



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Nelson Vasco Sarajabo

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ÓPTICA DE NANOPARTÍCULAS DE
MAGNETITA (Fe_3O_4).**

Uberlândia – MG

Março/2026

Nelson Vasco Sarajabo

CARATERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ÓPTICA DE NANOPARTÍCULAS DE
MAGNETITA (Fe_3O_4).

Dissertação apresentada ao
programa de Pós-graduação em
Física do Instituto de Física da
Universidade Federal de Uberlândia,
como parte dos requisitos para
obtenção do grau de mestre em
Física.

Área de concentração: Física
da matéria condensada

Universidade Federal de Uberlândia- UFU

Instituto de Física

Programa de Pós-graduação em Física

Grupo de Propriedades Magnéticas e Estruturais dos Sólidos- GPMES

Orientador: Prof. Dr. Raimundo Lora Serrano

Coorientador: Prof. Dr. Djalmir Nestor Messias

Uberlândia – MG

Março/2026

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

S243c
2025 Sarajabo, Nelson Vasco, 1986-
Caraterização estrutural e óptica de nanopartículas de magnetita
(Fe₃O₄) [recurso eletrônico] / Nelson Vasco Sarajabo. -- 2025.

Orientador: Raimundo Lora Serrano.
Coorientador: Djalmer Nestor Messias.
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-graduação em Física.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2026.11012>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Física. I. Serrano, Raimundo Lora (Orient.). II. Messias, Djalmer
Nestor (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa
de Pós-graduação em Física. IV. Título.

CDU: 53

André Carlos Francisco
Bibliotecário(a)-Documentalista - CRB-6/3408



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1A, Sala 213 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG,
CEP 38400-902
Telefone: (34) 3239-4309 - www.infis.ufu.br - cpqfisica@ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Física				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado				
Data:	13 de março de 2026	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	16:02
Matrícula do Discente:	12412FIS007				
Nome do Discente:	Nelson Vasco Sarajabo				
Título do Trabalho:	Caracterização óptica e estrutural e de nanopartículas da magnetita (Fe ₃ O ₄)				
Área de concentração:	Física				
Linha de pesquisa:	Sistemas Nanoestruturados				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Caracterização estrutural, magnética e eletrônica de sistemas de elétrons fortemente correlacionados em diferentes escalas.				

Reuniu-se, por meio de videoconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Física, assim composta: Professores Doutores: Viviane Pilla - INFIS/UFU, Leonardo de Sousa Silva - IFTO e Raimundo Lora Serrano - INFIS/UFU, orientador do discente.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Raimundo Lora Serrano, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultrapassada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos,

conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Raimundo Lora Serrano, Professor(a) do Magistério Superior**, em 13/03/2026, às 16:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Leonardo de Sousa Silva, Usuário Externo**, em 13/03/2026, às 17:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Viviane Pilla, Professor(a) do Magistério Superior**, em 13/03/2026, às 18:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **7139884** e o código CRC **138898E4**.

Referência: Processo nº 23117.016222/2026-80

SEI nº 7139884

À minha esposa e aos meus filhos, Felícia e Stivany, pelo apoio, compreensão e incentivo constantes ao longo desta jornada. Que esta conquista represente a força da nossa família e o valor do esforço compartilhado.

Cada conquista minha sempre será, antes de tudo, de vocês.

'Nada na vida deve ser temido, apenas compreendido.'

Marie Curie

Agradecimentos

As pessoas são como pontes em nossas vidas: sustentam-nos nos momentos de incerteza e tornam possíveis travessias que, sozinhos, talvez não conseguiríamos realizar. Como está escrito: —É melhor ter companhia do que estar sozinho, porque maior é a recompensa do trabalho de duas pessoas. (Eclesiastes 4:9). Esta conquista é resultado do apoio, da confiança e da presença daqueles que caminharam comigo ao longo desta jornada.

A Deus, pela vida, pela força e pela proteção durante este percurso, especialmente nos momentos em que a distância de Moçambique e a saudade da família se fizeram mais intensas.

À minha esposa e aos meus filhos, Felícia e Stivany, pelo amor, compreensão e incentivo constantes. Mesmo à distância, foram minha maior motivação.

À minha mãe e à minha família, pelo apoio incondicional e pelas orações que sempre me sustentaram.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Raimundo Lora Serrano, pela confiança, orientação firme e contribuições científicas essenciais para o desenvolvimento desta dissertação.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Djalmir Nestor Messias, pelas valiosas contribuições, sugestões e apoio acadêmico ao longo deste trabalho.

Ao doutorando Jorge Elias Madjaia do Instituto de Física - UFU, pelo apoio incansável e pela parceria acadêmica ao longo desta trajetória. Foi sempre o primeiro a analisar este trabalho, contribuindo com leituras críticas, sugestões e debates antes de seu envio aos orientadores. Agradeço também pelo auxílio no manuseio dos materiais no Laboratório de Óptica. Sua colaboração foi essencial para o aprimoramento científico desta dissertação.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física e ao Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, pela oportunidade de crescimento acadêmico e pessoal.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro concedido por meio da bolsa de estudos, essencial para que eu pudesse realizar esta formação no Brasil.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para esta etapa da minha trajetória, meus sinceros agradecimentos.

Esta conquista representa não apenas um título acadêmico, mas também a

superação da distância, da saudade e dos desafios enfrentados ao longo desta jornada.

Resumo

A magnetita (Fe_3O_4) destaca-se entre os óxidos de ferro por suas propriedades estruturais, magnéticas e ópticas, especialmente quando estruturada em escala nanométrica. Neste trabalho, investigaram-se as propriedades estruturais e ópticas de nanopartículas de Fe_3O_4 sintetizadas pelo método de coprecipitação, com variação da temperatura de secagem entre 40 °C e 120 °C, visando analisar a influência dessa variável nas características finais do material. A caracterização estrutural foi realizada por difração de raios X em pó (DRX), permitindo a identificação da fase cristalina associada ao tipo de estrutura espinélio inverso. As análises composicionais foram conduzidas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada à espectroscopia por dispersão de energia (EDS), confirmando a presença dos elementos constituintes. A caracterização óptica foi realizada por meio de espectroscopia de absorção UV-Vis na faixa de 450 a 1000 nm, permitindo a avaliação do perfil de absorção das nanopartículas. Adicionalmente, empregou-se a técnica de lente térmica para investigar os processos de conversão de energia luminosa em calor, permitindo determinar a difusividade térmica e a variação de fase induzida pelo aquecimento do meio. Os resultados confirmaram a formação da fase de magnetita e indicaram que a variação da temperatura de secagem influencia parâmetros ópticos, provavelmente associados a mudanças estruturais (não discutidas), evidenciando uma correlação entre a cristalinidade e o comportamento fototérmico.

Palavras-chave: magnetita; nanopartículas; coprecipitação; difração de raios X; UV-Vis; lente térmica.

Abstract

Magnetite (Fe_3O_4) stands out among iron oxides for its structural, magnetic, and optical properties, especially when structured on a nanometric scale. In this work, the structural and optical properties of Fe_3O_4 nanoparticles synthesized by the coprecipitation method were investigated at drying temperatures ranging from 40 °C to 120 °C, to analyze the influence of this variable on the final characteristics of the material. Structural characterization was performed by powder X-ray diffraction (XRD), which allowed the identification of the crystalline phase associated with the inverse spinel structure. Compositional analyses were conducted using Scanning Electron Microscopy (SEM) coupled with energy dispersive spectroscopy (EDS), confirming the presence of the constituent elements. Optical characterization was performed using UV-Vis absorption spectroscopy in the 450 to 1000 nm range, allowing the evaluation of the absorption profile of the nanoparticles. Additionally, the thermal lens technique was employed to investigate the conversion of light energy into heat, enabling the determination of thermal diffusivity and the phase variation induced by heating the medium. The results confirmed the formation of the magnetite phase and indicated that variations in drying temperature influence optical parameters, probably associated with structural changes (not discussed), highlighting a correlation between crystallinity and photothermal behavior.

Keywords: magnetite; nanoparticles; coprecipitation; X-ray diffraction; UV-Vis; thermal lens

Índice

<u>1. INTRODUÇÃO</u>	<u>21</u>
<u>1.1. Objetivos</u>	<u>23</u>
1.1.1. Objetivo geral	23
1.1.2. Objetivos específicos	23
<u>2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS</u>	<u>25</u>
<u>2.1. Revisão histórica sobre a Magnetita</u>	<u>25</u>
<u>2.2. Nanotecnologia</u>	<u>26</u>
<u>2.3. Óxidos de ferro</u>	<u>28</u>
2.3.1. Magnetita (Fe_3O_4)	28
2.3.2. Hematita ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$)	31
2.3.3. Maghemita ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_4$)	33
2.3.4 Goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$)	<u>34</u>
<u>2.4. Nanopartículas magnéticas</u>	<u>35</u>
<u>2.5. Nanopartículas de Oxido de Ferro - Fe_3O_4</u>	<u>36</u>
<u>2.6. Caracterização das NPs</u>	<u>37</u>
2.6.1. Morfologia	37

2.6.2. Caracterização estrutural.....	37
2.6.3. Caracterização óptica	39
<u>2.7. Síntese da magnetita</u>	<u>40</u>
<u>2.8. Métodos Químicos para a síntese de Nanopartículas.....</u>	<u>43</u>
2.8.1. Microemulsão	43
2.8.2. Processo sol-gel.....	44
2.8.3. Coprecipitação	45
<u>2.9. Difração de Raios X em cristais</u>	<u>47</u>
2.9.1. Estrutura cristalina	47
2.9.2. Padrão da Difração em pó.....	48
<u>2.10. Técnicas de Caracterização Cristalográfica</u>	<u>50</u>
2.10.1. Raios – X	50
2.10.2. Difração de Raios-X (DRX) para análise da estrutura cristalina.....	51
<u>2.11. Absorção da luz UV - Vis.....</u>	<u>52</u>
2.11.1. Lente Térmica	53
<u>3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</u>	<u>54</u>
<u>3.1. Síntese das nanopartículas</u>	<u>54</u>
3.1.1. Óxido de ferro	54

3.2. Caracterizações	57
3.2.1. Difração de raios X	57
3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	59
3.4. Espectrofotometria UV-Vis	60
3.5. Montagem experimental da Técnica Térmica	61
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
4.1. Óxido de Ferro Fe_3O_4	63
4.1.1. Difração de Raios X (DRX)	63
4.1.2. Difratoograma de NT1	64
4.2. Difratoograma NT1 com Padrão cristalográfico ICSD (Fe_3O_4)	65
4.3. Análise MEV e EDS para nanopartículas NT1 de Fe_3O_4	67
4.4. Difração de Raios X das amostras de magnetita NT2, NT3, NT4 e NT5	68
4.5. Difratoograma de raios X da amostra NT2, NT3, NT4 e NT5 comparado ao padrão ICSD da magnetita (Fe_3O_4)	70
4.6. Estimação do tamanho das cristalitas	72
4.7. Análise MEV e EDS das amostras NT2, NT3, NT4 e NT5 para nanopartículas de Fe_3O_4	74
4.8. Caracterização Óptica (UV-Vis)	75
4.8.1. Lente térmica e o processo de transferência de energia	78

4.8.2. Medidas de difusividade	82
4.8.3. Diferença de fase θ/L_{eff} em função da potência de excitação do laser	84
<u>5. CONCLUSÕES</u>	<u>86</u>
<u>6. PERSPECTIVAS FUTURAS</u>	<u>88</u>
<u>7. REFERÊNCIAS</u>	<u>89</u>

Lista de Símbolos

Nps – Nanopartículas

0D – Zero dimensional

1D – Unidimensional

2D – Bidimensional

3D – Tridimensional

Au – Ouro

Pt – Platina

Ag – Prata

Pd - Paládio

–Fe₂O₃ – Óxido de ferro (III) / Hematita

γ-Fe₂O₃ – Óxido de ferro (III) (maghemita)

Fe₃O₄ – Óxido de ferro (II, III) / Magnetita

FeO – Óxido de ferro (II)

FeOOH – Óxido-hidróxido de ferro (Goethita Fe²⁺

– Íon ferroso

Fe³⁺ – Íon férrico

DRX – Difração de Raios X

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS – Espectroscopia por Dispersão de Energia

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X

BET– Método de Brunauer–Emmett–Teller

POM – Microscopia Óptica Polarizada

IR – Espectroscopia no Infravermelho

UV–Vis – Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível

LT – Lente Térmica

XPA – Análise de Perfil de Raios X

Cc – Grupo espacial monoclinico polar

C2/c – Grupo espacial monoclinico não polar

R3c – Grupo espacial romboédrico

Fd-3m – Grupo espacial cúbico (estrutura espinélio)

Pbnm – Grupo espacial ortorrômbico

T_c – Temperatura de Curie

T_V – Temperatura de Verwey

SPM – Superparamagnetismo

Å – Angstrom (10^{-10} m)

nm – Nanômetro

λ – Comprimento de onda

λ_{exc} – Comprimento de onda do feixe de excitação

D – Difusividade térmica

t_c – Tempo característico

w_0 – Raio do feixe laser na cintura

z – Distância entre as cinturas dos feixes (excitação e prova)

FeSO₄ – Sulfato de ferro (II)

FeCl₃ – Cloreto de ferro (III)

NaOH – Hidróxido de sódio

H₂O – Água

C₆H₈O₇ – Ácido cítrico

Milli-Q – Água ultrapura

pH – Potencial hidrogeniônico

T_M – Transição de Morin (ou de spin-flop)

FWHM – Largura à meia altura (Full Width at Half Maximum)

NIR – Infravermelho próximo (Near Infrared)

ICSD – Inorganic Crystal Structure Database

IQ-UFU – Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia

RELAM – Rede de Laboratórios Multiusuários.

Listas de Figuras

Figura 1 - Fotografia das amostras de soluções coloidais de Au obtidos em função do volume da solução de citrato de sólido utilizada na síntese	22
Figuras 2 - Célula unitária da estrutura cristalina espinélio	30
Figura 3 - célula Unitária da Hematita	33
Figura 4 - Ilustração da célula unitária da Goethita	35
Figura 5 - Representação esquemática de microemulsões água em óleo (A/O) e óleo em água (O/A)	43
Figura 6 - Representação esquemática do processo Sol - gel.....	45
Figura 7 - Representação da célula unitária de NaCl	47
Figura 8 - Representação da Esfera de Ewald.....	49
Figura 9 - Difração de raios X nos planos cristalinos.....	50
Figura 10 - Representação esquemática do procedimento adotado para a produção das nanopartículas de magnetita, indicando as principais etapas do método de coprecipitação	56
Figura 11 - Montagem experimental utilizada para o início da formação do precipitado em andamento, conduzida dentro da capela para garantir segurança e controle de todo o processo de síntese.....	56
Figura 12 - Vista interna do equipamento Shimadzu XRD-6000	58
Figura 13 - Micriscópio electrónico de varredura (MEV) da marca TESCAN, modelo VEGA 3 LMU.....	59
Figura 14 - Espectrofotómetro UV-Vis da marca Shimadzu, modelo UV-2600i	60
Figura 15 - Montagem experimental da técnica da lente termica	62
Figura 16 - Difratoograma de Raios X evidenciando as reflexões correspondentes aos planos cristalográficos (hkl) da estrutura do material, obtidos após o processo de síntese	63
Figura 17 - Difratoograma de raios X referente a amostra tratada a 40°C	64
Figura 18 - Difratoograma NT1 tratada a 40°C comparado ao padrão cristalográfico ICSD 49459 (Fe ₃ O ₄).....	66
Figura 19 - Imagem de MEV da magnetita (Fe ₃ O ₄), com destaque para as regiões analisadas por EDS	67
Figura 20 - Espectro de energia dispersiva de raios X (EDS) da amostra NT1, evidenciando os picos característicos de Ferro e Oxigênio.....	68
Figura 21 - Difratoograma de raios X das amostras de magnetita (Fe ₃ O ₄) tratadas termicamente a 60°C (NT2), 80°C (NT3), 100°C (NT4) e 120°C (NT5), obtidos no intervalo angular de 2 theta	

entre 10 ⁰ e 85 ⁰	69
Figura 22 - Difratoograma de raios X das amostras de magnetita, NT2, NT3, NT4 e NT5 comparados com o padrão cristalográfico da magnetita (ICSD 49549)	71
Figura 23 - Imagens de microscopia eletrônica de varrimento (MEV) e espectro de energia dispersiva de raios X (EDS) das amostras NT2, NT3, NT4 e NT5, evidenciando a morfologia superficial e a composição elementar, com predominância de ferro (Fe) e Oxigênio (O), característicos de óxidos de ferro.....	75
Figura 24 - Espectro de absorvância UV-vis das amostras de Fe ₃ O ₄ sintetizadas a diferentes temperaturas: NT1 (40), NT2 (60), NT3 (80), NT4 (100) e NT5 (120), registrados a faixa espectral de 200 a 900 nm.....	76
Figura 25 - Espectro de absorvância em função do comprimento de onda das nanopartículas de Fe ₃ O ₄ (NT6, NT7 e NT8)	77
Figura 26 - Sinal de transiente de lente térmica obtido para a amostra de Fe ₃ O ₄ de NT1 em pó dispersa em água, registrado em função do tempo por meio de osciloscópio digital.....	78
Figura 27 - Sinal de transiente de lente térmica obtido para as amostras de Fe ₃ O ₄ de NT2, NT3, NT4 e NT5 em pó dispersa em água, registrado em função do tempo por meio de osciloscópio digital.....	80
Figura 28 - Sinal de transiente de lente térmica obtido para as amostras Fe ₃ O ₄ de NT6, NT7 e NT8 em pó dispersa em água, registrado em função do tempo por meio de osciloscópio digital	81
Figura 29 - Difusividade térmica das nanopartículas de Fe ₃ O ₄	83
Figura 30 - Diferença de fase theta em função de potência de excitação de laser das amostras NT1, NT2, NT3, NT4 e NT5	84
Figura 31 - Diferença de fase theta em função da potência de excitação do laser das amostras NT6, NT7 e NT8	85

Listas de Tabelas

Tabela 1 - Distribuição percentual em massa dos elementos químicos presentes nos óxidos Fe_3O_4 , Fe_2O_3 e FeO	31
Tabela 2 - Algumas propriedades físicas da magnetita.....	31
Tabela 3 - Representação de alguns métodos de preparo de nanopartículas, bem como suas respectivas descrições.....	42
Tabela 4 - Nomenclatura das amostras em função da temperatura de síntese	55
Tabela 5 - Quantidade de NaOH , concentração da solução alcalina e coloração observada nas amostras NT6, NT7 e NT8.....	57
Tabela 6 - Tamanho das cristalitas estimado pela equação de Scherrer apartir do pico 311	73
Tabela 7 - Valores médio da difusividade das nanopartículas de Fe_3O_4	83

1. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é um campo de pesquisa conhecido desde o século passado, quando o termo "nanotecnologia" foi introduzido pelo ganhador do Prêmio Nobel, Richard P. Feynman, em sua famosa palestra de 1959 [1]. De lá para cá, vários desenvolvimentos revolucionários foram realizados nesse campo, começando pela produção de materiais dos mais variados tipos em escala nanométrica. Nas últimas décadas, essa área tem avançado de forma consistente, tanto no desenvolvimento de pesquisas fundamentais quanto em aplicações comerciais. Esse progresso tem impulsionado inovações em diversos setores, como a medicina, a eletrônica, a energia renovável, ou o desenvolvimento de materiais avançados (em geral) para outras aplicações.

No campo da medicina, por exemplo, novos fármacos podem ser desenvolvidos ou ter sua eficiência aprimorada devido à elevada reatividade superficial das Nps. Paralelamente, diversos estudos têm investigado os possíveis efeitos tóxicos dessas partículas sobre micro-organismos [2, 3, 4]. Outro exemplo é a utilização em painéis solares com composições de maior resistência à umidade e à oxidação dos componentes [5, 6].

Entre os estudos em nanotecnologia, destacam-se os relacionados com nanopartículas, que são uma ampla classe de materiais que incluem substâncias com partículas menores que 100 nm [7]. Dependendo da morfologia, as NPs podem ser classificadas como 0D, 1D, 2D ou 3D [8]. A sua importância foi percebida quando se descobriu que o tamanho pode influenciar as propriedades físico-químicas de uma substância, como, por exemplo, as propriedades ópticas. NPs de ouro (Au) [9], platina (Pt), prata (Ag) e paládio (Pd) de 20 nm apresentam cores características: vermelho-vinho, cinza-amarelado, preto e preto escuro, respectivamente. A Figura 1 abaixo apresenta um exemplo de mudança de coloração em função do tamanho, no caso de NPs de Au estudadas em nosso grupo de pesquisa [10]. Outros estudos [11] mostram que NPs de Au exibiram cores e propriedades que variam com o tamanho e a forma, podendo ser utilizadas em aplicações de bioimagem. A morfologia, a distribuição de tamanho, os defeitos estruturais ou a concentração de ouro, nesses casos, são parâmetros

que determinam a cor da solução, pois qualquer um deles influencia as propriedades de absorção das NPs, o que, por sua vez, determina a variação da coloração observada [10].



Figura 1 - Fotografia das amostras de soluções coloidais de Au obtidas em função do volume da solução de citrato de sódio utilizada na síntese. Figura retirada de [10].

A pesquisa envolvendo nanopartículas vem apresentando um crescimento significativo nos últimos anos, contribuindo de forma expressiva para o avanço de novas tecnologias de síntese e de caracterização de materiais. Dentre os materiais em escala nanométrica de maior relevância tecnológica, destacam-se os óxidos metálicos. No contexto da Física da Matéria Condensada e do desenvolvimento de materiais, a compreensão das propriedades físicas, químicas e mecânicas dos óxidos metálicos está fortemente relacionada à capacidade de analisar e compreender a sua microestrutura cristalina. A forma como essas propriedades se manifesta depende da dimensionalidade das interações entre os átomos, dos comprimentos de correlação atômica (periodicidade cristalina), da densidade e do tipo de defeitos estruturais, bem como do tamanho e da distribuição dos domínios atômicos de espalhamento coerente [9, 12]. A compreensão desses fatores e de suas influências permite explorar diversas aplicações para as NPs, além de possibilitar a análise de seus diferentes comportamentos físicos.

Dentre as nanopartículas de óxidos metálicos, destacam-se as constituídas por óxidos de ferro Fe_2O_3 e Fe_3O_4 . Esses materiais apresentam grande interesse científico, uma vez que suas propriedades fundamentais podem ser amplamente exploradas por meio da variação dos métodos de síntese — biológicos, químicos e físicos — caracterizados por baixo custo produção rápida. Ademais, apresentam aplicações variadas, incluindo o

setor energético [13,14], e aplicações biológicas, em razão de sua baixa toxicidade para células humanas [15].

A escolha da magnetita (Fe_3O_4) em detrimento de outros óxidos de ferro, como a hematita (Fe_2O_3), justifica-se por suas propriedades magnéticas superiores e por sua estrutura cristalina do tipo espinélio inverso, caracterizada pela coexistência de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . Essa configuração favorece mecanismos de condução por salto eletrônico entre diferentes estados de valência, resultando em comportamento ferrimagnético à temperatura ambiente. Além disso, a magnetita apresenta maior magnetização de saturação e melhor resposta a campos magnéticos externos quando comparada à hematita, que exibe comportamento predominantemente antiferromagnético. Essas características tornam a Fe_3O_4 particularmente atrativa para aplicações envolvendo manipulação magnética e conversão fototérmica [16].

Nesta dissertação, apresentamos um relato histórico das principais propriedades, dos métodos de síntese e das aplicações das nanopartículas de Fe_3O_4 . Além disso, apresentamos os resultados da síntese e da caracterização óptica de NPs de Fe_3O_4 sintetizadas pelo método de coprecipitação.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo centrais:

- Sintetizar e caracterizar nanopartículas de Fe_3O_4 obtidas por coprecipitação em diferentes temperaturas, analisando a correlação entre estrutura cristalina e propriedades ópticas.
- Mostrar os resultados da síntese (por coprecipitação) e da caracterização óptica de um conjunto de amostras nanoestruturadas de Fe_3O_4 com diferentes temperaturas de secagem.

1.1.2. Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) por coprecipitação.
- Caracterizar estruturalmente as amostras por DRX e MEV/EDS.

- Investigar as propriedades ópticas das nanopartículas por meio de espectroscopia de absorção e lente térmica.
- Correlacionar, os parâmetros estruturais com as propriedades ópticas observadas com as medidas de difração de raios X em pó.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A fundamentação teórica apresentada neste capítulo tem como objetivo revisar conceitos fundamentais relacionados à estrutura cristalina, métodos de síntese e às técnicas de caracterização estrutural e óptica das nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4).

