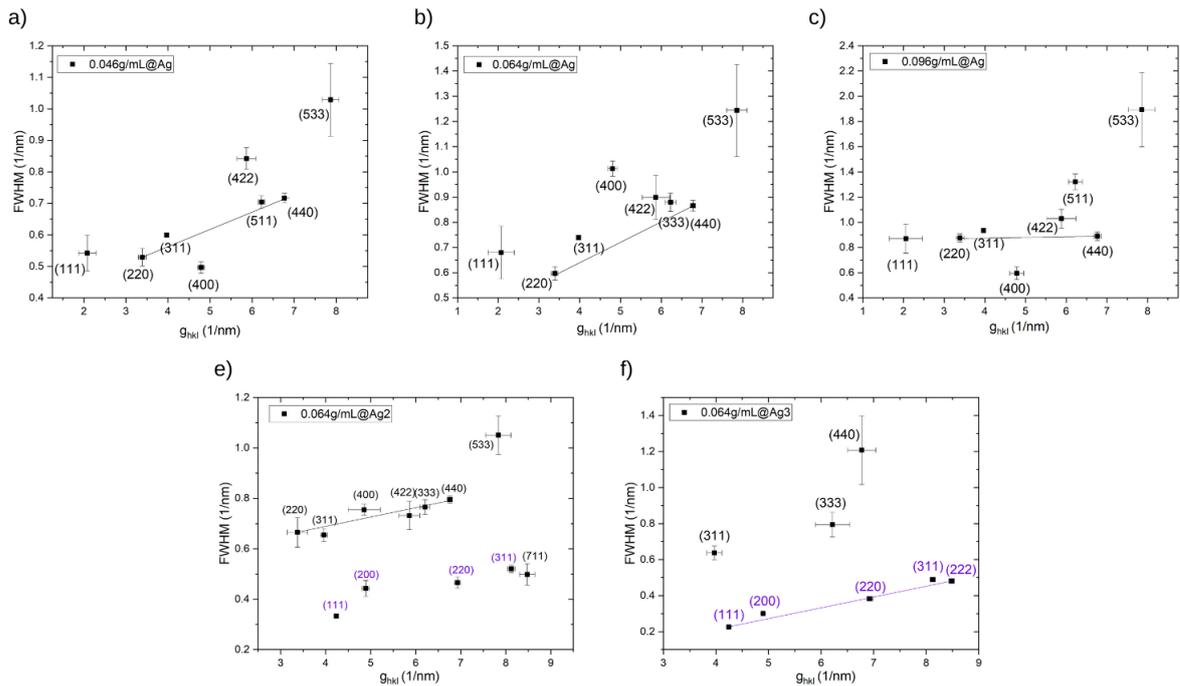


Figura 37 – Gráficos do método Williamson-Hall para os valores de FWHM em função do módulo do vetor de difração para as amostras dopadas com prata.

Tabela 13 – Tabela Williamson-Hall para as amostras dopadas com prata, calculado para o par harmônico 220-440, exceto a amostra C17@Ag3, que é calculado pelo par harmônico 111-222.

Amostra	$\langle \varepsilon^2 \rangle$	$\langle M \rangle$
0.096g/mL@Ag	0.001548	1.158064
0.064g/mL@Ag	0.03174	3.053528
0.064g/mL@Ag2	0.015352	1.866298
0.064g/mL@Ag3	0.024048	-34.674064
0.046g/mL@Ag	0.022228	2.936082

tiveram um tamanho médio de aproximadamente de $(10,44 \pm 0,39)$ nm, $(8,09 \pm 0,40)$ nm, $(12,32 \pm 0,38)$ nm e $(14,20 \pm 0,33)$ nm, respectivamente.

4.2.2 Reprodução das amostras C13, C14 e C15 - Amostras 0.046g/mL, 0.064g/mL e 0.096g/mL

As imagens das amostras 0.046g/mL, 0.064g/mL e 0.096g/mL por MET são mostradas na Figura 39. Ao analisar os tamanhos médios das partículas, assumindo uma forma esférica para elas, temos aproximadamente diâmetros de $(10,0 \pm 4,5)$ nm, $(11,6 \pm 4,2)$ nm e $(13,8 \pm 5,6)$ nm respectivamente. É evidente a presença de aglomerados mais pronunciados, indicados pelas regiões mais escuras, sugerindo uma tendência maior para a

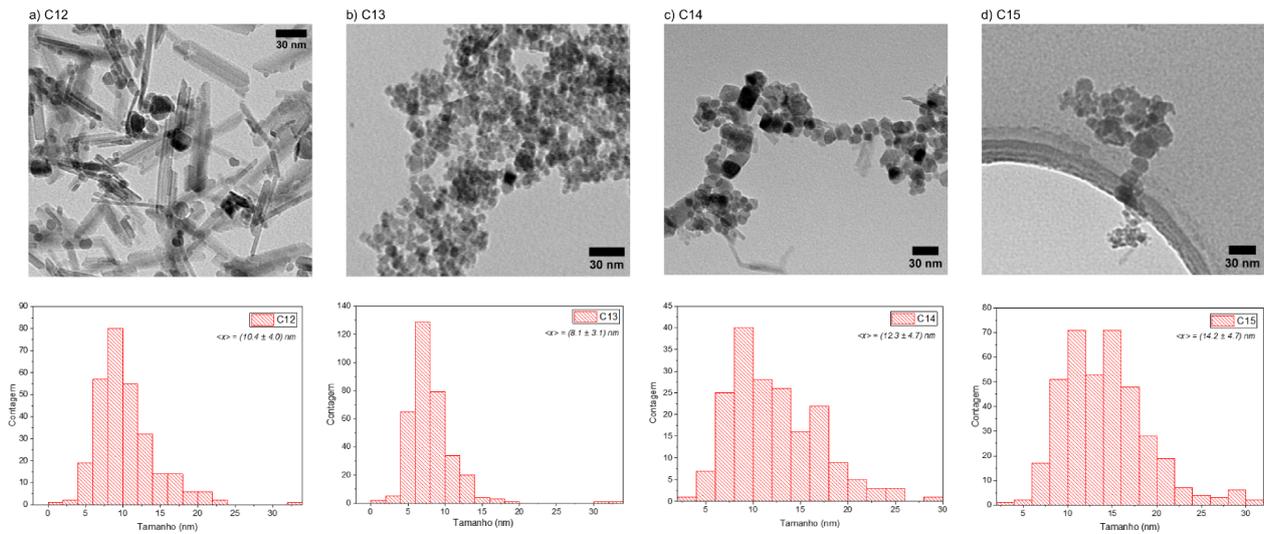


Figura 38 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e o histograma de tamanhos das amostras a) C12 b) C13 c) C14 e d) C15.

aglomeração entre as partículas. Os tamanhos obtidos por essa técnica são comparáveis aos resultados obtidos pela equação de Scherrer, onde podemos associar que o alargamento dos picos também está associado a essa aglomeração, dando o efeito de que varias partículas se formam apenas uma.