2.1. Revisão histórica sobre a Magnetita

Registros históricos indicam que os antigos gregos já tinham conhecimento tanto dos efeitos elétricos associados ao âmbar quanto das propriedades magnéticas de determinadas rochas ígneas, conhecidas como *magnes*, por volta de 800 a.C. A magnetita (Fe_3O_4), em particular, era encontrada com relativa abundância nas proximidades da cidade de Magnésia (daí o nome do mineral), localizada na região norte do mar Egeu, o que contribuiu para o reconhecimento inicial de suas características magnéticas. Alguns historiadores apontam, entretanto, que o uso da bússola pelos chineses antecede em vários séculos o entendimento grego acerca das propriedades magnéticas da magnetita. O primeiro documento escrito relacionado ao estudo dos ímãs remonta ao ano de 1269, quando o engenheiro francês Pedro de Maricourt descreveu, em uma carta endereçada a um colega em Paris, o comportamento de pequenas esferas de magnetita. Já na segunda metade do século XVIII, ocorreram avanços significativos com a introdução de medições quantitativas dos fenômenos elétricos e magnéticos. Em 1750, John Michell utilizou uma balança de torção para demonstrar que a força entre polos magnéticos varia inversamente com o quadrado da distância. Posteriormente, em 1785, Charles Coulomb, empregando uma balança de torção de sua própria concepção, formulou a lei que estabelece as relações de atração e repulsão entre cargas elétricas e polos magnéticos, hoje conhecida como Lei de Coulomb [17].

Na China Antiga, entre os séculos III e I a.C., a magnetita foi utilizada na confecção das primeiras bússolas magnéticas. Inicialmente empregadas para fins místicos e de orientação geomagnética, as bússolas passaram a ser usadas para navegação, representando um avanço tecnológico significativo e consolidando a magnetita como um material de grande importância prática, pois era o material empregado na agulha da bússola [18].

Durante a Idade Média, o conhecimento sobre a magnetita avançou com estudos mais sistemáticos. No século XIII, Petrus Peregrinus de Maricourt realizou experimentos detalhados com ímãs naturais, muitos deles constituídos de magnetita, descrevendo pela primeira vez a existência de polos magnéticos e suas interações, conforme apresentado em sua obra *Epistola de Magnete* [19]. Esses estudos marcaram o início da abordagem experimental do magnetismo.

No início da era moderna, William Gilbert publicou a obra *De Magnete* [20], considerada um marco fundamental na história do magnetismo. Gilbert reconheceu explicitamente a magnetita como referência experimental e demonstrou que a Terra se comporta como um grande ímã, estabelecendo distinções claras entre fenômenos elétricos e magnéticos [20]. Esse trabalho consolidou a magnetita como material essencial para a compreensão científica do magnetismo.

Com o avanço da ciência nos séculos XVIII e XIX, a magnetita passou a ser estudada de forma mais aprofundada quanto às suas propriedades físicas e estruturais. Posteriormente, com o desenvolvimento da cristalografia e das técnicas de difração de raios X, foi possível elucidar sua estrutura cristalina do tipo espinélio inverso (inverse spinel), bem como seu comportamento ferrimagnético, características amplamente discutidas na literatura especializada [16].

No século XX e início do século XXI, a magnetita ganhou destaque no contexto da física do estado sólido e da ciência dos materiais, especialmente com o surgimento das nanopartículas magnéticas. Estudos demonstraram que nanopartículas de magnetita apresentam propriedades magnéticas ajustáveis e grande potencial tecnológico, sendo amplamente investigadas para aplicações em armazenamento de dados, sensores magnéticos e biomedicina [21, 22]. Dessa forma, a magnetita mantém sua relevância científica, conectando descobertas históricas a aplicações tecnológicas modernas.

2.2. Nanotecnologia

Desde os primórdios da civilização, o ser humano demonstra interesse em compreender a natureza da matéria e o comportamento dos corpos que compõem o mundo físico, inicialmente por meio de reflexões filosóficas. Na Grécia Antiga, Aristóteles defendia a ideia de que a matéria poderia ser subdividida indefinidamente, sem a existência de um limite último. Em contraposição, Leucipo, por volta de 450 a.C., foi pioneiro ao sugerir

que a matéria seria formada por unidades fundamentais indivisíveis. Essa concepção foi posteriormente desenvolvida por seu discípulo Demócrito, que denominou tais unidades de átomos [23].

Esse debate filosófico permaneceu por muitos séculos sem comprovação experimental até o início do século XIX, quando John Dalton, em 1803, apresentou uma fundamentação científica para a teoria atomística. Dalton propôs que as substâncias químicas são constituídas por átomos que se combinam em proporções bem definidas, originando estruturas mais complexas conhecidas como moléculas. Apesar disso, a aceitação definitiva da teoria atomística ocorreu apenas no início do século XX, especialmente após o trabalho de Albert Einstein, em 1905, que interpretou o movimento browniano como resultado das colisões entre moléculas, fornecendo, assim, evidências experimentais da existência dos átomos [24].

Abaixo da escala de 100 nm, a diminuição do tamanho das estruturas provoca modificações significativas nas propriedades físicas e químicas dos materiais, possibilitando o surgimento de comportamentos e efeitos distintos daqueles observados em sistemas macroscópicos (isto é, acima dessa escala). Essas alterações abrem novas perspectivas para o desenvolvimento de aplicações tecnológicas inovadoras [25].

O principal propósito da nanotecnologia consiste em compreender e explorar tais propriedades por meio do controle preciso da estrutura dos materiais, visando à fabricação eficiente de dispositivos. Para que esse avanço seja sustentável, torna-se essencial garantir a estabilidade das superfícies e promover a adequada integração das nanoestruturas tanto em escala nanométrica quanto em sistemas de dimensões macroscópicas, fatores determinantes para a evolução dessa área do conhecimento.

Os nanomateriais podem ser organizados em diferentes classes de acordo com o número de dimensões relevantes em que se encontram na escala nanométrica. Quando as três dimensões apresentam valores entre 1 e 100 nm, esses materiais são denominados nanopartículas. Já os nanotubos e as nanofibras caracterizam-se por possuírem duas dimensões nessa faixa de escala, enquanto os nanofilmes apresentam somente uma dimensão situada no regime nanométrico (a sua espessura) [26].

2.3. Óxidos de ferro

Entre os materiais inorgânicos amplamente investigados, destacam-se os óxidos metálicos, principalmente devido às suas propriedades físicas, e.g., elétricas, magnéticas, ópticas e estruturais. Dentre esses materiais, os óxidos de ferro (FeO , Fe_2O_3 , FeOOH e Fe_3O_4) apresentam especial relevância, sendo intensamente empregados em diferentes áreas, incluindo processos catalíticos, desenvolvimento de sensores, biotecnologia, entre outras [27]. Além disso, esses compostos têm sido cada vez mais explorados no contexto da nanociência e da Nanotecnologia, ampliando significativamente o seu campo de aplicação [28].

Por outro lado, a síntese de óxidos com variados tamanhos de partícula e diferentes morfologias constitui um aspecto de grande interesse, uma vez que tais características exercem influência direta sobre as propriedades físicas [27]. Esse fator torna-se particularmente significativo no caso dos óxidos de ferro, cujas propriedades magnéticas, por exemplo, podem ser substancialmente alteradas em função dessas variações estruturais.

A alteração controlada, no processo de síntese, de diferentes parâmetros traz consigo mudanças no tamanho de partícula, a morfologia, ou a distribuição e tipos de defeitos, bem como na sinergia entre eles. Isto é essencial quando se objetiva o desenvolvimento de novos materiais com propriedades físicas específicas, seja para aplicações tecnológicas direcionadas ou para fins puramente científicos.

Entre os óxidos de ferro citados, o ferro apresenta elevada afinidade química pelo oxigênio, o que resulta na formação de uma ampla variedade de óxidos de ferro [16]. No presente trabalho, é dada ênfase à magnetita (Fe_3O_4), um dos óxidos mais relevantes sob o ponto de vista estrutural e funcional. Conforme indicado na Tabela 1, a magnetita apresenta aproximadamente 57% de oxigênio em fração atômica.

2.3.1. Magnetita (Fe_3O_4)

A magnetita é um minério natural de ferro que pode ser encontrado em rochas ígneas e metamórficas e até mesmo em organismos vivos, como algumas bactérias [29,30]. Na sua forma natural, a magnetita pode apresentar uma ampla variedade de colorações, o que por vezes dificulta a sua identificação. No entanto, quando sintetizada

em laboratório, é mais comum apresentar coloração escura, característica desse óxido de ferro [31,32,33]. Sua estrutura cristalina é responsável pelo surgimento de propriedades magnéticas intrínsecas, as quais possibilitaram, ao longo do tempo, sua aplicação em tecnologias como cabeças de gravação. Mais recentemente, esse material tem despertado grande interesse nas áreas de diagnóstico e tratamento do câncer. Ademais, a magnetita apresenta elevado potencial para aplicações em dispositivos eletrônicos, destacando-se como material promissor para memórias magnéticas, desenvolvimento de dispositivos spintrônicos e sensores de campo magnético [34].

A magnetita apresenta, em um intervalo de temperatura compreendido aproximadamente entre 110,15K e 120,15K variando conforme o grau de pureza da amostra, uma transição de fase associada a mudanças significativas em suas propriedades físicas [35]. Esse fenômeno tem sido amplamente investigado na literatura, com destaque para os estudos pioneiros realizados por Verwey e Maayman em 1941 [36]. Pesquisas posteriores voltadas à determinação da estrutura cristalina dessa fase originaram debates quanto à sua simetria, inicialmente atribuída às formas romboédrica ou ortorrômbica [37]. Atualmente é aceito que a fase de baixa temperatura ($T < T_V$) é monoclinica, com trabalhos bem fundamentados e exaustivos que revelam seus melhores refinamentos em uma célula unitária polar (com grupo espacial Cc) [38, 39] ou não polar $\frac{C2}{c}$ [40].

Do ponto de vista de suas propriedades, é um tipo de óxido de ferro que apresenta um complexo comportamento magnético [41, 42] com transição ferrimagnética abaixo de $T_c = 853K$. A simetria da estrutura cristalina, à temperatura ambiente e até a transição de primeira ordem à *temperatura de Verwey* $T_V = 125K$, é cúbica, com grupo espacial $Fd\bar{3}m$ e pertencente à família dos *espinélios invertidos* (Fig. 2). Contém 1 íon de Fe^{2+} e 2 íons de Fe^{3+} por fórmula unidade, de maneira que a fórmula Fe_3O_4 pode ser escrita como $Fe^{2+}(Fe^{3+})_2O_4$ (spinelio *normal* – vide nota de rodapé 2) ou como $Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4$ (spinelio *inverso* – nota de rodapé 2). A fórmula é escrita na literatura como AB_2O_4 , onde os íons de Fe ocupam duas posições com coordenação de oxigênio diferentes: sítios octaédricos (B) e tetraédricos (A). Para saber em qual dos dois tipos de espinélio a magnetita cristalina à temperatura ambiente e sem entrar em

muitos detalhes, deve-se saber qual configuração tem menor *energia de estabilização do campo cristalino elétrico*. Essa é a energia potencial de interação entre íons de ferro e os ânions vizinhos de oxigênio nos tetraedros e octaedros. O material reduz a sua energia dividindo seus orbitais mais externos (orbitais *d* no caso do Fe^{2+} e Fe^{3+}) e alocando seus elétrons de valência de acordo com o momento de *spin* (respeitando o princípio de exclusão de Pauli) nos orbitais e_g e t_{2g} nas configurações octaédrica e tetraédrica. A determinação dessa energia de estabilização leva à estabelecer que o ion Fe^{2+} (configuração de valência $d^6, t_{2g}^4 e_g^2$) prefere a configuração octaédrica (e de *high spin*), enquanto o Fe^{3+} (configuração de valência $d^6, t_{2g}^3 e_g^2$) tem uma energia de estabilização nula e, portanto, não tem preferência pelo sítio octaédrico ou tetraédrico. Assim, a magnetita ordena-se estruturalmente à temperatura ambiente na configuração de spinélio *invertido* $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$ (Figura 2 – e link). Essa organização estrutural confere à magnetita propriedades distintas em relação a outros óxidos de ferro. Ainda a formula estrutural pode ser expressa como $[\text{Fe}^{3+}_8] \{\text{Fe}^{3+}_8 \text{Fe}^{2+}_8\} \text{O}_{32}$, onde os colchetes indicam os sítios tetraédricos e as chaves os sítios octaédricos [31, 43].

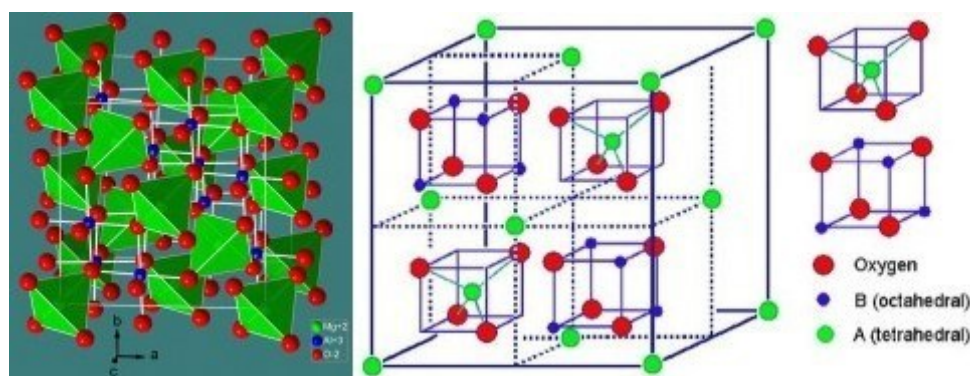


Figura 2 – Célula unitária da estrutura cristalina spinélio. Vide nota de rodapé 2. A figura à esquerda é uma vista poliédrica da célula unitária, enquanto a da direita mostra metade dela, com os arranjos tetraédricos e octaédricos. A figura e parte do texto do rodapé foram retiradas deste [link](#).

Em termos de composição em massa, esse material apresenta aproximadamente 72,4 % de ferro e 27,6 % de oxigênio. Já em relação à composição atômica, observa-se cerca de 43 % de Fe e 57 % de O. A Tabela 1 apresenta os percentuais de massa molecular e de composição elemental referentes aos óxidos estequiométricos Fe_3O_4 , Fe_2O_3 e FeO [16].

Tabela 1 - Distribuição percentual em massa dos elementos químicos presentes nos óxidos Fe_3O_4 , Fe_2O_3 e FeO

Óxido de Ferro	Percentual em peso (%)		Percentual atômico (%)	
	Fe	O	Fe	O
Fe_3O_4	72,4	27,6	43	57
Fe_2O_3	70	30	40	60
FeO	78	22	50	50

Uma das grandes vantagens da magnetita é que ela pode ser facilmente separada de uma solução usando um ímã, o que facilita muito o seu uso em aplicações práticas. A possibilidade de síntese por coprecipitação, ainda, torna esse material especialmente atrativo, uma vez que esse método é simples, de baixo custo e permite o controle do tamanho e da cristalinidade das nanopartículas, fatores diretamente relacionados às suas propriedades ópticas e estruturais [44, 45]. A Tabela 2 reúne valores de alguns parâmetros estruturais e magnéticos da magnetita, conforme reportado na literatura especializada.

Tabela 2 - Algumas propriedades físicas da magnetita [46].

Propriedades físicas	
Parâmetros de rede (Å)	8,396
Densidade (g/cm^3)	5,18
Temperatura de Curie (K)	850 – 860
Magnetização de saturação em 300 K (meu/g)	92 – 100
Constante de anisotropia (erg/cm^3)	$(1,35 - 3,00) \cdot 10^5$
Número de atômico	8

2.3.2. Hematita ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$)

A hematita ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$), com grupo espacial romboédrico $R\bar{3}C$ [47] e a maghemita ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$), com grupo espacial cúbico $Fd\bar{3}m$, tem mesma fórmula química, mas diferem na sua estrutura cristalina. À temperatura ambiente,

enquanto a maghemita possui estrutura cúbica, a hematita cristaliza na estrutura hexagonal, termodinamicamente mais estável. A hematita pode ser obtida por meio de tratamento térmico da maghemita, processo no qual ocorre a transformação estrutural da fase cúbica para a fase hexagonal [43].

A hematita ocorre naturalmente em cores que variam do preto ao aço ou do cinza-prateado, do marrom ao marrom-avermelhado ou vermelho. É extraída como um importante minério de ferro. É condutora de eletricidade. Embora essas formas variem, todas apresentam um traço vermelho-ferrugem. A hematita não é apenas mais dura que o ferro puro, mas também muito mais quebradiça.

A hematita apresenta uma resposta muito fraca a um campo magnético. Ao contrário da magnetita, não é significativamente atraída por um ímã comum. É antiferromagnética abaixo da transição de Morin, T_M , a 250 K ($-23\text{ }^{\circ}\text{C}$), e um antiferromagneto inclinado ou fracamente ferromagnético acima de T_M e abaixo de sua temperatura de Néel, a 948 K ($675\text{ }^{\circ}\text{C}$), acima da qual é paramagnética.

A estrutura magnética da hematita foi objeto de considerável discussão e debate durante a década de 1950, pois aparentava ser ferromagnética, com uma temperatura de Curie de aproximadamente 1000 K ($730\text{ }^{\circ}\text{C}$), mas com um momento magnético extremamente pequeno (0,002 magnetons de Bohr). Ainda foi observada uma transição de fase em torno de 260 K ($-13\text{ }^{\circ}\text{C}$), mas sem momento magnético resultante. Demonstrou-se que o sistema é essencialmente antiferromagnético, mas que a baixa simetria dos sítios catiônicos permite que o acoplamento spin-órbita cause a inclinação dos momentos (portanto, criando um momento resultante não nulo muito pequeno) quando estes estão no plano perpendicular ao eixo c. O desaparecimento do momento abaixo de 260 K ($-13\text{ }^{\circ}\text{C}$) é causado por uma mudança na anisotropia que faz com que os momentos se alinhem ao longo do eixo c. Por outro lado, as propriedades magnéticas da hematita em amostras volumétricas (bulk) diferem das de suas contrapartes em nanoescala. Por exemplo, a T_M da hematita diminui com a redução do tamanho das partículas. A redução da T_M foi observada em nanopartículas de hematita e é atribuída à presença de impurezas, moléculas de água e defeitos na rede cristalina. A hematita faz parte de um sistema complexo de oxihidróxidos em solução sólida com diferentes teores de H_2O (água), grupos hidroxila e substituições de vacâncias que afetam as

propriedades magnéticas e cristaloquímicas do mineral [48]. Outros dois membros extremos da hematita são denominados protohematita e hidrohematita.

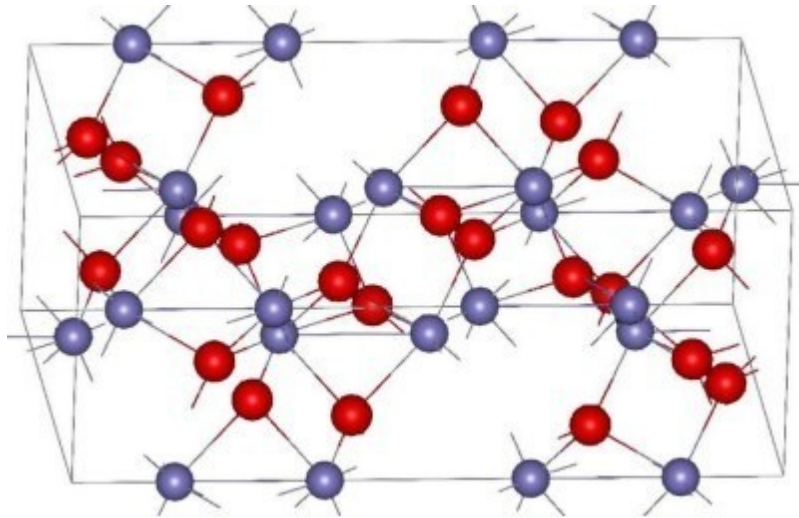


Figura 3– Célula unitária da Hematita ($\alpha - Fe_2O_3$) Esferas vermelhas ilustram a posição dos átomos de Oxigênio, enquanto esferas cinzas representam os átomos de ferro trivalentes (Fe^{+3}). Fonte: Wikipédia, com base nos dados [49].

2.3.3. Maghemita ($\gamma - Fe_2O_4$)

A maghemita é considerada um polimorfo da hematita, mas apresenta a estrutura cristalina de espinélio invertido (cúbica), como a magnetita, Fe_3O_4 , e é também ferrimagnética (com temperatura de Néel ~ 950 K) o que, combinado com seu baixo custo e estabilidade química, levou à sua ampla aplicação como pigmento magnético em mídias de gravação eletrônica desde a década de 1940 [50]. Pode ser considerada como uma magnetita com deficiência de Fe^{2+} , com fórmula [16, p. 32].

$$(Fe_{8}^{3+})_A \left[Fe_{\frac{40}{3}}^{3+} \square_{\frac{8}{3}} \right]_B O_{32} \quad (1)$$

Onde o símbolo $\square$ representa a vacância (defeito pontual) no sítio de Fe^{2+} . As letras A e B representam, respectivamente, as posições tetraédrica e octaédrica na estrutura.

A maghemita é formada pela oxidação a baixa temperatura de espinélios contendo ferro (II), como a magnetita ou a titanomagnetita. Também pode formar-se por desidratação e transformação de certos minerais de oxihidróxido de ferro, como a lepidocrocita (γ -FeO(OH), esmeraldita ou hidrohematita) e a ferrihidrita (Fh). Ocorre como um pigmento castanho ou amarelo disseminado em sedimentos e solos terrestres. Está associada à magnetita, ilmenita, anatase, pirita, marcasita, lepidocrocita e goethita [51]. Sabe-se também que se forma em áreas sujeitas a incêndios florestais (particularmente na área de Leonora, na Austrália Ocidental), magnetizando minerais de ferro.

Do ponto de vista eletrônico, a maghemita é um semicondutor, com gap de banda de aproximados 2 eV [52].

As nanopartículas de maghemita são usadas na biomedicina porque são biocompatíveis e não tóxicas para os humanos, enquanto seu magnetismo permite a manipulação remota com campos externos [53].

2.3.4 Goethita (α -FeOOH)

A goethita é composta por óxido-hidróxido de ferro (III). É encontrada no solo e em outros ambientes de baixa temperatura, como sedimentos. É o principal componente da ferrugem e do minério de ferro de pântano. É conhecida desde a antiguidade por seu uso como pigmento (ocre marrom). Há evidências de seu uso em amostras de pigmentos para tintas coletadas nas cavernas de Lascaux, na França.

Apresenta uma estrutura cristalina ortorrômbica, grupo espacial *pbnm* e caracteriza-se por sua estabilidade em condições ambientais. Entretanto, quando submetida a aquecimento acima de aproximadamente 200 °C, ocorre um processo de desidroxilação (remoção da molécula *OH*) que resulta em sua transformação em hematita (α -Fe₂O₃). A representação da célula unitária da goethita encontra-se apresentada na Figura 4.

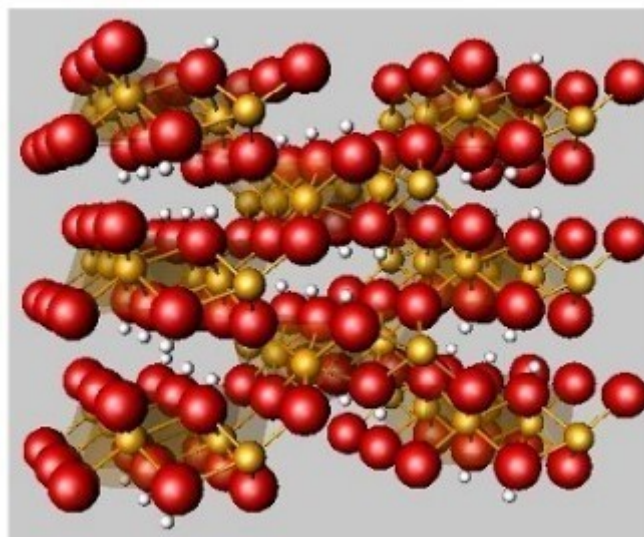


Figura 4— ilustração da célula unitária da Goethita, na qual as esferas vermelhas e amarelas correspondem, respectivamente, aos átomos de oxigênio e de ferro trivalente (Fe^{+3}). Fonte: Magalhaes [43].

2.4. Nanopartículas magnéticas

As nanopartículas magnéticas despertam grande curiosidade entre pesquisadores de uma gama eclética de disciplinas, incluindo catálise, biomedicina, fluidos magnéticos, armazenamento de dados, ressonância magnética, ou melhoramento ambiental (ex.: descontaminação da água). A literatura revela que as nanopartículas têm melhor desempenho quando o tamanho é menor do que um valor crítico dentre 10–20 nm [54]. Partículas com diâmetro inferior a aproximadamente 20 nm comportam-se como monodomínios magnéticos, apresentando alinhamento coletivo dos momentos magnéticos e comportamento superparamagnético. Para maiores tamanhos, ocorre a formação de múltiplos domínios como mecanismo de redução da energia magnetostática do sistema [55]. Nessa escala reduzida, e devido à estrutura eletrônica ímpar, as propriedades magnéticas das nanopartículas predominam, tornando-as valiosas e permitindo seu uso em diferentes aplicações [56, 57, 58]. Essas propriedades também dependem do protocolo de síntese utilizado, e.g., solvotermal [60], coprecipitação, microemulsão, decomposição térmica etc. [61]. Assim também parâmetros nanocristalográficos, i.e., estrutura cristalina, morfologia, distribuição e tamanho das partículas, estão diretamente relacionados com as condições experimentais adotadas, incluindo pH do meio, temperatura de reação e concentração dos reagentes, os quais influenciam de maneira decisiva as propriedades finais do material obtido [21].