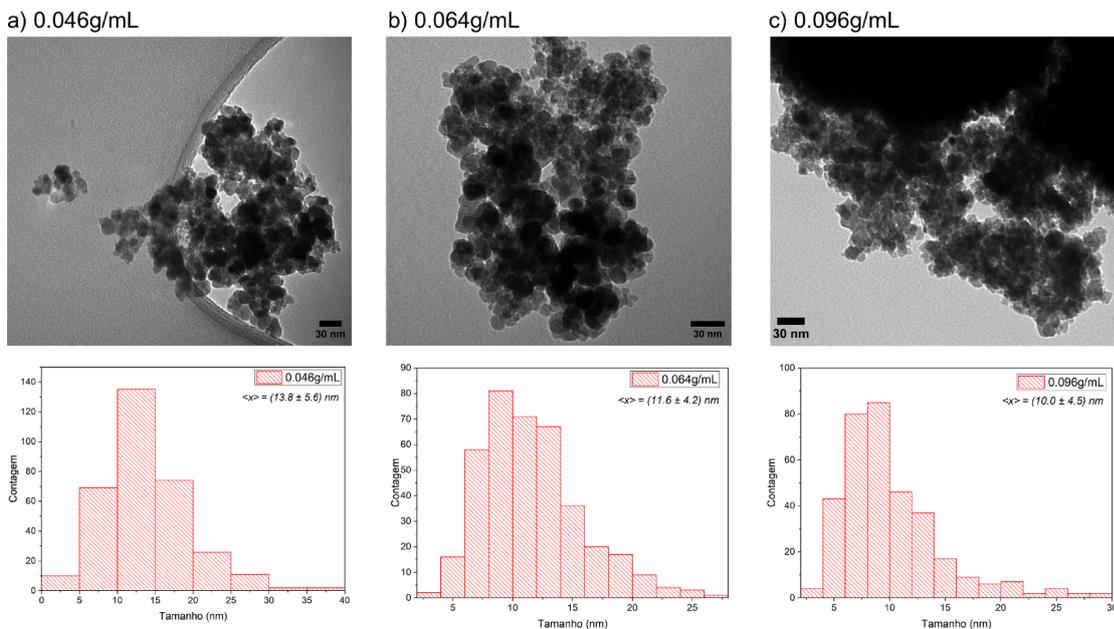


Figura 39 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e o histograma de tamanhos das amostras a) 0.046g/mL, b) 0.064g/mL e c) 0.096g/mL.

4.2.3 Síntese incluindo o gás de argônio - M01, M02 e M03

As imagens das amostras M01, M02 e M03 são mostradas na Figura 40 e apresentam tamanhos médios de aproximadamente $(11,1 \pm 3,6)$ nm, $(9,0 \pm 4,1)$ nm e $(9,1 \pm 4,0)$ nm, respectivamente. Embora a fase principal identificada no difratograma seja a magnetita, é possível observar estruturas alongadas que correspondem à goetita, que foi identificada na amostra C12. Essas amostras foram o primeiro teste utilizando ácido cítrico, que por sua vez, por ter uma pH ácido, acaba neutralizando o meio básico formado pela solução de NaOH. Apesar disso, não foram observadas mudanças significativas na aglomeração das partículas com o seu uso, sendo necessário mais estudos e testes sobre a síntese.

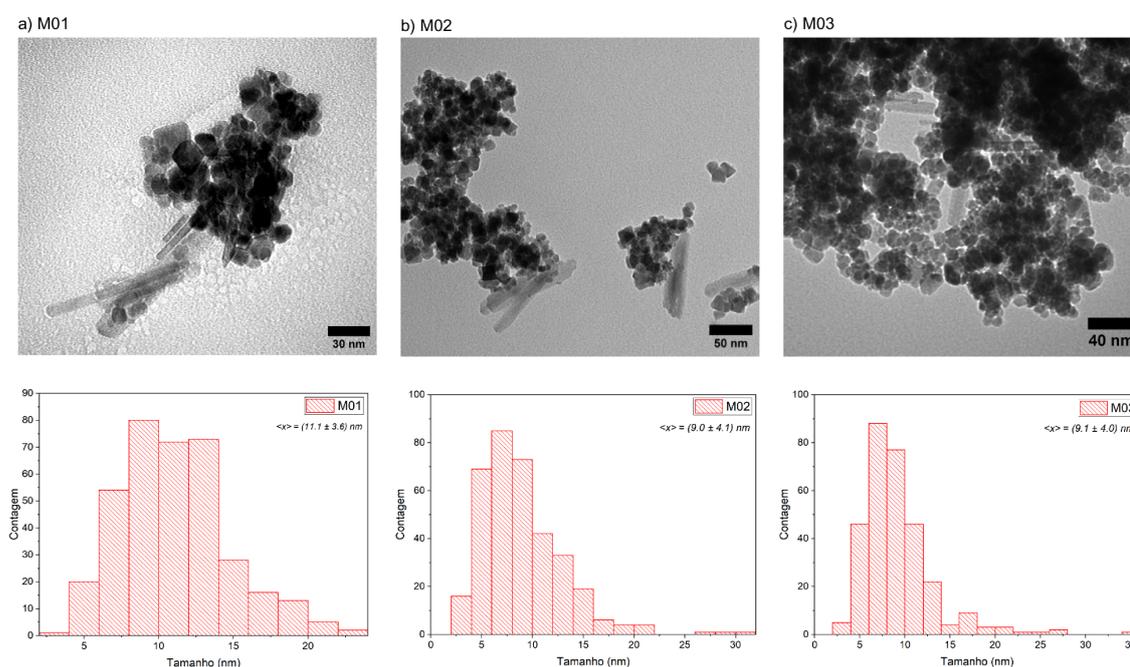


Figura 40 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e o histograma de tamanhos das amostras a) M01 b) M02 e c) M03.

4.2.4 Óxido de ferro revestidas com prata

As imagens das amostras 0.046g/mL@Ag , 0.064g/mL@Ag e 0.096g/mL@Ag por MET são mostradas na Figura 41. O tamanho médio delas não teve uma variação significativa em sua ordem comparada com as amostras sem dopagem, tendo o tamanho médio de (8.2 ± 3.5) nm, (9.3 ± 4.0) nm e (14.0 ± 6.2) nm respectivamente.

Já as imagens das amostras 0.064g/mL@Ag_2 e 0.064g/mL@Ag_3 tiveram um aumento no tamanho, com o tamanho médio de (12.0 ± 5.0) nm e (13.9 ± 11.0) nm, mas sendo possível notar pela distribuição de tamanho que tivemos algumas partículas com tamanho

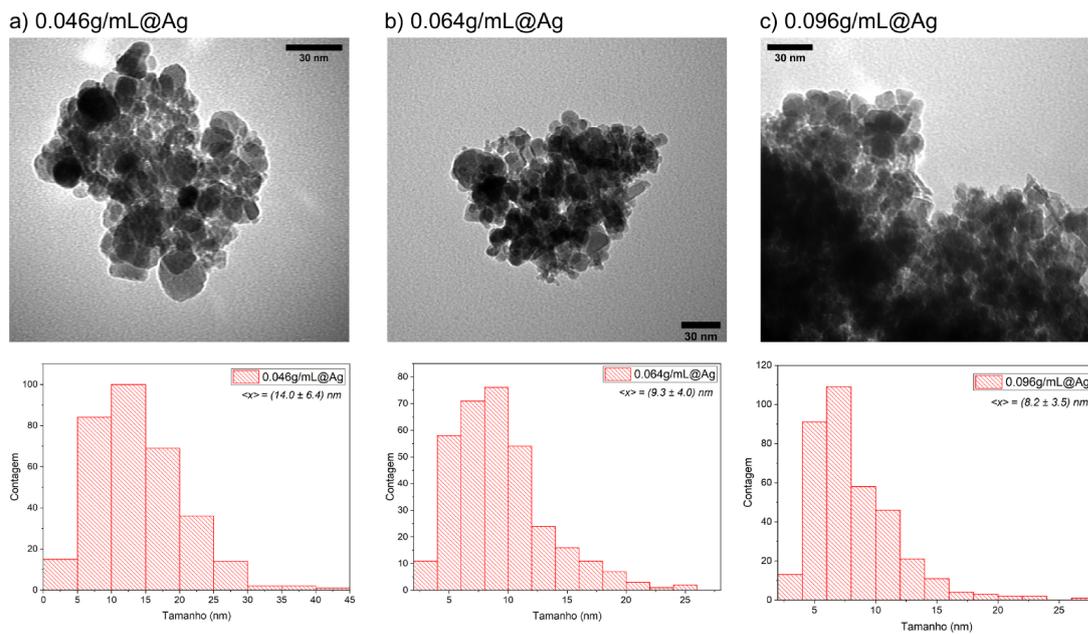


Figura 41 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e o histograma de tamanhos das amostras a) 0.046g/mL@Ag, b) 0.064g/mL@Ag e c) 0.096g/mL@Ag.

maior que 25 nm. Na amostra C17@Ag3, em particular, a morfologia pôde ser visualizada de forma mais detalhada, conforme mostra na Figura 42. Esta possui uma variedade de formas, incluindo partículas esféricas e cúbicas. Sugere-se que as partículas maiores observadas possam estar relacionadas à presença de várias partículas de magnetita revestidas com prata, que, devido ao seu tamanho maior, tornam-se mais evidentes sobre o histograma de distribuição de tamanho. As partículas com cerca de 10 nm de diâmetro têm uma relação área de superfície maior e são mais eficazes para o fornecimento de medicamentos e imagens, enquanto as partículas com aproximadamente 50 nm de diâmetro podem ser mais eficazes no tratamento de hipertermia (IOȧA et al., 2023).

4.3 Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X

4.3.1 Óxido de ferro revestidas com prata

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma ferramenta essencial para analisar a morfologia da superfície e as propriedades físicas de nanomateriais, além de permitir a identificação da composição elementar quando combinada com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Para a análise pela microscopia eletrônica de varredura foram analisadas as seguintes amostras 0.064g/mL, 0.046g/mL@Ag, 0.064g/mL@Ag, 0.096g/mL@Ag, 0.064g/mL@Ag2 e 0.064g/mL@Ag3.

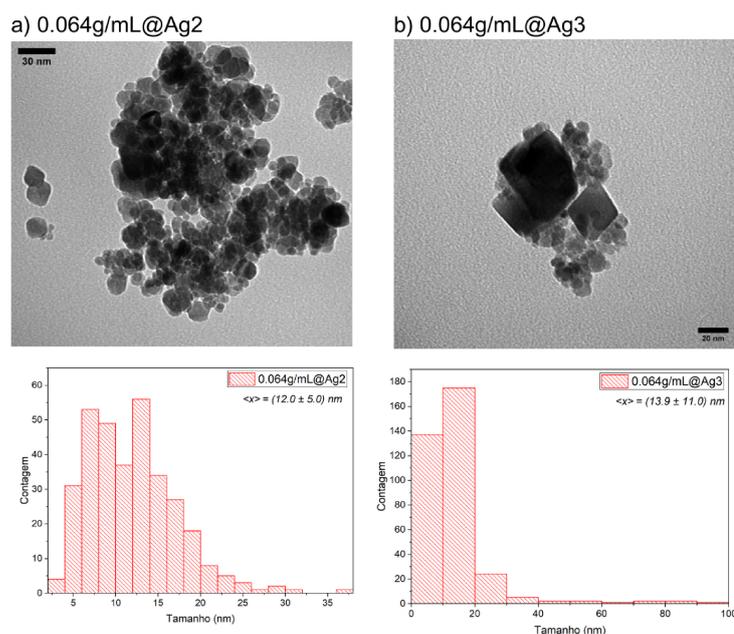


Figura 42 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e o histograma de tamanhos das amostras a) 0.064g/mL@Ag2 e b) 0.064g/mL@Ag3.

Tabela 14 – Análise da composição elementar dos wt% de ferro, oxigênio, carbono e prata para 0.064g/mL, 0.096g/mL@Ag, 0.064g/mL@Ag, 0.046g/mL@Ag.

Elemento	wt%			
	0.064g/mL	0.096g/mL@Ag	0.064g/mL@Ag	0.046g/mL@Ag
Fe	63,18 (0,12)	65,86 (0,15)	58,24 (0,17)	63,18 (0,12)
O	32,84 (0,10)	30,53 (0,10)	36,07 (0,13)	32,84 (0,10)
C	3,98 (0,14)	2,25 (0,17)	4,21 (0,21)	3,98 (0,14)
Ag	-	0	0	0

A Figura 43 mostra as micrografias obtidas com um aumento de 10kx das amostras 0.064g/mL, 0.046g/mL@Ag, 0.064g/mL@Ag e 0.096g/mL@Ag acompanhadas de seus respectivos mapas espectrais obtidos pelo EDS. Notavelmente, foram identificados picos de ferro e oxigênio com maior concentração, coerente com formação de óxido de ferro nas amostras analisadas. No entanto, não foi detectada a presença de prata amostras dopadas com prata, confirmando a concentração extremamente baixa deste elemento.

Na Figura 44 esta representada a análises da amostra 0.046g/mL@Ag2 podendo observar presença de prata em seu mapa espectral como o terceiro elemento mais abundante. Além disso, as Figuras 44 (c), (d) e (e) exibem o mapeamento da análise elementar para ferro (Fe), oxigênio (O) e prata (Ag). Na Tabela 14 mostra a porcentagem em peso (wt%) de cada elemento encontrado nas amostras 0.064g/mL, 0.046g/mL@Ag, 0.064g/mL@Ag, 0.096g/mL@Ag.

Na Figura 45 contém as análises da amostra 0.064g/mL@Ag2, tendo como resultado

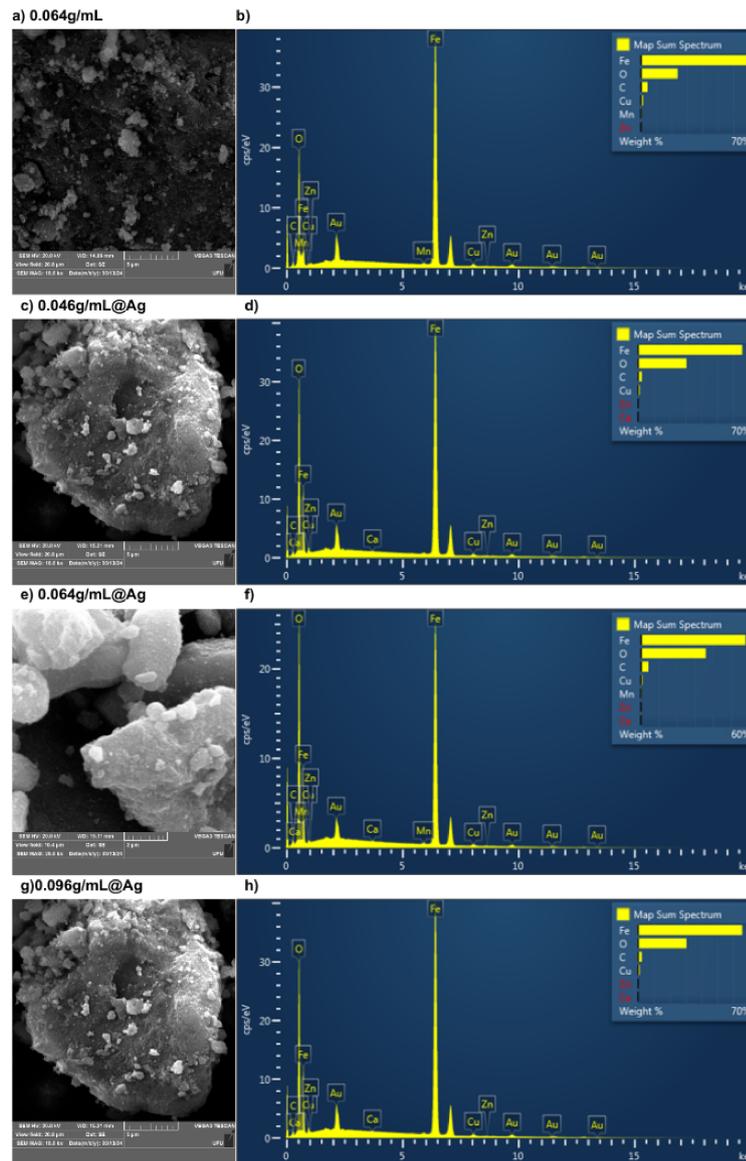


Figura 43 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura das amostras 0.064g/mL, 0.046g/mL@Ag, 0.064g/mL@Ag, 0.096g/mL@Ag e seus respectivos mapas espectrais contendo a concentração de cada elemento.