As nanopartículas magnéticas apresentam características físico-químicas particulares, fortemente dependentes do processo de síntese empregado. Parâmetros como estrutura cristalina, forma e dimensão das partículas estão diretamente relacionados às condições experimentais adotadas, incluindo pH do meio, temperatura de reação e concentração dos reagentes, os quais influenciam de maneira decisiva as propriedades finais do material obtido [21].

Por outro lado, e devido também às suas dimensões reduzidas, as nanopartículas apresentam um pronunciado efeito de superfície, resultante da quebra da simetria da rede cristalina. Esse efeito leva a uma maior concentração de momentos magnéticos na superfície, aumentando a razão superfície/volume e influenciando diretamente as propriedades químicas e magnéticas do material, além de facilitar processos de funcionalização das NPs [62].

2.5. Nanopartículas de Óxido de Ferro - Fe_3O_4

Especificamente a magnetita, na forma de NP possui estruturas moleculares onde os elétrons de condução podem saltar entre íons Fe^{+2} e Fe^{+3} e formar diferentes espécies semicondutoras como a maghemita, a hematita ou a goetita (FeO) [63], que possuem característica superparamagnéticas (SPM), dependente diretamente do tamanho das nanopartículas. Ademais, a magnetita possui boa compatibilidade com o corpo humano, pH neutro e estabilidade em meio aquoso.

Quando as NPs de óxido de ferro são revestidas por partículas de prata (Ag), que têm capacidade antimicrobiana, capacitam-se para transportar, com a ajuda de campos magnéticos externos, medicamentos em seres vivos até locais específicos sem afetar diretamente outras áreas e depois retirar o mesmo [15], impactando menos o corpo humano.

Uma das coisas que torna essas nanopartículas ainda mais interessantes é o fato de serem magnéticas. Isso significa que, depois de serem usadas, podem ser facilmente separadas de uma solução usando apenas um ímã, sem precisar de processos complicados. Essa facilidade de recuperação torna o uso dessas nanopartículas mais prático, econômico e sustentável, o que é uma grande vantagem em várias aplicações.

Nanopartículas de prata (Ag), por outro lado, têm sido promissoras e aplicadas também na indústria comercial, como em revestimentos de produtos têxteis e alimentícios. Quando combinadas NPs de Fe_3O_4 com Ag, o tamanho e a densidade e distribuição de defeitos determinarão suas aplicações, direcionando então os métodos de sínteses mais apropriados para cada caso específico [15]. A combinação das propriedades magnéticas do Fe_3O_4 com as características metálicas da prata, provê propriedades ópticas interessantes, como é o caso da ressonância plasmônica– devido às oscilações dos elétrons livres na superfície dos materiais.

2.6. Caracterização das NPs

Diferentes técnicas de caracterização têm sido utilizadas para a análise de várias propriedades físico-químicas de NPs, incluindo difração de raios X (DRX), espectroscopia de raios X por fotoelétrons (XPS), técnicas de magnetometria (susceptibilidade magnética, magnetização em função da temperatura e/ou campo magnético aplicado, ressonância magnética), espectroscopia de infravermelho (IV), espectroscopia óptica, lente térmica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), a técnica Brunauer-Emmett-Teller (BET) para a determinação da área superficial específica, entre outras (caracterizações magnéticas e elétricas, por exemplo).

2.6.1. Morfologia

Sabe-se que as características morfológicas das NPs influenciam a maioria e suas propriedades. Apesar das diferentes técnicas de caracterização existentes para estudos morfológicos, as técnicas de imagens como a microscopia óptica polarizada (POM), a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET) são, de longe, as mais importantes [64, 65, 66, 67]. Elas permitem criar imagens 3D muito detalhadas, dependendo da tecnologia empregada.

2.6.2. Caracterização estrutural

As características estruturais (microscópicas) são de fundamental importância para a compreensão da composição e da origem da maioria das propriedades físicas, químicas ou mecânicas em escala macroscópica. As técnicas comuns para esse tipo de estudo incluem a difração de raios X (DRX), a espectroscopia de raios X por dispersão

de energia (EDX), a espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), a espectroscopia no infravermelho (IR), a espectroscopia Raman ou a análise BET.

A difração de raios X (DRX) é uma das técnicas de caracterização mais importantes para revelar as propriedades estruturais das NPs. Ela fornece informações suficientes sobre a cristalinidade, a identificação da fase cristalina das NPs, a simetria e, ainda, quando complementada pela análise por microscopia eletrônica, permite extrair o tamanho das partículas, a distribuição do tamanho, a densidade, o tipo e a distribuição de defeitos (e.g., pontuais, planares). A técnica tem se mostrado útil tanto na identificação de NPs monofásicas quanto de NPs multifásicas [68]. Entretanto, no caso de NPs menores, com tamanho inferior a centenas de átomos, a aquisição e a medição correta de parâmetros estruturais e outros podem ser difíceis. Além disso, NPs com características mais amorfas e com comprimentos de correlação interatômicos variados alteram drasticamente os perfis de difração, o que aumenta a complexidade dos modelos empregados para reproduzir dados experimentais de DRX. Algumas das maneiras de contornar essas dificuldades incluem a análise e quantificação da informação contida nos perfis de difração usando X-ray Profile Analysis (XPA) [69, 70] ou a criação de bases de dados de difração para treinamento de redes neurais visando quantificar parâmetros estruturais (morfologia, distribuição de tamanho das partículas, tipos e densidades de defeitos etc.) [71, 72]. A técnica DRX em pó é a mais acessível (em termos de economia) à comunidade e, por isso, é a mais utilizada e discutida na literatura especializada na caracterização estrutural de NPs. Nesta dissertação, usamos DRX em amostras em pó para identificar qualitativamente as fases das NPs de Fe_3O_4 .

A espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX), normalmente acoplada a um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) ou a um microscópio eletrônico de transmissão (MET), é amplamente utilizada para determinar a composição elementar, fornecendo uma estimativa aproximada, em porcentagem em peso, dos elementos que compõem o material. Dependendo da resolução do MEV ou do MET, o feixe de elétrons pode ser focalizado em uma única nanopartícula, permitindo a obtenção de informações detalhadas. Cada um dos elementos constituintes da NP emite raios X de energia característica ao ser irradiado pelo feixe de elétrons. A intensidade do raio X emitido é diretamente proporcional à

concentração do elemento presente na partícula [73, 74, 75] Neste trabalho, usamos EDX para identificar qualitativamente os elementos presentes das NPs de Fe_3O_4 .

Dentro da caracterização estrutural, a análise dos modos de vibração (dinâmica das vibrações atômicas em torno da posição de equilíbrio) é usualmente estudada por meio das espectroscopias FT-IR e Raman, que são mais desenvolvidas e viáveis do que outros métodos de análise elementar. No espectro de IR para NPs, a região mais importante é a de impressão digital, que fornece informações características (únicas) do material.

Todas as vibrações atômicas e moleculares, coletivas, que ocorrem em cristais podem ser vistas como a superposição de ondas planas que se propagam virtualmente ao infinito [76]. Essas ondas planas são chamadas de modos normais de vibração (na visão ondulatória) e são comumente modeladas por quase-partículas, chamadas de fônons (phonons), na visão corpuscular do problema. Trata-se de uma sonda experimental não destrutiva de comprimento de onda longo (óptica), exclusiva, que fornece um mecanismo para investigar as excitações no sólido (fônons, excítons, magnons etc.) em escala de várias distâncias interatômicas, quando um feixe de luz monocromático incide nele. Isso permite caracterizar os arranjos atômicos nas nanopartículas com base na análise das posições dos picos Raman e do seu alargamento (assimétrico) [77, 78].

2.6.3. Caracterização óptica

As propriedades ópticas, assim como a espectroscopia Raman, fornecem informações sobre o material por meio da interação com a radiação eletromagnética, porém em faixas de comprimento de onda distintas. Neste trabalho, a análise óptica permite investigar fenômenos como a absorção e o efeito de lente térmica, essenciais para compreender o comportamento das nanopartículas sob diferentes condições. Dessa forma, essas propriedades fornecem subsídios importantes para aplicações em áreas como o magnetismo, a fotônica e os sensores.

Neste trabalho, foi calculada a absorbância de um feixe luminoso ao atravessar as amostras de interesse. A absorbância (A) representa o processo de atenuação de intensidades ao atravessar um meio absorvedor, governada pelas leis de Lambert e Beer, que relacionam a intensidade incidente i_0 e a intensidade transmitida i , onde a

intensidade observada decresce proporcionalmente à espessura x da amostra atravessada na forma [79]:

$$\frac{di}{i} = \alpha dx \Rightarrow i = i_0 e^{-\alpha x} \quad (2)$$

na qual α é o coeficiente de absorção óptico que se relaciona com a absorbância. Como:

$$\alpha = \frac{2,303}{x} A \quad (3)$$

sendo a absorbância dada por [80]:

$$A = \log \left(\frac{i_0}{i} \right) \quad (4)$$

Para a obtenção dos espectros de absorbância, as intensidades transmitidas por uma fonte luminosa com espectro entre 450 nm e 1000 nm foram medidas e processadas.

Para investigar os processos de conversão de energia em calor, utilizou-se a técnica de lente térmica para acompanhar as variações no índice de refração do meio. O efeito de lente térmica ocorre quando feixes de laser de alta energia se propagam através de um meio [81, 82]. É o resultado de interações não lineares que ocorrem quando o meio (por exemplo, ar ou vidro) é aquecido pela absorção de uma fração da radiação, o que causa a formação de uma "lente térmica", com um poder dióptrico relacionado à intensidade do laser, entre outros fatores. A quantidade de energia absorvida é uma função do comprimento de onda do laser. O termo "lente térmica" é tipicamente empregado para descrever os efeitos térmicos no próprio meio de ganho do laser.

2.7. Síntese da magnetita

Para a produção de nanopartículas magnéticas, podem ser empregados dois tipos principais de síntese: os métodos mecânicos e os métodos químicos [83]. No entanto, o principal desafio está em obter materiais com boa estequiometria, elevada uniformidade e tamanho de partícula controlado, recorrendo a técnicas ambientalmente sustentáveis e de baixo custo [31].

A síntese por método mecânico, denominada abordagem *top down*, atua sobre o material em escala macroscópica. Em contraste, os métodos químicos, conhecidos como *bottom up* baseiam-se na construção das estruturas a partir da escala nanométrica, com crescimento progressivo para as escalas micro e macroscópica [84]. A tabela 2 representa alguns métodos de preparo de nanopartículas, bem como suas respectivas descrições.

Os métodos químicos permitem um controle mais preciso na síntese de nanopartículas magnéticas, uma vez que se baseiam no uso de precursores atômicos ou moleculares. Essa abordagem possibilita ajustar de forma rigorosa parâmetros do material obtido [83].

Entre os métodos químico mais utilizados destacam-se a microemulsão, o processo sol-gel e a coprecipitação. Dentre essas técnicas, a coprecipitação é a mais empregada e amplamente investigada, principalmente devido a sua simplicidade operacional, além de apresentar potencial para aplicação em processos de larga escala [85].

Neste trabalho, a síntese da magnetita foi realizada por meio da dissolução de sais de ferro em proporções adequadas, em um mesmo recipiente, a fim de promover a completa solubilização dos precursores. Esse método é amplamente empregado na literatura devido à sua simplicidade operacional e à eficiência na produção de óxidos de ferro em escala nanométrica.

Tabela 3 – representação de alguns métodos de preparo de nanopartículas, bem como suas respectivas descrições

Métodos Mecânicos	Descrição
Moagem mecânica	Reduz o tamanho das partículas até a
	escala nanométrica utilizando moinhos.
Filmes finos nanoestruturados	Utiliza a técnica de pulverização catódica
Método Químicos	Descrição
Microemulsão	Sistema estável e translúcido de dois
	líquidos imiscíveis
Processo sol-gel	Formação de uma suspensão (sol),
	através de policondensação que forma
	uma matriz sólida (gel), logo após
	secagem.
Coprecipitação	Materiais são dissolvidos em um solvente
	e precipitados pela adição de outro
	composto químico.

Fonte: adaptado de Rangel [86]

2.8. Métodos Químicos para a síntese de Nanopartículas

2.8.1. Microemulsão

A microemulsão (ME) pode ser caracterizado como um sistema estável e translúcido formado por dois líquidos imiscíveis, apresentando ampla diversidade estrutural e partículas com diâmetro tipicamente situados entre 5 e 100 nm. Em uma etapa inicial, a mistura desses líquidos sob agitação mecânica, promove a dispersão de uma das fases no interior da outra, resultando na formação do sistema micro emulsionado [86].

Quando a agitação mecânica é interrompida, as fases líquidas tendem a se separar novamente. Nesse contexto, o tempo de vida de uma microemulsão correspondente ao intervalo compreendido entre o instante em que o sistema se encontra homogeneizado e o momento em que ocorre a completa separação das fases, conforme ilustrado na figura

5. Dessa forma, quanto maior a estabilidade do sistema micro emulsionado, maior será o seu tempo de vida [87].

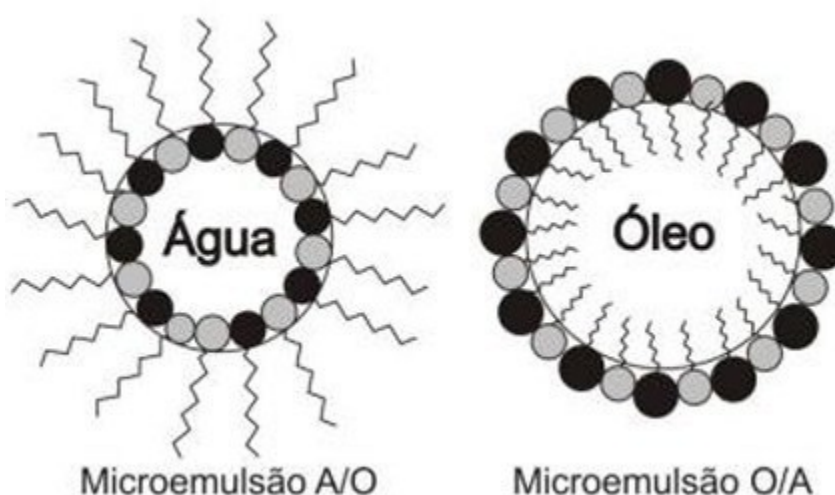


Figura 5 – Representação esquemática de microemulsões água em óleo (A/O) e óleo em água (O/A), evidenciando a orientação das moléculas de tensoativo na interfase entre as fases dispersas e continua. Fonte: Adaptado de Oliveira [87].

As microemulsões podem ser formadas com o auxílio de agentes surfactantes, sendo estabilizadas por um filme interfacial constituído por tensoativos adsorvidos na interface óleo/água, o que garante a estabilidade do sistema [86].

Em contraste com as microemulsões, as emulsões correspondem a sistemas dispersos formados por dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis, cujas gotículas apresentam dimensões significativamente maiores, situando-se tipicamente na faixa de 100 a 10000 nm [88].

Atualmente, as transformações das microestruturas desses sistemas são controladas por variações em parâmetros intensivos, tais como temperatura, potencial químico e fração volumétrica da fase dispersa, também denominados variáveis de campo, que influenciam diretamente o comportamento e a estabilidade das estruturas formadas [88].

2.8.2. Processo sol-gel

Caracterizado como uma rota de síntese utilizada para a obtenção de materiais vítreos ou cerâmicos, iniciando-se pela formação de um sol, definido como uma dispersão coloidal em meio líquido, seguida pela etapa de gelificação e posterior remoção da fase líquida [89].

De modo geral, esse método envolve reações de hidrólise e condensação de precursores, como os alcóxidos metálicos, culminando na secagem do gel formado [85]. Trata-se de um processo que ocorre por via química e é amplamente empregado na síntese de dispersões coloidais de materiais inorgânicos ou de sistemas híbridos orgânico-inorgânicos, conforme ilustrado na figura 6.

Além disso, a técnica sol-gel possibilita a obtenção de materiais com diferentes formas e morfologias, incluindo amorfos, pós, monólitos, fibras e filmes, o que evidencia sua versatilidade em aplicações científicas e tecnológicas [90].

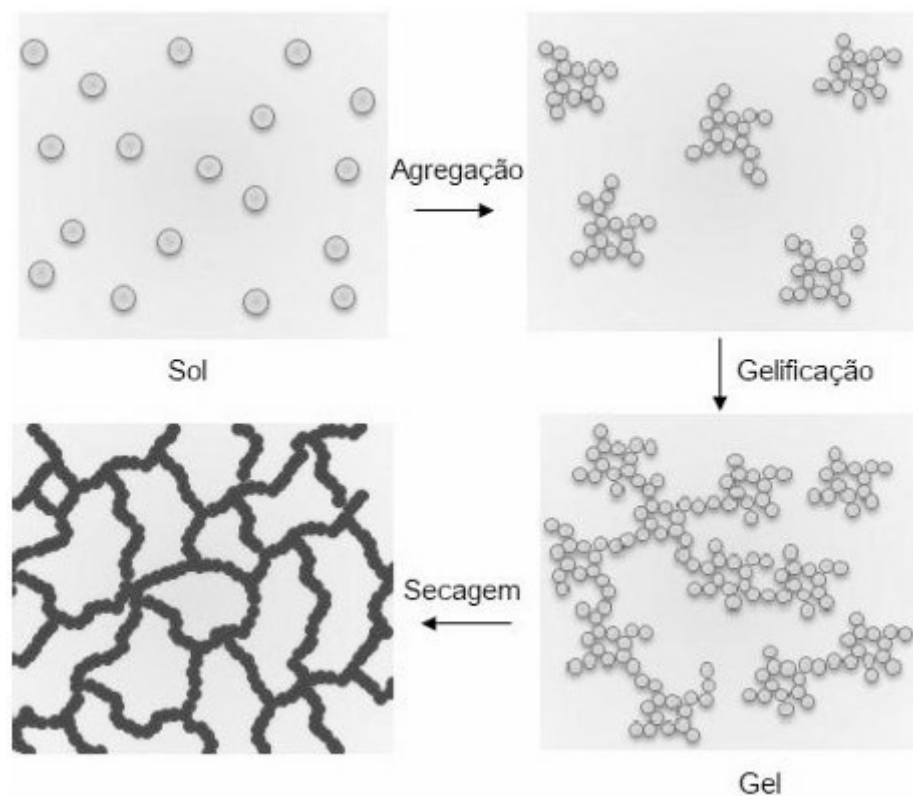


Figura 6 – Representação esquemática do processo sol-gel, ilustrando a evolução do sistema desde o estado sol, passando pela agregação das partículas coloidais, gelificação e, por fim, a secagem resultando na formação de uma rede sólida contínua. Fonte: Adaptado de Brinker; Sherer, [91]

O termo *sol* refere-se a um sistema no qual partículas coloidais, com dimensões tipicamente compreendidas entre 1 e 100 nm, encontram-se dispersas de forma estável em um meio fluido. Por sua vez, o gel corresponde a um sistema constituído por uma rede rígida formada por partículas coloidais ou cadeias poliméricas, capaz de aprisionar e imobilizar a fase líquida em seus interstícios [92].

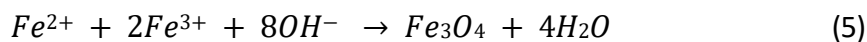
2.8.3. Coprecipitação

Pode ser associado, inicialmente, ao fenômeno de incorporação de cátions indesejáveis ao precipitado, os quais, em geral, apresentam solubilidade nas condições em que ocorre a precipitação das espécies de interesse. No entanto, esse termo também é empregado para designar um método de preparação de pós precursores, no qual uma solução contendo uma mistura de cátions é ajustada de modo que esses íons precipitem simultaneamente [93].

De acordo com Branco [84], o método de coprecipitação baseia-se na mistura de sais em meio aquoso, seguida pela precipitação de um hidróxido. Esse processo envolve duas etapas principais: a nucleação, caracterizada pela formação de centros de cristalização, e crescimento subsequente das partículas formadas.

De acordo com Junior [94], a coprecipitação é um dos métodos mais utilizados para sintetizar nano magnetita, principalmente porque permite controlar o tamanho das partículas por meio dos parâmetros do sistema e ainda apresenta simplicidade, rapidez e baixo custo.

Já Costa [83] destaca que o método envolve inicialmente a preparação de uma solução com os cátions de interesse, seguida da adição de um ânion capaz de promover a precipitação, geralmente na forma de hidróxidos, oxalatos ou compostos pouco solúveis.



(equação da reação de coprecipitação da magnetita)

O método de coprecipitação foi escolhido neste trabalho por ser uma técnica prática e acessível para a preparação de materiais como óxidos metálicos. Ele consiste em misturar soluções contendo os íons desejados e, em seguida, adicionar um reagente que provoca a formação de um sólido (precipitado). Esse método permite obter materiais com boa homogeneidade e controle no tamanho das partículas, o que é importante para as propriedades finais dos óxidos produzidos.

A coprecipitação destaca-se como uma técnica conveniente para a obtenção de nanopartículas em grandes quantidades, apresentando baixo custo operacional e possibilitando a síntese em condições de baixa temperatura, quando comparada a métodos convencionais de preparação de materiais [93].

2.9. Difração de Raios X em cristais

2.9.1. Estrutura cristalina

A estrutura cristalina é definida pela repetição periódica de átomos, íons ou moléculas dentro de uma célula unitária, a menor unidade que representa toda a organização do cristal. Os sólidos que não apresentam esse arranjo são chamados de amorfos. A posição de qualquer ponto na rede cristalina pode ser expressa como uma combinação linear dos vetores primitivos $\rightarrow a_1$, $\rightarrow a_2$ e $\rightarrow a_3$, dada por:

$$R_n = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \quad (6)$$

O cloreto de sódio (NaCl), conhecido como sal de cozinha, constitui um exemplo clássico de material cristalino, uma vez que apresenta todas as características estruturais típicas desse tipo de sólido. Na sua célula unitária, os átomos de sódio (Na) e cloro (Cl) encontram-se organizados de forma periódica e ordenada, de modo que cada átomo de sódio possui átomos de cloro como primeiros vizinhos, ocorrendo a mesma relação de vizinhança para os átomos de cloro

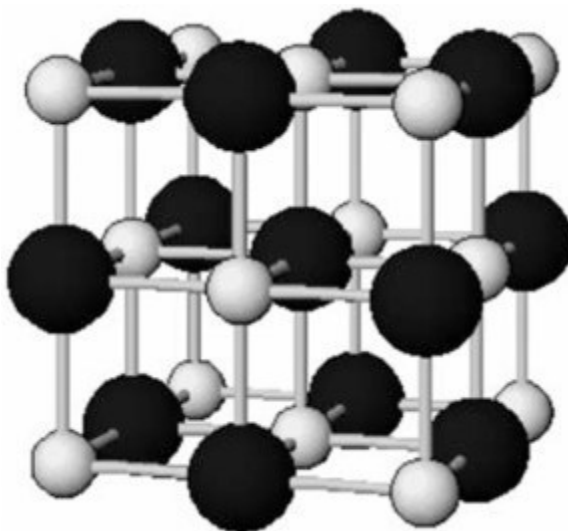


Figura 7 – Representação da célula unitária de NaCl, indicando os íons Cl^- (esferas maiores) e Na^+ (esferas menores). Fonte: BLEICHER e SASAKI [95].

Com essa propriedade, assegura-se que os pontos da rede tenham sempre os mesmos vizinhos, permitindo que, ao serem transladados, se sobreponham exatamente sobre si mesmos. Essa característica define as Redes de Bravais, que representam os diferentes arranjos possíveis para a organização de um cristal [96].

Compreender a forma como a magnetita se estrutura no nível atômico é essencial para analisar corretamente os resultados de experimentos de quaisquer propriedades físicas. Isso porque a mudança na disposição dos átomos, seja causada por dopagem ou por imperfeições na rede cristalina, pode influenciar diretamente o comportamento do material em escala macroscópica.

2.9.2. Padrão da Difração em pó

O padrão de difração em pó é o conjunto de picos obtidos observados quando um feixe de raios X interage com um material pulverizado. O resultado é um gráfico de intensidade de feixe raios X difratado pelo material em função do ângulo 2θ , em que cada pico corresponde à reflexão de um conjunto específico de planos da rede cristalina. Por isso, o padrão de difração em pó é uma ferramenta essencial para caracterizar sólidos, especialmente para confirmar a estrutura, estimar parâmetros da rede ou verificar a presença de fases secundárias.

A difração de amostras em pó é utilizada para amostras policristalinas, nas quais cada cristal contribui para intensidade, resultando em uma sobreposição de padrões de difração [96] quando um feixe de raios X incide na amostra. A construção conhecida como esfera de Ewald, proposta por Paul Peter Ewald na década de 1920, oferece uma maneira visual de compreender a difração de raios X em materiais formados por muitos cristais. Trata-se de uma esfera teórica cujo centro coincide com a origem do cristal, e cujo raio é determinado pelo comprimento de onda da radiação incidente. A condição de difração é atendida quando os vetores associados aos planos cristalinos (hkl) se alinham com a superfície da esfera no espaço recíproco.