do mapa espectral, a prata em maior concentração. As Figuras 45 (c), (d) e (e) exibem o mapeamento da análise elementar para ferro (Fe), oxigênio (O) e prata (Ag). Nessa amostra é possível identificar que a amostra está revestida com prata ao observar o mapeamento dos elementos, onde as áreas mais escuras da Figura 45 (f) correspondem à presença de partículas de óxido de ferro, enquanto as áreas mais claras indicam a presença predominante de prata. A composição percentual em peso de ferro, oxigênio, carbono e prata para as amostras é apresentada na Tabela 15. A partir desses dados, é viável calcular a relação Ag/Fe, revelando quantos mols de prata estão presentes para cada mol de ferro na amostra. Em teoria, essa razão 1:1, considerando sua massa atômica, é de 1,93. Foi

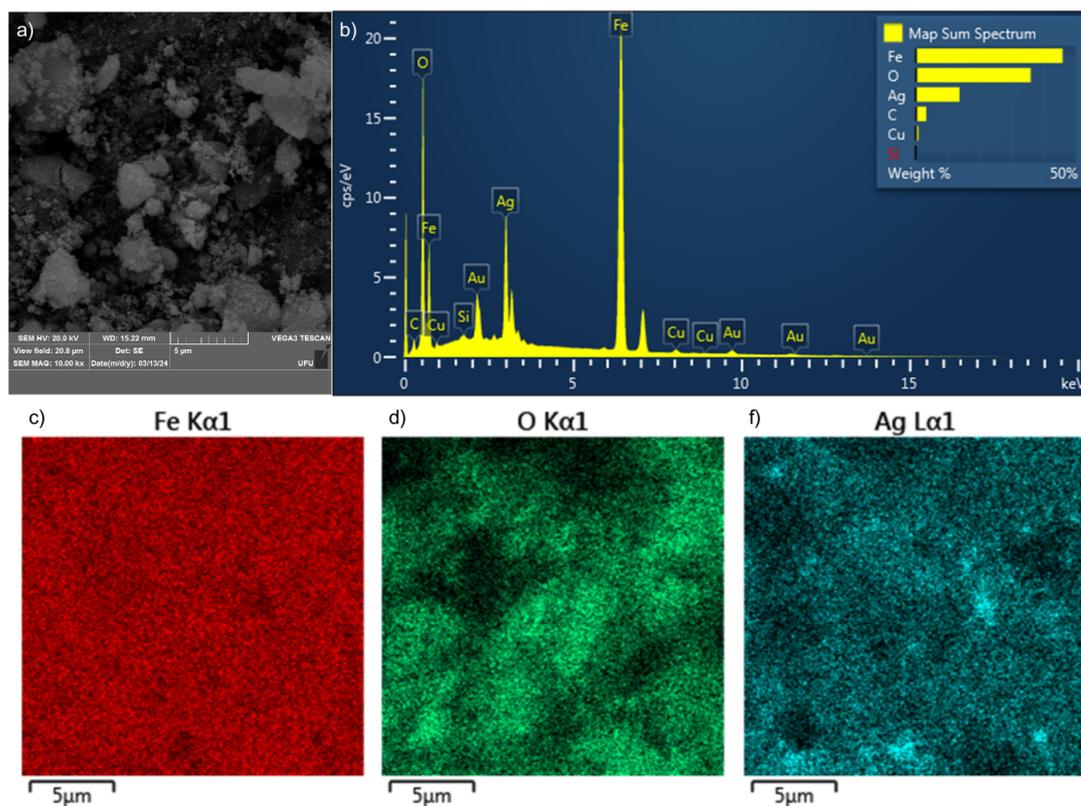


Figura 44 – a) Imagem da microscopia eletrônica de varredura da amostra 0.064g/mL@Ag2, b) seu mapa espectral dos elementos e o mapeamento dos elementos c) ferro, d) oxigênio e e) prata.

Tabela 15 – Análise da composição elemental dos wt% de ferro, oxigênio, carbono e prata para 0.064g/mL@Ag2 e 0.064g/mL@Ag3.

Elemento	wt%	
	0.064g/mL@Ag2	0.064g/mL@Ag3
Fe	45,98 (0,13)	20,56 (0,09)
O	35,98 (0,14)	22,77 (0,19)
C	3,33 (0,15)	1,93 (0,11)
Ag	13,72 (0,08)	54,26 (0,17)

encontrado para a amostra 0.064g/mL@Ag2, essa relação é de 0,298, enquanto para a 0.064g/mL@Ag3 é de 2,639.

4.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica para caracterizar materiais, proporcionando conhecimento sobre a estrutura molecular e a composição de uma substância, podendo ser útil em óxidos de ferro como a magnetita e maghemita, que possuem os mesmos

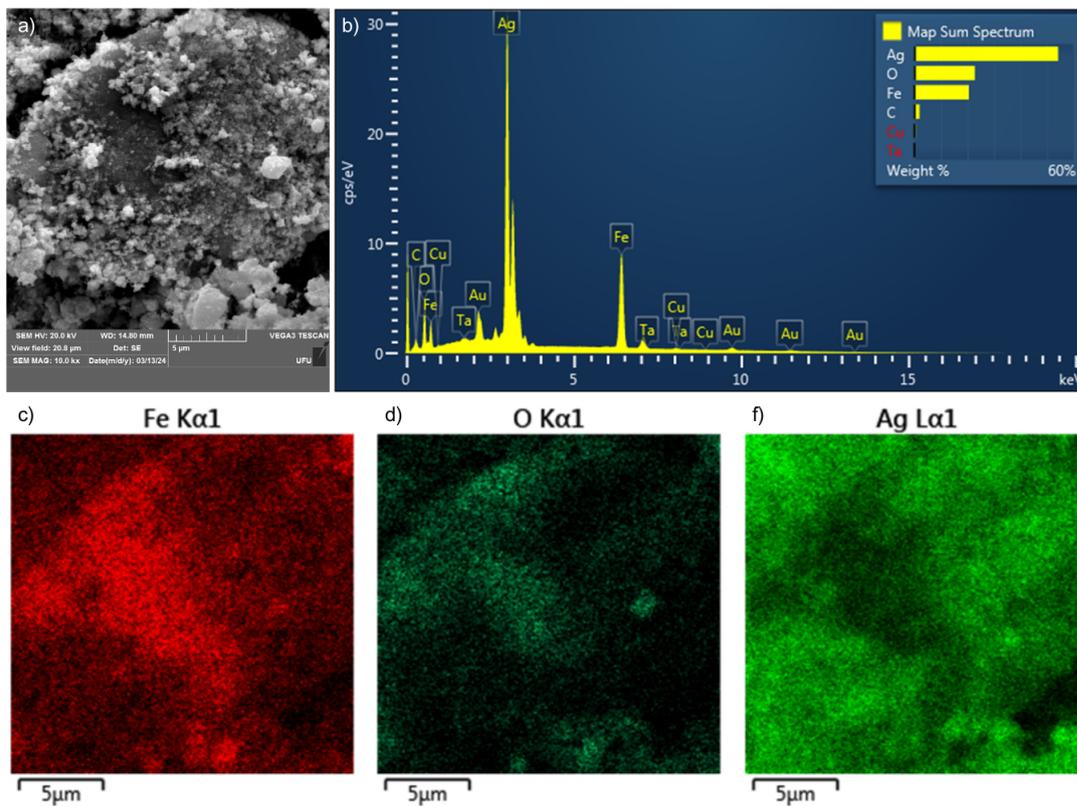


Figura 45 – a) Imagem da microscopia eletrônica de varredura da amostra 0.064g/mL@Ag3, b) seu mapa espectral dos elementos e o mapeamento dos elementos c) ferro, d) oxigênio e e) prata.

padrões de difração. No entanto, ao realizar experimentos de espectroscopia Raman com magnetita, é preciso ter cuidado em relação à potência do laser utilizado. Realizamos experimentos onde aumentamos a potência do laser em um ponto fixo de uma amostra, causando uma mudança de fase da magnetita para hematita, devido ao aumento de temperatura, como mostra a Figura 46. A transição de fase da magnetita para hematita ocorre geralmente a partir de 100°C e isso é devido pois a estrutura cristalina da magnetita pode ser decomposta em FeO (wüstite) e Fe_2O_3 (hematita). Quando a magnetita é aquecida a temperaturas elevadas, a estrutura começa a se rearranjar-se em uma estrutura mais estável, que é a hematita. Este rearranjo é acompanhado por uma mudança na estrutura cristalina e propriedades físicas, incluindo cor e respostas magnética.