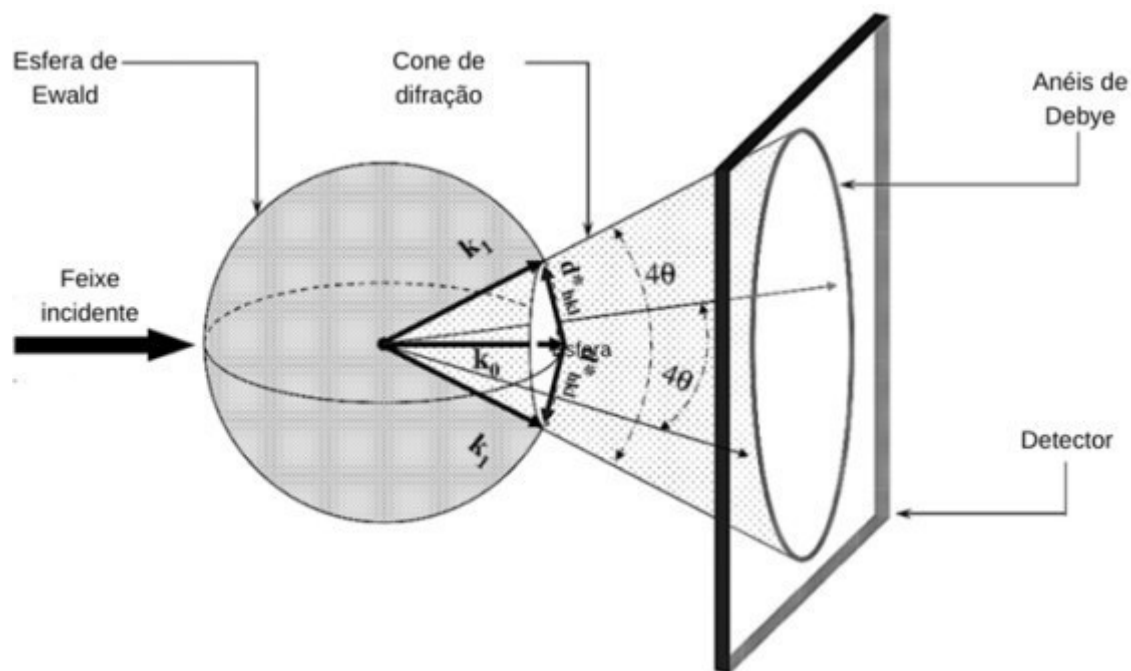


Figura 8 - Representação da esfera de Ewald e formação dos anéis de Debye. Adaptada de PECHARSKY, [97]

Em 1913, ao investigar o fenômeno de difração de raios X em estruturas cristalinas, W. L. Bragg observou que, para determinadas orientações do cristal e valores específicos de comprimento de onda, surgiam máximos bem definidos na intensidade da radiação difratada. A partir dessas observações, Bragg propôs que a radiação incidente interagia com conjuntos de planos atômicos paralelos no cristal, sendo refletida por esses planos sucessivamente. Nessas condições, os feixes refletidos podem se combinar de forma construtiva, desde que a diferença de percurso óptico entre eles corresponda a um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente. Esse comportamento é esquematicamente representado na Figura 9, na qual um feixe monocromático de raios X incide sobre um cristal, evidenciando as condições necessárias à ocorrência da interferência construtiva [95,98].

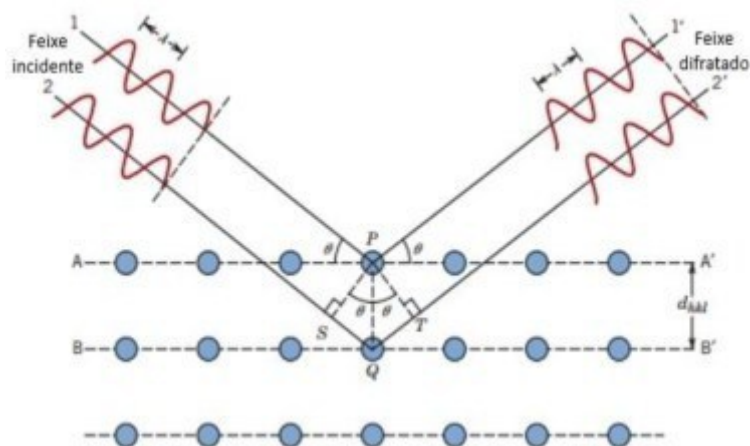


Figura 9– Difração de raios X nos planos cristalinos. Fonte: CALLISTER [99].

Contudo, os máximos de difração registrados pelo equipamento de medida estão associados à reflexão nos planos cristalinos do material, sendo a condição necessária para a ocorrência da interferência construtiva expressa pela Equação 7, conhecida como Lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (7)$$

Nessa expressão, n representa um número inteiro positivo, λ corresponde ao comprimento de onda da radiação utilizada, d refere-se ao espaçamento entre planos cristalinos, e θ indica o ângulo de incidência do feixe sobre o cristal.

2.10. Técnicas de Caracterização Cristalográfica

2.10.1. Raios – X

Os raios X pertencem ao espectro eletromagnético e apresentam comprimentos de onda extremamente curtos, variando entre 0,01 e 10 nanômetros, o que equivale a frequências de aproximadamente 3×10^{16} a 3×10^{19} Hz e energias de 100 eV a 100 keV.

Essa forma de radiação foi descoberta pelo cientista alemão Wilhelm Conrad Roentgen durante experimentos com tubos de Crookes — dispositivos contendo gases sob baixa pressão e submetidos a alta tensão elétrica. Nessas condições, os elétrons emitidos pelo cátodo colidiam com as moléculas do gás, provocando a ionização e a emissão de luz. Roentgen percebeu que, ao energizar os elétrons, estes geravam uma

radiação invisível capaz de impressionar chapas fotográficas, mesmo atravessando objetos opacos à luz visível. Esse fenômeno levou à primeira imagem de raios X da história: a mão de sua esposa. Desde então, essa tecnologia tornou-se uma ferramenta essencial em exames de imagem na área médica.

Com o avanço da tecnologia, foi desenvolvido o tubo de Coolidge, um equipamento moderno para a geração de raios X. Consiste em um tubo evacuado com um cátodo emissor de elétrons, que são acelerados por uma diferença de potencial significativa em direção ao ânodo, geralmente de tungstênio. Durante esse processo, os elétrons adquirem energia cinética, representada pela equação 8:

$$K = eV = \frac{1}{2} mv^2 \quad (8)$$

onde e é a carga do elétron, V a tensão aplicada, m sua massa e v sua velocidade.

Quando os elétrons colidem com o material do ânodo, sofrem uma rápida desaceleração, liberando parte da energia acumulada na forma de radiação eletromagnética. Como essa energia não é dissipada de forma uniforme em uma única colisão, o resultado é a produção de um espectro de radiação com uma ampla variedade de frequências e comprimentos de onda. Segundo Cullity [100], são necessárias tensões elevadas — na ordem de milhares de volts — para que esse tipo de radiação seja gerado com eficiência.

2.10.2. Difração de Raios-X (DRX) para análise da estrutura cristalina.

A técnica de difração de raios X constitui uma das ferramentas mais empregadas na investigação da microestrutura de materiais cristalinos, sendo amplamente aplicada em diversas áreas do conhecimento. Além de sua relevância na Física, essa técnica é largamente utilizada em campos como Engenharia e Ciência dos Materiais, Engenharia Química, Engenharia de Minas e Geociências. Nesta seção, são apresentados os princípios fundamentais da difração de raios X, com ênfase em sua aplicação para a identificação e caracterização de fases minerais associadas ao desenvolvimento deste trabalho.

Essa técnica permite obter informações estruturais a partir da interação entre os raios X e os planos atômicos dos materiais cristalinos. Entre os dados fornecidos pelo DRX, as intensidades dos picos de difração desempenham papel central, pois refletem a distribuição dos átomos na célula unitária, a orientação cristalográfica dos planos e o tipo de elementos presentes na estrutura.

2.11. Absorção da luz UV - Vis

A absorção consiste em um fenômeno decorrente da interação entre a radiação luminosa e a matéria, no qual a incidência de fótons sobre átomos ou moléculas possibilita a transferência de energia para os elétrons, promovendo a estados eletrônicos de maior energia, caracterizando um processo de transição eletrônica. Esse processo ocorre somente quando a energia dos fótons incidentes corresponde a diferença entre os níveis eletrônicos disponíveis, sendo influenciado pela estrutura da matéria e pela presença de outros átomos ou moléculas no sistema.

A lei de Beer estabelece a relação entre a intensidade da luz incidente e a intensidade transmitida por um meio absorvente, demonstrando que a intensidade luminosa decresce de forma exponencial à medida que a radiação inicial I_0 atravessa o material, em função do coeficiente de absorção μ_a e do comprimento do caminho óptico d . [101].

$$I = I_0 e^{-\mu_a d} \quad (9)$$

As técnicas de absorção baseadas em intervalos de comprimentos de onda na região do ultravioleta-visível possibilitam o estudo e a caracterização das propriedades ópticas dos materiais, tais como os coeficientes de absorção e de espalhamento, os quais expressam a efetividade do material em cm^{-1} . De modo geral, o espectro de UV-Vis é apresentado em termos de densidade óptica A , a qual se relaciona diretamente com o coeficiente de absorção, conforme expresso pela equação correspondente.

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

Para sistemas nanoestruturados, a espectroscopia UV-Vis mostra-se particularmente relevante, pois permite investigar a influência da redução dimensional sobre a energia necessária as transições eletrônicas, evidenciando a relação existente entre a estrutura em escala nanométrica e as propriedades ópticas dos materiais.

2.11.1. Lente Térmica

Segundo Martins [102], a técnica de Lente Térmica (LT) tem origem em estudos realizados em 1965, nos laboratórios da *Bell Telephone* (EUA), quando pesquisadores investigavam espectros Raman de líquidos inseridos na cavidade de um laser HeNe.

Durante esses experimentos, observou-se que a intensidade do feixe variava ao longo de alguns segundos, atingindo, posteriormente, um estado estacionário, no qual o diâmetro do feixe emergente da amostra tornava-se maior do que o inicial. Esse comportamento foi associado a um efeito térmico decorrente da variação do índice de refração do meio com a temperatura, o que resultou em uma modificação do caminho óptico do feixe. Devido à analogia com o comportamento de uma lente óptica, esse fenômeno passou a ser denominado efeito de lente térmica.

Posteriormente, na década de 1970, Whinnery e Hu [103] demonstraram que o efeito de LT poderia ser observado fora da cavidade do laser, o que simplificou significativamente o arranjo experimental e o tratamento teórico. Nesse contexto, os autores derivaram uma expressão para a variação da intensidade no campo distante de um feixe gaussiano ao atravessar um meio que atua como uma lente térmica. Desde então, diferentes configurações experimentais e modelos teóricos foram desenvolvidos com o objetivo de aumentar a sensibilidade e a aplicabilidade espectroscópica da técnica.

Avanços posteriores levaram ao desenvolvimento de configurações experimentais mais sensíveis, destacando-se o arranjo com dois feixes laser, excitação e prova apresentados por Shen [104], no qual a configuração descasada, com o feixe de prova maior que o de excitação, mostrou-se a mais sensível para a detecção de pequenas absorções. Essa configuração é atualmente a mais utilizada em estudos de lente térmica.

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A etapa experimental desenvolvida neste trabalho foi estruturada para possibilitar a síntese, a caracterização e a análise comparativa das nanopartículas de Fe_3O_4 . O principal objetivo dessa etapa foi assegurar a obtenção de amostras com boa reprodutibilidade, qualidade estrutural adequada e dados confiáveis para as análises por difração de raios X (DRX) e por técnicas ópticas.

O procedimento experimental foi organizado em três etapas principais: (i) síntese das nanopartículas, (ii) coleta de dados de DRX e análise qualitativa desses dados e (iii) coleta de dados de absorção óptica e de lente térmica. Cada uma dessas etapas é descrita detalhadamente nas seções subsequentes; entretanto, nesta seção apresenta-se uma visão geral dos procedimentos adotados ao longo do trabalho.

Foram utilizados reagentes e equipamentos laboratoriais convencionais, amplamente empregados em sínteses químicas, o que assegurou a reprodutibilidade do procedimento.

3.1. Síntese das nanopartículas

3.1.1. Óxido de ferro

As nanopartículas de óxido de ferro foram obtidas por meio do método de coprecipitação, conforme os princípios descritos por Souza [44]. Essa abordagem foi adotada por proporcionar simplicidade operacional, boa reprodutibilidade e controle do tamanho das partículas por meio do ajuste dos parâmetros reacionais.

Inicialmente, foram preparadas duas soluções precursoras contendo íons de ferro, a partir de 25 mL de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 25 mL de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respeitando-se a razão molar de 1:2 entre Fe^{2+} e Fe^{3+} . As soluções foram misturadas em um mesmo recipiente e mantidas sob agitação magnética à temperatura ambiente por 30 minutos, observando-se a formação de uma coloração alaranjada. Durante essa etapa, aplicou-se um fluxo contínuo de argônio para minimizar a oxidação dos íons de ferro. Em seguida, preparou-se a solução alcalina de NaOH, que foi adicionada gradualmente à mistura contendo sais de ferro. A adição do meio básico resultou na formação imediata de um precipitado preto, característico do início de formação da magnetita. A suspensão foi mantida sob

agitação por mais 60 minutos, assegurando a coprecipitação completa dos íons de ferro. Após essa etapa, adicionou-se ácido cítrico em volume controlado, que atuou como agente estabilizante, auxiliando na dispersão das partículas e na redução da aglomeração excessiva antes do processo de cristalização. Concluída a adição do ácido cítrico, o sistema foi submetido a aquecimento controlado. Essa etapa térmica foi realizada de forma sistemática em diferentes temperaturas (40 °C, 60 °C, 80 °C, 100 °C e 120 °C), com o objetivo de avaliar a influência da temperatura de síntese na formação, na cristalização e nas propriedades finais das nanopartículas. Cada ensaio térmico foi mantido por 30 minutos.

Após o aquecimento, as suspensões foram resfriadas naturalmente até a temperatura ambiente. Em seguida, o material sólido foi separado por decantação magnética e lavado repetidas vezes com água Milli-Q, com o objetivo de remover resíduos de sais, excesso de reagentes e possíveis subprodutos da reação.

Por fim, o precipitado obtido foi submetido à secagem em estufa por 24 horas, resultando em um pó de magnetita de boa pureza e estabilidade.

As amostras foram preparadas em diferentes temperaturas, para facilitar a identificação ao longo do trabalho, adotou-se a nomenclatura apresentada na Tabela 4.

Tabela 4- Nomenclatura das amostras em função da temperatura de síntese

Amostra	Temperatura (° C)
NT1	40
NT2	60
NT3	80
NT4	100
NT5	120

Fonte: Elaborado pelo autor.

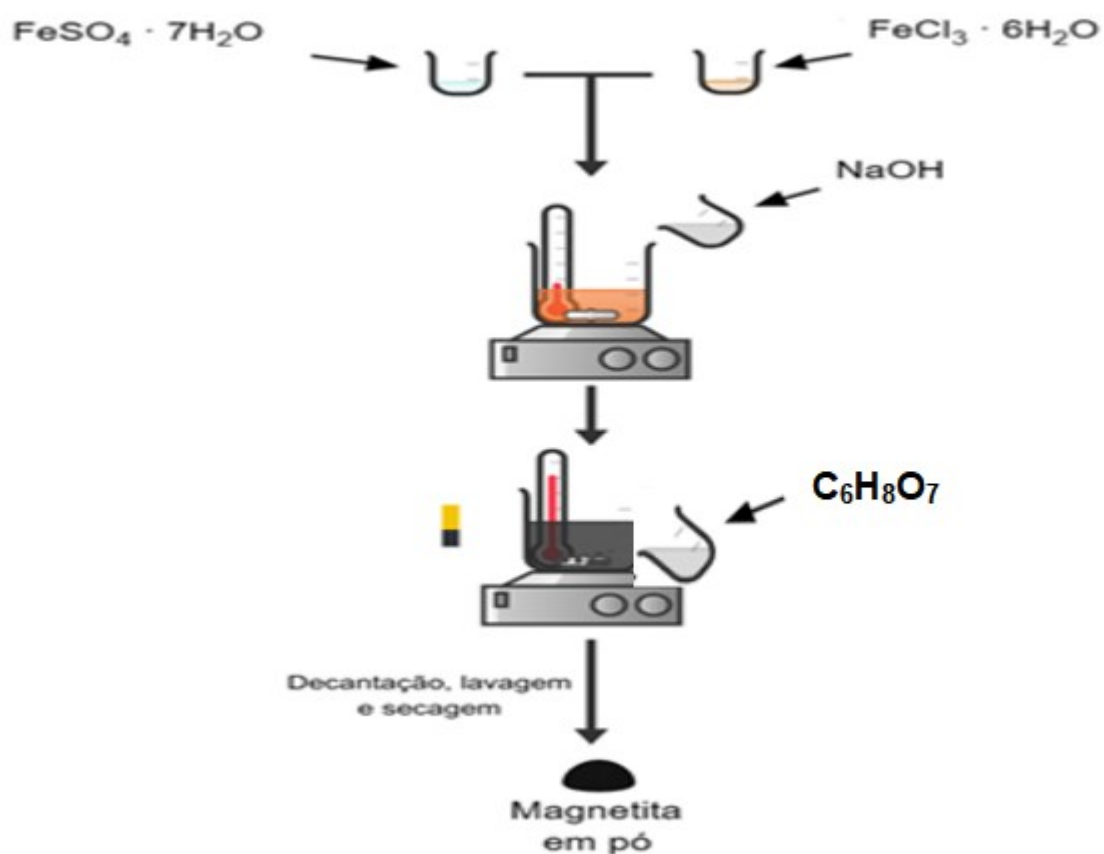


Figura 10 - Representação esquemática do procedimento adotado para a produção das nanopartículas de magnetita, indicando as principais etapas do método de coprecipitação.



Figura 11 - Montagem experimental utilizada para o início da formação do precipitado em andamento, conduzida dentro da capela para garantir segurança e controle de todo o processo de síntese. (autoria própria)

Por outro lado, as amostras NT6, NT7 e NT8 correspondem a amostras previamente sintetizadas no laboratório no contexto de um estudo anterior, identificadas como 0.046 g/mL, 0.064 g/mL e 0.096 g/mL, respectivamente [105]. Nesse conjunto, a variável investigada foi a concentração da solução alcalina utilizada durante a síntese, mantendo-se constantes os demais parâmetros experimentais.

Tabela 5 – Quantidade de NaOH, concentração da solução alcalina (entre parênteses) e coloração observada nas amostras NT6, NT7 e NT8.

Amostra	Quantidade de NaOH (g/mL)	Metodo de síntese	Coloracao
NT6	0.046	Coprecipitação	Preto
NT7	0.064	Coprecipitação	Preto
NT8	0.096	Coprecipitação	Preto

3.2. Caracterizações

3.2.1. Difração de raios X

As medidas de difração de raios X apresentadas neste trabalho foram obtidas utilizando o difratômetro Shimadzu XRD-6000, pertencente à Rede de Laboratórios Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ-UFU). O equipamento opera com radiação $\text{CuK}\alpha$, sob tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, adotando a geometria Bragg–Brentano, na qual o detector permanece fixo enquanto o ângulo 2θ é varrido. A varredura foi realizada no intervalo de 10° a 85° graus, em modo fixed time, com velocidade de 3s por ponto.

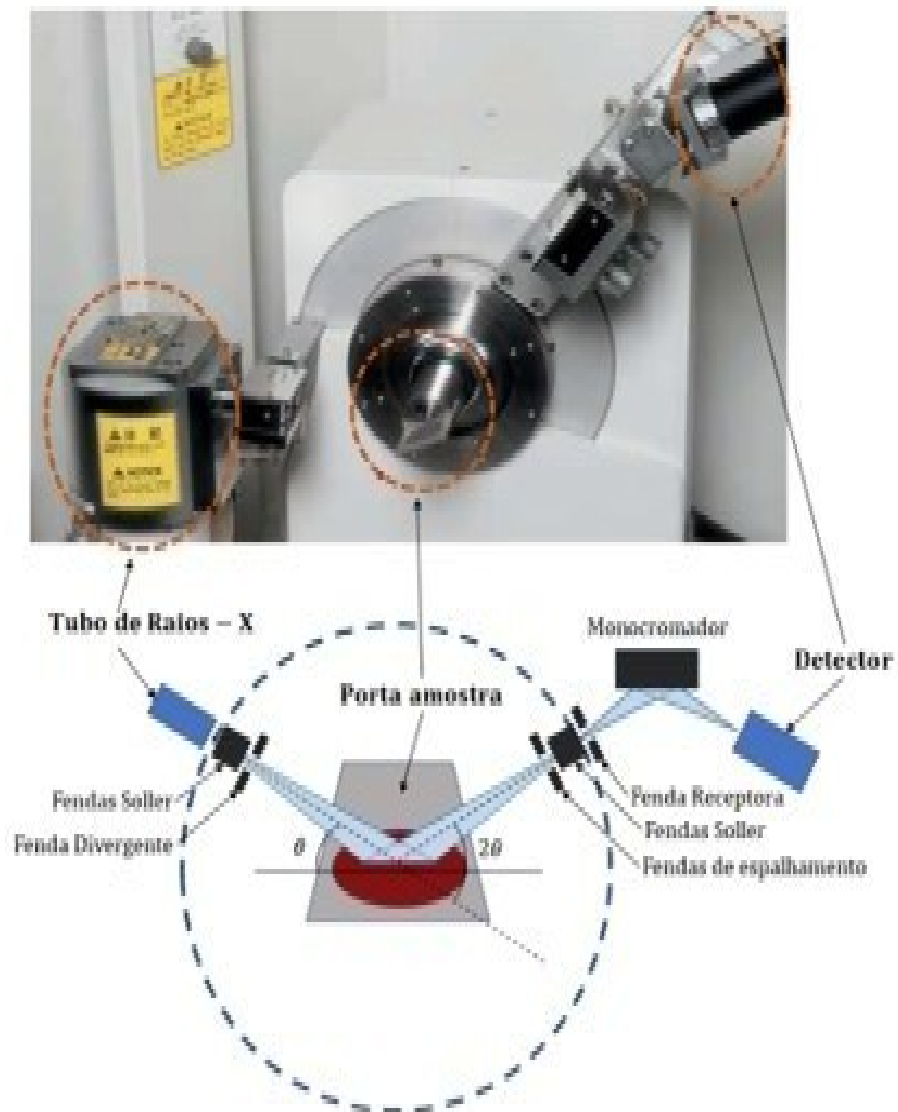


Figura 12 - Vista interna do equipamento Shimadzu XRD-6000. Diagrama adaptado de Pecharsky e Zavalij [97].

3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura



Figura 13 – Microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca TESCAN, modelo VEGA 3 LMU utilizado para as análises morfológicas das amostras neste trabalho, pertencente à Rede de Laboratórios Multiusuários da Universidade Federal de Uberlândia (RELAM-UFU). *Fonte: Site da RELAM-UFU [105].*

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas na Rede de Laboratórios Multiusuários da Universidade Federal de Uberlândia (RELAM-UFU), utilizando um microscópio eletrônico de varredura da marca TESCAN. As medidas foram conduzidas com o apoio e a orientação do técnico responsável pelo laboratório, garantindo a correta operação do equipamento e a confiabilidade dos resultados obtidos.

3.4. Espectrofotometria UV-Vis

As propriedades ópticas das amostras também foram investigadas por meio de espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis), utilizando um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo UV-2600i, apresentado na Figura 14. As medições foram realizadas no Laboratório de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), ambiente equipado para análises de caracterização óptica de materiais.

O espectrofotômetro UV-2600i destaca-se pela elevada estabilidade instrumental, ampla faixa espectral e boa resolução, permitindo a obtenção de espectros de absorção confiáveis e reproduzíveis. Essa técnica é amplamente empregada na caracterização óptica de óxidos metálicos e nanomateriais, possibilitando o estudo da interação da radiação eletromagnética com o material, bem como a identificação de bandas de absorção associadas às transições eletrônicas.

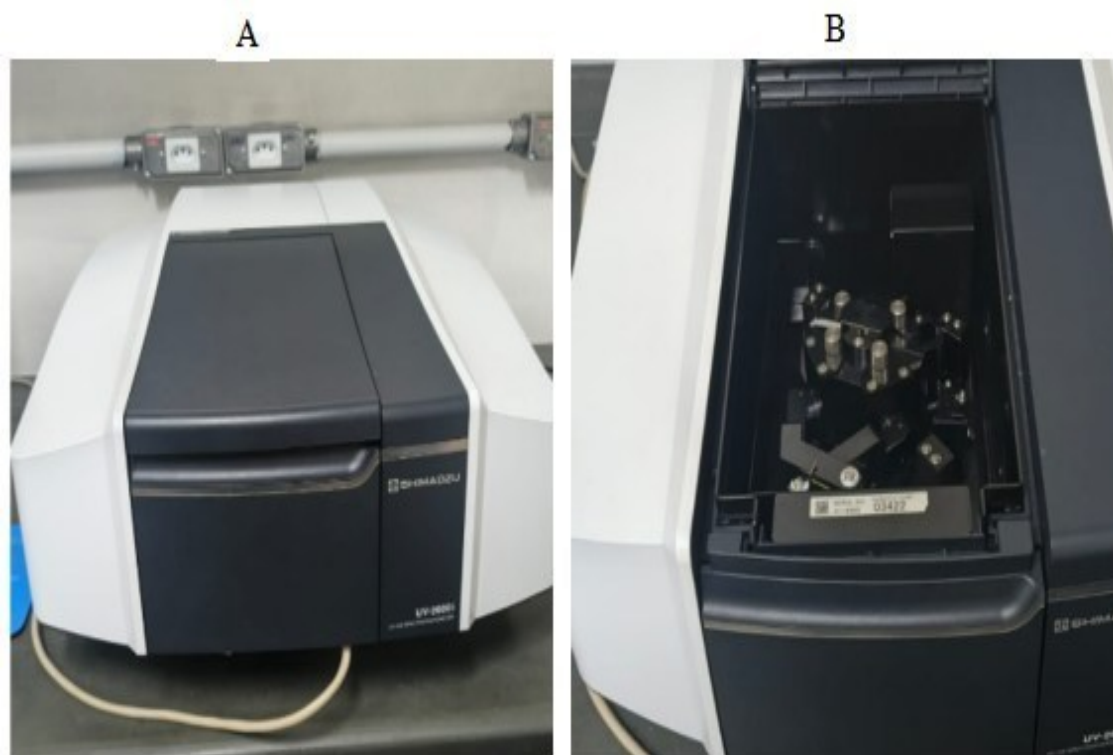


Figura 14 - Espectrofotômetro UV-Vis da marca Shimadzu, modelo UV-2600i: (A) equipamento com o compartimento de amostras fechado; (B) equipamento com o compartimento de amostras aberto.
Fonte: Elaborado pelo autor.

No presente trabalho, a espectrofotometria UV-Vis foi utilizada para analisar o comportamento óptico das amostras sintetizadas, fornecendo informações relevantes sobre suas propriedades ópticas, tais como o perfil de absorção e a resposta do material à radiação incidente.

3.5. Montagem experimental da Técnica Térmica

Neste trabalho, a técnica de Lente Térmica (LT) foi empregada na configuração de modo descanso, conforme descrito por Baesso [106]. Nesse arranjo experimental, são utilizados dois feixes de laser distintos: um feixe de excitação, responsável pela geração do efeito de lente térmica na amostra, e um feixe de prova de baixa intensidade, que atravessa a região excitada e responde as variações induzidas pelo aquecimento.

Na montagem experimental adotada neste trabalho, o feixe laser de excitação operando em regime contínuo atravessa inicialmente um telescópio constituído pelas lentes $L1$ e $L2$. Entre essas lentes encontra-se instalado um modulador mecânico do tipo *chopper*, operando a frequência de 2 Hz. Após essa etapa, o feixe passa por um polarizador e segue em direção a amostra, conforme ilustrado na figura 15.

Tanto o feixe de excitação quanto o feixe de prova são direcionados por meio de espelhos e focalizadores sobre a amostra com o auxílio das lentes convergentes $L3$ e $L4$, respectivamente. O alinhamento dos feixes é realizado de forma que o feixe de prova intercepte a região da cintura do feixe de excitação, mantendo-se uma pequena diferença angular entre eles, da ordem de aproximadamente 2° .

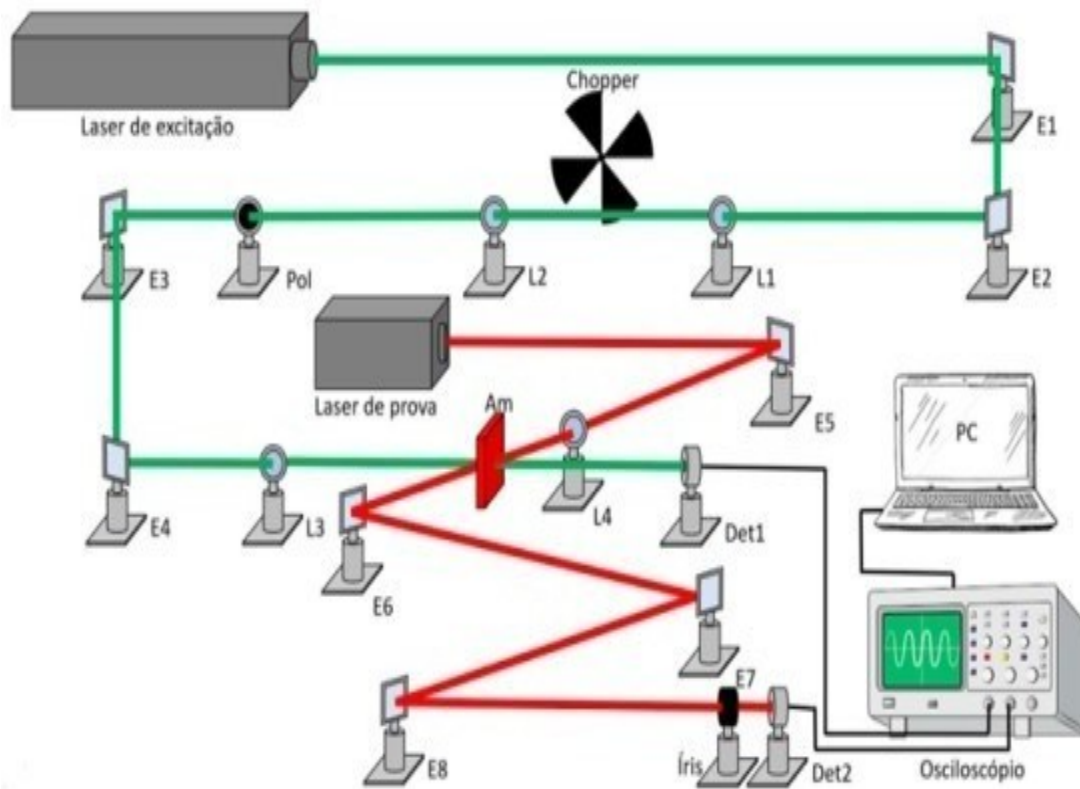


Figura 15 - Montagem experimental da técnica da lente Térmica, onde (E) representam espelhos, (L) as lentes convergentes, (Det) o detector e (Am) a amostra. Extraída de Camilo [107].

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Óxido de Ferro Fe_3O_4

4.1.1. Difração de Raios X (DRX)

A caracterização estrutural e composicional da amostra de Fe_3O_4 foi realizada por meio da técnica de difração de raios X (DRX). O difratograma foi obtido na faixa de varredura de 2θ entre 10° e 85° , conforme apresentado na Figura 16 a seguir.

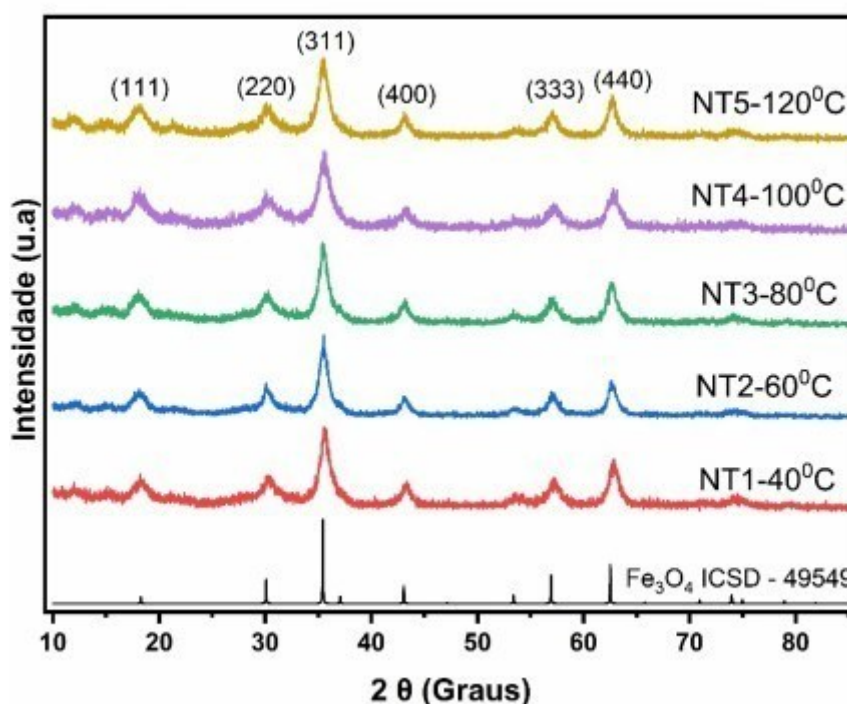


Figura 16 - Difratograma de raios X evidenciando as reflexões correspondentes aos planos cristalográficos (hkl) da estrutura do material, obtidos após o processo de síntese.

No difratograma, cada pico está associado a um conjunto de planos cristalinos específicos, caracterizados pelo índice de Miller (hkl). A posição dos picos confirma a formação da fase cristalina prevista. Dessa forma, a análise dos picos de difração possibilita a identificação das fases presentes, bem como a avaliação da organização estrutural e do grau de cristalinidade do material.

Observa-se que os principais picos de difração do Fe_3O_4 aparecem nas mesmas posições angulares em todas as sínteses. Entre os planos cristalográficos característicos identificados estão (111), (220), (311), (400), (422), (511) e (440), todos associados a estrutura espinélio típica da magnetita. A coincidência destes picos confirma que o

método de coprecipitação utilizado foi eficiente na formação da fase desejada.

Além disso, a elevada intensidade do pico correspondente ao plano (311) indica que a amostra apresenta um grau significativo de cristalinidade. Observa-se que a largura dos picos possui relação direta com o tamanho médio dos cristalitos, tendo sido utilizada para a determinação quantitativa dessas dimensões por meio da equação de Scherrer.

De modo geral, a análise comparativa entre o padrão teórico e o difratograma experimental indica que o material sintetizado possui estrutura cristalina compatível com a fase Fe_3O_4 .

4.1.2. Difratograma de NT1

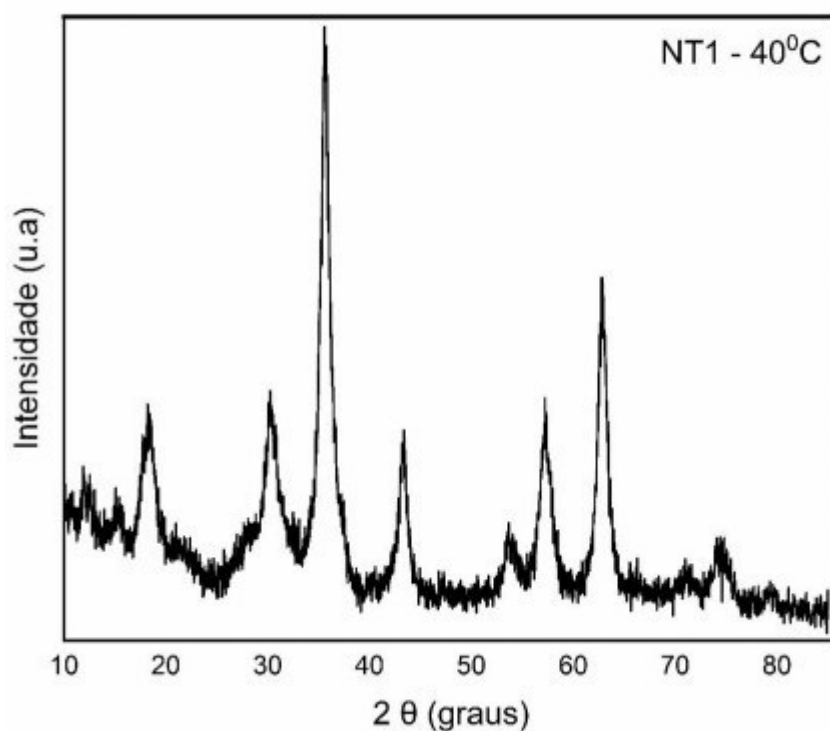


Figura 17 - Difratograma de raios X referente a mostra tratada a 40°C

Para o difratograma NT1, observa-se que o padrão de difração apresenta múltiplos picos bem definidos. O pico de maior intensidade, localizado em torno de $2\theta \approx 35^\circ$, é característico da estrutura do tipo espinélio da magnetita (Fe_3O_4), confirmando a formação predominante dessa fase na amostra. Os demais picos, distribuídos aproximadamente entre 18° e 75° , também correspondem aos planos cristalográficos da magnetita, reforçando a estabilidade da estrutura cúbica do material após o tratamento

térmico.

A normalização da intensidade permite uma comparação direta entre os picos de difração, minimizando a influência de variações instrumentais ou da quantidade de amostra, o que facilita a avaliação da qualidade cristalina do material. O baixo nível de ruído e a boa definição dos picos indicam que a amostra apresenta cristalinidade adequada e tamanho de cristalitos compatível com materiais sintetizados pelo método de coprecipitação. A partir desse difratograma, torna-se possível aplicar métodos analíticos, como os de Scherrer ou Williamson–Hall, para a extração de parâmetros microestruturais, tais como o tamanho médio de cristalito e as microdeformações da rede cristalina.

4.2. Difratograma NT1 com Padrão cristalográfico ICSD (Fe_3O_4).

A Figura 18 apresenta o difratograma de raios X da amostra NT1, tratada a 40 °C, em comparação com o padrão cristalográfico ICSD 49459 (Fe_3O_4). O traço em preto corresponde ao sinal experimental normalizado, enquanto a linha em vermelho representa as posições e intensidades relativas dos picos do padrão de referência. Observa-se que os principais picos experimentais apresentam coincidência direta com as reflexões previstas para a fase espinélio da magnetita, indicando elevada correspondência entre a amostra sintetizada e a estrutura cristalina teórica.

Observa-se alargamento significativo dos picos de difração, característica associada à redução do tamanho cristalino. Tal comportamento é típico de materiais na escala nanométrica, conforme descrito pela equação de Scherrer. O perfil dos picos indica que as partículas se encontram na faixa nanométrica, consistente com o método de síntese por coprecipitação empregado neste trabalho.

O pico de maior intensidade, localizado em torno de $2\theta \approx 35^\circ$, coincide plenamente com o pico mais intenso do padrão ICSD, confirmando que a fase predominante na amostra é a magnetita (Fe_3O_4). Os demais picos, distribuídos ao longo da faixa entre 18° e 75° , também apresentam boa concordância com o padrão de referência, reforçando a ausência de fases secundárias detectáveis dentro da sensibilidade da técnica. Essa correspondência indica que o processo de síntese, bem como o tratamento térmico, foi eficaz na formação da magnetita com estrutura cúbica bem definida [16].

O alargamento observado nos picos de difração do difratograma experimental,

quando comparado qualitativamente ao padrão de referência, indica a presença de cristalitos de tamanho reduzido, característica comum de materiais nanoestruturados obtidos pelo método de coprecipitação. Além disso, o nível contínuo de ruído presente no difratograma experimental pode ser atribuído às contribuições do fundo instrumental e às flutuações associadas a sistemas nanométricos, não comprometendo a identificação da fase cristalina.

Dessa forma, a comparação entre o difratograma experimental e o padrão ICSD confirma, de maneira consistente, que a amostra NT1 apresenta estrutura cristalina correspondente à magnetita (Fe_3O_4), validando o procedimento de síntese e permitindo o prosseguimento das análises microestruturais, como a estimativa do tamanho médio de cristalito e das microdeformações da rede cristalina.

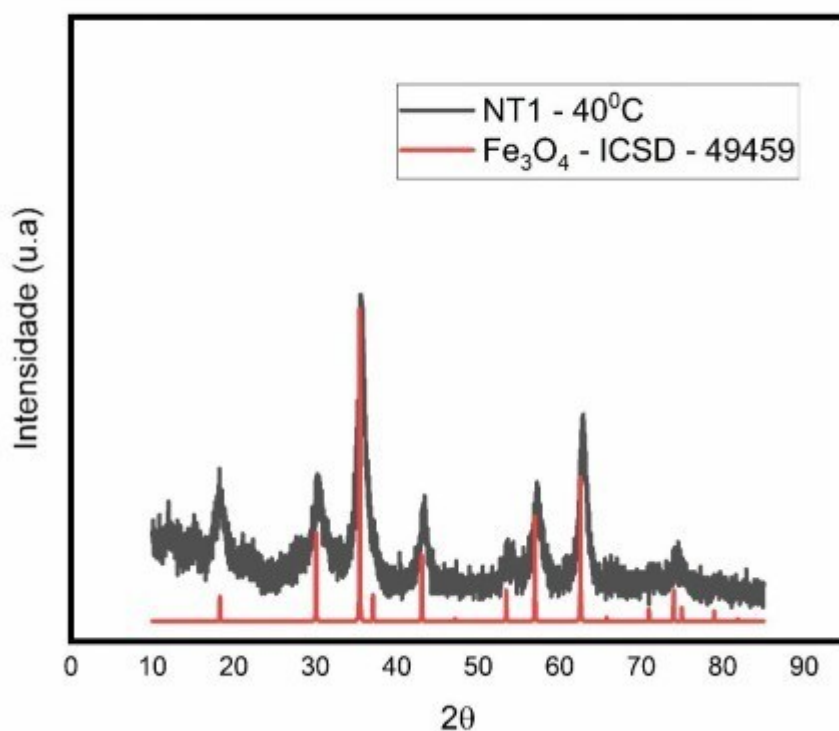


Figura 18 - Difratograma NT1 tratada a 40°C comparado ao padrão cristalográfico ICSD 49459 (Fe_3O_4).

4.3. Análise MEV e EDS para nanopartículas NT1 de Fe_3O_4

A caracterização da composição elementar da amostra foi realizada por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), técnica amplamente utilizada para a identificação dos elementos químicos presentes a partir de seus picos característicos. Para as nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4), os espectros revelam sinais dominantes de ferro (Fe) e oxigênio (O), confirmando a composição esperada e corroborando a formação da fase magnetita

Os picos associados ao ouro (Au), carbono (C) e alumínio (Al) são atribuídos, respectivamente, ao recobrimento condutor da amostra e ao porta-amostras utilizados durante a análise, não estando relacionados à composição intrínseca do material sintetizado.

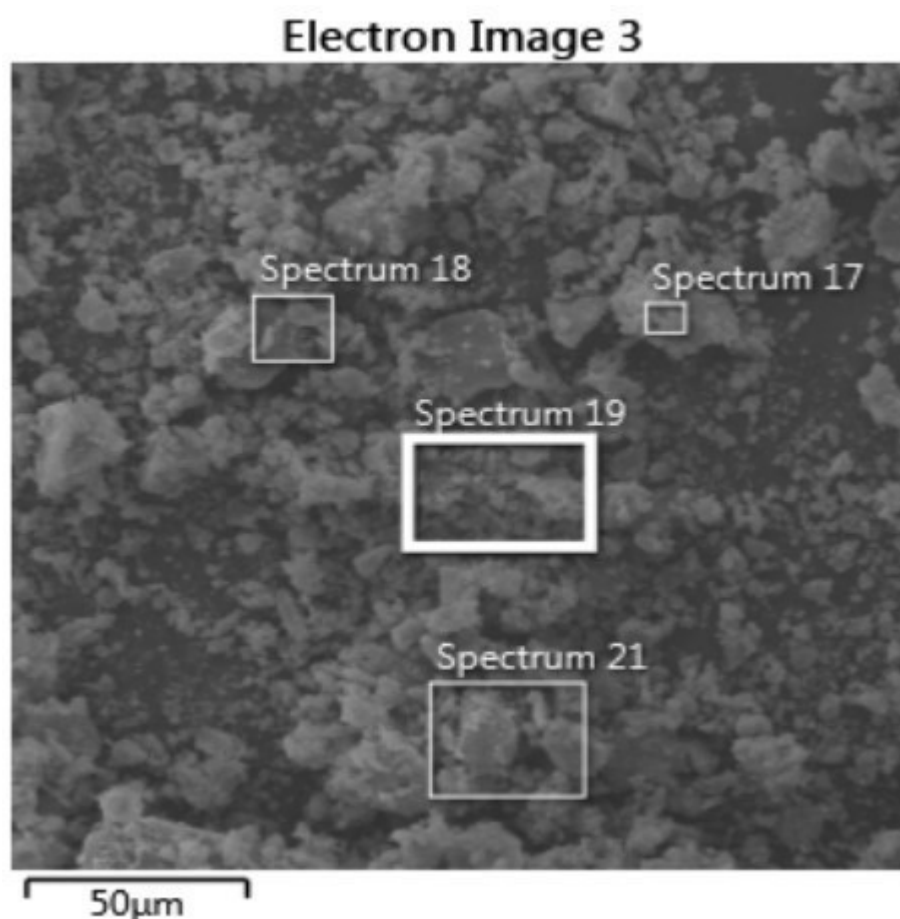


Figura 19 – Imagem de MEV da magnetita (Fe_3O_4), com destaque para as regiões analisadas por EDS

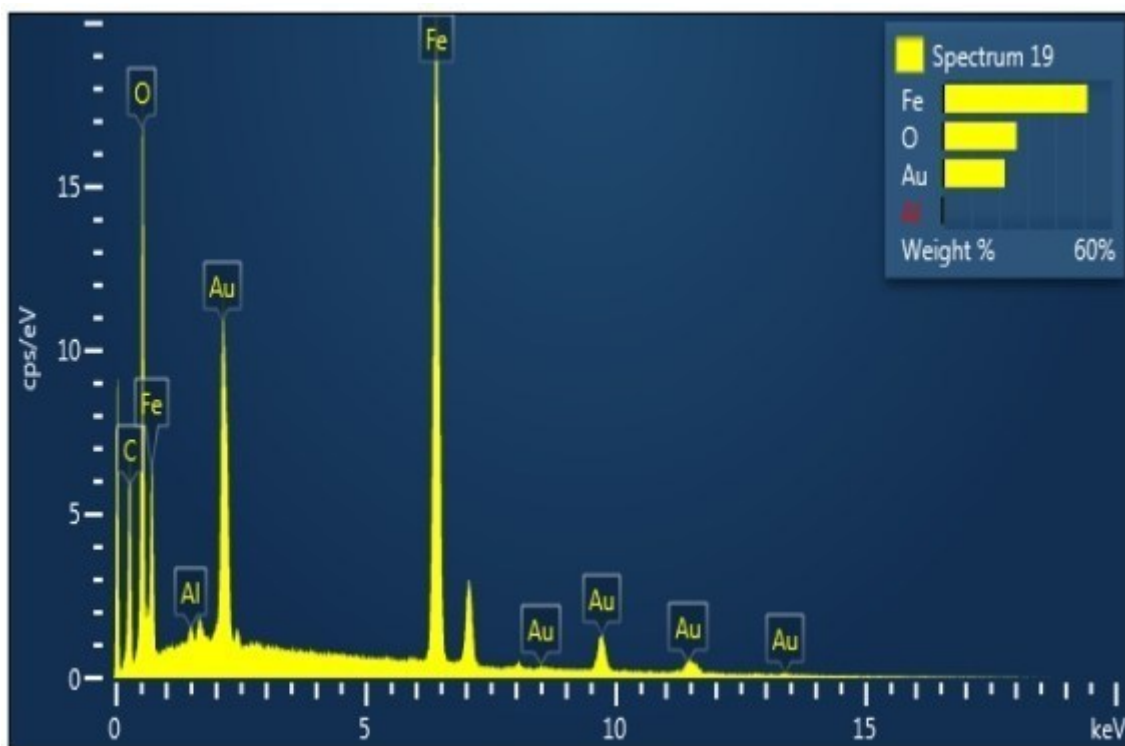


Figura 20 – Espectro de energia dispersiva de raios X(EDS) da amostra NT1, evidenciando os picos característicos de Ferro e Oxigênio.

4.4. Difração de Raios X das amostras de magnetita NT2, NT3, NT4 e NT5

A Figura 21 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de magnetita (Fe_3O_4) submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico, nomeadamente 60 °C (NT2), 80 °C (NT3), 100 °C (NT4) e 120 °C (NT5), no intervalo angular de 2θ entre 10° e 85°. Em todas as amostras observa-se um conjunto de picos de difração bem definidos, evidenciando a formação de uma fase cristalina com boa ordenação estrutural.

Os principais picos de difração localizam-se aproximadamente em $2\theta \approx 30,1^\circ$, $35,5^\circ$, $43,2^\circ$, $57,0^\circ$ e $62,6^\circ$, os quais são atribuídos aos planos cristalográficos (220), (311), (400), (511) e (440), respectivamente, característicos da estrutura cúbica do tipo espinélio inverso da magnetita (Fe_3O_4), em concordância com os dados reportados na literatura e com a ficha cristalográfica padrão (JCPDS nº 19-0629) [16].

A ausência de picos adicionais nos difratogramas indica que não há formação de fases secundárias detectáveis, como hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), dentro

do limite de sensibilidade da técnica, confirmando a obtenção de magnetita monofásica em todas as condições de tratamento térmico investigadas.

Nota-se que a alteração da temperatura de tratamento térmico provoca mudanças no formato dos difratogramas, principalmente na intensidade dos picos e na sua largura. O pico mais intenso, correspondente ao plano (311) da magnetita, apresenta-se de forma mais nítida para as amostras tratadas em temperaturas mais elevadas, sendo essa variação observada apenas no perfil do pico, sem indicação de mudança na fase cristalina identificada.