Na Figura 47 é possível observar os espectros obtidos para as amostras 0.046g/mL, 0.064g/mL e 0.096g/mL, e com dopagem, M01, M02 e M03. Em todas elas apresentam as bandas Raman em torno de $450-490\text{ cm}^{-1}$, $538-554\text{ cm}^{-1}$ e $668-672\text{ cm}^{-1}$ referente aos modos de vibrações E_g , T_{2g} , T_{2g} , A_{1g} da magnetita, respectivamente.

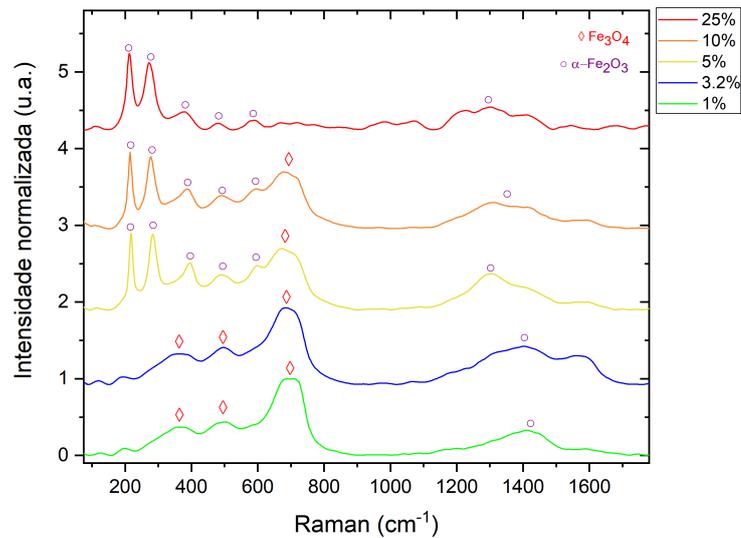


Figura 46 – Espectros Raman da amostra 0.064g/mL variando a potência do laser de 1% até 25% em um ponto fixo da amostra.

4.5 Espectroscopia de UV/visível

A Figura 48 apresenta os padrões de espectro de forma geral da análise de UV-Vis nas nanopartículas de magnetita, com e sem dopagem, mostrando o comportamento do coeficiente de absorção μ_a em relação ao intervalo de onda entre 350 a 810 nm. Foi encontrado apenas uma banda de absorção no comprimento de onda entre 470 e 520 nm, indicando a formação de partículas magnéticas nanométricas aglomeradas (VIKESLAND et al., 2016; AHMAD et al., 2009).

Considerando as amostras de magnetita sem dopagem, notamos que o pico do espectro se deslocou para um comprimento de onda menor com o aumento da concentração de NaOH. A observação de um coeficiente de absorção menor e uma curva mais alargada nas amostras de magnetita dopadas com prata revela uma modificação significativa nas propriedades ópticas do material devido à presença do dopante, reduzindo a capacidade de absorção de luz.

Podemos ver na Figura 48 (b) os valores de $\lambda_{máximo}$ em função do diâmetro médio obtido pela equação de Scherrer. A relação direta entre o tamanho das partículas de óxido de ferro sem dopagem e o $\lambda_{máximo}$ obtido a partir do espectro UV-vis não pôde ser estabelecida devido à análise restrita a apenas três pontos de dados, o que não permitiu uma certeza da correlação entre o tamanho das partículas e as características ópticas. No entanto, as propriedades ópticas das nanopartículas de prata, são fortemente influenciadas pelo seu tamanho. Quando possuem diâmetros menores, em geral, possuem maior eficiência em absorver luz devido ao fenômeno conhecido como ressonância plasmônica de

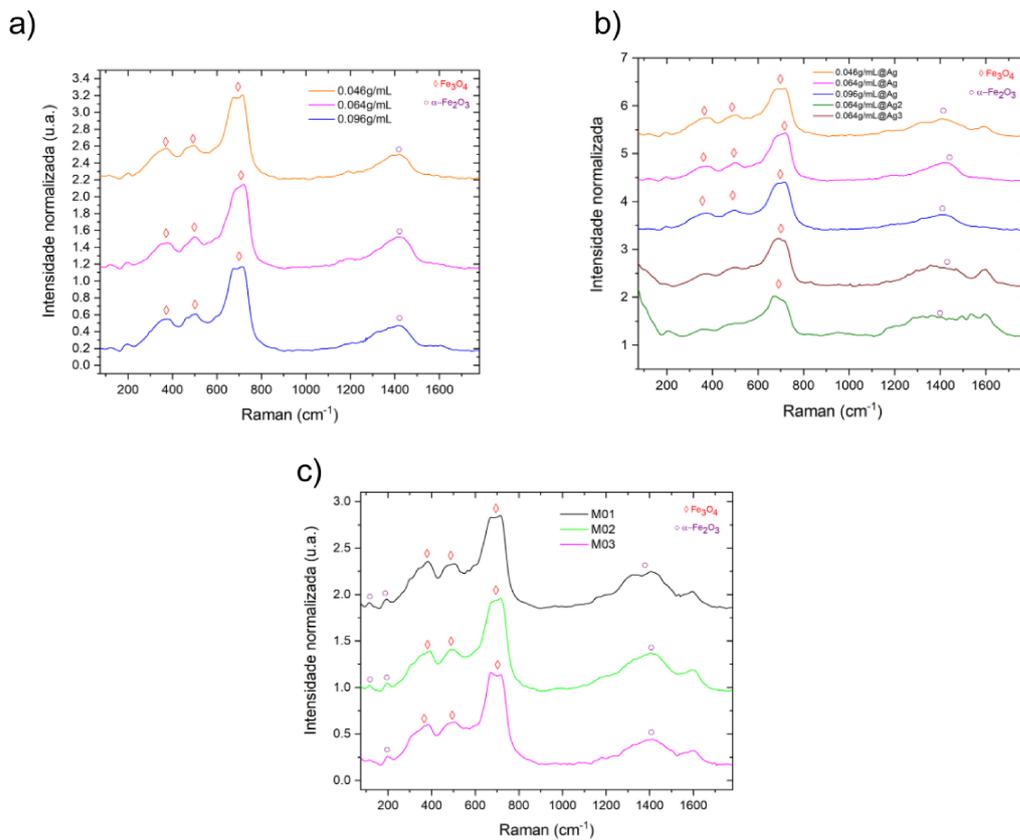


Figura 47 – Espectros Raman das amostras a) 0.046g/mL, 0.064g/mL e 0.096g/mL; b) 0.046g/mL@Ag, 0.064g/mL@Ag, 0.064g/mL@Ag2, 0.064g/mL@Ag3 e 0.096g/mL@Ag; c) M01, M02 e M03.