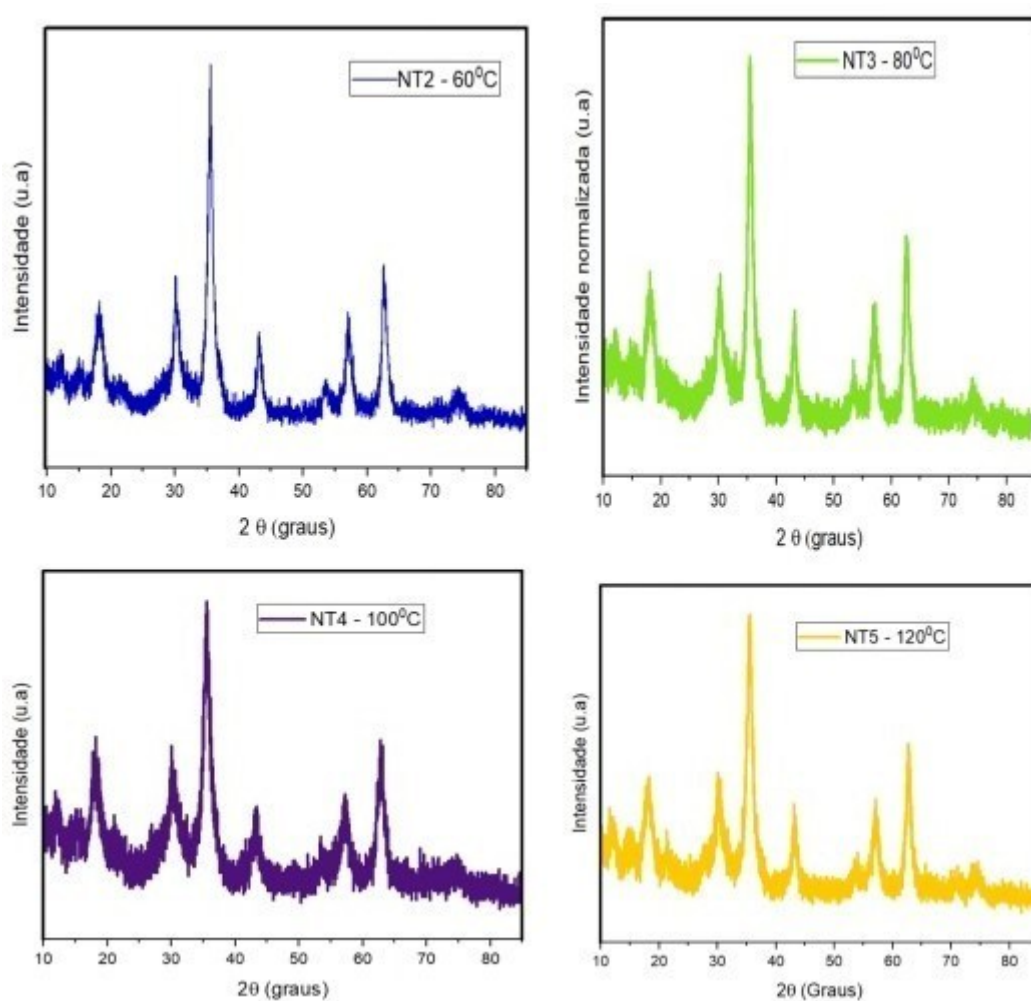


Figura 21 - Difratogramas de raios X das amostras de magnetita (Fe₃O₄) tratadas termicamente a 60 °C (NT2), 80 °C (NT3), 100 °C (NT4) e 120 °C (NT5), obtidos no intervalo angular de 2θ entre 10° e 85°.

De modo geral, os difratogramas obtidos para todas as amostras indicam a formação da magnetita com estrutura cúbica do tipo espinélio inverso, mantendo-se a fase cristalina ao longo das diferentes temperaturas investigadas. As variações

observadas nos perfis de difração não indicam mudanças de fase, mas sim alterações associadas à qualidade cristalina do material. Dessa forma, os resultados de difração de raios X confirmam que as condições de tratamento térmico adotadas são adequadas para a obtenção de magnetita estruturalmente estável, dentro dos limites de sensibilidade da técnica.

4.5. Difratoograma de raios X da amostra NT2, NT3, NT4 e NT5 comparado ao padrão ICSD da magnetita (Fe_3O_4).

O conjunto de difratogramas de raios X apresentados na Figura 22 corresponde às amostras de magnetita (Fe_3O_4) tratadas termicamente a diferentes temperaturas (60 °C, 80 °C, 100 °C e 120 °C), sendo comparadas com o padrão cristalográfico da magnetita disponível na base ICSD (código 49549). Observa-se que, para todas as amostras, os picos de difração experimentais coincidem adequadamente com as posições angulares do padrão de referência, confirmando a formação da fase cristalina característica da magnetita com estrutura do tipo espinélio inverso.

A análise comparativa dos difratogramas revela que os picos de difração apresentam boa definição e intensidade, permitindo a identificação clara dos planos cristalográficos característicos da magnetita. A nitidez dos picos indica que a fase cristalina está bem formada, com uma organização estrutural adequada, o que facilita a correspondência com o padrão de referência. Esse comportamento confirma a boa qualidade estrutural das amostras analisadas, sem evidências de distorções significativas na rede cristalina.

Os principais planos cristalográficos característicos da magnetita, tais como (220), (311), (400), (422), (511) e (440), estão claramente identificados em todas as amostras, sem a presença de picos adicionais que indiquem fases secundárias. Esse resultado sugere que o processo de síntese e os tratamentos térmicos aplicados foram eficazes na obtenção de uma fase única e estável de Fe_3O_4 .

Portanto, a análise dos difratogramas confirma não apenas a formação da magnetita, mas também evidencia que o aumento da temperatura de tratamento contribui significativamente para o aprimoramento da qualidade cristalina do material,

fator essencial para aplicações que dependem diretamente das propriedades estruturais e magnéticas do óxido de ferro.

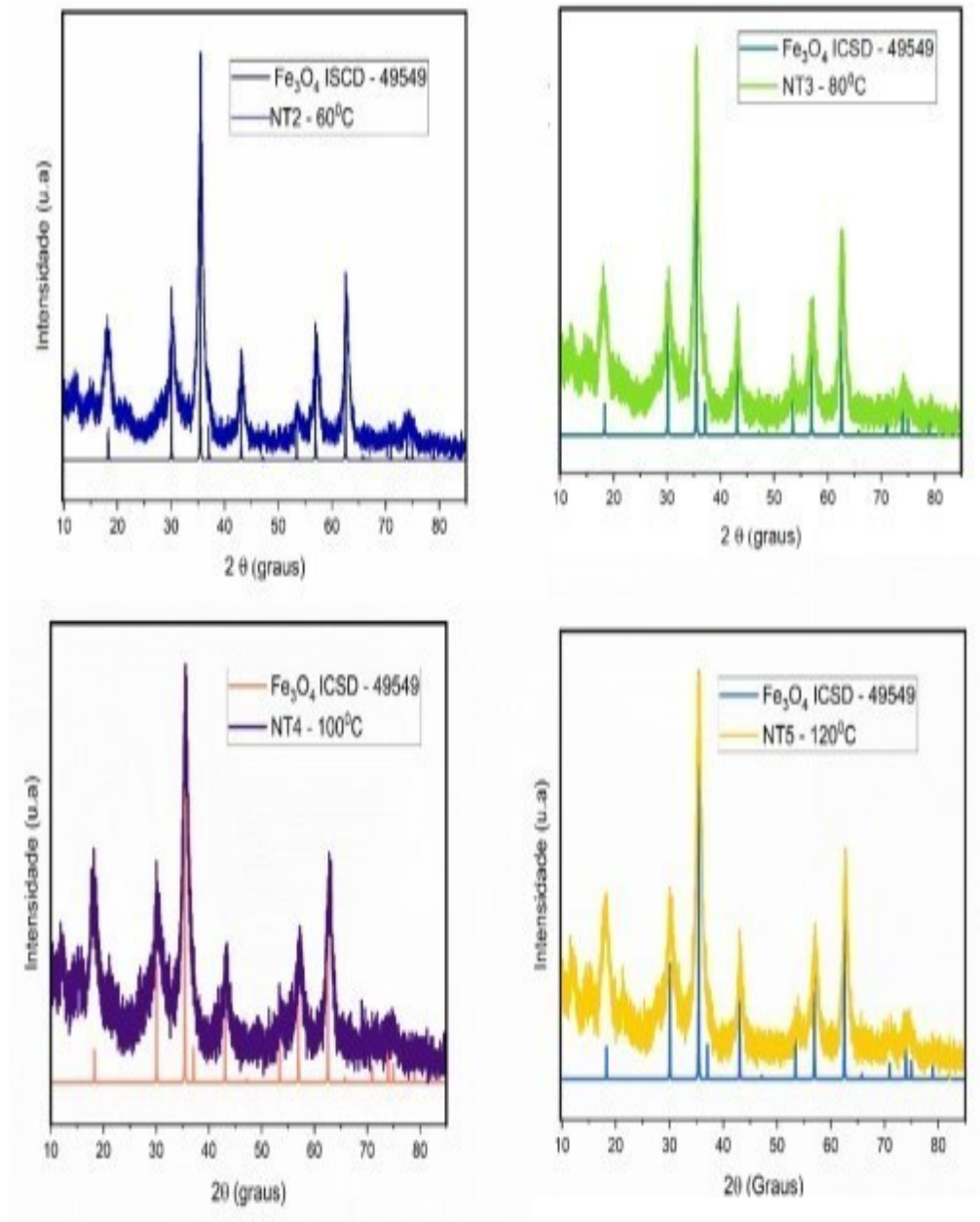


Figura 22 – Difratoograma de raios-X das amostras da magnetita, NT2, NT3, NT4 e NT5 comparados com o padrão cristalográfico da magnetita (ICSD 49549), evidenciando os principais planos cristalográficos característicos da estrutura do tipo espinélio.

4.6. Estimativa do tamanho das cristalitas

A estimativa do tamanho das cristalitas foi realizada a partir dos dados de difração de raios X (DRX), utilizando a equação de Scherrer. Para esta determinação, foi selecionado exclusivamente o pico correspondente ao plano cristalográfico (311), por se tratar do pico de maior intensidade e melhor definição, apresentando melhor razão sinal/ruído e menor influência de sobreposição com outros picos.

As posições angulares (2θ) foram obtidas diretamente dos difratogramas experimentais. O ângulo de Bragg (θ) foi determinado por $\theta = 2\theta/2$ e posteriormente convertido para radianos. A largura à meia altura (FWHM) foi obtida pela área integral do pico maior intensidade dos dados de DRX por meio de software de análise origin, convertida para radianos e corrigida pelo FWHM do padrão instrumental, segundo:

$$B = \sqrt{[(FWHM-amostra)^2 - (FWHM-padrão)^2]} \quad (11)$$

O tamanho de cristalito (D) foi calculado pela equação de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (12)$$

Onde $K = 0,9$ é o fator de forma, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ (radiação Cu $K\alpha$), β é a largura corrigida em radianos e θ é o ângulo de Bragg.

No âmbito da caracterização estrutural por difração de raios X, a estimativa do tamanho de cristalita constitui parâmetro essencial para a compreensão da organização cristalina e da influência das condições de síntese sobre a microestrutura dos materiais obtidos. Nesta etapa, a análise foi conduzida a partir do alargamento do pico correspondente ao plano cristalográfico (311), selecionado por apresentar maior

intensidade e melhor definição, garantindo maior confiabilidade metrológica na determinação da largura à meia altura (FWHM).

A partir da FWHM experimental, devidamente convertida para radianos e corrigida quanto ao alargamento instrumental, aplicou-se a equação de Scherrer para a determinação do tamanho das cristalitas. As incertezas associadas foram estimadas por meio de propagação de erro, considerando as variáveis envolvidas no cálculo. Tal procedimento assegura rigor metodológico e consistência estatística aos valores reportados.

A tabela 6 apresenta os valores de tamanho de cristalitas, acompanhados de suas respectivas incertezas e o FWHM do pico (311). Dos resultados, se observa que o aumento do alargamento do pico está associado à redução do tamanho de cristalita. As diferenças na largura dos picos indicam variações no grau de organização estrutural entre as amostras analisadas. Picos mais estreitos sugerem domínios cristalinos mais desenvolvidos, enquanto maior alargamento está relacionado a dimensões cristalinas menores. Essas variações podem estar associadas às condições de síntese empregadas, que influenciam os processos de formação e crescimento dos cristalitos. Dessa forma, a estimativa do tamanho de cristalita auxilia na interpretação do comportamento estrutural do sistema estudado.

Tabela 6 – Tamanho das cristalitas estimado pela equação de Scherrer Apartir do pico (311).

Fonte: Elaborado pelo autor

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)	FWHM (311)
NT1	6.63 ± 0.09	1.27
NT2	9.3 ± 0.1	0.91
NT3	7.7 ± 0.1	1.10
NT4	5.34 ± 0.07	1.57
NT5	6.79 ± 0.09	1.24
NT6	13.5 ± 0.2	0.64
NT7	8.5 ± 0.1	1.00
NT8	10.7 ± 0.1	0.80

4.7. Análise MEV e EDS das amostras NT2, NT3, NT4 e NT5 para nanopartículas de Fe_3O_4 .

A análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), acoplada ao microscópio eletrônico de varrimento (MEV), foi realizada com o objetivo de identificar qualitativamente a composição elementar das amostras NT2, NT3, NT4 e NT5. Os espectros obtidos para todas as amostras apresentam picos característicos de ferro (Fe) e oxigênio (O), confirmando a natureza de óxido de ferro do material sintetizado, em concordância com a formação da magnetita (Fe_3O_4).

Observa-se que, em todas as amostras analisadas, o ferro constitui o elemento predominante, apresentando elevados percentuais em massa, enquanto o oxigênio surge com menor intensidade relativa, comportamento esperado em análises por EDS devido à menor sensibilidade da técnica para elementos de baixo número atômico. Esses resultados indicam uma composição rica em ferro, compatível com óxidos de ferro nanoestruturados.

Além dos elementos principais, são identificados picos de ouro (Au), cobre (Cu), alumínio (Al) e carbono (C) nos espectros das diferentes amostras. A presença do ouro está associada ao processo de metalização superficial realizado para tornar a amostra condutora durante a análise no MEV. Os sinais de cobre e alumínio são atribuídos aos materiais constituintes do suporte e do porta-amostra utilizados no equipamento, enquanto o carbono pode estar relacionado à fita condutora ou à contaminação superficial. Esses elementos não fazem parte da composição intrínseca das amostras e, portanto, não interferem na identificação do material analisado.

A comparação entre os espectros das amostras NT2, NT3, NT4 e NT5 revela comportamento semelhante quanto à composição elementar, indicando boa reprodutibilidade do método de síntese empregado. Pequenas variações nos percentuais em massa observados entre as amostras podem estar associadas à heterogeneidade local da superfície analisada e às limitações inerentes à técnica de EDS, especialmente em materiais nanoestruturados.

De modo geral, os resultados obtidos por EDS corroboram os dados de difração de raios X, reforçando a confirmação da formação de óxido de ferro com predominância de ferro e oxigênio, compatível com a magnetita, nas diferentes amostras estudadas.

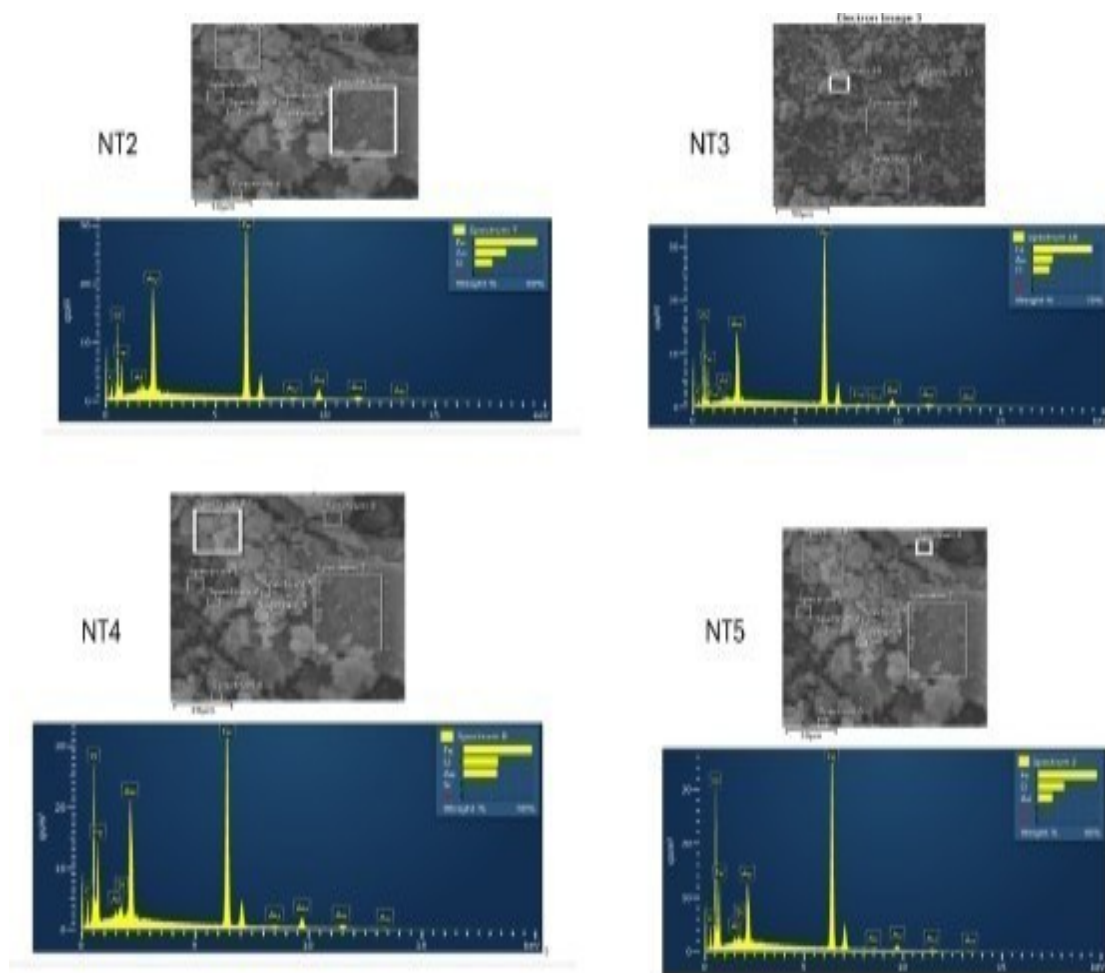


Figura 23 – Imagens de microscopia eletrônica de varrimento (MEV) e espectros de energia dispersiva de raios X (EDS) das amostras NT2, NT3, NT4 e NT5, evidenciando a morfologia superficial e a composição elemental, com predominância de ferro (Fe) e oxigênio (O), característicos de óxidos de ferro.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.8. Caracterização Óptica (UV-Vis)

Neste trabalho, foram analisadas as propriedades ópticas das nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4), considerando apenas a absorbância e o efeito de lente térmica. A caracterização óptica das amostras foi realizada por espectroscopia de absorção na região UV-Vis, com o objetivo de avaliar a influência da temperatura de síntese nas propriedades ópticas do material. A figura apresenta os espectros de absorbância das amostras sintetizadas a 40 °C (NT1), 60 °C (NT2), 80 °C (NT3), 100 °C (NT4) e 120 °C (NT5).

Todas as amostras exibem elevada absorbância na região do ultravioleta, associada as transições eletrônicas envolvendo os íons Fe^{+2} e Fe^{+3} característicos da estrutura espinélio da magnetita, seguida por uma redução progressiva da absorbância com o aumento de comprimento de onda. A boa concordância entre os espectros das amostras confirma a reprodutibilidade das medidas e a estabilidade Óptica do material sintetizado.

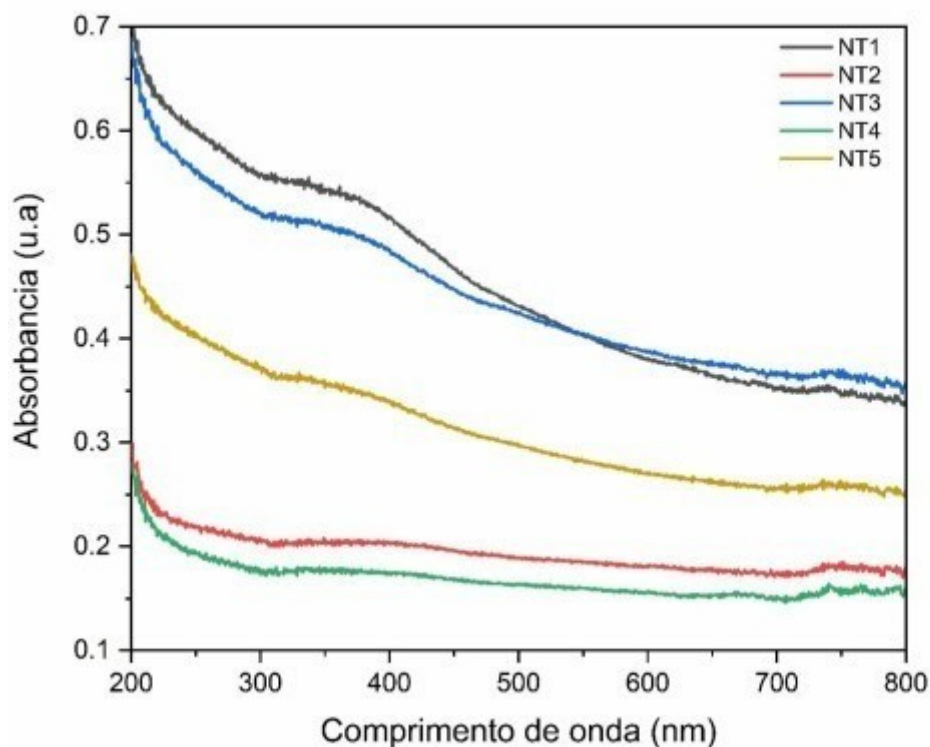


Figura 24 – Espectro de absorbância UV-Vis das amostras de Fe_3O_4 sintetizadas a diferentes temperaturas: NT1 (40°C), NT2 (60°C), NT3 (80°C), NT4 (100°C), NT5 (120°) registrados a faixa espectral de 200 a 900 nm.

As amostras de Fe_3O_4 (NT6, NT7 e NT8) entre 200 e 900 nm, observa-se alta absorbância na região UV (200-400), seguida de redução contínua no visível e NIR. As curvas de NT6 e NT7 são coincidentes em todo intervalo, indicando equivalência de propriedades ópticas e reprodutibilidade do processo de síntese. A amostra NT8 apresenta absorbância menor, especialmente nas regiões UV e NIR, o que pode estar associado a diferenças de concentração, espessura do tamanho de partículas ou cristalinidade.

A figura 25 apresenta o espectro de absorbância em função do comprimento de

onda das nanopartículas de NT6, NT7 e NT8, observa-se que a absorbância é mais elevada nas regiões do ultravioleta e visível, apresentando uma tendência de decréscimo com o aumento do comprimento de onda.

Além disso, a presença de absorção ao longo de uma ampla faixa espectral indica que as nanopartículas de Fe_3O_4 interagem de forma eficiente com a radiação incidente. Parte significativa dessa energia absorvida é dissipada na forma de calor, resultando em aquecimento local do material. Esse comportamento é particularmente relevante para aplicações ópticas e fototérmicas, uma vez que a absorção da radiação é um requisito fundamental para a ocorrência de efeitos térmicos induzidos por luz, como o efeito de lente térmica. Assim, os dados de absorbância fornecem suporte experimental para a análise dos efeitos fototérmicos investigados nesse trabalho.

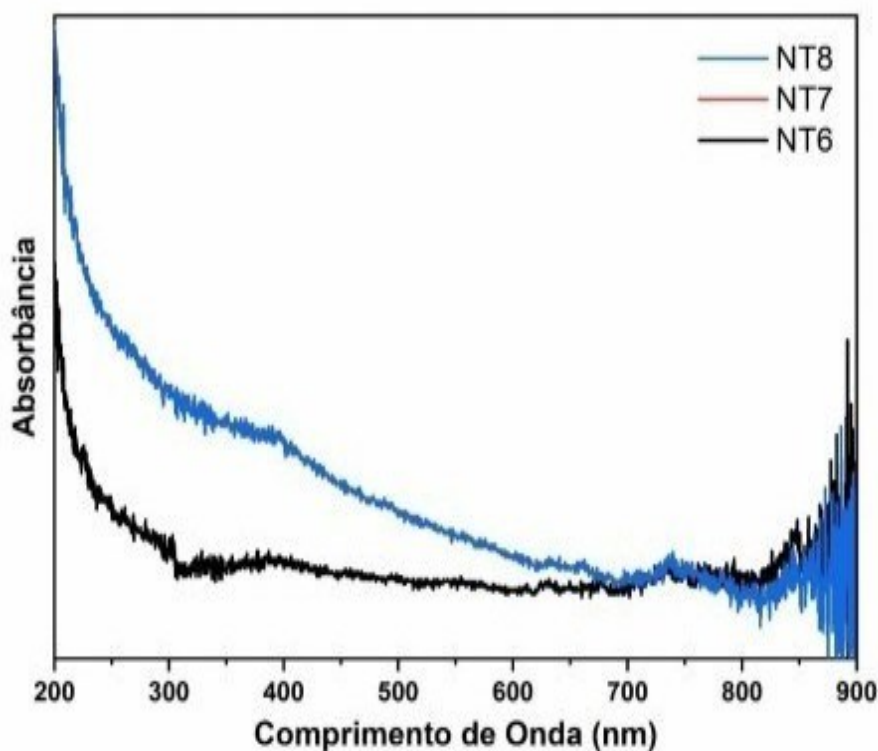


Figura 25 – Espectro de absorbância em função do comprimento de onda das nanopartículas de Fe_3O_4 (NT6, NT7 e NT8).