superfície (SPR) (YE-WAN et al., 2010), em específico, essa banda localizada em torno 475 nm está atribuída ao modo assimétrica. Este fenômeno ocorre quando a oscilação dos elétrons livres na superfície das nanopartículas entra em ressonância com o campo eletromagnético incidente e com um volume menor, esse efeito se torna maior, resultando numa absorção mais forte da luz no comprimento de onda $\lambda_{máximo}$. À medida que o tamanho aumenta elas podem suportar múltiplos modos plasmônicos, o que leva a um alargamento do pico de absorção e, conseqüentemente, o deslocamento do centro. (MULLER et al., 2013; YE-WAN et al., 2010). Nanopartículas de magnetita revestidas em prata que emitem luz no espectro azul possuem diversas em aplicações principalmente em bioimagens, como estudos de imagem em células tumorais cerebrais humanas, pois apresentam uma propriedade autoesterilizante que evita a formação de biofilmes, evitando o espalhamento de bactérias no meio, melhorando o contraste da ressonância magnética (MRI) na detecção de câncer (SINGH; UPADHYAY, 2017; IOȚA et al., 2023)

A *gap* de energia representa a energia mínima necessária para excitar um elétron para uma banda de condução. A equação de Tauc (Equação 23) relaciona o coeficiente de

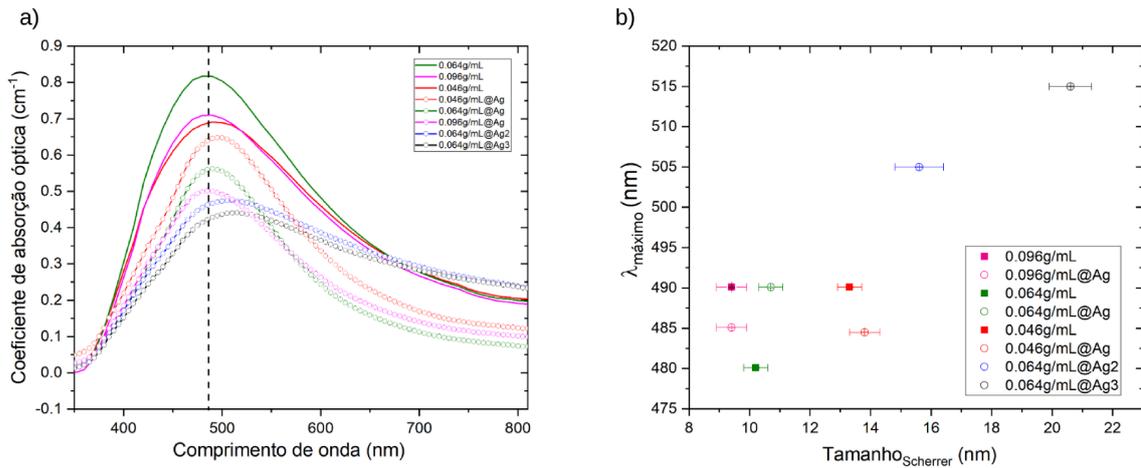


Figura 48 – a) Espectros Uv-Vis contendo o coeficiente de absorção *versus* o comprimento de onda e b) a relação do $\lambda_{máximo}$ pelo tamanho obtido por Scherrer.

absorção com a energia do fóton incidente ($h\nu$) e o *band gap* do material (E_g) (RADON et al., 2017):

$$\mu_a h\nu = (h\nu - E_g)^n \quad (23)$$

onde $n = 2$ para transições diretas e $n = 1/2$ para indiretas. Linearizando a equação, podemos obter o valor do *gap* de energia quando $(\mu_a h\nu)^2 = 0$, mostrado na Figura 49. Os resultados dessa análise estão graficados na Figura 50.

O valor do *band gap* das nanopartículas pode ser influenciado pelo seu tamanho e a cristalinidade. É possível verificar que as nanopartículas de magnetita dopadas com prata em maiores concentrações tiveram uma redução significativa no valor do *band gap*, que, juntamente padrões de difração de raios X e imagens de microscopia eletrônica de transmissão indicou que as essas amostras apresentaram uma maior cristalinidade e tamanho médio devido a dopagem. No estudo de (RADON et al., 2017; MANIKANDAN et al., 2014) sobre nanopartículas magnéticas mostra que quando a estrutura apresenta uma baixa cristalinidade, introduzindo defeitos e desordem, ou possuírem tamanhos menores a tendência é possuir *band gaps* maiores devido a existência de efeitos de confinamento quânticos. Esse efeito é observado quando o tamanho da partícula é muito pequena comparável ao raio de Bohr (a_0) fazendo com que a função de onda excitada seja afetada pelo confinamento espacial, principalmente nos semicondutores, como mostra a Figura 51 (NEIKOV; YEFIMOV, 2019; RABOUW; DONEGA, 2016).

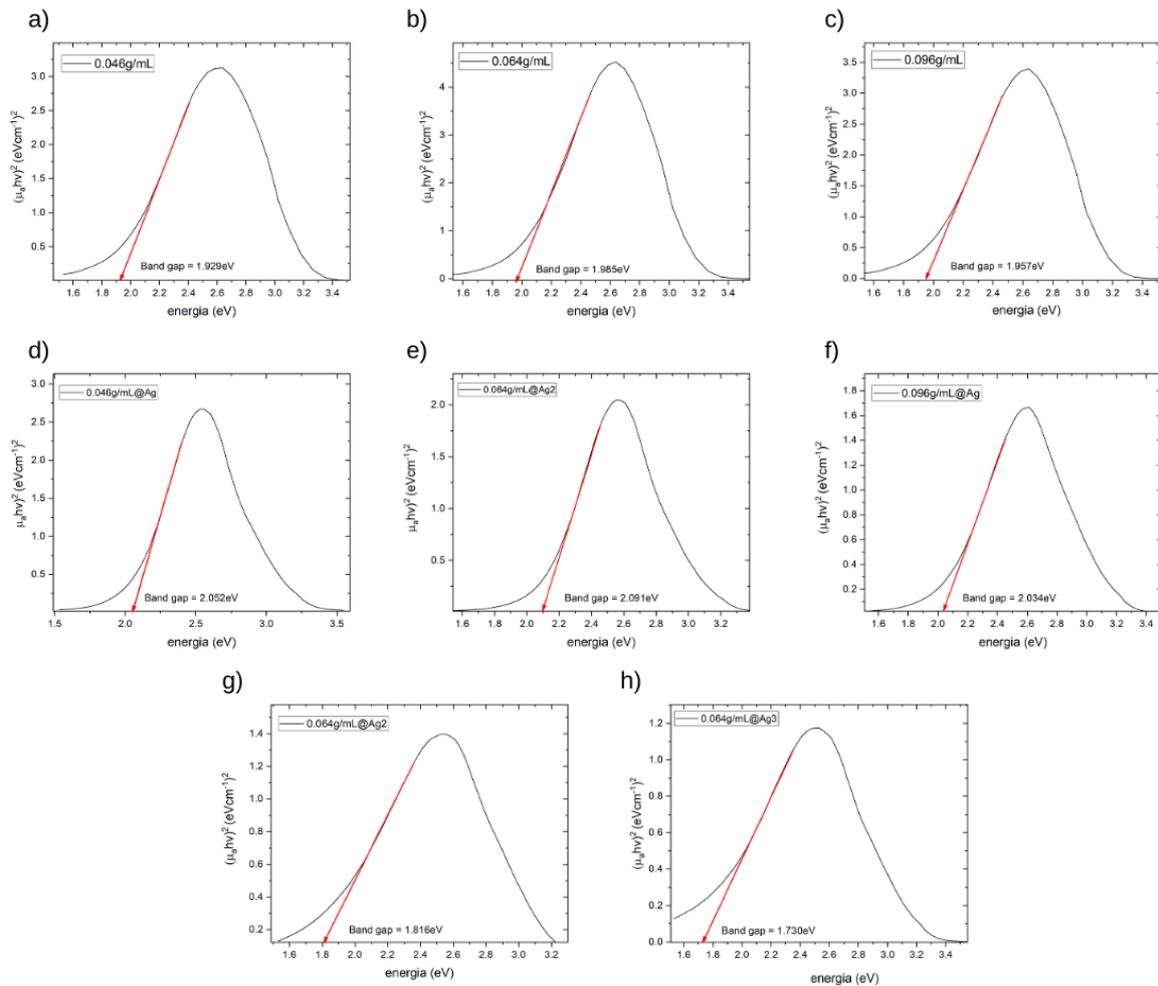


Figura 49 – Extrapolação da reta da curva obtida para obter o valor do *band gap* para as amostras a) 0.046g/mL, b) 0.064g/mL, c) 0.096g/mL, d) 0.046g/mL@Ag, e) 0.064g/mL@Ag₂, f) 0.096g/mL, g) 0.064g/mL@Ag₂ e h) 0.064g/mL@Ag₃.

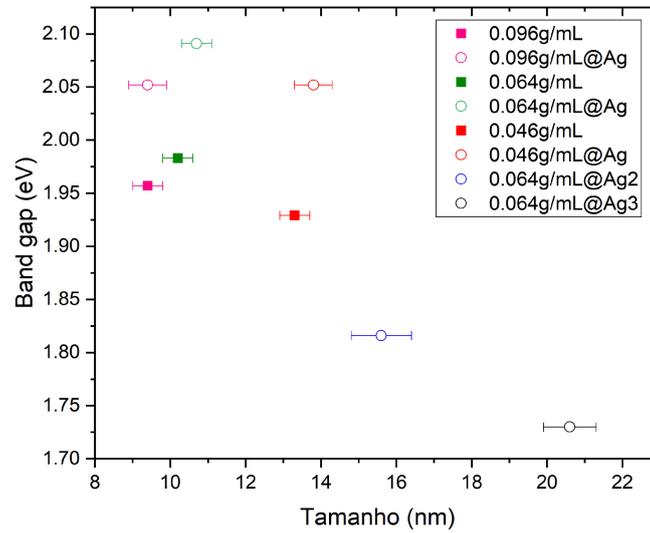


Figura 50 – Gráfico da relação entre tamanho das nanopartículas sintetizadas pelo valor obtido do *band gap*.

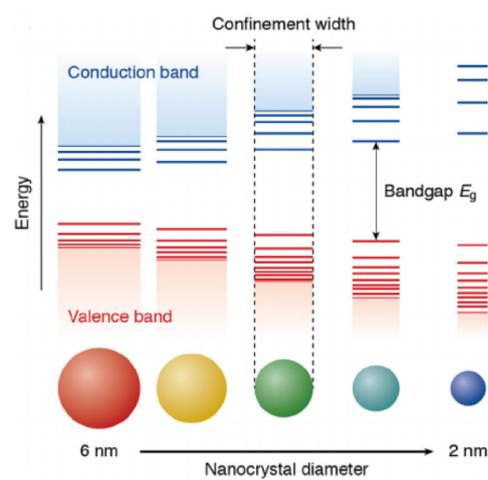


Figura 51 – Representação esquemática do aumento do *band gap* com a diminuição da nanopartícula. Retirada de (RABOUW; DONEGA, 2016)

Conclusão

Neste trabalho foram sintetizadas nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) e magnetita dopadas com prata ($Fe_3O_4@Ag$) pelo método de coprecipitação em nosso laboratório GPMS, variando a concentração de base utilizada. Na etapa de síntese, realizamos uma série de experimentos, ajustando os parâmetros e explorando diferentes condições, incluindo o tipo de lavagem e a diferença entre síntese ao ar ambiente e sob atmosfera controlada de argônio, visando obter dados mais precisos e confiáveis sobre a estrutura das nanopartículas. Após obter sucesso na síntese das amostras, avançamos para a etapa de dopagem com prata, replicando com êxito os procedimentos para garantir a uniformidade das amostras de magnetita. Esses esforços preparatórios foram essenciais para permitir a caracterização detalhada da estrutura das nanopartículas por meio de técnicas complementares, como as análises de perfis de difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman e análise dos perfis de absorvância no espectro de luz visível.

Através da combinação da técnica de difração de raios-X e espectroscopia Raman, conseguimos confirmar de forma conclusiva a formação de magnetita com estrutura cristalina cúbica de face centrada com simetria $Fd\bar{3}m$. Através da equação de Scherrer, foi observado que o aumento da concentração de NaOH resultou na diminuição do tamanho das nanopartículas obtidas e com o método de Williamson-Hall foi possível identificar a presença de defeitos nas nanopartículas, mas não conseguimos caracterizá-los com detalhes devido às limitações de resolução das técnicas disponíveis.

A utilização da microscopia eletrônica de transmissão proporcionou estudos sobre a morfologia das nanopartículas sintetizadas, permitindo uma observação direta de sua forma e distribuição. Foi possível realizar a determinação do tamanho das partículas, revelando uma diferença de aproximadamente 80% dos valores calculados pelo método de Williamson-Hall. Além disso, observamos que as nanopartículas dopadas com prata apresentaram tamanhos maiores em comparação com as nanopartículas de magnetita pura, dando um indicativo de que a síntese foi bem sucedida.

A aplicação da Espectroscopia de raios X por dispersão em energia associada ao Mi-

croscópio Eletrônico de Varredura possibilitou a caracterização química detalhada das amostras, permitindo a análise da proporção de ferro e prata nelas contidas. Observou-se que, devido à baixa concentração inicial de nitrato de prata, algumas amostras não apresentaram a presença de prata em sua composição. No entanto, ao aumentar a concentração desse composto, foi possível observar claramente o efeito nos espectros de raios X, bem como nos mapas espectrais obtidos.

Os espectros de absorvância possibilitou analisar as propriedades ópticas das amostras, especialmente a observação da evolução dos picos de absorção e seus comprimentos de onda máximos e o valor da *band gap* em relação ao tamanho das partículas, podendo viabilizar para aplicações em contraste de imagens e *drug delivery*.

5.1 Perspectivas futuras

- ❑ Realizar a análise do seu comportamento magnético no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.
- ❑ Realizar experimentos para verificar a toxicidade das nanopartículas dopadas com prata.
- ❑ Obter novas medidas de difração de raios-X de alta resolução e longo intervalo para identificar e determinar os tipos de defeitos através de programas como o CMWP e DISCUS.
- ❑ Sintetizar outras amostras de magnetita sem dopagem com um *range* maior de tamanho para observar a correlação em suas propriedades ópticas.

Referências

- AHMAD, S. et al. Soft template synthesis of super paramagnetic Fe_3O_4 nanoparticles a novel technique. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials - J INORG ORGANOMET POLYM MATER**, v. 19, p. 355–360, 09 2009.
- ALEXIOU, C. et al. Locoregional cancer treatment with magnetic drug targeting1. **Cancer research**, v. 60, p. 6641–8, 12 2000.
- BÁRCENA, C.; SRA, A. K.; GAO, J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. In: _____. **Nanoscale Magnetic Materials and Applications**. Boston, MA: Springer US, 2009. p. 591–626.
- BARRON, P. M. V. R. . A. R. **Raman Spectroscopy**. 2024. Disponível em: <[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_\(Barron\)/04%3A_Chemical_Speciation/4.03%3A_Raman_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/04%3A_Chemical_Speciation/4.03%3A_Raman_Spectroscopy)>.
- BENVIDI, A.; JAHANBANI, S. Self-assembled monolayer of sh-dna strand on a magnetic bar carbon paste electrode modified with $Fe_3O_4@Ag$ nanoparticles for detection of breast cancer mutation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 768, p. 47–54, 2016. ISSN 1572-6657. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665716300819>>.
- C.F. Chan, D.; B. Kirpotin, D.; A. Bunn, P. Synthesis and evaluation of colloidal magnetic iron oxides for the site-specific radiofrequency-induced hyperthermia of cancer. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 122, n. 1, p. 374–378, 1993. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/030488539391113L>>.
- CHASTELLAIN, M. et al. Superparamagnetic silica-iron oxide nanocomposites for application in hyperthermia. **Advanced Engineering Materials**, v. 6, n. 4, p. 235–241, 2004. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adem.200300574>>.
- CULLITY, S. R. S. B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 3^a edição. ed. Estados Unidos: Pearson Education Limited, 2014.
- DOBSON, J. Dobson, j. magnetic nanoparticles for drug delivery. *drug develop. res.* 67, 55-60. **Drug Development Research**, v. 67, p. 55 – 60, 01 2006.