4.8.1. Lente térmica e o processo de transferência de energia

As medidas da lente térmica foram conduzidas utilizando um laser de Ar^+ como fonte de excitação, operando em regime contínuo e no modo fundamental TEM_{00} com comprimento de onda de excitação $\lambda_{\text{exc}} = 514 \text{ nm}$, potência ajustável até 1 W e modulação realizada por um chopper na frequência de 2 Hz. Como feixe de prova, empregou-se um laser de He-Ne , igualmente operando em modo contínuo TEM_{00} , com comprimento de onda $\lambda_p = 633 \text{ nm}$ potência constante de 5 mW. O sinal associado ao efeito de lente térmica foi registrado por meio de um osciloscópio digital e posteriormente transferido para um computador, onde os dados foram analisados com o auxílio de um software origin.

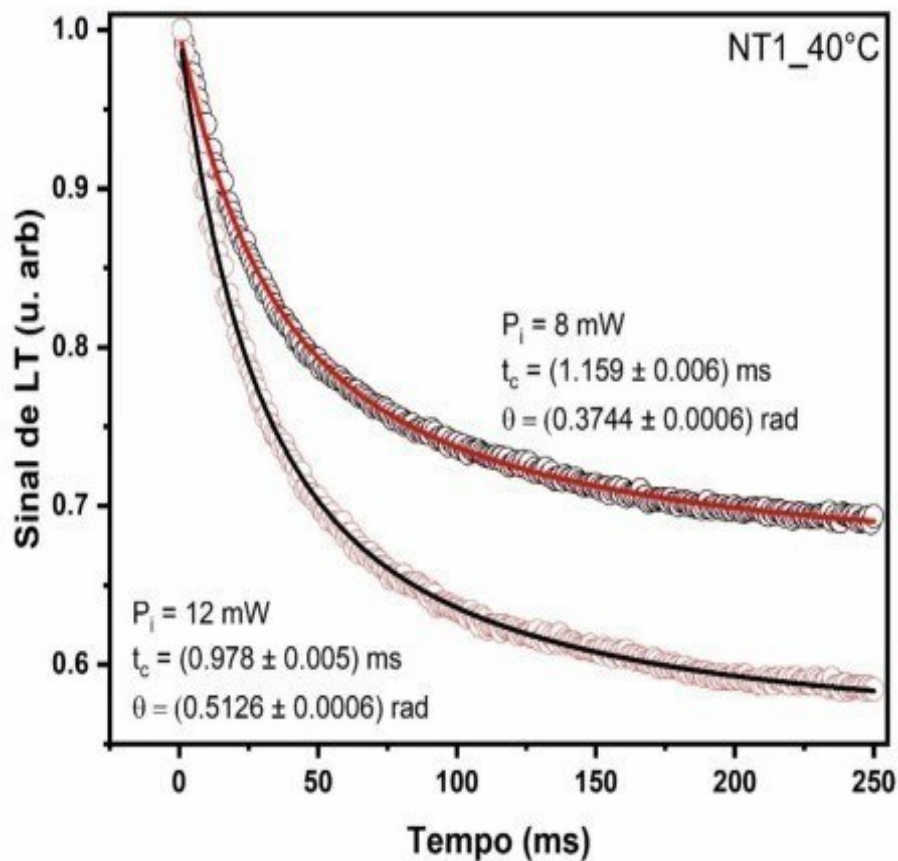


Figura 26 – Sinal de transiente de lente térmica obtido para a amostra de Fe_3O_4 de NT1 em pó dispersa em água, registrado em função do tempo por meio de osciloscópio digital.

A Figura 27 apresenta as curvas de decaimento do sinal da LT em função do tempo para a amostra NT submetida a diferentes tratamentos térmicos (60 °C, 80 °C, 100 °C e 120 °C), considerando distintas potências de excitação. Observa-se que o sinal decresce rapidamente nos instantes iniciais, seguido por um regime de relaxação mais lento, comportamento típico de processos térmicos em materiais nanoestruturados.

Os ajustes teóricos mostram boa concordância com os dados experimentais, permitindo a determinação dos tempos característicos de relaxação (τ) e dos deslocamentos de fase (θ). Nota-se que tanto τ quanto θ apresentam variações em função da temperatura de tratamento térmico e da potência aplicada, indicando alterações nos mecanismos de dissipação de calor e nas propriedades térmicas do material. Esses resultados sugerem que o tratamento térmico influencia diretamente a dinâmica de relaxação térmica da amostra, refletindo possíveis modificações estruturais e morfológicas induzidas pelo aquecimento.

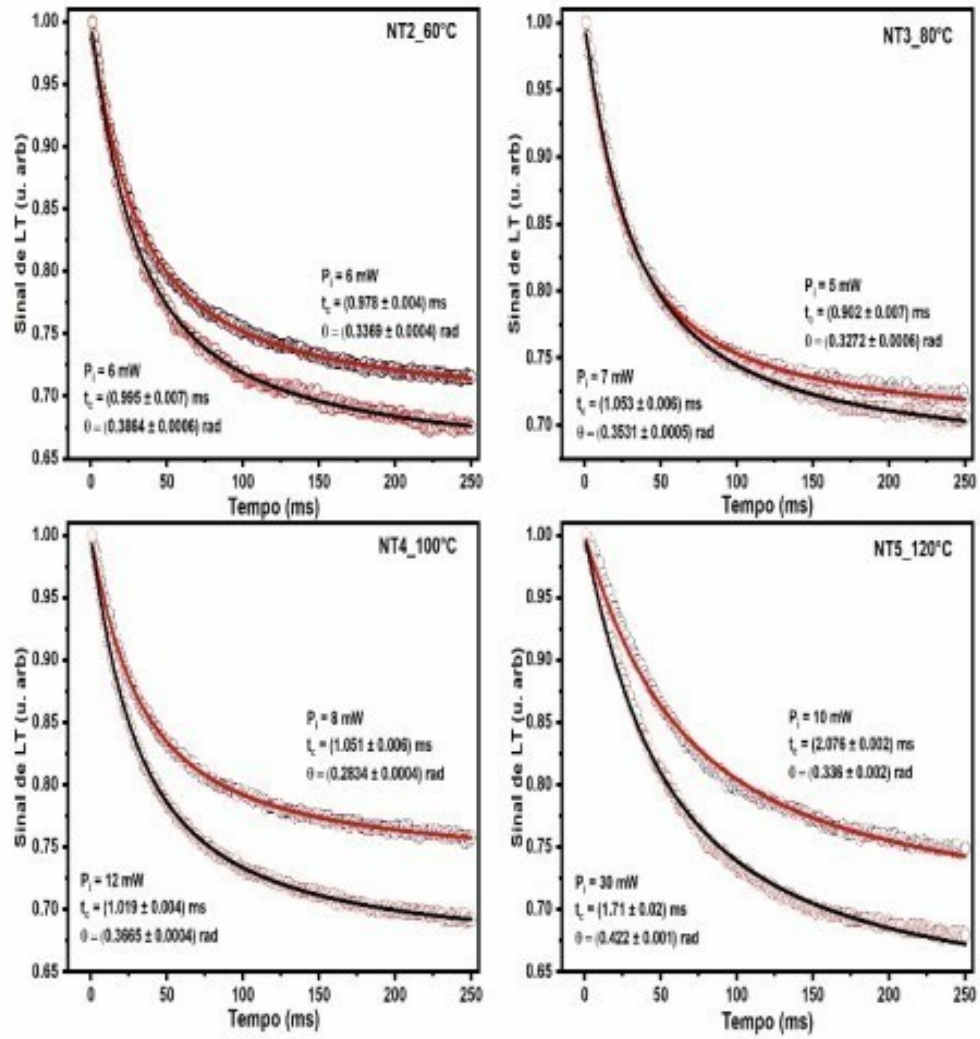


Figura 27 - Sinal de transiente de lente térmica obtido para as amostras de Fe₃O₄ de NT2, NT3, NT4 e NT5 em pó dispersa em água, registrado em função do tempo por meio de osciloscópio digital

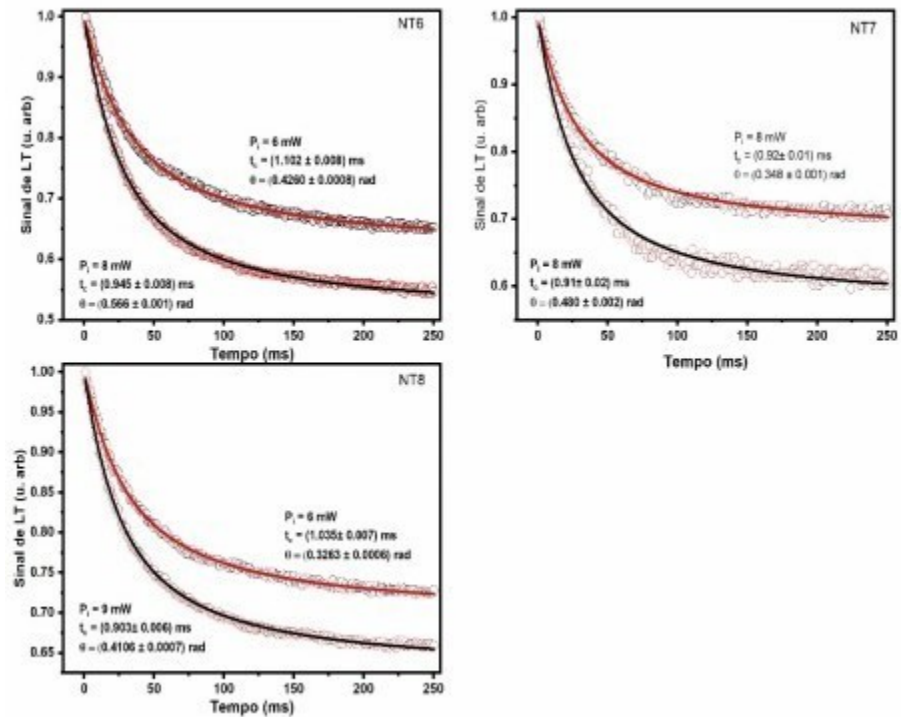


Figura 28 – Sinal de transiente de lente térmica obtido para a amostra de Fe_3O_4 de NT6, NT7 e NT8 em pó dispersa em água, registrado em função do tempo por meio de osciloscópio digital.

O sinal de transiente de lente térmica foi obtido para diferentes amostras de Fe_3O_4 diluídas em água Milli-Q, na proporção de 5mg de pó em 10ml. Conforme pode ser observado na figura 27 e 28, o sinal de lente térmica apresenta um decaimento ao longo do tempo, característica típica da formação de uma lente térmica divergente. Esse comportamento indica que o aquecimento induzido pelo feixe de excitação provoca uma variação radial do índice de refração, aumentando do centro do feixe em direção as suas bordas, o que resulta na divergência do feixe de prova. A partir do ajuste efetuado, foram obtidos os valores do tempo característico t_c associado ao efeito de lente térmica, bem como da diferença de fase.

De modo geral, os resultados confirmam que o efeito de lente térmica é sensível as diferenças entre as amostras analisadas, evidenciando a influência e a dispersão das nanopartículas de Fe_3O_4 no comportamento óptico não linear do sistema. Para todas as amostras, o sinal de transiente foi registrado em função da potência do laser de excitação, garantindo a reprodutibilidade e a consistência dos resultados obtidos.

4.8.2. Medidas de difusividade

A difusividade térmica D da amostra é um parâmetro fundamental, pois indica a rapidez com que o calor se propaga no material após a absorção da radiação incidente. A partir dos valores do tempo característico t_c obtidos experimentalmente pela técnica de lente térmica (LT), a difusividade térmica foi determinada com base na equação 11. Observa-se que, para pequenas variações da potência do laser dentro do limite operacional da técnica de LT, os valores de t_c permanecem praticamente constantes. Esse comportamento indica estabilidade do regime térmico e confirma a confiabilidade dos dados obtidos para a amostra de Fe_3O_4 .

$$t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D} \quad (13)$$

ω_{0e} corresponde à cintura do feixe de excitação e t_c é o tempo característico. A grandeza D é a difusividade térmica do material e está associada a rapidez com que a energia térmica se propaga no interior da amostra. O parâmetro θ corresponde a uma quantidade proporcional a variação de fase gerada pelos efeitos térmicos induzidos na amostra em decorrência da interação com o feixe de excitação [108].

A Tabela 5 apresenta os valores médios da difusividade térmica, expressos em cm^2/s , juntamente com os respectivos desvios padrão (STD), obtidos para as diferentes amostras analisadas. De modo geral, observa-se que as amostras NT1–40 °C, NT2–60 °C, NT3–80 °C e NT4–100 °C apresentam valores de difusividade térmica da ordem de $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, com variações relativamente pequenas entre si, o que indica boa reprodutibilidade e estabilidade das medidas experimentais. Os desvios padrão associados a essas amostras são baixas, evidenciando a confiabilidade do procedimento experimental adotado.

Dentre as amostras analisadas, a NT3–80 °C e as amostras de referência NT6, NT7 e NT8 apresentam os maiores valores de difusividade térmica, enquanto a amostra NT5–120 °C exibe uma redução significativa desse parâmetro. Tal comportamento pode estar relacionado a modificações estruturais, microestruturais ou à influência da temperatura de tratamento térmico, que podem afetar os mecanismos de transporte de calor no material. Esses resultados reforçam a sensibilidade da difusividade térmica às

condições de preparação das amostras e sua relevância para a interpretação dos efeitos térmicos observados no experimento de lente térmica.

Tabela 7 – Valores médio da difusividade das nanopartículas de Fe_3O_4

Novas Medidas		
Amostra	Dif. Média ($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$)	STd
NT1-40°C	1.10	0.06
NT2-60°C	1.11	0.05
NT3-80°C	1.2	0.1
NT4-100°C	1.14	0.04
NT5-120°C	0.64	0.06
NT6	1.2	0.1
NT7	1.2	0.1
NT8	1.3	0.2

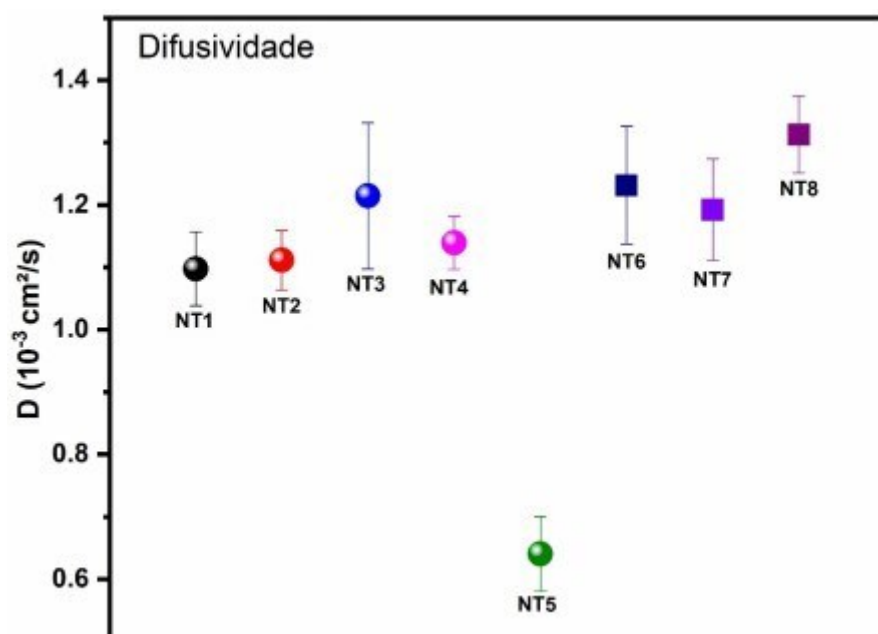


Figura 29 – Difusividade térmica das nanopartículas de Fe_3O_4 . Fonte: Autoria própria

4.8.3. Diferença de fase θ/L_{eff} em função da potência de excitação do laser

A figura apresenta a variação do parâmetro θ em função da potência incidente P_i para diferentes amostras contendo nanopartículas de Fe_3O_4 . Observa-se um comportamento aproximadamente linear de θ com o aumento da potência de excitação, indicando que as medidas foram realizadas dentro do regime linear da técnica de lente térmica. Esse resultado confirma que o efeito térmico induzido na amostra é proporcional a energia absorvida, conforme previsto pelo modelo teórico da técnica.

Observa-se que o aumento do tamanho médio das nanopartículas de Fe_3O_4 está associado a redução da inclinação das retas de ajuste $\theta \propto P_i$. Esse comportamento pode ser atribuído a diminuição da área superficial específica das nanopartículas maiores, o que resulta em menor eficiência de absorção óptica e de transferência de calor para a matriz, reduzindo a intensidade do efeito foto térmico observável [55, 109].

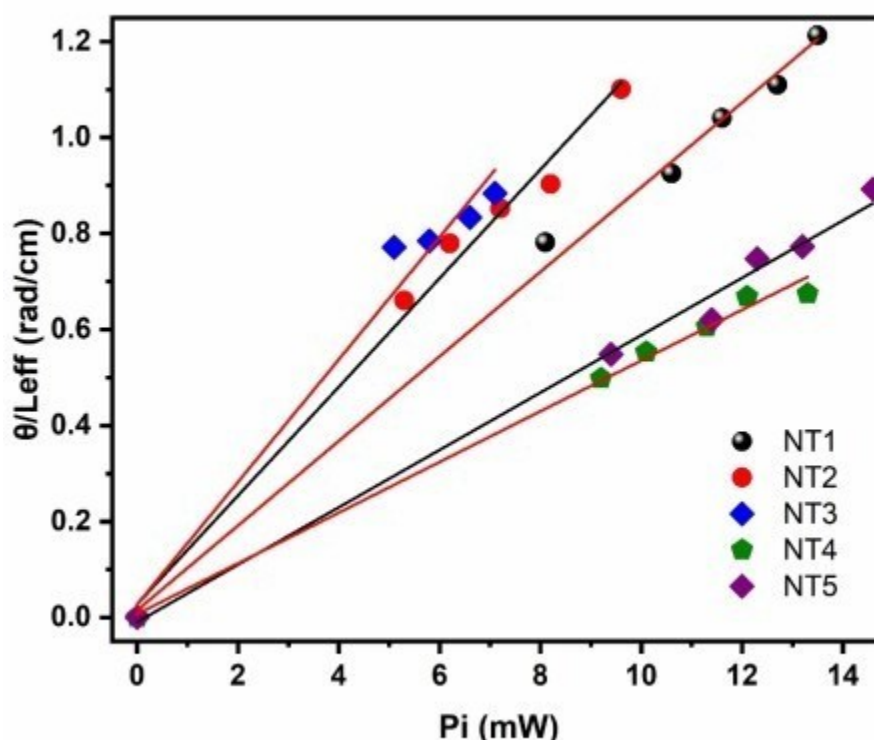


Figura 30 - diferença de fase θ em função da potência de excitação do laser das amostras NT1, NT2, NT3, NT4 e NT5. Autoria própria.

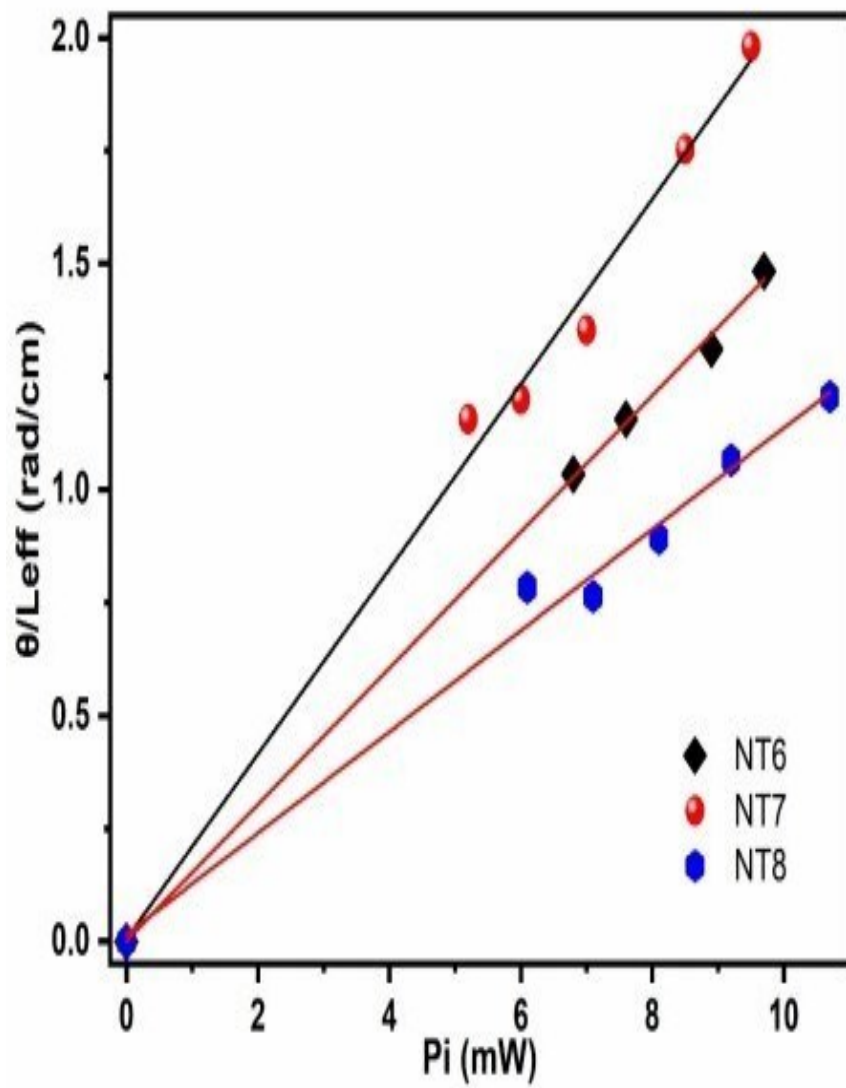


Figura 31 – diferença de fase θ em função da potência de excitação do laser das amostras NT6, NT7 e NT8.
 Autoria própria.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram apresentados os processos de síntese, caracterização de nanopartículas de Fe_3O_4 obtidas pelo método de coprecipitação. As medidas de difração de raios X permitiram confirmar a formação da fase espinélio invertido característica da magnetita, com picos correspondentes aos planos cristalográficos (220), (311), (400), (511) e (440). A boa concordância entre o difratograma experimental e o padrão teórico evidencia a eficiência do método de síntese empregado, que resultou na obtenção da fase desejada, sem evidências significativas de impurezas estruturais.

A análise dos difratogramas evidenciou, de um lado, que o material preparado apresenta estrutura cristalina compatível com a magnetita (Fe_3O_4), o que valida o protocolo experimental adotado e, do outro, o alargamento notável de todos os picos, o que confirma o caráter nanoestruturado do material sintetizado. A partir da largura à meia altura (FWHM) do pico (311), mais intenso, devidamente corrigida pelo FWHM padrão instrumental, foi possível estimar o tamanho da cristalita por meio da equação de Scherrer, obtendo-se dimensões na faixa nanométrica. Esses resultados constituem uma base sólida para a continuidade da pesquisa, permitindo investigações mais aprofundadas sobre possíveis alterações estruturais e microestruturais decorrentes de variações nas condições de síntese e de tratamentos adicionais.

Os espectros de absorção óptica das amostras de magnetita evidenciaram uma banda de absorção na faixa de 300 a 450 nm, indicando a interação das nanopartículas de Fe_3O_4 com a radiação eletromagnética na faixa UV-Vis. As medidas de lente térmica (LT) demonstraram o surgimento de um sinal fototérmico, dependente da potência do feixe laser de excitação, resultando na formação de uma lente térmica divergente. Observou-se, ainda, que a dispersão das nanopartículas de magnetita em água não promoveu alterações significativas na difusividade térmica do meio, indicando que, nas condições investigadas, as propriedades fototérmicas da água permaneceram praticamente inalteradas.

As atividades desenvolvidas contribuíram significativamente para a consolidação da metodologia experimental. A análise estrutural permitiu não apenas confirmar a formação da fase desejada, mas também estimar o tamanho de cristalito por meio da equação de Scherrer, fortalecendo a compreensão da microestrutura do material

sintetizado. A integração dos resultados estruturais às demais técnicas de caracterização possibilitou uma avaliação mais abrangente das propriedades do sistema estudado, assegurando consistência e coerência científica ao conjunto do trabalho.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS.