- DONOSO, J. P. **Simetria molecular e Teoria de Grupos**. 2024. Disponível em: <<https://www.ifsc.usp.br/~donoso/espectroscopia/Simetria.pdf>>.
- DURAN, L. H. C. N.; MORAIS, P. C. de. **Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicações**. São Paulo, Brasil: ArtLiber, 2012.
- EBNESAJJAD, S. Chapter 4 - surface and material characterization techniques. In: EBNESAJJAD, S. (Ed.). **Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding (Second Edition)**. Second edition. Oxford: William Andrew Publishing, 2014. p. 39–75. ISBN 978-0-323-26435-8. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323264358000046>>.
- ESTELRICH, J. et al. Iron oxide nanoparticles for magnetically-guided and magnetically-responsive drug delivery. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, p. 8070–8101, 04 2015.
- Freeman, M. W.; Arrott, A.; Watson, J. H. L. Magnetism in Medicine. **Journal of Applied Physics**, v. 31, n. 5, p. S404–S405, maio 1960.
- GUBICZA, J. **X-Ray Line Profile Analysis in Materials Science**. [S.l.: s.n.], 2014. ISBN 978-1-4666-5852-3.
- HAMMOND, C. **The Basics of Crystallography and Diffraction**. 4^a edição. ed. Oxford, UK: Oxford University Press, 2015.
- IOȚA, M.-A. et al. Fe₃O₄ core-shell nanostructures with anticancer and antibacterial properties: A mini-review. **Processes**, v. 11, p. 1882, 06 2023.
- JUDD, B. Group theory in atomic spectroscopy. In: LOEBL, E. M. (Ed.). **Group Theory and its Applications**. Academic Press, 1968. p. 183–220. ISBN 978-1-4832-3188-4. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781483231884500120>>.
- KIRILLOV, V. L. et al. Size control in the formation of magnetite nanoparticles in the presence of citrate ions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 145, n. 1, p. 75–81, 2014. ISSN 0254-0584.
- KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8^a edição. ed. Berkeley, EUA: John Wiley and Sons, 2005.
- LININGER, C. et al. Energetics of lithium insertion into magnetite, defective magnetite, and maghemite. **Chemistry of Materials**, v. 30, 10 2018.
- MANIKANDAN, A. et al. Structural, optical and magnetic properties of fe₃o₄ nanoparticles prepared by a facile microwave combustion method. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 2077–2085, 2014. ISSN 1226-086X. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X13004553>>.
- MISHRA, P. K. et al. Zinc oxide nanoparticles: a promising nanomaterial for biomedical applications. **Drug Discovery Today**, v. 22, n. 12, p. 1825–1834, 2017. ISSN 1359-6446. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359644617300776>>.

MOOS, R. **Técnicas experimentais de propriedades ópticas: como ideias antigas são aplicadas aos novos sistemas nanoestruturados**. 2018. Disponível em: <<https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/84488>>.

MOREIRA, S. et al. Capítulo 5 -microscopia eletrônica de varredura. In: _____. [S.l.: s.n.], 2023. p. 94–108. ISBN 978-65-00-59327-3.

MULLER, O. et al. Size and shape effects on the nonlinear optical behavior of silver nanoparticles for power limiters. **Appl. Opt.**, Optica Publishing Group, v. 52, n. 2, p. 139–149, Jan 2013. Disponível em: <<https://opg.optica.org/ao/abstract.cfm?URI=ao-52-2-139>>.

NEIKOV, O. D.; YEFIMOV, N. A. Chapter 9 - nanopowders. In: NEIKOV, O. D.; NABOYCHENKO, S. S.; YEFIMOV, N. A. (Ed.). **Handbook of Non-Ferrous Metal Powders (Second Edition)**. Second edition. Oxford: Elsevier, 2019. p. 271–311. ISBN 978-0-08-100543-9. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081005439000099>>.

PADILHA, A. Microscopia eletrônica de transmissão para iniciantes. In: . [S.l.: s.n.], 2021.

PANKHURST, Q. A. et al. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, n. 13, p. R167, jun 2003. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/36/13/201>>.

PECHARSKY, P. Y. Z. V. K. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. 2^a edição. ed. Nova York, EUA: Springer Science + Business Media, 2009.

RABOUW, F.; DONEGA, C. Excited-state dynamics in colloidal semiconductor nanocrystals. **Topics in Current Chemistry**, v. 374, 08 2016.

RADON, A. et al. Structure and optical properties of fe₃o₄ nanoparticles synthesized by co-precipitation method with different organic modifiers. **Materials Characterization**, v. 131, p. 148–156, 2017. ISSN 1044-5803. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580317311178>>.

RANE, A. V. et al. Chapter 5 - methods for synthesis of nanoparticles and fabrication of nanocomposites. In: Mohan Bhagyaraj, S. et al. (Ed.). **Synthesis of Inorganic Nanomaterials**. Woodhead Publishing, 2018, (Micro and Nano Technologies). p. 121–139. ISBN 978-0-08-101975-7. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081019757000051>>.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. The iron oxides. In: _____. [S.l.: s.n.], 2007. p. 5–18. ISBN 9783527296699.

SCIAU, P. Chapter two - transmission electron microscopy: Emerging investigations for cultural heritage materials. In: HAWKES, P. W. (Ed.). Elsevier, 2016, (Advances in Imaging and Electron Physics, v. 198). p. 43–67. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S107656701630091X>>.

SERGIPE, C. de Educação Superior a Distância Universidade Federal de. **MICROSCOPIA ELETRÔNICA**. 2012. Abril, 2024. Disponível em: <https://cesad.ufs.br/ORBI/public/uploadCatalogo/16530816022012Introducao_a_Microscopia_Aula_4.pdf>.

- SHEN, T. **SUPERPARAMAGNETIC CONTRAST AGENTS FOR MAGNETIC RESONANCE IMAGING**. Dissertação (Mestrado) — Harvard University, Massachusetts, EUA, 1989.
- SIMON, S. **The Oxford Solid State Basics**. 1ª edição. ed. Nova York, EUA: Oxford University Press, 2013.
- SINGH, P.; UPADHYAY, C. Size selectivity of magnetite core- (ag/au) shell nanoparticles for multimodal imaging applications. **Materials Research Express**, v. 4, 09 2017.
- SOUZA, A. T. de. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro para aplicações biomédicas – um estudo citotóxico em linhagem celular de carcinoma cervical humano (células HeLa)**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2011.
- SOUZA, S. F. de. **Física IV**. 2017. Disponível em: <http://dfnae.fis.uerj.br/twiki/pub/DFNAE/FisicaExp/FisicaIV-Lab_Aula07_V01.pdf>.
- TARTAJ, P. et al. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, n. 13, p. R182, jun 2003. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/36/13/202>>.
- THOMAS, M. **Optical Propagation in Linear Media: Atmospheric Gases and Particles, Solid-State Components, and Water**. Oxford University Press, USA, 2006. (Johns Hopkins University Applied Physics Laboratory Series in Science & Engineering). ISBN 9780195091618. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=80wSDAAAQBAJ>>.
- VAYSSIÈRES, L. et al. Size tailoring of magnetite particles formed by aqueous precipitation: An example of thermodynamic stability of nanometric oxide particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 205, n. 2, p. 205–212, 1998. ISSN 0021-9797. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979798956144>>.
- VIKESLAND, P. et al. Aggregation and sedimentation of magnetite nanoparticle clusters. **Environ. Sci.: Nano**, v. 3, 03 2016.
- WARREN, B. **X-Ray Diffraction**. 1ª edição. ed. Nova York, EUA: Dover Publications, 1990.
- YE-WAN, M. et al. Theoretical studies of optical properties of silver nanoparticles. **Chinese Physics Letters**, v. 27, p. 024207, 02 2010.