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, diversas perspectivas de aplicação podem ser consideradas para as nanopartículas de Fe_3O_4 sintetizadas. Devido às propriedades magnéticas características da magnetita, esses materiais apresentam potencial para aplicações em sistemas magnéticos funcionais, como separação magnética, sensores e dispositivos baseados em resposta magnética controlada.

A dopagem do Fe_3O_4 com prata surge como uma estratégia promissora para ampliar o campo de aplicações, especialmente em processos catalíticos e fototérmicos, uma vez que a presença de Ag pode modificar as propriedades eletrônicas e ópticas do material. Estudos futuros podem avaliar de forma sistemática a influência da concentração de prata na estrutura cristalina, no tamanho dos cristalitos e em possíveis distorções da fase espinélio, utilizando técnicas como o refinamento de Rietveld para uma análise estrutural mais detalhada.

Além disso, investigações sobre a estabilidade térmica e química das nanopartículas são fundamentais para determinar sua viabilidade em aplicações tecnológicas, incluindo catálise heterogênea, sensores e remediação ambiental. A modificação superficial ou o revestimento das nanopartículas também podem ser explorados como estratégias para melhorar a dispersão, a estabilidade e a interação com diferentes meios.

A utilização de técnicas de microscopia de alta resolução permitirá a visualização detalhada da morfologia, bem como a identificação e quantificação de defeitos estruturais. A correlação entre esses defeitos e as propriedades físico-químicas do material poderá fornecer uma compreensão mais aprofundada dos mecanismos que governam o desempenho das nanopartículas.

Por fim, a otimização do método de síntese por coprecipitação, por meio da variação de parâmetros como pH, temperatura, tempo de reação e proporção dos reagentes, poderá contribuir para a obtenção de nanopartículas mais homogêneas, estáveis e com propriedades ajustadas às necessidades específicas das futuras aplicações.

7. REFERÊNCIAS

- [1]. Feynman, Richard P., 1960. There's plenty of room at the bottom. Eng. Sci. 22, 22-36.
- [2]. Gao, L., Zhuang, J., Nie, L. et al. Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles. Nature Nanotech 2, 577-583 (2007). [https://doi-org.ez34.periodicos.capes.gov.br/10.1038/nnano.2007.260](https://doi.org.ez34.periodicos.capes.gov.br/10.1038/nnano.2007.260).
<https://doi.org/10.1038/nnano.2007.260>
- [3]. Mitchell, M.J., Billingsley, M.M., Haley, R.M. et al. Engineering precision nanoparticles for drug delivery. Nat Rev Drug Discov 20, 101-124 (2021). <https://doi-org.ez34.periodicos.capes.gov.br/10.1038/s41573-020-0090-8>.
<https://doi.org/10.1038/s41573-020-0090-8>
- [4]. Frank Caruso et al., Nanoengineering of Inorganic and Hybrid Hollow Spheres by Colloidal Templating. Science 282, 1111-1114(1998). DOI: 10.1126/science.282.5391.1111.
<https://doi.org/10.1126/science.282.5391.1111>
- [5]. Jørgensen, Mikkel / Norrman, Kion / Krebs, Frederik C. Stability/degradation of polymer solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 92, No. 7, p. 686-714 (2008), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.01.005>.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.01.005>
- [6]. Gao, Min-Rui, Xu, Yun-Fei, Jiang, Jun, Yu, Shu-Hong. Nanostructured metal chalcogenides: synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices, Chem. Soc. Rev. 42 (7), 2986-3017 (2013) DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C2CS35310E>.
<https://doi.org/10.1039/c2cs35310e>
- [7]. Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L., Muller, R.N., 2010. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. Chem. Rev. 110., pp. 2574-2574, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cr900197g>.
<https://doi.org/10.1021/cr900197g>

- [8]. Tiwari, J.N., Tiwari, R.N., Kim, K.S., 2012. Zero-dimensional, onedimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. *Prog. Mater Sci.* 57, 724-803. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.08.003>.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.08.003>
- [9]. J. C. Araújo, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia (2023).
- [10]. J. C. Araújo, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia (2019).
- [11]. Dreaden, E.C., Alkilany, A.M., Huang, X., Murphy, C.J., El-Sayed, M.A., 2012. The golden age: gold nanoparticles for biomedicine. *Chem. Soc. Rev.* 41, 2740-2779.
<http://dx.doi.org/10.1039/C1CS15237H>.
<https://doi.org/10.1039/C1CS15237H>
- [12]. J. C. Araújo et al., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 150, 109884 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109884>
- [13]. H. Steineback et al., *Sens. Actuators B* 151, 162 (2010).
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.09.027>
- [14]. L. Xiang et al., *Scr. Mater.* 47, 219 (2002).
[https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(02\)00108-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00108-2)
- [15]. DUNN, William. Applications of nanoparticles in biology and medicine. 2004. *Journal of Nanobiotechnology*. DOI: <https://doi.org/10.1186/1477-3155-2-3>.
- [16]. CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
<https://doi.org/10.1002/3527602097>
- [17]. R. L. VALVERDE; *Historia del Electromagnetismo* (1999).

- [18]. DUNLOP, D. J.; ÖZDEMİR, Ö. Rock magnetism: fundamentals and frontiers. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
<https://doi.org/10.1017/CBO9780511612794>
- [19]. PEREGRINUS, P. de M. Epistola de magnete. 1269.
- [20]. GILBERT, W. De magnete, magneticisque corporibus, et de magno magnete tellure. London: Peter Short, 1600.
- [21]. SALABAS, Lu, A., SCHTH, E. L., F., Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization and application. Angew. Chem. Int. v. 46, 2007.
<https://doi.org/10.1002/anie.200602866>
- [22]. Nguyen, M. D.; Tran, H.-V.; Xu, S.; Lee, T. R. Fe₃O₄ Nanoparticles: Structures, Synthesis, Magnetic Properties, Surface Functionalization, and Emerging Applications. Applied Sciences 2021, 11, 11301. <https://doi.org/10.3390/app112311301>
<https://doi.org/10.3390/app112311301>
- [23]. DURANT, W. A história da filosofia. São Paulo: Nova Cultural, 2000.
- [24]. ATKINS, P. Físico-química. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1998.
- [25]. NELSON, M.; SHIPBAUGH, C. the potential of nanotechnology for molecular manufacturing. California: RAND, 1995.
- [26]. BHATIA, S. Nanoparticles types, classification, characterization, fabrication methods and drug delivery applications. London: Elsevier, 2016.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-41129-3_2
- [27]. CARNEIRO, N.M. Estudo do controle de tamanho e morfologia de nanopartículas de materiais inorgânicos via síntese hidrotérmica. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual do Campinas- UNICAMP, 2012.

- [28]. FERREIRA, H.S.; RANGEL, M.C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. *Química Nova*, v.32, p. 1860-1870, 2009.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000700033>
- [29]. LEAL, R. Estudo da magnetita como material adsorvedor de íons urânio roberto leal. 2006. 2006.
- [30]. MONTEIL, C. L.; LEFEVRE, C. T. Magnetoreception in Microorganisms. *Trends in Microbiology*, , p. 1-9, 2019. DOI 10.1016/j.tim.2019.10.012. Available at:
<https://doi.org/10.1016/j.tim.2019.10.012>.
- [31]. MARTINS, P. M. A. Produção e caracterização de nanopartículas magnéticas para aplicação biotecnológica - Dissertação (Mestrado em micro e Nano tecnologias) - Universidade do Minho, Portugal, 2011.
- [32]. FÉLIX, L. L. Síntese e caracterização de nanopartículas de magnetita com e sem recobrimento de ouro para aplicações em hipertermia magnética. 2017 - Tese (Doutorado em Física) - Universidade de Brasília - UNB, Brasília, 2017.
- [33]. RODRIGUES, E. C. S. Síntese e caracterização de nanocompositos de partículas de α -Fe, wüstita e magnetita para aplicações biomédicas. 2017 - Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.
- [34]. Pasa, A. A., Munford, M. L., Electrodeposition - *Encyclopedia of Chemical Processing*. New York: Dekker Encyclopedias, 821-832, 2006.
- [35]. Hamilton, W. C., Neutron diffraction investigation of the 119 K transition in magnetite. *Phys. Rev. G*, 110, 1050-1057, 1958.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.110.1050>
- [36]. Verwey, E. J. W., Haayman, P. W. J., *Physical* 8. 9 979-987, 1941.
[https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(41\)80005-6](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(41)80005-6)

[37]. brahams, S. C., Calhoun, B. A. The low-temperature transition in magnetite. *Acta Crvstallogr.*, 6, 105-106, 1953.

<https://doi.org/10.1107/S0365110X53000351>

[38]. M. Iizumi et al., *Acta Crystallographica B* 38, 2121 (1982).

<https://doi.org/10.1107/S0567740882008176>

[39]. J. P. Wright, J. P. Attfield, and P. G. Radaelli, *Phys. Rev. Lett.* 87, 266401 (2001) & *Phys. Rev. B* 66, 214422 (2002).

<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.266401>

[40]. 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.

[41]. Friedrich Walz. The Verwey transition - a topical review. *J. Phys.: Condens. Matter* 14 R285 (2002).

<https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/12/203>

[42]. Karolina Podgórska et al. Correlation between magnetism and the Verwey transition in magnetite, *Phys. Rev. B* 111, 245161 (2025).

<https://doi.org/10.1103/yn1s-3hv3>

[43]. MAGALHÃES, F. Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos. 2008. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, Belo Horizonte, 2008.

[44]. J. Blasco, J. García, and G. Subías, *Phys. Rev. B* 83, 104105 (2011).

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.104105>

[45]. FERREIRA, R. V. Síntese e caracterização de magnetolipossomas termossensíveis

contendo fármacos antitumorais encapsulados. 2013. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, Belo horizonte, 2013.

[46]. TEJA, A. S. and KOH, P.-Y. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, v. 55, p. 22-45, 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2008.08.003>

[47]. Pinto, M. C. F. ; Fabris, J. D. ; Goulart, A. T. ; Santana, G. P. ; *Hyperfine Interact C* 1998, 3, 325.

[48]. Dang, M.-Z.; Rancourt, D. G.; Dutrizac, J. E.; Lamarche, G.; Provencher, R. (1998). "Interplay of surface conditions, particle size, stoichiometry, cell parameters, and magnetism in synthetic hematite-like materials". *Hyperfine Interactions*. 117 (1-4): 271-319.
doi:10.1023/A:1012655729417.

<https://doi.org/10.1023/A:1012655729417>

[49]. Finger L.W., Hazen R.M. (1980). "Crystal structure and isothermal compression of Fe₂O₃, Cr₂O₃, and V₂O₃ to 50 kbars". *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 51: 5362-536751.

<https://doi.org/10.1063/1.327451>

[50]. Dronskowski, R. (2010). "The little maghemite story: A classic functional material". *ChemInform*. 32 (25): no. doi:10.1002/chin.200125209.

<https://doi.org/10.1002/chin.200125209>

[51]. Anthony, John W.; Bideaux, Richard A.; Bladh, Kenneth W.; Nichols, Monte C., eds. (1997). "Maghemite" (PDF). *Handbook of Mineralogy*. Vol. III (Halides, Hydroxides, Oxides). Chantilly, VA, US: Mineralogical Society of America. ISBN 0-9622097-3-2.

[52]. Litter, M. I. & Blesa, M. A. (1992). "Photodissolution of iron oxides. IV. A comparative study on the photodissolution of hematite, magnetite, and maghemite in EDTA media". *Can. J. Chem.* 70 (9): 2502. doi:10.1139/v92-316.

<https://doi.org/10.1139/v92-316>

[53]. Pankhurst, Q A; Connolly, J; Jones, S K; Dobson, J (2003). "Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine". Journal of Physics D: Applied Physics. 36 (13): R167.

doi:10.1088/0022-3727/36/13/201.

<https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/13/201>

[54]. Reiss, G., Hütten, A. Applications beyond data storage. Nature Mater 4, 725-726 (2005).

<https://doi.org/10.1038/nmat1494>.

<https://doi.org/10.1038/nmat1494>

[55]. GUPTA, A. K., GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. Biomaterials, v. 26, 2005.

<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.10.012>

[56]. Faivre, D., Bennet, M., 2016. Materials science: magnetic nanoparticles line up. Nature 535, 235-236. <http://dx.doi.org/10.1038/535235a>.

<https://doi.org/10.1038/535235a>

[57]. Priyadarshana et al., Synthesis of magnetite nanoparticles by top-down approach from a high purity ore. J. Nanomater. 2015, 1-8. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/317312>.

<https://doi.org/10.1155/2015/317312>

[58]. Reiss, G., Hütten, A. Applications beyond data storage. Nature Mater 4, 725-726 (2005).

<https://doi.org/10.1038/nmat1494>.

<https://doi.org/10.1038/nmat1494>

[59]. Zhu et al., Zinc, vanadate and selenate inhibit the tri-iodothyronine-induced expression of fatty acid synthase and malic enzyme in chick-embryo hepatocytes in culture. Biochem. J. 303, 213-216.

<https://doi.org/10.1042/bj3030213>

[60]. Qi et al., 2016, Superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles: synthesis by a solvothermal process and functionalization for a magnetic targeted curcumin delivery system. New J. Chem.

4480, 4480- 4491, <http://dx.doi.org/10.1039/c5nj02441b>.

<https://doi.org/10.1039/C5NJ02441B>

[61]. Wu et al., 2008, Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale Res. Lett.* 3, 397-415. <http://dx.doi.org/10.1007/s11671-008-9174-9>.

<https://doi.org/10.1007/s11671-008-9174-9>

[62]. LACAVA, L. M., et al. Long-term retention of dextran-coated magnetite nanoparticles in the liver and spleen. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004.

<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.12.852>

[63]. Seh et al., *Science* 355, 146 (2017).

<https://doi.org/10.1126/science.aad4998>

[64]. Saeed, K., Khan, I., 2014. Preparation and properties of single-walled carbon nanotubes/poly(butylene terephthalate) nanocomposites. *Iran. Polym. J.* 23, 53-58.

<http://dx.doi.org/10.1007/s13726-013-0199-2> & 2016. Preparation and characterization of singlewalled carbon nanotube/nylon 6,6 nanocomposites. *Instrum Sci. Technol.* 44, 435-444.

<http://dx.doi.org/10.1080/10739149.2015.1127256>.

[65]. Mirzadeh, E., Akhbari, K., 2016. Synthesis of nanomaterials with desirable morphologies from metal-organic frameworks for various applications. *CrystEngComm* 18, 7410-7424.

<http://dx.doi.org/10.1039/C6CE01076H>.

<https://doi.org/10.1039/C6CE01076H>

[66]. Khlebtsov, N., Dykman, L., 2011. Biodistribution and toxicity of engineered gold nanoparticles: a review of in vitro and in vivo studies. *Chem. Soc. Rev.* 40, 1647-1671.

<http://dx.doi.org/10.1039/C0CS00018C> & 2010. Plasmonic nanoparticles. pp. 37- 85.

<http://dx.doi.org/10.1201/9781439806296-c2> & 2010. Optical properties and biomedical applications of plasmonic nanoparticles. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 111, 1-35.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jqsrt.2009.07.012>.

[67]. Wang et al., 2013. Accurate control of multishelled Co₃O₄ hollow microspheres as high-

performance anode materials in lithium-ion batteries. *Angew. Chemie Int. Ed.* 52, 6417-6420.
<http://dx.doi.org/10.1002/anie.201301622> .

<https://doi.org/10.1002/anie.201301622>

[68]. Emery et al., 2016, High-throughput computational screening of perovskites for thermochemical water splitting applications. *Chem. Mater.* 28.
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01182>.

<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01182>

[69]. RIBÁRIK, G.; UNGÁR, T.; GUBICZA, J. Mwp-fit: a program for multiple whole-profile fitting of diffraction peak profiles by ab initio theoretical functions. *J. App. Cryst.*, 34, n. 5, p. 669-676, 2001, <https://doi.org/10.1107/S0021889801011451>.

<https://doi.org/10.1107/S0021889801011451>

[70]. [RIBÁRIK, G. Modeling of diffraction patterns based on microstructural properties. Material Science and Solid State Physics Program. Eötvös Loránd University Institute of Physics Department of Materials Physics, 2008, <https://doi.org/10.1107/S0021889801011451>.

[71]. Proffen and R. B. Neder, *J. App. Cryst.*, 30, 171 (1997)
<https://doi.org/10.1107/S002188989600934X>

H. Dong et al., *npj Comp. Mat.* 7, 74 (2021), <https://doi.org/10.1038/s41524-021-00542-4>.

[72]. K. Choudhary et al., *npj Comp. Mat.* 8, 59 (2022), ISSN 2057-3960,
<https://doi.org/10.1038/s41524-022-00734-6>.

<https://doi.org/10.1038/s41524-022-00913-5>

[73]. Avasare et al., 2015, Room-temperature synthesis of TiO₂ nanospheres and their solar driven photoelectrochemical hydrogen production. *Int. J. Energy Res.* 39, 1714-1719.
<http://dx.doi.org/10.1002/er.3372>.

<https://doi.org/10.1002/er.3372>

[74]. Iqbal et al., 2016. Sonochemical assisted solvothermal synthesis of gallium oxynitride

nanosheets and their solar-driven photoelectrochemical water-splitting applications. Sci. Rep. 6, 32319. <http://dx.doi.org/10.1038/srep32319>.

<https://doi.org/10.1038/srep32319>

[75]. Khan, I. et al., 2017b. Sonochemical assisted hydrothermal synthesis of pseudo-flower shaped Bismuth vanadate (BiVO₄) and their solar-driven water splitting application. Ultrason. Sonochem. 36, 386-392. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.12.014>.

<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.12.014>

[76]. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 7th Edition, John Wiley and Sons, NY (1996).

[77]. Muehlethaler et al., 2016. Review of surface enhanced Raman scattering applications in forensic science. Anal. Chem. 88, 152-169. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.analchem.5b04131>.

<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b04131>

[78]. Ma et al., 2011. Enhanced Raman spectroscopy of nanostructured semiconductor phonon modes. J. Phys. Chem. Lett. 2, 671-674. <http://dx.doi.org/10.1021/jz2001562>.

<https://doi.org/10.1021/jz2001562>

[79]. MANNHEIMER, W. Microscopia dos Materiais: Uma Introdução. [S.l.]: E-Papers, 2002. ISBN 9788587922540.

[80]. SWINEHART, D. The beer-lambert law. Journal of chemical education, ACS Publications, v. 39, n. 7, p. 333, 1962. <https://doi.org/10.1021/ed039p333>.

<https://doi.org/10.1021/ed039p333>

[81]. Lukin, V.P.; Fortes, B.V. (2002). Adaptive Beaming and Imaging in the Turbulent Atmosphere. SPIE Press monograph. SPIE Press. p. 107. ISBN 978-0-8194-4337-3 ; Paschotta, Dr Rüdiger. "Thermal Lensing". www.rp-photonics.com.

[82]. Babu, Mahalingam et al. "Demonstration of spatial self phase modulation based photonic diode functionality in MoS₂/h-BN medium". Materials Science in Semiconductor Processing. 168 107831. arXiv:2309.09209. doi: 10.1016/j.mssp.2023.107831.

- [83]. COSTA, T. C. D. C. Síntese de nanopartículas de magnetita via decomposição térmica em meio não-aquoso. 2013. Tese (Doutorado em ciências e Engenharias de Materiais) - ciências exatas da terra, universidade federal do rio grande do norte, Natal, 2013.
- [84]. BRANCO, R. M. Nanopartículas magnéticas obtidos por coprecipitação homogêneas sonoquimicamente assistida. 2013. Dissertação (Mestrado em ciências e Engenharias dos Materiais) - Universidade federal de Alenas, poços de calda. 2013.
- [85]. FRANCISQUINI, E; SCHOENMAKER, J SOUZA, J. A. Nanopartículas magnéticas e suas aplicações. UFABC - Universidade federal de ABC: São Paulo, 2015.
- [86]. DAMASCENO, B. P. G. L; SILVA, J. A; OLIVEIRA, W. L. L; SILVEIRA, L. L; ARAUJO, I. B; EGITO, E. S. T. Microemulsão: Um promissor carreador para moléculas insolúveis. Revista de ciência farmacêutica básica e aplicada. São Paulo, v. 32, n. 1. 2011.
- [87]. OLIVEIRA, A. G; SCARPA, M. V; CORREA, M. A; CERA, L. F. R; FORMARIZ, T. P. Microemulsão: estrutura e aplicação como sistema de liberação de fármacos. Química nova. Vol. 27. n 1. São Paulo. Jan/Fev. 2004.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000100023>
- [88]. ROSSI, C. G. F. J; DANTAS, T. N. C; NETO, A. A. D; MACIEL, M. A. M. Microemulsões: Uma abordagem básica e perspectiva para aplicabilidade industrial. Revista Universitaria Rural. v. 26. n 1-2. Rio de Janeiro. Jan/Dez. 2007.
- [89]. DONATTI, D. A. Estudo do processo sol-gel para a obtenção de xerogéis e aerogéis Monolíticos. 2003. Tese (livre Docente em laboratório de Estrutura da Materia) - Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP, 2003.

[90]. PIMENTA, A. R. L. Nanopartículas magnética para nanomedicina. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2010.

[90]. PIMENTA, A. R. L. Nanopartículas magnética para nanomedicina. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2010.

[91]. BRINKER, J. C; SCHERER, G. W. sol-gel ciência: A Física e Química de processamento sol-gel. Academic press, 1990.

[92]. ALFAYA, A. A. S; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. Química nova. V. 25. N. 5. São Paulo, Set/Out, 2002.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000500020>

[93]. SOUZA, N. S. Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de ferro e de Grafite magnética fluida (GMF). 2008. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade federal de São Carlos, 2008.

[94]. JUNIOR, W. B. Síntese E Caracterização De Nanomateriais Superparamagnéticos Do Tipo Core-Shell Para Aplicação Em Catálise E Biomedicina Síntese E Caracterização De Nanomateriais Superparamagnéticos Do Tipo Core-Shell Para Aplicação Em Catálise E Biomedicina. Tese de doutorado, , p. 148, 2016.

[95]. BLEICHER, L.; SASAKI, J.M. Introdução à Difração de raios X em cristais. Apostila de curso. 20 p. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará - UFC, 2000.

[96]. KITTEL, C. Introduction to Solid State Physics. 8ª edição. ed. Berkeley, EUA: John Wiley and Sons, 2005.

[97]. V. K. Pecharsky and P. Y. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Second Edition (Springer New York, NY, 2009), ISBN 978-0-387-09578-3, URL <https://link.springer.com/book/10.1007/978-0-387-09579-0>. H. M. Rietveld, Journal of Applied Crystallography 2, 65 (1969).

[98]. LIMA, S.C. Estudo da técnica de difração de raios-X. Universidade Estadual de Feira de Santana, Feira de Santana - BA, Brasil, 2006.

[99]. CALLISTER, W.D.; RETHWISCH, D.G., Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 8ª ed, editora LTC - Rio de Janeiro, 2013.

[100]. CULLITY, S. R. S. B. D. Elements of X-ray diffraction. 3ª edição. ed. Estados Unidos: Pearson Education Limited, 2014.

[101]. 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>. Acesso em 12 dez. 20025

<https://doi.org/10.1093/oso/9780195091618.001.0001>

[102]. MARTINS, Vanessa Menezes. Caracterização óptica de vidros fosfato dopados com íons emissores terras-raras de Nd³⁺, Er³⁺ e Pr e de pontos quânticos coloidais CdSe/ZnS. 2013. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

[103]. WHINNERY, J. R.; HU, C. Thermal lensing of laser beams. Applied Physics Letters, v. 2, p. 83-85, 1973.

[104]. Shen, H. B. Lin, Q., Wang, H., Qian, L., Yang, Y., Titov, A., Hyvone, J., Zheng, Y. and Li, L. S. Efficient and Bright Colloidal Quantum Dot Light-Emitting Diodes via controlling the Shell Thickness of Quantum Dots Acs Applied Materials and Interfaces, 2013, 5 1-12016. <https://doi.org/10.1021/am4038068>.

<https://doi.org/10.1021/am4038068>

[105]. RELAM-UFU. Rede de laboratórios Multiusuários da Universidade Federal de Uberlândia. Disponível em: <https://propp.ufu.br/relam/equipamentos/campus-santa-monica?page=1> acesso em

02 de Janeiro de 2026.

[106]. Baesso, M. L., Shen, J. and Snook, R. D., Mode Mismatched Thermal Lens Determination of temperature Coefficient of Optical Path Length in Soda Lime Glass at Different Wavelengths, J. Appl. Phys., vol. 75, pp. 3733, 1994. <https://doi.org/10.1063/1.356045>

[107]. Camilo, Nilmar Silva. Caracterização termo-óptica da matriz PANK dopada com CdS e Nd³⁺. 2021. 99 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2021. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/32925>.

[108]. J. Shen, R. D. Lowe, and R. D. Snook, a model for C Laser-induced Mode-Mismatched Dual-Beam Thermal Lens Spectrometry, Chemical Physics, 165 (1992) 385-396. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(92\)87053-C](https://doi.org/10.1016/0301-0104(92)87053-C)

[109]. Bialkowski, S. E. Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis. Wiley-Interscience, 1996. <https://doi.org/10.1063/1.2807813>